

I gruppi funzionali

Un gruppo funzionale è un atomo o un gruppo di atomi che determina le proprietà chimiche di un composto organico, permettendone la classificazione.

Classe	Formula generale	Gruppo funzionale	Esempio	Nome (la parte caratteristica del nome è in rosso)
alogenuri	$R-X$	alogenuro ($-X$)	CH_3-Cl	clorometano
alcoli	$R-OH$	ossidrilico ($-OH$)	CH_3-OH	metanolo
eteri	$R-O-R'$	etere ($-O-$)	CH_3-O-CH_3	dimetiletere
aldeidi	$R-CHO$	carbonile ($-C(=O)-$)	$CH_3-C(=O)H$	etanale (acetaldeide)
chetoni	$R-CO-R'$	carbonile ($-C(=O)-$)	$CH_3-C(=O)CH_3$	propanone (acetone)
acidi carbossilici	$R-COOH$	carbossilico $-C(=O)OH$	$CH_3-C(=O)OH$	acido etanoico (acido acetico)
esteri	$R-COOR'$	estere ($-COO-$)	$CH_3-C(=O)OCH_3$	etanoato di metile (acetato di metile)
ammidi	$R-CO-NH_2$	ammidico ($-C(=O)NH_2$)	$CH_3-C(=O)NH_2$	etanammide (acetammide)
ammine	$R-NH_2$	amminico ($-NH_2$)	CH_3-NH_2	metilammina

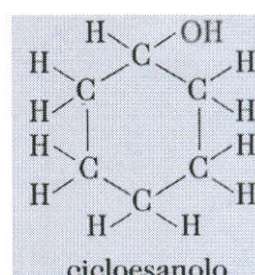
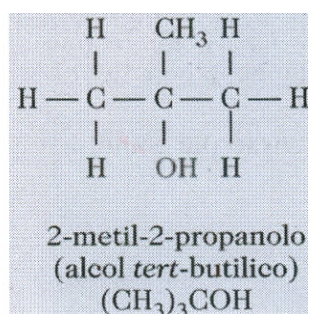
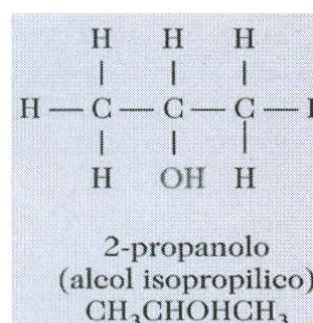
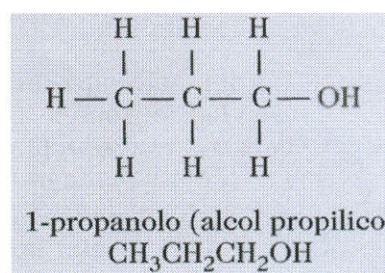
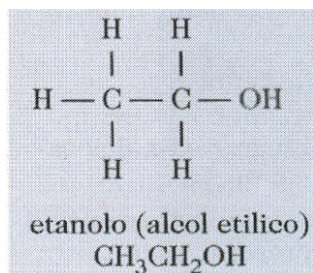
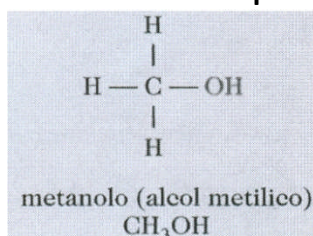
GLI ALCOLI

Caratteristiche generali

Gli alcoli sono composti caratterizzati dalla presenza del **gruppo funzionale OH**. Il gruppo **OH** è **legato**¹ a un atomo di **carbonio** avente **ibridazione sp^3** .

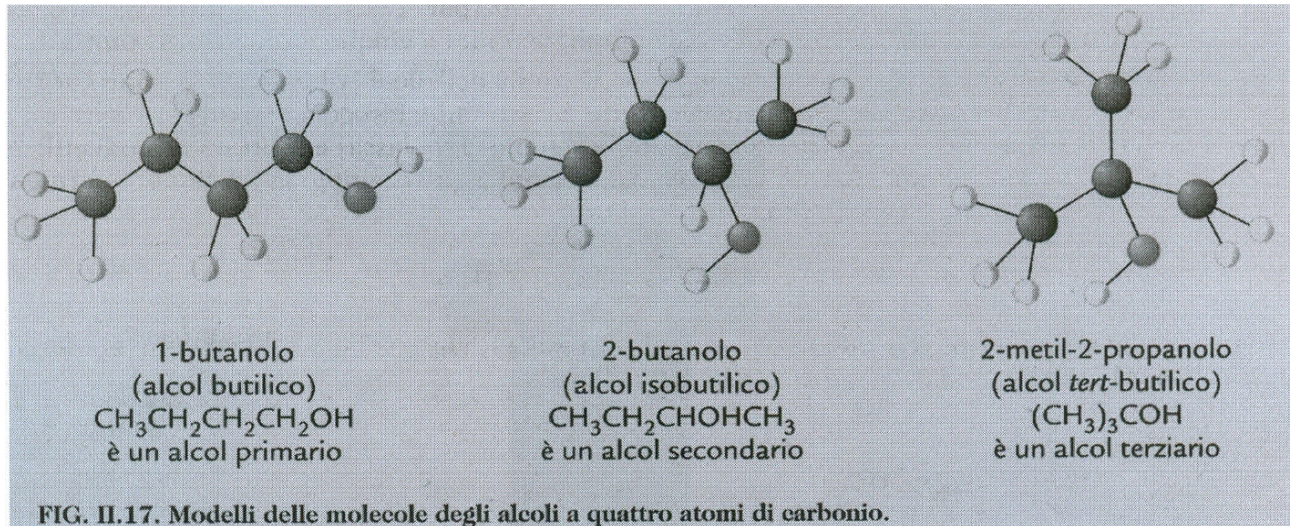
Il nome degli alcoli si ottiene dal nome **degli alcani aventi lo stesso numero di atomi di carbonio**, sostituendo alla **-o** finale la desinenza **-olo**. E' necessario inoltre indicare la **posizione del gruppo OH**.

