

FELIX S. LEE

Quinta edizione

Guida alla Soluzione dei Problemi da Introduzione alla Chimica Organica di

W.H. Brown • T. Poon



Felix S. Lee

The University of Western Ontario

Guida alla Soluzione dei Problemi da Introduzione alla Chimica Organica

Quinta edizione

William H. Brown

Beloit College

Thomas Poon

Claremont McKenna College

Scripps College

Pitzer College



Titolo originale:

Felix S. Lee - William H. Brown - Thomas Poon

Student Solutions Manual - Introduction to Organic Chemistry

Fifth edition

Copyright © 2013, John Wiley & Sons, Inc.

Guida alla Soluzione dei Problemi da Introduzione alla Chimica Organica

Quinta edizione

Copyright © 2015, EdiSES S.r.l. - Napoli

9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
2020	2019	2018	2017	2016	2015				

Le cifre sulla destra indicano il numero e l'anno dell'ultima ristampa effettuata

A norma di legge è vietata la riproduzione, anche parziale, del presente volume o di parte di esso con qualsiasi mezzo.

L'Editore

Stampato presso la

Tipografia Sograte s.r.l.

Zona Ind. Regnano - Città di Castello (PG)

per conto della

EdiSES – Napoli

<http://www.edises.it> e-mail: info@edises.it

ISBN 978 88 7959 8675

Indice Generale

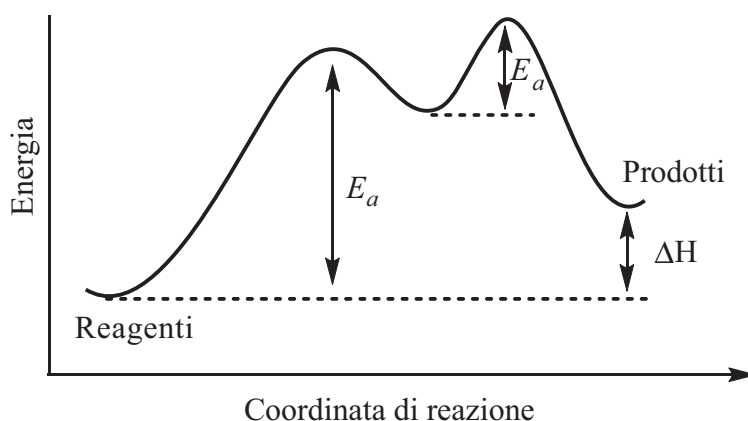
Capitolo 1: Legame covalente e forma delle molecole	1
Capitolo 2: Acidi e basi	28
Capitolo 3: Alcani e cicloalcani	51
Capitolo 4: Alcheni e alchini	90
Capitolo 5: Reazioni di alcheni e alchini	110
Capitolo 6: Chiralità: l'assimetria delle molecole	140
Capitolo 7: Alogenoalcani	171
Capitolo 8: Alcoli, eteri e tioli	199
Capitolo 9: Benzene e suoi derivati	226
Capitolo 10: Ammine	260
Capitolo 11: Aldeidi e chetoni	295
Capitolo 12: Acidi carbossilici	332
Capitolo 13: Derivati funzionali degli acidi carbossilici	359
Capitolo 14: Anioni enolato	401
Capitolo 15: Chimica dei polimeri organici	433
Capitolo 16: Carboidrati	443
Capitolo 17: Amminoacidi e proteine	480
Capitolo 18: Lipidi	500
Capitolo 19: Acidi nucleici	517
Capitolo 20: Spettroscopia	534
Capitolo 21: Chimica organica del metabolismo	568

Capitolo 5: Reazioni di alcheni e alchini

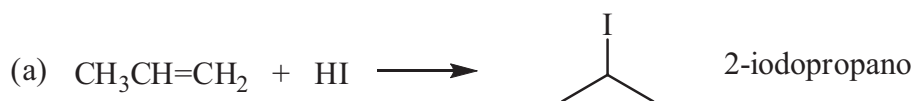
Problemi

5.1 Come cambierebbe il diagramma disegnato nell'Esempio 5.1 se la reazione fosse endotermica?

In una reazione endotermica i prodotti hanno maggiore energia rispetto ai reagenti. Le reazioni endotermiche sono termodinamicamente sfavorite poiché necessitano di un input energetico.

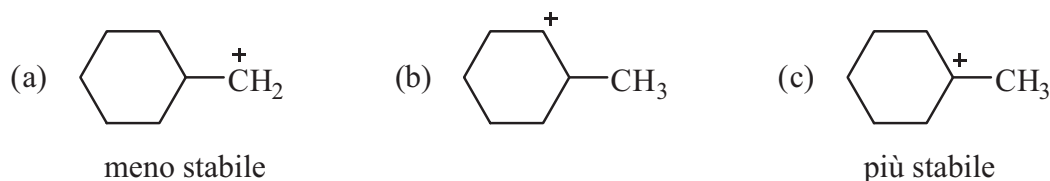


5.2 Assegna il nome e disegna la formula di struttura del prodotto principale di ciascuna reazione di addizione a un alchene.



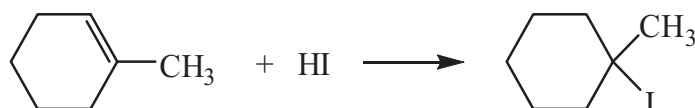
Il prodotto formato in ogni reazione è predetto dalla regola di Markovnikov; l'idrogeno di HI si addiziona al carbonio dell'alchene che presenta un maggior numero di idrogeni legati ad esso.

5.3 Sistema i seguenti carbocationi in ordine di stabilità crescente.



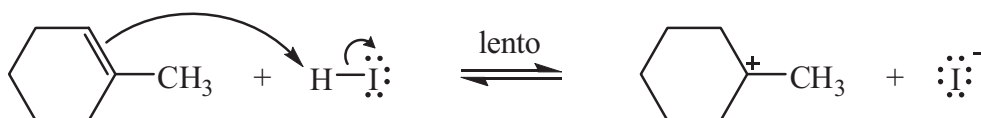
I carbocationi sono specie elettron-deficienti e sono stabilizzati dai gruppi elettron-donatori, tra i quali i gruppi alchilici. Di conseguenza, più gruppi alchilici sono legati al carbocatione, più il carbocatione è stabile.

5.4 Proponi un meccanismo per l'addizione di HI all'1-metilcicloesene con formazione di 1-iodo-1-metilcicloesano. Quale stadio, nel tuo meccanismo, è quello determinante la velocità?

