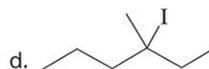
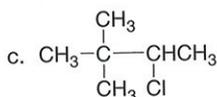


7

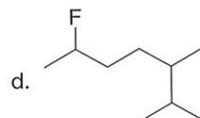
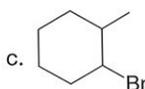
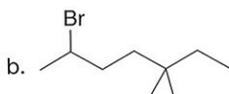
Alogenuri alchilici e reazioni di sostituzione

Nomenclatura

7.1 Classifica ciascun alogenuro come 1°, 2° o 3°.



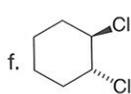
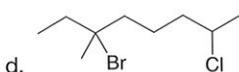
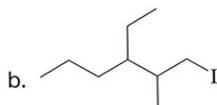
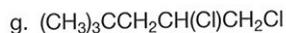
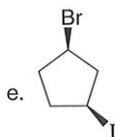
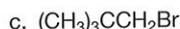
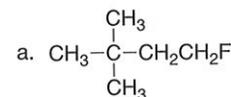
7.2 Attribuisce il nome IUPAC a ciascun composto.



7.3 Disegna la struttura corrispondente a ciascun nome.

- 3-cloro-2-metilesano
- 4-etil-5-iodo-2,2-dimetilottano
- cis-1,2-diclorociclopentano
- 1,1,3-tribromocicloesano
- propil cloruro
- sec-butil bromuro

7.4 Assegna il nome IUPAC a ciascun composto.



7.5 Scrivi la struttura corrispondente a ciascun nome.

- isopropil bromuro
- 3-bromo-4-etileptano
- 1,1-dicloro-2-metilcicloesano
- trans-1-cloro-3-iodociclobutano
- 1-bromo-4-etil-3-fluorottano

7.6 Classifica ciascun alogenuro alchilico del Problema 7.4 come 1°, 2° o 3°. Se sono presenti più atomi di alogeno, analizzali separatamente.

7.7 Disegna gli otto isomeri costituzionali aventi la formula molecolare $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$.

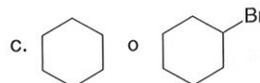
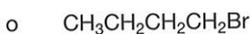
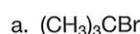
- Assegna il nome IUPAC a ciascun composto (ignorando la configurazione R o S).
- Individua tutti i centri stereogenici.
- Per ciascun isomero costituzionale contenente un centro stereogenico, disegna tutti i possibili stereoisomeri, assegnando a ciascuno il descrittore R o S.

Proprietà fisiche

7.8 Per ciascun gruppo, ordina i composti secondo punti di ebollizione crescenti.

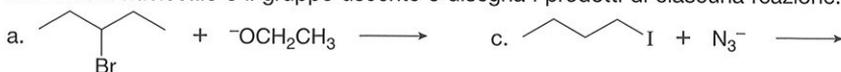
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$
- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{Br}$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{OH}$

7.9 Per ciascuna coppia, quale composto ha il punto di ebollizione più alto?

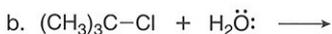


Sostituzione nucleofila, gruppi uscenti e nucleofili

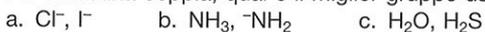
7.10 Identifica il nucleofilo e il gruppo uscente e disegna i prodotti di ciascuna reazione.



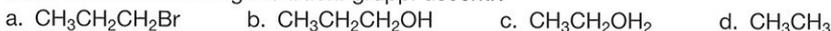
7.11 Disegna il prodotto della sostituzione nucleofila che si ottiene con ciascun nucleofilo neutro. Quando il prodotto iniziale della sostituzione può perdere un protone, formando un composto neutro, disegna anche quest'ultimo prodotto.



7.12 Per ciascuna coppia, qual è il miglior gruppo uscente?



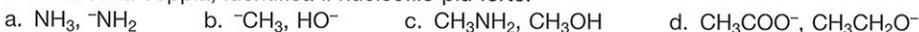
7.13 Quali molecole contengono buoni gruppi uscenti?



