

LEZIONE 9

ALCOLI ED ETERI

Obiettivi di Apprendimento

Al termine della lezione gli studenti saranno in grado di:

- **Descrivere** struttura, nomenclatura e classificazione di alcoli, tioli ed eteri.
- **Riconoscere** le principali reazioni degli alcoli (ossidazione, esterificazione) e il significato applicativo (etilometro, esteri, solventi).
- **Collegare** il gruppo ossidrilico/tiolico alla struttura e funzione di biomolecole (glucosio, serina, colesterolo, proteine).



ALCOLI



Un **gruppo funzionale** viene definito come un particolare arrangiamento di pochi atomi che conferiscono alla molecola che li contiene peculiari caratteristiche chimiche e fisiche.

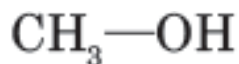


Negli alcoli tale **gruppo funzionale è il gruppo ossidrilico —OH**. Questi composti possono essere considerati derivati dagli alcani per sostituzione di un atomo di idrogeno con un gruppo ossidrilico.



La formula generale di un alcol è $R-OH$, dove R è un radicale alchilico.

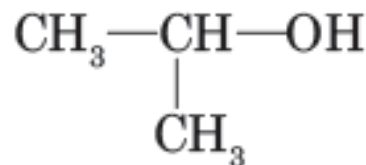
*Il nome degli alcoli viene assegnato identificando la catena di atomi di carbonio più lunga che contiene il gruppo funzionale e questa viene numerata in modo tale da dare il più basso numero possibile al carbonio legato al gruppo —OH. La desinenza -o dell'alcano corrispondente viene cambiata in **-olo**. Quindi l'alcol che deriva dal metano è il metanolo, quello derivante invece dall'etano sarà l'etanolo. Un altro modo per assegnare il nome a un alcol è quello di far precedere la parola alcol a quella del gruppo alchilico.*



metanolo
(alcol metilico)



etanolo
(alcol etilico)



2-propanolo
(alcol isopropilico)



- Il gruppo ossidrilico —OH degli alcoli non è ionizzato, per questo motivo reagisce molto più lentamente di quello presente negli idrossidi inorganici, i quali contengono lo ione idrossido OH^- ;
- Le **soluzioni degli alcoli** non sono elettrolitiche, per cui essi non si comportano come basi; anzi, a causa della grande differenza di elettronegatività tra ossigeno e idrogeno, **sono acidi debolissimi**;
- Gli **alcoli** reagiscono con gli **acidi carbossilici** per formare composti chiamati **esteri**
- Sempre a causa della grande differenza di elettronegatività tra l'ossigeno, l'idrogeno e il carbonio, gli alcoli sono composti polari. Questa polarità permette la formazione di legami idrogeno tra molecole diverse di alcol e tale proprietà è responsabile dei punti di ebollizione relativamente alti di questi composti.
- **Per la presenza del gruppo —OH , aumenta la proprietà di questi composti di sciogliersi in acqua.** Infatti, ad esempio, il metanolo e l'etanolo sono solubili in acqua in tutte le proporzioni.
- Via via che il numero di atomi di carbonio aumenta, il composto assume sempre più le caratteristiche di un alcano e sempre meno quelle di un alcol, quindi la solubilità in acqua diminuisce.



USI DEGLI ALCOLI

▪ **Alcol metilico**

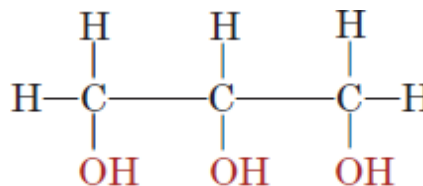
▪ L'alcol metilico (metanolo), CH_3OH , viene comunemente utilizzato come solvente per le reazioni organiche industriali. Esso non dovrebbe essere messo a contatto con la pelle né i suoi vapori dovrebbero essere inalati, perché questa sostanza è rapidamente assorbita sia attraverso la pelle sia attraverso il tratto respiratorio. L'ingestione di una piccola quantità di alcol metilico (15 ml) può causare cecità, mentre una quantità leggermente maggiore (30 ml) può portare addirittura alla morte.