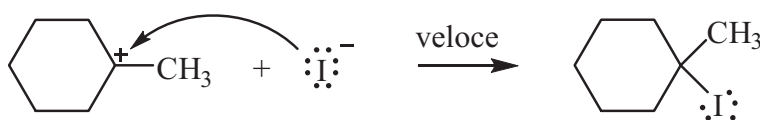


Nelle reazioni di addizione elettrofila agli alcheni, il primo stadio coinvolge l'addizione dell'elettrofilo e la rottura del legame π . Questo è lo stadio lento, determinante la velocità della reazione.

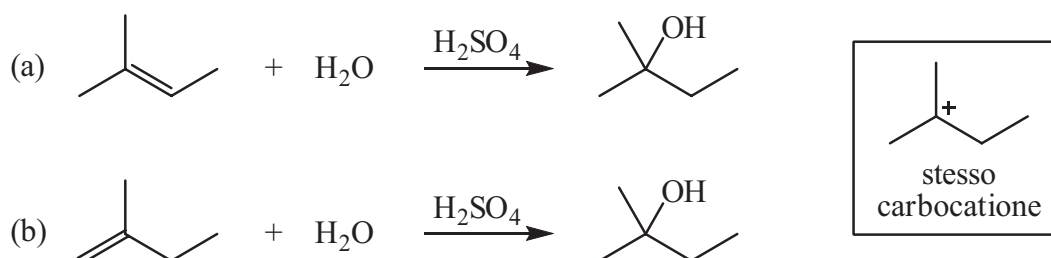
Stadio 1: Protonazione dell'alchene a dare l'intermedio, carbocatione 3°, più stabile.



Stadio 2: Attacco nucleofilo dello ione ioduro sul carbocatione 3° per dare il prodotto.

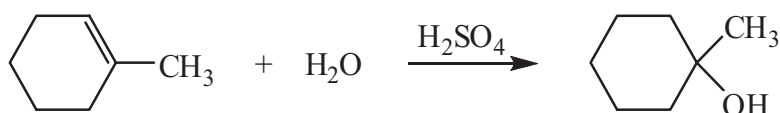


5.5 Disegna le formule di struttura dei prodotti delle reazioni di idratazione di alcheni.



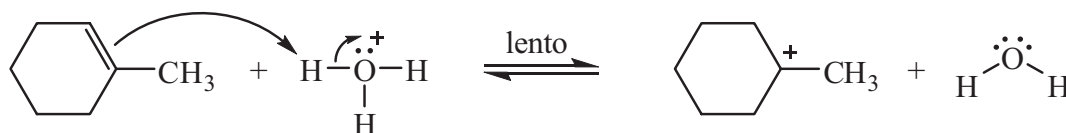
Benché i due alcheni siano differenti, si ottiene lo stesso prodotto poiché entrambi gli alcheni formano lo stesso carbocatione terziario, mostrato sulla destra.

5.6 Proponi un meccanismo per l'idratazione acido-catalizzata dell'1-metilcicloesene con formazione di 1-metilcicloesanol. Quale stadio, nel tuo meccanismo, determina la velocità di reazione?

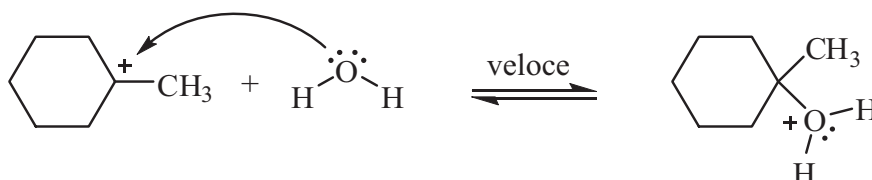


Come per il Problema 5.4, lo stadio lento della reazione corrisponde all'addizione dell'elettrofilo all'alchene.

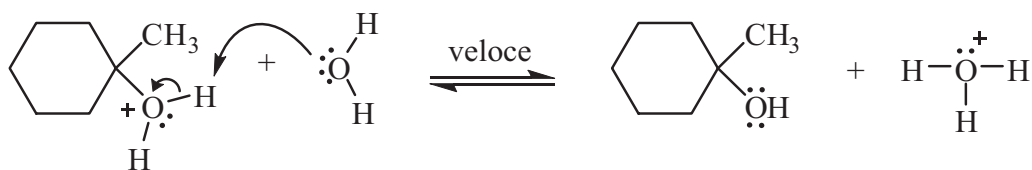
Stadio 1: Protonazione dell'alchene a dare l'intermedio, carbocatione 3°, più stabile.



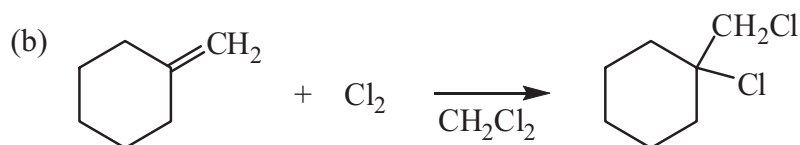
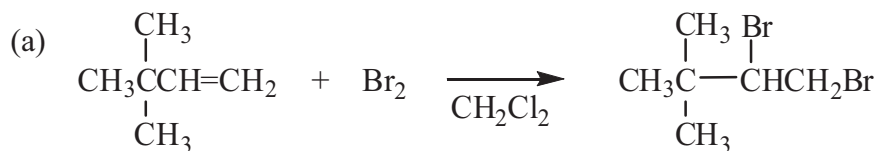
Stadio 2: Attacco nucleofilo dell'acqua sul carbocatione 3° per dare lo ione ossonio.



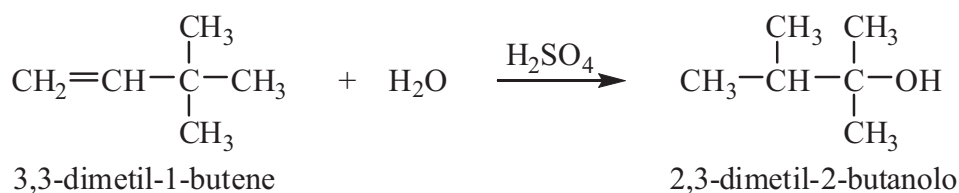
Stadio 3: Deprotonazione dello ione ossonio per dare il prodotto e il catalizzatore.



