

**Alcoli**

**e**

**Tioli**

**Fenoli**

**e**

**Tiofenoli**

**Eteri**

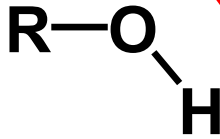
**e**

**Solfuri**

# Struttura di alcoli e tioli

alcol

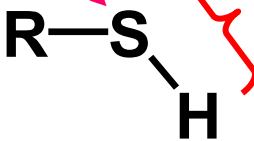
$sp^3$



Gruppo funzionale  
ossidrilico

Orbitali di legame a forte  
carattere p

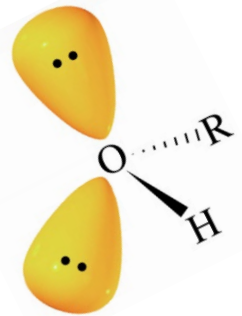
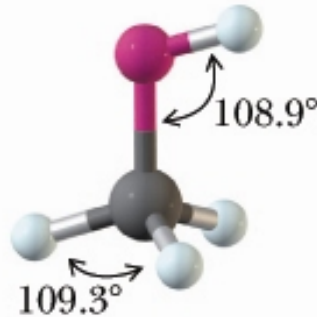
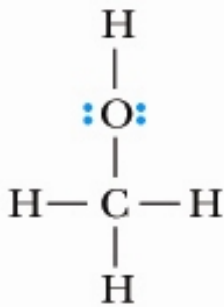
tiolo



Gruppo funzionale  
solfidrilico

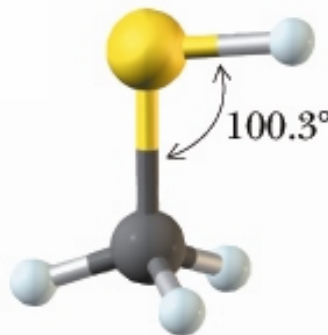
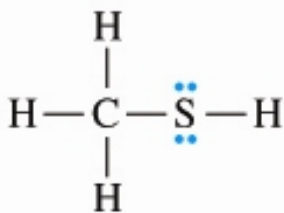
Un gruppo funzionale è un centro di reattività presente in una molecola

Metanolo  $\text{CH}_3\text{OH}$



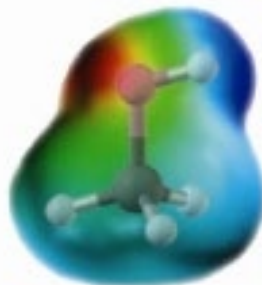
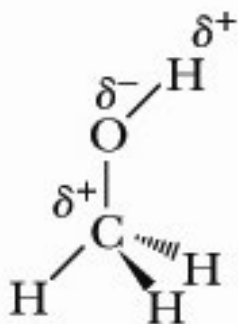
Struttura di Lewis

modello a palle e bastoncini



Metantiolo  $\text{CH}_3\text{SH}$

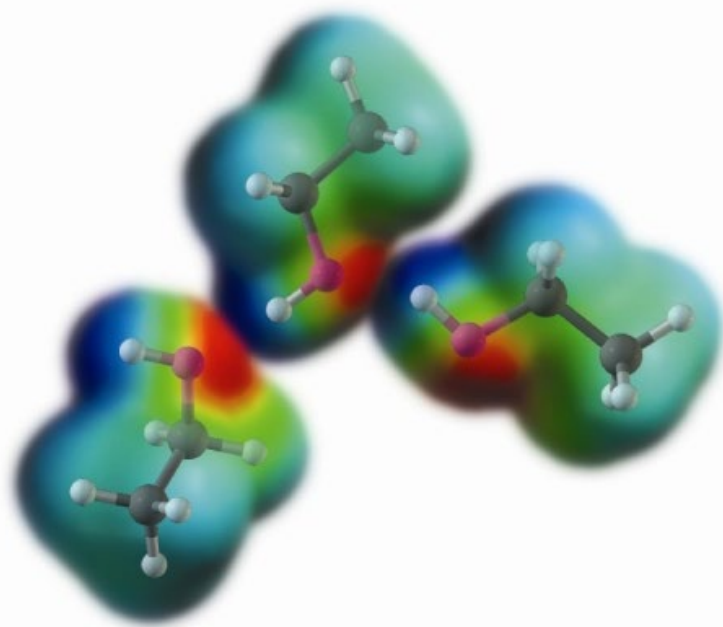
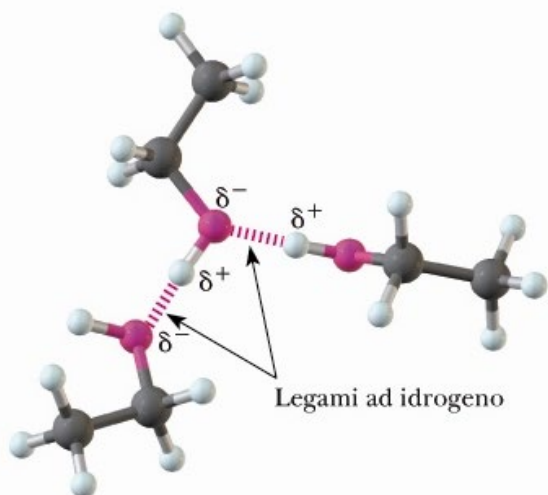
**Negli alcoli i legami O-H e C-O sono fortemente polarizzati, così che ad essi sono associati momenti di dipolo intensi**



**Come conseguenza l'interazione molecola-molecola risulta molto più forte di quanto osservato sia nel caso degli idrocarburi che degli alogenuri alchilici, vinilici o arilici**

**Forze agenti tra molecole di alcol:**

- ❖ van der Waals;
- ❖ dipolo-dipolo, dipolo-dipolo indotto, dipolo indotto-dipolo indotto;
- ❖ legame ad idrogeno.



Nei tioli, invece, i legami **S-H** e **C-S** sono molto poco polarizzati (elettronegatività di **S** quasi uguale a quella di **C** e **H**), però gli elettroni di non legame di **S** sono facilmente polarizzabili. Pertanto **le interazioni molecola-molecola sono molto più deboli rispetto al caso degli alcoli**, e ricordano quelle riscontrabili negli alogenuri alchilici

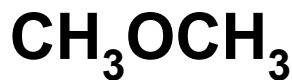
**Queste diverse caratteristiche si riflettono sulle proprietà sia fisiche che chimiche di queste due classi di composti**

Punti di ebollizione di tioli e alcoli aventi lo stesso numero di atomi di carbonio

Tiolo	p.e. (°C)	Alcole	p.e. (°C)
Metantiolo	6	Metanolo	65
Etantiolo	35	Etanolo	78
1-Butantiolo	98	1-Butanolo	117



etanolo (p.e. 78°C)



dimetil etere (p.e. -24°C)

**H-bonds** praticamente assenti tra molecole di tiolo

**S** più polarizzabile che **O**



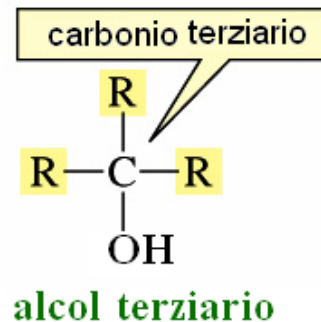
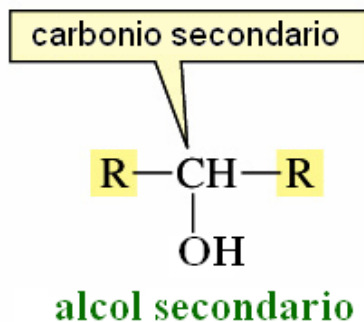
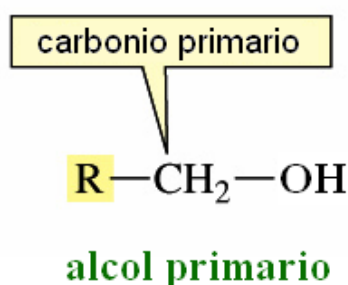
etantiolo (p.e. 35°C)



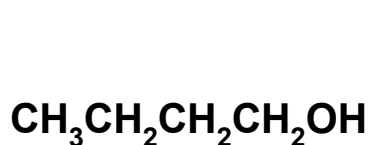
dimetil solfuro (p.e. 37°C)

In generale, sono miscibili in acqua gli alcoli che hanno nella loro struttura fino a **4 atomi di carbonio** per ogni atomo di **ossigeno**.