Consideriamo alcuni esempi. Sotto la formula di struttura sono riportati il nome IUPAC, il nome comune, fra parentesi, e la formula compatta:

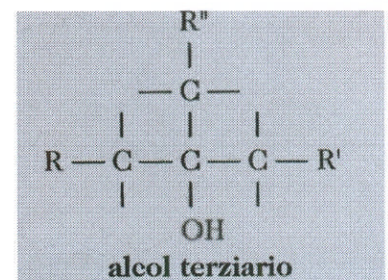
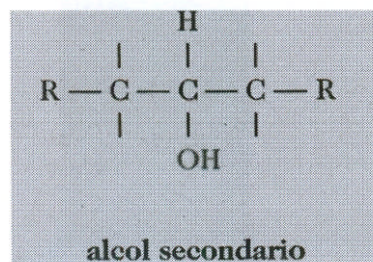
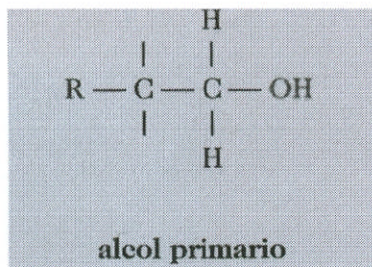


Gli alcoli vengono **classificati** come **primari, secondari e terziari** a seconda che il **numero di atomi di carbonio legati all'atomo a cui è legato il gruppo OH** sia rispettivamente uno, due o tre (fig. II-17.).

¹ Se il gruppo OH è legato a un anello benzenico, il composto è un **fenolo** (par. 2.11.1.). Se il gruppo OH è legato a un atomo di carbonio impegnato in un doppio legame (ad esempio, si trova al posto di un atomo di idrogeno nell'etilene); il composto è un **enolo**. Alcoli, fenoli ed enoli vengono considerati categorie diverse di composti perché il loro comportamento chimico è per molti aspetti diverso.



Rappresentando singolarmente gli atomi necessari alla caratterizzazione del tipo di alcol, e con R il resto della catena idrocarburica (R', R'', se ci sono piú catene), si possono schematizzare le strutture dei tre tipi di alcoli come segue:



Il gruppo OH è legato a un atomo di carbonio a sua volta legato a un solo atomo di carbonio.

Il gruppo OH è legato a un atomo di carbonio a sua volta legato a due atomi di carbonio.

Il gruppo OH è legato a un atomo di carbonio a sua volta legato a tre atomi di carbonio.

PROPRIETÀ DEGLI ALCOLI

Le proprietà degli alcoli sono determinate dalla **presenza del gruppo OH**.

Il legame fra l'atomo di ossigeno e l'atomo di idrogeno è un **legame notevolmente polare**, a causa della differenza di elettronegatività fra i due atomi. L'atomo di ossigeno è

parzialmente negativo e l'atomo di idrogeno è parzialmente positivo.

Inoltre, l'atomo di ossigeno è un atomo piccolo e, quindi, il gruppo OH può formare legami a idrogeno (*ricordiamo che il legame a idrogeno si forma quando l'idrogeno è legato a un atomo più elettronegativo e di piccole dimensioni*).

La presenza di legami a idrogeno fra le loro molecole (fig.) fa sì che i **punti di fusione e di ebollizione degli alcoli siano notevolmente più alti di quelli degli idrocarburi che hanno la stessa massa molecolare.**

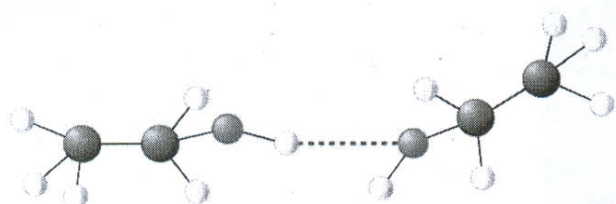


FIG. Il legame a idrogeno fra due molecole di etanolo. Nel disegno, il legame a idrogeno è tratteggiato in verde.

Gli alcoli **più leggeri sono liquidi a temperatura ambiente**, quelli con catene più lunghe (a partire dai **tredici-quattordici atomi di carbonio**) sono **solidi**.

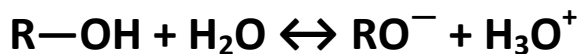
Le molecole degli alcoli possono formare legami a idrogeno anche con le molecole di acqua e, di conseguenza, **gli alcoli sono solubili in acqua.**

Man mano però che **augmenta il numero di atomi di carbonio** nella catena idrocarburica, **la solubilità degli alcoli in acqua diminuisce**, perché **l'influenza della catena (insolubile in acqua) diviene sempre maggiore** con l'aumentare delle dimensioni della catena stessa.

Gli alcoli con **più di cinque atomi di carbonio** sono **praticamente insolubili** in acqua.


L'acidità di alcol (e fenoli)

Gli alcoli sono acidi molto deboli, con K_a comprese tra 10^{-16} e 10^{-19} ; i fenoli al contrario sono circa un milione di volte di più acidi. I rispettivi equilibri di ionizzazione sono:



Gli ioni RO^- e $Ar-O^-$ sono le corrispondenti basi coniugate e sono chiamate rispettivamente ione alcossido (RO^-) e ione fenossido (ArO^-).

I fenoli sono molto più acidi perché lo ione fenossido (ArO^-) è molto più stabile dello ione alcossido (RO^-).

Sostanza	Nome	pK_a	
$(CH_3)_3COH$	alcol terbutilico	18,00	Acido più debole
CH_3CH_2OH	alcol etilico	16,00	
HOH	acqua	15,74	
CH_3OH	metanolo	15,54	
C_6H_5OH	fenolo	9,89	
$C_6H_2(NO_2)_3OH$	acido picrico	0,52	Acido più forte

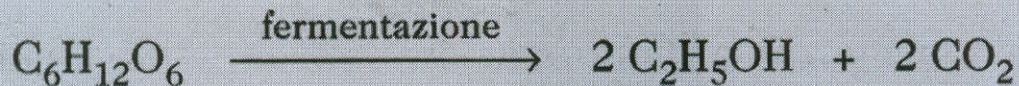
La preparazione degli alcoli

Gli alcoli hanno notevole importanza nell'industria chimica, perché vengono utilizzati come materiale di partenza per la produzione di vari composti organici. Si preparano principalmente per **addizione di acqua agli alcheni** o dalla **fermentazione di zuccheri**.

