

ZANICHELLI

Valitutti, Taddei, Maga, Macario

Carbonio, metabolismo, biotech

**Chimica organica,
biochimica e biotecnologie**

ZANICHELLI

Capitolo A2

Dai gruppi funzionali ai polimeri

ZANICHELLI

Sommario

1. I gruppi funzionali
2. Gli alogenoderivati
3. Alcoli, fenoli ed eteri
4. Le reazioni di alcoli e fenoli
5. Aldeidi e chetoni
6. Gli acidi carbossilici e i loro derivati
7. Esteri e saponi
8. Le ammine
9. Composti eterociclici
10. I polimeri di sintesi

I gruppi funzionali

La particolare reattività di molecole come gli alcheni, per esempio, è dovuta alla presenza del doppio legame, che costituisce un **centro di reattività**, definito «gruppo funzionale».

Un **gruppo funzionale** è un atomo o un gruppo di atomi che conferisce una particolare reattività alla molecola di cui fa parte.

Le molecole che contengono uno stesso gruppo funzionale costituiscono una **classe di composti**.

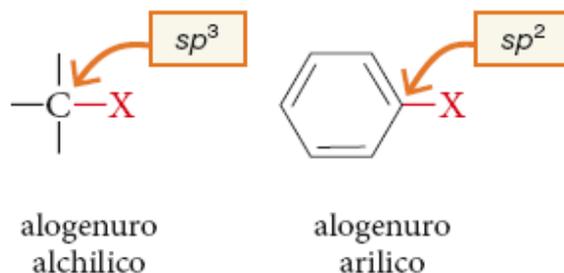
I gruppi funzionali

Classe	Formula generale	Gruppo funzionale	Esempio	Nome (la parte caratteristica del nome è in rosso)
alcheni	$C=C$	Legame doppio	$CH_3-CH=CH-CH_3$	butene
alchini	$C\equiv C$	Legame triplo	$CH_3-C\equiv C-CH_3$	butino
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 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \\ \text{O} \end{array}$	$CH_3-\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	etanale (acetaldeide)
chetoni	$R-CO-R'$	carbonile $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ CH_3 \end{array}$	propanone (acetone)
acidi carbossilici	$R-COOH$	carbossile $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array}$	$CH_3-\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array}$	acido etanoico (acido acetico)
esteri	$R-COOR'$	estere $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{O}- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagup \\ CH_3 \end{array} \text{O}-CH_3$	etanoato di metile (acetato di metile)
ammidi	$R-CO-NH_2$	ammidico $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{N} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{H} \end{array}$	$CH_3-\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	etanammide (acetammide)
ammine primarie	$R-NH_2$	amminico ($-NH_2$)	CH_3-NH_2	metilammina
tioli	$R-SH$	sulfidrilico ($-SH$)	CH_3-SH	metantiolo (metilmercaptano)

Gli alogenoderivati

Gli **alogenoderivati**, o alogenuri organici, si ottengono per sostituzione di uno o più atomi di idrogeno di un idrocarburo con altrettanti atomi di un alogeno (F, Cl, Br, ecc.).

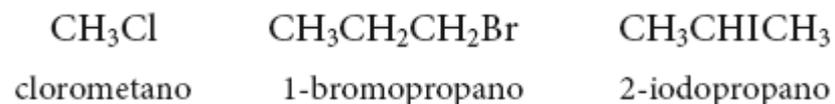
Si distinguono in **alogenuri alchilici** e **arilici**.



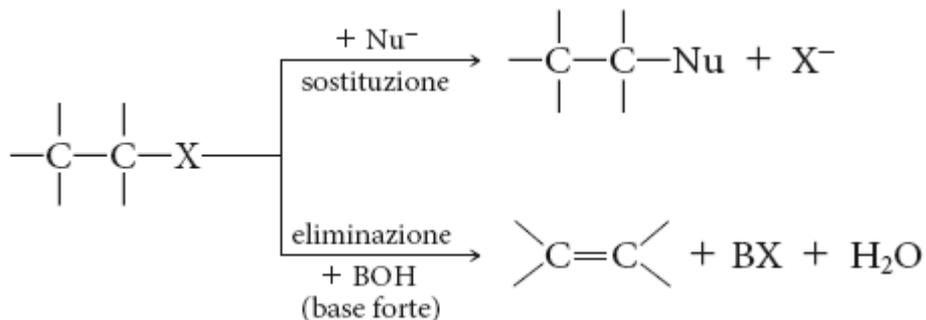
Sono definiti **primari**, **secondari** o **terziari**, in base a quanti gruppi R sono presenti sul carbonio che lega l'alogeno.

Gli alogenoderivati

La nomenclatura IUPAC considera gli alogenoderivati composti derivati degli alcani in cui l'atomo di alogeno ha sostituito un atomo di idrogeno:



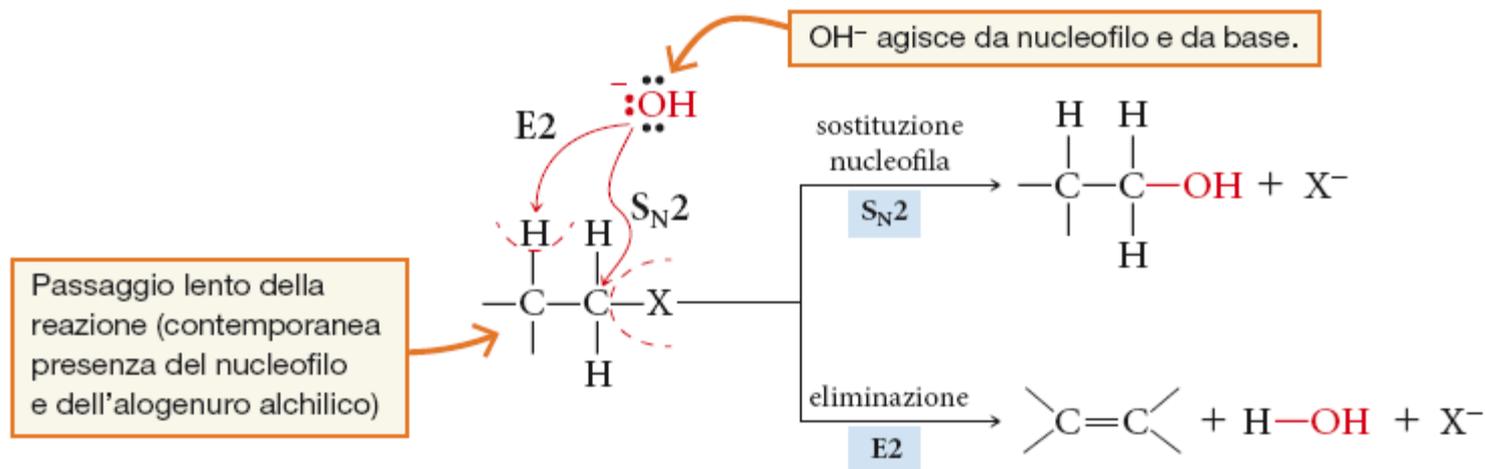
La loro reattività è legata alla polarizzazione del legame $\text{C}^{\delta+}-\text{X}^{\delta-}$ e alla possibilità di procedere verso una **reazione di sostituzione, S_N** , o una **reazione di eliminazione, E**.