▪ **Alcol etilico**

▪ L'alcol etilico (etanolo), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, è conosciuto come alcol di grano; in ambito sanitario il termine alcol indica l'alcol etilico.

▪ **Glicerolo**

▪ Il glicerolo, noto anche come glicerina, è il più semplice tra gli alcoli trivalenti; infatti esso contiene tre gruppi ossidrilici —OH .



glicerolo



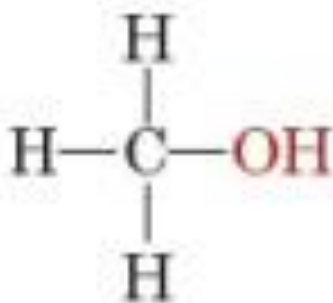
CLASSIFICAZIONE DEGLI ALCOLI



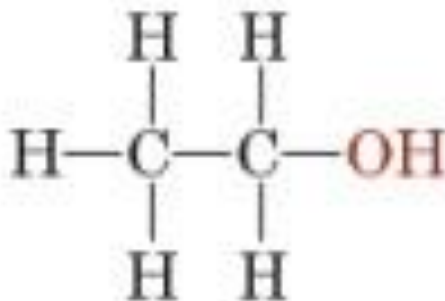
Alcoli primari



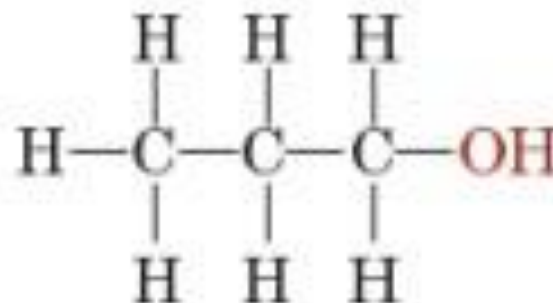
Un alcol primario contiene un gruppo alcolico legato a un atomo di carbonio il quale è legato ad un solo altro atomo di carbonio o a nessun altro atomo di carbonio. Tutti gli alcoli di seguito riportati sono alcoli primari:



alcol metilico



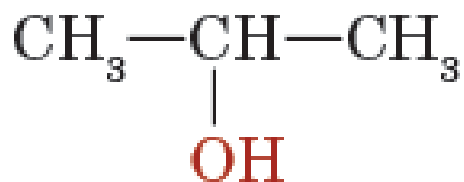
alcol etilico



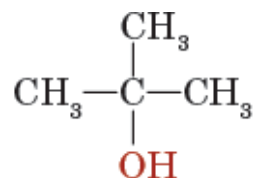
alcol propilico

Negli alcoli primari il gruppo alcolico si trova sempre ad una estremità della catena.





alcol isopropilico
(2-propanolo)



terz-butanolo
(2-metil-2-propanolo)



▪ Alcoli secondari

- Negli alcoli secondari il gruppo —OH è legato ad un atomo di carbonio che è legato ad altri due atomi di carbonio. L'alcol isopropilico (2-propanolo) è un esempio di alcol secondario.

▪ Alcoli terziari

- Negli alcoli terziari il gruppo funzionale —OH è invece legato a un atomo di carbonio il quale è a sua volta legato ad altri tre atomi di carbonio. Un esempio di questi tipi di alcoli è il 2-metil-2-propanolo, conosciuto anche come alcol terziar-butilico o *terz*-butanolo.