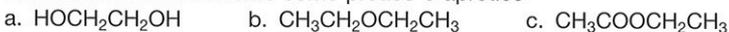
7.14 In ciascuna reazione di sostituzione, l'equilibrio favorisce i reagenti o i prodotti?



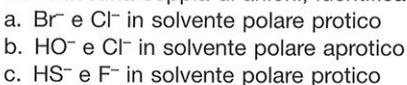
7.15 Per ciascuna coppia, identifica il nucleofilo più forte.



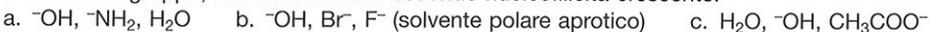
7.16 Classifica ciascun solvente come protico o aprotico



7.17 Per ciascuna coppia di anioni, identifica il nucleofilo più forte.



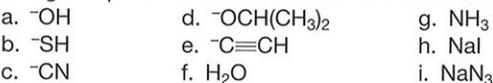
7.18 Per ciascun gruppo, ordina i nucleofili secondo nucleofilicità crescente.



7.19 Quale nucleofilo è necessario per condurre ciascuna reazione?

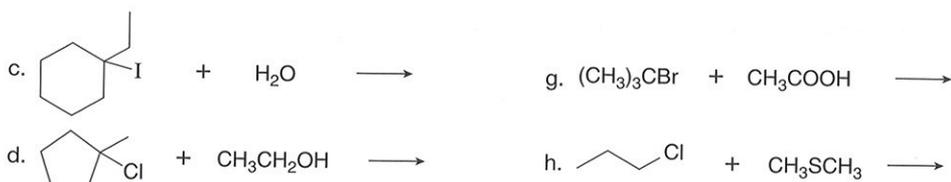


7.20 Disegna il prodotto di sostituzione che si forma quando $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ reagisce coi seguenti nucleofili.

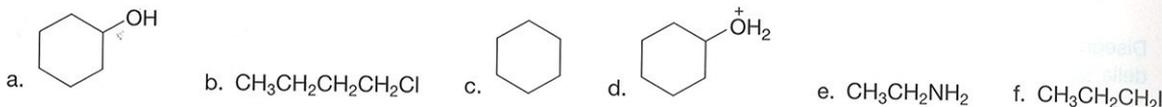


7.21 Disegna i prodotti di ciascuna sostituzione nucleofila.





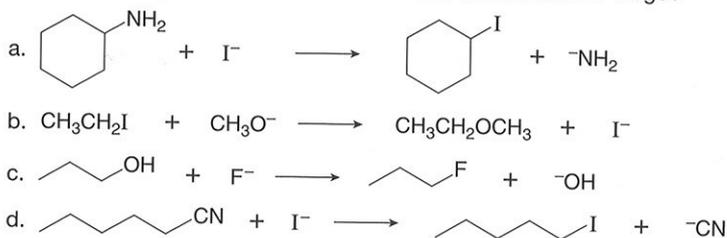
7.22 Quali tra le seguenti molecole contengono un buon gruppo uscente?



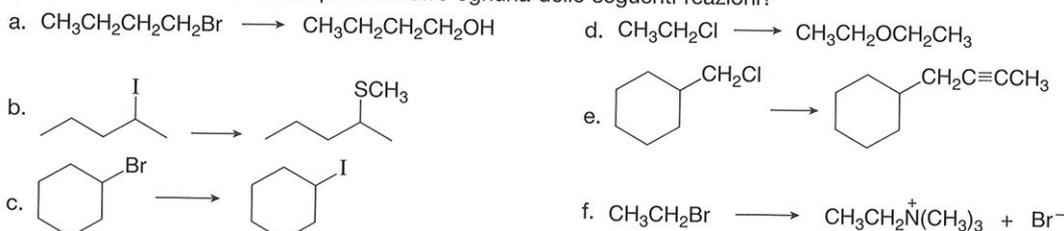
7.23 In ciascun gruppo, ordina le specie secondo bontà crescente del gruppo uscente.

