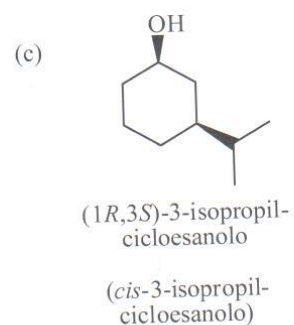
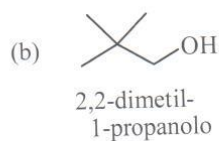
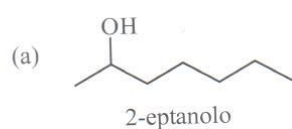


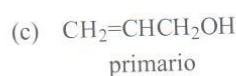
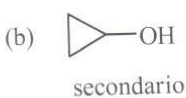
Capitolo 8: Alcoli, eteri e tioli

Problemi

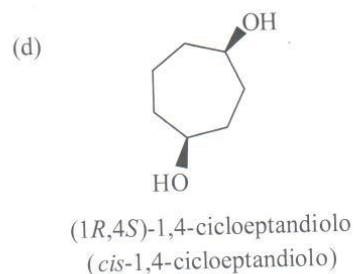
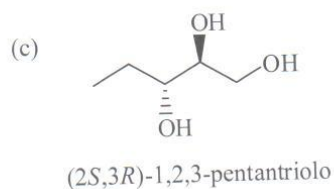
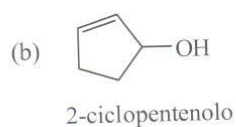
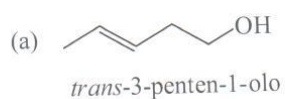
8.1 Scrivi i nomi IUPAC dei seguenti alcoli.



8.2 Classifica ciascuno dei seguenti alcoli come primario, secondario o terziario.



8.3 Scrivi il nome IUPAC dei seguenti alcoli:



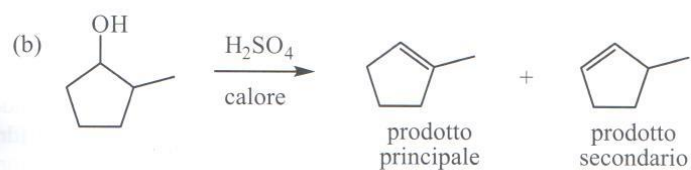
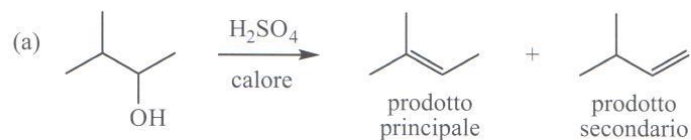
8.4 Scrivi le equazioni bilanciate per le seguenti reazioni. Se la reazione è un processo acido-base, stabilisci la posizione dell'equilibrio.

Ricorda dal Capitolo 2 che un equilibrio acido-base è spostato dalla parte in cui sono presenti le specie più deboli perché più stabili. In entrambe le reazioni acido-base, (a) e (c), l'equilibrio è spostato a sinistra.

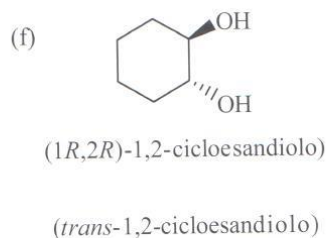
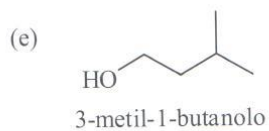
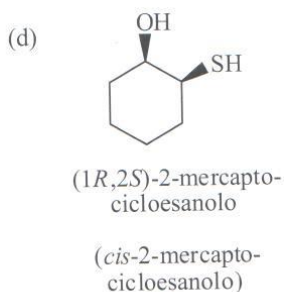
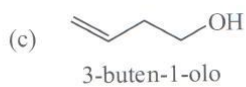
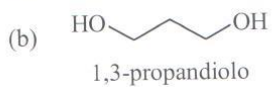
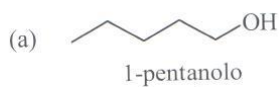


8.5 Disegna le formule di struttura degli alcheni formati per disidratazione acido-catalizzata dei seguenti alcoli e stabilisci per ogni alcol quale alchene è il prodotto principale.

In entrambe le reazioni il prodotto maggioritario è l'alchene più stabile ossia quello con più sostituenti alchilici (Regola di Zaitsev).



