

Chimica organica: alogeno derivati, alcoli ed eteri • Capitolo C3

VERIFICA LE TUE CONOSCENZE

1 A	4 A	7 B	10 A	13 B
2 C	5 C	8 D	11 B	14 B
3 D	6 A	9 C	12 C	15 C

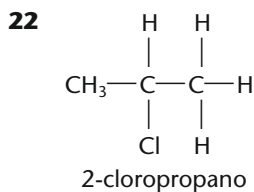
VERIFICA LE TUE ABILITÀ

- 16 a.** $\text{CH}_3\text{—CHCl—CH}_2\text{—CH}_3$
b. $\text{CH}_2\text{Br—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$
c. $\text{CH}_2\text{Cl—CCl}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$
d. $\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_3 & \text{—CH—} & \text{CH—} & \text{CHCl—} & \text{CH}_2\text{—} & \text{CH}_3 \\ & | & | & & & \\ & \text{CH}_3 & \text{CH}_2\text{—CH}_3 & & & \end{array}$
e. $\begin{array}{ccccccc} & & & \text{CH}_3 & & & \\ & & & | & & & \\ \text{CH}_3\text{—} & \text{CHI—} & \text{CH—} & \text{CH—} & \text{CH}_2\text{—} & \text{CH}_2\text{—} & \text{CH}_3 \\ & & | & & & & \\ & & \text{CH}_2\text{—CH}_3 & & & & \end{array}$
f. $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—Cl—CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ **g.** $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{CHBr} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$
- 17 a.** 1-bromopropano
b. 2-cloropentano
c. 2,3,3-tricloropentano
d. bromuro di *terz*-butile
e. 1-iodo-2,3-dimetilbutano
- 18 a.** $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{Cl}$
b. $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CBr—CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$
c. $\text{CH}_3\text{—CHI—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$

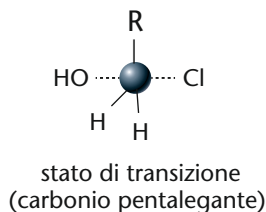
- 19 a.** $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—Cl} + \text{CH}_3\text{ONa} \longrightarrow \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—CH}_3 + \text{NaCl}$
butil metil etere cloruro di sodio
- b.** $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3\text{—C—Br} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} + \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3\text{—C—O—CH}_2\text{—CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} + \text{HBr}$
terz-butil etil etere acido bromidrico
- c.** $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—C—CH}_3 \\ | \\ \text{I} \end{array} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—C—CH}_3 \\ | \\ \text{OH} \end{array} + \text{HI}$
2-metil-2-butanolo acido iodidrico
- d.** $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—F} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH} + \text{NaF}$
1-propanolo fluoruro di sodio

20 Si ottiene un nitrile, R—CN .

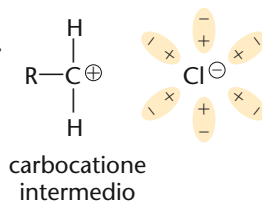
21 Si ottiene un'ammina, R—NH_2 .



23



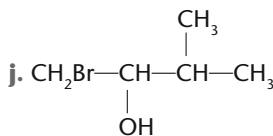
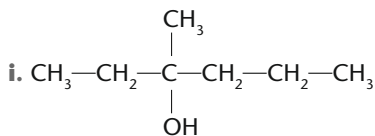
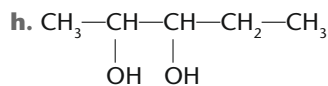
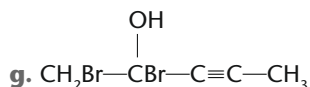
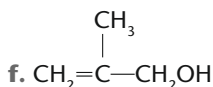
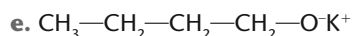
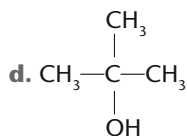
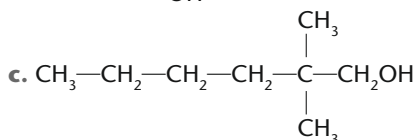
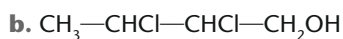
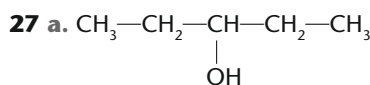
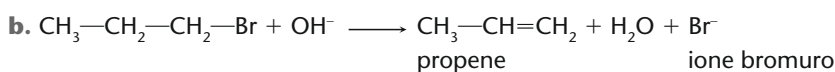
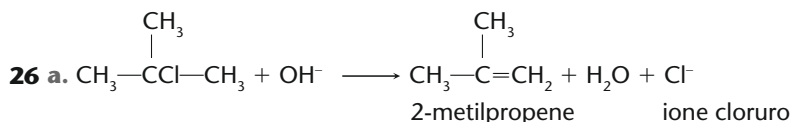
24