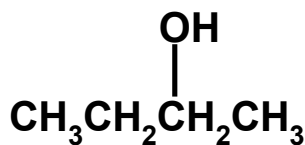
Punti di ebollizione e solubilità in acqua di cinque gruppi di alcoli e idrocarburi aventi peso molecolare simile				
Formula di struttura	Nome	Peso molecolare (g/mole)	Punto di ebollizione (°C)	Solubilità in acqua
CH <sub>3</sub> OH	Metanolo	32	65	Infinita
CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	Etano	30	-89	Insolubile
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	Etanolo	46	78	Infinita
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Propano	44	-42	Insolubile
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	1-Propanolo	60	97	Infinita
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Butano	58	0	Insolubile
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	1-Butanolo	74	117	8 g/100 g
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Pentano	72	36	Insolubile
HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	1,4-Butandiolo	90	230	Infinita
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	1-Pentanolo	88	138	2.3 g/100 g
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Esano	86	69	Insolubile



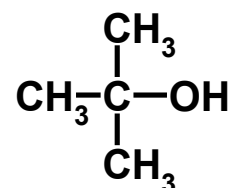
La presenza di ramificazioni sul carbonio che lega il gruppo ossidrilico riduce il punto di ebollizione dell'alcol. Questo è spiegato con il fatto che il maggiore ingombro sterico rende meno accessibile il gruppo OH per la formazione di legami ad idrogeno intermolecolari.



p.e. 117°C



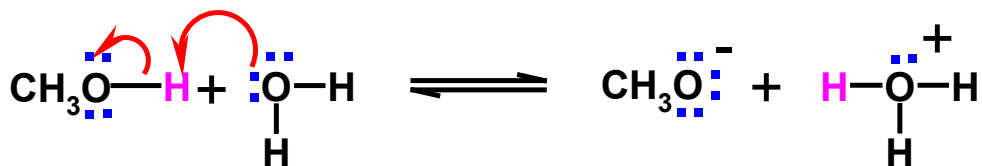
p.e. 99.5°C



p.e. 82.3°C


# Acidità e basicità di alcoli e tioli

Alcoli e tioli sono acidi deboli e, in soluzione acquosa sono parzialmente ionizzati (i tioli molto più che gli alcoli)

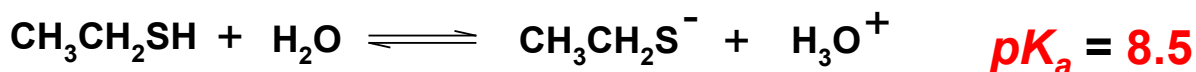
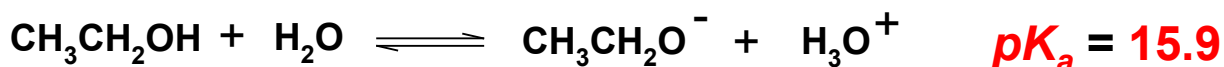


$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{O}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{OH}]} = 10^{-15.5}$$

Valore del  $pK_a$  di alcuni alcoli in soluzione acquosa diluita \*

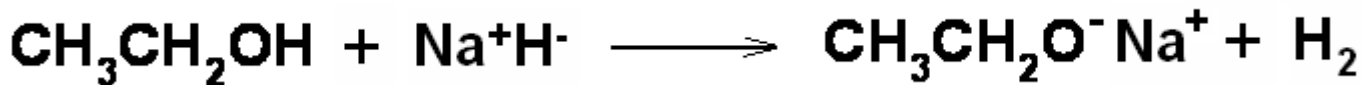
Composto	Formula di struttura	$pK_a$	
Acido cloridrico	HCl	-7	
Acido acetico	CH <sub>3</sub> COOH	4.8	
Metanolo	CH <sub>3</sub> OH	15.5	
Acqua	H <sub>2</sub> O	15.7	
Etanolo	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	15.9	
2-Propanolo	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH	17	
2-Metil-2-propanolo	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COH	18	

\* Sono riportati per confronto anche i valori di  $pK_a$  dell'acqua, dell'acido acetico e dell'acido cloridrico.

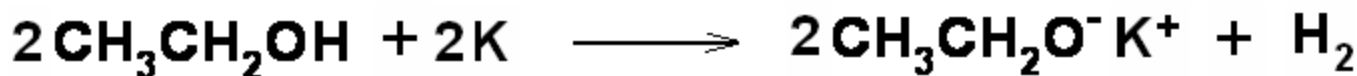


Le acidità relative in acqua dipendono principalmente dal grado di stabilizzazione che lo ione alcolato riceve per effetto della solvatazione. Perciò l'acidità tenderà a diminuire con l'aumentare delle dimensioni della catena alchilica, perchè questa dall'acqua sarà man mano solvatata con minor efficacia (ricordare: **il simile scioglie il simile**).

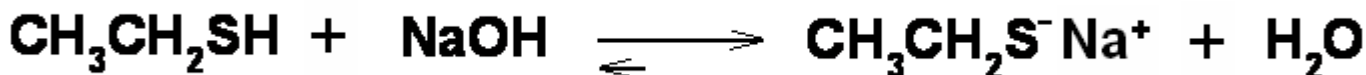
La ionizzazione completa di un alcol può essere ottenuta solo utilizzando basi di forza adeguata, come, ad esempio, **idruri metallici**



In alternativa la **deprotonazione irreversibile** può essere **ottenuta con una reazione redox**, utilizzando come reagente un metallo alcalino (**Li, Na, K**)



La ionizzazione quantitativa di un tiolo in acqua, invece, può essere ottenuta utilizzando come base il semplice idrossido di sodio.

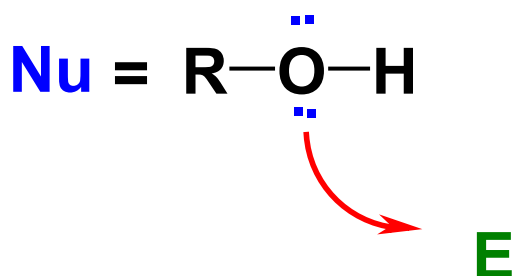


I lone pairs sugli atomi di **ossigeno e zolfo** conferiscono a questi ultimi proprietà basiche e nucleofile: **deboli** nelle forme neutre (alcoli e tioli) e **forti** nelle forme ioniche (alcolati e tiolati)

**basicità**



**nucleofilia**



# Nomenclatura di alcoli e tioli

In generale, le regole per l'attribuzione del nome IUPAC sono simili a quelle incontrate per la nomenclatura dei composti già discussi. L'unica importante differenza riguarda il suffisso da utilizzare nella parte finale del nome. Nel caso degli alcoli il suffisso è

**-olo**

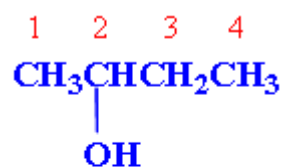
mentre nel caso dei tioli è

**-tiolo**

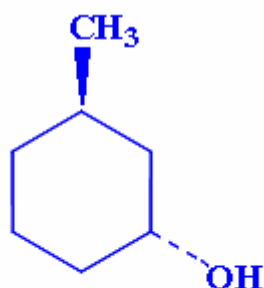
Quindi occorrerà

1. individuare come catena principale quella più lunga contenente il gruppo **OH** o **SH** ;
2. numerare la catena principale in modo che **ai gruppi OH** o **SH sia attribuito l'indice più basso** (questi hanno la precedenza anche sui doppi e tripli legami);
3. riportare nel nome tutti i gruppi che dipartono dalla catena principale considerandoli come sostituenti e indicando l'indice dell'atomo su cui questi risultano attaccati (utilizzare le stesse regole di ordine alfabetico e priorità di numerazione dei casi controversi già viste in precedenza);
4. nel caso in cui i gruppi **-OH** e **-SH** siano contemporaneamente presenti nello stesso composto la priorità spetta al gruppo OH (il gruppo **-SH** va visto come sostituente e indicato con il termine **mercapto-**).
5. Se nella molecola sono presenti gruppi funzionali di priorità superiore a quella di OH allora il gruppo **-OH** va considerato gruppo sostituente e indicato con il termine **idrossi-**.

