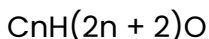


ALCOLI, DIOLI È TIOLI



Gli **alcoli** sono una categoria di composti organici derivati dagli idrocarburi attraverso la sostituzione di uno dei loro atomi di idrogeno con un gruppo idrossido, rappresentato come -OH. La loro formula generale è :



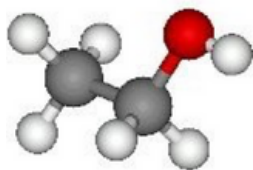
I **dioli** sono una sottocategoria di alcoli in cui sono presenti due gruppi idrossido (-OH) all'interno della molecola.

I **tioli**, invece, sono caratterizzati dalla presenza del **gruppo solfidrilico** (-SH). Questi composti mostrano alcune somiglianze con gli alcoli e verranno quindi trattati insieme in alcune circostanze.

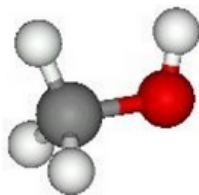
I **fenoli** costituiscono un'altra categoria di composti, in cui il gruppo idrossido è legato a un anello aromatico (Ar-OH). A causa delle notevoli differenze rispetto agli alcoli, meritano un'analisi separata.

CARATTERISTICHE FISICHE

Le caratteristiche fisiche degli alcoli variano in base alle loro dimensioni e strutture. In generale, gli alcoli più leggeri sono liquidi a **temperatura ambiente, incolore** e emettono **odori** caratteristici. La loro miscibilità con l'acqua può essere approssimativamente stimata in base alla formula molecolare. Di solito, gli alcoli (così come i dioli e gli etere) sono miscibili con l'acqua se hanno fino a 4 atomi di carbonio per ogni atomo di ossigeno nella loro struttura. Questa caratteristica è dovuta alla formazione di legami a idrogeno tra l'idrogeno del gruppo -OH dell'alcol e gli atomi di ossigeno nelle molecole d'acqua circostanti.



Etanolo



Metanolo

Gli alcoli seguono una convenzione di nomenclatura con la desinenza "**-olo**," e alcuni esempi includono il metanolo e l'etanolo.

Dal punto di vista della struttura chimica, gli alcoli sono classificati come **primari**, **secondari** o **terziari** in base al numero di gruppi alchilici legati all'atomo di carbonio che porta il gruppo -OH. Questa classificazione ha un impatto significativo sulla reattività chimica degli alcoli, determinando il loro comportamento in diverse reazioni.

Alcoli primari

Quando un atomo di carbonio è legato esclusivamente ad altri atomi di carbonio o a atomi di idrogeno, viene definito come **carbonio primario**. In modo simile, un alcol è classificato come primario se il gruppo ossidrile (-OH) è collegato a un carbonio primario. Alcuni esempi di alcoli primari includono:

- **Metanolo**: noto anche come alcol metilico.
- **Etanolo**: comunemente conosciuto come alcol etilico.
- **1-Propanolo**: chiamato anche alcol n-propilico.
- **1-Butanolo**: noto come alcol n-butilico.
- **2-Metil-1-propanolo**: denominato alcol isobutilico.

In ognuno di questi casi, il gruppo ossidrile è collegato

a un atomo di carbonio primario, che caratterizza questi alcoli come primari nella loro struttura chimica.

Alcoli secondari

Gli **alcoli secondari** si riferiscono a situazioni in cui un atomo di carbonio è legato a due atomi di carbonio diversi. In modo analogo, un alcol è classificato come secondario quando il gruppo ossidrilico (-OH) è legato a un carbonio di questa tipologia. Ecco alcuni esempi di alcoli secondari:

- **Isopropanolo**: conosciuto anche come alcol isopropilico, è un alcol secondario.
- **2-Butanolo**: chiamato anche alcol sec-butilico, rappresenta un altro esempio di alcol secondario.

In entrambi questi casi, il gruppo ossidrilico è legato a un atomo di carbonio che è condiviso tra due atomi di carbonio diversi, conferendo loro la classificazione di alcoli secondari.

Alcoli terziari

Gli **alcoli terziari** si riferiscono a situazioni in cui un atomo di carbonio è legato a tre atomi di carbonio diversi. Analogamente, un alcol è classificato come terziario quando il gruppo ossidrilico (-OH) è legato a un carbonio di questa tipologia. Ecco un esempio di alcol terziario:

- **Alcol ter-butilico** (2-metil-2-propanolo): rappresenta un esempio di alcol terziario, in quanto il gruppo ossidrilico è legato a un atomo di carbonio con tre legami con altri atomi di carbonio distinti.

Questa classificazione si basa sulla struttura chimica degli alcoli e ha un impatto significativo sulla loro reattività chimica.

Polialcoli o glicoli

Gli alcoli possono essere suddivisi in diverse categorie in base al numero di gruppi ossidrilici (-OH) presenti nella loro struttura. I **polialcoli**, noti anche come **glicoli**, rappresentano una di queste categorie e sono caratterizzati dalla presenza di più gruppi ossidrilici in una molecola. Ecco due esempi di polialcoli comuni:

- **Glicole etilenico** (1,2 etandiolo): Questo composto contiene due gruppi ossidrilici (-OH) legati a due atomi di carbonio distinti nella sua struttura molecolare.
- **Glicerina o glicerolo** (1,2,3 propantriolo): La glicerina è un esempio di polialcol che presenta tre gruppi ossidrilici (-OH), ognuno legato a un atomo di carbonio differente nella molecola.

Gli alcoli, in generale, sono **acidi molto deboli**. Questa debolezza acida è dovuta alla presenza del gruppo ossidrilico (-OH), che può dissociarsi in uno ione alcossido (RO⁻) e in un idrogenione (H⁺). Tuttavia, senza la presenza di gruppi elettron-attraenti o repulsori che possano influenzare l'acidità, i valori di K_a (costante di acidità) degli alcoli sono generalmente bassi, dell'ordine di 1×10^{-15} . Ad esempio, il trifluoroetanolo (CF₃-CH₂OH) è un acido leggermente più forte dell'etanolo poiché la presenza dei tre atomi di fluoro stabilizza l'anione trifluoroetanoato per effetto induttivo.

Alcuni alcoli, come il metanolo e l'etanolo, hanno una forza acida simile a quella dell'acqua. Gli alcoli con ca-

-tene laterali ingombranti sono generalmente meno acidi poiché l'ingombro stericamente ostacola la solvatazione degli ioni alcossido. Gli **alcossidi**, che sono basi più forti degli idrossidi, non possono essere ottenuti facendo reagire un alcol con un idrossido in quanto la reazione è spostata completamente verso i reagenti. Tuttavia, è possibile ottenere alcossidi facendo reagire gli alcoli direttamente con i metalli alcalini.

I **fenoli**, che sono un tipo di alcoli in cui il gruppo ossidrilico è legato a un anello aromatico (Ar-OH), sono acidi più forti degli alcoli. Questo è dovuto al fatto che l'anione fenato (o fenossido) è stabilizzato dalla risonanza di diverse strutture limite.

Per quanto riguarda la basicità degli alcoli, questa è associata alla capacità del gruppo ossidrilico (-OH) di accettare un protone da un acido per formare ioni alchilossonio (R-OH⁺). Questa protonazione rappresenta il primo passaggio in due importanti reazioni degli alcoli: la disidratazione per formare alcheni e la trasformazione in alogenuri alchilici.

NOMENCLATURA IUPAC

La **nomenclatura IUPAC** per gli alcoli segue alcune regole specifiche per designare in modo sistematico questi composti. Innanzitutto, si identifica la catena carboniosa più lunga che contiene il gruppo ossidrilico (-OH) e da questa catena si ottiene il nome radicale. La terminazione "**-olo**" viene aggiunta per indicare che si tratta di un alcol. Inoltre, la catena principale viene numerata in modo da assegnare al carbonio legato al gruppo -OH il numero più basso possibile.

Quando il gruppo -OH è considerato un gruppo sostituito anziché il gruppo principale, prende il nome di "**idrossi-**".