L'addizione di acqua agli alcheni o *idratazione degli alcheni* (par.

2.3.3.) viene impiegata soprattutto per la preparazione di alcoli le cui molecole contengono fino a cinque atomi di carbonio.
 $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OH}$ (in presenza di H_2SO_4)

La **fermentazione degli zuccheri** viene usata per la produzione dell'alcol etilico, il più importante alcol per l'industria. Gli zuccheri sono sostanze costituite da carbonio, idrogeno e ossigeno (par. 3.1.). Si fanno fermentare materiali contenenti zuccheri (ad esempio la melassa) e si ottiene l'alcol etilico. La reazione sviluppa anche anidride carbonica. Consideriamo come esempio la reazione di **fermentazione del glucosio, uno zucchero di formula $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$** :

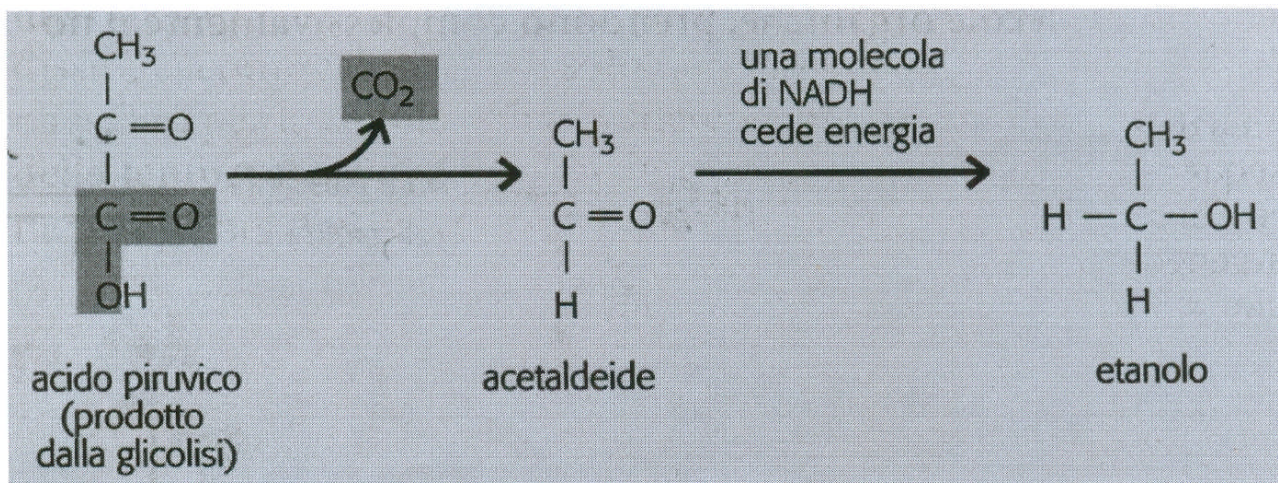


Questa reazione è quella che avviene anche quando si ricava il vino dall'uva: l'alcol del vino deriva infatti dalla fermentazione degli zuccheri presenti nell'uva.

La fermentazione

Ciclo di Krebs e trasporto finale di elettroni costituiscono la principale via metabolica, in presenza di ossigeno, per la maggior parte delle cellule. **In assenza di ossigeno, invece, avviene la fermentazione.** L'acido piruvico formatosi nella glicolisi viene trasformato in etanolo (o alcol etilico) oppure in uno dei numerosi acidi organici, tra i quali l'acido lattico è il più comune. Quale sia il prodotto della reazione dipende dal tipo di cellula in cui essa avviene.

Le cellule di lievito, visibili spesso come una polvere bianca sulla buccia dell'uva, possono crescere sia in presenza sia in assenza di ossigeno. Quando si estrae il succo zuccherino dell'uva e lo si tiene in condizioni anaerobiche nei tini, le cellule di lievito trasformano il succo (mosto) in



vino, convertendo il glucosio in etanolo (FIGURA). Il processo di *fermentazione alcolica* avviene mediante due reazioni: nella prima si libera anidride carbonica e si forma acetaldeide, mentre nella seconda si ottiene il prodotto finale, ossia l'etanolo; in questa reazione la cellula consuma parte dell'energia che aveva guadagnato nel processo di glicolisi.

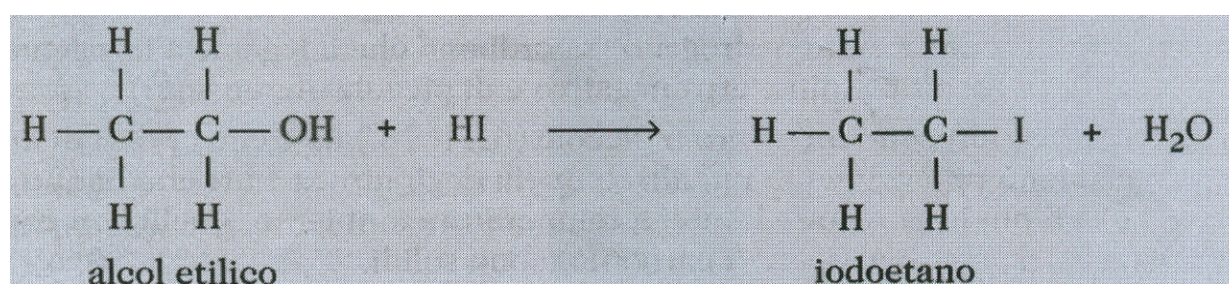
Le reazioni degli alcoli

Gli alcoli sono molto piú reattivi degli alcani perché contengono il gruppo OH, cioè un gruppo con un legame accentuatamente polare.

Nelle reazioni degli alcoli si può verificare la rottura del legame fra l'atomo di carbonio e il gruppo OH, oppure la rottura del legame fra l'atomo di idrogeno e l'atomo di ossigeno nel gruppo OH.