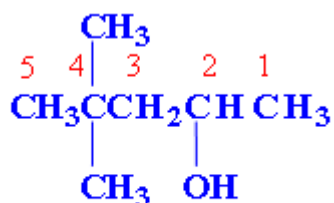




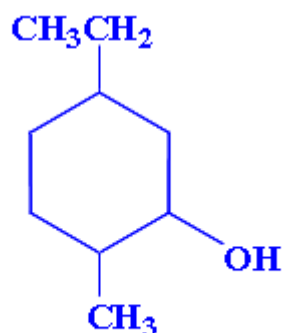
2-butanolo  
o  
butan-2-olo



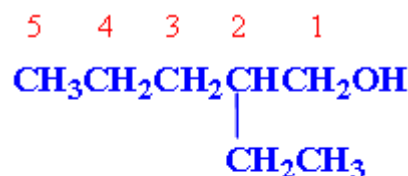
trans-3-metilcicloesano  
o  
(1R,3R)-3-metilcicloesano



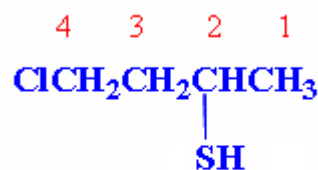
4,4-dimetil-2-pentano



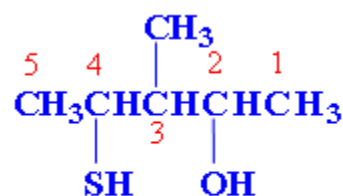
5-etil-2-metilcicloesano



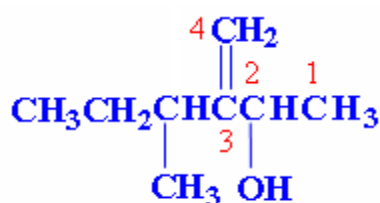
2-etil-1-pentano  
o  
2-etilpentan-1-olo



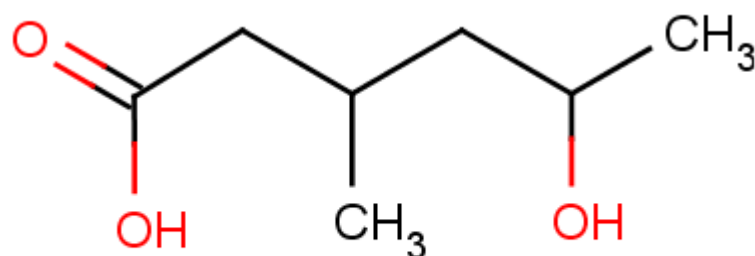
4-clorobutan-2-tio



4-mercapto-3-metilpentan-2-olo



3-sec-butilbut-3-en-2-olo

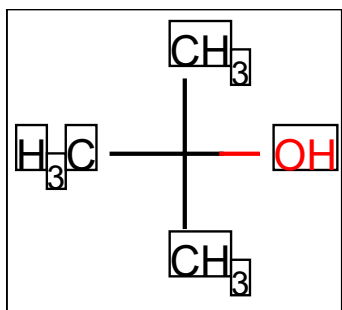


acido 5-idrossi-3-metilesanoico

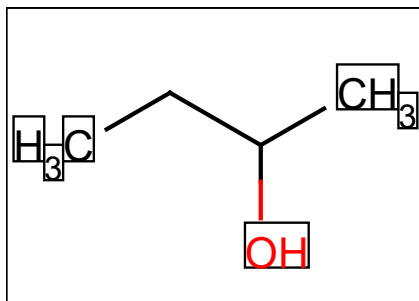
# Nomi comuni

## alcoli

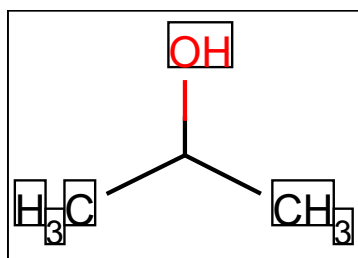
alcol- + gruppo alchilico legato



Alcol *terz*-butilico



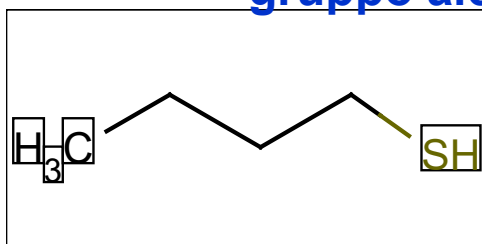
Alcol *sec*-butilico



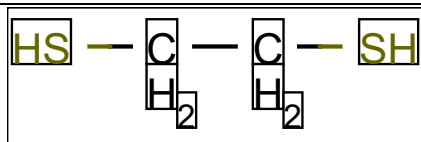
Alcol isopropilico

## tioli

gruppo alchilico + mercaptano



Butil mercaptano

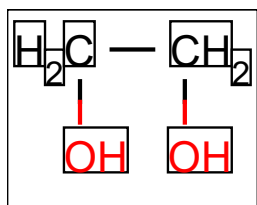


etilen dimercaptano

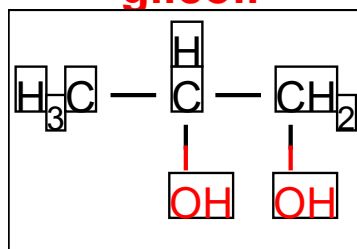
## dioli

Gli alcoli con due OH su atomi adiacenti sono chiamati

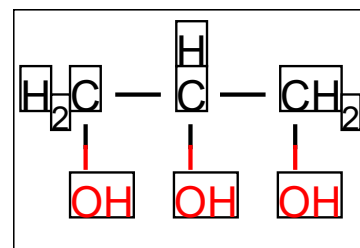
## glicoli



Glicole etilenico

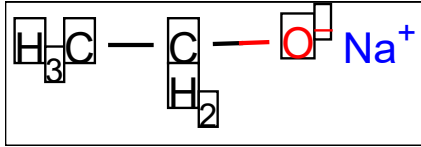


Glicole propilenico



glicerina

Il nome dei sali formati dagli alcoli si ricava a partire dall'alcano corrispondente utilizzando 3 possibili suffissi :  
**alc-ossido**, **alchil-ato**, **alcan-olato** a cui va fatto seguire il nome del catione



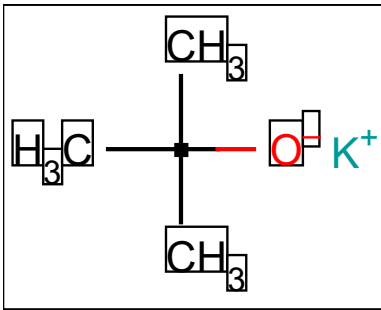
**Etossido di sodio**

oppure

**Etilato di sodio**

oppure

**Etanolato di sodio**



**terz-butossido di potassio**

oppure

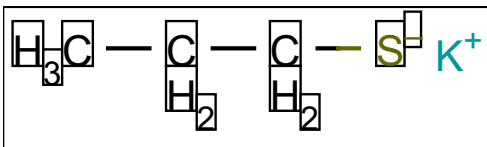
**terz-butilato di potassio**

oppure

**terz-butanolato di potassio**

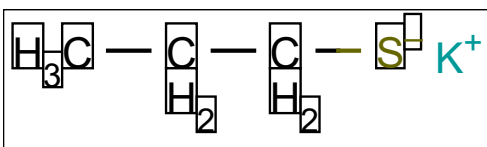
Il nome di un sale ottenuto da un tiolo si ricava antepo-  
 nendo al nome del catione:

- o il nome dell'alcano da cui deriva con la -o finale sostituita dal suffisso **-tiolato**



**propantiolato di potassio**

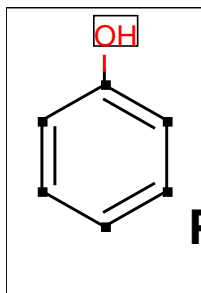
- o il nome del gruppo alchilico seguito dal suffisso **-solfuro**



**propilsolfuro di potassio**

# Fenoli

Sono chiamati in questo modo composti nei quali uno o più gruppi ossidrilici sono direttamente legati ad un anello benzenico



**Fenolo**  
**(Acido fenico)**

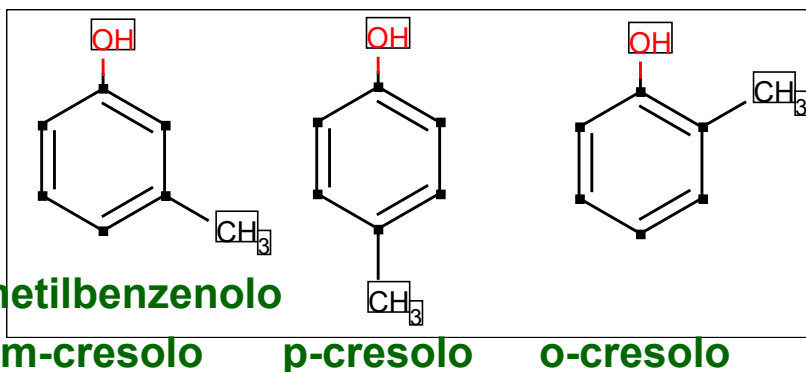
**Proprietà antisettiche**

**Vengono denominati:**

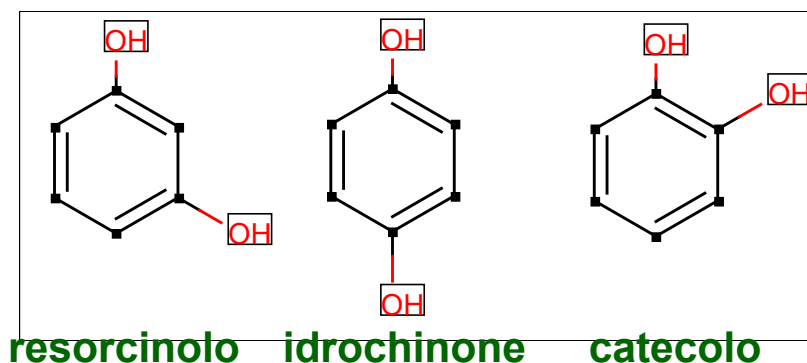
- 1. come derivati del fenolo;**
- 2. come benzenoli;**
- 3. con nomi comuni.**

## Nomi comuni

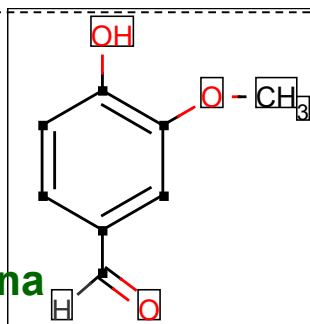
**metil-fenoli = cresoli**



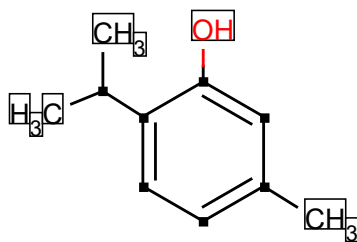
**diidrossi benzeni**



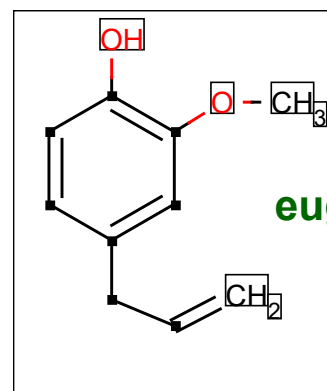
**vanillina**



**4-idrossi-3-metossi-benzaldeide**

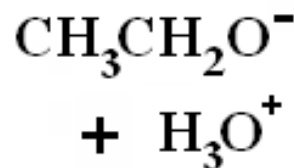
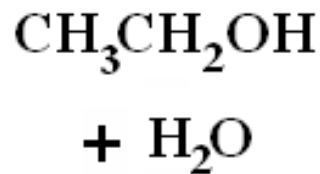
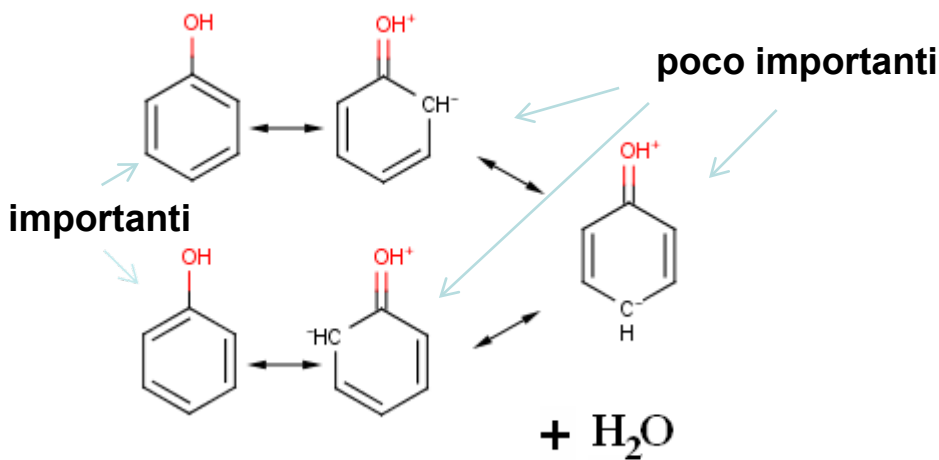


**2-isopropil-5-metilfenolo**

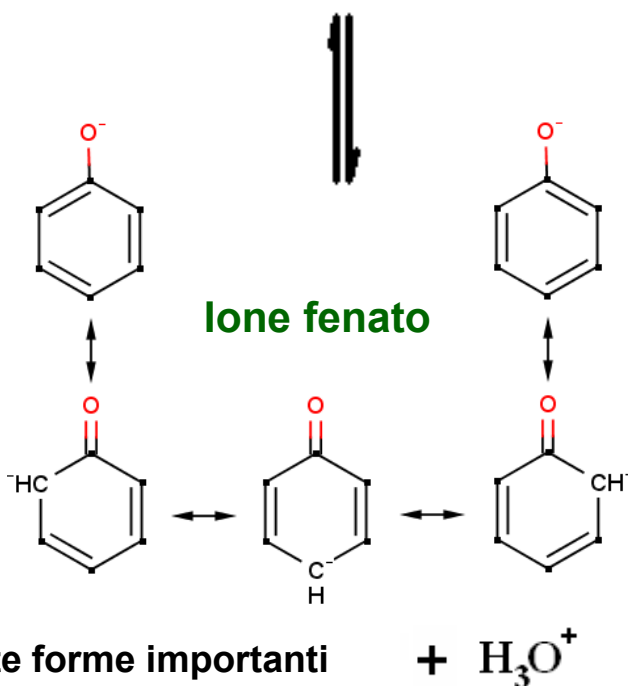


**eugenolo**

# Acidità



$$pK_a = 15.9$$

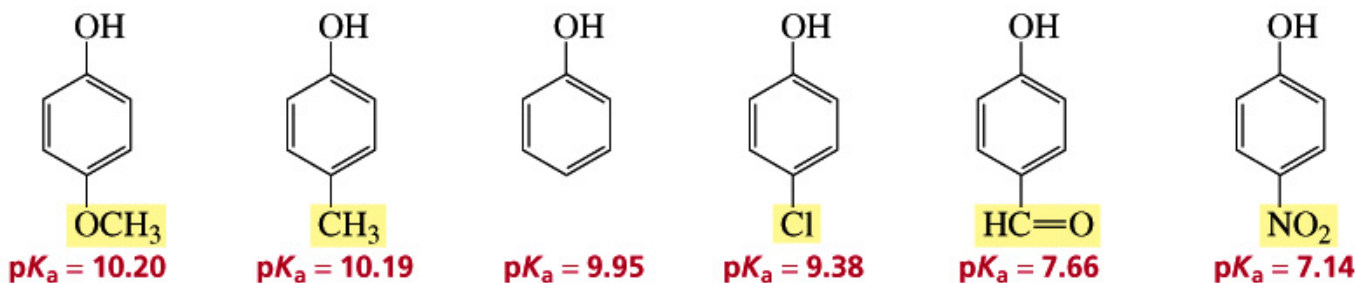


$$pK_a = 9.95$$

La spiccata acidità del fenolo, molto maggiore di quella di un alcol, è spiegabile per mezzo di 2 considerazioni:

1. Il carbonio su cui è legato l'ossidrile è più elettronegativo nel fenolo (ibridazione  $sp^2$ ) che nell'alcol (ibridazione  $sp^3$ )
2. Lo ione fenato è stabilizzato per risonanza molto più che non il suo acido coniugato (il fenolo). La stessa cosa non si verifica invece nel caso di un alcol

# La presenza di gruppi aggiuntivi sull'anello aromatico è in grado di condizionare significativamente l'acidità dell'idrogeno fenolico



La razionalizzazione di questo comportamento può essere data in termini di **effetti induttivi (e.i.)** e di **risonanza (e.r.)** del gruppo sostituito.

**Gruppi che richiamano elettroni aumentano l'acidità del fenolo** perché stabilizzano lo ione fenato e polarizzano il legame O-H del fenolo.

**Gruppi che rilasciano elettroni riducono l'acidità** perché destabilizzano lo ione fenato (si riduce la possibilità di delocalizzazione della carica negativa) e riducono il grado di polarizzazione del legame O-H.

**Simbologia utilizzata:**

- a) richiamo di elettroni per effetto induttivo: **-I**
- b) richiamo di elettroni per effetto risonante: **-R** o **-M**
  
- c) rilascio di elettroni per effetto induttivo: **+I**
- d) rilascio di elettroni per effetto risonante: **+R** o **+M**

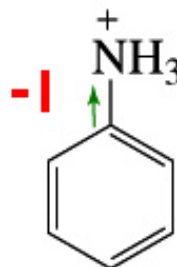
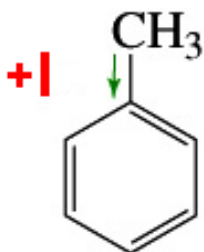
# Effetti induttivi

Riguardano il richiamo o la cessione parziale di elettroni impegnati in **legami  $\sigma$** . L'effetto scema rapidamente con l'aumentare della distanza del gruppo dal centro di reazione (nel caso considerato il gruppo **-OH**)

(ibridazione  $sp^3-sp^2$ )

degli atomi  
alchilico-  
benzenico ed  
effetto

iperconiugativo  
esercitato dal  
gruppo alchilico)



Un gruppo  
ammonio è più  
elettronegativo  
di un idrogeno

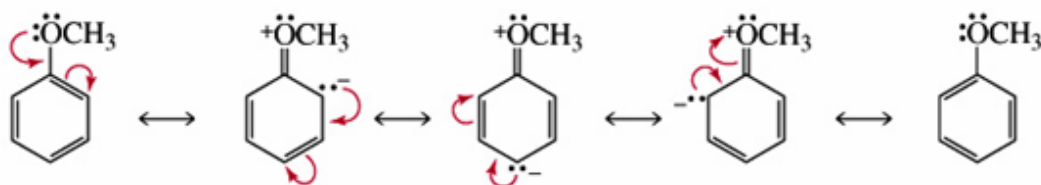
# Effetti mesomerici (di risonanza)

Riguardano:

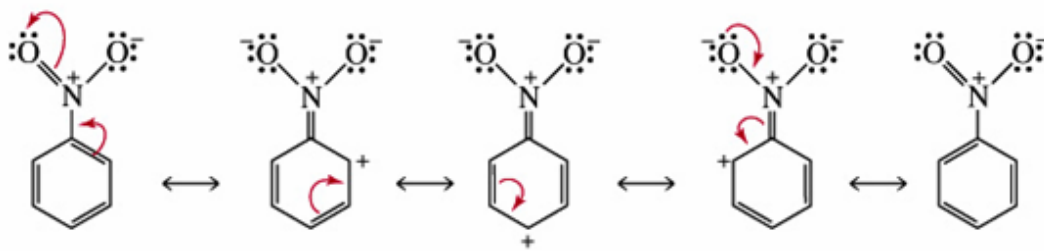
- la donazione di elettroni per delocalizzazione di lone-pairs dell'atomo direttamente legato al ciclo, oppure
- il richiamo di elettroni  $\pi$  del ciclo benzenico verso l'atomo direttamente legato ad esso.

Si trasmette anche a grande distanza senza indebolimento.

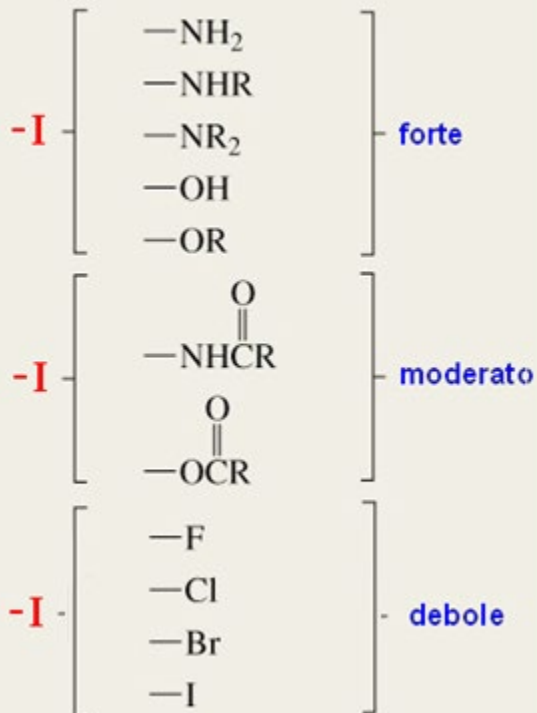
donazione di elettroni al ciclo benzenico per effetto mesomerico



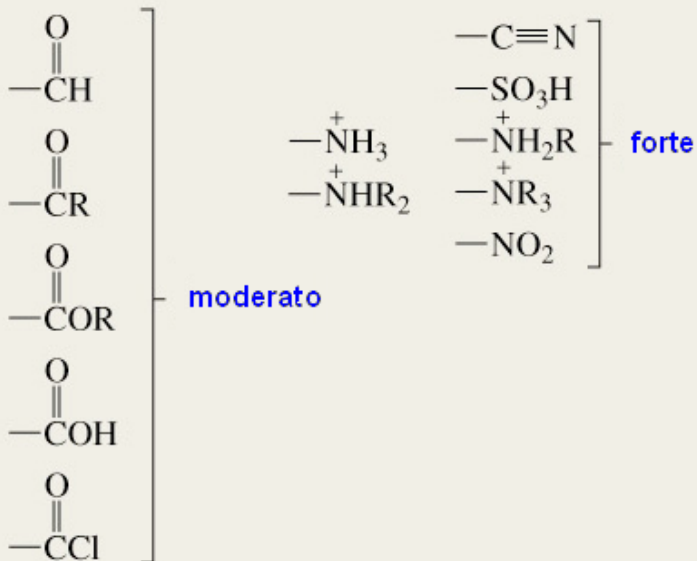
richiamo di elettroni dal ciclo benzenico per effetto mesomerico



