

Capitolo 24 Dai gruppi funzionali ai polimeri

Quesiti e problemi

1 Il radicale metile non è un gruppo funzionale perché, per definizione, il gruppo funzionale è un atomo o un gruppo di atomi che conferisce una reattività particolare al gruppo di cui fa parte. I doppi e i tripli legami sono considerati gruppi funzionali perché conferiscono una particolare reattività alla molecola.

2 a-7; b-4; c-1; d-3; e-6; f-8; g-2; h-5

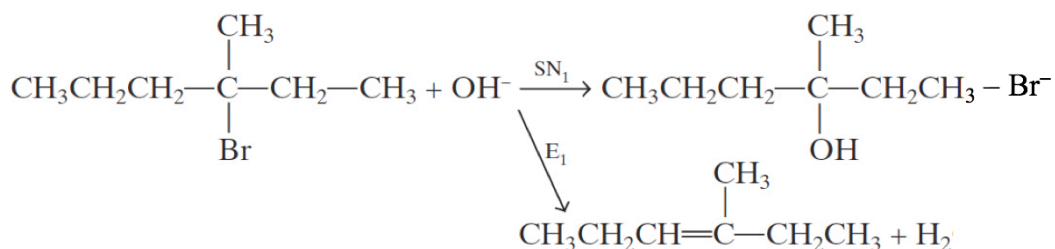
3 a) Alcoli ed eteri contengono un solo legame carbonio-ossigeno; aldeidi, chetoni, acidi carbossilici, esteri e ammidi contengono un legame doppio carbonio-ossigeno; b) sì, acidi carbossilici ed esteri; c) ammidi e ammine; d) -X (alogeno).

4 sp^3 ; sp^2 .

5 O; N; S; alogeni.

6 Perché la molecola di ammoniaca possiede ancora un doppietto elettronico non condiviso disponibile.

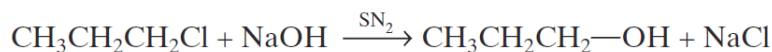
7 Il meccanismo è in parte una sostituzione nucleofila SN_1 e una sostituzione elettrofila E_1 che porta a due sostanze diverse: l'alcol terziario e l'eliminazione di H_2 secondo il seguente schema.



8 In una reazione con meccanismo E_2 si spezzano i due legami C-H e C-X; il C fornisce i due elettroni del legame che formava precedentemente con l'idrogeno.

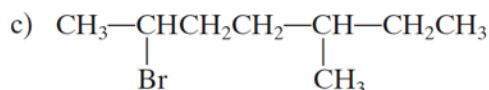
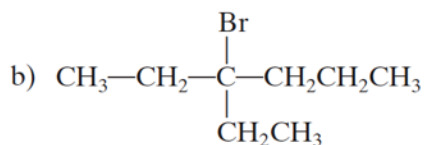
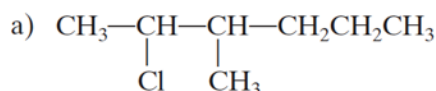
9 Perché da sinistra verso destra aumenta l'elettronegatività degli elementi e quindi diminuisce la loro tendenza a cedere gli elettroni liberi.

10 È prevedibile una sostituzione nucleofila con meccanismo SN_2 .



11 Butene + H_2O + Br^-

12



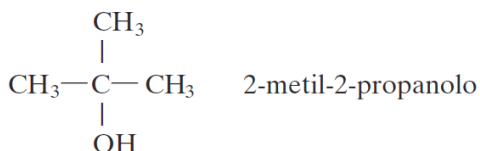
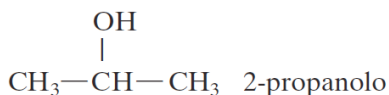
13 Le reazioni di sostituzione seguiranno un meccanismo $\text{S}_{\text{N}}1$ per l'alogenuro b), perché il carbonio è terziario.

14 I punti di ebollizione degli alogenuri alchilici sono più alti rispetto ai corrispondenti alcani. I composti non sono solubili in acqua perché non possono instaurare legami a idrogeno con le molecole d'acqua.

15 Il nucleofilo agisce sia da nucleofilo nei confronti del carbonio legato all'alogeno sia da base, strappando un H^+ dal carbonio adiacente, impoverito di elettroni per effetto induttivo attrattivo.

16 Gli alogenuri alchilici terziari vanno incontro sperimentalmente a un meccanismo monomolecolare di sostituzione nucleofila ($\text{S}_{\text{N}}1$); i secondari possono subire sia un meccanismo monomolecolare sia bimolecolare, in base alle condizioni sperimentali.