Le piú importanti reazioni degli alcoli sono le seguenti:

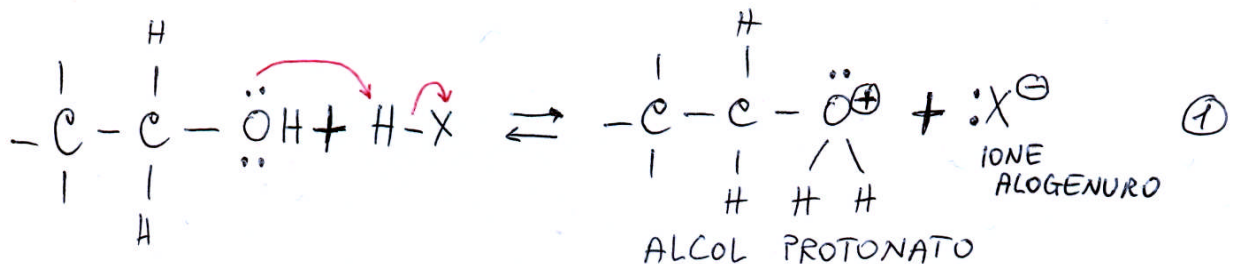
- **Reazione con gli acidi alogenidrici (HCl, HBr, HI).** In queste reazioni il gruppo OH viene sostituito dall'atomo di alogeno dell'acido, e si ottengono un alogenuro alchilico e una molecola di acqua. Ad esempio dalla reazione fra alcol etilico e acido iodidrico si ottiene iodoetano:



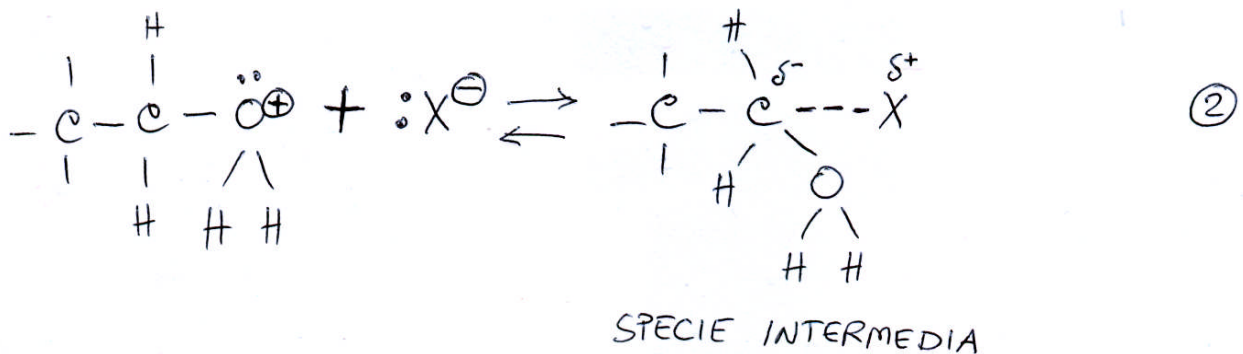
Di seguito vediamo il meccanismo della reazione rispettivamente per il caso di un alcol primario e di un alcol secondario.

Meccanismo della reazione fra un alcol primario (alcol etilico) e un acido alogenidrico.

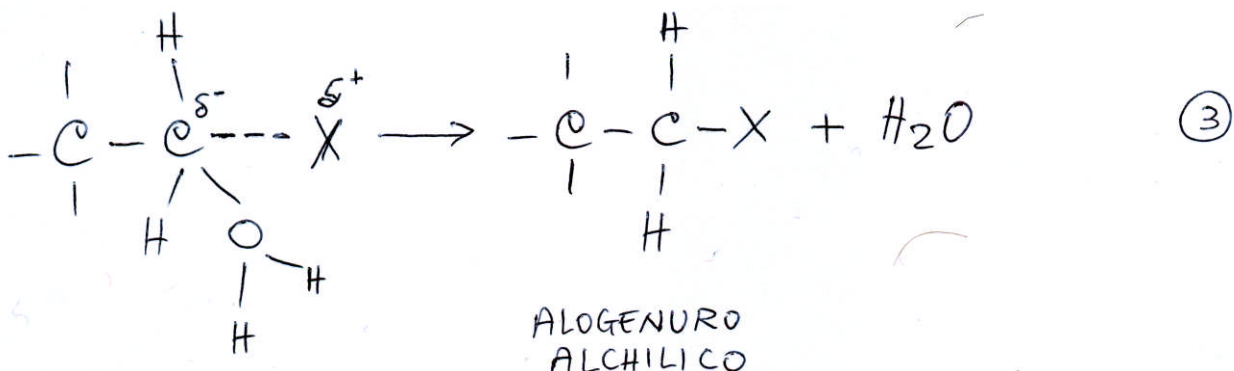
La molecola dell'acido alogenidrico, che indicheremo genericamente con HX, si scinde dando lo ione positivo H^+ e l'anione X^- . Lo ione H^+ si associa all'atomo di ossigeno della molecola dell'alcol, dando l'alcol protonato:



Lo ione alogenuro, essendo negativo, è un nucleofilo, cioè cerca zone che abbiano una carica positiva (totale o parziale). Così si unisce all'alcol protonato, formando una specie intermedia:



La specie intermedia si scinde rapidamente per dare una molecola di alogenuro alchilico e una molecola di acqua:



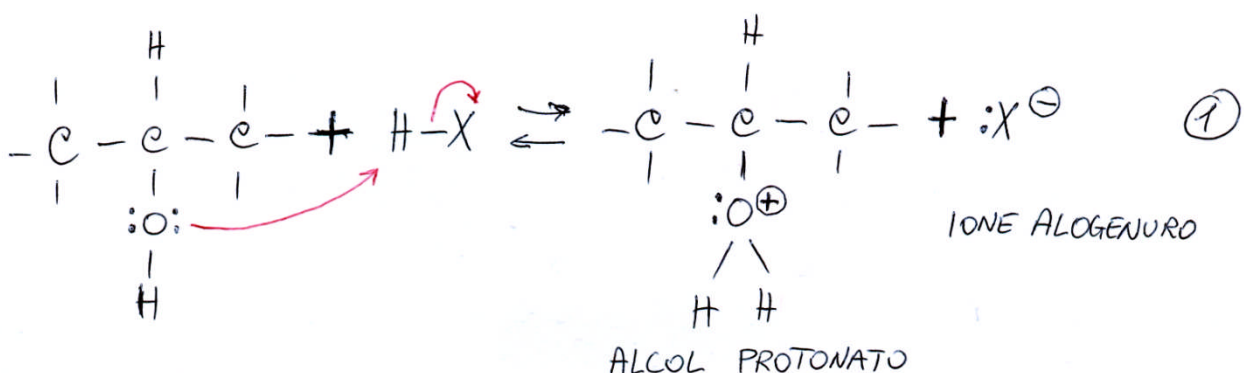
Lo stadio lento, che determina la velocità della reazione, è **quello in cui lo ione alogenuro si unisce all'alcol protonato**.

Questo stadio è una **sostituzione nucleofila**: lo ione alogenuro si attacca a un punto sguarnito di elettroni, e poi rimpiazza il sostituente che si trovava prima su quell'atomo di carbonio, cioè il gruppo OH.

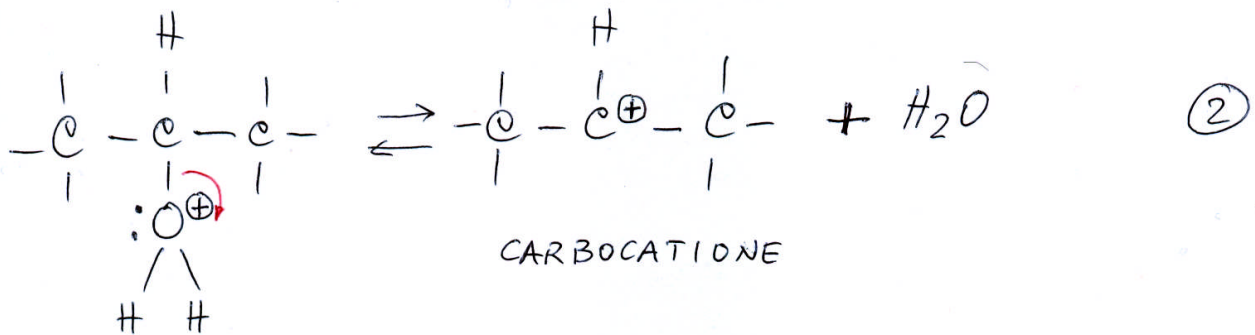
Nel suo complesso, la reazione viene catalogata come **S_N2**, dove SN indica che si tratta di una sostituzione nucleofila, e il 2 indica che la legge cinetica dello stadio lento è del secondo ordine.

Meccanismo della reazione fra un alcol secondario (2-propanolo) e un acido alogenidrico.

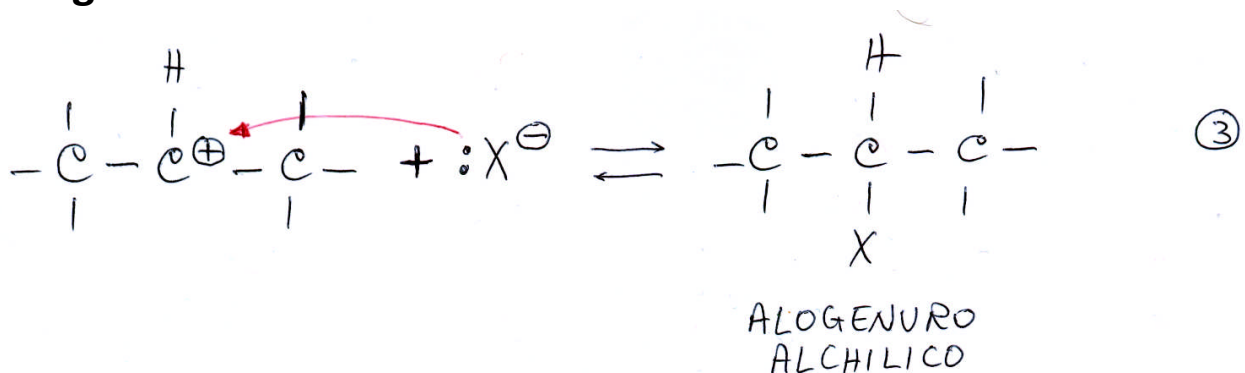
La molecola dell'acido alogenidrico, **HX**, si **scinde** dando lo **ione H⁺** e l'**anione X⁻**. Lo ione **H⁺** si **unisce all'atomo di ossigeno** della molecola dell'alcol **dando l'alcol protonato**:



L'alcol protonato libera una molecola di acqua, e diviene un **carbocatione**:



Il **carbocatione** si unisce a uno **ione alogenuro** per formare l'**alogenuro alchilico**:



Anche questa è una **reazione nucleofila**, perché il sostituito che entra, **lo ione alogeno**, è un **nucleofilo** e cerca di unirsi a zone **sguarnite di elettroni**.

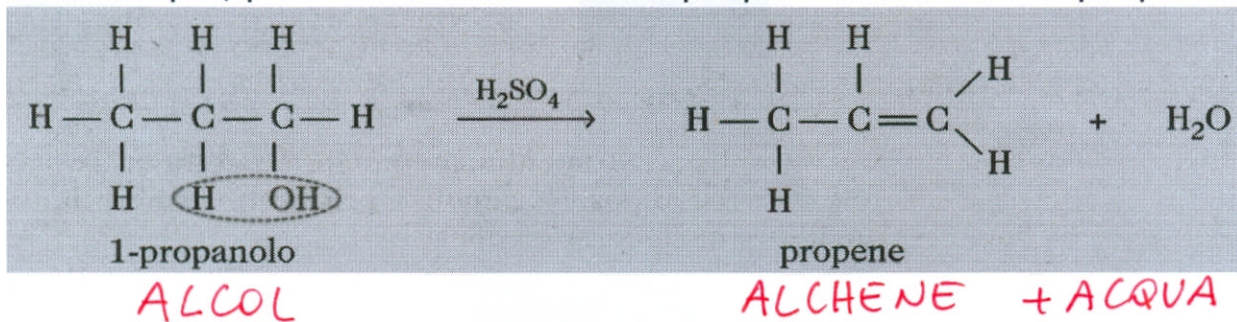
Lo stadio lento che determina la velocità della reazione è lo stadio in cui **l'alcol protonato libera una molecola di acqua**. Questo stadio ha una legge cinetica del primo ordine e, pertanto, la reazione viene catalogata come **S_N1**.