REAZIONI DEGLI ALCOLI

- **Ossidazione**

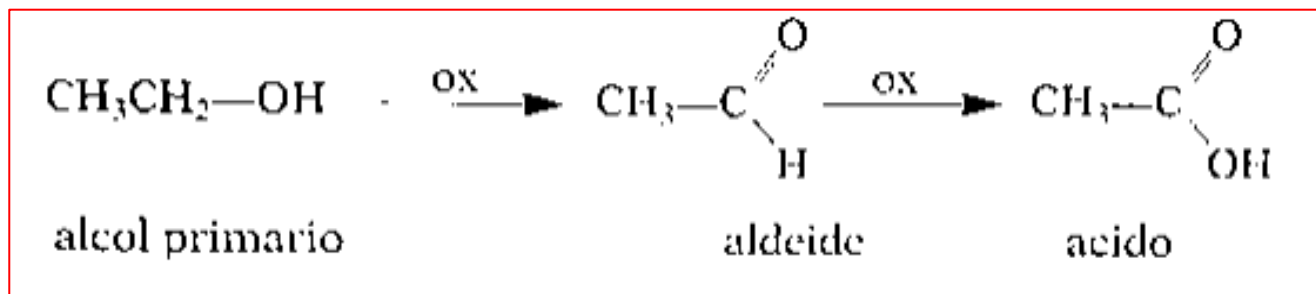
- La reazione di ossidazione permette di identificare se un alcol è primario, secondario o terziario. Infatti, gli alcoli primari vengono ossidati in condizioni ordinarie prima ad aldeidi, poi ad acidi carbossilici e quindi a CO_2 e H_2O . Gli alcoli secondari vengono, invece, ossidati per formare prima i chetoni e quindi CO_2 e H_2O . Gli alcoli terziari vengono ossidati solo in condizioni estreme a CO_2 e H_2O .

- **Esterificazione**

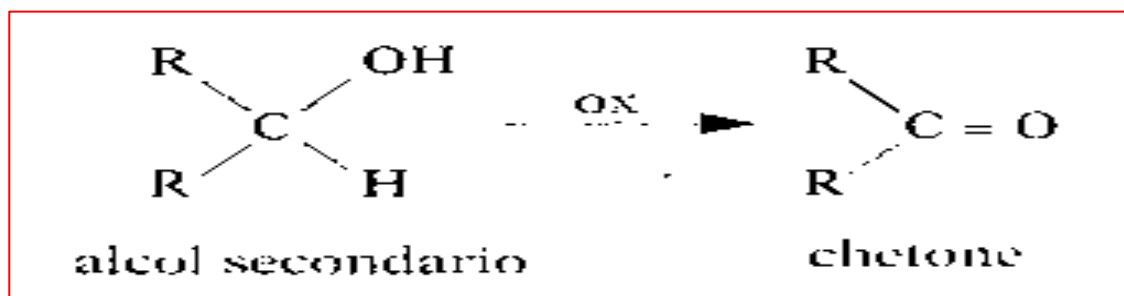
- Gli alcoli reagiscono con gli acidi organici per formare una classe di composti chiamati esteri



Alcol primario



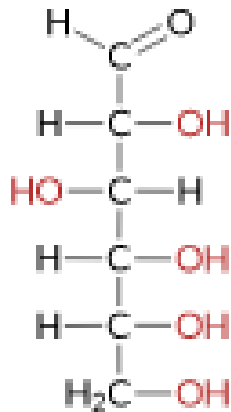
Alcol secondario



Alcol terziario: non si può ossidare



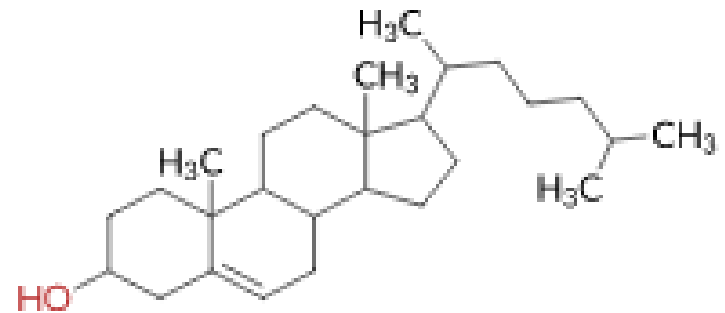
Il gruppo idrossile fa parte di varie biomolecole come amminoacidi, monosaccaridi, acidi nucleici e altri metaboliti secondari.