8.14 Assegna il nome IUPAC o il nome comune ai seguenti composti.

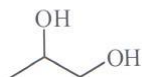


8.15 Scrivi la formula di struttura dei seguenti alcoli:

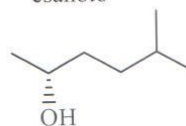
(a) alcol isopropilico



(b) glicole propilenico



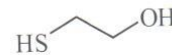
(c) (*R*)-5-metil-2-
esanolo



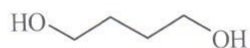
(d) 2-metil-2-propil-
1,3-propandiolo



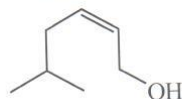
(e) 2,2-dimetil-1-propanolo (f) 2-mercaptoetanolo



(g) 1,4-butandiolo



(h) (*Z*)-5-metil-
2-esen-1-olo

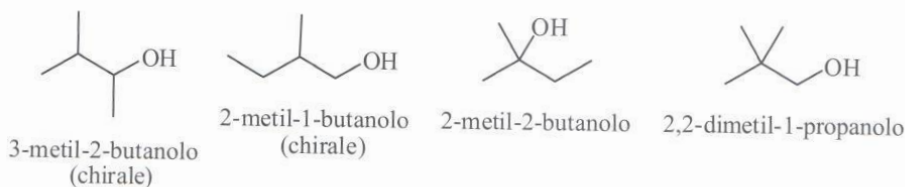


(i) *cis*-3-penten-1-olo



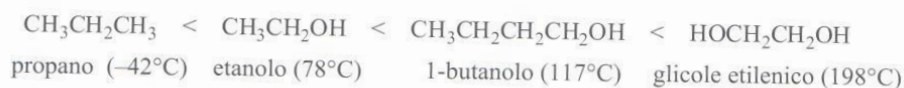
(j) *trans*-1,4-
cicloesandiolo





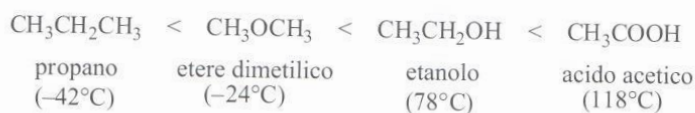
Proprietà fisiche

- 8.18 Sistema i seguenti composti in ordine di punto di ebollizione crescente. (I valori, in °C, sono -42, 78, 117 e 198).



I punti chiave di questo problema sono le forze intermolecolari e le dimensioni molecolari (forze di dispersione maggiori). Aumentando le forze intermolecolari o le dimensioni molecolari, aumenta il punto di ebollizione. Il legame idrogeno è una forza intermolecolare molto potente e quindi influenza i punti di ebollizione. Il punto di ebollizione più alto è quello del glicole etilenico con due gruppi -OH per formare legami idrogeno. Sia l'etanolo che l'1-butanol possono formare legami idrogeno attraverso il loro singolo gruppo -OH. Comunque, l'1-butanol è più grande, ha maggiori forze di dispersione e, così, ha un punto di ebollizione più alto dell'etanolo. Il propano ha solo forze di dispersione allo stato liquido e nessun legame idrogeno, quindi ha il punto di ebollizione più basso della serie.

- 8.19 Sistema i seguenti composti in ordine di punto di ebollizione crescente. (I valori, in °C, sono -42, -24, 78 e 118).

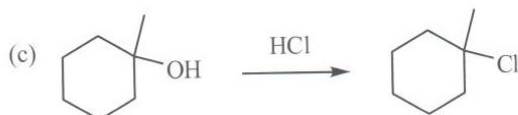


Le forze intermolecolari e le dimensioni molecolari influenzano il punto di ebollizione. All'aumento delle dimensioni molecolari o delle forze intermolecolari, come legami idrogeno e interazioni dipolari, corrisponde un aumento del punto di ebollizione. Il propano, non polare, ha le forze intermolecolari più deboli (solo forze di dispersione). L'etere dimetilico è una molecola polare con forze intermolecolari dipolari, ma non forma legami idrogeno intermolecolari con altre molecole di etere dimetilico. Sia l'acido acetico, sia l'etanolo possono partecipare alla formazione di legami idrogeno intermolecolari, ma l'ossigeno del gruppo carbonilico dell'acido acetico può partecipare ad ulteriori legami idrogeno agendo da accettore di legami idrogeno.