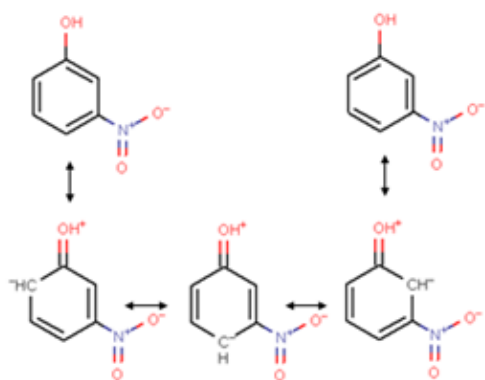
## Gruppi ad effetto +R



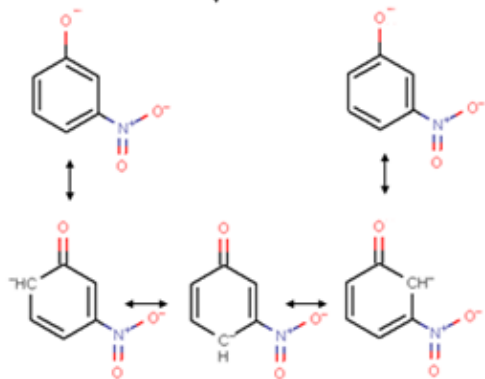
## Gruppi ad effetto -R e -I



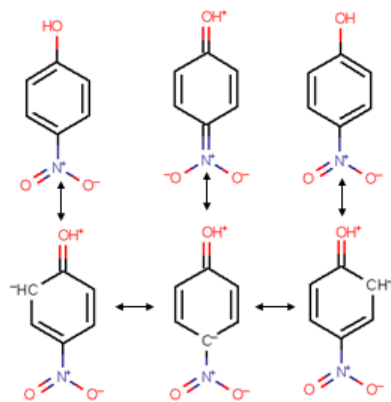
**+I**      **-R**



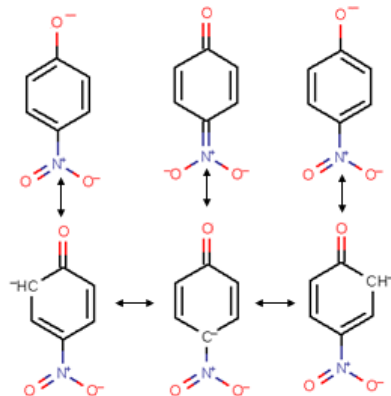
**:B ↓↑**



**pK<sub>a</sub> = 8.28**



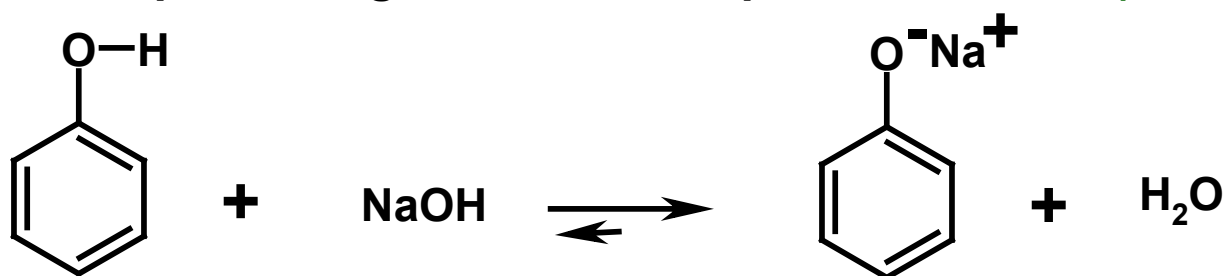
**:B ↓↑**



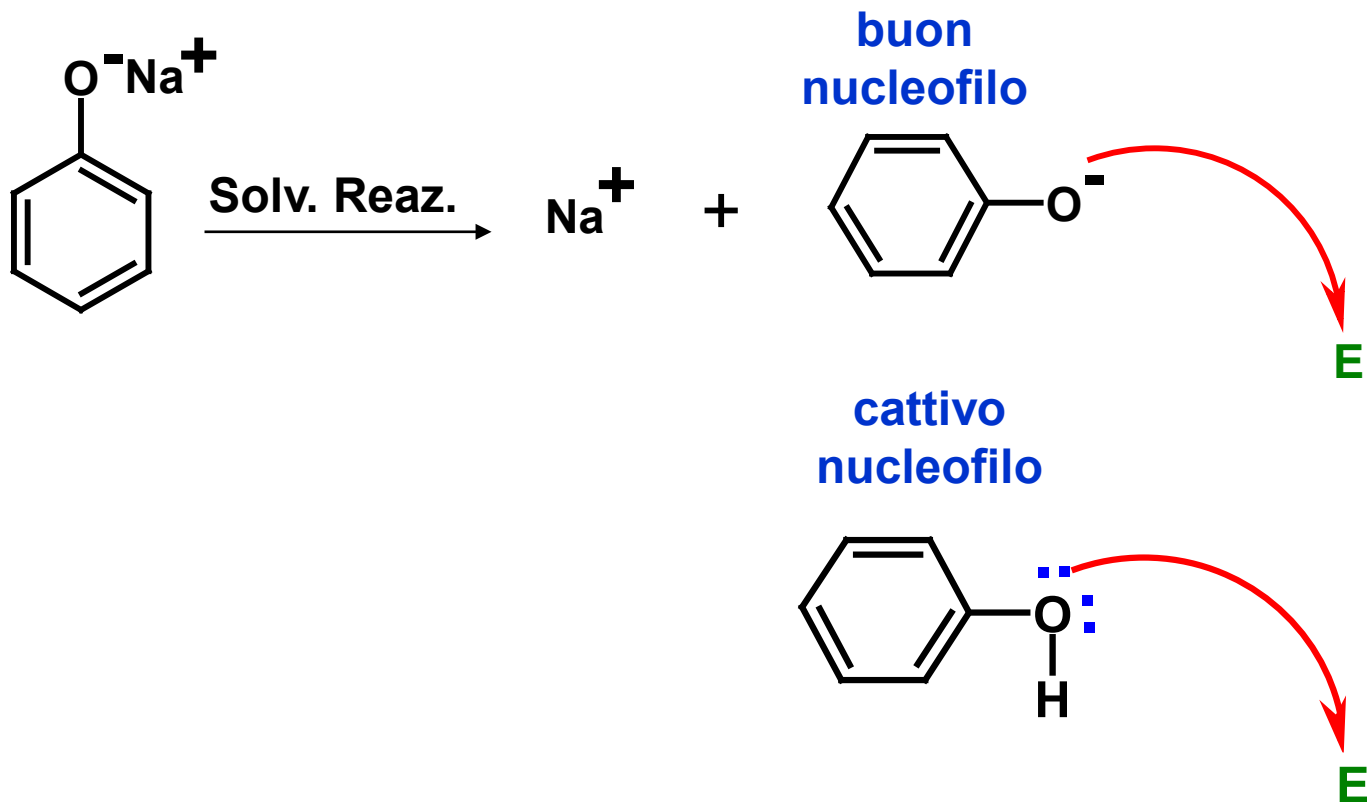
**pK<sub>a</sub> = 7.15**



L'acidità dei fenoli è sufficiente da consentire in H<sub>2</sub>O la loro reazione quantitativa con basi forti, come l'idrossido di sodio. Pertanto, mentre le loro forme neutre sono solubili in acqua solo in modo trascurabile i rispettivi sali sodici o potassici sono completamente solubili. Questa proprietà consente di separare i fenoli da altri composti con cui siano in miscela, purchè questi ultimi risultino insolubili in acqua e incapaci di reagire con NaOH formando anch'essi sali (p.e. i fenoli possono essere separati dagli alcoli ad alto peso molecolare).

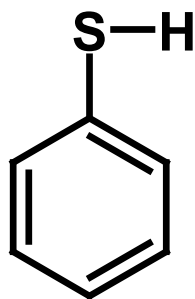


Analogamente a quanto già detto per alcoli ed alcolati, anche i fenoli e i rispettivi fenati sono specie nucleofile, ma meno efficienti.



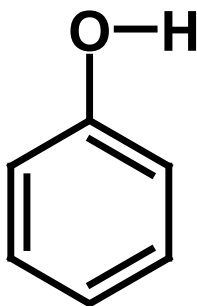
# Tiofenoli

Sono composti equivalenti ai fenoli ma con l'atomo di ossigeno sostituito da quello di zolfo.