(a)



(b)



(c)

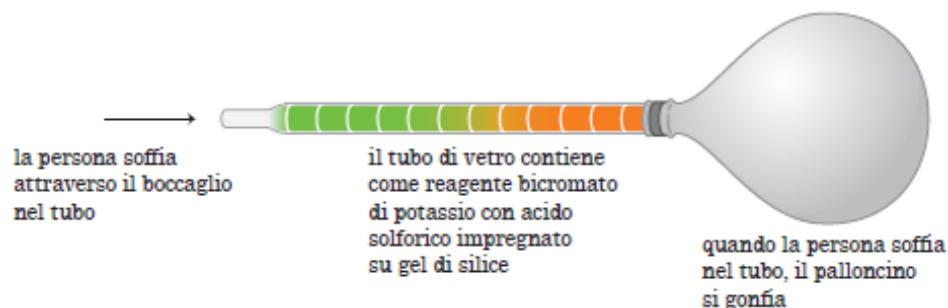
(a) D-glucosio, (b) L-serina e (c) colesterolo.

Ad esempio:

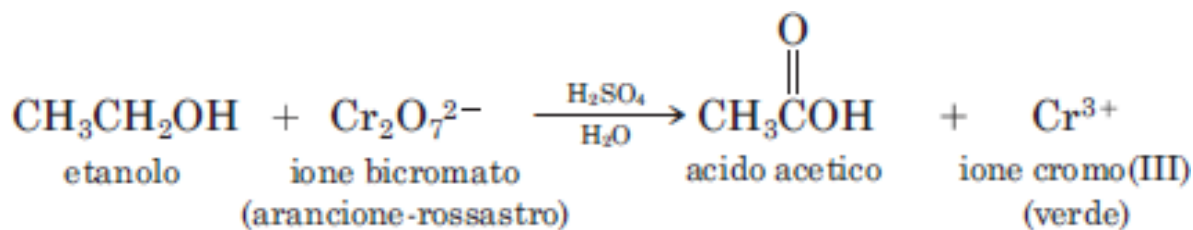
- **il glucosio**, un semplice carboidrato presente nel sangue che funge da combustibile primario della cellula;
- la **L-serina**, uno dei 20 amminoacidi standard utilizzati nella sintesi proteica, contengono il gruppo funzionale idrossile. Il gruppo ossidrilico è presente anche nel colesterolo, come piccola parte della complessa molecola di sterolo pesante di idrocarburi, rendendolo minimamente solubile in acqua.
- **Il colesterolo** funge da precursore per sintetizzare gli ormoni riproduttivi nel corpo umano come il testosterone e il β -estradiolo.



ETILOMETRO: CONTROLLO E MISURAZIONE DELL'ALCOL NELL'ARIA ESPIRATA

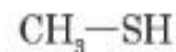


- L'ossidazione dell'etanolo ad acido acetico con bicromato di potassio rappresenta la reazione che sta alla base del funzionamento dell'etilometro, lo strumento utilizzato dalle forze dell'ordine per la stima della quantità di alcol nel sangue. Il test è basato sulla differenza di colore tra lo ione reagente bicromato(VI), arancione-rossastro, e lo ione prodotto cromo(III), verde.

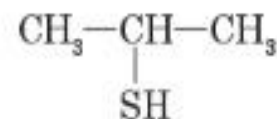


TIOLI

▪ I **tioli**, o **mercaptani**, sono composti analoghi agli alcoli in cui invece dell'atomo di ossigeno è presente un atomo di zolfo, cioè contengono il **gruppo funzionale —SH** invece del gruppo —OH. Il nome ufficiale dei tioli si forma aggiungendo il suffisso -tiolo al nome del corrispondente idrocarburo. Il nome comune di questi composti si ottiene facendo seguire al nome del corrispondente gruppo alchilico il nome mercaptano.