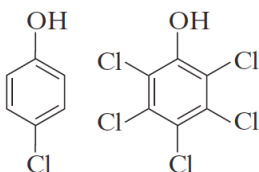
17



18 sp^3 negli alcoli; sp^2 nei fenoli.

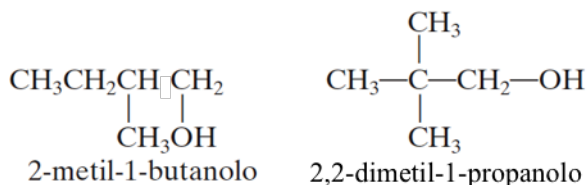
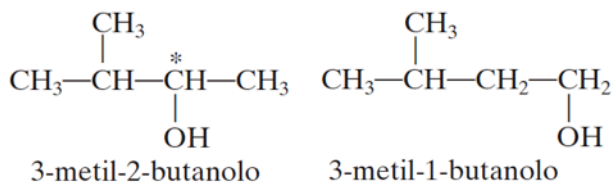
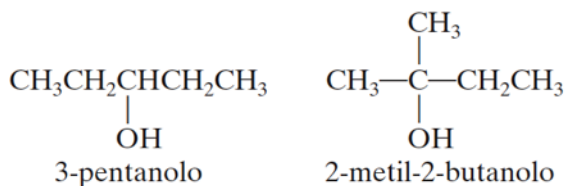
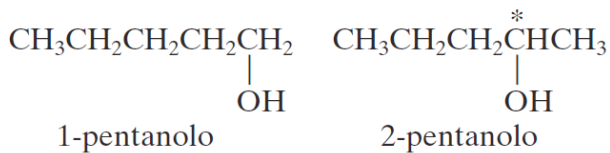
19 a) primario, metanolo; b) primario, etanolo; c) secondario, 2-butanolo; d) terziario, 2-metil-2-propanolo; e) diolo (alcol bivalente) con una funzione alcolica primaria e una secondaria, 1,3-butandiolo.

20

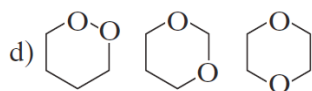
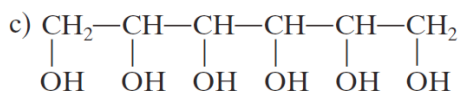
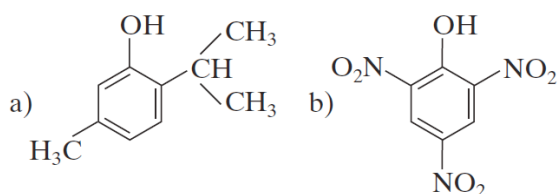


21 L'isomero funzionale del fenilmetiletero è il fenilmetanolo, o alcol benzilico. L'etere isomero del 2-propanolo è l'etilmetiletero.

22

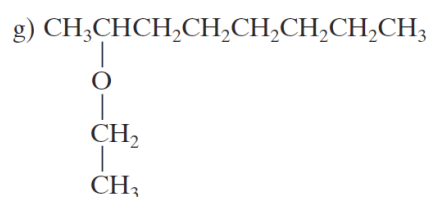
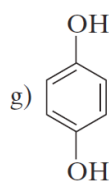
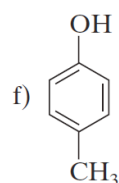
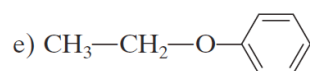
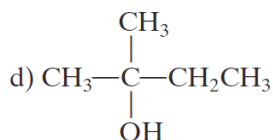
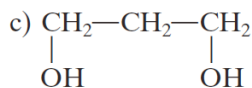
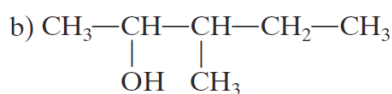
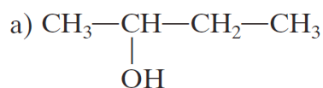


23



24 a) 5-metil-3-esanolo; b) 2-metilcicloesano; c) etilisopropiletero; d) ciclopentilmetiletero.

25



26 Le funzioni alcoliche in C-1 e C-3 sono primarie, quella in C-2 è secondaria.

27 Perché il metanolo forma legami a idrogeno che innalzano il suo punto di ebollizione.

28 La molecola a) è solubile in acqua. Nella molecola b), invece, prevale il carattere idrofobico della catena idrocarburica rispetto al carattere idrofilo del gruppo alcolico: la molecola b) non è quindi solubile in acqua.

