ZANICHELLI

Lezioni di chimica organica

Lezione 5

Alcoli, fenoli ed eteri



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 —CI	clorometano
alcoli	R—OH	ossidrile (—OH)	CH ₃ —OH	metanolo
eteri	R—O—R′	etere (—O—)	CH ₃ —O—CH ₃	dimetiletere
aldeidi	R—CHO	etere (—O—) carbonile (—C—) O	CH₃—C H	etanale (acetaldeide)
chetoni	R—CO—R′	carbonile (—C—)	CH ₃ C=O	propanone (acetone)
acidi carbossilici	R—COOH	carbossile —C OH	CH₃—C OH	acido etanoico (acido acetico)
esteri	R—COOR'	estere (—COO—)	O	etanoato di metile (acetato di metile)
ammidi	R—CO—NH ₂	ammidico (—C—N—) O H	CH ₃ —C NH ₂	etanammide (acetammide)
ammine	R—NH ₂	amminico (—NH ₂)	CH ₃ —NH ₂	metilammina

I gruppi funzionali delle principali classi di composti



Gli alcoli

Gli **alcoli** derivano dagli **idrocarburi** per sostituzione di un idrogeno con un **gruppo ossidrile** (—OH) che ne diventa il gruppo funzionale.

La formula generale degli alcoli è R—OH, e si classificano in **primari**, **secondari** e **terziari** a seconda che l'atomo di carbonio a cui è legato l'ossidrile sia unito rispettivamente a uno, due o tre atomi di carbonio

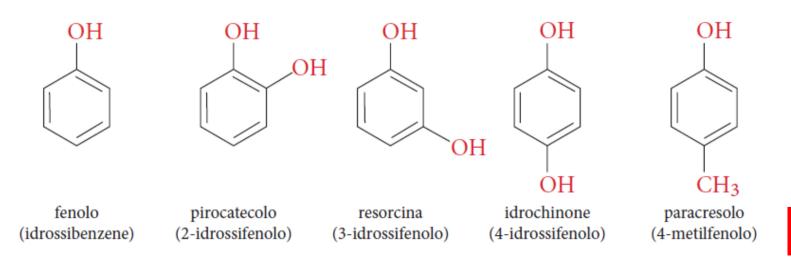
La nomenclatura degli alcoli

Secondo la nomenclatura IUPAC, il nome dell'alcol deriva da quello dell'idrocarburo corrispondente a cui si aggiunge la desinenza -olo. Se presentano due o tre gruppi ossidrili, gli alcoli prendono il nome di dioli e trioli.

Atomi di carbonio	nome
1	metan <i>olo</i>
2	etan <i>olo</i>
3	propan <i>olo</i>
4	butan <i>olo</i>
5	pentan <i>olo</i>

I fenoli

Si dicono **fenoli** tutti i composti aromatici sostituiti da uno o più gruppi ossidrilici. Il capostipite della classe è, appunto, il fenolo o **idrossibenzene**. Le regole di nomenclatura sono analoghe a quelle già viste per i composti aromatici, ma si usa come radice **–fenolo**, e il gruppo –OH, considerato come sostituente, è indicato dal prefisso **–idrossi**.

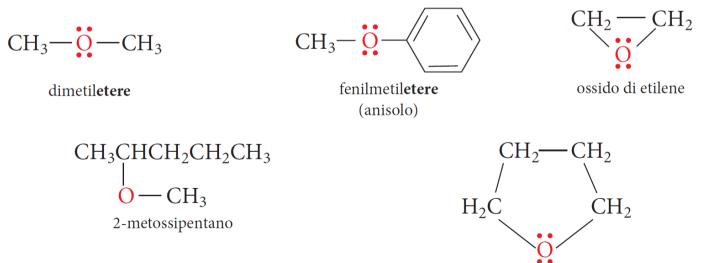


ZANICHELLI

Gli eteri

Gli eteri sono caratterizzati da un atomo di ossigeno che lega due gruppi alchilici o arilici. La loro formula generale è R—O—R' e tradizionalmente il nome si ricava premettendo a –etere i sostituenti legati all'ossigeno. Il nome IUPAC si ricava invece trattando il gruppo –OR come un sostituente dell'idrocarburo. Il nome dato prevede il prefisso dell'alchile seguito da –ossi e dal nome del composto portante della molecola.

tetraidrofurano



ZANICHELLI

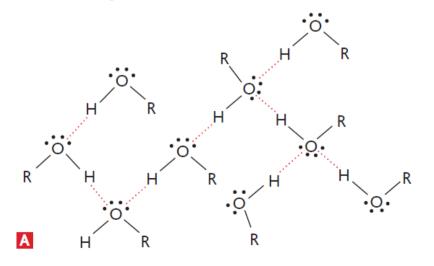
Proprietà fisiche di alcoli, fenoli ed eteri (I)

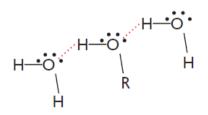
A parità di massa molecolare, gli alcoli e i fenoli hanno **punti di ebollizione** più alti rispetto agli idrocarburi e agli eteri.