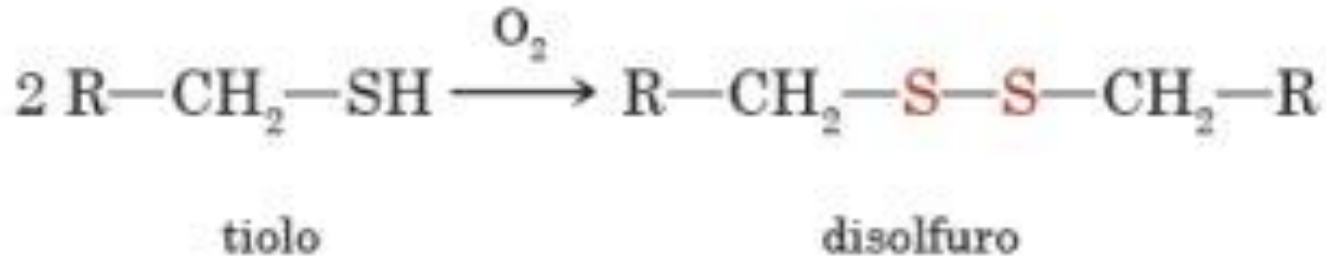
metantiolo
(metil mercaptano)



2-propantiolo
(isopropil mercaptano)

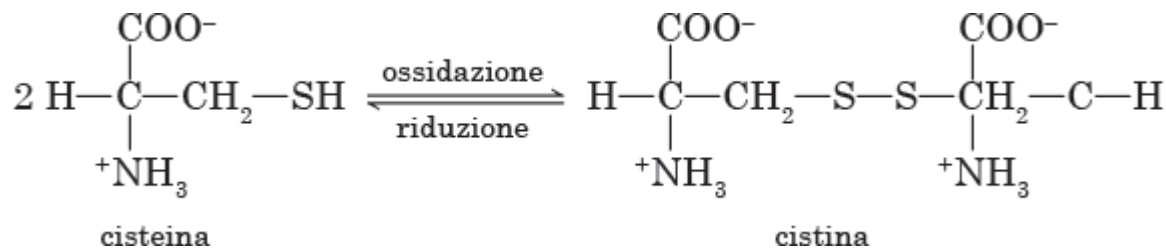


A differenza degli alcoli, **i tioli non formano legami idrogeno intermolecolari**, quindi essi hanno dei punti di ebollizione minori dei corrispondenti alcoli. Per questo stesso motivo i *tioli sono meno solubili in acqua degli alcoli con lo stesso numero di atomi di carbonio*.



I tioli sono facilmente ossidati a disolfuri anche dall'ossigeno atmosferico.

Il gruppo caratteristico dei **disolfuri** è **—S—S—**. Un esempio di questa ossidazione è la conversione dell'amminoacido cisteina in cistina, una reazione che avviene quando i capelli vengono sottoposti a permanente.

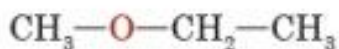


Il legame disolfuro (S—S) è uno dei responsabili della struttura tridimensionale delle proteine.

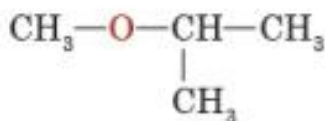


ETERI

- La formula generale degli eteri è **R—O—R**, dove R rappresenta un gruppo alchilico (metile, etile ecc.). Se sono presenti due gruppi R diversi, si hanno eteri misti. Nella nomenclatura comune si fa seguire al nome dei due gruppi alchilici il termine etere.
- Gli eteri hanno temperature di ebollizione basse perché non formano legami idrogeno e sono buoni solventi per i composti organici in quanto sono poco reattivi.
- ad esempio, l'etere dietilico è spesso utilizzato per estrarre materiali organici dalle sostanze naturali che li contengono, il basso punto di ebollizione dell'etere etilico permette la sua separazione da queste sostanze mediante distillazione, che porta anche al recupero dell'etere utilizzato per l'estrazione. L'unico inconveniente è che l'etere dietilico è molto infiammabile e deve essere utilizzato con cautela.*
- Gli eteri che rimangono in un laboratorio per molto tempo sono molto pericolosi perché portano alla formazione di perossidi organici, che sono esplosivi.*



metossietano
(metil etil etere)