Esempio

- **Etanolo**: In questo caso, la catena principale è formata da due atomi di carbonio, e il gruppo -OH è legato al secondo carbonio, quindi il nome completo è etanolo.
- **1-propanolo**: La catena principale è formata da tre atomi di carbonio, e il gruppo -OH è legato al primo carbonio, quindi il nome completo è 1-propanolo.
- **5-metil-3-esanolo**: In questo esempio, abbiamo una catena principale di sei atomi di carbonio, con il gruppo -OH legato al terzo carbonio e un gruppo metile (CH₃) legato al quinto carbonio.

La nomenclatura per i dioli segue una logica simile. Si identifica la catena principale più lunga che contiene entrambi i gruppi ossidrilici (-OH), e si utilizza la desinenza "**-diolo**" per indicare che si tratta di un diolo. La numerazione della catena principale è fatta in modo da assegnare ai carboni legati ai gruppi -OH i numeri più bassi possibili.

Esempio

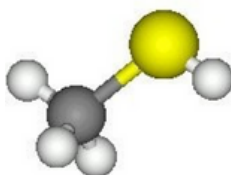
- **1,2-etandiolo (Glicole etilenico)**: Questo composto ha due gruppi -OH legati ai carboni 1 e 2 della catena principale.
- **1,2-propandiolo (Glicole propilenico)**: In questo caso, i gruppi -OH sono legati ai carboni 1 e 2 della catena principale, ma la catena è più lunga, indicando un gruppo propilenico.

La nomenclatura dei tioli, che sono composti contenenti il gruppo solfidrilico (-SH), segue una logica simile. Si identifica la catena principale più lunga che contiene il gruppo -SH, e si utilizza la desinenza "**-tiolo**" per indicare che si tratta di un tiolo. La numerazione

della catena principale è fatta in modo da assegnare al carbonio legato al gruppo -SH il numero più basso possibile.

Esempio:

- **3-metil-1-butantiolo:** Questo composto ha una catena principale di quattro atomi di carbonio, con il gruppo -SH legato al terzo carbonio e un gruppo metile (CH₃) legato al primo carbonio.
- **2-mercaptoetanol:** La catena principale contiene due atomi di carbonio, con il gruppo -SH legato al secondo carbonio.
- **Metantiolo:** In questo caso, abbiamo un alcano di due atomi di carbonio con il gruppo -SH legato al primo carbonio.



Metantiolo

PREPARAZIONE DEGLI ALCOLI

La preparazione degli alcoli può avvenire attraverso diverse reazioni e metodi sintetici. Ecco alcuni dei principali metodi utilizzati:

1. **Addizione di carbanioni ad aldeidi o chetoni:** Questo metodo coinvolge l'uso di carbanioni, come il carbanione di Grignard, che reagiscono con aldeidi o chetoni per formare alcoli. Ad esempio, il metanolo può essere preparato attraverso l'addizione di metil-magnesio bromuro (CH₃MgBr) a formaldeide (CH₂O).

2. **Reazione di epossidi con reattivi di Grignard:** Gli epossidi sono cicli a tre atomi di carbonio contenenti un ossigeno. Possono essere aperti da reattivi di Grignard per formare alcoli. Ad esempio, l'apertura dell'ossido di etilene con etil-magnesio bromuro può dare etanolo.

3. **Addizione di reattivi di Grignard a cloruri aciclici ed esteri:** Questo metodo prevede l'addizione di reattivi di Grignard, come alchil-magnesio bromuri, a cloruri alchilici o esteri per formare alcoli. Ad esempio, l'addizione di metilmagnesio bromuro a cloruro di metile (CH_3Cl) produce metanolo.

4. **Riduzione di aldeidi o chetoni:** Aldeidi e chetoni possono essere ridotti utilizzando agenti riducenti come il boroidruro di sodio (NaBH_4) o il boroidruro di litio-alluminio (LiAlH_4) per formare gli alcoli corrispondenti. Ad esempio, la riduzione dell'acetone produce isopropanolo.

5. **Reazione di Cannizzaro delle aldeidi:** Questa reazione coinvolge la base forte idrossido di sodio (NaOH) che agisce su aldeidi per produrre un alcol e un acido carbossilico. Ad esempio, la reazione dell'aldeide benzaldeide può formare il benzile alcol.

6. **Idratazione di alcheni:** Gli alcheni possono essere idratati utilizzando acidi diluiti, come l'acido solforico diluito (H_2SO_4), per aggiungere una molecola di acqua all'alcene e formare un alcol. Ad esempio, l'idratazione dell'etilene può produrre etanolo.

7. **Ossimercuriazione-demercuriazione di alcheni:** Questo metodo prevede l'uso di reagenti contenenti mercurio per aggiungere un gruppo ossidrilico all'alcene, seguito dalla demercuriazione per ottenere l'alcol. Questo metodo è noto come reazione di oxymercuration-demercuration.

8. **Riduzione di acidi carbossilici ed esteri:** Gli acidi carbossilici possono essere ridotti a alcoli utilizzando agenti riducenti come il boridruro di sodio. Gli esteri possono essere ridotti a alcoli con la stessa procedura. Ad esempio, l'acido acetico può essere ridotto a etanolo.

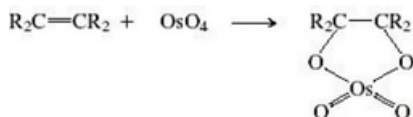
9. **Idroborazione-ossidazione di alcheni:** Questo metodo coinvolge l'idroborazione dell'alcene con borano (BH_3) seguita dall'ossidazione con perossido di idrogeno (H_2O_2) per formare l'alcol corrispondente.

Ogni metodo ha le sue applicazioni specifiche e può essere scelto in base alla reazione e ai composti disponibili per la sintesi dell'alcol desiderato.

PREPARAZIONE DEI DIOLI

La preparazione dei dioli presenta somiglianze con quella degli alcoli. I dioli possono essere ottenuti da composti contenenti due gruppi carbonili, utilizzando agenti riducenti simili a quelli utilizzati per la sintesi degli alcoli. I **dioli vicinali**, in particolare, sono una classe di dioli in cui i due gruppi idrossili sono legati ad atomi di carbonio adiacenti. Tra i dioli vicinali più importanti troviamo l'1,2-etandiolo (noto come glicole etilenico) e l'1,2-propandiolo (glicole propilenico), i quali possono essere comunemente chiamati "glicoli" in base alle raccomandazioni dell'IUPAC.

In laboratorio, i dioli vicinali sono spesso sintetizzati a partire dagli alcheni, utilizzando il tetraossido di osmio (OsO_4) come reagente chiave. Questo tetraossido di osmio reagisce rapidamente con gli alcheni, formando un composto ciclico noto come **osmato ciclico**.



L'osmato ciclico è relativamente stabile ma può essere facilmente scisso in presenza di un agente ossidante, come l'idroperossido di terz-butile (TBHP). Questa reazione permette di rigenerare l'**ossido di osmio**, il quale agisce come catalizzatore in questa sintesi. È importante notare che questa reazione è una **sin-idrossilazione**, il che significa che entrambi gli ossidrili si legano all'alchene sullo stesso lato del doppio legame.

Un altro metodo per ottenere dioli vicinali da alcheni è rappresentato dall'**apertura acido-catalizzata di epossidi**. Tuttavia, questa reazione verrà trattata in dettaglio in un capitolo successivo dedicato agli epossidi.

PREPARAZIONE E PROPRIETÀ DEI TIOLI

I **tioli** sono composti analoghi agli alcoli ma contenenti zolfo al posto dell'ossigeno nella loro struttura. Sono rappresentati dalla formula generale **R-SH**, dove R rappresenta un gruppo alchilico o arilico. Questi composti sono noti per il loro caratteristico odore, soprattutto i tioli a basso peso molecolare.

La preparazione dei tioli avviene attraverso diverse reazioni. Una delle vie comuni è la **sostituzione nucleofila su alogenuri alchilici**, utilizzando la tiourea come fonte di zolfo. La tiourea contiene un nucleofilo di zolfo che può sostituire l'atomo di cloro in un alogenuro alchilico mediante una reazione SN2. In presenza di basi, il catione isotiouronio risultante viene idrolizzato, produ-

-cendo il tiolo e l'urea come prodotti.