5.7 Completa le seguenti reazioni:



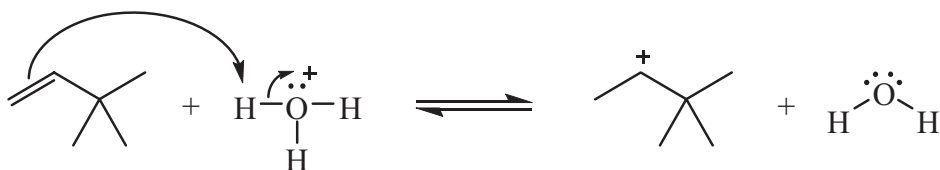
5.8 La reazione di idratazione acido-catalizzata del 3,3-dimetil-1-butene fornisce il 2,3-dimetil-2-butanol come prodotto principale. Proponi un meccanismo per la formazione di questo alcol.



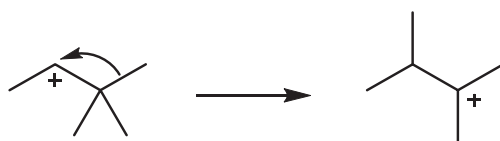
Quando si propone il meccanismo di una reazione, una strategia molto utile consiste nell'esaminare i materiali di partenza e i prodotti, notando le similarità e le differenze tra essi. Dov'è il gruppo funzionale nel reagente e cosa diventa nel prodotto? Ci sono variazioni strutturali? Quali legami si rompono e quali si formano? Quali sono gli altri reagenti? Rispondere a queste domande può consentire di chiarire il meccanismo.

Lo studio di questa reazione mostra che la connettività tra gli atomi di carbonio è cambiata (riarrangiata) nel passare dai reagenti ai prodotti. Il gruppo funzionale dell'alchene non è più presente nel prodotto e il gruppo -OH nel prodotto non è legato a nessuno dei due atomi di carbonio coinvolti nel doppio legame del reagente. Questa informazione, insieme all'indicazione degli altri reagenti usati (acqua e acido), suggerisce che questa è una reazione di idratazione coinvolgente uno spostamento di un gruppo alchilico.

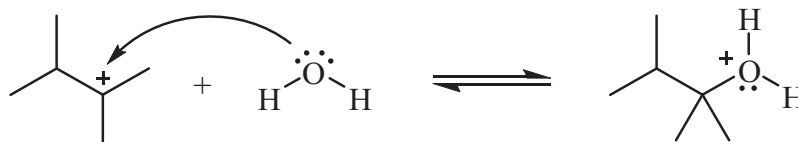
Stadio 1: Protonazione dell'alchene per dare l'intermedio carbocationico più stabile (secondario):



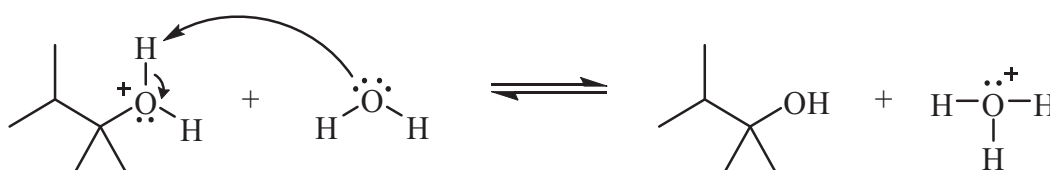
Stadio 2: Il carbocatione secondario si riarrangia per formare un carbocatione terziario più stabile:



Stadio 3: Attacco nucleofilo della molecola d'acqua al carbocatione, formando uno ione ossonio:

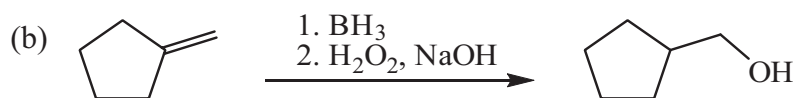
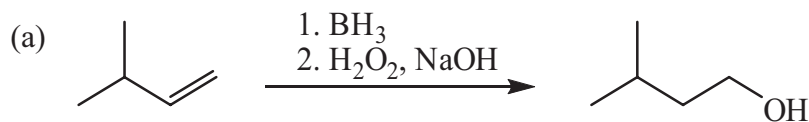


Stadio 4: Deprotonazione dello ione ossonio per dare il prodotto e il catalizzatore:



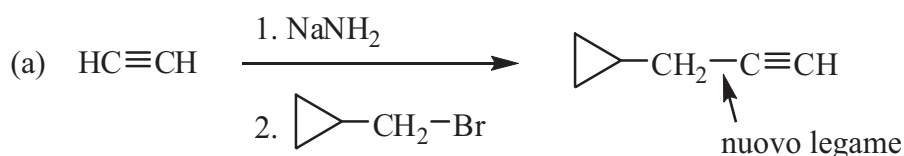
5.9 Disegna una formula di struttura per l'alchene dal quale può essere ottenuto ciascuno degli alcoli indicati mediante idroboração seguita da ossidazione.

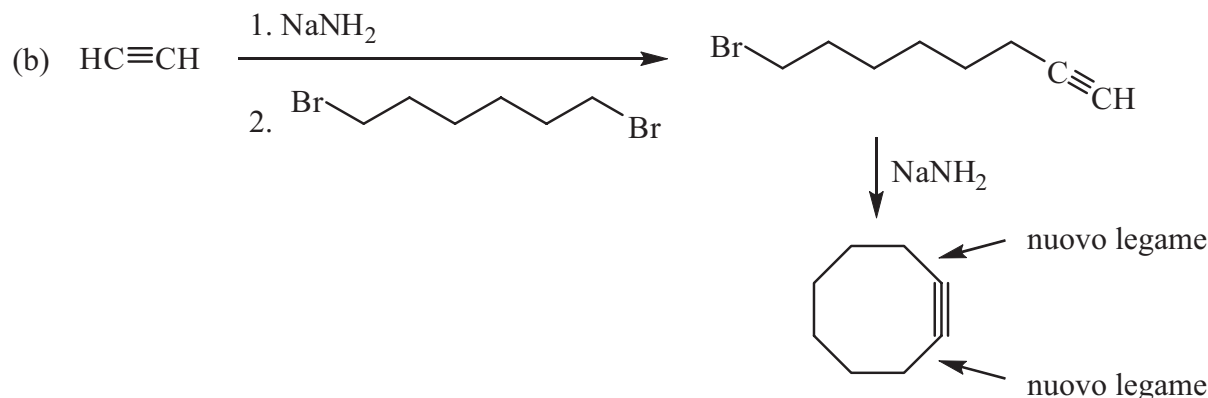
La reazione di idroboração-ossidazione degli alcheni risulta nell'addizione anti-Markovnikov di una molecola di H_2O . Quando un alchene reagisce con il borano, il boro si addiziona selettivamente al carbonio del doppio legame che è meno sostituito. Nell'ossidazione, il gruppo $-\text{OH}$ sostituisce il boro.



