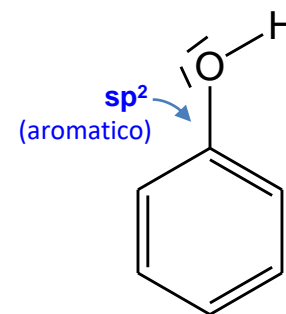
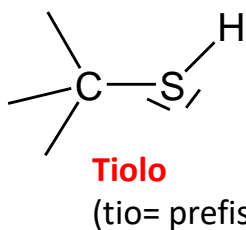
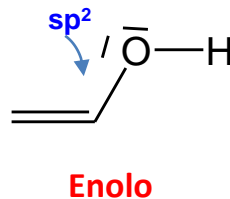
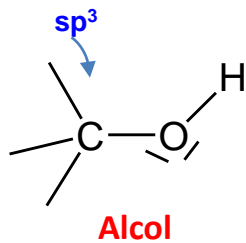


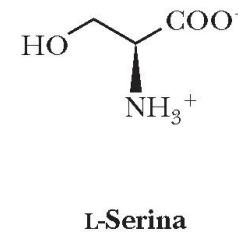
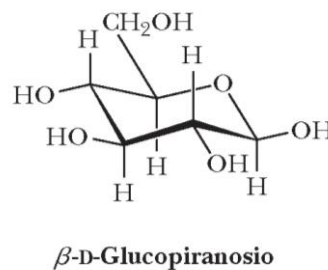
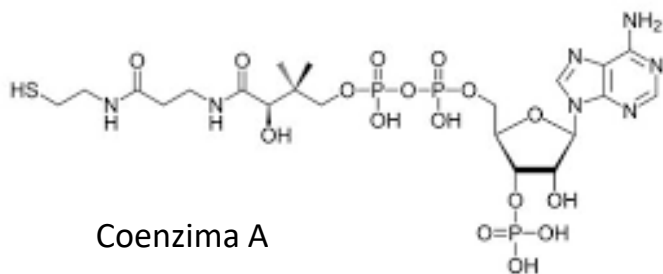
ALCOLI, ENOLI e TIOLI

Struttura



Trattati più estesamente nel capitolo composti aromatici

Sono gruppi funzionali diversi anche se hanno elementi e struttura simili



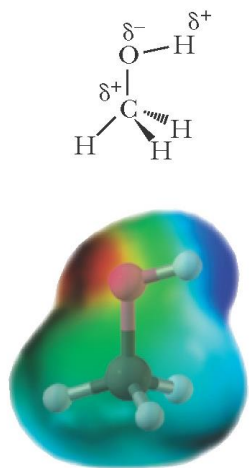


FIGURA 10.2 Polarità del legame C—O—H in un alcol.

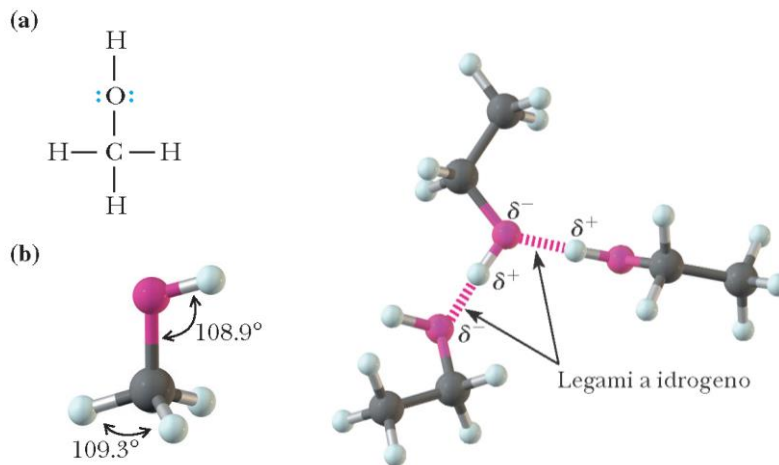


FIGURA 10.1 Metanolo, CH_3OH . (a) Struttura di Lewis e (b) modello a sfere e bastoncini.

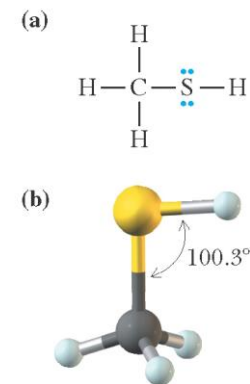
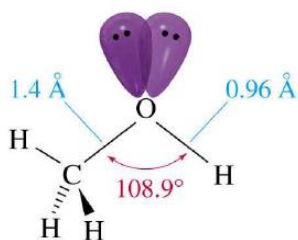
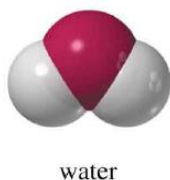
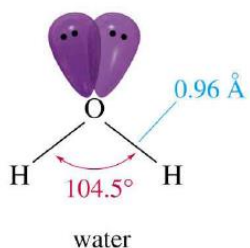


FIGURA 10.4 Metantiolo, CH_3SH . (a) Struttura di Lewis e (b) modello a sfere e bastoncini.

- S-H legame molto meno polarizzato
- S molto polarizzabile
- H molto più acido

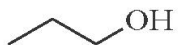


Alcol
metilico

- C potenzialmente elettrofilo
- OH (gruppo idrossilico): H acido, forma legami idrogeno. Pessimo gruppo uscente
- O ibridizzato sp^3 (basico)

Nomenclatura

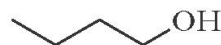
1. Individuare catena principale (più lunga) che contiene gruppo -OH
2. Contare da estremità che individua il numero più basso per C-OH
3. Suffisso per alcoli è **-olo**
4. Se presenti altri gruppi funzionali ... vd. Tabella



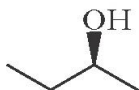
1-Propanolo
(Alcol propilico)



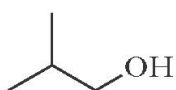
2-Propanolo
(Alcol isopropilico)



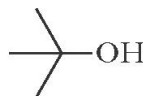
1-Butanolo
(Alcol butilico)



(S)-2-Butanolo
(Alcol (S)-sec-butilico)

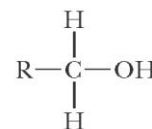


2-Metil-1-propanolo
(Alcol isobutilico)

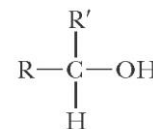


2-Metil-2-propanolo
(Alcol *terz*-butilico)

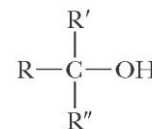
Classificazione (a seconda C a cui legato gruppo -OH)



Primario (1°)

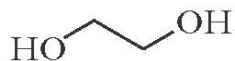


Secondario (2°)

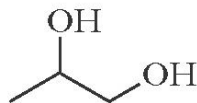


Terziario (3°)

Dioli, glicoli e polioli



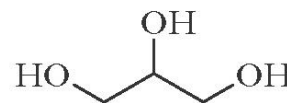
1,2-Etandiolo
(Glicole etilenico)



1,2-Propandiolo
(Glicole propilenico)




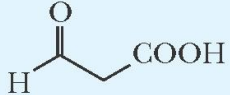
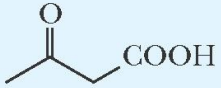

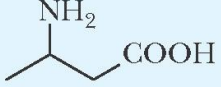
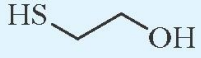
1,3-Propandiolo



1,2,3-Propantriolo
(Glicerolo, glicerina)

PRECEDENZA DEI GRUPPI FUNZIONALI per la nomenclatura

Tabella 13.1 Sei gruppi funzionali in ordine di priorità crescente

	Gruppo funzionale	Suffisso se ha la priorità più alta	Prefisso se ha la priorità più bassa	Un esempio in cui il gruppo funzionale ha la priorità più bassa	
	Carbossile	acido -oico	—		
	Aldeide	-ale	osso-	Acido 3- osso propanoico	
	Chetone	-one	osso-	Acido 3- osso butanoico	
	Alcol	-olo	idrossi-	Acido 4- idrossi butanoico	
	Ammina	-ammina	ammino-	Acido 3- ammino butanoico	
	Solfidrilie	-tiolo	mercapto-	2- Merapto etanolo	

PROPRIETA' FISICHE

- Normalmente hanno alti punti di ebollizione dovuti ai legami idrogeno intermolecolari
- Gli alcoli a basso peso molecolare sono miscibili con H₂O e la miscibilità diminuisce all'aumentare del gruppo alchilico.

Legami di idrogeno

- L'H polarizzato positivamente di una molecola, interagisce con il doppietto di elettroni sull'O polarizzato negativamente di un'altra molecola
- La forza del legame H aumenta con l'acidità dell'alcol