DOMANDE VELOCI

4. Un legame idrogeno è una forma di interazione dipolo-dipolo. **Vero**. I legami idrogeno sono dovuti all'interazione fra dipoli formati dall'idrogeno legato ad un atomo elettronegativo.
5. Gli alcoli hanno punti di ebollizione più alti dei tioli dello stesso peso molecolare. **Vero**. Gli alcoli possono formare legami idrogeno intermolecolari, i tioli no.
6. I tioli sono più acidi degli alcoli. **Vero**. La base coniugata di un tiolo (un atomo di zolfo con carica negativa) è più stabile di quella di un alcol (un atomo di ossigeno con carica negativa) a causa delle maggiori dimensioni atomiche dello zolfo.
7. Gli alcoli possono fungere da donatori di legami idrogeno, ma non da accettori di legami idrogeno. **Falso**. L'ossigeno ha una coppia solitaria di elettroni che può fungere da accettore di legami idrogeno.
8. Gli alcoli possono fungere sia da acidi, sia da basi. **Vero**. Come l'acqua, un alcol può accettare o donare protoni.

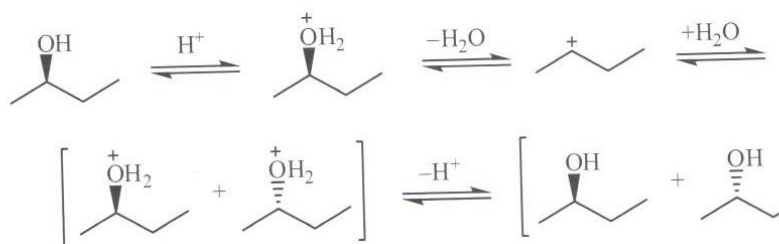
Trasformazione di alcoli in alogenuri alchilici: indicare il meccanismo



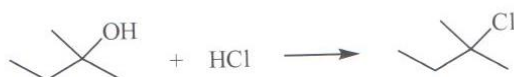
Reazioni degli alcoli

- 8.36 Quando l'(*R*)-2-butanolo viene lasciato in soluzione acquosa di acidi, esso lentamente perde la sua attività ottica. Quando il materiale organico viene recuperato dalla soluzione acquosa, si trova solo 2-butanolo. Spiega la causa della perdita di attività ottica.

Gli alcoli secondari e terziari, in soluzione acquosa di acidi, vanno incontro a reazioni S_N1 con l'acqua. Quando l'(*R*)-2-butanolo è protonato, la perdita di acqua porta ad un carbocatione planare achirale ed è persa la stereochimica originale. Poiché la molecola è sciolta in acqua, l'acqua è il nucleofilo predominante. L'acqua si avvicinerà al carbocatione da entrambi i lati, portando ad una miscela racemica degli enantiomeri.



- 8.37 Qual è il meccanismo più probabile per la seguente reazione? Scrivi la formula di struttura per l'intermedio o gli intermedi formato(i) durante la reazione.



Il meccanismo più probabile è una S_N1 . In condizioni acide, il gruppo ossidrilico è protonato per generare un buon gruppo uscente. La perdita di acqua porta alla formazione di un carbocatione 3° stabile, che è successivamente attaccato dal cloruro.



Reazioni degli alcoli

- 8.34 Scrivi le equazioni per le reazioni dell'1-butanol, un alcol primario, con i seguenti reagenti.

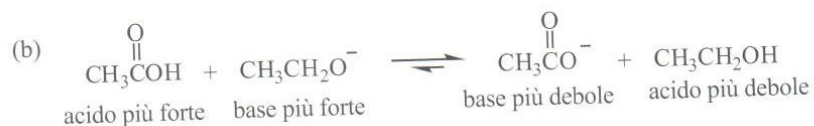


Proprietà acido base degli alcoli

8.31 Per i seguenti equilibri, individua l'acido più forte, la base più forte, l'acido più debole e la base più debole. Prevedi la posizione di equilibrio per ciascuna delle seguenti reazioni: cioè, indica se essa è notevolmente spostata a sinistra, notevolmente spostata a destra o le concentrazioni di tutte le specie all'equilibrio sono confrontabili.



L'equilibrio è spostato verso destra poiché lo ione cloruro è molto più stabile dello ione alcossido. HCl è un acido molto più forte ($pK_a = -7$) dell'etanolo ($pK_a = 15.9$).