Gli alogenoderivati

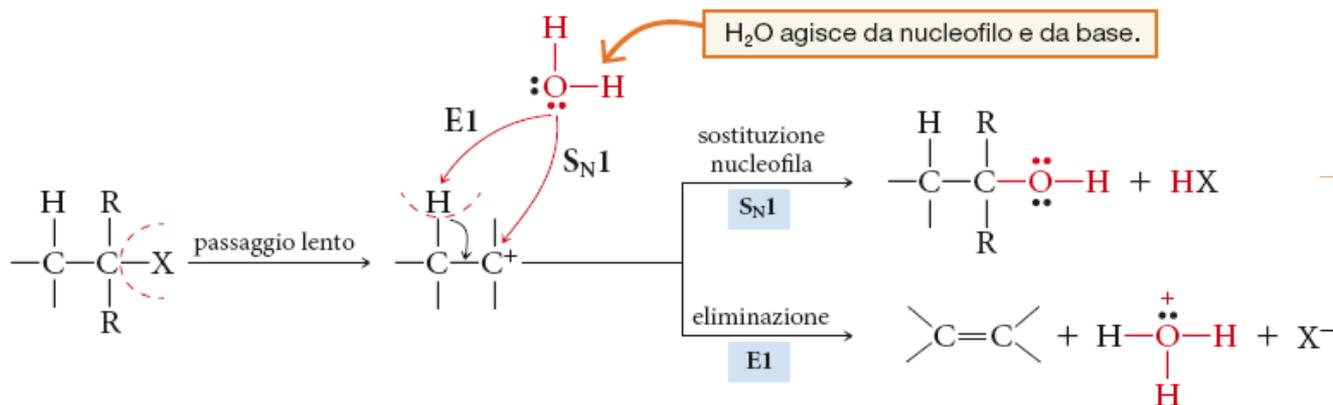
Sia nella sostituzione sia nell'eliminazione, il meccanismo di reazione può essere bimolecolare o monomolecolare.

Nel **meccanismo bimolecolare** (**S_N2** ed **E2**) i due reagenti reagiscono in un unico stadio.



Gli alogenoderivati

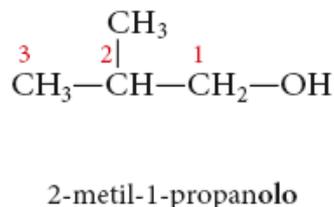
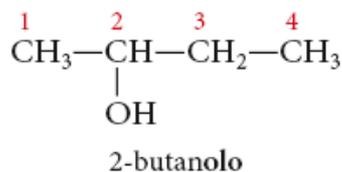
Nel **meccanismo monomolecolare (S_N1 ed E1)** la reazione si svolge in due stadi. Il passaggio più lento consiste nella formazione di un carbocatione intermedio.



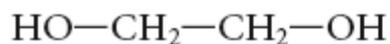
Se l'alogenuro alchilico è primario, il meccanismo di reazione è bimolecolare, per il terziario è monomolecolare, per il secondario possono esserlo entrambi.

Alcoli, fenoli ed eteri

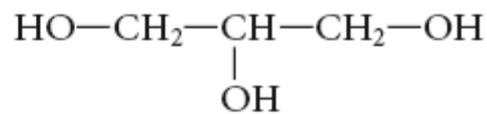
Sostituendo uno degli atomi di idrogeno di un idrocarburo con il gruppo ossidrilico —OH, si ottengono gli **alcoli**. Il nome si ricava da quello del corrispondente idrocarburo sostituendo l'ultima vocale con il suffisso **-olo**.



Se su uno stesso scheletro molecolare sono inseriti due, tre o più gruppi alcolici, il suffisso diventa **-diolo**, **-triolo** ecc.



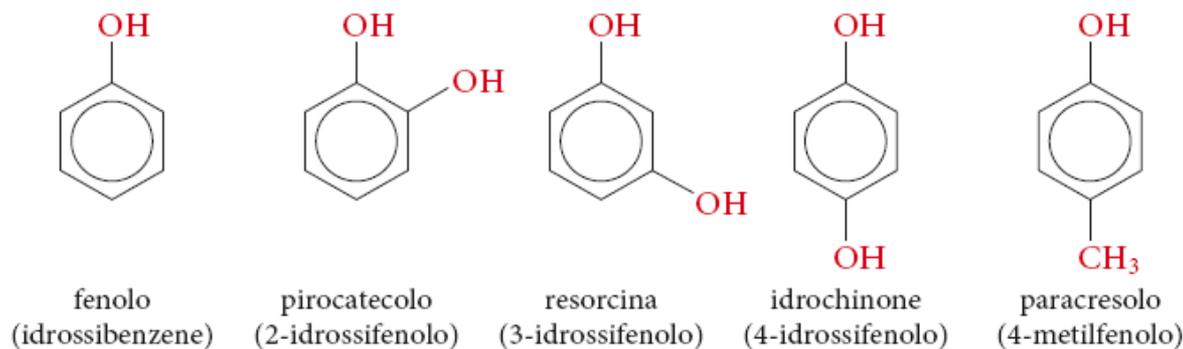
1,2-etandiolo
(glicole etilenico)



1,2,3-propantriolo
(glicerolo o glicerina)

Alcoli, fenoli ed eteri

I **fenoli** hanno l'ossidrile legato direttamente al carbonio dell'anello aromatico. Nella nomenclatura IUPAC vengono denominati in base alle regole dei composti aromatici, ma come radice è impiegato il termine **-fenolo**; il gruppo —OH, considerato come sostituente, è chiamato **-idrossi**. Si usano in genere i nomi comuni.

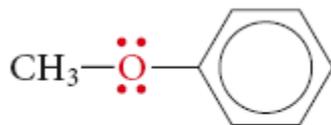


Alcoli, fenoli ed eteri

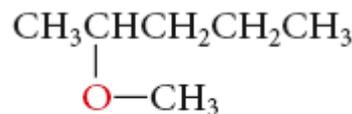
Gli **eteri** contengono un atomo di ossigeno che lega due gruppi alchilici o arilici. Come nomenclatura, si premettono alla parola **etere** i nomi, in ordine alfabetico, dei due raggruppamenti legati all'ossigeno. Negli eteri più complessi conviene identificare, in base al sistema IUPAC, il gruppo —OR, come gruppo **alcossilico**.