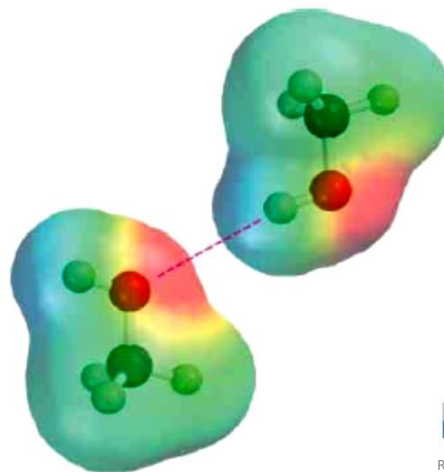
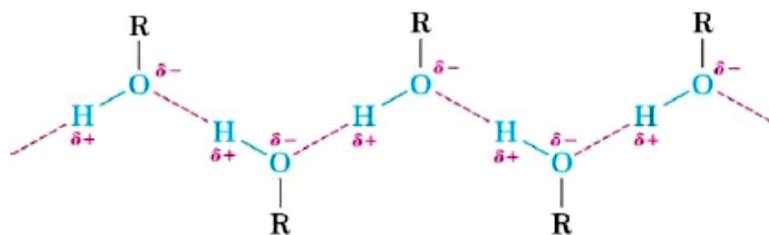
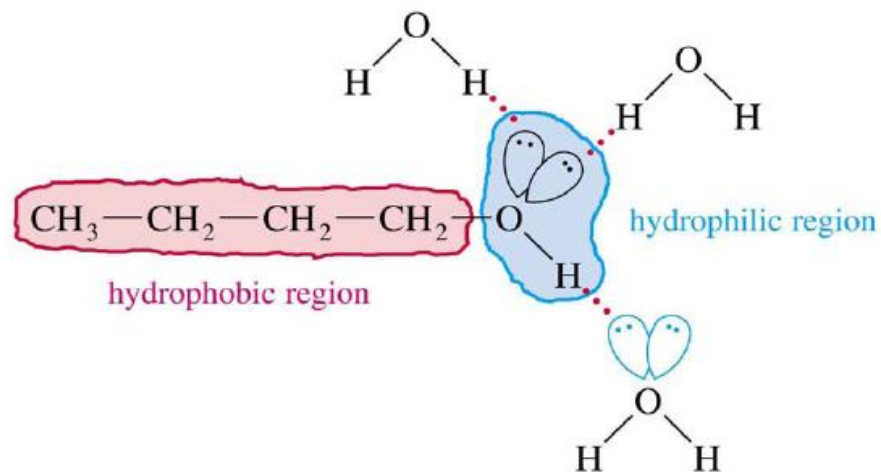
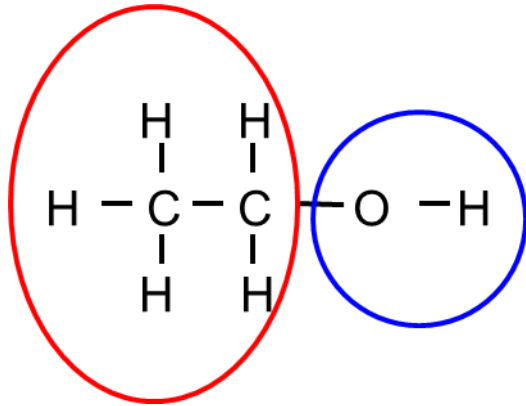


Tabella 10.1 Punti di ebollizione e solubilità in acqua di cinque gruppi di alcoli e idrocarburi con peso molecolare simile

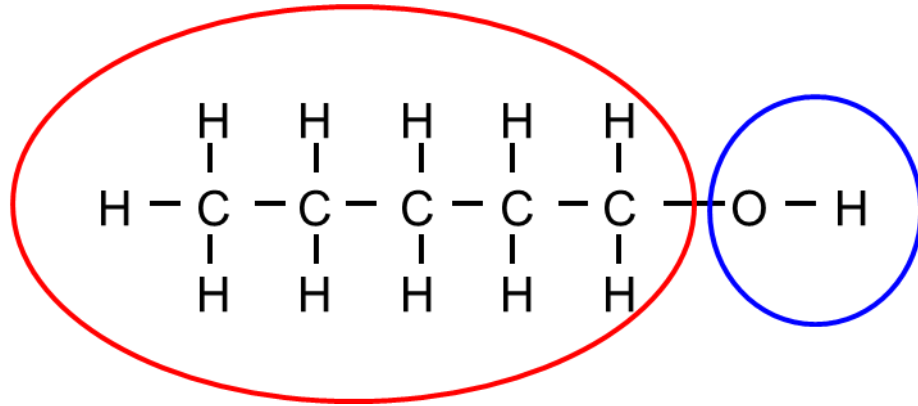
Formula di struttura	Nome	Peso molecolare (g/mol)	Punto di ebollizione (°C)	Solubilità in acqua
CH ₃ OH	Metanolo	32	65	infinita
CH ₃ CH ₃	Etano	30	-89	nulla
CH ₃ CH ₂ OH	Etanolo	46	78	infinita
CH ₃ CH ₂ CH ₃	Propano	44	-42	nulla
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	1-Propanolo	60	97	infinita
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	Butano	58	0	nulla
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	1-Butanolo	74	117	8 g/100 g
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	Pentano	72	36	nulla
HOCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	1,4-Butandiolo	90	230	infinita
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	1-Pentanolo	88	138	2.3 g/100 g
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	Esano	86	69	nulla



Discussione:



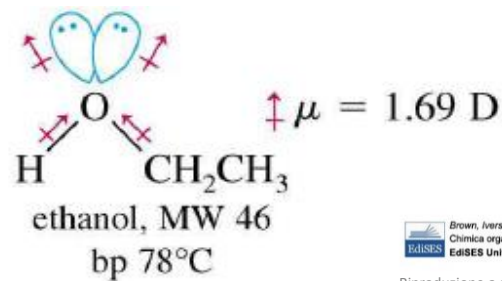
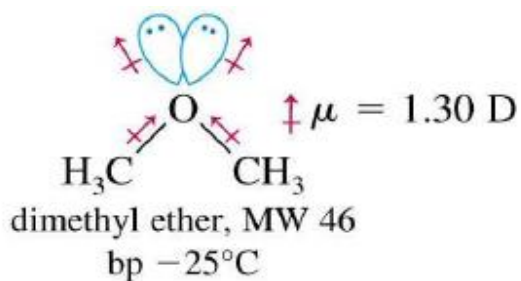
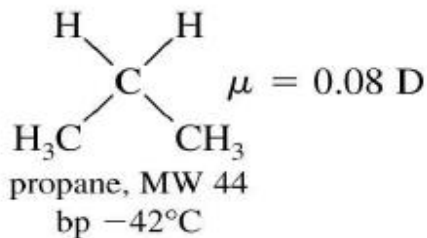
L'aumento della parte idrofobica negli alcoli pesanti diminuisce la solubilità in H_2O



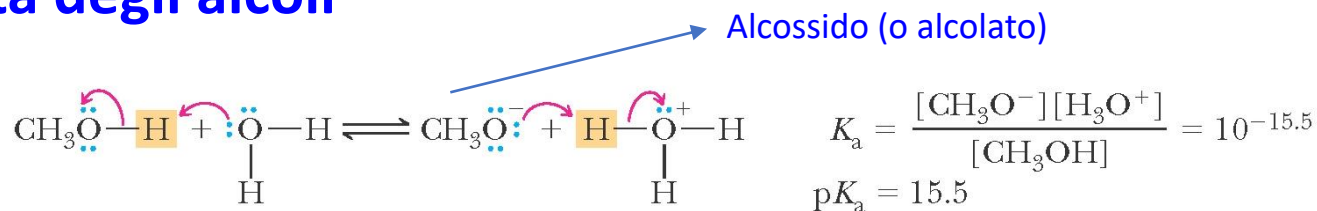
Perché passando da 1-butanol a 2-butanol ad alcol terz-butilico aumenta il P_{eb} ?

PROPRIETA' FISICHE DI ALCOLI COMPARATE CON GLI ANALOGHI ALOGENURI E ALCANI

			P _{·fus}	P _{·eb}	Solubilità in acqua
CH ₃ OH	Methanol	Methyl alcohol	-97.8	65.0	Infinite
CH ₃ Cl	Chloromethane	Methyl chloride	-97.7	-24.2	0.74 g/100 ml
CH ₄	Methane		-182.5	-161.7	3.5 ml (gas)/100 ml
CH ₃ CH ₂ OH	Ethanol	Ethyl alcohol	-114.7	78.5	Infinite
CH ₃ CH ₂ Cl	Chloroethane	Ethyl chloride	-136.4	12.3	0.447 g/100 ml
CH ₃ CH ₃	Ethane		-183.3	-88.6	4.7 ml (gas)/100 ml
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	1-Propanol	Propyl alcohol	-126.5	97.4	Infinite
CH ₃ CHOHCH ₃	2-Propanol	Isopropyl alcohol	-89.5	82.4	Infinite
CH ₃ CHClCH ₃	2-Chloropropane	Isopropyl chloride	-117.2	35.7	0.305 g/100 ml
CH ₃ CH ₂ CH ₃	Propane		-187.7	-42.1	6.5 ml (gas)/100 ml
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	1-Butanol	Butyl alcohol	-89.5	117.3	8.0 g/100 ml
(CH ₃) ₃ COH	2-Methyl-2-propanol	<i>tert</i> -Butyl alcohol	25.5	82.2	Infinite
CH ₃ (CH ₂) ₄ OH	1-Pentanol	Pentyl alcohol	-79	138	2.2 g/100 ml
(CH ₃) ₃ CCH ₂ OH	2,2-Dimethyl-1-propanol	Neopentyl alcohol	53	114	Infinite



Acidità degli alcoli

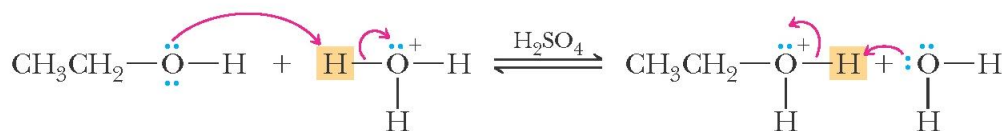


Al crescere delle dimensioni del gruppo alchilico in RO-H diminuisce la capacità dell'acqua di solvatare (e quindi stabilizzare) lo ione alcossido (RO⁻)

Tabella 10.2 Valori di pK_a di alcuni alcoli in soluzione acquosa diluita*

Composto	Formula di struttura	pK_a	
Acido cloridrico	HCl	-7	
Acido acetico	CH ₃ COOH	4.8	Acido più forte ↑
Metanolo	CH ₃ OH	15.5	
Acqua	H ₂ O	15.7	
Etanolo	CH ₃ CH ₂ OH	15.9	Acido più debole
2-Propanolo	(CH ₃) ₂ CHOH	17	
2-Metil-2-propanolo	(CH ₃) ₃ COH	18	

Alcoli come basi



Etanolo

Ione idrossonio

$pK_a -1.7$
(acido più debole)

Ione etilossonio

$pK_a -2.4$
(acido più forte)