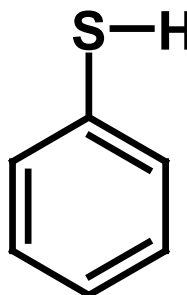


Tiofenolo

Le **proprietà acide** e di **nucleofilia** sono simili a quelle descritte per i fenoli, con la significativa differenza che i **tiofenoli** risultano considerevolmente più forti (stesse considerazioni avanzate nella comparazione **alcoli - tioli**).



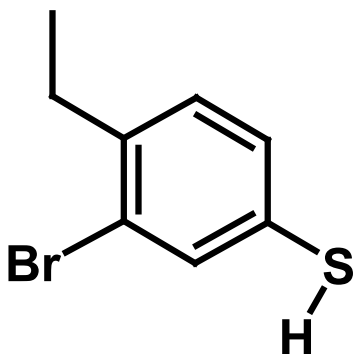
$pK_a = 9.95$



$pK_a \sim 6$

## Nomenclatura

I tiofenoli vengono denominati come benzenitioli



3-bromo-4-  
etilbenzenitiolo

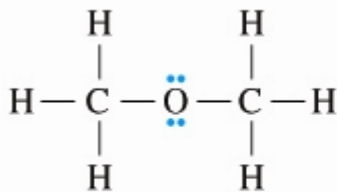
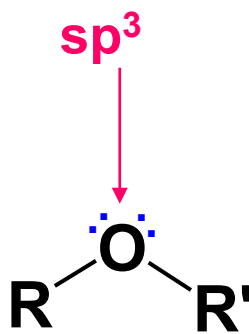
# Eteri

## Struttura

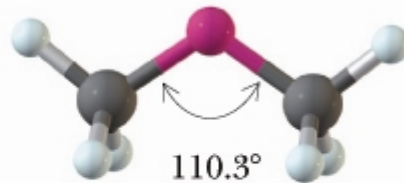
etere

Gruppo funzionale  
alcossile

-OR



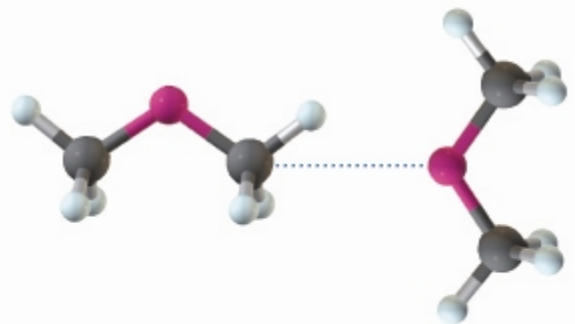
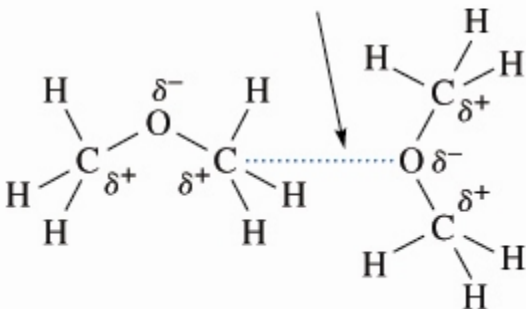
Struttura di Lewis



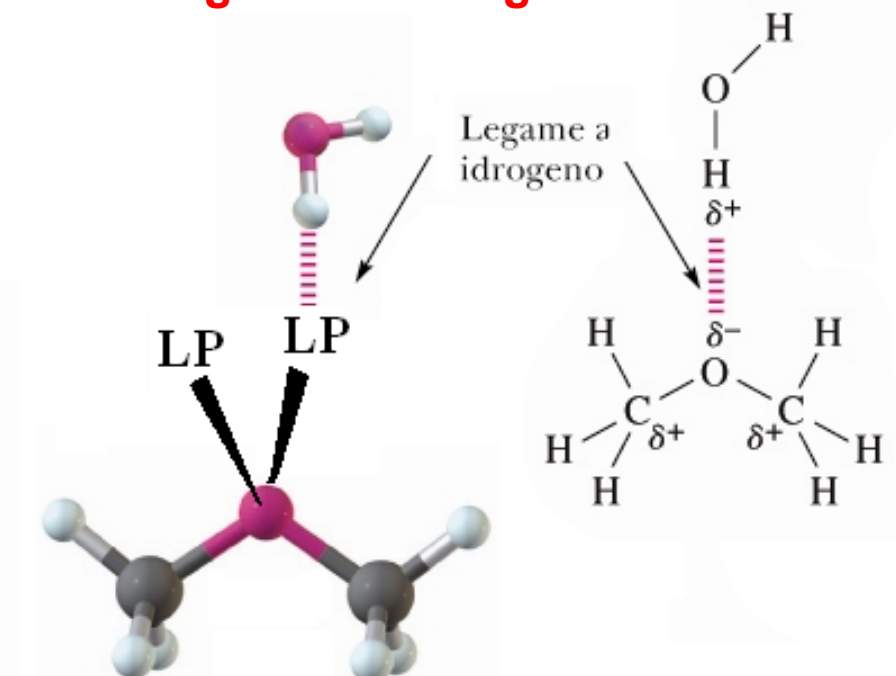
Modello a palla e bastoncini

**Le molecole di etere sono polari (legami C-O polarizzati) ma la forza delle possibili interazioni dipolo-dipolo intermolecolari è comunque modesta, se paragonata a quella riscontrabile tra molecole di alcol.**

Solo interazioni  
dipolo-dipolo  
molto deboli



**Sempre considerando la struttura appena descritta risulta chiaro che le molecole di etere possono comportarsi da accettori di legame ad idrogeno ma non da donatori:**

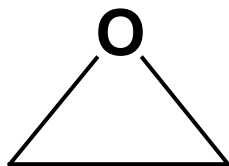


**L'insieme di queste caratteristiche si riflette nei ben più bassi valori di punto di ebollizione e solubilità in acqua riscontrabili dal confronto con quelli di alcoli isomeri.**

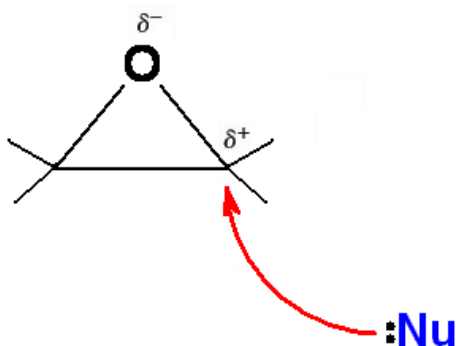
Punti di ebollizione e solubilità in acqua di alcuni eteri ed alcoli di peso molecolare comparabile

Formula di struttura	Nome	Peso molecolare	p.e. (°C)	Solubilità in acqua
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	Etanolo	46	78	Infinita
CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	Dimetil etere	46	-24	7.8 g/100 g
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	1-Butanolo	74	117	7.4 g/100 g
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Dietyl etere	74	35	8.0 g/100 g
HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	1,4-Butandiolo	90	230	Infinita
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	1-Pentanolo	88	138	2.3 g/100 g
CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	Etilen glicole dimetil etere	90	84	Infinita
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	Butil metil etere	88	71	Scarsa

Quando la **funzione eterea** è parte di un **ciclo a tre atomi** il sistema prende il nome di **ossirano** o anche di **eossido**

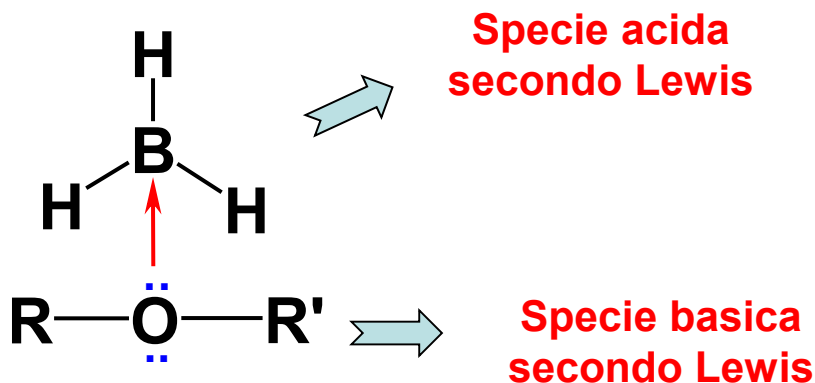


La reattività degli epossidi è molto più elevata di quella dei comuni eteri, a causa della forte tensione che caratterizza il ciclo a tre atomi.