Un altro metodo prevede l'uso di **idrosolfuro di sodio** e **alogenuri alchilici**. Aggiungendo idrogenosolfuro a un alogenuro alchilico in etanolo, si verifica una sostituzione nucleofila, formando il tiolo. È importante utilizzare una quantità eccessiva di idrosolfuro poiché il tioetere, un altro possibile prodotto, potrebbe essere formato dalla reazione del tiolo con l'alogenuro.

I tioli possono anche essere utilizzati come **gruppi protettivi per aldeidi e chetoni** o per rendere nucleofili i carboni carbonilici in molecole organiche.

Dal punto di vista chimico, i tioli sono acidi deboli ma più forti degli alcoli. Questo li rende suscettibili di essere convertiti dalla loro forma protonata ($R-SH$) all'anione alcantiolato (RS^-) in presenza di una base forte come l'idrossido (OH^-). La maggiore acidità dei tioli rispetto agli alcoli è evidenziata dai loro valori di pK_a , che sono dell'ordine di 10, mentre per gli alcoli sono nell'ordine di 15.

Un'altra differenza importante tra tioli e alcoli riguarda la loro **reattività all'ossidazione**. Mentre gli alcoli possono essere ossidati a composti con un gruppo carbonilico ($C=O$), l'ossidazione dei tioli porta a composti con il gruppo $C=S$ e coinvolge solo il solfuro e non il carbonio. Questi composti vengono ulteriormente ossidati a vari acidi solfenici, solfinici e solfonici, a seconda del numero di atomi di ossigeno legati allo zolfo. Gli acidi solfonici, in particolare, sono importanti e vengono spesso sintetizzati per solfonazione, rendendo i solfonati risultanti potenti agenti alchilanti.

REAZIONI DEGLI ALCOLI

Le reazioni degli alcoli sono molto varie e possono portare a una serie di prodotti diversi in base alle condizioni reagenti utilizzate. Ecco alcune delle reazioni più comuni degli alcoli:

1. **Conversione degli alcoli in alogenuri alchilici:** Gli alcoli possono essere trasformati in alogenuri alchilici tramite una reazione con acidi alogenidrici, come l'acido cloridrico (HCl) o l'acido bromidrico (HBr). La reazione più comune avviene attraverso una sostituzione nucleofila in cui il gruppo -OH dell'alcol viene sostituito con un atomo di alogeno (Cl, Br, I). Ad esempio, l'etanolo può essere convertito in cloroetano tramite questa reazione.

2. **Conversione degli alcoli in alcheni:** Gli alcoli possono essere deidratati per formare alcheni tramite eliminazione di acqua. Questa reazione richiede spesso un acido forte, come l'acido solforico (H₂SO₄), come catalizzatore. Ad esempio, l'etanolo può essere deidratato per formare etilene, un alchene.

3. **Ossidazione degli alcoli primari:** Gli alcoli primari possono essere ossidati in aldeidi o acidi carbossilici a seconda delle condizioni reagenti. L'ossidazione più blanda può produrre un'aldeide, mentre l'ossidazione più forte genera un acido carbossilico. Ad esempio, l'etanolo può essere ossidato a acetaldeide o acido acetico.

4. **Ossidazione degli alcoli secondari e chetoni:** Gli alcoli secondari possono essere ossidati in chetoni mediante ossidanti appropriati, come il reattivo di Jones (acido cromico) o il reattivo di PCC (piridinio clorocromato). Questi reagenti consentono di fermare l'ossidazione al livello del chetone senza ulteriori ossidazioni a acidi carbossilici.

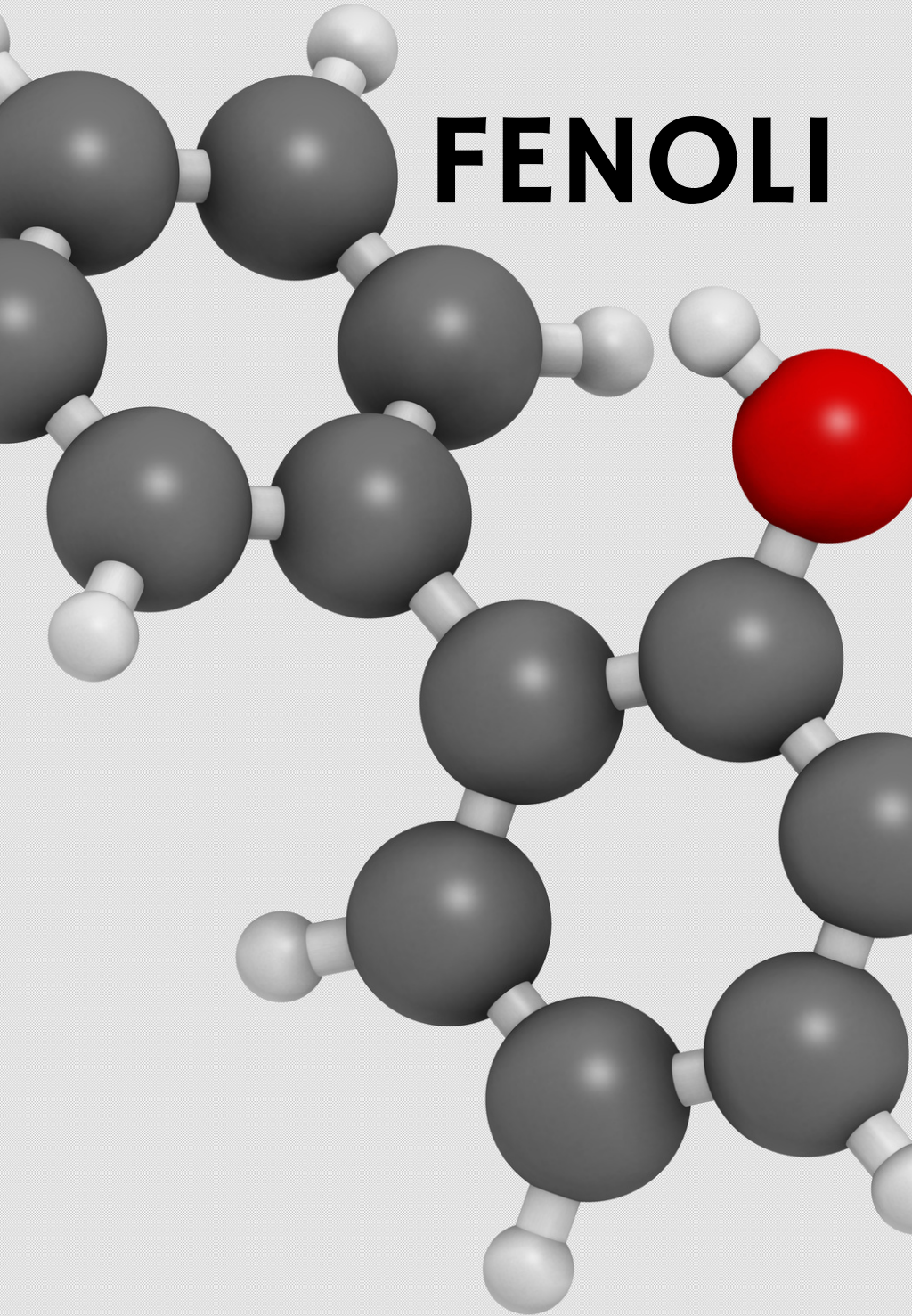
5. **Condensazione di alcoli in eteri:** Gli alcoli possono subire una reazione di condensazione per formare eteri. Questa reazione richiede un agente disidratante, come l'acido solforico, e coinvolge la rimozione di una molecola di acqua dall'alcol. Ad esempio, l'etanolo può essere condensato per formare dietilere.