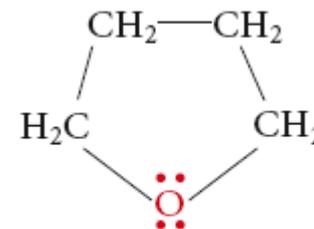
dimetiletere



fenilmetiletere
(anisolo)



2-metossipentano



tetraidrofurano

Alcoli, fenoli ed eteri

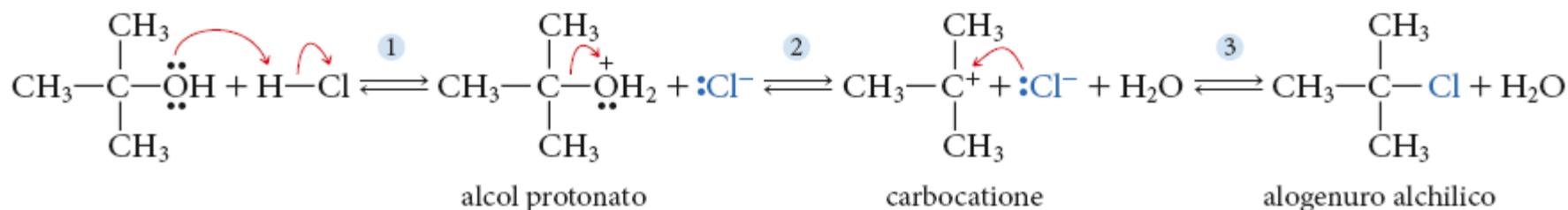
A parità di massa molecolare, gli alcoli e i fenoli hanno **punti di ebollizione** più elevati sia degli idrocarburi sia degli eteri.

I primi tre termini della serie sono **solubili** in acqua, poi la solubilità diminuisce perché prevale il carattere idrofobico della catena idrocarburica.

Come l'acqua, gli alcoli sono **acidi** molto deboli con valori di K_a compresi tra 10^{-16} e 10^{-19} . I fenoli, invece, sono circa un milione di volte più acidi degli alcoli.

Le reazioni di alcoli e fenoli

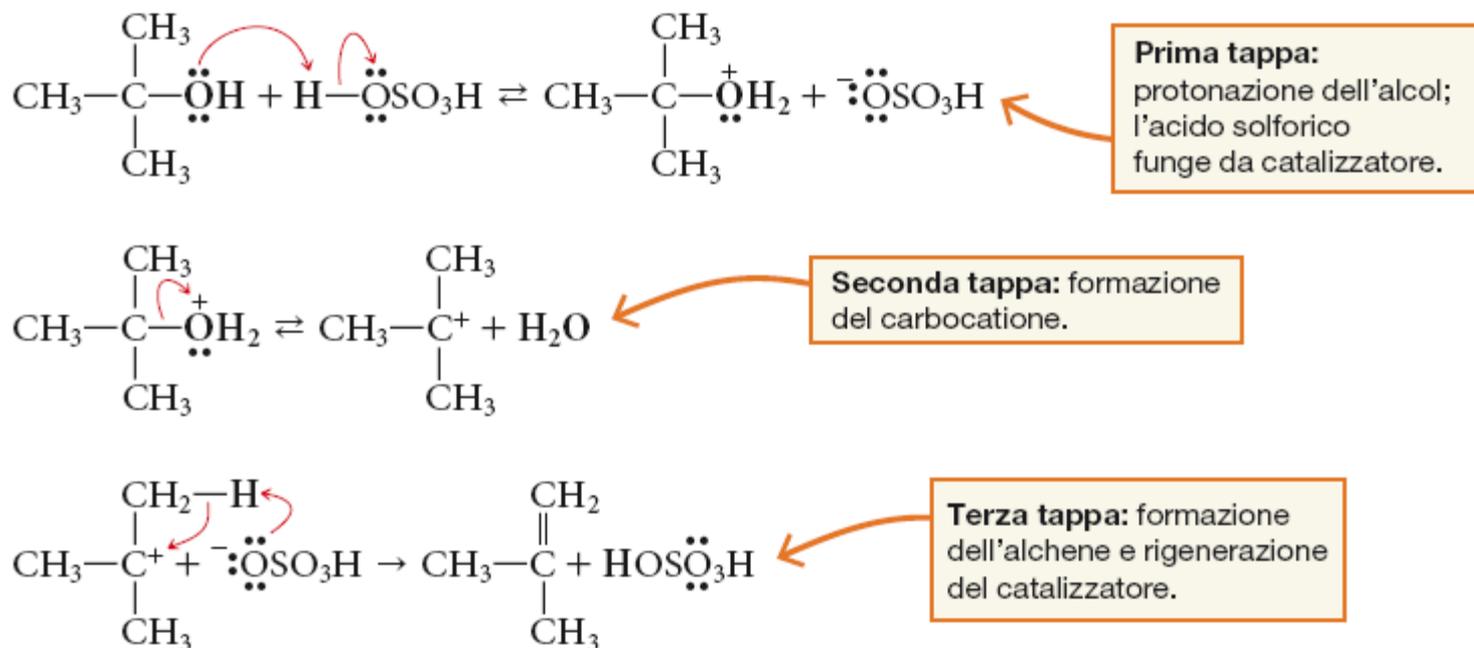
Gli alcoli danno **reazioni di sostituzione nucleofila**, come la reazione tra alcol *ter*-butilico e acido cloridrico.



1. Si ha la protonazione dell'ossigeno
2. Dall'alcol protonato si stacca la molecola d'acqua e si forma un intermedio di reazione, ossia un carbocatione
3. Il carbocatione viene attaccato dal nucleofilo e si forma così un alogenuro alchilico chiamato cloruro di *ter*-butile

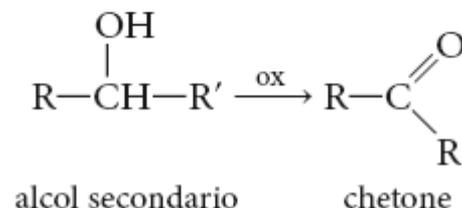
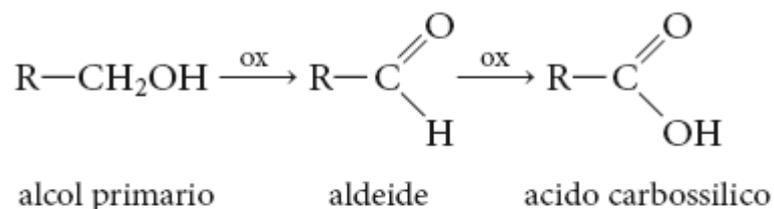
Le reazioni di alcoli e fenoli

Gli alcoli con l'acido solforico, H_2SO_4 , concentrato, a 180°C , danno una reazione di disidratazione e si forma un alchene, con meccanismo E1 o E2.