Anche gli alcoli terziari reagiscono con gli acidi alogenidrici con un meccanismo analogo.

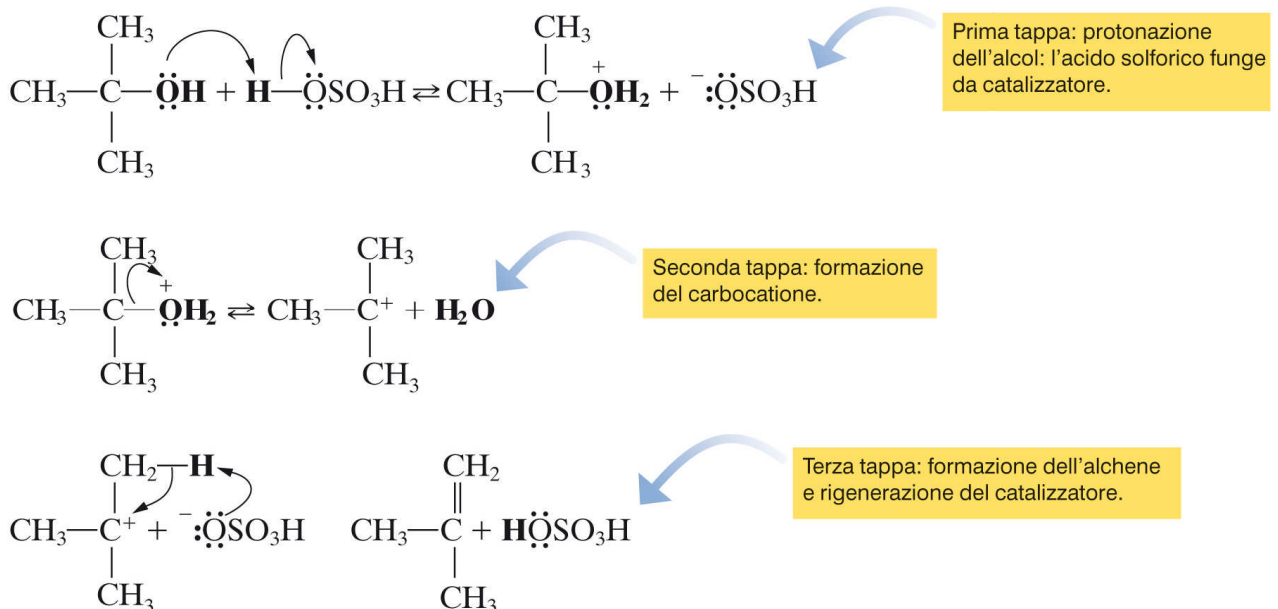
Il confronto con il meccanismo seguito dalla reazione nel caso di un alcol primario mostra che il primo stadio (la formazione dell'alcol protonato) è analogo nei due casi, mentre il secondo stadio è diverso.

Disidratazione. In presenza di **acido solforico concentrato** e alla temperatura di **180°**, gli alcoli danno reazioni di disidratazione: **dall'alcol si separa una molecola di acqua, e si forma un alchene.**

Ad esempio, per **disidratazione dell'1-propanolo** si ottiene il **propene**:



Anche nelle reazioni di disidratazione si forma come intermedio un **carbocatione**. Consideriamo **l'alcol ter-butilico**:



Ossidazione. Se si tratta un alcol con un agente ossidante (KMnO_4 , cromati, bicromati, etc.) è possibile ottenere composti nei quali l'atomo di carbonio a cui era legato il gruppo OH ha un numero di ossidazione maggiore che negli alcoli. **Per ossidazione**

degli alcoli primari si ottengono le aldeidi, mentre per ossidazione degli alcoli secondari si ottengono i chetoni; esamineremo le reazioni corrispondenti quando studieremo queste classi di composti (par. 2.8.).

Gli alcoli terziari non possono essere ossidati.

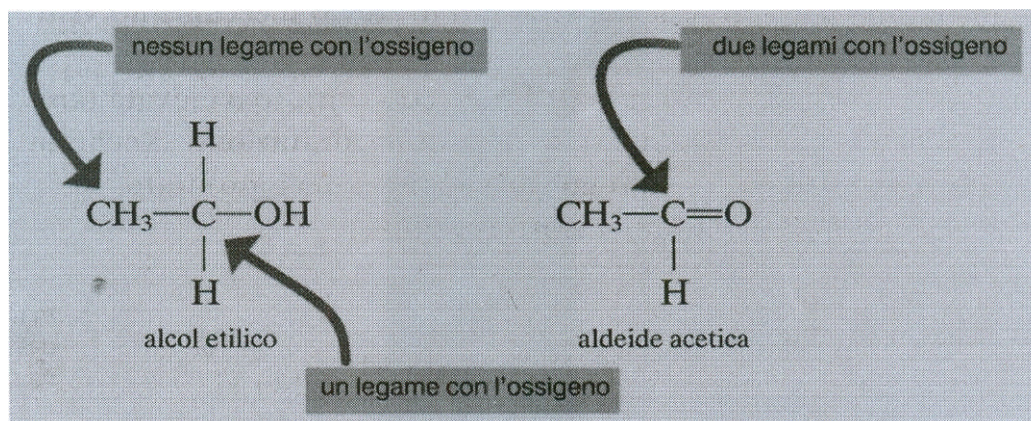
Reazioni di ossidazione

L'ossidazione di un elemento è una trasformazione che comporta l'aumento del numero di ossidazione, n.o., degli atomi che lo costituiscono. Ogni volta che il carbonio si lega a un elemento più elettronegativo, come l'ossigeno, subisce un aumento del suo n.o. e diciamo quindi che si ossida.