6. **Esterificazione di Fischer:** Gli alcoli possono reagire con acidi carbossilici per formare esteri. Questa reazione è nota come esterificazione di Fischer e richiede spesso l'uso di un agente disidratante, come il cloruro di tionile (SOCl_2) o il cloruro di tionile e pirolusite (PbO_2). Ad esempio, l'etanolo può essere esterificato con acido acetico per formare acetato di etile.

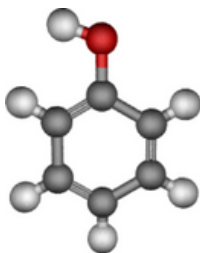
7. **Sintesi di semiacetali e semichetali:** Gli alcoli possono reagire con aldeidi o chetoni per formare semiacetali o semichetali, rispettivamente. Queste reazioni comportano la formazione di un legame tra l'atomo di ossigeno dell'alcol e un carbonio dell'aldeide o del chetone. Ad esempio, l'etanolo può reagire con l'acetaldeide per formare un semiacetale.

8. **Scissione ossidativa di dioli vicinali:** I dioli vicinali (con gruppi idrossili adiacenti) possono subire una scissione ossidativa per produrre due aldeidi o due chetoni. Questa reazione è spesso catalizzata da reagenti come il permanganato di potassio (KMnO_4) o il cromato di potassio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).

FENOLI



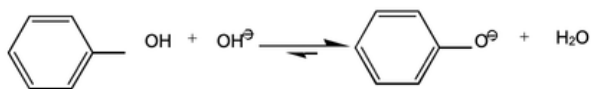
I **fenoli** sono una classe di composti organici in cui un gruppo ossidrilico (-OH) è legato a un radicale aromatico. Il fenolo più semplice è rappresentato dal seguente composto:



Fenolo: C_6H_5-OH oppure OH

Una caratteristica distintiva dei fenoli è la loro **maggiore acidità** rispetto agli alcoli alifatici (alcoli che non contengono anelli aromatici), con un intervallo di pKa solitamente compreso tra 16 e 20. Questa maggiore acidità è dovuta al fatto che l'anione coniugato del fenolo, noto come fenato o fenossido, è stabilizzato per risonanza nell'anello aromatico. Tuttavia, i fenoli sono meno acidi degli acidi carbossilici, che hanno solitamente un pKa intorno a 5.

Questa differenza di acidità permette di separare i fenoli dagli alcoli e dagli acidi carbossilici. Ad esempio, mescolando un alcol e un fenolo in una soluzione d'etere con una base forte diluita, come l'idrossido di sodio, il fenolo, essendo l'acido più forte, verrà convertito nel suo sale di sodio (fenato). Poiché il fenato è solubile in acqua, può essere estratto in fase acquosa e separato dalla fase organica, in cui rimane l'alcol che di solito non è solubile in soluzioni acquose alcaline.

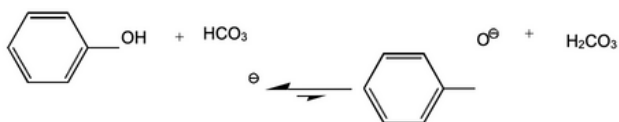


Fenolo + Idrossido → Fenato + Acqua

Queste reazioni sono possibili poiché il fenato (base più debole) reagisce con una base più forte (l'idrossido) per formare fenolo e acqua.

Inoltre, i fenoli sono spesso sottoposti a **reazioni di sostituzione nucleofila in ambiente basico**, poiché il fenato è un nucleofilo migliore in queste condizioni.

D'altra parte, quando si mescolano un acido carbossilico (più forte) e un fenolo in una soluzione d'etere con bicarbonato di sodio diluito, il fenolo (più debole) non riesce a spostare l'acido più forte (l'acido carbonico) dai suoi sali. Tuttavia, l'acido carbossilico (più forte dell'acido carbonico) può spostare i sali dell'acido carbonico e si converte nell'anione carbossilato. I sali degli acidi carbossilici sono solubili in acqua e possono essere separati in soluzione acquosa, mentre il fenolo rimane nella soluzione d'etere.

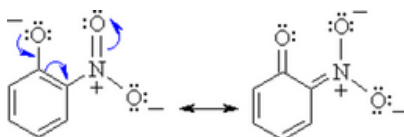


Fenolo + Bicarbonato → Fenato + Acido Carbonico

Questi processi di separazione sono possibili perché l'acido carbossilico (più forte) riesce a spostare i sali dell'acido carbonico, mentre il fenolo (più debole) non può farlo.

Va notato che i sostituenti, specialmente quelli in posizione orto e para rispetto al gruppo -OH in un fenolo, possono influenzare significativamente l'acidità del composto a causa degli effetti induttivi o mesomerici. I gruppi elettron-attraenti aumentano l'acidità, mentre i gruppi elettron-donatori la diminuiscono.

Ad esempio, nell'immagine seguente, puoi vedere l'effetto di stabilizzazione per risonanza del gruppo nitro (NO₂) nell'o-nitrofenolo, che aumenta notevolmente l'acidità del fenolo:



In sintesi, i fenoli sono composti aromatici con un gruppo -OH legato all'anello, sono più acidi degli alcoli alifatici ma meno acidi degli acidi carbossilici, e la loro acidità può essere influenzata dai sostituenti presenti nell'anello aromatico.

NOMENCLATURA DEI FENOLI

La nomenclatura IUPAC dei fenoli è basata sulla posizione del gruppo idrossido (-OH) rispetto all'anello aromatico. Ecco le regole generali:

1. **Nomenclatura del fenolo semplice:** Se il fenolo ha un solo gruppo -OH legato all'anello aromatico, viene chiamato semplicemente con il nome del benzene sostituendo la parola "benzene" con "fenolo."

2. **Nomenclatura dei fenoli sostituiti:** Quando ci sono sostituenti sull'anello aromatico, è necessario numerare la posizione del gruppo idrossido (-OH) in modo che ab-

-bia la posizione più bassa possibile. I sostituenti vengono elencati in ordine alfabetico e precedono la parola "fenolo."

Esempio

- **2-metilfenolo**: In questo caso, il gruppo -OH si trova nella posizione 2 dell'anello, e c'è un gruppo metile (-CH₃) come sostituito.

3. **Utilizzo dei prefissi orto, meta, e para**: In alcuni casi, è possibile utilizzare i prefissi orto (o), meta (m), e para (p) per indicare la posizione del gruppo -OH rispetto agli eventuali sostituenti. Questi prefissi vengono posizionati prima del nome del sostituito.

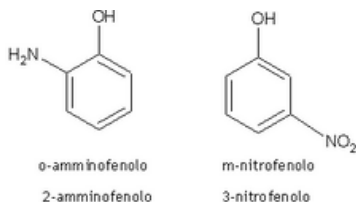
Esempio:

- **3,4-dimetossifenolo**: In questo esempio, il gruppo -OH si trova nelle posizioni 3 e 4 dell'anello, e ci sono due gruppi metossi (-OCH₃) come sostituiti.

4. **Sostituenti speciali**: Alcuni gruppi funzionali presenti come sostituenti negli anelli aromatici hanno nomi specifici:

- Se il gruppo -OH è legato a un anello benzenico con un gruppo metile come sostituito, il composto può essere chiamato "catecolo."

- Se il gruppo -OH è legato a un anello benzenico con un gruppo etile come sostituito, il composto può essere chiamato "resorcina."



PREPARAZIONE DEI FENOLI

La **preparazione dei fenoli** può avvenire attraverso diverse vie sintetiche. Tra le principali vi sono:

1. **Sostituzione Nucleofila via Benzino (Eliminazione-Addizione)**: Questa è una delle vie più comuni per la preparazione dei fenoli. Coinvolge l'utilizzo di una classe di composti noti come diazonio o sali di diazonio. Ecco i passaggi chiave:

- **Formazione del diazonio**: Un'ammina primaria ($R-NH_2$) reagisce con il nitrato di sodio ($NaNO_2$) in presenza di acido cloridrico (HCl) a bassa temperatura per formare il sale di diazonio.