5.10 Proponi una sintesi per ciascun alchino partendo dall'acetilene e qualsiasi reagente necessario, inorganico e organico.

Gli anioni dell'acetilene (acetiluri) sono nucleofili che danno reazioni di sostituzione con alogenocarburi per formare nuovi legami carbonio-carbonio. Un buon approccio consiste nell'identificare gli atomi di carbonio che derivano dall'acetilene; tutti gli altri atomi di carbonio, legati agli atomi di carbonio dell'acetilene, devono essere stati legati ad un alogeno prima della reazione.





Connessioni chimiche

5A. Ritieni che le reazioni del cracking catalitico siano esotermiche o endotermiche?

Le reazioni di cracking catalitico, che convertono un alcano in un altro alcano più un alchene, avvengono a elevate temperature. La temperatura richiesta suggerisce che la reazione è endotermica.

Inoltre, è noto che l'idrogenazione catalitica di un alchene per produrre un alcano è esotermica. Pertanto, la produzione di un alchene da un alcano deve essere endotermica.

Domande veloci

1. La riduzione catalitica di un alchene è stereoselettiva *sin*. **Vero**. Nell'idrogenazione catalitica, una faccia dell'alchene si lega alla superficie del catalizzatore ed entrambi gli atomi di idrogeno sono addizionati a questa faccia dell'alchene.
2. Il borano, BH_3 , è un acido di Lewis. **Vero**. Gli acidi di Lewis sono accettori di coppie elettroniche e sono tipicamente specie elettrone-deficienti. Il borano è una specie elettrone-deficiente poiché l'atomo di boro ha solo sei elettroni di valenza invece di un otetto completo.
3. Tutti gli elettrofili sono carichi positivamente. **Falso**. Gli elettrofili sono semplicemente specie che sono attratte dagli elettroni e non sempre portano una carica formale positiva. Gli elettrofili possono avere una parziale carica positiva e possono anche essere specie elettrone-deficienti come il borano, BH_3 .
4. L'idrogenazione catalitica del cicloesene dà l'esano. **Falso**. L'idrogenazione catalitica riduce i doppi legami carbonio-carbonio a legami singoli carbonio-carbonio. Il cicloesene sarebbe ridotto a cicloesano e non ad esano.
5. Nella reazione del 2-metil-2-pentene con HBr si avrà un riarrangiamento. **Falso**. Il carbocatione intermedio terziario non può diventare più stabile mediante riarrangiamento.



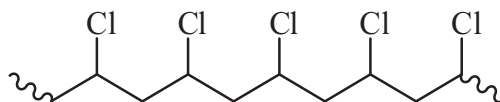
6. Tutti i nucleofili hanno carica negativa. **Falso**. I nucleofili sono specie attratte dalle cariche positive e non necessariamente portano una carica negativa. Essi possono essere specie neutre, come l'acqua. Tutti i nucleofili hanno una coppia di elettroni di non legame.
7. Nell'idroborazione il borano, BH_3 , si comporta da elettrofilo. **Vero**. Il borano, una specie elettrone-deficiente, è attratto dal legame π dell'alchene, ricco di elettroni.

8. Nell'idrogenazione catalitica di un alchene, l'agente riducente è il metallo di transizione usato come catalizzatore. **Falso**. L'agente riducente è l'idrogeno, H_2 , e non il metallo di transizione che agisce da catalizzatore. Il catalizzatore assiste solamente (catalizza) la reazione e non è consumato nel processo complessivo.
9. Le reazioni di addizione agli alcheni coinvolgono la rottura del legame π e la formazione, al suo posto, di due nuovi legami σ . **Vero**. Per esempio, l'addizione di HCl ad un alchene determina la rottura del solo legame π del doppio legame carbonio-carbonio (ricorda che un doppio legame consiste in un legame σ e un legame π) e la formazione di nuovi legami σ , C-H e C-Cl.
10. Il fondamento della regola di Markovnikov è la stabilità relativa degli intermedi carbocationici. **Vero**. La regola di Markovnikov stabilisce che quando una specie HX è addizionata ad un alchene, l'atomo di idrogeno è addizionato al carbonio del doppio legame che presenta un maggior numero di atomi di idrogeno legati ad esso. Ciò avviene poiché la carica positiva resta sul carbonio ad esso adiacente; il carbonio con la carica positiva deve avere meno atomi di idrogeno e più gruppi alchilici rispetto al carbonio al quale si lega l'atomo di idrogeno.
11. L'idratazione acido-catalizzata di un alchene è regioselettiva. **Vero**. Il prodotto principale che si ottiene è l'isomero costituzionale derivato dell'intermedio carbocationico più stabile.
12. Il meccanismo di addizione della molecola di HBr ad un alchene coinvolge uno stato di transizione e due intermedi di reazione. **Falso**. L'addizione della molecola di HBr ad un alchene procede attraverso un meccanismo a due stadi; ci sono due stati di transizione e un intermedio di reazione.
13. L'idroborazione di un alchene è una reazione regioselettiva e stereoselettiva. **Vero**. La reazione di idroborazione di un alchene è regioselettiva poiché l'atomo di boro si addiziona all'atomo di carbonio del doppio legame meno sostituito. La reazione è anche stereoselettiva poiché essa procede mediante un'addizione sin.
14. Secondo il meccanismo della reazione di idratazione acido-catalizzata di un alchene, i gruppi -H e -OH addizionati al doppio legame derivano entrambi dalla stessa molecola d'acqua. **Falso**. L' H_2O si forma dopo il trasferimento di un protone da H_3O^+ all'alchene, che genera un carbocatione, ma non è necessariamente questa stessa molecola di H_2O che agisce come nucleofilo e attacca il carbocatione. Ci sono molte altre molecole di H_2O nella soluzione.
15. L'addizione acido-catalizzata dell' H_2O ad un alchene è chiamata *idratazione*. **Vero**. L'idratazione si riferisce alla reazione di addizione di acqua ad un alchene.
16. Se un composto non riesce a reagire con la molecola Br_2 , è improbabile che contenga un doppio legame carbonio-carbonio. **Vero**. Gli alcheni usualmente reagiscono con il bromo; questa reazione si manifesta visivamente attraverso la scomparsa del colore rosso-arancio della molecola Br_2 ed è un buon test per stabilire la presenza di un alchene.
17. L'addizione di Br_2 e Cl_2 al cicloesene è stereoselettiva anti. **Vero**. Un atomo di alogeno è addizionato ad una faccia dell'alchene, mentre l'altro atomo di alogeno è addizionato alla faccia opposta. Quando gli alogeni si addizionano ai cicloalcheni, si formano i *trans*-1,2-dialocicloalcani.
18. Un carbocatione è un atomo di carbonio che ha quattro legami e porta una carica positiva. **Falso**. Benché un carbocatione porti una carica formale positiva, esso ha solo tre legami. Inoltre, esso non deve possedere coppie di elettroni non condivisi: è una specie elettrone-deficiente.
19. La geometria dell'atomo di carbonio con carica positiva di un carbocatione è meglio descritta come trigonale planare. **Vero**. I carbocationi hanno tre regioni di densità elettronica (tre regioni di legame e nessuna coppia di elettroni non condivisi) e hanno ibridazione sp^2 . Gli orbitali p non ibridati sono perpendicolari al piano trigonale.
20. Il carbocatione derivato mediante trasferimento di un protone all'etilene è $CH_3CH_2^+$. **Vero**. Il protone si addiziona ad uno degli atomi di carbonio del doppio legame e l'altro atomo di carbonio diventa un carbocatione.