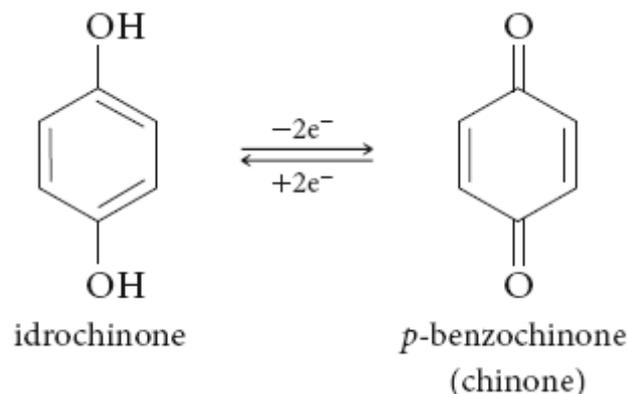


Le reazioni di alcoli e fenoli

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



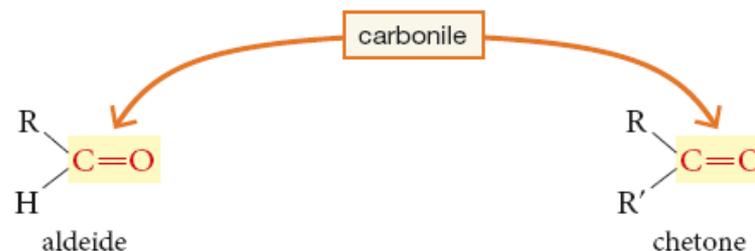
Anche i **fenoli** si ossidano facilmente: il prodotto che si ottiene appartiene alla categoria dei chinoni.



Aldeidi e chetoni

Il gruppo funzionale caratteristico delle **aldeidi** e dei **chetoni** è il carbonile. Nelle aldeidi lega un atomo di idrogeno e un residuo R (o Ar), mentre nei chetoni lega due residui R (o Ar).

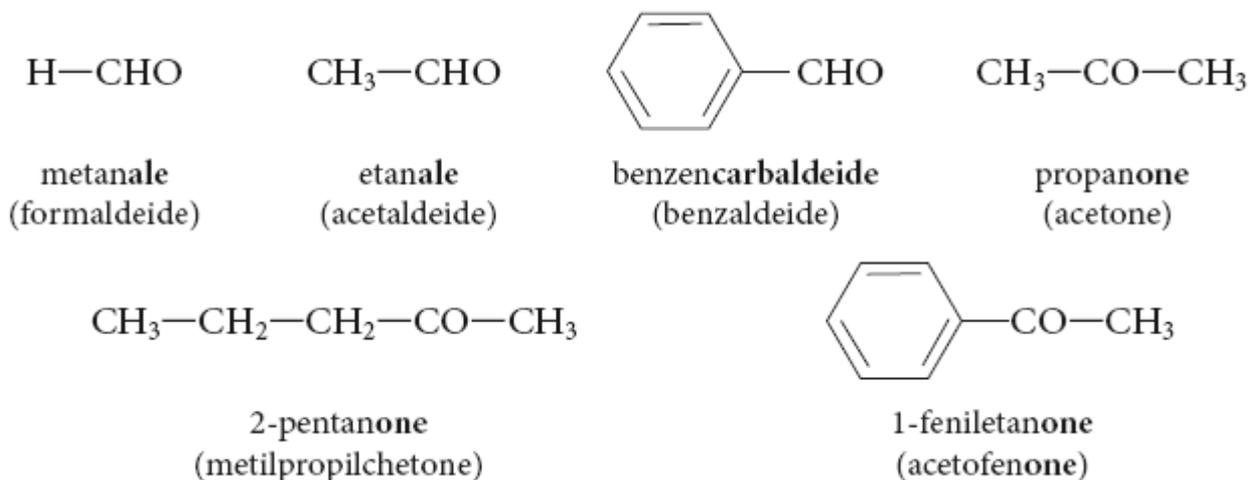
Il carbonio del gruppo carbonilico è ibridato sp^2 .



I **punti di ebollizione** sono più alti di quelli degli idrocarburi di massa molecolare equivalente. Aldeidi e chetoni a basso peso molecolare sono molto **solubili** in acqua.

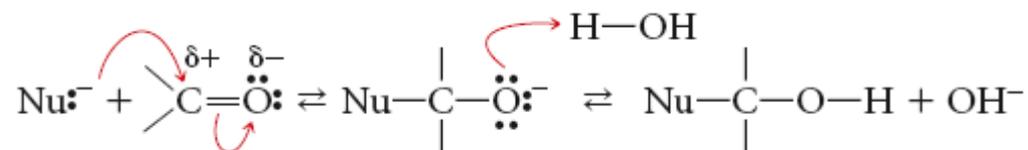
Aldeidi e chetoni

Il nome delle **aldeidi** deriva da quello dell'alcano a cui corrispondono sostituendo alla -o finale il suffisso **-ale**; nei **chetoni**, invece, il suffisso è **-one**. Se il gruppo —CHO è legato a un anello, si aggiunge il suffisso **-carbaldeide** al nome dell'anello.

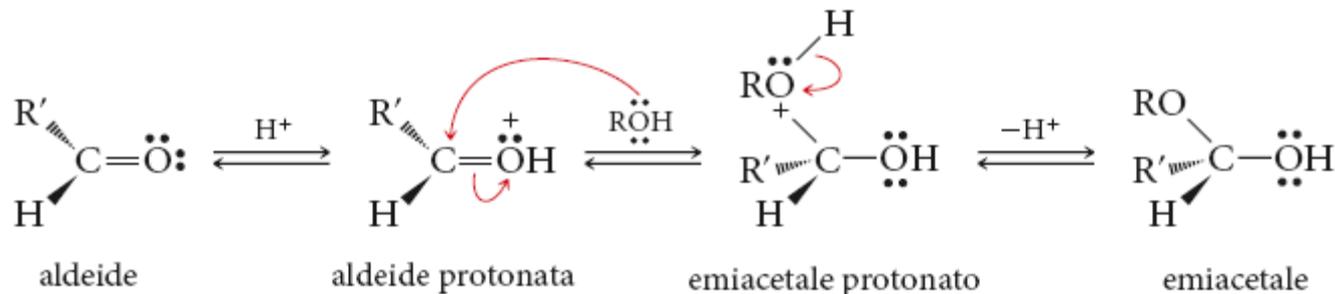


Aldeidi e chetoni

La reazione caratteristica di aldeidi e chetoni è l'**addizione nucleofila**. Il meccanismo con cui procede è:



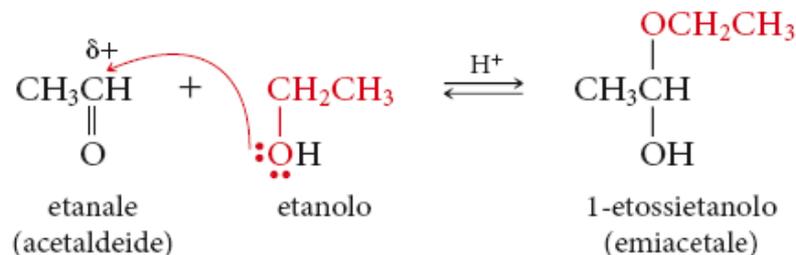
Quando il gruppo —CHO di un'aldeide reagisce con il gruppo —OH di un alcol il prodotto che si forma è un **emiacetale**.