- **Generazione del benzino**: Il sale di diazonio viene successivamente trattato con acido o una base debole come il bicarbonato di sodio ($NaHCO_3$) per generare un composto altamente reattivo noto come benzino (C_6H_4). Il benzino è altamente instabile e può subire rapidamente una reazione di addizione nucleofila.

- **Addizione nucleofila**: Il benzino reagisce con un nucleofilo come l'acqua (H_2O) o un'altra specie nucleofila, ad esempio un anione fenossilato ($C_6H_5O^-$), per formare il fenolo.

Questo metodo è ampiamente utilizzato per la sintesi di fenoli sostituiti e offre una buona varietà di opzioni per la funzionalizzazione del gruppo fenile.

2. **Sostituzione Elettrofila Aromatica (Addizione-Eliminazione)**: Questo metodo coinvolge l'addizione di un elettrofilo a un anello aromatico seguito da una reazione di eliminazione. Ecco i passaggi chiave:

- **Addizione Elettrofila**: Un elettrofilo come l'acido sol-

-forico (H_2SO_4) o l'acido nitrico (HNO_3) reagisce con il benzene (C_6H_6) per formare un composto intermedio elettrofilo noto come complesso arenio.

- **Eliminazione:** Il complesso arenio subisce quindi una reazione di eliminazione in cui una molecola d'acqua (H_2O) o un'altra specie viene eliminata, generando il fenolo.

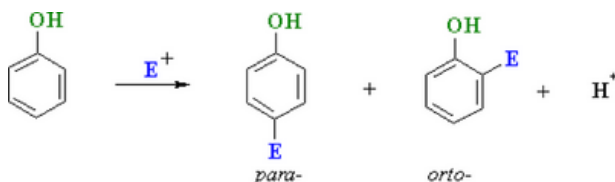
Questo metodo è noto come la reazione di idroborazione-ossidazione di alcheni, ed è utilizzato per introdurre un gruppo idrossido ($-\text{OH}$) in una molecola di idrocarburo.

REAZIONI DEI FENOLI

Le **reazioni dei fenoli** sono prevalentemente caratterizzate dalla loro reattività come nucleofili. Sia il gruppo ossidrilico ($-\text{OH}$) che l'anello aromatico stesso possono essere coinvolti in reazioni di natura nucleofila. Le reazioni che coinvolgono direttamente l'anello aromatico portano a una sostituzione elettrofila aromatica.

Sostituzione Elettrofila Aromatica:

I fenoli sono noti per la loro elevata reattività nella sostituzione elettrofila aromatica, grazie alla presenza del gruppo idrossido ($-\text{OH}$) che agisce come un forte attivante, dirigendo i sostituenti verso le posizioni orto e para dell'anello. Di solito, la sostituzione avviene preferibilmente in posizione para rispetto al gruppo idrossido, a meno che la posizione para sia ostruita, nel qual caso avviene in posizione orto.



L'azione altamente attivante del gruppo idrossido ha come risultato il fatto che i fenoli reagiscono in condizioni meno severe rispetto al benzene non sostituito. La seguente tabella illustra queste differenze.

Reagente	Benzene	Fenolo
Acido Nitrico e Acido Solforico conc.	No	Si
Acido Nitrico e Acido Solforico diluito	No	Si
Iodio in Acido Solforico	No	Si
Clorurazione diretta (FeCl ₃)	Si	Si
Bromurazione diretta (FeBr ₃)	Si	Si

In sintesi, i fenoli reagiscono in modo più favorevole rispetto al benzene nelle reazioni di sostituzione elettrofila aromatica a causa dell'influenza attivante del gruppo idrossido, che facilita l'aggiunta di gruppi sostituenti all'anello aromatico.

Acilazione

I fenoli possono subire due tipi di acilazione. La "C-acilazione" coinvolge l'anello aromatico e porta alla formazione di un arilchetone tramite una sostituzione elettrofila aromatica. La "O-acilazione" coinvolge il gruppo ossidrilico (-OH) e porta alla formazione di un estere attraverso una sostituzione nucleofila. I reagenti acilanti comunemente utilizzati includono cloruri acilici e anidridi

degli acidi carbossilici, spesso in presenza di $AlCl_3$ come catalizzatore. La C-acilazione predomina sotto il controllo termodinamico, mentre l'O-acilazione è più veloce e predomina sotto il controllo cinetico.

Alogenazione:

La clorurazione e la bromurazione dei fenoli sono reazioni veloci, anche in assenza di catalizzatori. Di solito, la sostituzione avviene in posizione para rispetto al gruppo ossidrilico, a meno che la posizione para non sia bloccata.

Nitrazione:

I fenoli possono essere nitrati utilizzando soluzioni diluite di acido nitrico in acqua o acido acetico. A causa della loro elevata reattività, non è necessario utilizzare miscele di acido nitrico e acido solforico.

Nitrosazione:

L'acidificazione di una soluzione acquosa di nitrito di sodio produce l'ione nitrosonio ($+N=O$), un debole elettrofilo che attacca l'anello altamente attivato del fenolo, formando un nitrosofenolo.

Solfonazione:

La solfonazione dei fenoli avviene riscaldando il fenolo con una soluzione concentrata di acido solforico.

Alchilazione di Friedel-Crafts:

Gli alcoli, in presenza di acidi, generano carbocationi che possono attaccare l'anello aromatico di un fenolo, portando alla sua alchilazione.

Reazione con i Sali di Diazonio Aromatici:

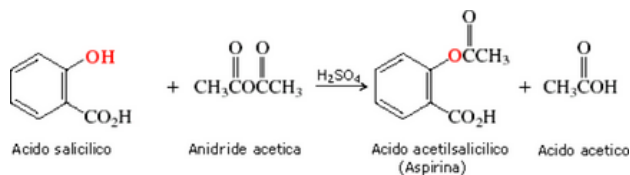
Aggiungendo un fenolo a una soluzione contenente un sale di diazonio si può ottenere un azocomposto, un composto organico aromatico contenente il gruppo azoico (-N=N-).

Carbossilazione (Reazione di Kolbe-Schmitt):

Nella sintesi di Kolbe-Schmitt, il fenato di sodio viene riscaldato sotto pressione in presenza di anidride carbonica, generando un acido carbossilico. Questa reazione è regioselettiva, portando a una orto-sostituzione con formazione dell'acido salicilico.

La reazione di Kolbe-Schmitt è un equilibrio chimico che segue il controllo termodinamico. Questo equilibrio favorisce la formazione della base più debole, l'anione salicilato, rispetto all'anione fenossido, che è una base più forte. Questa preferenza è dovuta alla stabilizzazione dell'anione salicilato attraverso un legame idrogeno intramolecolare tra l'ossidrilico e il gruppo carbossilico.

L'acido salicilico, che può essere ottenuto tramite questa reazione, è un composto importante nella sintesi dell'aspirina, noto anche come acido O-acetilsalicilico.



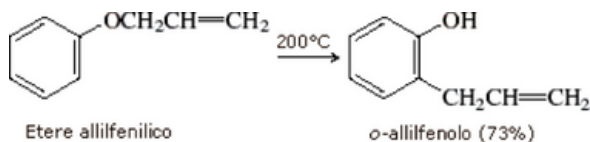
Preparazione di eteri arilici:

Per quanto riguarda la preparazione di eteri arilici mediante la sintesi di Williamson, il fenolo viene trattato con una base per formare l'anione fenossido, che reagisce

-sce successivamente con un alogenuro alchilico (R-X). È importante notare che questa reazione segue il meccanismo di sostituzione nucleofila SN₂, quindi è necessario utilizzare alogenuri alchilici appropriati, come alogenuri metilici o alogenuri alchilici primari. Gli alogenuri alchilici secondari possono competere con la sostituzione, mentre gli alogenuri alchilici terziari reagiranno solo tramite sostituzione. Questa reazione è una variante della sintesi di Williamson degli eteri, ma applicata agli alcoli aromatici, come i fenoli.

