

Lezione 17

16.1

- Alogenuri alchilici

16.2

- nomenclatura

Alogenoalcani

alogenoalcani o alogenuri alchilici

Composti contenenti un atomo di alogeno legato a un atomo di carbonio ibridato sp^3

Il simbolo generale è **R-X**, dove X può essere F, Cl, Br o I:



Un alogenoalcano (Un alogenuro alchilico)

Molecole molto utili in chimica organica perchè trasformabili in alcoli, eteri, tioli, ammine e alcheni.

Utilizzati come materiale di partenza per la sintesi di molti composti usati in medicina, nella chimica degli alimenti e nell'agricoltura.

Nomenclatura degli alogenoalcani

- **Nomi IUPAC**
- Negli **alogenoalcani**:
- Individuare la catena base
- Numerare la catena in modo da assegnare al sostituito incontrato per primo il numero più basso possibile.
- Indicare i sostituito alogeni con i prefissi *fluoro-*, *cloro-*, *bromo-* e *iodo-*
- elencarli in **ordine alfabetico** insieme agli altri sostituito.
- Precedere il nome dell'alogeno con il numero che localizza la sua posizione sulla catena base

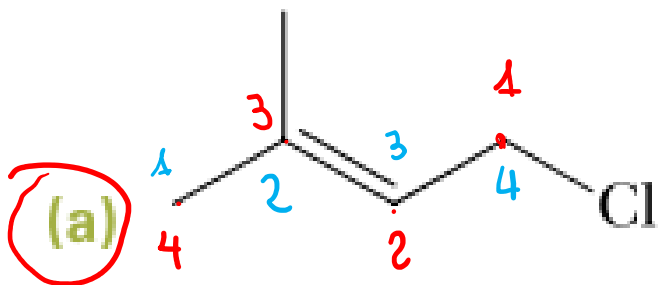
Nomenclatura degli alogenoalcani

Nomi IUPAC

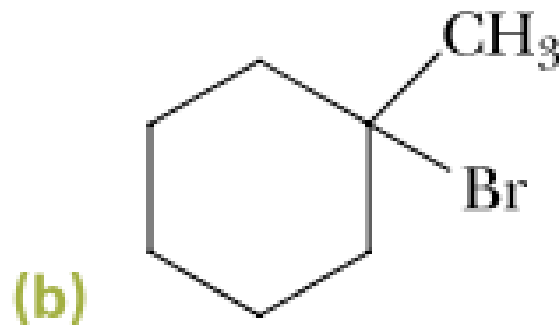
- Negli **alogenoalcheni**:
- la **numerazione** della catena base è determinata dalla **posizione del doppio legame** carbonio-carbonio.
- Indicare i sostituenti alogeni con i prefissi *fluoro-*, *cloro-*, *bromo-* e *iodo-*
- elencarli in ordine alfabetico insieme agli altri sostituenti.
- Precedere il nome dell'alogeno con il numero che localizza la sua posizione sulla catena base