Aldeidi e chetoni

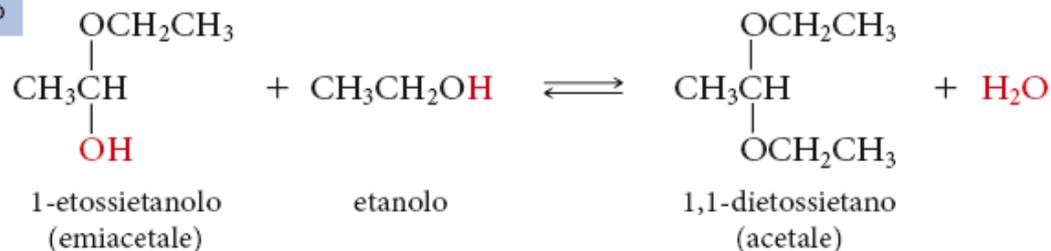
In presenza di un eccesso di alcol, la reazione può procedere e portare alla formazione di un **acetale**; per esempio, per l'etanale si ha:

1° passaggio



Tutti i passaggi sono reversibili.

2° passaggio



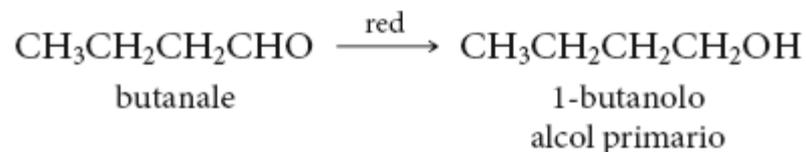
I chetoni reagiscono

in maniera analoga formando gli **emichetali** e i **chetali**.

Aldeidi e chetoni

Per **ossidazione** delle aldeidi si ottiene un acido carbossilico. I chetoni si ossidano solo in condizioni drastiche che portano alla rottura dei legami carbonio-carbonio.

Nel *saggio di Tollens* l'acetaldeide è ossidata ad acido acetico mentre l'acetone non reagisce.

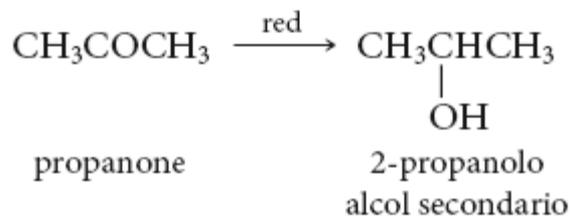


Sia le aldeidi sia i chetoni

con LiAlH_4 o NaBH_4

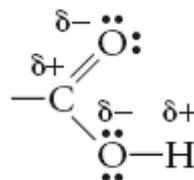
possono formare per **riduzione**

rispettivamente, alcoli primari o secondari.

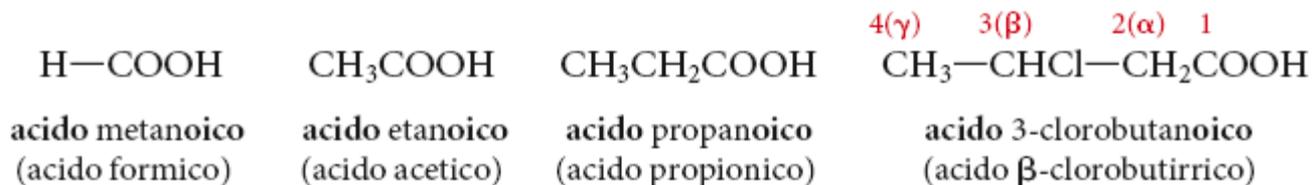


Gli acidi carbossilici e i loro derivati

Il gruppo carbossilico caratteristico degli **acidi carbossilici** proviene idealmente dalla «fusione» del gruppo carbonile e del gruppo ossidrilico.



I nomi IUPAC derivano da quello dell'alcano corrispondente in cui si sostituisce alla -o finale il suffisso **-oico**; si premette poi il termine acido. Nei nomi correnti si usano le lettere greche α , β , γ .



Gli acidi carbossilici e i loro derivati

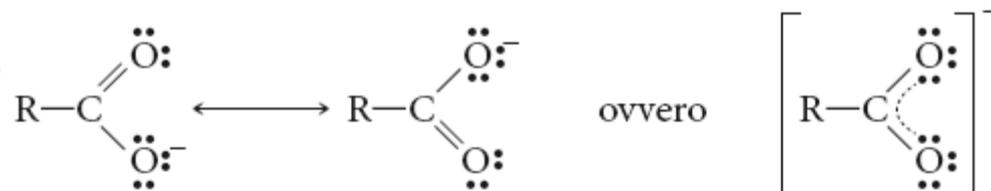
Gli acidi carbossilici presentano **punti di ebollizione** abbastanza alti. Solo i primi tre sono **solubili** in acqua.

Gli **acidi grassi**, diffusi in natura, sono caratterizzati da una lunga catena carboniosa non ramificata costituita da un numero pari di atomi di carbonio.

In natura si trovano anche **acidi bicarbossilici**, come l'acido ossalico (HOOC—COOH), e idrossiacidi, come l'acido lattico ($\text{CH}_3\text{—CHOH—COOH}$).

Gli acidi carbossilici e i loro derivati

Gli acidi carbossilici sono più **acidi** dei fenoli e ancora di più degli alcoli; perché lo ione carbossilato, una base debole, è stabilizzato dalla risonanza.

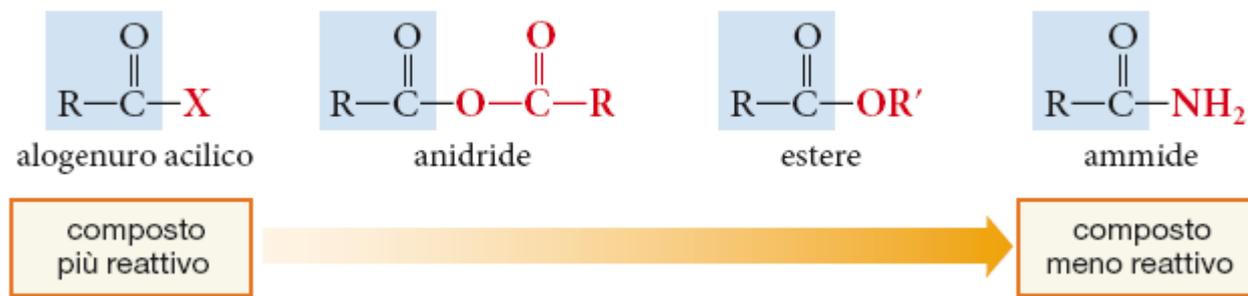


Quanto maggiore è il numero dei gruppi elettron-attrattori, come nell'acido tricloroacetico, tanto maggiore è la tendenza a liberare H^+ e quindi la forza dell'acido.