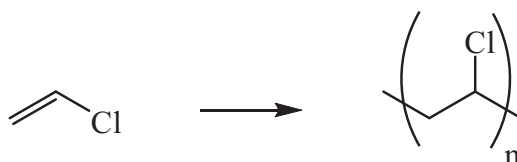
Capitolo 15: Chimica dei polimeri organici

Problemi

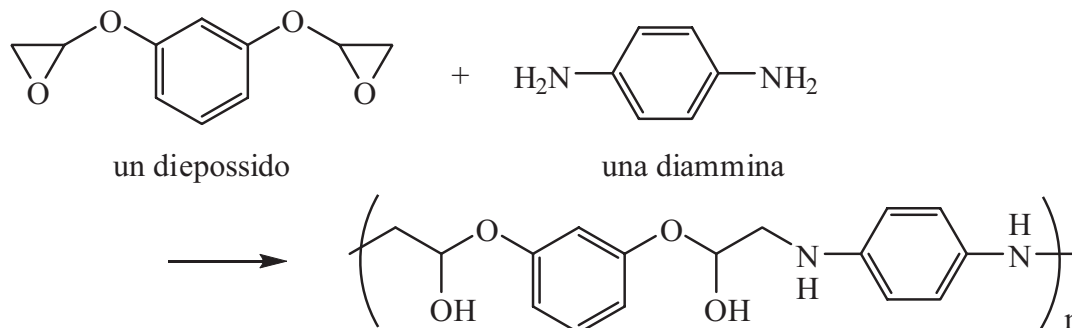
- 15.1** Data la seguente struttura, determina l'unità ripetitiva del polimero, ridisegna la struttura usando la notazione che inserisce nella parentesi l'unità più semplice e assegna il nome al polimero.



Il polimero è derivato dal vinil cloruro (cloroetene) ed è quindi detto poli(vinil cloruro), che è anche conosciuto come PVC.



- 15.2** Scrivi la formula dell'unità ripetitiva della resina epossidica formata nella seguente reazione.

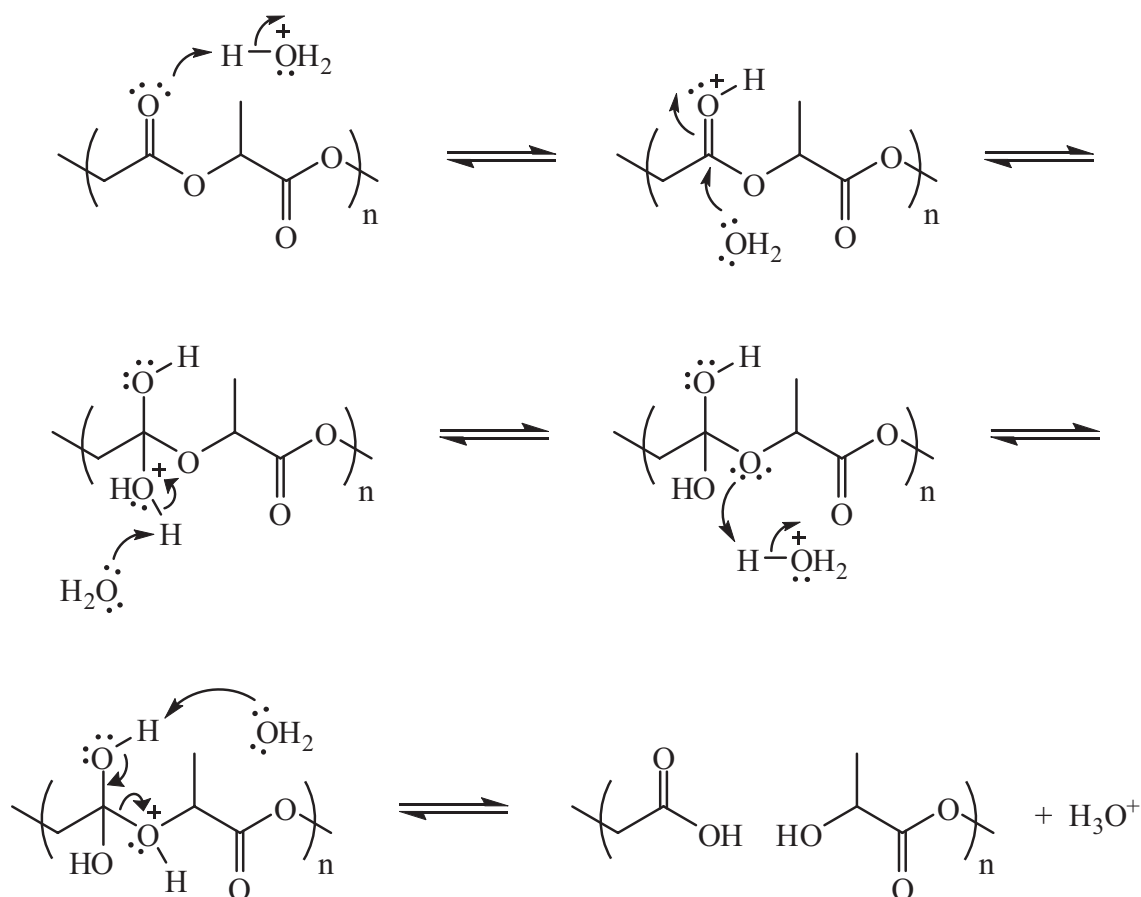


In questa reazione avviene un attacco nucleofilo da parte dell'ammina al carbonio dell'eossido che risulta essere il meno ingombrato stericamente.