Gli eteri alchil-arilici (Ar-O-R) possono essere scissi dagli acidi alogenidrici (HX) con la formazione di un fenolo (ArOH) e un alogenuro alchilico (RX). Il meccanismo di questa reazione prevede una protonazione dell'ossigeno per formare un ione arilalchilossonio nel primo stadio, seguito da una sostituzione nucleofila in cui l'alogenuro attacca il carbonio ibridato sp³ del gruppo alchilico.

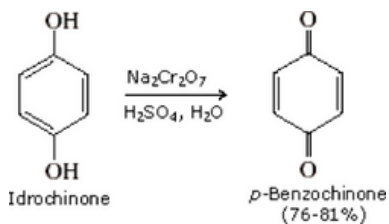
Inoltre, gli eteri allil-arilici possono subire un riarrangiamento noto come riarrangiamento di Claisen quando vengono riscaldati. In questa reazione, il gruppo allilico migra dall'ossigeno all'atomo di carbonio dell'anello in posizione orto rispetto all'ossigeno.

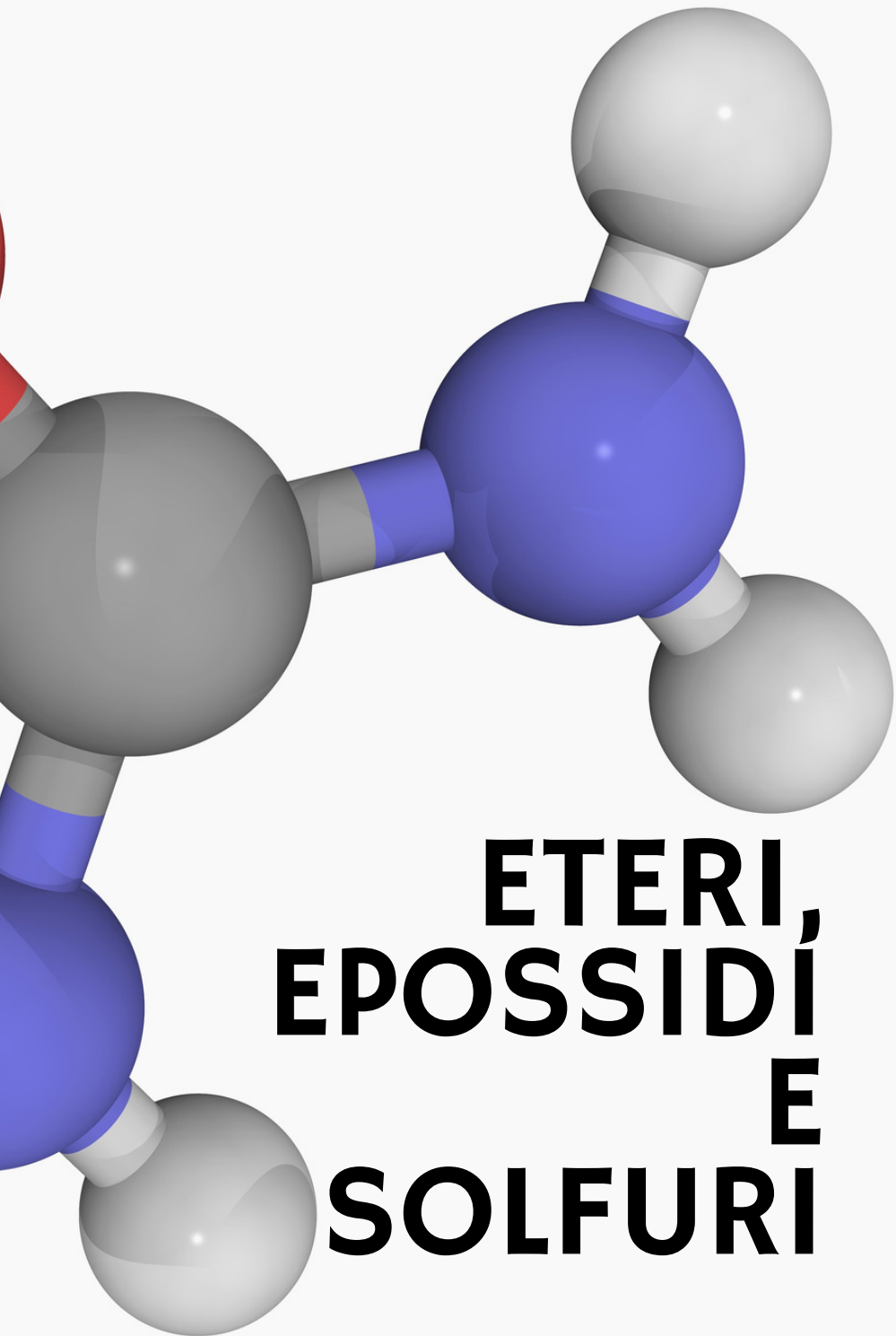


Ossidazione dei fenoli

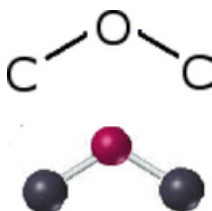
Per quanto riguarda l'ossidazione dei fenoli, questi composti sono più facilmente ossidabili rispetto agli alcoli. L'ossidazione può portare alla formazione di **chinoni**, come l'ortochinone e il parachinone, che sono composti dicarbonilici coniugati. Questi chinoni sono

colorati e hanno importanza nell'industria dei coloranti. La vitamina K, essenziale nel processo di coagulazione del sangue, è anche un chinone fisiologicamente importante.

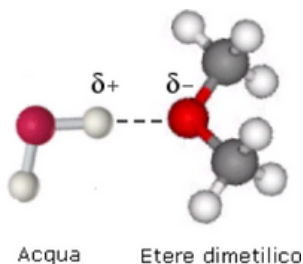




Gli **eteri** sono composti chimici caratterizzati dalla presenza del gruppo C-O-C all'interno della loro struttura. In un etero, due gruppi radicali organici, che possono essere alchilici o arilici, sono legati allo stesso atomo di ossigeno, seguendo la formula generale ROR'. L'atomo di ossigeno in questi composti ha una geometria ibridata sp^3 ed è responsabile del momento di dipolo della molecola.



Gli eteri sono generalmente considerati sostanze poco reattive e, per questo motivo, vengono spesso impiegati come solventi in molte reazioni chimiche. La loro bassa reattività è attribuita al fatto che, a differenza degli alcoli, aldeidi e chetoni, gli eteri non presentano gruppi ossidrilici, e di conseguenza, non formano legami idrogeno intermolecolari significativi. Tuttavia, a differenza degli alcani, gli eteri hanno una solubilità in acqua comparabile a quella degli alcoli, grazie alla capacità di formare legami idrogeno con le molecole d'acqua. Questo rende gli eteri solubili negli alcoli.



Gli **epossidi** rappresentano una classe speciale di eteri,

caratterizzati da anelli a tre atomi, di cui uno è l'ossigeno. Questi composti sono notevolmente reattivi a causa dell'elevata tensione nell'anello triangolare. L'angolo di legame attorno all'ossigeno in un epossido è di soli 61,5°, molto diverso dal valore tipico di 109,5° nella geometria tetraedrica. Questa tensione nell'anello rende gli epossidi molto suscettibili a reazioni chimiche.

I **solfuri** o **tioeteri** sono gli analoghi degli eteri, ma con uno zolfo al posto dell'ossigeno, seguendo la formula generale RSR'. A differenza degli eteri, i solfuri sono generalmente insolubili in acqua poiché l'atomo di zolfo non può formare legami idrogeno con le molecole d'acqua.

NOMENCLATURA IUPAC

La nomenclatura IUPAC (Unione Internazionale di Chimica Pura e Applicata) per gli eteri, gli epossidi e i solfuri è basata sulla struttura e sulla posizione degli atomi all'interno delle molecole.

Nomenclatura IUPAC per gli Eteri:

Gli eteri vengono nominati utilizzando il prefisso "**alchilossi-**" o "**arilossi-**" seguito dal nome del gruppo alchilico o arilico legato all'atomo di ossigeno. Si utilizza anche il suffisso "-etere" per indicare la classe di composti.