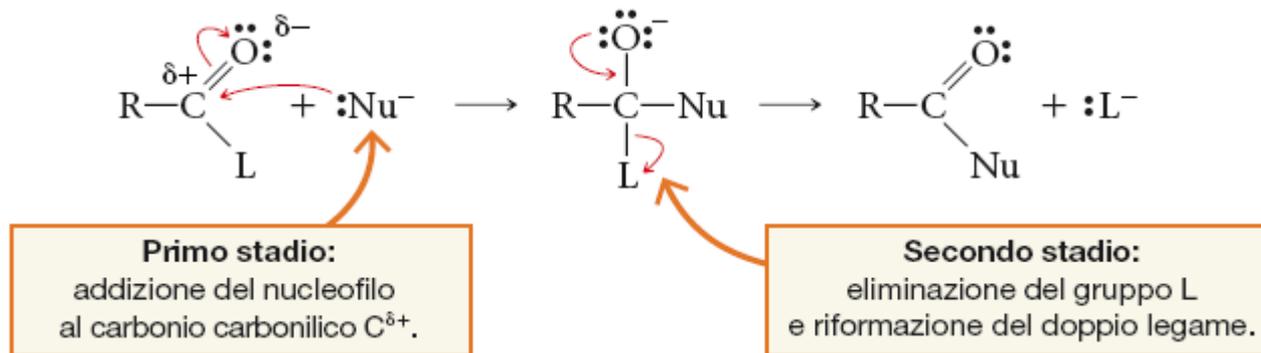
Il nome dell'**anione carbossilato** si ottiene cambiando la desinenza *-ico* dell'acido in **-ato**.

Gli acidi carbossilici e i loro derivati

Dagli acidi carbossilici si ottengono, per reazione con opportuni reagenti, altri composti chiamati **derivati degli acidi**.



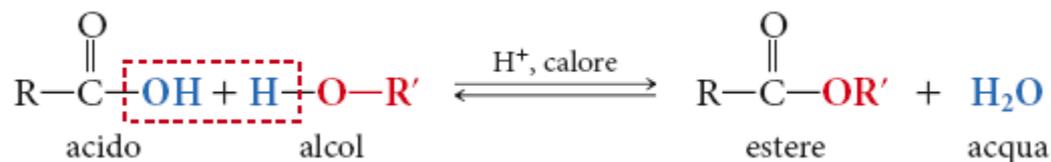
La reazione che li accomuna è una **sostituzione nucleofila acilica**, che avviene in due stadi:



Esteri e saponi

Quando un acido carbossilico e un alcol sono riscaldati insieme si ha la formazione di un **estere** e di acqua.

La reazione, nota come **esterificazione di Fischer**, è catalizzata da acidi forti e tutti gli stadi sono reversibili:



La reazione inversa all'esterificazione è detta **idrolisi**.

Gli esteri a basso peso molecolare hanno odore gradevole; a loro si deve l'aroma della frutta e il profumo dei fiori.

Esteri e saponi

Il nome degli **esteri**, si ricava da quello del corrispondente acido eliminando il termine acido e sostituendo la desinenza *-ico* con **-ato**; segue poi il nome del gruppo R'.

Esteri naturali di elevato peso molecolare sono le *cere*, i *grassi* e gli *oli*. Le **cere** sono esteri provenienti da un alcol (con un solo gruppo —OH) e un acido carbossilico, entrambi a lunga catena.



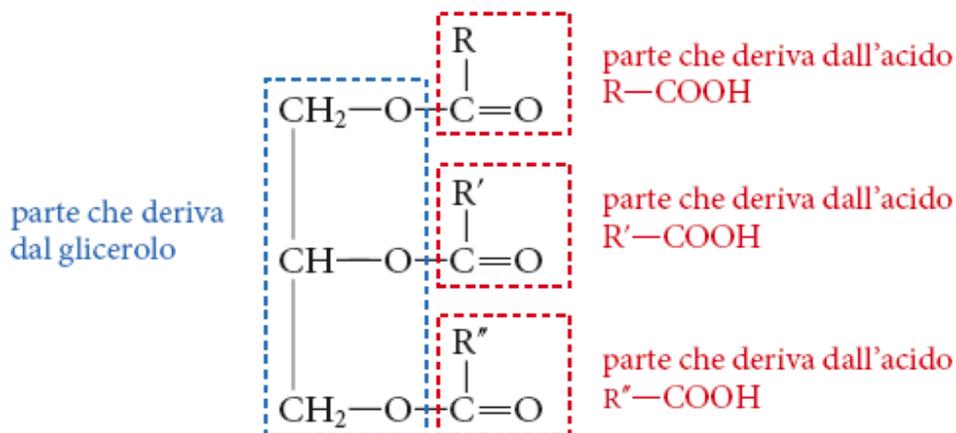
palmitato di cetile



palmitato di miricile
(nella cera d'api)

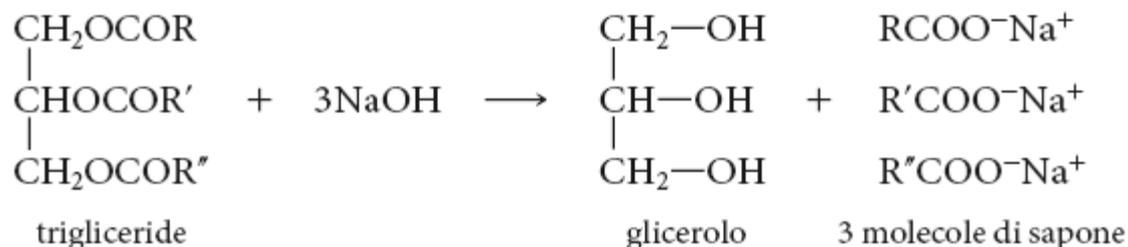
Esteri e saponi

I **grassi** e gli **oli**, rispettivamente solidi e liquidi a temperatura ambiente, si formano dalla reazione tra 1,2,3-propantriolo, o glicerolo, e acidi carbossilici, saturi o insaturi, a lunga catena e privi di ramificazioni, con un numero pari di atomi di carbonio, da 12 a 20. Si tratta di triesteri del glicerolo, chiamati **trigliceridi**.