Connessioni chimiche

- 15A.** Proponi un meccanismo per l'idrolisi di un'unità ripetitiva del copolimero poli(acido glicolico)-poli(acido lattico).

Ciascuna unità ripetitiva del copolimero è un monomero costituito da acido glicolico e acido lattico uniti da legame estereo. L'idrolisi dell'unità è l'inverso di una esterificazione di Fischer.



- 15B.** I coni di carta delle casse acustiche sono formati prevalentemente da cellulosa, un polimero dell'unità monomerica nota come D-glucosio (Capitolo 16). Spiega perché un tipo di polimero è suscettibile all'umidità, mentre l'altro tipo, il polipropilene, è resistente all'umidità.

La cellulosa, che contiene numerosi gruppi alcolici, è estremamente polare e può formare legami idrogeno con l'acqua. In condizioni umide, la cellulosa assorbe l'umidità dall'aria, ma l'umidità assorbita può essere rilasciata in condizioni secche. Dopo diversi cicli umido-secco, la carta viene consumata. La cellulosa umida può anche deteriorarsi e piegarsi. D'altra parte, il polipropilene è un idrocarburo apolare e, pertanto, non assorbe acqua.

Domande veloci

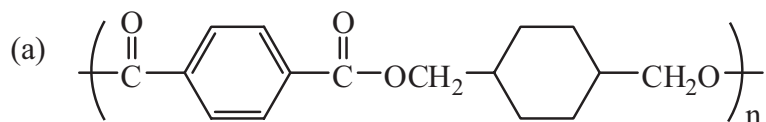
1. I radicali possono subire polimerizzazione a catena. **Vero.** Generalmente le reazioni di polimerizzazione a catena implicano la propagazione di radicali.
2. Una plastica termoindurente non può essere rimodellata. **Vero.** Le plastiche termoindurenti possono essere modellate solo quando vengono preparate in quanto si induriscono in modo irreversibile. Pertanto, non possono più essere rimodellate.

3. Le reazioni di trasferimento di catena possono portare a ramificazione nei polimeri. **Vero**. Il trasferimento di un radicale da un'estremità ad un'altra posizione del polimero porta a ramificazione.
4. I polimeri dotati di una bassa temperatura di transizione vetrosa possono comportarsi da elastomeri. **Vero**. A temperature superiori al valore di T_g , il polimero sarà elastico. Per esempio, un polimero con una T_g inferiore alla temperatura ambiente sarà elastico a temperatura ambiente.
5. Un polimero a struttura altamente cristallina avrà una temperatura di transizione vetrosa. **Falso**. I polimeri cristallini hanno una temperatura di transizione di fusione. La temperatura di transizione vetrosa è associata a polimeri amorfi, quindi non cristallini.
6. Ai polimeri può essere assegnato il nome a partire dall'unità monomerica da cui derivano. **Vero**. Per esempio, il polimero polietilene è ottenuto dall'etilene. Nota che il nome polietilene è usato anche se il polimero non contiene alcun doppio legame.
7. Solo i composti che hanno due o più gruppi funzionali possono andare incontro a polimerizzazione a stadi. **Vero**. Due gruppi funzionali sono necessari per collegare le unità monomeriche.
8. Lo stadio di propagazione di un meccanismo di polimerizzazione radicalica comprende la reazione di un radicale con un altro radicale. **Falso**. La reazione di due radicali porterebbe a terminazione della catena.
9. Un radicale è una molecola con un elettrone spaiato e una carica positiva. **Falso**. Un radicale è un atomo o una molecola contenente uno o più elettroni spaiati. Non è necessario che la molecola sia carica.
10. Il termine *plastiche* può indicare tutti i tipi di polimeri. **Falso**. Le *plastiche* sono solo quei polimeri che possono essere modellati quando riscaldati e che conservano la loro forma dopo raffreddamento.
11. Il meccanismo di una reazione di polimerizzazione radicalica comprende 3 stadi distinti. **Vero**. I tre stadi sono iniziazione radicalica, propagazione e terminazione.
12. Generalmente, la formazione di legami idrogeno indebolirà le fibre di un polimero. **Falso**. Così come la formazione di legami idrogeno aumenta le forze intermolecolari, aumenta anche la resistenza delle fibre di un polimero.
13. Un radicale secondario è più stabile di un radicale terziario. **Falso**. Le stabilità relative dei radicali sono simili a quelle dei carbocationi. I radicali terziari sono quindi più stabili dei secondari.
14. Un polimero termoplastico può essere modellato più volte tramite riscaldamento e raffreddamento. **Vero**. I polimeri termoplastici, ma non i polimeri termoindurenti, possono essere fusi, modellati e raffreddati più volte.
15. La polimerizzazione di Ziegler-Natta utilizza un catalizzatore a base di titanio. **Vero**. Il titanio catalizza la polimerizzazione degli alcheni in condizioni moderate.

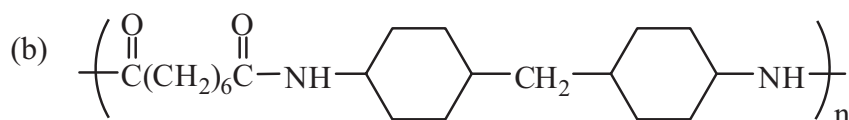
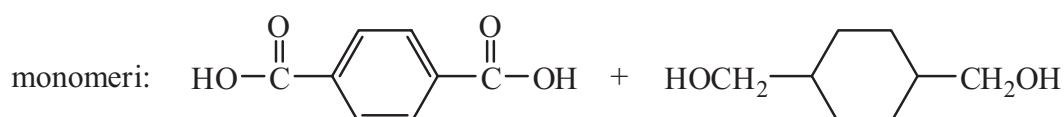
Problemi di fine capitolo

Polimerizzazione a stadi

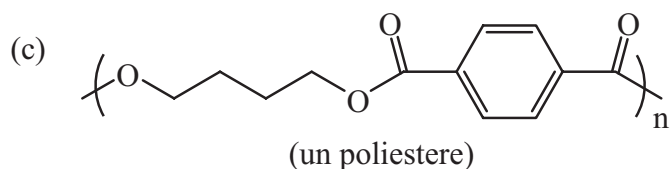
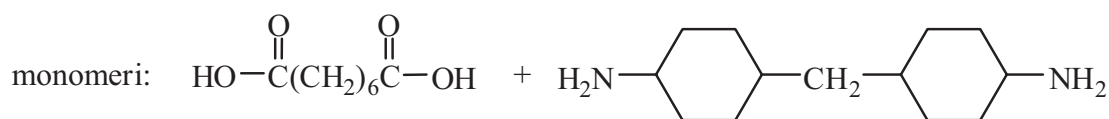
15.3 Identifica i monomeri richiesti per la sintesi di questi polimeri a crescita a stadi.