29 Per la presenza di gruppi —OH , il fenolo è in grado di formare legami a idrogeno che lo rendono solido a temperatura ambiente.

30 Gli eteri con gruppi —R a lunga catena hanno una polarità progressivamente minore, e quindi la capacità a instaurare legami a idrogeno tende a diminuire. Cresce invece l'apolarità: questi composti possono essere sciolti solo da solventi apolari, come il benzene.

31 C

32 Il *p*-nitrofenolo ha acidità minore perché possiede un solo gruppo NO_2 in grado di stabilizzare la carica negativa dell' O^- , per effetto induttivo.

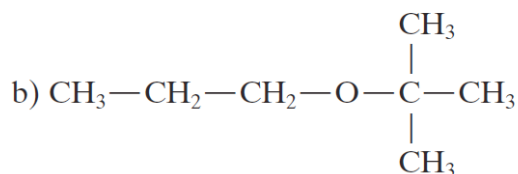
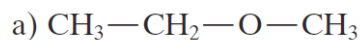
33 Il fenolo è più acido perché la carica negativa dell' O^- è stabilizzata dall'anello aromatico.

34 L'alcol benzilico è un comune alcol, con il gruppo —OH legato a un carbonio primario, ibridato sp^3 , che quindi non ha proprietà acide.

35 Dato che un alcol è un acido debolissimo, la sua base coniugata, lo ione alcolato, è fortissima. Al contrario, il fenolo ha una discreta forza acida: la sua base coniugata, lo ione fenossido, è una base più debole.

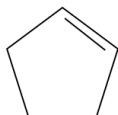
36 $a < c < b$

37

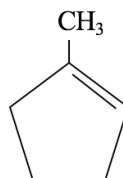


38

a) ciclopentene



b) 1-metilciclopentene



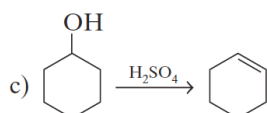
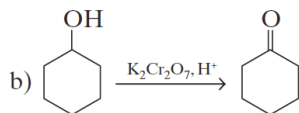
39 a) L'alcol etilico si ossida e funge quindi da riducente. b) Si formano aldeide acetica (etanale) e acido acetico.

40 Il prodotto è il 2-esanone, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

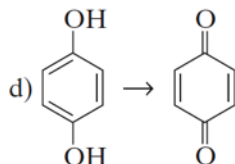
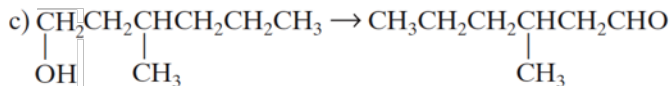
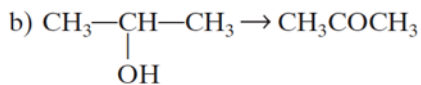
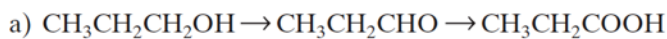
41 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (n.o. 0); $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (n.o. -2); CO_2 (n.o. +4). La reazione di disproporzione causa la riduzione e l'ossidazione degli atomi di carbonio.

42 CH_4 ; CH_3OH ; $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ e benzene; grafite e CH_2O e $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$; HCOOH e CO ; CO_2 .

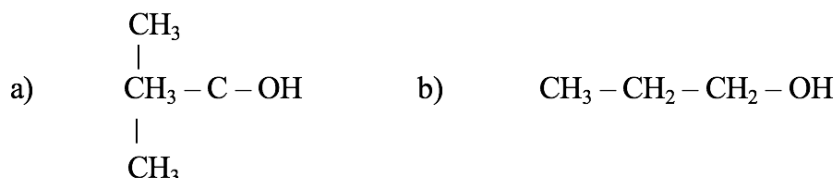
43



44



45 Si ottengono *ter*-butanolo (a) e *n*-propanolo (b).



46 D

47 Perché la posizione 2 è l'unica possibile per il gruppo chetonico.

48 a) Propanale; b) 3-pentanone.

50 Acido butanoico.

51 Perché l'atomo di idrogeno del gruppo funzionale è legato al carbonio e non a un atomo con elevata elettronegatività.

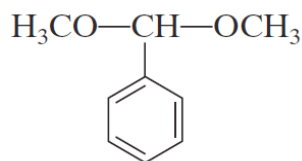
52 Saranno solubili le aldeidi con catene carboniose corte.