Gli atomi di carbonio epossidici sono buoni siti elettrofili, così che l'attacco da parte di un nucleofilo determina una facile apertura del ciclo

La coppia di lone pairs sull'atomo di ossigeno conferisce agli eteri proprietà basiche piuttosto modeste, utili comunque per consentire la solubilizzazione di alcune molecole dotate di carattere acido secondo Lewis.

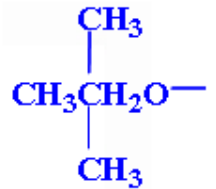
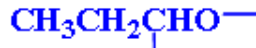
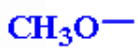


# Nomenclatura

Nell'ambito delle regole IUPAC la denominazione di un etere è ottenuta:

1. individuando la più lunga catena alcanica da utilizzare come struttura base
2. considerando il gruppo alcossilico come sostituito:

**gruppo alchilico + -ossi**



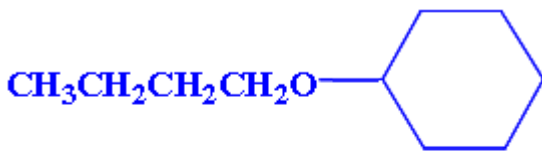
metossi-

etossi-

isopropilossi-

sec-butossi-

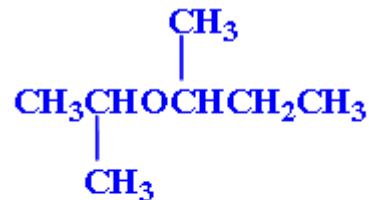
terz-butossi-



n-butossicicloesano

o

n-butil cicloesil etere



2-isopropilossibutano

o

sec-butil isopropil etere

In alternativa, quando l'etere è di basso peso molecolare, la denominazione può essere ottenuta come **nome comune** elencando i due gruppi alchilici legati all'ossigeno in ordine alfabetico e facendo seguire a questi la parola "etere"



etil metil etere

o

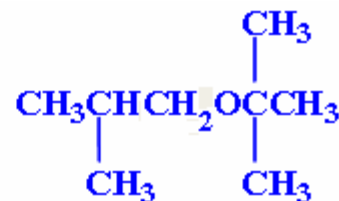
metossietano



dietil etere

o

etossietano



isobutil terz-butil etere

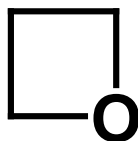
o

2-metil-1-terz-butossi propano

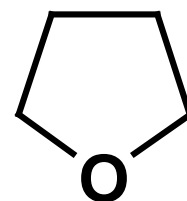
Gli eteri ciclici hanno nomi speciali:



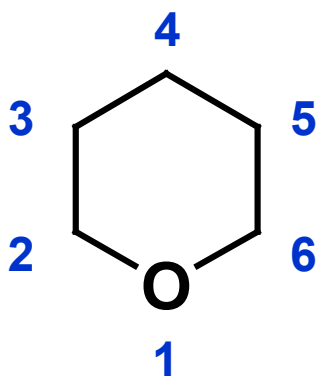
**ossirano**



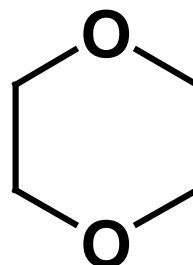
**ossetano**



**ossolano**



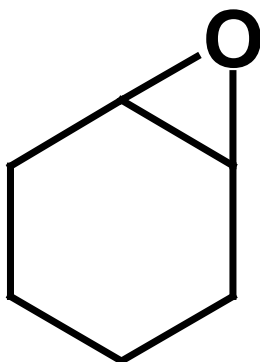
**ossano**



**1,4-diossano**

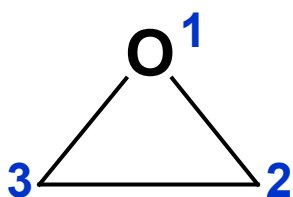
La numerazione parte in ogni caso dall'atomo di ossigeno.

In generale, la presenza di un atomo di ossigeno in un ciclo saturo è indicata con il prefisso **oss-**

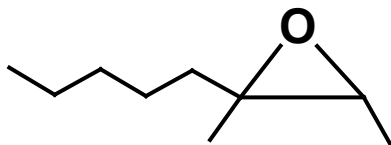


**7-oss-biciclo[4.1.0]eptano**

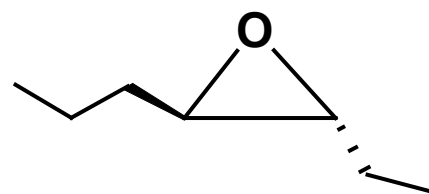
Per quanto riguarda gli **epossidi**, le regole **IUPAC** prevedono di considerarli come **derivati** del semplice **ossirano**.



**ossirano**

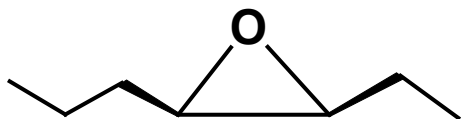


**2,3-dimetil-2-pentilossirano**

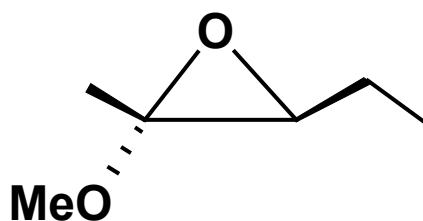


**(2R,3R)-2-etil-3-propilossirano**

I **nomi comuni**, invece, sono assegnati attribuendo all'eossido il nome dell'alchene da cui formalmente si possono considerare derivati, seguito dalla parola "**ossido**"

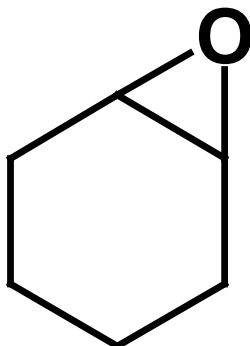


**cis-ep-3-ene ossido**



**(E)-2-metossipent-2-ene ossido**

Quando l'eossido è parte di un altro sistema ciclico viene denominato usando il prefisso **eossi-**



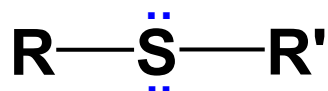
**eossicicloesano**

**cicloesene ossido**

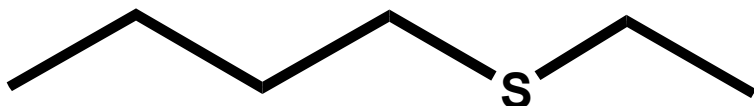


# Tioeteri

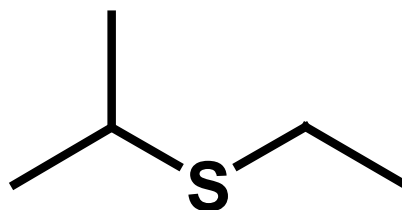
Sono composti strutturalmente equivalenti agli eteri ma con l'ossigeno sostituito dall'atomo di zolfo. Sono anche detti **solfuri**



Per la denominazione, si fa seguire al nome dei due gruppi alchilici attaccati allo zolfo la parola “**solfo**”

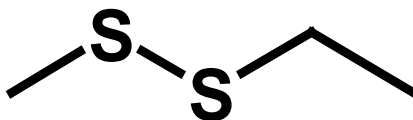


**butil etil solfuro**



**etil isopropil solfuro**

Molecole contenenti il raggruppamento **-S - S-** sono chiamate **disolfuri**



**etil metil disolfuro**