La struttura generale è la seguente:

***"Prefisso del gruppo alchilico o arilico" + "ossi" +
"Nome del gruppo alchilico o arilico" + "etere"***

Esempi:

- CH_3OCH_3 : Metossietano (Dimetil etere)
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$: Fenossimetano (Metil feniletere)
- $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$: Metossipentano (Pentil metiletere)

Nomenclatura IUPAC per gli Epossidi:

Gli epossidi sono cicli a tre atomi contenenti un ossigeno, noti anche come ossirani. La nomenclatura IUPAC per gli epossidi prevede l'uso del termine "ossirano" seguito dal nome del gruppo alchilico o arilico legato all'anello epossidico. Si numerano gli atomi dell'anello in modo che il carbonio dell'eossido abbia il numero più basso possibile.

La struttura generale è la seguente:

"Nome del gruppo alchilico o arilico" + "ossirano"

Esempi:

- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$: Butano-1,2,3-triossirano (Triossirano butilico)
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$: Fenossirano (Fenil ossirano)

Nomenclatura IUPAC per i Solfuri (Tioeteri):

















Per i solfuri, che contengono zolfo al posto dell'ossigeno, la nomenclatura IUPAC prevede l'uso del prefisso "alchilsolfanil-" o "arilsolfanil-" seguito dal nome del gruppo alchilico o arilico legato all'atomo di zolfo.

La struttura generale è la seguente:

"Prefisso del gruppo alchilico o arilico" + "solfanil" + "Nome del gruppo alchilico o arilico"

Esempi:

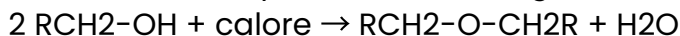
- CH_3SCH_3 : Metiltiosulfanilmetano (Dimetiltiosulfano)
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{SCH}_2\text{CH}_3$: Fenilsolfaniletano (Solfanilfeniletano)
- $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$: Metiltiosulfanilpentano (Pentiltiosulfano metilico)

							
tirano	tietano	tiolano (tetraidro tiofene)	tiano (tetraidro tiopirano)	tiepano	tiocano	tionano	tiecano
							
tiirene	2H-tiete	tiolo (tiofene)	4H-tiina (4H-tiopirano)	tiopina	4H-tiocina	tionina	2H-tiecina

PREPARAZIONE DEGLI ETERI

Sintesi di Eteri attraverso la Condensazione di Alcoli

Come precedentemente discusso nel capitolo sulle reazioni degli alcoli, è possibile convertire gli alcoli primari in eteri simmetrici mediante riscaldamento in presenza di un catalizzatore acido, di solito acido solforico. La reazione procede come segue:



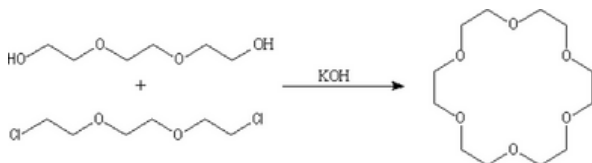
Sintesi di Williamson:

La sintesi di Williamson degli eteri è una reazione di sostituzione nucleofila ($\text{S}_{\text{N}}2$), in cui uno ione alcossido (RO^-) sostituisce un alogenuro in un alogenuro alchilico.

Questo metodo è molto utile poiché consente di sintetizzare eteri asimmetrici, ovvero eteri in cui i due gruppi alchilici legati all'ossigeno sono diversi.

A differenza della condensazione degli alcoli, la sintesi di Williamson è altamente efficiente quando si utilizzano alogenuri reattivi alla S_N2 . I reagenti più efficaci sono gli alogenuri metilici e gli alogenuri alchilici primari. Gli alogenuri alchilici secondari e terziari tendono a dare reazioni di eliminazione $E2$ con l'anione alcossido invece di una S_N2 . In generale, la natura primaria, secondaria o terziaria dell'alcossido è meno critica rispetto a quella dell'alogenuro.

La sintesi di Williamson è un metodo estremamente utile per la preparazione di eteri asimmetrici, e attraverso una doppia sintesi di Williamson è possibile ottenere eteri corona, che sono composti con diverse unità eteree che circondano un atomo centrale.



REAZIONI DEGLI ETTERI

Proprietà degli Eteri e Rischi Associati:

Gli eteri sono noti per la loro bassa reattività chimica. Questa caratteristica li rende spesso utilizzati come solventi per reazioni organiche. Tuttavia, è essenziale trattare gli eteri con cautela, poiché presentano alcune proprietà pericolose. Ad esempio, l'etere dietilico è altamente infiammabile e, a causa della sua elevata volatilità, può formare miscele esplosive con l'aria. In generale, gli eteri a basso peso molecolare richiedono una manipolazione attenta.

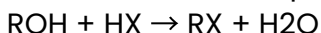
-nerale, gli eteri a basso peso molecolare richiedono una manipolazione attenta.

Ossidazione degli Eteri:

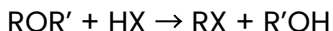
Gli eteri possono ossidarsi facilmente all'aria per formare perossidi esplosivi. Questi perossidi sono generalmente instabili e sensibili agli urti.

Rottura Acido-Catalizzata

In modo simile agli alcoli, dove il legame C-O viene interrotto dalla reazione con un acido alogenidrico per formare un alogenuro alchilico e acqua:



Negli eteri, questa reazione porta alla formazione di un alogenuro alchilico e un alcol:



Tuttavia, la reazione di solito è condotta in condizioni che trasformano l'alcol in un alogenuro a causa dell'eccesso di alogenuro e del calore, formando solo molecole di alogenuro:



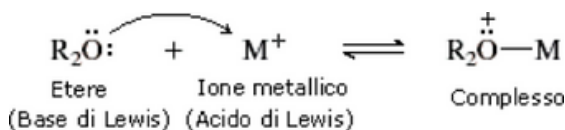
L'ordine di reattività degli alogenuri verso questa reazione è $\text{HI} > \text{HBr} \gg \text{HCl}$. HF non è reattivo. Il meccanismo di reazione coinvolge due stadi, con il secondo stadio (lento) che rappresenta una sostituzione nucleofila $\text{S}_{\text{N}}2$ determinante per la velocità complessiva della reazione

- **Stadio 1** (veloce): L'acido alogenidrico dona un protone all'ossigeno dell'etere, formando un ione dialchilossonio.
- **Stadio 2** (lento): L'azione nucleofila dell'anione alogenuro attacca l'atomo di carbonio legato all'ossigeno dello ione dialchilossonio, formando un alogenuro alchilico e un alcol.

L'alcol può subire ulteriori reazioni con l'acido alogenidrico per trasformarsi in un alogenuro alchilico attraverso due stadi aggiuntivi.

ETERI CORONA

Gli **eteri** sono in grado di agire come basi di Lewis, donando coppie di elettroni, grazie al legame polarizzato tra il carbonio e l'ossigeno, insieme alla presenza di doppietti elettronici non condivisi sull'ossigeno. Questa capacità consente agli eteri di formare complessi con cationi metallici, che agiscono come acidi di Lewis, accettando coppie di elettroni.

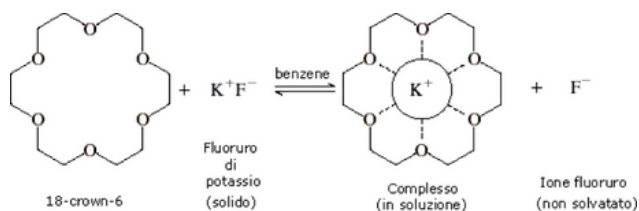


La forza di questi legami complessi dipende dal tipo di etere coinvolto. Gli eteri semplici tendono a formare complessi relativamente deboli con cationi metallici. Tuttavia, gli **eteri corona**, che dispongono di numerosi atomi di ossigeno all'interno della loro struttura, sono noti per formare **complessi particolarmente stabili**.

L'abilità dei eteri corona nella formazione di complessi è evidente nella loro **capacità di sciogliere composti ionici in solventi non polari**. Questo comportamento può essere spiegato dalla struttura degli eteri corona, che presenta una regione interna polarizzata negativamente, grazie agli atomi di ossigeno, in grado di separare il catione

metallico, e una regione esterna apolare, grazie ai gruppi CH₂, che garantisce la solubilità del complesso in un solvente apolare.