... in confronto con altri acidi incontrati in chimica organica

ACIDO	pKa	base coniugata	
H-Cl	-7	Cl ⁻	
CH ₃ COO-H	4.8	CH ₃ COO ⁻	
HO-H	15.7	HO ⁻	
CH ₃ CH ₂ O-H	16	CH ₃ CH ₂ O ⁻	
HC≡CH	25	HC≡C ⁻	acetiluro
H-H	35	H ⁻	idruro
H ₂ N-H	38	H ₂ N ⁻	ammiduro
CH ₂ =CH ₂	44	CH ₂ =C ⁻ H	
CH ₃ -H	50	CH ₃ ⁻	metiluro

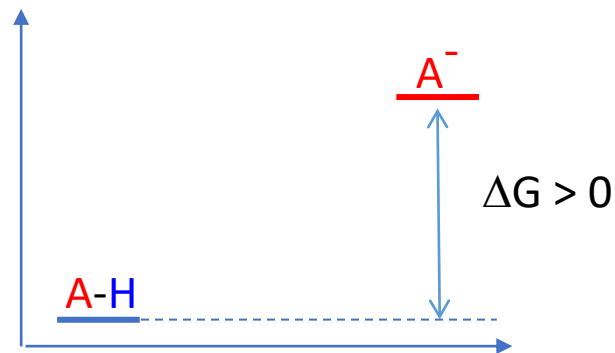
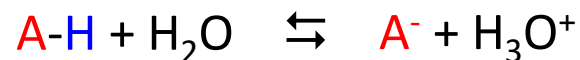
L'EQUILIBRIO FAVORISCE LA FORMAZIONE DEGLI ACIDI E DELLE BASI PIU' DEBOLI

Fattori che stabilizzano acidità di un acido A-H

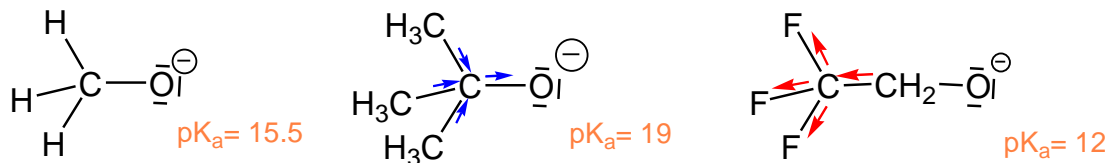
Tutti i fattori che stabilizzano la base coniugata (A^-) diminuiscono il ΔG della reazione di deprotonazione e quindi aumentano l'acidità di A-H

Negli **alcoli**:

- la **solvatazione** dell'anione aumenta l'acidità
- i gruppi alchilici, essendo elettrondonatori aumentano densità carica negativa su RO^- (**effetto induttivo**) quindi diminuiscono l'acidità (metanolo più acido t-butanolo)
- **effetti di risonanza** giocano ruolo ancora più importante, ma negli alcoli non si possono avere

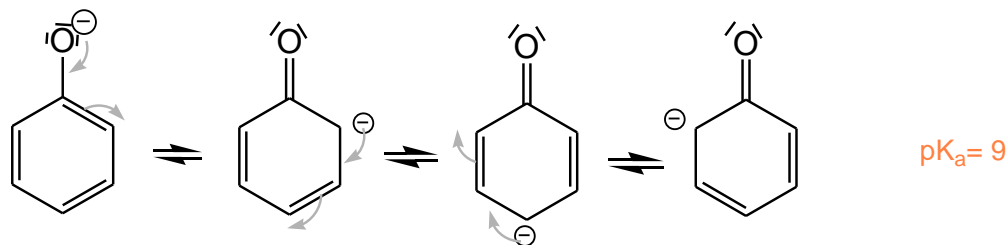


Alcolossido



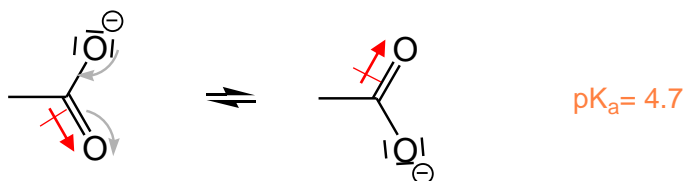
solo effetti induttivi

Fenossido



prevale risonanza

Carbossilato



risonanza e induttivo

Reazioni degli alcoli

C come elettrofilo

- Sostituzione per formare alogenuri alchilici
- Disidratazione ad alcheni

O come nucleofilo

- Esterificazione
- Tosilazione
- Sintesi di Williamson degli eteri

Redox

- Ossidazione ad aldeidi o chetoni
- Riduzione ad alcani

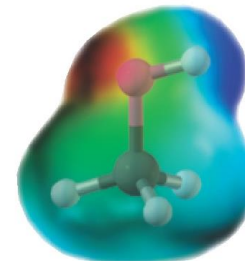
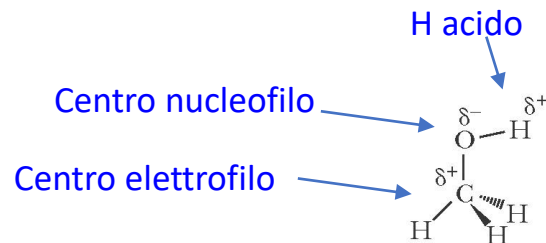


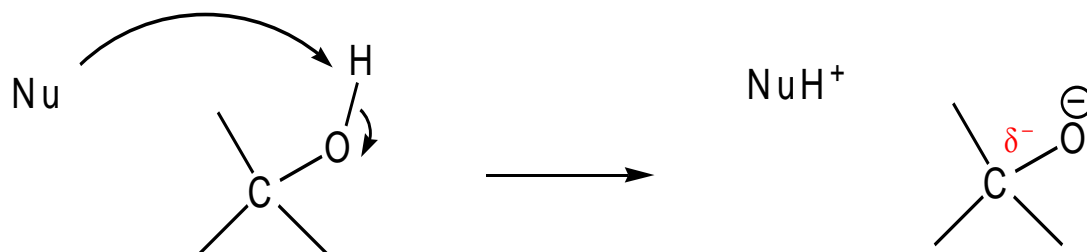
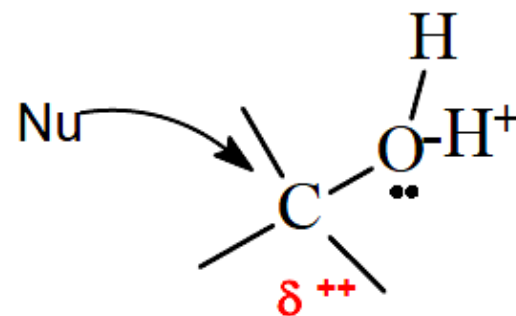
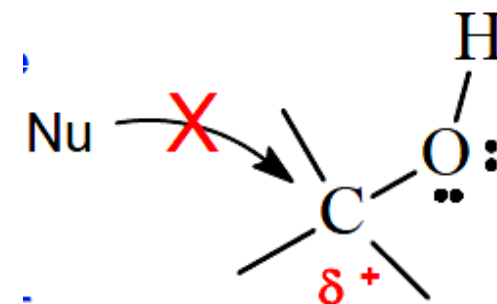
FIGURA 10.2 Polarità del legame C—O—H in un alcol.

Sommario delle reazioni degli alcoli

$R-OH$	$\xrightarrow{\text{type of reaction}}$	Product
$R-OH$	$\xrightarrow{\text{dehydration}}$	alkenes
$R-OH$	$\xrightarrow{\text{oxidation}}$	ketones, aldehydes, acids
$R-OH$	$\xrightarrow{\text{substitution}}$	$R-X$ halides
$R-OH$	$\xrightarrow{\text{reduction}}$	$R-H$ alkanes
$R-OH$	$\xrightarrow{\text{esterification}}$	$R-O-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-R'$ esters
$R-OH$	$\xrightarrow{\text{tosylation}}$	$R-OTs$ tosylate esters (good leaving group)
$R-OH$	$\xrightarrow{\begin{matrix} (1) \text{ form alkoxide} \\ (2) R'X \end{matrix}}$	$R-O-R'$ ethers

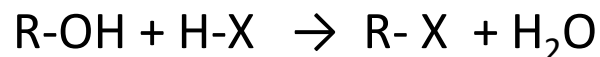
Alcol come elettrofilo

- OH^- (base forte) è un pessimo gruppo uscente.
- deve essere **protonato** per poter funzionare da GU (**catalisi acida**),
- oppure deve essere **trasformato in alogenuro o tosilato** (migliori gruppi uscenti)
- solo certi Nu (Cl^- , Br^- , I^-) che non sono basici, possono reagire con alcoli in catalisi acida.
- Nu che sono anche basi, strappano prima H da OH (reazione velocissima) e NuH^+ non è più nucleofilo e C-O^- non è più elettrofilo esser e la protonazione aumenta anche l'elettrofilia del C



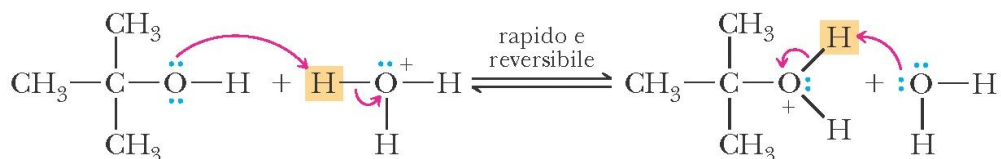
- per reagire con nucleofili forti gli alcoli devono essere trasformati prima in alogenuri o tosilati (buoni gruppi uscenti)

Conversione in alogenocalceni: con HCl, HBr, HI



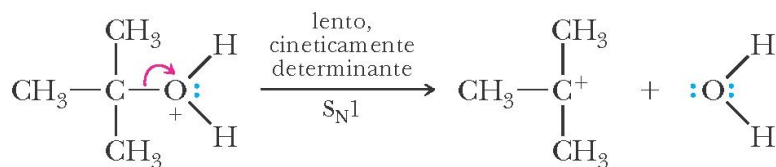
- con HCl solo 3° reagiscono bene (r.t. e velocemente). 1° e 2° NON reagiscono. Questo suggerisce che sia S_N1

Tre stadi:

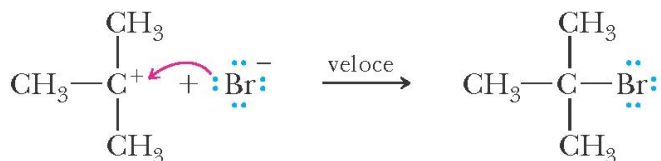


2-Metil-2-propanolo
(Alcol *terz*-butilico)

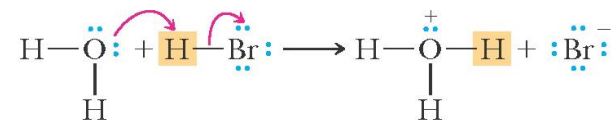
Ione ossonio



Carbocatione 3°
intermedio

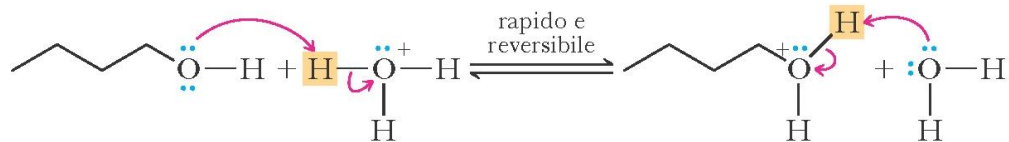


2-Bromo-2-metilpropano
(Bromuro di *terz*-butile)

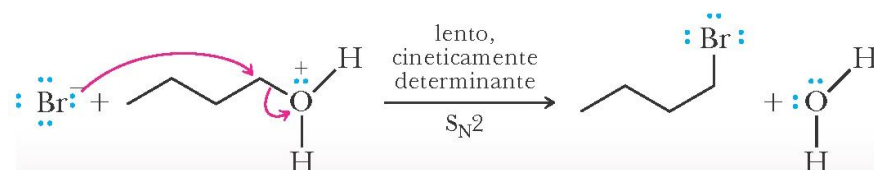


Disegna diagramma En/cr

- con HBr o HI gli alcoli 1° o 2° reagiscono invece bene (r.t. e velocemente). Ottimo Nu (Br⁻ e I⁻). Questo suggerisce che sia S_N2 (con 1° sicuramente, con 2° può essere anche S_N1)



Ione ossonio

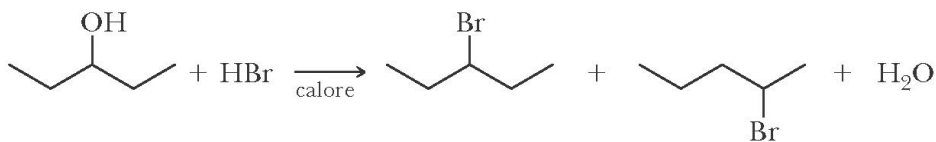


- gli alcoli 3° reagiscono anche bene con HBr e HI ma con meccanismo S_N1 (vd pag precedente)

Considerazioni generali delle reazioni ROH → R-X

- sia S_N1 che S_N2 necessitano stadio protonazione ac-base iniziale per formare ione idrossonio (catalisi acida: attivazione GU)
- S_N1 funziona bene con RX 3° (anche con nucleofili più deboli come Cl⁻) perché danno carbocatione 3° più stabile
- RX 1° e 2° reagiscono bene con HBr e HI perché Br⁻ e I⁻ sono ottimi nucleofili (→ S_N2)
- RX 1° e 2° NON reagiscono con HCl perché - S_N1 impossibile via C⁺ 1°; - S_N2 non avviene con Nu non forti come Cl⁻.
- RX 3° mai via S_N2 perché troppo ingombrati

Attenzione! Si possono avere trasposizioni.



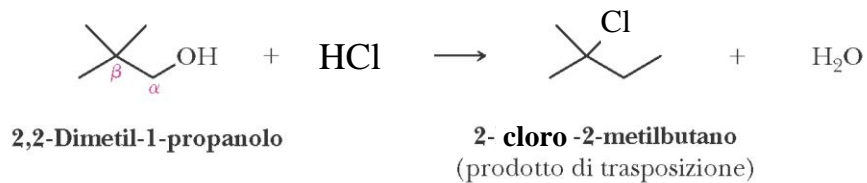
3-Pentanol

3-Bromopentano
(prodotto principale)

2-Bromopentano
(un prodotto di trasposizione, racemo)

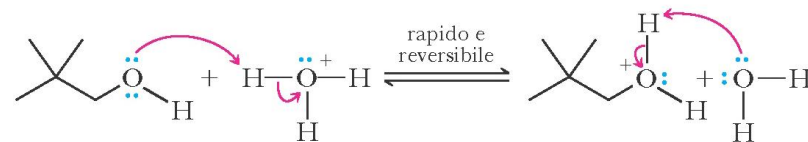
Anche se ROH 2° e buon nucleofilo. Evidenze anche cinetiche mostrano che c'è parte di molecole che procedono con S_N1

anche ROH anche se 1°, ma che abbiano ramificazione in β



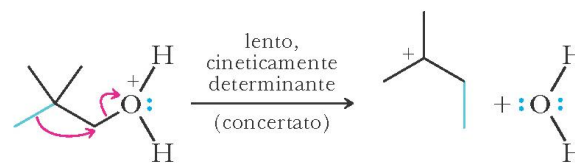
2,2-Dimetil-1-propanolo

2-cloro-2-metilbutano
(prodotto di trasposizione)

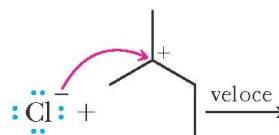


2,2-Dimetil-1-propanolo

Ione ossonio



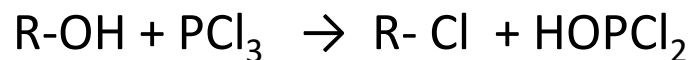
Carbocatione 3°
intermedio



2-Cloro-2-metilbutano

Necessario spiegarlo con meccanismo concertato di shift → perché C 1° non si può formare essendo troppo poco stabile (S_N2 molto lenta anche perché grande ingombro sterico)

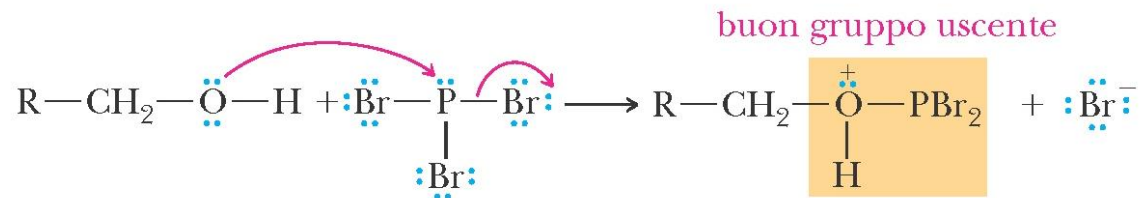
Conversione in alogenocalciani: con PBr_3 , PCl_3 , POCl_3 , PCl_5



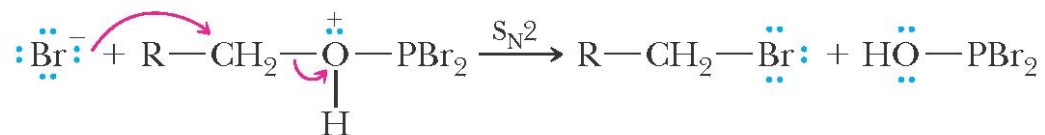
Utilizzata soprattutto per produrre R-Cl 1° e 2° difficilmente ottenibili con HCl

Rende possibile sostituzione con Cl e non si ha trasposizione

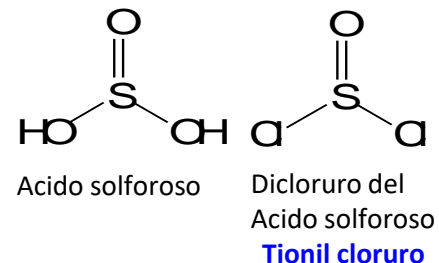
1° stadio formazione di un buon gruppo uscente



2° stadio: $\text{S}_{\text{N}}2$ con formazione alogenocalcano



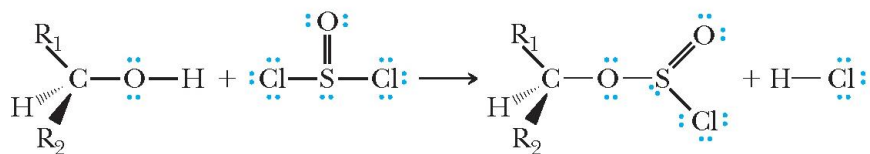
Conversione in alogenocalceni: con SOCl_2



Come per precedente:

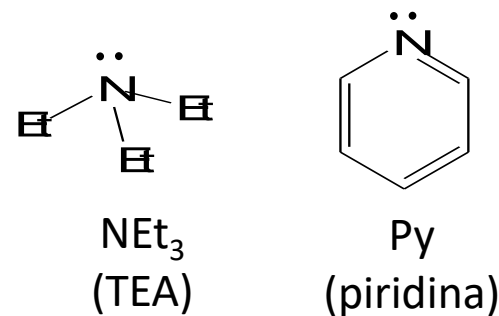
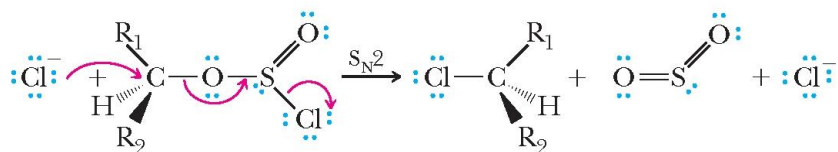
- Utilizzata soprattutto per produrre R-Cl 1° e 2° difficilmente ottenibili con HCl
- Rende possibile sostituzione con Cl e non si ha trasposizione
- Inoltre sviluppa prodotti gassosi facilmente eliminabili (e favorita anche entropicamente)
- Inversione di configurazione (stereoselettiva ANTI)

1°: formazione estere (clorosolfito buon GU)