53 *n*-pentano < butanale < 1-butanol; l'ordine è giustificato dal fatto che le interazioni intermolecolari sono via via più forti.

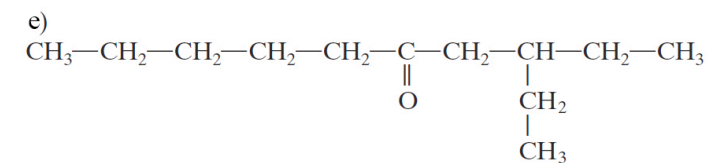
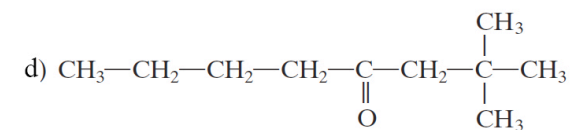
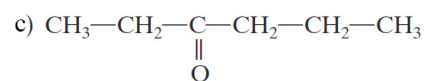
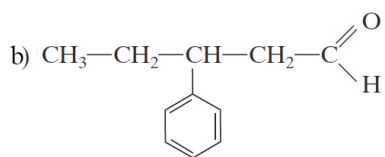
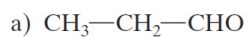
54 Nel gruppo carbonilico il carbonio funge da acido di Lewis e l'ossigeno da base di Lewis.

55 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ (propanale) + 2 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (etanolo).

56

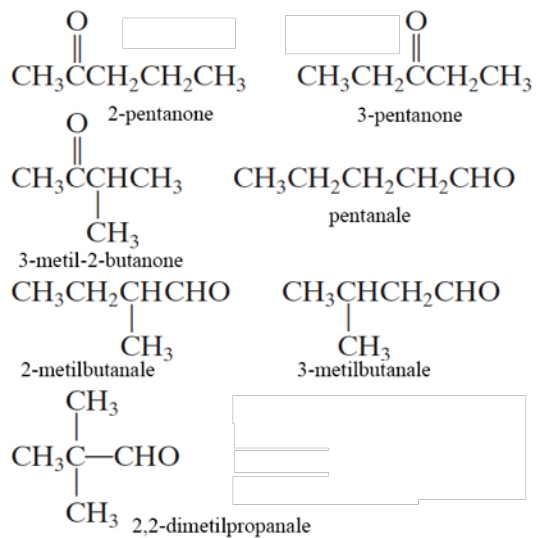


57



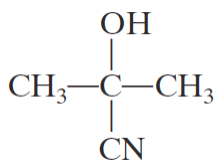
58 a) 2-bromo-3-pentanone; b) cicloesانونe; c) 2,3-dimetilbutanale; d) 3-metil-2-butanone.

59

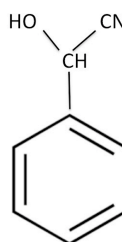


60

a) acetone cianidrina:



b) benzaldeide cianidrina:



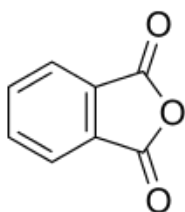
61 2-metil-3-pentanololo

62 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$

63 3 mol

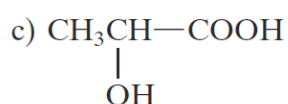
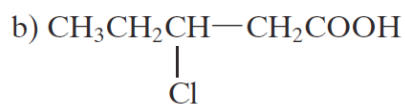
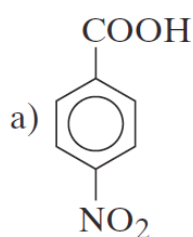
64 Quello dell'acido *p*-clorobenzoico, perché l'atomo di cloro è elettrone-attrattore e stabilizza O^- per effetto induttivo.

65



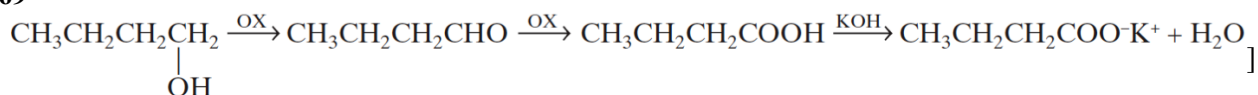
66 a) acido 4,4-dimetilpentanoico; b) acido 4,5-dimetilesanoico; c) acido 3-clorobenzoico.