L'equilibrio è spostato verso destra poiché lo ione acetato, per la risonanza, è molto più stabile dello anione etossido. L'acido acetico è un acido più forte ($pK_a = 4.76$) dell'etanolo ($pK_a = 15.9$).

8.32 Prevedi la posizione di equilibrio per ciascuna delle seguenti reazioni acido-base: cioè, indica se essa è notevolmente spostata a sinistra, notevolmente spostata a destra o le concentrazioni di tutte le specie all'equilibrio sono confrontabili.

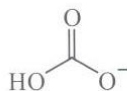


L'equilibrio è abbastanza bilanciato, sebbene sia leggermente spostato verso sinistra. Lo ione idrossido è più stabile dello ione etossido perché i gruppi alchilici sono elettron-donatori e riducono la stabilità dello ione etossido, facendo dell'etossido la base più forte. L'etanolo ($pK_a = 15.9$) è un acido più debole dell'acqua ($pK_a = 15.7$). Negli equilibri acido-base, il lato con l'acido più debole e la base più debole è favorito.

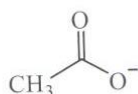
- 8.28 Scegli l'acido più forte nell'ambito di ciascuna coppia. Per ciascuno degli acidi più forti, scrivi la formula di struttura della sua base coniugata.

Ricorda dal Capitolo 2 che la relativa forza degli acidi deboli può essere determinata solitamente (ma non sempre) confrontando la stabilità delle basi coniugate.

- (a) H_2O o H_2CO_3 H_2CO_3 è l'acido più forte perché la sua base coniugata, lo ione bicarbonato, è più stabile della base coniugata dell'acqua, lo ione idrossido. Entrambe le basi coniugate hanno una carica negativa sull'ossigeno, ma lo ione bicarbonato è stabilizzato per risonanza.

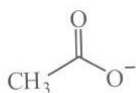


- (b) CH_3OH o CH_3COOH



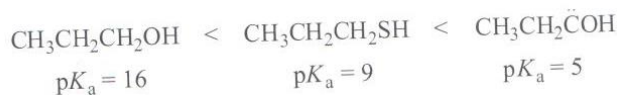
Per la stessa ragione di (a), l'acido acetico è un acido più forte del metanolo. Lo ione acetato è più stabile dello ione metossido.

- (c) CH_3COOH o $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$



Lo ione acetato, la base coniugata dell'acido acetico, è più stabile dell'etilsolfuro, la base coniugata dell'etantiolo. Lo zolfo ha dimensioni atomiche maggiori rispetto all'ossigeno, ma la carica negativa sull'ossigeno dell'acetato è stabilizzata per risonanza. Le relative stabilità delle basi coniugate sono inoltre stabilite sulla base del $\text{p}K_a$ dell'acido acetico (4.76) e del $\text{p}K_a$ dell'etantiolo (8.5).

- 8.29 Sistema i seguenti composti in ordine di acidità crescente (dal più debole al più forte).



$$\text{p}K_a = 16$$

$$\text{p}K_a = 9$$

$$\text{p}K_a = 5$$



base coniugata
meno stabile



base coniugata
più stabile

Il propilsolfuro è più stabile del propossido per le maggiori dimensioni atomiche dello zolfo. Tuttavia, il propanoato, che ha la carica negativa sull'ossigeno stabilizzata per risonanza, è più stabile del solfuro.

- 8.30 Scegli la base più forte nell'ambito di ciascuna coppia. Per ciascuna delle basi più forti, scrivi la formula di struttura del suo acido coniugato.

Ricorda che la base più forte è quella con la coppia di elettroni meno stabile.

- (a) HO^- o CH_3O^-
 CH_3OH

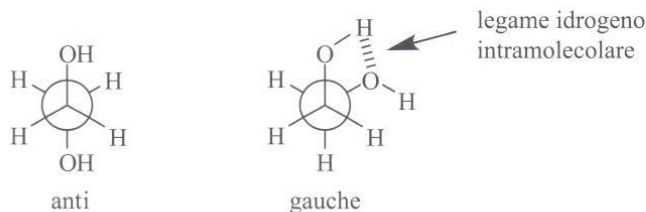
Il metossido è una base più forte dell'idrossido poiché la capacità di donare elettroni da parte del gruppo alchilico riduce la stabilità della carica negativa sull'ossigeno. CH_3OH ($\text{p}K_a = 15.9$) è un acido più debole di H_2O ($\text{p}K_a = 15.7$), per cui il metossido è la base più forte.