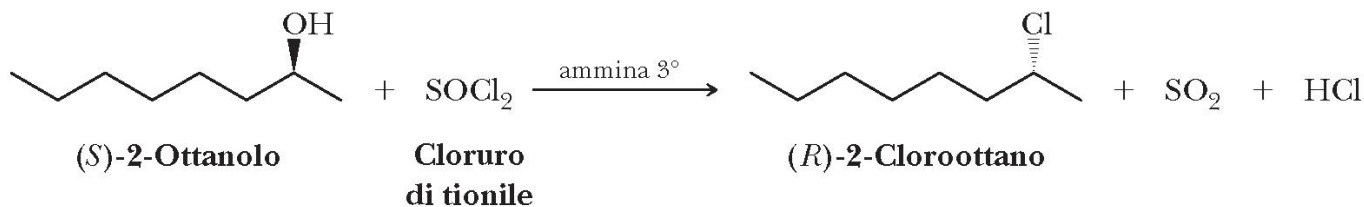


Spesso si usa un'ammina terziaria NEt_3 o piridina per catturare HCl che si sviluppa

2°: $\text{S}_{\text{N}}2$ del Cl^- con attacco anti e liberazioni di gas



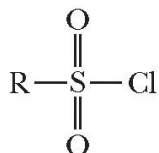
Es. Stereoselettività



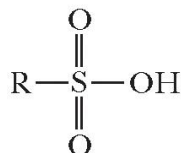
Conversione in solfonati arilici o alchilici: con Ar-SO₂Cl



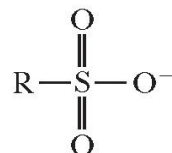
- Trasforma OH⁻ in Ar-SO₃⁻ ottimo gruppo uscente
- Solfonati arilici e alchilici sono quindi paragonabili come reattività agli alogenocarburi



Cloruro di solfonile



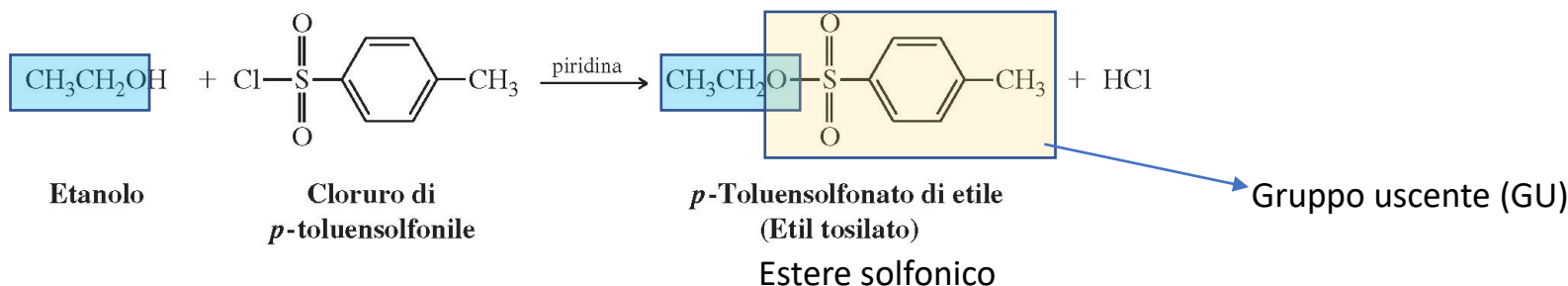
Acido solfonico
(acido molto forte)



Anione solfonato
(base molto debole e anione stabile; ottimo gruppo uscente)

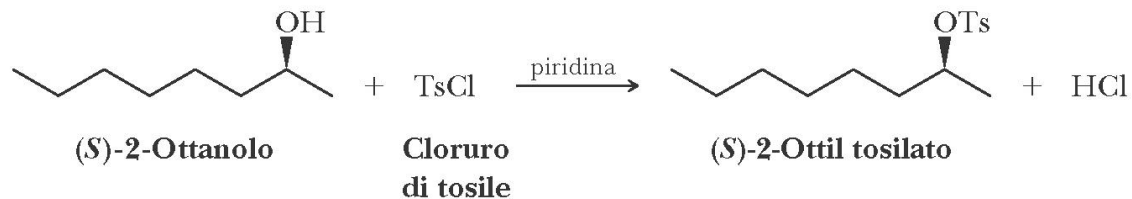
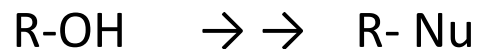
Delocalizzazione carica negativa su 3 ossigeni

Formazione di esteri solfonici

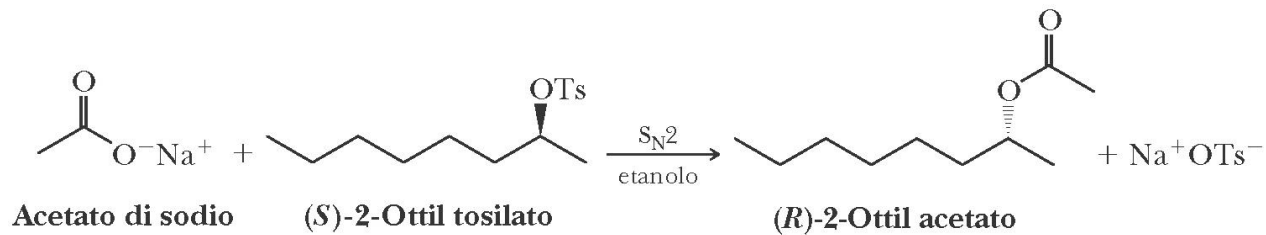


N.B.: esteri sono i prodotti della reazione tra un alcol e un acido carbossilico o, come in questo caso, un acido solfonico. Suffisso per esteri **-ato**

Attivazione gruppo OH e sua sostituzione

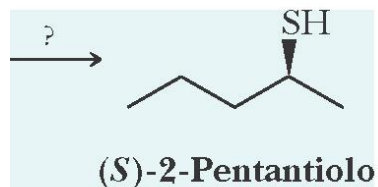
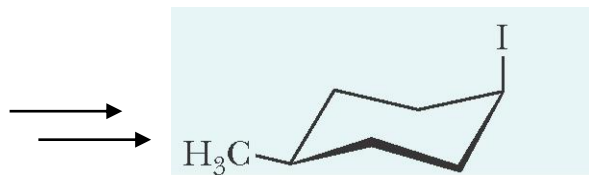


Preparazione del tosilato

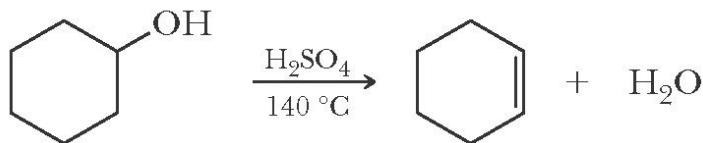
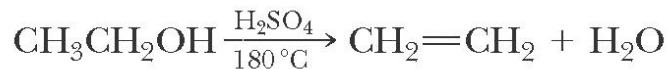


Reazione del tosilato, come RX, con Nu per attacco S_N2 stereoselettivo

Individuare una via di sintesi dei seguenti composti partendo da alcoli

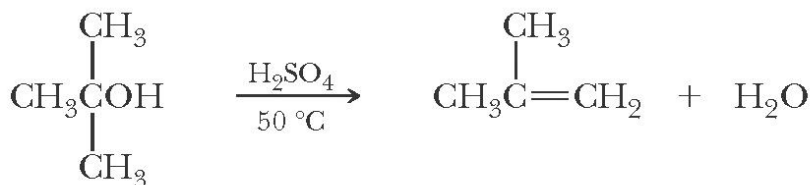


Disidratazione acido catalizzata degli alcoli ad alcheni



Cicloesanololo

Cicloesene



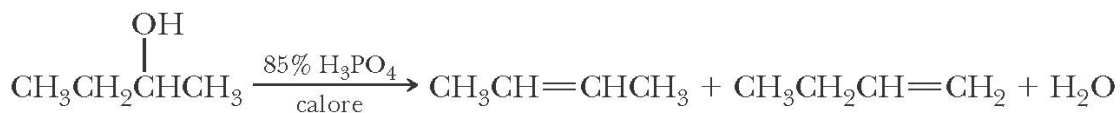
2-Metil-2-propanolo
(Alcol *terz*-butilico)

2-Metilpropene
(Isobutilene)

- Inverso della idratazione degli alcheni
- Catalizzata da acidi minerali forti H_2SO_4 o H_3PO_4 concentrati (anione no Nu per evitare sostituzione)
- Segue regola di Zaitsev
- Stesso meccanismo (ma inverso) della idratazione degli alcheni (**Principio di reversibilità microscopica**)
- Scaldare favorisce la disidratazione perché aumenta entropia da dx a sx
- Facilità di disidratazione

alcol 1° < alcol 2° < alcol 3°

Facilità di disidratazione degli alcoli



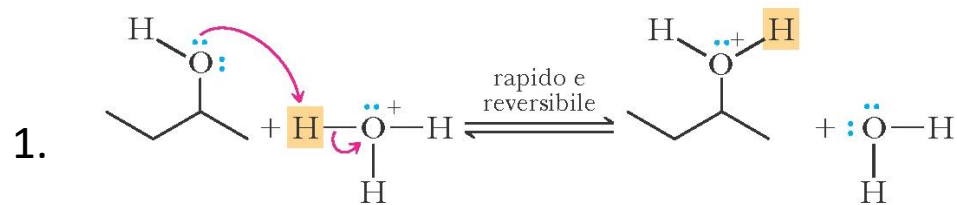
2-Butanolo
(racemo)

(*E e Z*)-2-Butene
(80%)

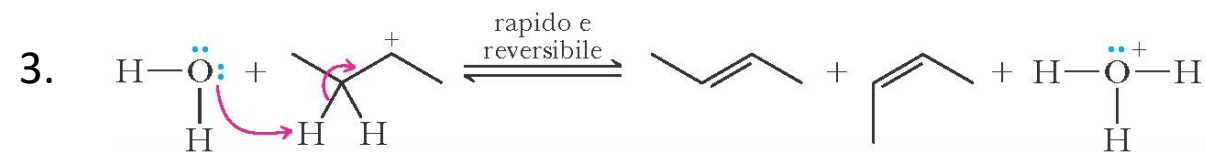
1-Butene
(20%)