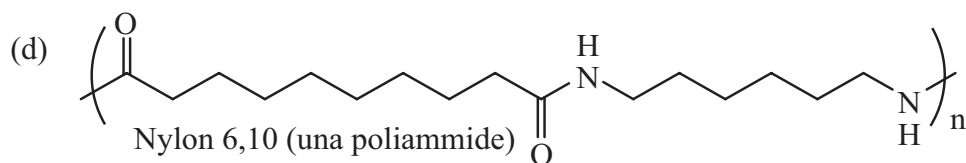
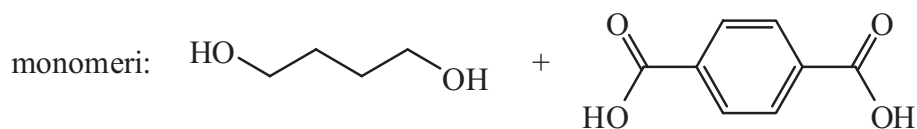
Kodel (un poliestere)



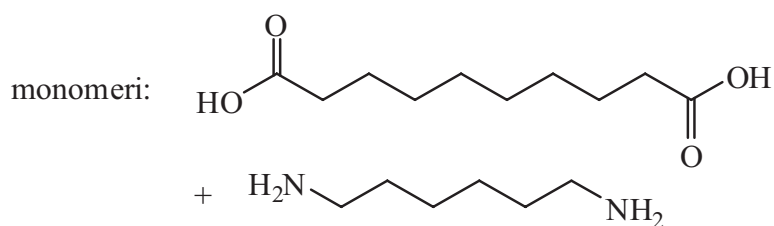
Quiana (una poliammide)



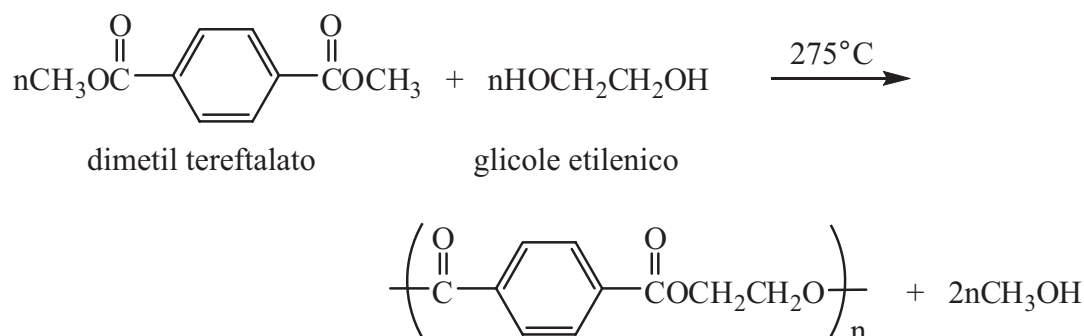
(un poliestere)



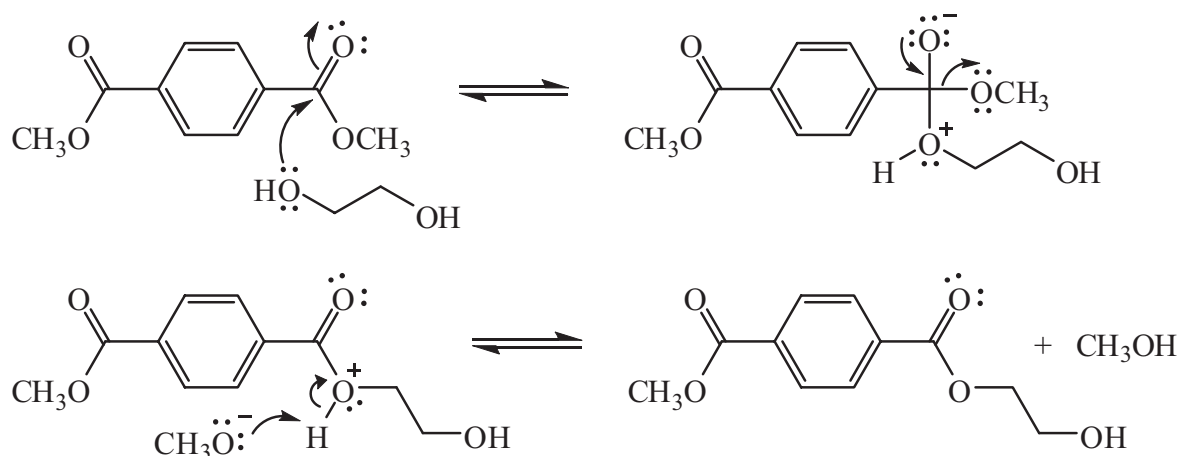
Nylon 6,10 (una poliammide)



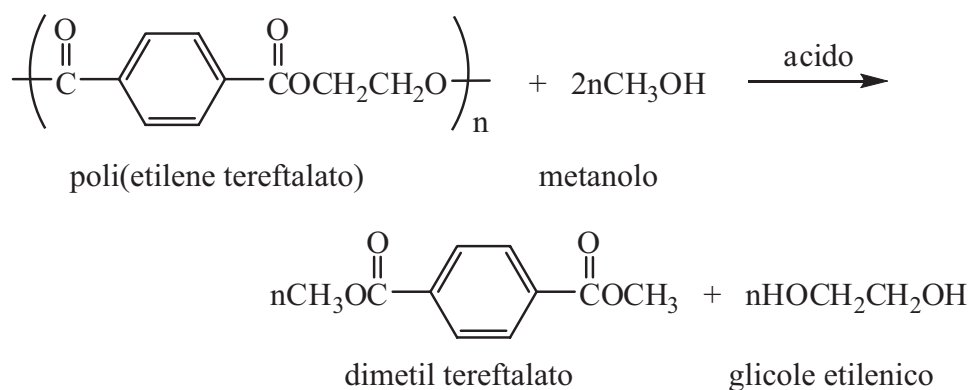
- 15.4** Il poli(etilene tereftalato) (PET) può essere preparato con questa reazione. Proponi un meccanismo per questa polimerizzazione a stadi.