Se, invece, il carbonio si lega a un elemento meno elettronegativo come l'idrogeno, il suo n.o. diminuisce e il carbonio si riduce. Poiché idrogeno e ossigeno sono gli atomi a cui il carbonio organico è più frequentemente legato, diciamo che:

Il carbonio è tanto più ossidato quanti più legami forma con l'ossigeno e quanti meno ne forma con l'idrogeno.

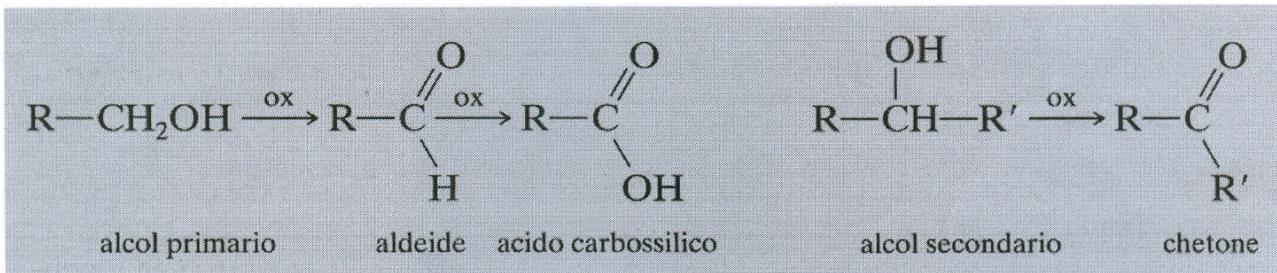
Il carbonio del gruppo funzionale alcolico, per esempio, è più ossidato di quello dello scheletro molecolare, ma è meno ossidato del carbonio del gruppo funzionale aldeidico:



Gli alcoli primari e secondari hanno, rispettivamente, 2 e 1 atomi di idrogeno legati al carbonio che lega il gruppo funzionale e possono quindi essere trasformati in molecole organiche più ossidate. Gli alcoli terziari, invece, non subiscono trasformazioni di questo tipo. Nell'alcol terbutilico $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OH}$, per esempio, il C che lega il gruppo $-\text{OH}$ non ha atomi di idrogeno da sostituire con atomi di ossigeno.

I prodotti dell'ossidazione di alcoli primari e secondari sono diversi:

Gli alcoli primari sono ossidati prima ad aldeidi e poi ad acidi carbossilici; gli alcoli secondari sono invece ossidati a chetoni.



I reattivi più frequentemente utilizzati in laboratorio per ossidare gli alcoli sono il permanganato di potassio (KMnO_4), il triossido di cromo (CrO_3) e il dicromato di sodio ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Tutti e tre sono ossidanti forti che non consentono di fermare l'ossidazione degli alcoli primari allo stadio di aldeidi.

- **Reazioni con altri composti organici.** Gli alcoli possono reagire anche con altri tipi di composti organici; la più importante di queste reazioni è quella che porta alla **formazione degli esteri** (par. 2.9.4.).

Alcuni alcoli (e fenoli) di uso comune

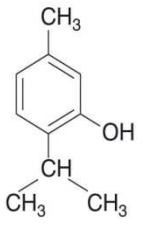
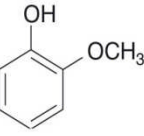
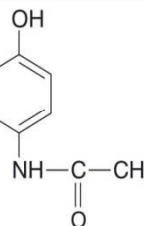
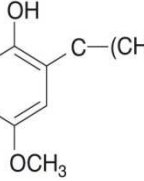
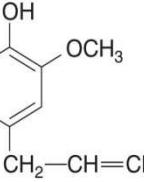
- **Il metanolo (CH_3OH)** è un liquido di sapore gradevole, ma fortemente velenoso. Se ingerito può provocare cecità e morte.
- **L'etanolo (o alcol etilico, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)** è un prodotto importante per l'industria. È utilizzato come solvente per lacche, vernici e profumi, e come materia prima per la sintesi di molti composti organici. Viene usato comunemente (ma non correttamente) come disinfettante. Si mescola con acqua con contrazione di volume; infatti, unendo 1 L di alcol e 1 L di acqua si ottengono 1,93 L di soluzione.

L'alcol etilico è l'unico alcol tollerato dall'organismo umano (**tutti gli altri alcoli sono velenosi**), anche se, assunto in quantità

eccessiva, provoca effetti dannosi gravi. **È presente in tutte le bevande alcoliche** (vino, birra, liquori) in concentrazioni più o meno elevate. Le caratteristiche delle varie bevande alcoliche dipendono dal materiale di partenza usato per la fermentazione (uva, cereali, etc.), e dal procedimento seguito nella loro preparazione. **L'etanolo puro è incolore.** Poiché sull'alcol destinato alla fabbricazione di liquori gravano tasse molto più alte che sull'alcol destinato ad altri scopi, **quest'ultimo viene «denaturato»**, cioè gli vengono aggiunte piccole quantità di sostanze che lo colorano, e che non è facile allontanare. La denaturazione è il motivo per cui, ad esempio, **l'alcol usato per disinfettare è colorato in rosa.**