Per esempio, se aggiungiamo del fluoruro di potassio (KF) a una soluzione di 18-crown-6 in benzene, l'ione potassio K⁺ viene intrappolato all'interno dell'anello, formando un complesso estremamente stabile attraverso una reazione acido-base di Lewis.



Poiché il raggio ionico dell'ione potassio è di 266 pm, esso può essere ospitato facilmente nella cavità interna di 260-320 pm del 18-crown-6. I gruppi CH₂ esterni e apolari del complesso nascondono la sua parte interna polarizzata e consentono al complesso di solubilizzarsi in un solvente apolare. In questo processo, ogni ione potassio intrappolato nell'anello genera un ione fluoruro relativamente non solvatato.

In un solvente polare come l'acqua o gli alcoli, l'ione fluoruro è fortemente solvatato grazie alla formazione di forti legami idrogeno con le molecole del solvente, il che limita la sua reattività come base o nucleofilo. In un solvente apolare, invece, gli ioni fluoruro "nudi," liberati quando gli ioni potassio si solubilizzano in presenza dell'etero-corona, possono esprimere la loro reattività anionica. Ad esempio, gli alogenuri alchilici reagiscono con il fluoruro di potassio in una soluzione di benzene contenente 18-crown-6, generando fluoruri alchilici

che sarebbero difficili da ottenere con altri metodi. Gli eteri corona trovano ampio impiego come catalizzatori in numerose reazioni organiche che coinvolgono anioni come reagenti.

PREPARAZIONE DEGLI EPOSSIDI

Esistono due principali metodi per la sintesi degli epossidi: l'**eossidazione degli alcheni** e la **conversione di aloidrine vicinali**.

Eossidazione degli Alcheni

La produzione di epossidi a partire dagli alcheni è un processo precedentemente esaminato nel contesto delle reazioni degli alcheni.

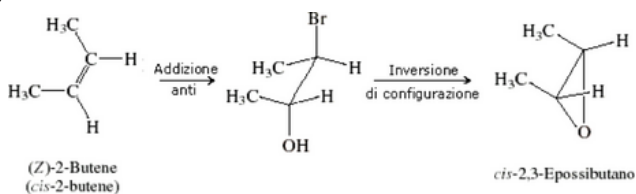
Conversione di Aloidrine Vicinali

La sintesi delle aloidrine vicinali è stata precedentemente discussa nel contesto delle reazioni degli alcheni. Le aloidrine, quando trattate con una base, si convertono rapidamente in epossidi.

La reazione con una base equilibra la funzione alcolica dell'aloidrina con il suo ione alcossido. Successivamente, attraverso un processo simile a una reazione di Williamson intramolecolare, l'ossigeno alcossidico attacca il carbonio legato al gruppo uscente alogenuro, portando alla formazione dell'eossido.

In questa sostituzione nucleofila, il nucleofilo attacca il carbonio dal lato opposto rispetto al gruppo uscente. La stereospecificità di questa reazione è simile a quella osservata nell'ossidazione di un alchene tramite un perossiacido. Gli sostituenti che erano in posizione cis.

nell'alchene rimangono cis nell'epossido, mentre quelli in posizione trans rimangono trans. Questo accade poiché la formazione dell'aloidrina avviene attraverso un meccanismo di anti-addizione al doppio legame, e la successiva reazione di sostituzione nucleofila intramolecolare comporta un'inversione di configurazione.



REAZIONI DEGLI EPOSSIDI

Gli **epossidi** mostrano una reattività eccezionale nei confronti di nucleofili, molto superiore a quella degli altri eteri. Questa elevata reattività è dovuta alla notevole tensione dell'anello epossidico, che rende favorevoli le reazioni di apertura dell'anello, eliminando così la tensione e stabilizzando il sistema.

Abbiamo già esaminato un esempio di apertura nucleofila dell'anello epossidico nella sezione relativa alla preparazione degli alcoli, in cui un reattivo di Grignard attacca l'ossido di etilene, formando un alcol primario.

Oltre ai reattivi di Grignard, esistono altri nucleofili in grado di aprire l'anello epossidico. Queste reazioni possono avvenire in due modi principali.

Apertura dell'anello con Nucleofili Anionici

La prima modalità coinvolge nucleofili anionici in soluzioni basiche o neutre. In questo caso, la reazione viene solitamente condotta in solventi come acqua o alcoli, e l'ione alcossido che si forma come intermedio

viene rapidamente trasformato in alcol attraverso il trasferimento di un protone (H^+).

La regioselettività di queste reazioni varia a seconda delle condizioni. Gli epossidi con sostituenti asimmetrici tendono a reagire con nucleofili anionici attaccando il carbonio meno sostituito, generando un alcol β -sostituito. La reazione segue un meccanismo di tipo SN_2 con inversione di configurazione.

Apertura dell'anello Catalizzata Acida:

In condizioni di catalisi acida, il nucleofilo non attacca direttamente l'eossido ma il suo acido coniugato. Ad esempio, nella sintesi industriale del glicole etilenico, l'ossido di etilene viene idrolizzato in una soluzione diluita di acido solforico.

Il meccanismo comprende tre stadi:

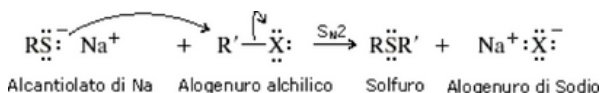
1. L'ossigeno epossidico cattura un protone, generando uno ione ossonio.
2. Un nucleofilo, come l'acqua, attacca il carbonio dello ione ossonio, causando la rottura del legame carbonio-ossigeno e l'apertura dell'anello.
3. Lo ione ossonio trasferisce nuovamente il protone all'acqua, rigenerando il catalizzatore e completando la reazione.

PREPARAZIONE DEI SOLFURI

I **solfori** possono essere sintetizzati tramite reazioni di sostituzione nucleofila. La trattazione di un alogenuro alchilico primario o secondario con uno ione tiolato (RS^-) conduce alla formazione di un solfuro. Non è necessario preparare separatamente l'ione tiolato,

poiché i tioli sono più acidi dell'acqua e vengono convertiti nella loro base coniugata (ione tiolato) in presenza di idrossido di sodio.

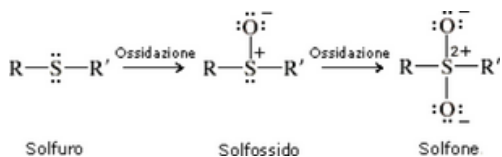
Di solito, si aggiunge un tiolo a una soluzione di idrossido di sodio in acqua (o alcol), a cui viene successivamente aggiunto l'alogenuro alchilico.



REAZIONE DEI SOLFURI

Come abbiamo già discusso in precedenza, i tioli e i solfuri manifestano comportamenti differenti rispetto agli alcoli e agli esteri durante le reazioni di ossidazione. Analogamente agli eteri, che tendono a ossidarsi a livello del carbonio formando idroperossidi, i solfuri subiscono un'ossidazione a livello dello zolfo, dando origine ai solfossidi. In presenza di un agente ossidante particolarmente forte e in quantità eccessiva, l'ossidazione può continuare fino a formare solfoni.

Un agente ossidante efficace per ottenere solfossidi, senza ulteriori ossidazioni, è il **metaperiodato di sodio** (NaIO₄).



L'utilizzo di un equivalente di un perossiacido (o perossido di idrogeno) consente di ossidare un solfuro a solfossido, mentre con due equivalenti la reazione procede fino alla formazione di un solfone.

Alchilazione: Sali di Solfonio

Poiché lo zolfo è più nucleofilo dell'ossigeno, i solfuri reagiscono con maggiore prontezza rispetto agli eteri quando vengono trattati con alogenuri alchilici. I prodotti di questa reazione, noti come **sali di solfonio**, sono più stabili rispetto ai corrispondenti derivati dell'ossigeno, chiamati sali di ossonio.