- a. ⁻OH, F⁻, ⁻NH₂ c. Br⁻, Cl⁻, I⁻
 b. H₂O, ⁻NH₂, ⁻OH d. NH₃, H₂S, H₂O

7.24 Quale tra le seguenti reazioni di sostituzione nucleofila avrà luogo?



7.25 Quale nucleofilo si deve usare per condurre ognuna delle seguenti reazioni?



7.26 All'interno di ciascun gruppo, ordina le specie secondo nucleofilicità crescente.

- a. CH₃⁻, ⁻OH, ⁻NH₂ d. CH₃NH₂, CH₃SH, CH₃OH in acetone
 b. H₂O, ⁻OH, ⁻SH in CH₃OH e. ⁻OH, F⁻, Cl⁻ in acetone
 c. CH₃CH₂S⁻, CH₃CH₂O⁻, CH₃COO⁻ in CH₃OH f. HS⁻, F⁻, Cl⁻ in CH₃OH

7.27 Abbiamo imparato che, quando si confrontano nucleofili molto diversi per dimensione, la nucleofilicità dipende dal solvente. Per esempio, nei solventi polari protici, la nucleofilicità segue l'andamento F⁻ < Cl⁻ < Br⁻ < I⁻, ma nei solventi polari aprotici è vero il contrario. Sapresti predire l'andamento della nucleofilicità di questi ioni alogenuro in fase gassosa, in assenza di solvente?

7.28 Classifica ciascun solvente come protico o aprotico.

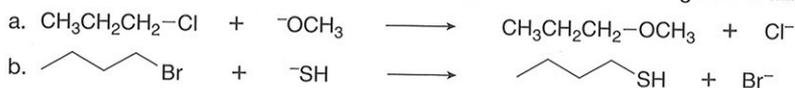
- a. (CH₃)₂CHOH d. NH₃
 b. CH₃NO₂ e. N(CH₃)₃
 c. CH₂Cl₂ f. HCONH₂

Reazioni S_N2

7.29 Cosa succede alla velocità di una reazione S_N2 effettuando ciascuno dei seguenti cambiamenti?

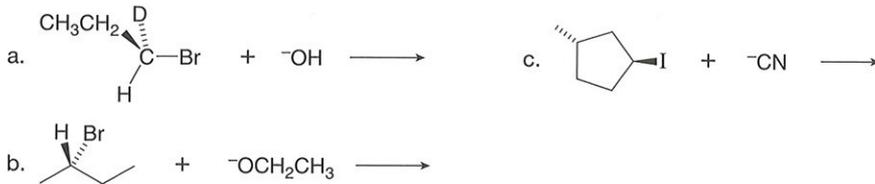
- a. [RX] è triplicato, mentre [:Nu⁻] rimane invariato. c. [RX] è dimezzato e [:Nu⁻] resta invariato.
 b. Sia [RX] sia [:Nu⁻] sono triplicati. d. [RX] è dimezzato e [:Nu⁻] è raddoppiato.

7.30 Disegna le strutture dello stato di transizione per ciascuna delle seguenti reazioni S_N2.

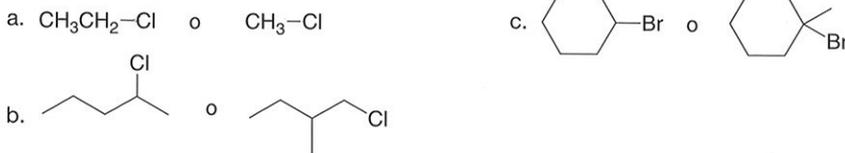


7.31 Disegna il diagramma di energia per la reazione nel Problema 7.30a. Indica gli assi, il materiale di partenza, il prodotto e lo stato di transizione. Assumi che la reazione sia esotermica. Identifica il ΔH° e la E_a.

7.32 Disegna il prodotto di ciascuna reazione S_N2 e indicane la stereochimica.



7.33 Per ciascuna coppia, quale composto subisce più velocemente la reazione S_N2 ?



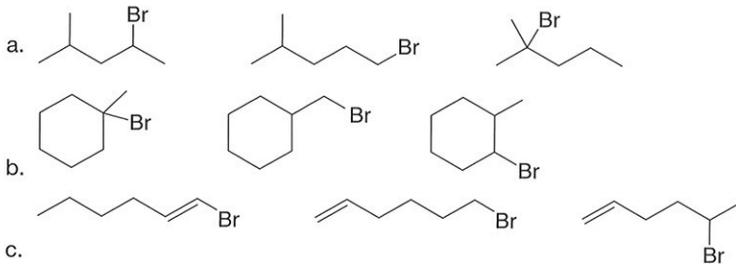
7.34 Spiega perché $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{Br}$, un alogenuro alchilico 1° , subisce la reazione S_N2 molto lentamente.