67



68 Perché il gruppo aldeidico non libera ioni H^+ .

69

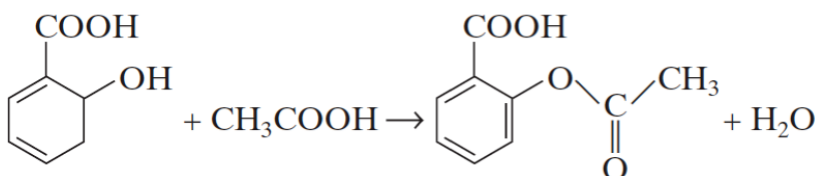


70 A

71 Gli acidi grassi sono acidi carbossilici caratterizzati da una lunghissima catena non ramificata costituita da un numero pari di atomi di carbonio.

72 Metanolo e acido propanoico.

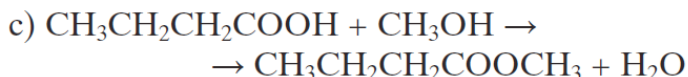
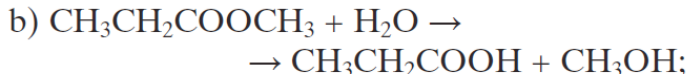
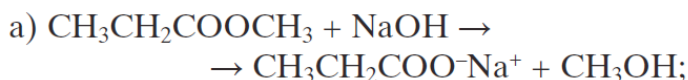
73 Reagisce il gruppo -OH dell'acido salicilico.



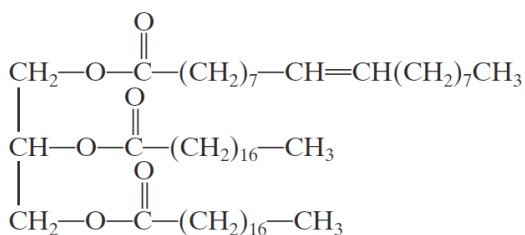
74 Gli ioni carbossilato sono le basi coniugate degli acidi che, associate a ioni sodio o potassio, costituiscono i saponi. In quanto basi coniugate di acidi deboli, in acqua danno idrolisi basica.



75



76



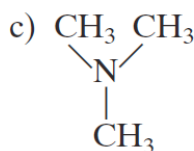
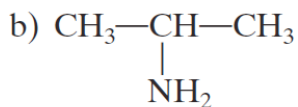
77 a) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{COONa}$; b) è insolubile in acqua; c) Na^+ e $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{COO}^-$; d) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{COO}^-$ è anfipolare, la catena carboniosa infatti è apolare, mentre la parte contenente il gruppo carbossilato è elettricamente carica, e quindi polare.

78 L'azoto è legato rispettivamente a una, due o tre catene carboniose.

79 La basicità delle ammine è dovuta alla presenza del doppietto elettronico non condiviso sull'atomo di azoto.

80 L'acqua forma legami a idrogeno ancora più forti delle ammine e dell'ammoniaca perché l'ossigeno è più elettronegativo dell'azoto.

81



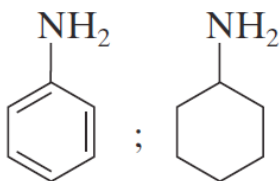
82 Acido metanoico

83 a) 2-propanammina (o isopropilammina); b) trimetilammina; c) 3,5-dibromoanilina; d) 1,5-pentandiammina.

84 A

85 L'effetto elettron-attrattore del Cl destabilizza ulteriormente la carica positiva sull'azoto.

86 L'anilina ha basicità inferiore, perché il doppietto elettronico dell'azoto è meno disponibile in quanto è condiviso per risonanza con l'anello aromatico.

87 a) CH_3NH_2 ; b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$; c) $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$

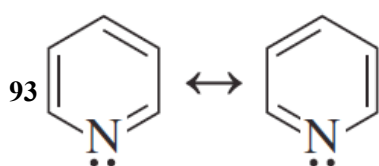
88 1,4-butandiammina (putrescina) e 1,5-pentandiammina (cadaverina). Entrambe le molecole sono diammine con due gruppi amminici, entrambi primari.

89 I composti eterociclici sono molecole formate da uno o più anelli condensati in cui sono presenti atomi diversi dal carbonio. Ne sono esempi la piridina, il pirrolo, il furano e il tiofene.