La reazione è una transesterificazione. Sebbene una catalisi acida venga tipicamente usata per accelerare le reazioni degli esteri, nella sintesi del PET non è necessaria data l'elevata temperatura utilizzata. L'alta temperatura permette anche al metanolo di essere rimosso per evaporazione, causando lo spostamento verso i prodotti dell'equilibrio di reazione. Di seguito è mostrato il meccanismo di formazione di uno dei legami esterei.

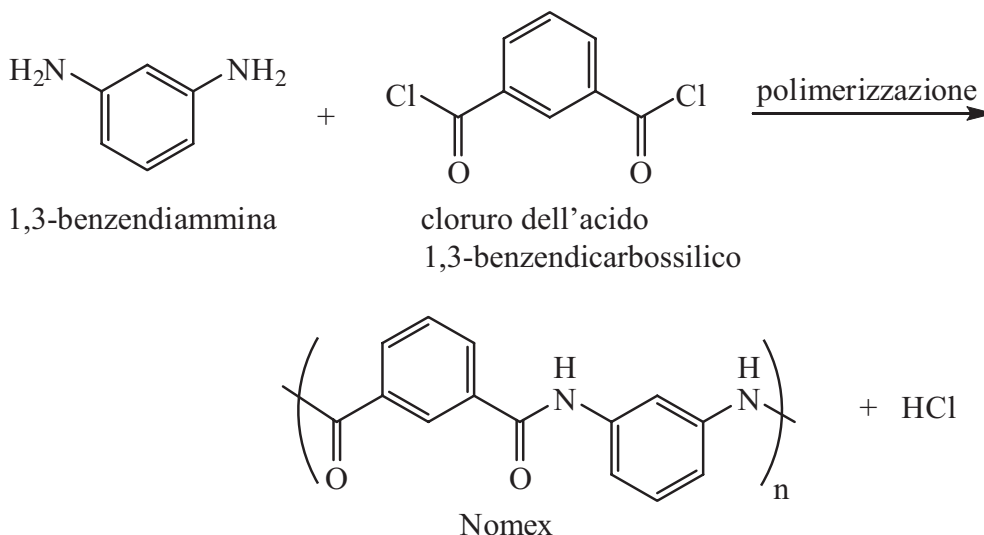


- 15.5** Attualmente, circa il 30% del PET che costituisce le bottiglie di plastica viene riciclato. In un processo di riciclo, il PET di scarto viene riscaldato con metanolo in presenza di un catalizzatore acido. Il metanolo reagisce con il polimero, liberando il glicole etilenico e il dimetil tereftalato. Questi monomeri vengono poi usati per la produzione di altro PET. Scrivi un'equazione per la reazione del PET con il metanolo per dare il glicole etilenico e il dimetil tereftalato.

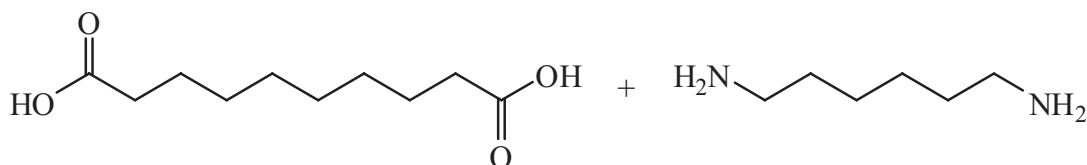


- 15.6** Il Nomex® è una poliammide aromatica (arammide) preparata dalla polimerizzazione dell'1,3-benzendiammina e del cloruro dell'acido 1,3-benzendicarbossilico. Le proprietà fisiche di questo polimero lo rendono adatto per applicazioni nelle quali sia necessaria un'alta resistenza alle sollecitazioni meccaniche e termiche, come nelle corde per i paracaduti e nei copertoni degli aerei a reazione. Disegna una formula di struttura per l'unità che si ripete nel Nomex.

La formazione del legame ammidico implica una reazione di sostituzione nucleofila acilica tra un cloruro acilico e un'ammina. L'HCl viene formato come sottoprodotto.

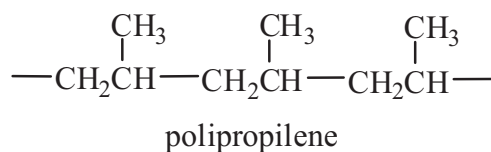


- 15.7** Il nylon 6,10 [Problema 15.3(d)] può essere preparato per reazione di una diammina con un cloruro di un diacido. Disegna la formula di struttura di ciascun reattivo.



Polimerizzazione a catena

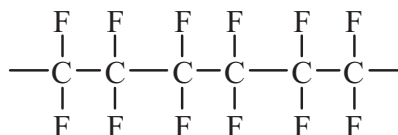
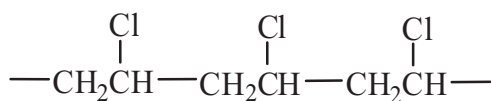
- 15.8** Di seguito è riportata la formula di struttura di un segmento di polipropilene derivante da tre unità di propilene come monomero.

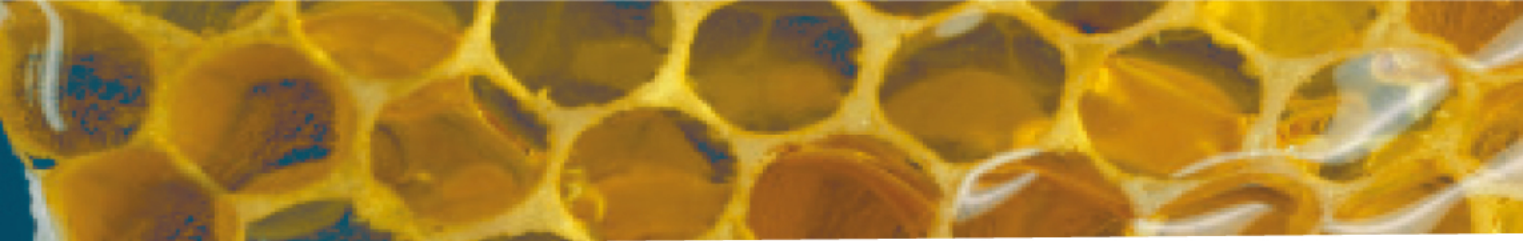


Disegna la formula di struttura per un segmento simile di:

(a) poli(vinil cloruro)

(b) politetrafluoroetilene (PTFE)





FELIX S. LEE

Guida alla Soluzione dei Problemi da Introduzione alla Chimica Organica di

W.H. Brown • T. Poon



www.edises.it



€ 35,00

ISBN 978-88-7959-867-5



9 788879 598675