25 a. Gli alogeno derivati si possono anche considerare come derivati degli acidi alogenidrici, in cui l'idrogeno dell'acido è sostituito da un gruppo idrocarburico: in questo caso si usa il termine di *alogenuri* e si fa seguire il nome del gruppo idrocarburico, *alchile* o gruppo alchilico.

b. Un *trasportatore di alogeni* è un composto in grado di sostituire qualsiasi gruppo —OH (negli alcoli o negli acidi carbossilici) con un alogeno.

c. Un *alogenante pulito* è un composto come il cloruro di tionile SOCl_2 che, in una reazione con un alcol, oltre al cloruro di alchile R—Cl , fornisce come prodotti HCl e SO_2 : sono entrambi composti volatili e quindi facilmente allontanabili dall'ambiente di reazione.

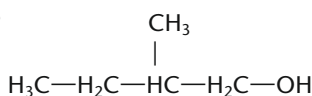


28 a. 3-pentanololo

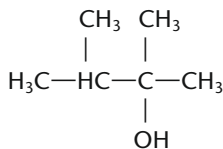
b. 3-metil-2-butanololo

c. 2-buten-1-olo

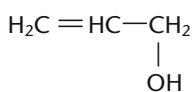
29



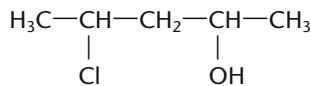
a. 2-metil-1-butanololo



b. 2,3-dimetil-2-butanololo



c. 2-propen-1-olo



d. 4-cloro-2-pentanololo

30 a. primario

b. terziario

c. primario

d. terziario

31 a. cloruro di propile < 1-butanololo < 1-propanolo

b. 1-pentanololo < 1,5-pentandiolo < 1,2,3-pentantriolo

32 c. < a. < b.

degli alcoli, ciò conferisce ai tioli proprietà acide rispetto all'acqua.

- 41 a.** Una sostituzione nucleofila di primo ordine segue una cinetica di primo ordine; la velocità di reazione è direttamente proporzionale alla concentrazione del solo alogenuro, mentre è completamente indipendente dalla concentrazione dello ione OH^- . Una sostituzione nucleofila di secondo ordine è una reazione bimolecolare che segue una cinetica di secondo ordine, per cui la velocità di reazione dipende sia dalla concentrazione dell'alogenuro che da quella dello ione OH^- .
- b.** Perché la sostituzione diretta del gruppo —OH con lo ione Cl^- ha una resa bassissima e la reazione è spostata quasi completamente a sinistra.
- c.** La solubilità degli alcoli dipende dalla combinazione degli effetti dovuti alla parte idrofila della molecola e alla parte idrofobica della stessa. Ciò fa sì che i primi tre termini della serie siano completamente solubili in acqua, mentre dal butanolo in poi la solubilità si riduce drasticamente. Gli alcani non sono solubili in acqua, perché non possono formare legami a idrogeno, mentre lo sono nei solventi apolari. La temperatura di

ebollizione degli alcoli è notevolmente più elevata di quella dei corrispondenti alcani, poiché gli alcoli possono formare legami a idrogeno mentre invece per gli alcani vi sono solo forze di van der Waals. Per quanto riguarda i tioli, il gruppo —SH ha una scarsa tendenza a formare legami a idrogeno sia intermolecolari che con l'acqua e quindi le temperature di ebollizione dei tioli sono più basse di quelle dei corrispondenti alcoli, come anche la loro solubilità in acqua.

d. Gli esteri si ottengono dalla reazione tra un alcol e un acido carbossilico in ambiente acido. Gli esteri del glicerolo, i triacilgliceroli e l'acido fosfatidico sono composti fondamentali da un punto di vista biologico. I tioesteri derivano dalla condensazione tra un tiolo e un acido carbossilico. Un importantissimo tioestere è l'acetil-CoA, prodotto dalla condensazione tra il Coenzima A e l'acido acetico.

e. I polialcoli sono composti che presentano più di un gruppo funzionale —OH . I polialcoli con due gruppi —OH sono chiamati dioli o glicoli come, per esempio, il glicole etilenico. I polialcoli con tre gruppi —OH sono chiamati trioli come, per esempio, il glicerolo.

TEST YOURSELF

- 42** The $\text{S}_{\text{N}}1$ reaction is a unimolecular nucleophilic substitution reaction which follows a first-order kinetics. The first-order implies that the rate determining step of the mechanism depends only on the concentration of a single species.
- 43** $\text{S}_{\text{N}}1$ and $\text{S}_{\text{N}}2$ are both nucleophilic substitution reactions, but there are some differences. The $\text{S}_{\text{N}}1$ reaction occurs in two steps. In the first one, there is a loss of the leaving group to generate a carbocation intermediate. In the second step, a negatively charged nucleophile attacks the carbocation to form a new covalent bond. The reaction is given by those compounds which can form tertiary carbocations, as they are the most stable carbocations. The $\text{S}_{\text{N}}2$ reaction is a bimolecular nucleophilic substitution reaction which follows a second-order kinetics. This implies that the rate determining step of the mechanism depends on the concentration of two species. In the $\text{S}_{\text{N}}2$ reaction, the pathway is a concerted process where

there is a simultaneous attack of the nucleophile and the displacement of the leaving group. In the transition state, the central carbon is partially bonded to five groups. A primary substrate will follow a $\text{S}_{\text{N}}2$ pathway.