Esteri e saponi

I **saponi** sono i sali di sodio (o di potassio) degli acidi grassi a lunga catena.



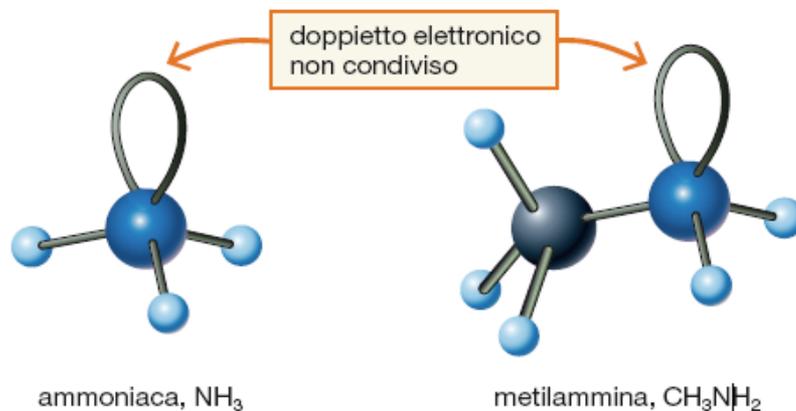
Gli ioni carbossilato degli acidi grassi sono molecole *anfipatiche*, poiché presentano una coda apolare con comportamento idrofobico e una testa ionica idrofila.

Quando si dissocia un sapone in acqua, gli ioni carbossilato non si disperdono in soluzione ma si aggregano in **micelle**.

Le ammine

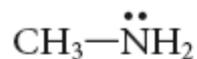
Le **ammine** derivano dall'ammoniaca, NH_3 , per sostituzione dei suoi atomi di idrogeno con uno, due o tre gruppi R (o Ar).

La loro geometria di struttura è di tipo piramidale; gli orbitali dell'azoto sono ibridati sp^3 ed è presente un doppietto elettronico non condiviso. Il gruppo caratteristico delle ammine si chiama gruppo amminico.



Le ammine

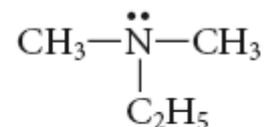
Nella nomenclatura tradizionale si indicano i nomi dei gruppi organici legati all'azoto e si aggiunge la desinenza **-ammina**; se i gruppi sono uguali si usano i prefissi *di-* o *tri-*.



metilammina
p.e. = -6,5 °C

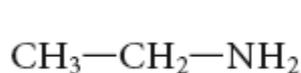


dietilammina
p.e. = +56 °C

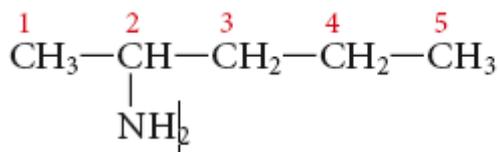


etildimetilammina
p.e. = +37 °C

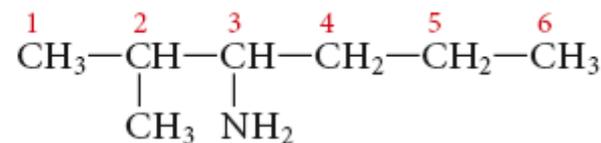
Per le ammine alifatiche primarie la IUPAC prevede l'uso del prefisso **ammino-**.



amminoetano



2-amminopentano



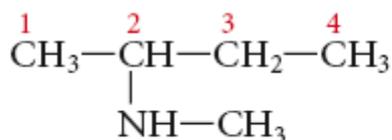
2-metil-3-amminocsano

Le ammine

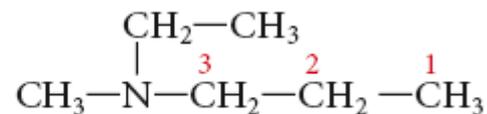
Nelle **ammine alifatiche** secondarie e terziarie, si antepone la lettera *N* al nome del gruppo o dei gruppi alchilici legati all'azoto:



N-metilamminopropano

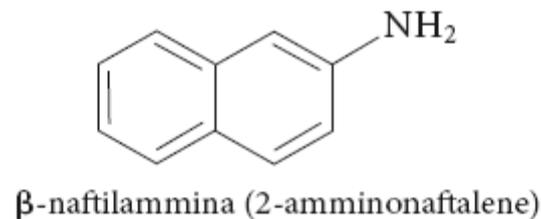
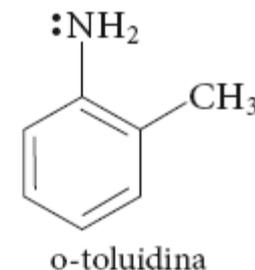
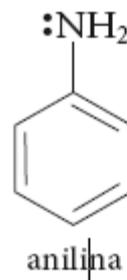


2-*N*-metilamminobutano



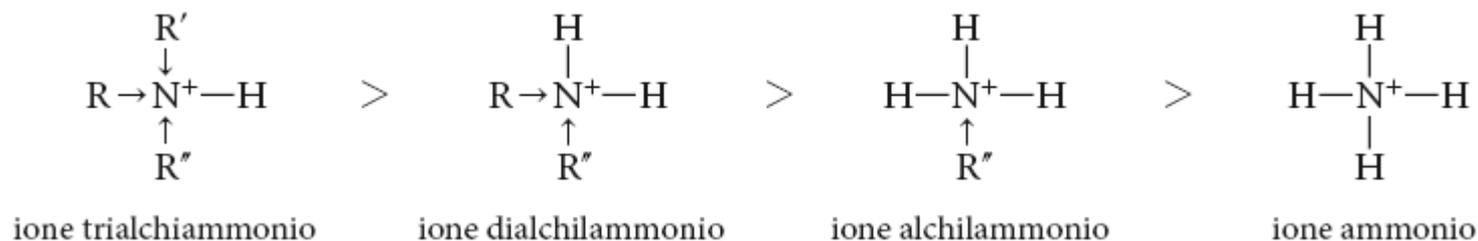
N-etil-*N*-amminopropano

Le **ammine aromatiche** sono considerate derivati dell'anilina e spesso indicate con nomi comuni.



Le ammine

Nelle ammine alifatiche la presenza di gruppi alchilici elettron-donatori produce un aumento della basicità per effetto induttivo.

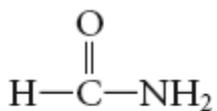


Ne consegue che le ammine alifatiche sono più basiche dell'ammoniaca, che ha $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$, al contrario delle ammine aromatiche, in cui l'anello è elettron-attrattore.

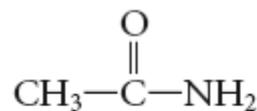
Le ammine

Le ammine primarie e secondarie possono agire da nucleofili e, attraverso reazioni di sostituzione nucleofila acilica, dare origine alle **ammidi**. Le ammidi sono largamente diffuse in natura, soprattutto sotto forma di proteine.