90 Perché contengono l'azoto, che mostra proprietà basiche grazie al doppietto elettronico non condiviso.

91 a) La molecola di purina si compone di due anelli entrambi aromatici, cioè la pirimidina fusa con l'imidazolo. b) Gli atomi di azoto che partecipano al sistema aromatico sono in tutto quattro. Nella pirimidina i due atomi di azoto partecipano al sestetto aromatico con un elettrone dell'orbitale puro p per ciascuno, mentre le coppie solitarie non sono coinvolte. Nell'imidazolo partecipano al sestetto aromatico un elettrone dell'orbitale p puro di un atomo di azoto e la coppia solitaria dell'azoto legato all'atomo di H. Per questa sua caratteristica, questo atomo di azoto non ha proprietà basiche perché l'acquisto di un protone comprometterebbe l'aromaticità.

92 La piridina



94 Sì, si tratta di un anello aromatico (piridina).

95 a) Sono xantine, composti derivati dalla purina. b) La caffeina ha caratteristiche basiche; la teofillina possiede entrambe le caratteristiche perché nell'anello imidazolico vi è un $-NH$ che può perdere un protone, oltre che $-N-$ con caratteristiche basiche. La teofillina è quindi anfiprotica.

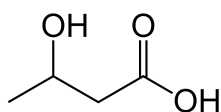
96 Il termine polimero indica una molecola di massa molecolare elevata costituita da un'unità strutturale che si ripete.

97 Sì, il propene potrebbe essere utilizzato come monomero in una reazione di polimerizzazione per addizione grazie alla presenza dell'insaturazione (a patto di disporre di un iniziatore radicalico).

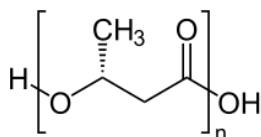
98 $HOOC - C_6H_4 - COOH$ e $HOCH_2 - C_6H_{10} - CH_2OH$

99

a) acido 3-idrossibutanoico:



b) PHB:



100 Si tratta di un polimero di addizione.

Il laboratorio delle competenze

104

- a) $F - CH_2 - F$;
- b) $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - OH$;
- c) $CH_3 - CH_2 - O - CH_2 - CH_3$;
- d) $CH_3 - CH_2 - CHO$;
- e) $CH_3 - CO - CH_2 - CH_2 - CH_3$;
- f) $CH_3 - CH_2 - CH_2 - COOH$ e

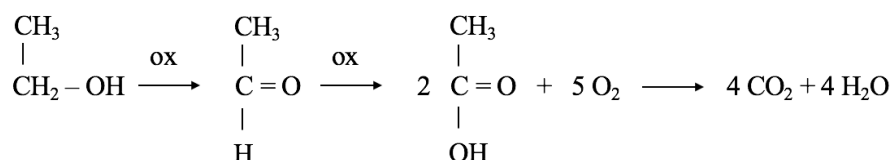
$$\begin{array}{c} CH_3 - CH - CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

105 Acido etanoico

106

Alcani: metano, etano, propano, butano, pentano, esano, eptano.Alogenuri: clorometano.Alchini: acetilene.Idrocarburi aromatici: benzene, toluene, xilene, naftalene.Acidi carbossilici: acido formico, acido acetico, acido benzoico.Aldeidi: acetaldeide, aldeide formica.Alcoli e polialcoli: glicole etilenico, glicole propilenico, metanolo, etanolo, propanolo, butanolo, pentanolo.Ammine e derivati amminici: glicina, metilammina, etilammina.Ammidi: butanammide.

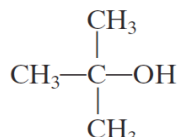
107



108

a) L'ammoniaca; b) è una diammina; c) è un derivato della purina (ossipurina), quindi un composto eterociclico aromatico con un anello di pirimidina e uno imidazolico.

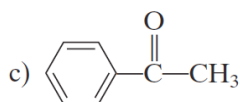
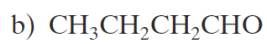
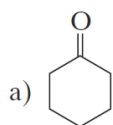
109



110 A parità di massa molecolare, ha punto di ebollizione maggiore l'alcol: i legami a idrogeno che forma sono più forti rispetto a quelli dell'ammina e rispetto alle interazioni deboli del propano.

111 Le aldeidi si ossidano facilmente ad acidi carbossilici, pertanto sono buoni riducenti; le aldeidi forniscono quindi elettroni alle sostanze con cui reagiscono. Nel saggio di Tollens viene ridotto lo ione Ag^+ ad argento metallico Ag, che produce sul vetro il tipico «specchio» riflettente.

112 a) Il 2-metilfenolo è meno acido; b) il sostituente tende a respingere elettroni; c) il 4-clorofenolo sarà più acido.

113

114 È preferibile usare dell'ammoniaca, perché è una base che reagisce con l'acido formico neutralizzandolo.