I legami a idrogeno che si formano tra le molecole degli alcoli e dei fenoli sono infatti più forti sia delle **forze di London** che attraggono le molecole degli idrocarburi o delle interazioni **dipolo-dipolo** presenti negli eteri.

Proprietà fisiche di alcoli, fenoli ed eteri (II)

La **solubilità** degli alcoli decresce all'aumentare del numero di atomi di carbonio perché prevale il carattere idrofobico della catena rispetto al carattere idrofilo dell'ossidrile. La buona solubilità di metanolo, etanolo e propanolo in acqua è dovuta alla formazione di **legami a idrogeno**.





В

(A) Legami a idrogeno fra molecole di alcol;(B) legami idrogeno tra molecole di acqua e

ZANICHELLI

alcol

Acidità di alcoli e fenoli

Gli alcoli sono acidi **molto deboli**; i fenoli al contrario sono circa un **milione di volte più acidi** perché lo **ione fenossido** (ArO⁻) è molto più stabile dello ione alcossido (RO⁻).

Sostanza	Nome	p <i>K</i> _a
(CH ₃) ₃ COH	alcol terbutilico	18,00 Acido più debole
CH₃CH₂OH	alcol etilico	16,00
НОН	acqua	15,74
CH₃OH	metanolo	15,54
C ₆ H ₅ OH	fenolo	9,89
C ₆ H ₂ (NO ₂) ₃ OH	acido picrico	0,52 Acido più forte



Le reazioni degli alcoli (I)

Gli alcoli danno reazioni con rottura del legame C—O, oppure reazioni di ossidazione.

$$\begin{array}{c} \text{Nu:} + -\overset{\delta^+}{C} \overset{\delta^-}{OH} \overset{H^+}{\longrightarrow} -C - \text{Nu} + \text{H}_2\text{O} \\ \\ \overset{H}{-C} & \overset{O}{OH} \overset{OX}{\longrightarrow} -\overset{C}{C} - \text{OH} \\ \\ & \overset{O}{\text{ossidazione del carbonio alcolico}} \end{array}$$

Le reazioni degli alcoli (II)

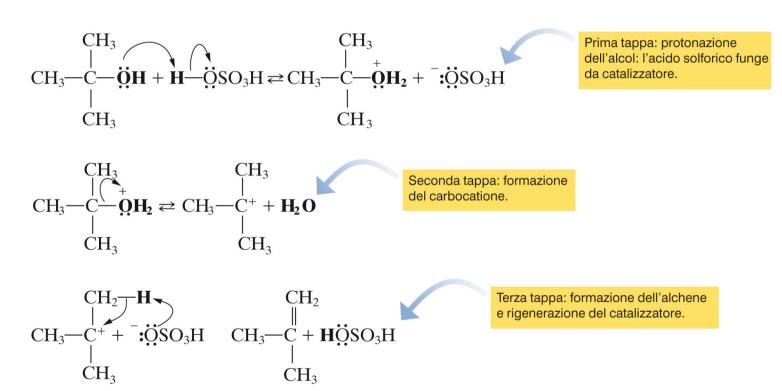
Le reazioni di rottura del legame C—O avvengono prevalentemente in ambiente acido, per **sostituzione nucleofila**. L'ossigeno del gruppo —OH è in grado di accettare un protone (H⁺) e si trasforma nel gruppo — OH₂ ⁺. Il legame C—O risulta cosi indebolito, dal carbonio può staccarsi una molecola neutra di acqua e la specie nucleofila può formare con esso un nuovo legame.

$$\begin{array}{c} \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{4} \\ \text{CH}_{5} \\ \text{CH}_{5} \\ \text{CH}_{6} \\ \text{CH}_{6} \\ \text{CH}_{7} \\ \text{CH}_{8} \\ \text{CH}_{8} \\ \text{CH}_{9} \\$$



Le reazioni degli alcoli (III)

Un'altra reazione con rottura del legame C–O è quella di disidratazione, che avviene in presenza di acido solforico concentrato e alla temperatura di 180°C.