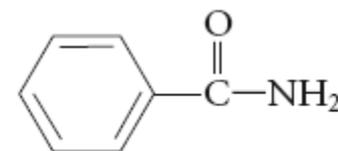
Il nome dell'ammide si ricava sostituendo il suffisso *-ico* o *-oico* dell'acido carbossilico corrispondente con il suffisso **-ammide**. I nomi tradizionali sono indicati tra parentesi.



metanammide
(formammide)



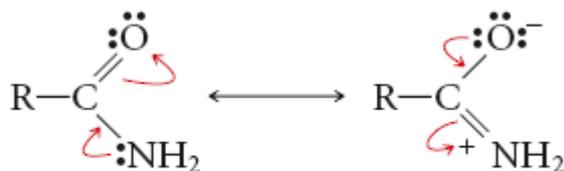
etanammide
(acetammide)



benzencarbossammide
(benzammide)

Le ammine

I **punti di fusione** e di **ebollizione** delle ammidi sono elevati. La rappresentazione del gruppo ammidico per risonanza è:



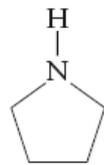
formule di risonanza delle ammidi

Mentre le soluzioni acquose delle ammine sono basiche, quelle delle ammidi risultano neutre. Il doppietto elettronico dell'azoto è poco disponibile a legare un protone, perché delocalizzato. Tra le ammidi sintetiche più importanti vi sono i composti alla base dei **sulfamidici**.

Composti eterociclici

I **composti eterociclici** sono molecole formate da uno o più anelli condensati in cui sono presenti uno o più atomi diversi dal carbonio (chiamati *eteroatomi*).

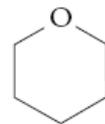
La pirrolidina, il tetraidrofurano e il tetraidropirano sono esempi di composti eterociclici **alicyclici**.



pirrolidina



tetraidrofurano

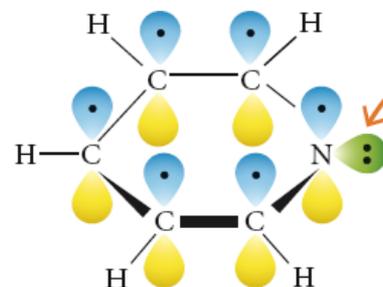
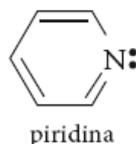


tetraidropirano

I composti eterociclici **aromatici** si dividono in base al numero di elettroni forniti dall'eteroatomo al sistema aromatico.

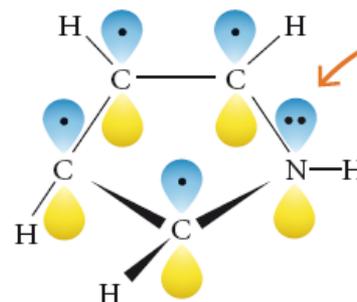
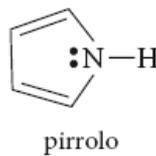
Composti eterociclici

La **piridina** è una molecola piana; tutti i suoi atomi hanno ibridazione sp^2 . La coppia solitaria dell'azoto è libera di legare a sé un protone e fungere da base.



Nella **piridina** il doppietto elettronico non è condiviso in un orbitale sp^2 .

Nel **pirrolo**, tutti gli atomi hanno ibridazione sp^2 , l'azoto fornisce due elettroni per formare il sestetto π , pertanto, non ha proprietà basiche.



Nel **pirrolo** il doppietto elettronico è delocalizzato su tutto l'anello.

I polimeri di sintesi

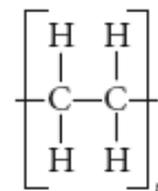
Il termine **polimero** indica una molecola di massa molecolare elevata costituita da una unità strutturali, uguali o diverse, che si ripetono concatenandosi.

Le macromolecole si ottengono da molecole a basso peso molecolare, i **monomeri**, che hanno uno o più doppi legami oppure due o più gruppi funzionali in grado di reagire tra loro.

La **gomma** o caucciù è un polimero naturale che si ricava dalle piante di *Hevea brasiliensis*. Il monomero è l'isoprene.

I polimeri di sintesi

In presenza di opportuni catalizzatori, le molecole di molti alcheni sono in grado di congiungersi l'una all'altra tramite una reazione di addizione al doppio legame. L'esempio più semplice di **polimero di addizione** è il **polietilene**.

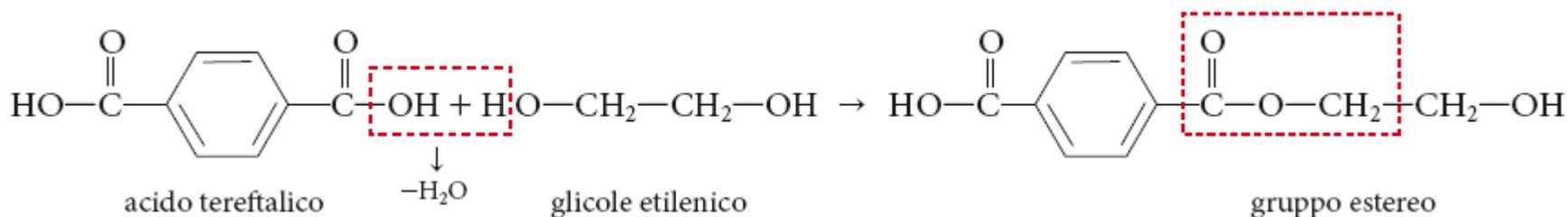


Il polietilene sintetizzato con meccanismo radicalico è noto con la sigla **LDPE** (polietilene a bassa densità).

Con i catalizzatori di Ziegler-Natta si ottiene l'**HDPE** (polietilene ad alta densità).

I polimeri di sintesi

I **polimeri di condensazione** si formano dalla reazione tra due diversi gruppi funzionali che, combinandosi tra loro, eliminano una molecola di piccole dimensioni, come H_2O , H_2 o HCl . Un tipico esempio è il **PET**, o **polietilentereftalato**, un poliesteri che si ottiene facendo reagire un acido organico bifunzionale, l'acido tereftalico, con il glicole etilenico.



Le catene dei poliesteri possono formare **fibre polimeriche**.

I polimeri di sintesi

Una **fibra polimerica** è un polimero le cui catene sono quasi completamente allungate e allineate una vicino all'altra, sullo stesso asse.

Un'altra fibra polimerica ottenuta per condensazione è il **nylon**, una poliammide che si produce facendo reagire un acido organico bifunzionale con un'ammina, anch'essa bifunzionale. Nel nylon 6,6 la condensazione avviene tra l'acido adipico e l'esametilendiammina.

Le fibre in arancio, lisce e molto più regolari, sono di poliestere, mentre quelle in verde con le superfici scabre sono di cotone.