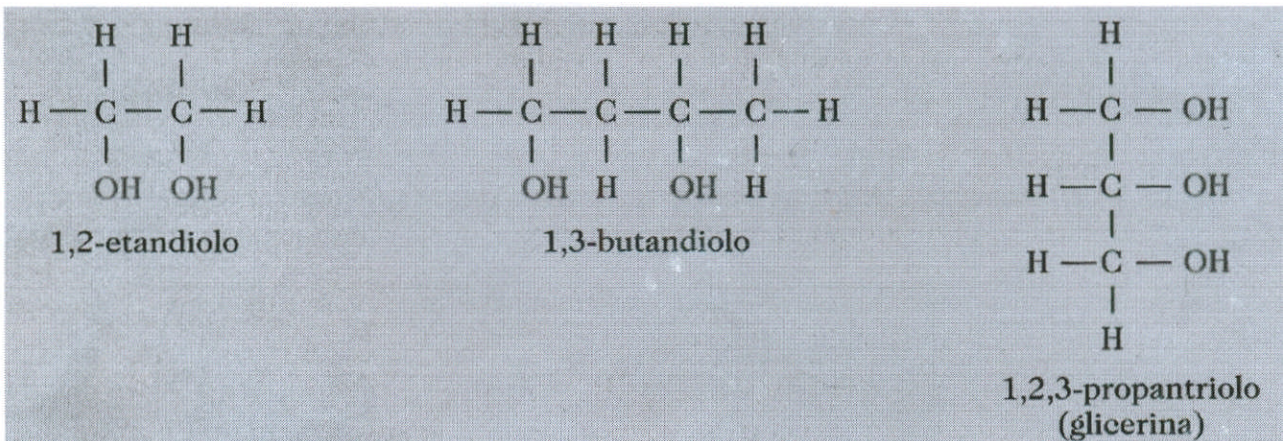
FENOLI

I composti fenolici hanno **proprietà antiossidanti e azione disinfettante.**

Formula	Nome	Usi
	timolo	Disinfettante del cavo orale e componente delle paste dentifricie.
	guaiacolo	Espettorante e componente di alcuni sciroppi per la tosse.
	paracetamolo	Antipiretico e analgesico, alternativo all'aspirina.
	butilidrossianisolo (E 103)	Antiossidante per prodotti alimentari (farina, biscotti, cioccolato).
	eugenolo	Antibatterico usato dai dentisti; viene estratto dai chiodi di garofano.

I polialcoli

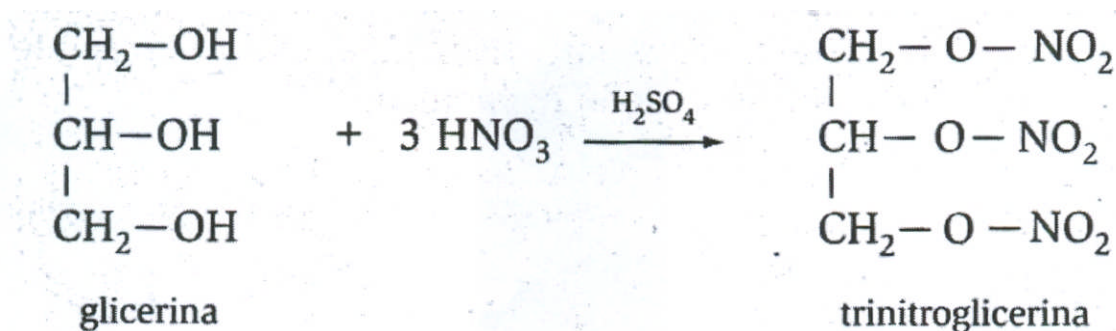
I polialcoli sono alcoli le cui molecole contengono più di un gruppo OH. Se i gruppi OH sono due il polialcol è un diolo, se sono tre è un triolo.



Il polialcol piú importante è l'**1,2,3-propantriolo**, comunemente detto **glicerina** o glicerolo.

La glicerina è ampiamente usata nell'industria farmaceutica, in quella cosmetica, e per la **preparazione di esplosivi**.

Infatti, reagendo con l'acido nitrico in presenza di acido solforico, produce trinitroglicerina (piú nota come **nitroglicerina**):



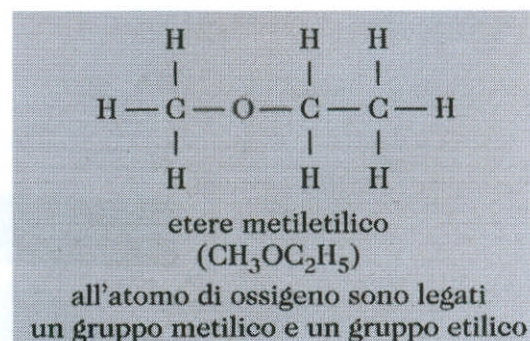
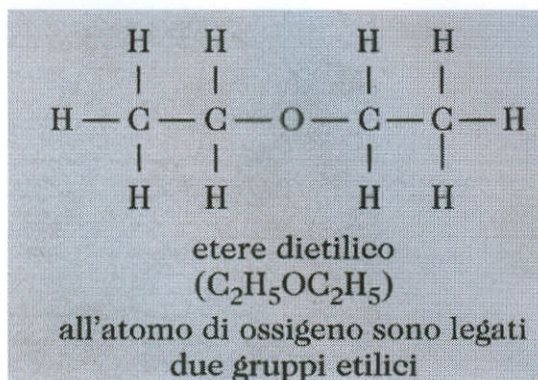
Questa è un **potente esplosivo**, ma di uso poco pratico perché, essendo altamente instabile, l'esplosione può essere innescata per semplice urto. Ad **Alfred Nobel** si deve l'**invenzione** della **dinamite** che può essere usata con maggiore sicurezza perché costituita da **nitroglicerina mescolata a farina fossile (terra di diatomee)**, *materiale inerte che rende l'esplosivo più stabile.*

GLI ETERI

Gli eteri sono composti nei quali due catene idrocarburiche sono unite a un atomo di ossigeno.

Indicando con **R** le catene idrocarburiche **alifatiche** (notazione che in seguito useremo frequentemente), **la formula generale degli eteri si scrive come R—O—R'.**

Le due catene idrocarburiche **R** e **R'** possono essere uguali fra loro, oppure diverse. Il nome degli eteri deve specificare la natura delle due catene:



I punti di fusione e di ebollizione degli eteri hanno valori vicini a

quelli degli alcani aventi massa molecolare simile.

A differenza degli alcani, **gli eteri sono piuttosto solubili in acqua**, soprattutto quelli con massa molecolare più bassa.

Nell'industria, gli eteri vengono utilizzati principalmente come solventi: il più importante è **l'etere dietilico ($C_2H_5-O-C_2H_5$)**, ***molto infiammabile***, e impiegato anche **in medicina, come anestetico**.