7.35 Considera la seguente reazione S_N2 :

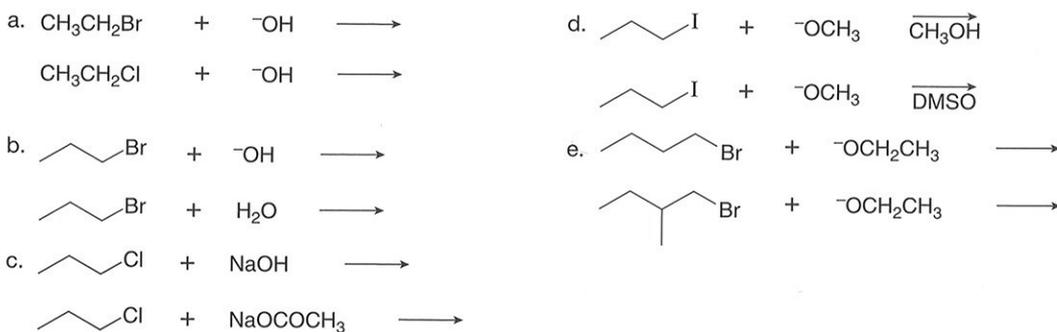


- Disegna il meccanismo usando le frecce ricurve.
- Disegna un diagramma di energia. Assegna gli assi, individua i reagenti, i prodotti, la E_a e ΔH° . Assumi che la reazione sia esotermica.
- Disegna la struttura dello stato di transizione.
- Qual è l'equazione di velocità?
- Cosa succede alla velocità di reazione apportando le seguenti variazioni? [1] Il gruppo uscente è cambiato da Br^- a I^- ; [2] il solvente è cambiato da acetone a $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$; [3] l'alogenuro alchilico è cambiato da $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{Br}$ a $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{Br})\text{CH}_3$; [4] la concentrazione di ^-CN è aumentata di un fattore cinque; [5] Sia la concentrazione dell'alogenuro alchilico sia quella del ^-CN sono aumentate di un fattore cinque.

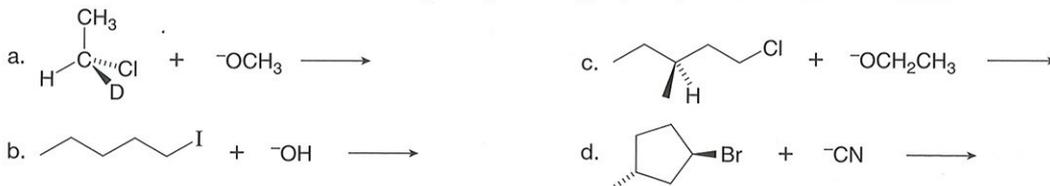
7.36 In ciascun gruppo, ordina gli alogenuri alchilici secondo reattività crescente alle S_N2 .



7.37 Per ciascuna coppia, quale reazione S_N2 è più veloce?

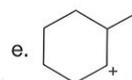
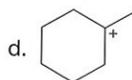
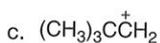
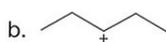
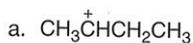


7.38 Disegna i prodotti di ciascuna reazione S_N2 e, quando appropriato, indicane la stereochimica.

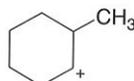
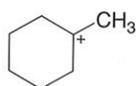
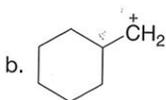
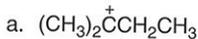


Carbocationi

7.39 Classifica ogni carbocatione come 1°, 2° o 3°.

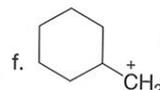
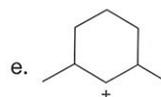
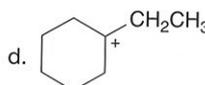
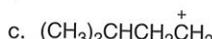
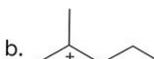
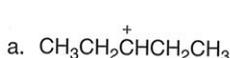