Regioselettività secondo Zaitsev

Meccanismo E1 per alcoli 3° e 2°



Un carbocatione 2°
intermedio



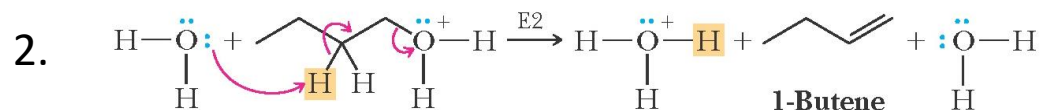
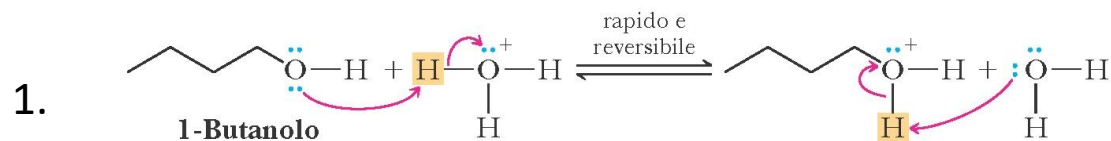
3,3-Dimetil-2-butanolo
(miscela racemica)

2,3-Dimetil-2-butene
(80%)

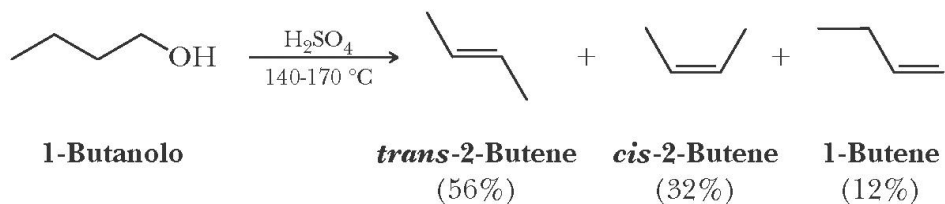
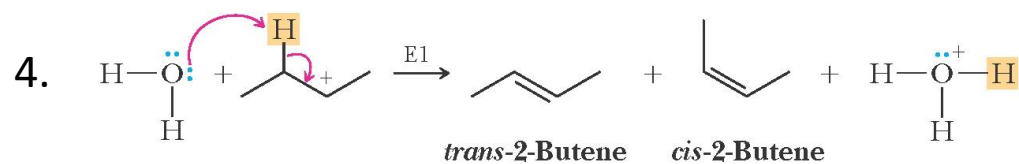
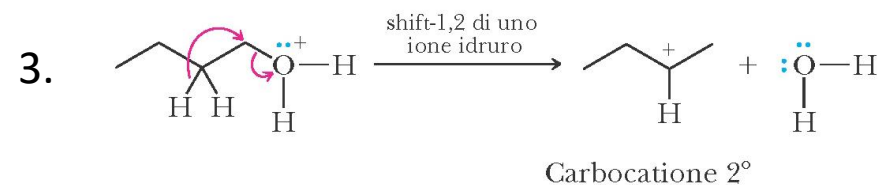
2,3-Dimetil-1-butene
(20%)

Disidratazione da alcol 2° con
trasposizione da C in β

Meccanismo E2 per alcoli 1°

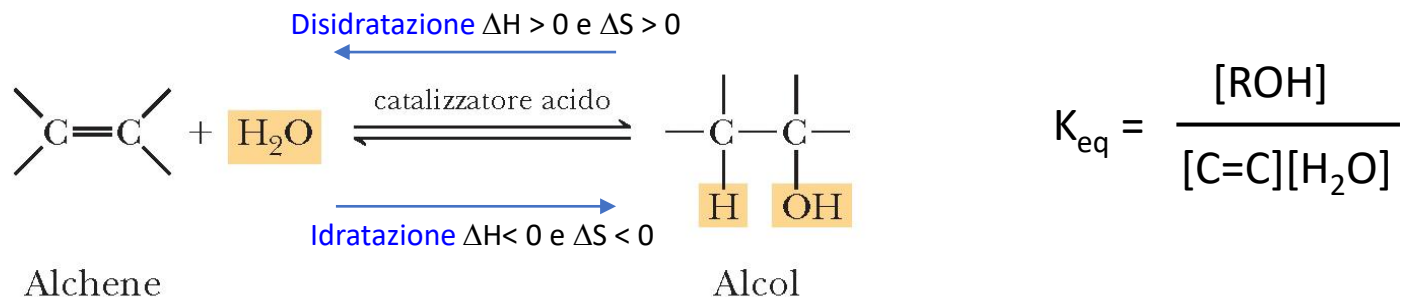


Parallelamente si può avere anche trasposizione con shift-1,2 di H⁺



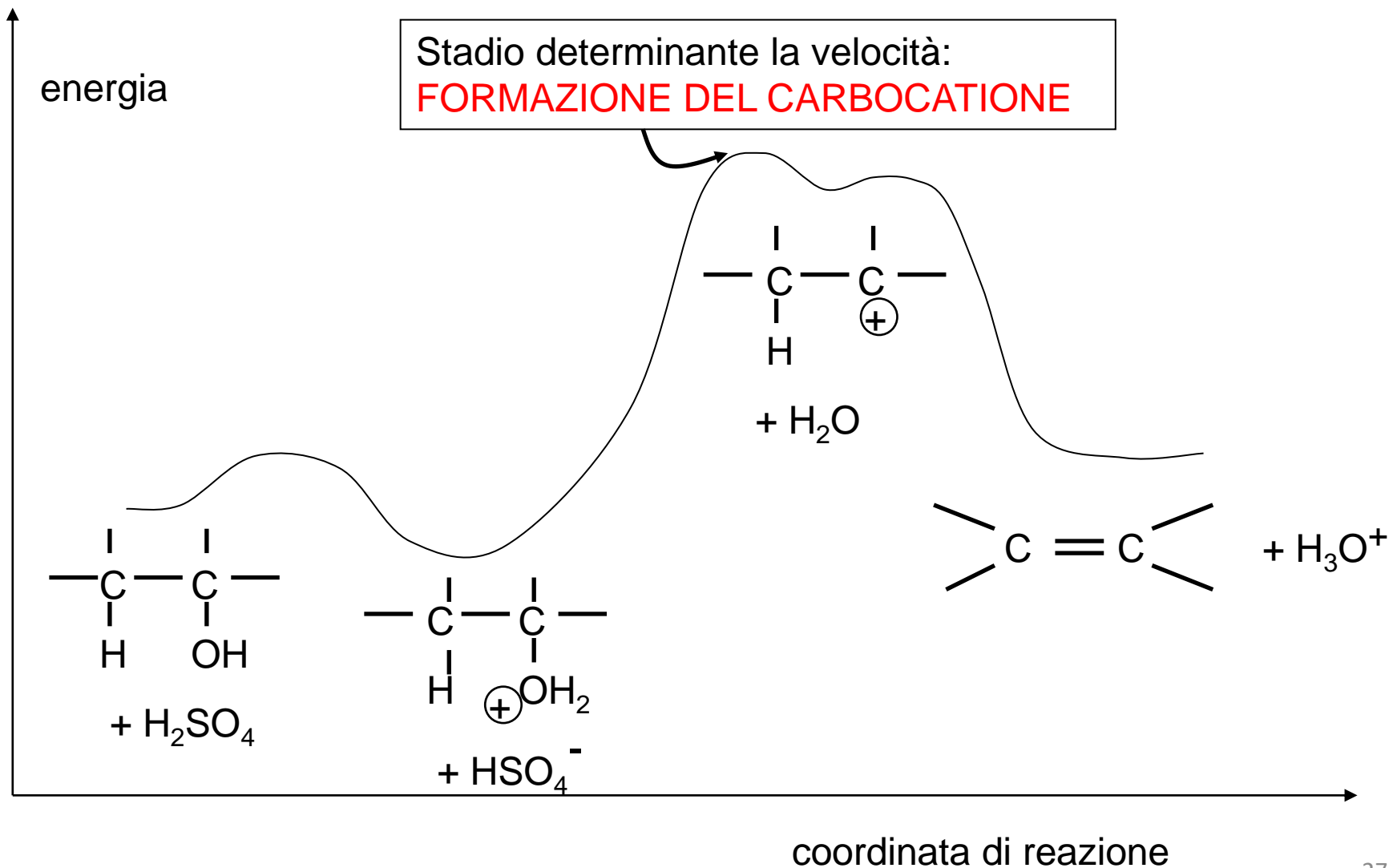
Reazione complessiva risultato di E1 e E2 insieme

Disidratazione degli alcoli e idratazione degli alcheni: reazioni inverse

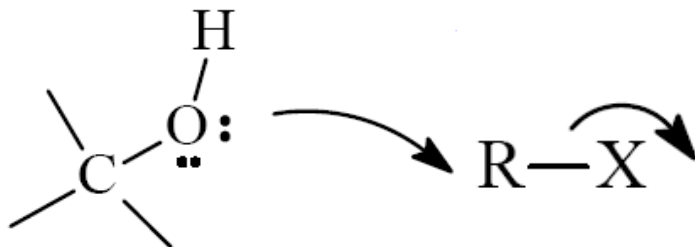


- Da alchene ad alcol è idratazione, da alcol ad alchene disidratazione
- Stesso meccanismo di reazione (**principio reversibilità microscopica**)
- Il **catalizzatore non influenza** la posizione dell'equilibrio
- Per «direzionare» l'equilibrio dove desiderato si sfrutta «**principio equilibrio mobile**» di Le Châtelier Braun
- Usare acidi diluiti per formare l'alcol (ad alta [H₂O] scompare alchene e si forma alcol)
- Usare acidi concentrato o rimuovere acqua per distillazione o con disidratante per formare l'alchene (diminuendo [H₂O] deve crescere altra specie al denominatore per mantenere costante la K_{eq}).
- Inoltre nella disidratazione il $\Delta H > 0$ e $\Delta S > 0$, quindi l'aumento di temperatura rende più favorevole la disidratazione (diminuisce il ΔG)