2-metossipropano
(metil isopropil etere)



▪ **ETERE COME ANESTETICO**

▪ **Etere dietilico**

- L'etere dietilico, comunemente noto come etere, è stato utilizzato nel passato come anestetico generale.
- Esso viene somministrato molto facilmente, è un ottimo miorilassante e ha effetti molto limitati sulla velocità di respirazione, sulla pressione sanguigna e sulla velocità delle pulsazioni.
- Gli svantaggi per l'uso dell'etere come anestetico sono superiori ai suoi vantaggi. L'etere è infiammabile, ha un'azione irritante sulle mucose dei primi tratti dell'apparato respiratorio e provoca nausea al risveglio.
- Oggi l'etere non è più utilizzato come anestetico generale (è utilizzato comunque in laboratorio) ed è stato sostituito da altri anestetici, come l'ossido nitrico e l'alotano.



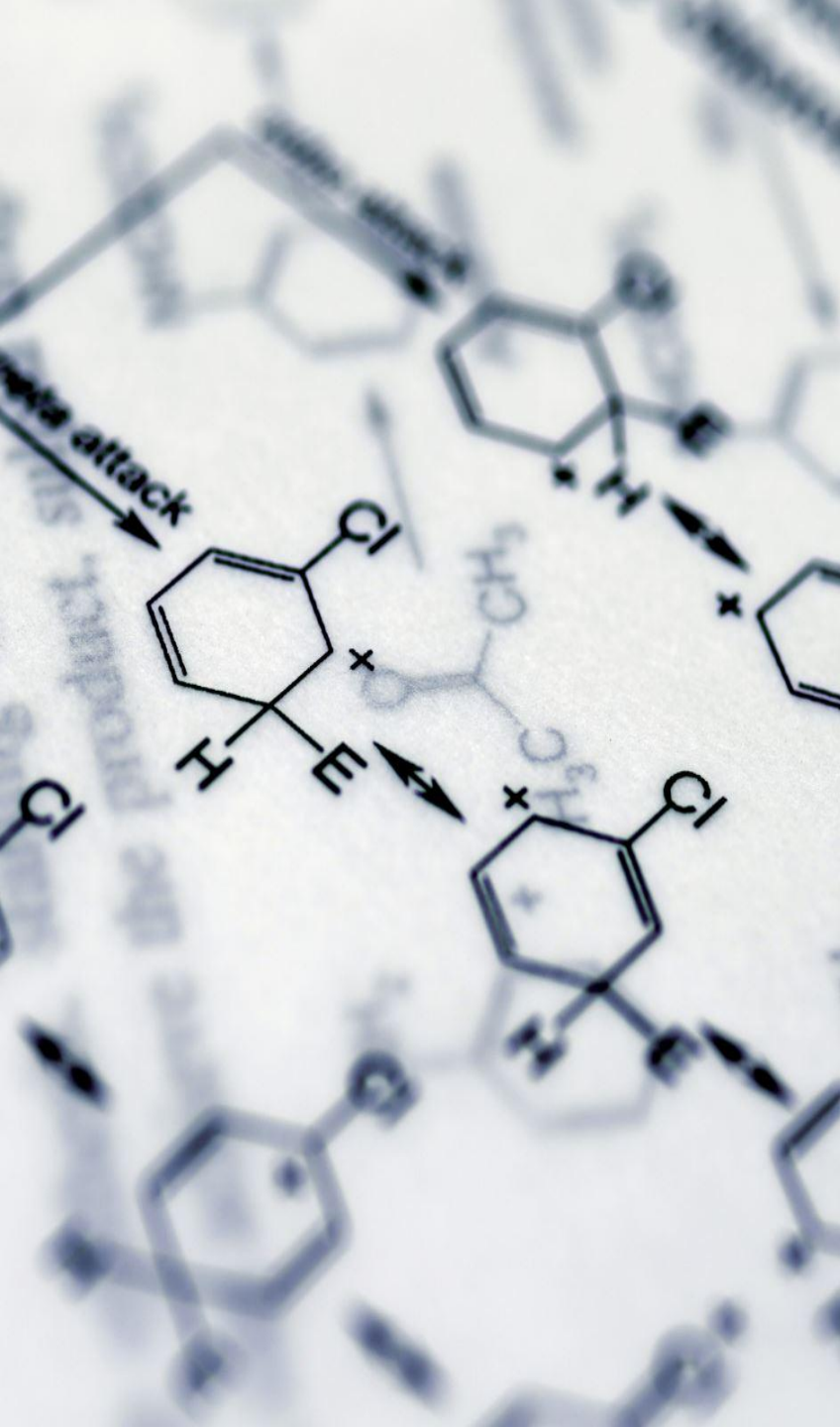
CONCETTI CHIAVE

- Gli **alcoli** possono essere considerati come derivati dagli idrocarburi per sostituzione di uno o più atomi di idrogeno con un gruppo —OH . Il gruppo ossidrilico —OH è il gruppo funzionale che conferisce all'alcol le sue peculiari proprietà.
- La formula generale di un alcol è **ROH**, in cui R rappresenta un gruppo alchilico legato al gruppo funzionale —OH . Gli alcoli non si ionizzano; essi non sono delle basi.
- L'alcol più semplice è l'alcol metilico, CH_3OH , noto anche come metanolo. Questo alcol è pericoloso per la salute umana e non dovrebbe essere mai usato.
- L'alcol etilico, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, è noto anche come etanolo. Esso è usato come disinfettante perché denatura le proteine. Impacchi di alcol sono utilizzati per far abbassare la febbre alta. Le soluzioni di medicinali sciolti in alcol etilico sono chiamate tinture.