7.40 Ordina i seguenti carbocationi secondo stabilità crescente.

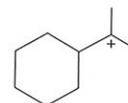
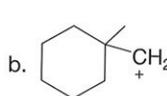
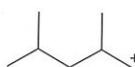
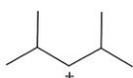
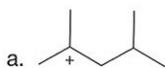


7.41 Quale dei seguenti carbocationi primari è più stabile: CH_3CH_2^+ o $\text{CCl}_3\text{CH}_2^+$?

7.42 Classifica ciascun carbocatione come 1°, 2° o 3°.



7.43 Per ciascun gruppo, ordina i carbocationi secondo stabilità decrescente.

Reazioni $\text{S}_{\text{N}}1$

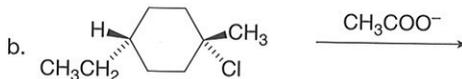
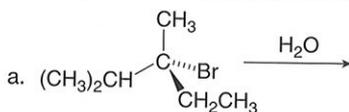
7.44 Cosa accade alla velocità di una reazione $\text{S}_{\text{N}}1$ in seguito alle variazioni qui indicate?

- a. $[\text{RX}]$ è triplicata e $[\text{Nu}^-]$ rimane invariata. c. $[\text{RX}]$ è dimezzata e $[\text{Nu}^-]$ rimane invariata
 b. Sia $[\text{RX}]$ sia $[\text{Nu}^-]$ sono triplicate. d. $[\text{RX}]$ è dimezzata e $[\text{Nu}^-]$ è raddoppiata

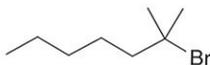
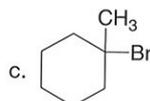
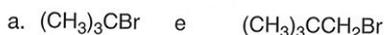
7.45 Assumi che la seguente reazione abbia un meccanismo $\text{S}_{\text{N}}1$ e disegna i due stadi.



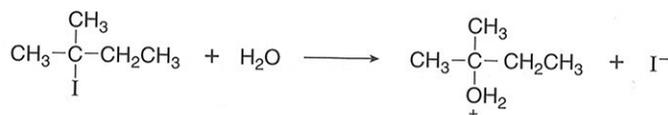
7.46 Scrivi i prodotti di ciascuna reazione $\text{S}_{\text{N}}1$ e indica la stereochimica di ogni centro stereogenico.



7.47 Per ciascuna coppia, quale alogenuro alchilico reagisce più velocemente in una reazione $\text{S}_{\text{N}}1$?



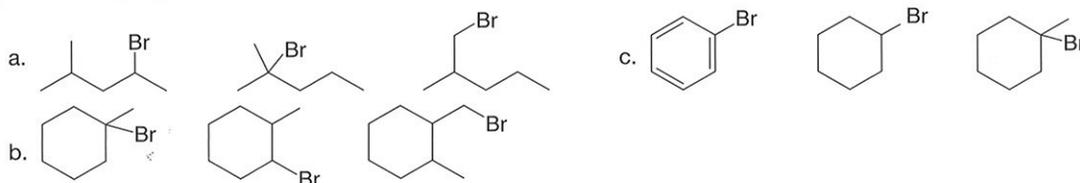
7.48 Considera la seguente reazione $\text{S}_{\text{N}}1$:



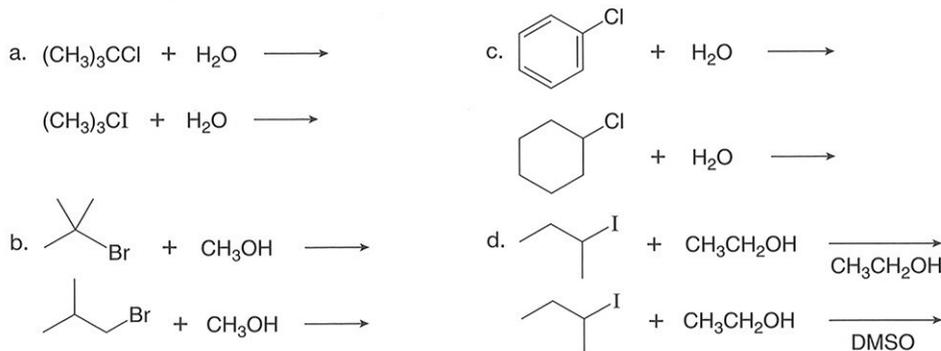
- a. Disegna il meccanismo usando le frecce ricurve.
 b. Disegna un diagramma di energia. Assegna gli assi, individua i reagenti, i prodotti, la E_a e il ΔH° . Assumi che il materiale di partenza e i prodotti abbiano la stessa energia.
 c. Disegna la struttura di ogni stato di transizione.
 d. Qual è l'equazione di velocità?

6. Cosa succede alla velocità di reazione apportando le seguenti variazioni? [1] Il gruppo uscente è cambiato da I^- a Cl^- ; [2] il solvente è cambiato da acqua a DMF; [3] l'alogenuro alchilico è cambiato da $(CH_3)_2C(I)CH_2CH_3$ a $(CH_3)_2CHCH(I)CH_3$; [4] la concentrazione di H_2O è aumentata di un fattore cinque; [5] sia la concentrazione dell'alogenuro alchilico sia quella dell' H_2O sono aumentate di un fattore cinque.

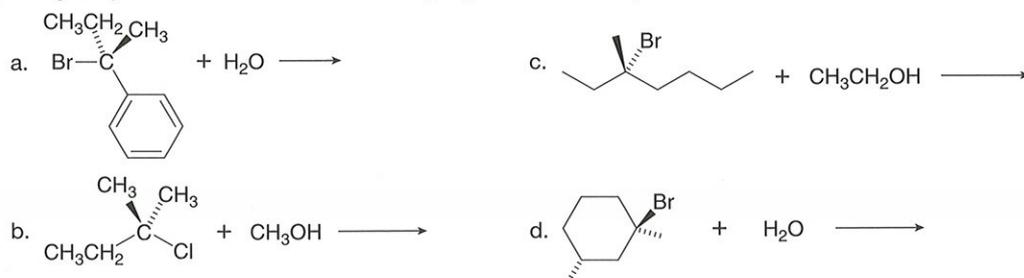
7.49 In ciascun gruppo, ordina gli alogenuri alchilici secondo reattività S_N1 crescente.



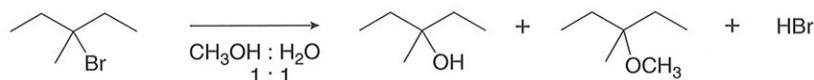
7.50 Per ciascuna coppia, quale reazione S_N1 è più veloce?



7.51 Disegna i prodotti di ciascuna reazione S_N1 e, ove necessario, indicane la stereochimica.



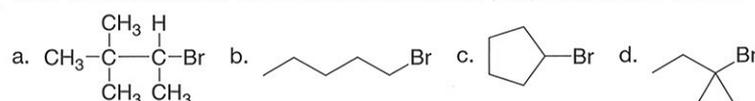
7.52 Scrivi un meccanismo a stadi per la seguente reazione.



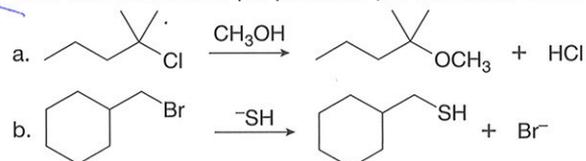
7.53 L'acqua è un mezzo più polare di CH_3CH_2OH , perché il gruppo non polare CH_3CH_2 di CH_3CH_2OH diminuisce il numero di interazioni polari per un determinato volume. Spiega cosa succede alle reazioni S_N1 quando il solvente è cambiato da 100% di H_2O a 50% di H_2O e 50% di CH_3CH_2OH .