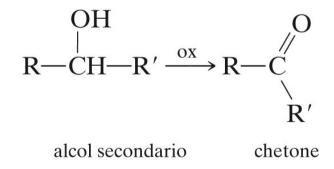
Le reazioni degli alcoli (IV)

Nelle **reazioni di ossidazione**, il carbonio risulta tanto più ossidato quanti più legami forma con l'ossigeno e quanti meno ne forma con l'idrogeno. Gli **alcoli primari** si ossidano prima ad aldeidi e poi ad acidi carbossilici.

$$R-CH_{2}OH \xrightarrow{ox} R-C \xrightarrow{ox} R-C$$

$$H \qquad OH$$
alcol primario aldeide acido carbossilico

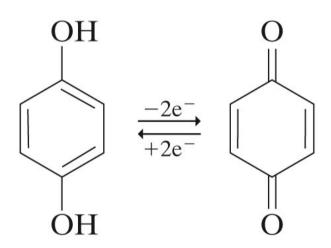
Gli alcoli secondari si ossidano a chetoni.





L'ossidazione dei fenoli

Anche i fenoli si ossidano facilmente: il prodotto che si ottiene e del tutto particolare e appartiene alla categoria dei **chinoni**. Dall'ossidazione dell'idrochinone, per esempio, si ottiene il *p*-benzochinone, o chinone.

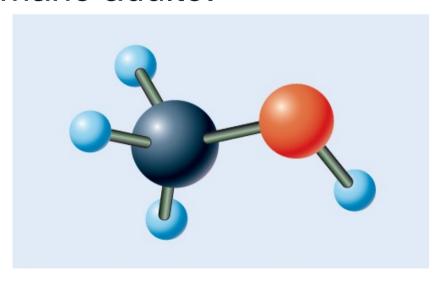


idrochinone *p*-benzochinone (chinone)

I chinoni sono molecole di grande importanza biologica: gli **ubichinoni**, o *coenzimi* Q, sono fondamentali per il metabolimo dei mitocondri.

Utilizzo di alcoli e fenoli (I)

Il **metanolo** (CH₃OH) è un importante intermedio dell'industria chimica, inoltre viene impiegato come **carburante** per autotrazione e nelle celle a combustibile. Si tratta anche di una sostanza altamente **tossica**: 30 mL provocano la morte di un essere umano adulto.



Modello molecolare del metanolo



Utilizzo di alcoli e fenoli (II)

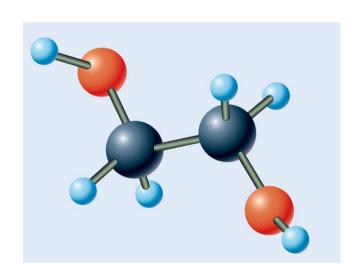
L'etanolo (CH₃CH₂OH) è il costituente di tutte le bevande alcoliche e si ottiene per fermentazione degli zuccheri da parte di microorganismi.

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{fermentazione}} 2CH_3CH_2OH + 2CO_2$$

Viene usato come combustibile al posto della benzina e trova impiego nell'industria dei solventi, dei profumi e dei cosmetici.

Utilizzo di alcoli e fenoli (III)

Il **glicol etilenico** è un diolo che viene impiegato come liquido anticongelante grazie all'alto punto di ebollizione e alla totale solubilità in acqua.



Modello molecolare del glicol etilenico

Il glicol etilenico è usato per la sintesi di numerosi composti tra cui il PET, la resina con cui si producono le bottiglie «di plastica».

Utilizzo di alcoli e fenoli (IV)

Il glicerolo, più noto come glicerina, è un triolo. Trova impiego nell'industria dei cosmetici e delle vernici. Il derivato nitrato del glicerolo, la nitroglicerina, è un potente esplosivo che viene impiegato anche, in soluzione alcolica molto diluita, nella terapia dell'angina pectoris.

$$CH_{2}-OH$$
 $CH_{2}-O-NO_{2}$ $H_{2}SO_{4}$ $CH_{2}-O-NO_{2}$ $CH_{2}-O-NO_{2}$ $CH_{2}-O-NO_{2}$ $CH_{2}-O-NO_{2}$ $CH_{2}-O-NO_{2}$

La nitroglicerina si ottiene facendo reagire glicerina anidra con una miscela di acido nitrico e solforico



Utilizzo di alcoli e fenoli (V)

Formula	Nome	Usi
CH ₃ OH CH ₃ CH ₃	timolo	Disinfettante del cavo orale e componente delle paste dentifricie.
OH OCH ₃	guaiacolo	Espettorante e componente di alcuni sciroppi per la tosse.
OH NH—C—CH ₃	paracetamolo	Antipiretico e analgesico, alternativo all'aspirina.
OH C—(CH ₃) ₃ OCH ₃	butilidrossianisolo (E 103)	Antiossidante per prodotti alimentari (farina, biscotti, cioccolato).
OH OCH ₃ CH ₂ —CH=CH ₂	eugenolo	Antibatterico usato dai dentisti; viene estratto dai chiodi di garofano.

I composti fenolici hanno proprietà antiossidanti e azione disinfettante. Molte piante aromatiche contengono il timolo, a cui devono le loro proprietà antisettiche.