- 44** A primary alcohol has the hydroxyl group connected to a primary carbon, while a tertiary alcohol has the hydroxyl group connected to a tertiary carbon.
- 45** The mechanism of nucleophilic substitution of alcohols is similar to the substitution reactions of alkyl halides once the hydroxyl group has been converted into a good leaving group. In the first step the alcohol must be treated with an acid, so the oxygen is protonated to give ROH_2^+ . Water, the leaving group, is much more stable, so the nucleophilic substitution can take place. Primary alcohols react by the $\text{S}_{\text{N}}2$ mechanism, while tertiary alcohols react by the $\text{S}_{\text{N}}1$ mechanism.

VERSO L'UNIVERSITÀ

46 A

47 E

CLASSIFICA

- 48 Alogenazione degli alcheni:** addizione.
Disidratazione degli alcoli: eliminazione.
Alogenazione degli alcani: sostituzione.

IPOTIZZA E ARGOMENTA

- 49 a.** Il più solubile in ambiente acquoso è l'1-propanolo, poiché è in grado di formare legami a idrogeno con l'acqua.
b. Entrambi i composti sono in grado di formare legami a idrogeno con l'acqua, ma l'1-pentanololo è più solubile in acqua poiché la sua catena idrocarburica idrofobica è più corta rispetto a quella dell'1-ottanololo.
- 50** Le molecole di etanololo possono formare legami idrogeno, essendo presenti gruppi donatori e accettori di legami idrogeno. Le molecole di etere, invece, presentano un potenziale accettore di legame idrogeno (l'atomo di ossigeno), ma non un gruppo donatore, per cui i legami intermolecolari sono rappresentati da attrazioni dipolo-dipolo più deboli dei legami idrogeno.

ANALIZZA E DEDUCI

- 51 a.** Con una reazione di sostituzione nucleofila di secondo ordine.
b. Il legame tra l'atomo di carbonio e l'atomo di bromo del bromuro di metile (bromometano) è polarizzato, poiché l'atomo di bromo è più elettronegativo dell'atomo di carbonio, il quale presenta una parziale carica positiva e subisce l'attacco da parte del gruppo amminico, —NH_2 , o del gruppo sulfidrilico, —SH , degli enzimi. Gli atomi di azoto e di zolfo dei due gruppi presentano doppietti elettronici non condivisi, quindi agiscono come nucleofili, producendo l'inattivazione enzimatica.

IPOTIZZA

- 52** Estere.

ANALIZZA E RIFLETTI

- 53 a.** Tessuto adiposo.

- b.** Gli esseri umani e altri predatori carnivori, poiché occupano una posizione più elevata nella catena trofica.

CONFRONTA E ARGOMENTA

- 54 a.** I punti di ebollizione della tabella 1 sono minori di quelli della tabella 2, perciò la prima tabella è riferita ai **tioli** e la seconda agli **alcoli**. I tioli sono composti che presentano il gruppo sulfidrilico, —SH , in cui l'atomo di zolfo presenta un raggio atomico maggiore e una elettronegatività minore rispetto a quello di ossigeno. Il gruppo —SH ha quindi una scarsa tendenza a formare legami a idrogeno sia intermolecolari che con l'acqua, per cui i punti di ebollizione dei tioli sono minori di quelli dei corrispondenti alcoli con lo stesso numero di atomi di carbonio.

b. Tabella 1

Tiolo

- metantiolo 6 °C
 etantiolo 35 °C
 1-butantiolo 98 °C

Tabella 2

Alcol

- metanololo 65 °C
 etanololo 78 °C
 1-butanolo 117 °C

I punti di ebollizione sono essenzialmente dovuti a forze attrattive intermolecolari, tra cui forze di van der Waals e legami a idrogeno, e all'interno di una stessa classe, crescono con l'aumentare del numero di atomi di carbonio e decrescono con la ramificazione.

RICERCA E IPOTIZZA

- 55 a.** Il colesterolo presenta un gruppo alcolico —OH , un doppio legame, una catena alifatica e due gruppi metilici.
b. Il chetocolesterolo è caratterizzato da un gruppo carbonile, che può derivare dall'ossidazione di un gruppo alcolico, poiché l'ossidazione degli alcoli secondari produce i chetoni.