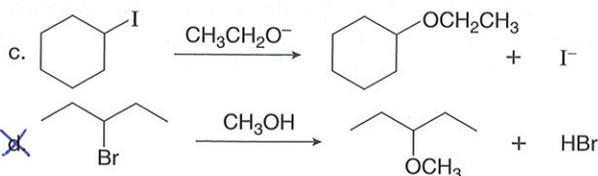
Reazioni S_N1 e S_N2

7.54 Qual è il meccanismo di sostituzione nucleofila più probabile per ciascun alogenuro alchilico?



7.55 Qual è il meccanismo più probabile per ciascuna reazione (S_N1 o S_N2)?





7.56 Disegna i prodotti (stereochimica inclusa) per ciascuna reazione.



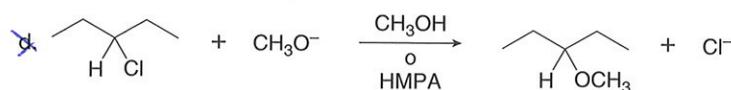
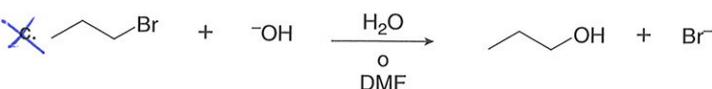
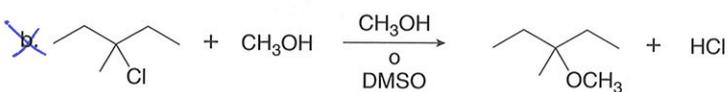
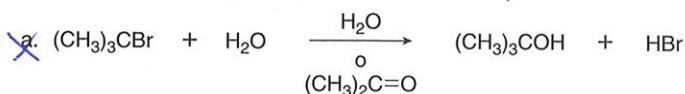
7.57 Quale composto in ciascuna coppia reagisce più velocemente in reazioni di sostituzione nucleofila?

- a. CH₃CH₂CH₂Cl o CH₃CH₂CH₂I c. (CH₃)₃COH o (CH₃)₃COH₂⁺
 b. (CH₃)₃CBr o (CH₃)₃Cl d. CH₃CH₂CH₂OH o CH₃CH₂CH₂OCOCH₃

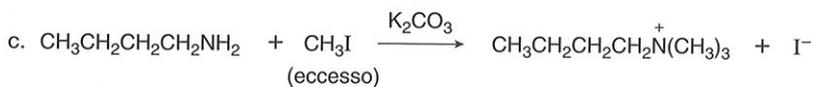
7.58 Quali solventi favoriscono le reazioni S_N1 e quali le S_N2?

- a. CH₃CH₂OH b. CH₃CN c. CH₃COOH d. CH₃CH₂OCH₂CH₃

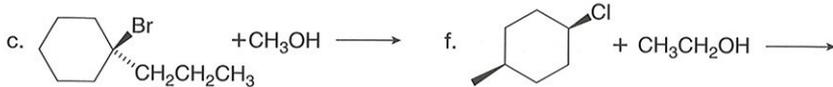
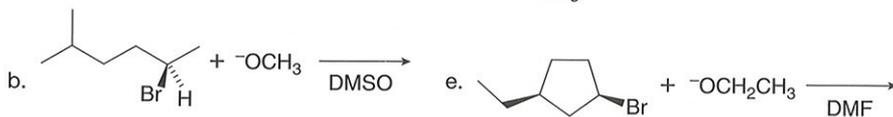
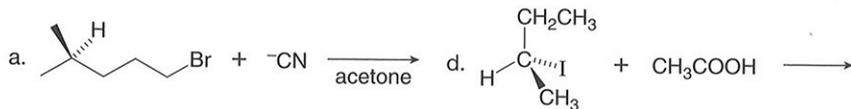
7.59 Per ciascuna reazione, mediante l'analisi della natura dell'alogeno alchilico e del nucleofilo, determina quale meccanismo avviene. Determina quindi quale solvente rende più veloce la reazione.



7.60 Disegna un dettagliato meccanismo per ciascuna reazione. Utilizza le frecce ricurve per mostrare il movimento degli elettroni.



7.61 Determina il meccanismo della sostituzione nucleofila di ciascuna reazione e disegna i prodotti, stereochimica inclusa.



7.62 Disegna i prodotti di ciascuna reazione di sostituzione nucleofila.