- 8.20** L'acido propanoico e l'acetato di metile sono isomeri costituzionali e sono entrambi liquidi a temperatura ambiente. Uno dei due composti ha punto di ebollizione di 141°C; l'altro ha punto di ebollizione di 57°C. Quali sono i punti di ebollizione di ciascun composto?



L'acetato di metile non può dare legami idrogeno intermolecolari, perché non contiene nessun donatore di legame idrogeno. Dunque, ha il punto di ebollizione più basso rispetto all'acido propanoico.

- 8.21** Disegna tutte le possibili conformazioni sfalsate del glicole etilenico (HOCH₂CH₂OH). Sai spiegare perché la conformazione gauche è più stabile di quella anti di circa 4.2 kJ/mol (1 kcal/mol)?



Generalmente, una conformazione "gauche" ha energia maggiore di una "anti" a causa della vicinanza dei due gruppi più ingombranti che aumentano le tensioni torsionali. Tuttavia, nel caso del glicole etilenico, si può avere un legame idrogeno intramolecolare tra i due gruppi ossidrilici che ha una forza maggiore di 4.2 kJ/mol, rendendo la conformazione gauche più stabile di quella anti.

- 8.22** Di seguito sono riportate le formule di struttura dell'1-butano e dell'1-butantiolo. Uno dei due composti ha punto di ebollizione di 98.5°C; l'altro ha punto di ebollizione di 117°C. Quali sono i punti di ebollizione di ciascun composto?



Le forze intermolecolari nell'1-butantiolo sono minori di quelle dell'1-butano. Diversamente dai gruppi -OH, i gruppi -SH non sono in grado di formare legami idrogeno a causa della minima differenza tra le elettronegatività di S e H. L'1-butantiolo ha un punto di ebollizione minore dell'1-butano.

8.24 Sistema i composti di ciascun gruppo in ordine di solubilità in acqua decrescente.

- (a) Etanolo > etere dietilico > butano

Il gruppo ossidrilico sull'etanolo può fungere sia da donatore che da accettore di legami idrogeno, stringendo interazioni forti con l'acqua. L'ossigeno sull'etere dietilico può solo fungere da accettore di legami idrogeno, quindi l'etere interagisce solo debolmente con l'acqua ed è leggermente solubile. Il butano è un idrocarburo apolare, che non ha interazioni con l'acqua ed è insolubile.

- (b) 1,2-Esandiolo > 1-esanolo > esano

I due gruppi ossidrilici dell'1,2-esandiolo sono sia donatori che accettori di legami idrogeno, consentendo quindi forti interazioni con l'acqua e prendendo parte a più legami idrogeno rispetto all'1-esanolo che ha un solo gruppo ossidrilico. L'esano è un idrocarburo apolare, non può partecipare ad alcuna interazione con le molecole di acqua ed è insolubile.

8.25 Ciascuno dei composti elencati è un comune solvente organico. Da ciascuna coppia di composti, scegli il solvente con maggiore solubilità in acqua.

- (a) CH_2Cl_2 o **$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$**

L'etanolo è molto più solubile in acqua rispetto al diclorometano (CH_2Cl_2). Il gruppo polare $-\text{OH}$ può fungere sia da accettore che donatore di legame idrogeno, permettendo così all'etanolo di interagire fortemente con l'acqua.

- (b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ o **$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$**

La polarità di un etere è molto minore rispetto a quella di un alcol. Il gruppo polare $-\text{OH}$ di un alcol può fungere sia da accettore che donatore di legame idrogeno. Per questo, l'etanolo è più solubile in acqua rispetto all'etere dietilico.

- (c) $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{CH}_3\text{CCH}_3 \end{array}$ o $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$

I chetoni sono più polari degli eteri poiché hanno momento dipolare netto più alto. In un chetone il momento dipolare del legame $\text{C}=\text{O}$ non viene annullato, mentre i due legami $\text{C}-\text{O}$ dell'etere si annullano parzialmente a causa della geometria angolare dell'ossigeno etereo.

- (d) **$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$** o $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$

Sebbene gli eteri abbiano una polarità relativamente bassa, sono comunque molto più polari degli alcani, che sono apolari. In un etere, l'atomo di ossigeno può fungere da accettore di legame idrogeno. Gli eteri sono molto più solubili in acqua rispetto agli alcani.