DIAGRAMMA ENERGETICO E1



ALCOL COME NUCLEOFILO



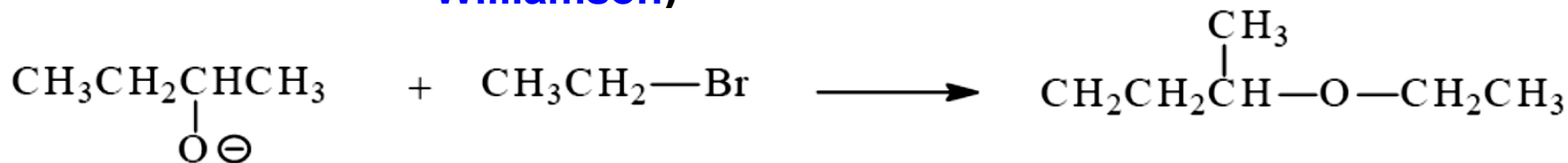
- ROH è un nucleofilo debole; RO⁻ è un nucleofilo forte
- Si rompe un legame O-H e si forma un legame O-C

ELETTROFILI

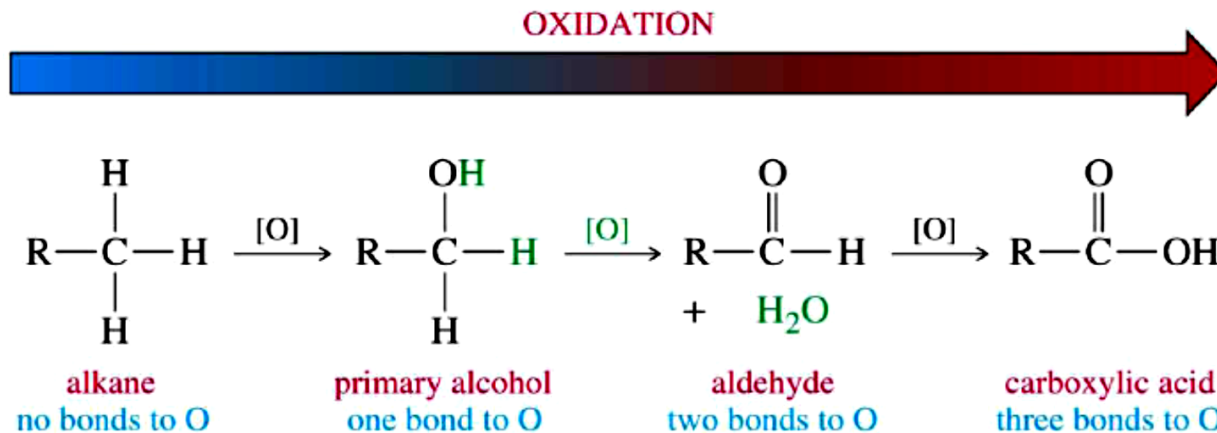
- Alchilanti: RX, ROTs, ROH + H⁺, alcheni + H⁺ → eteri
- Idrossialchilanti: aldeidi, chetoni
- Acilanti: RCOCl, RCOOH + H⁺, TsCl

IONI ALCOSSIDO

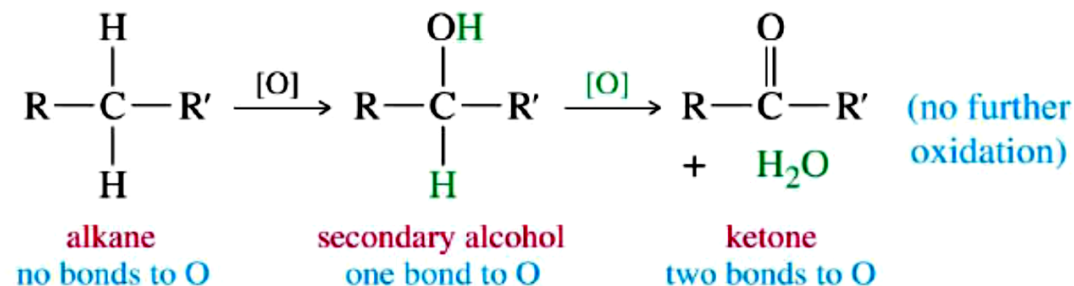
- ROH + Na (o NaH) → RO⁻Na⁺ alcossido di sodio
- RO⁻ + alogenoalcano primario → etere (**sintesi di Williamson**)



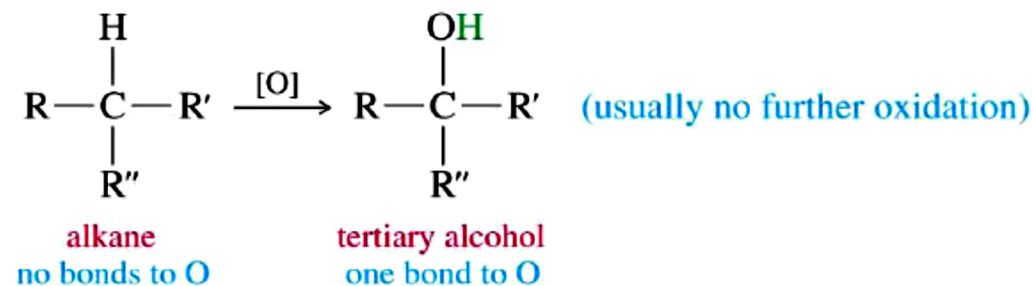
C primario



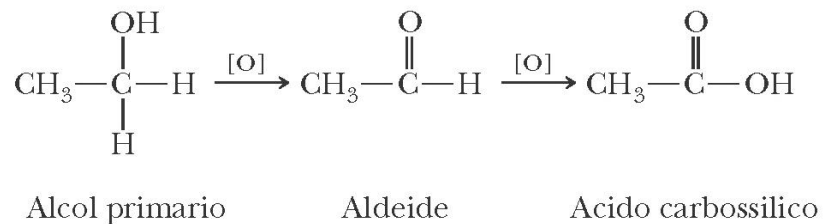
C secondario



C terziario

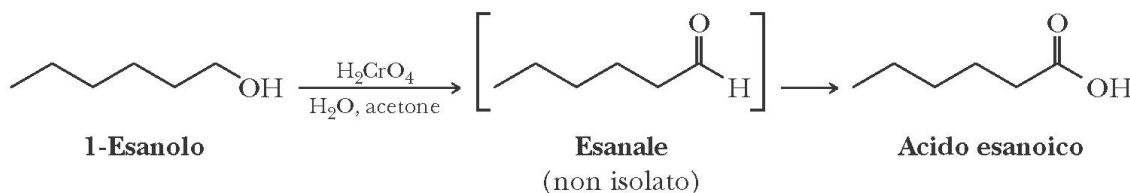


Ossidazione degli alcoli a composti carbonilici



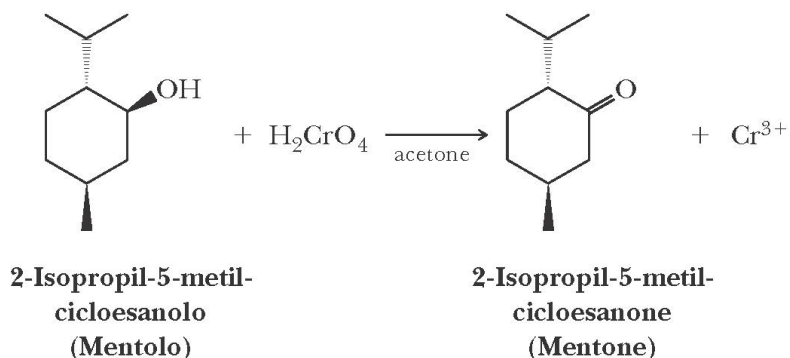
Ossidante acido cromico (H_2CrO_4) o reattivo di Jones: si ottiene da $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e H_2SO_4 in H_2O
Se la reazione avviene, vira da arancione Cr (VI) al verde del Cr (III)

Da alcol 1°

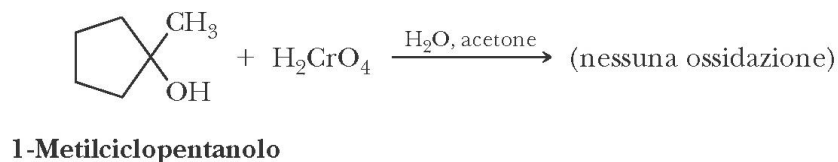


Attenzione!
Impossibile fermarsi ad aldeide. L'acqua presente idrata l'aldeide che si ossida ad acido carbossilico

Da alcol 2°



alcol 3° non reagiscono

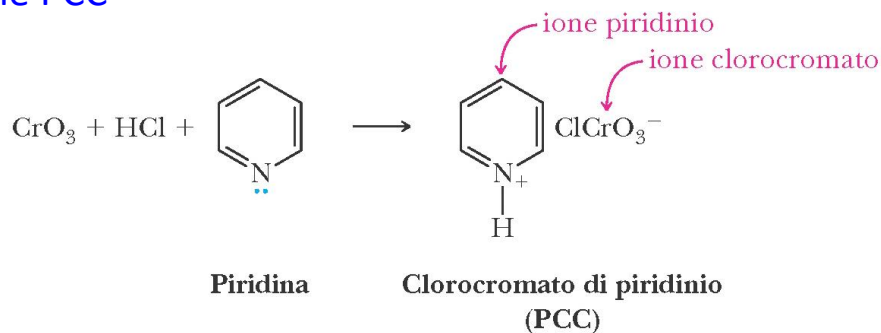


Ossidante con PCC (piridinio clorocromato in solventi non acquosi)

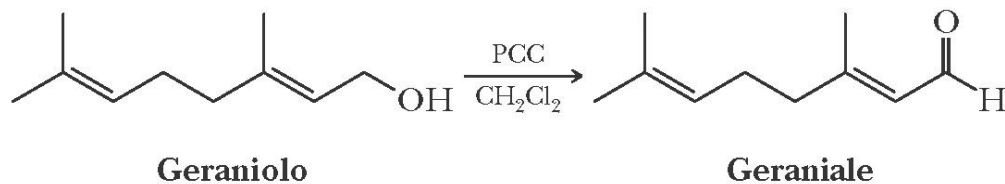
Escludendo l'acqua, la reazione si può fermare ad aldeide.