- Il glicol etilenico è un alcol divalente perché presenta due gruppi —OH nella stessa molecola.
- Il glicerolo è invece un alcol trivalente perché presenta tre gruppi —OH nella stessa molecola. Esso è uno dei componenti dei lipidi.
- Gli alcoli sono classificati in tre categorie: primari, in cui il gruppo alcolico è legato a un atomo di carbonio il quale a sua volta o non è legato ad altri atomi di carbonio o è legato a un solo altro atomo di carbonio; secondari, in cui il gruppo alcolico è legato a un atomo di carbonio legato ad altri due atomi di carbonio; terziari, in cui vi sono tre atomi di carbonio legati all'atomo di carbonio a cui è legato il gruppo —OH .
- Gli alcoli vanno incontro a reazioni di ossidazione e di esterificazione.
- I **tioli** sono gli analoghi solforati degli alcoli e contengono un gruppo —SH invece del gruppo —OH .
- Gli eteri hanno formula generale R—O—R , dove R è un gruppo alchilico.
- L'etere dietilico è stato utilizzato nel passato come anestetico generale





Domande di verifica:

- Che cosa distingue un alcol primario da uno secondario e da uno terziario? Fai un esempio per ciascuno.
- Perché l'etanolo ha un punto di ebollizione più alto dell'etere dietilico con analoga massa molecolare?
- Come varia la solubilità in acqua degli alcoli al crescere della lunghezza della catena carboniosa e perché?
- Qual è la differenza tra il gruppo funzionale di un alcol e quello di un tiolo? Come cambia una proprietà fisica tra i due (punto di ebollizione o solubilità)?
- In quali condizioni gli alcoli primari, secondari e terziari si ossidano e a quali classi di composti danno origine?