Per rendere solubile il sale ossidante in solvente organico, si usa un catione organico (piridinio) e clorocromato che è un più solubile del cromato

Preparazione PCC



Ossidazione alcol primari ad aldeidi (selettiva: ci si ferma ad aldeide)

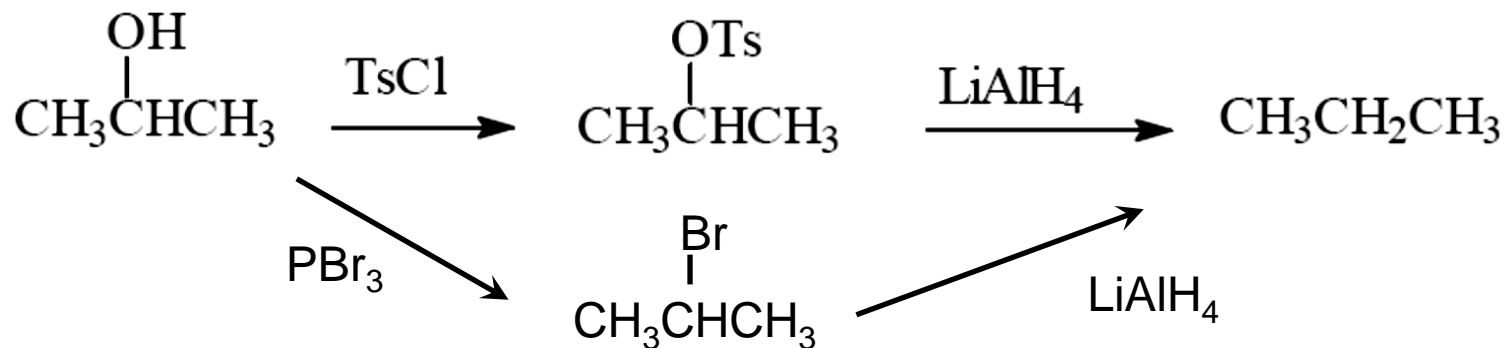
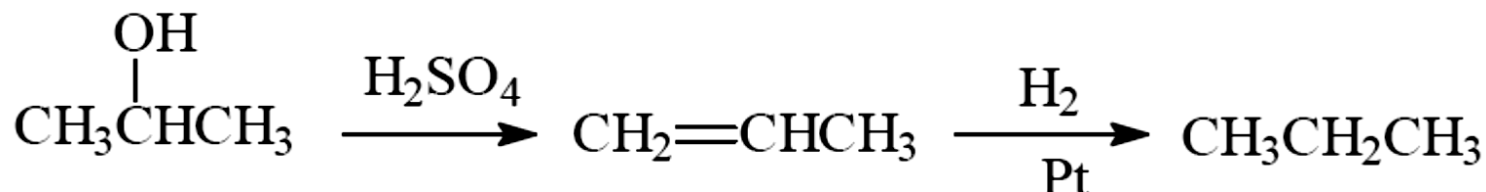


Eseguendo la reazione in diclorometano, l'aldeide non si idrata e non si ossida a acido carbossilico con PCC

Il PCC ossida anche gli alcoli 2° a chetone, ma per questa reazione si usa di solito il semplice reattivo di Jones

Riduzione degli alcoli

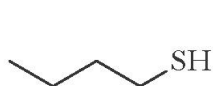
- Disidratazione con H_2SO_4 conc., poi addizione di H_2
- Trasformazione in tosilato, poi riduzione con LiAlH_4
- Trasformazione in alogenuro poi riduzione con LiAlH_4



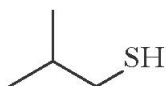
TIOLI

Mercaptano è il nome comune di qualsiasi composto che contenga il gruppo sulfidrilico –SH. (Mercapto = catturatore di Hg^{2+} per la grande affinità con questo metallo).

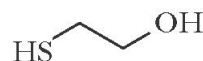
Per IUPAC, suffisso *-tiolo* se gruppo a maggiore priorità, altrimenti come sostituyente si chiama *mercapto*



1-Butantiolo
(Butil mercaptano)

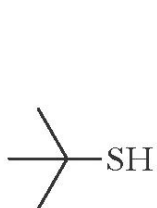


2-Metil-1-propantiolo
(Isobutil mercaptano)

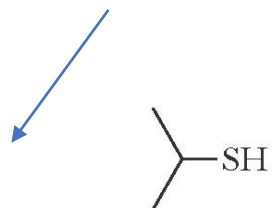


2-Solfaniletanolo
(β -Mercaptoetanolo)

Caratterizzati tutti da cattivo odore (uova marce). Spesso addizionati al gas naturale (per abitazioni) al fine di segnalarne eventuali fughe. Scarsa o trascurabile capacità di formare legami di H (bassi P_{eb})



2-Metil-2-propantiolo
(*terz*-Butil mercaptano)



2-Propantiolo
(Isopropil mercaptano)

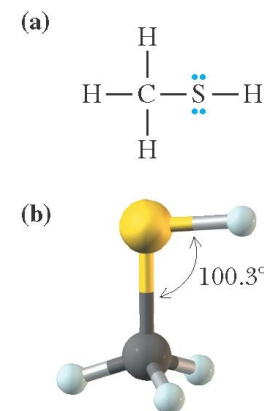


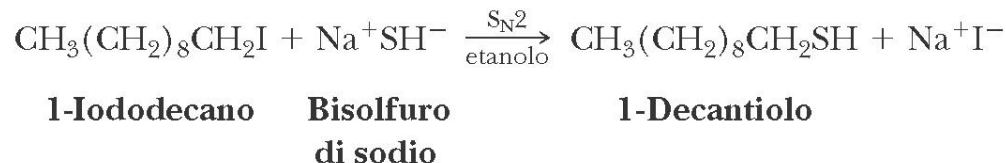
FIGURA 10.4 Metantiolo, CH_3SH . (a) Struttura di Lewis e (b) modello a sfere e bastoncini.

Tabella 10.3 Punti di ebollizione di tioli e alcoli con lo stesso numero di atomi di carbonio

Tiolo	p.e. ($^{\circ}\text{C}$)	Alcol	p.e. ($^{\circ}\text{C}$)
Metantiolo	6	Metanolo	65
Etantiolo	35	Etanolo	78
1-Butantiolo	98	1-Butanolo	117

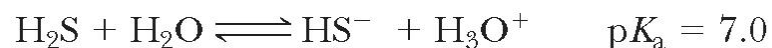
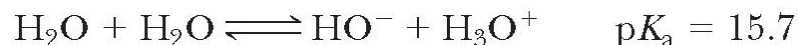
Molto importanti nelle biomolecole: OTTIMI Nucleofili e Ottimi Gruppi Uscenti

Per reazione del solfidrato di sodio (H_2S gorgogliato in NaOH acquoso) con R-X



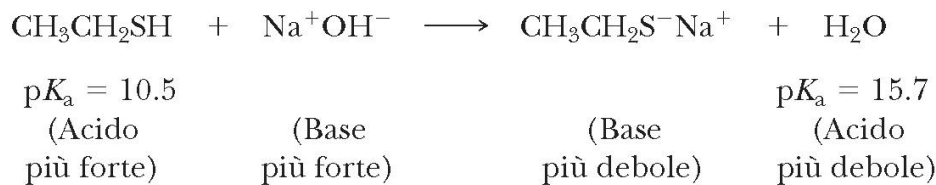
Acidità dei tioli

H_2S e RSH sono molto più acidi degli analoghi ossigenati H_2O e ROH



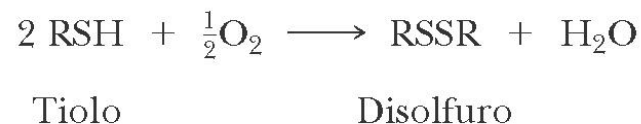
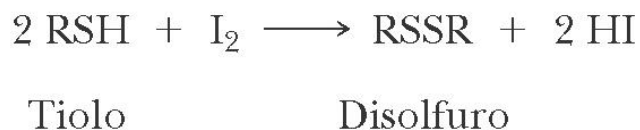
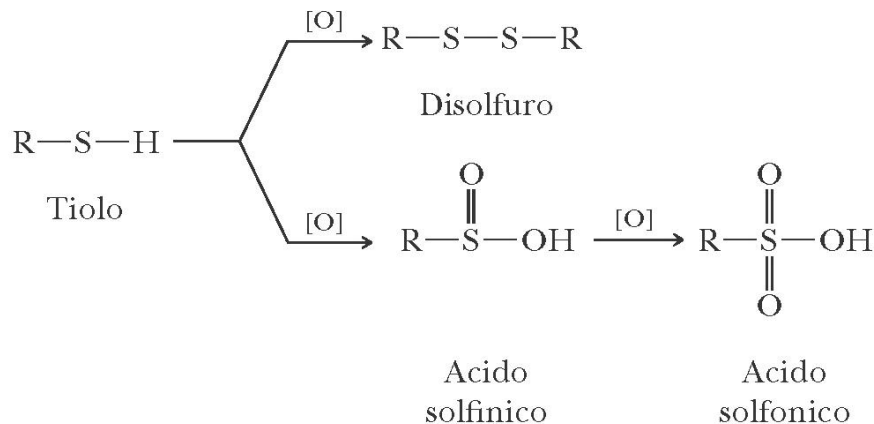
La maggior acidità dei composti solforati (HS^- e RS^-) rispetto agli ossigenati è dovuta alla miglior capacità di S^- di stabilizzare la carica negativa (essendo del 3° periodo) delocalizzandola su una superficie più ampia.

I tioli si possono quindi deprotonare quantitativamente con NaOH , per dare i *tiolati*



Ossidazione dei tioli

H₂S e RSH sono molto più acidi degli analoghi ossigenati H₂O e ROH



Anche con O₂ aria. Devono essere protetti

Alchilazione dei Tiolati : **tiolati** sono migliori nucleofili e basi più deboli degli alcossidi. Su RX 1° e 2° è fortemente favorita S_N2