Nomenclatura

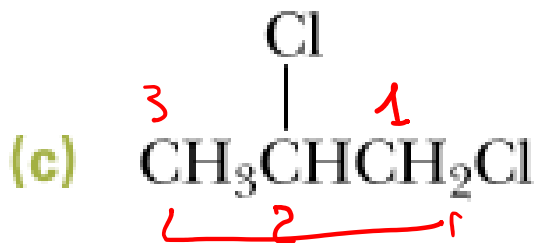
1-Cl-3-Me-2-Butenē



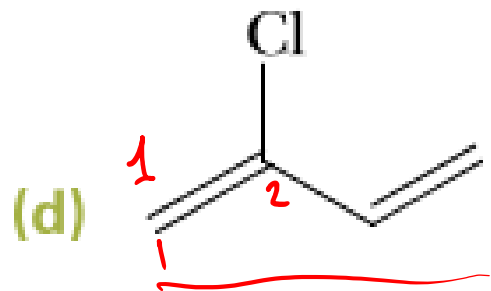
1,1-Di Br-Metil
cicloesano



1,2-di Cl - Propano

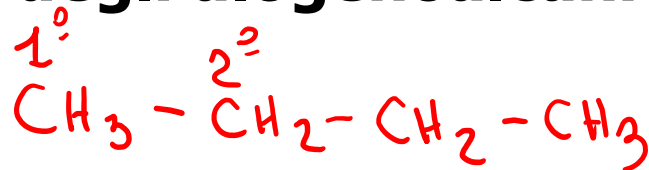


2-Cl-1,3-Butadienē



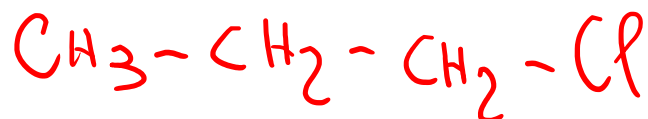
Nomenclatura degli alogenocalcani

Nomi comuni



Formati utilizzando dal nome comune del gruppo alchilico preceduto dal nome dell'alogenuro come parola separata.

CLORURO DI ETILE



CLOROETANO

IUPAC



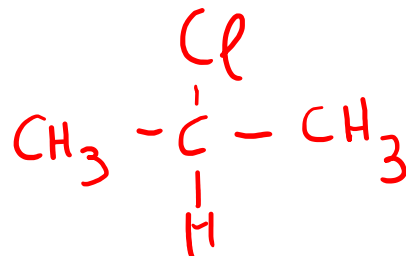
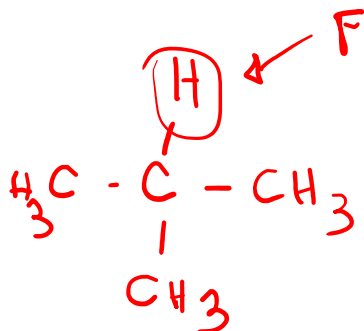
2-Fluorobutano

Cloroetene

(Fluoruro di *sec*-butile)

(Cloruro di vinile)

NOME COMUNE



2-CL-PROPANO

CL DI ISOPROPILE

Nomenclatura degli alogenoalcani

Nomi comuni

Composti poli-alogenometani:

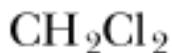
Il diclorometano (cloruro di metilene) è il solvente clorurato più utilizzato.

I composti CHX_3 :

CHCl_3 : *cloroformio*; CHI_3 : iodoformio

CH_3CCl_3 : *metilcloroformio*.

Il metilcloroformio e il tricloroetilene sono i solventi comuni utilizzati in commercio per il lavaggio a secco.



Diclorometano
(Cloruro di metilene)



Triclorometano
(Cloroformio)



1,1,1-Tricloroetano
(Metilcloroformio)



Tricloroetilene
(Tricloro)

Nomenclatura degli alogenocalcani

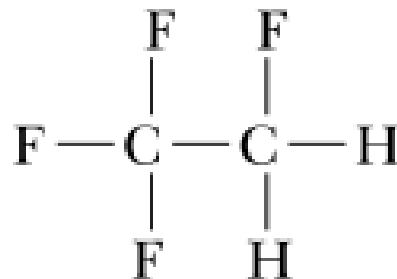
Clorofluorocarburi (CFC): Freon[®] :
triclorofluorometano (CCl_3F , Freon-11) e il
diclorodifluorometano (CCl_2F_2 , Freon-12).

non tossici, non infiammabili, inodori e non corrosivi.

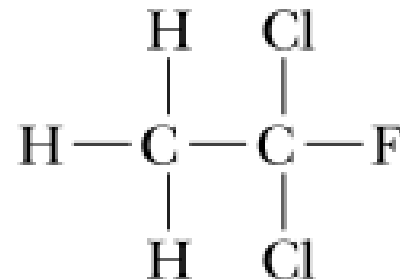
Usati precedentemente nei sistemi di refrigerazione,
propellenti per aerosol e spray.

Proibiti perché responsabili dell'assottigliamento dello strato
d'ozono

Sostituiti con:



HFC-134a



HCFC-141b

17.1

- Alcoli: struttura e proprietà fisiche

17.2

- Reazioni principali degli alcoli

17.4

- Eteri

17.5

- Tioli

Alcoli, eteri e tioli



Etanolo
(un alcol)



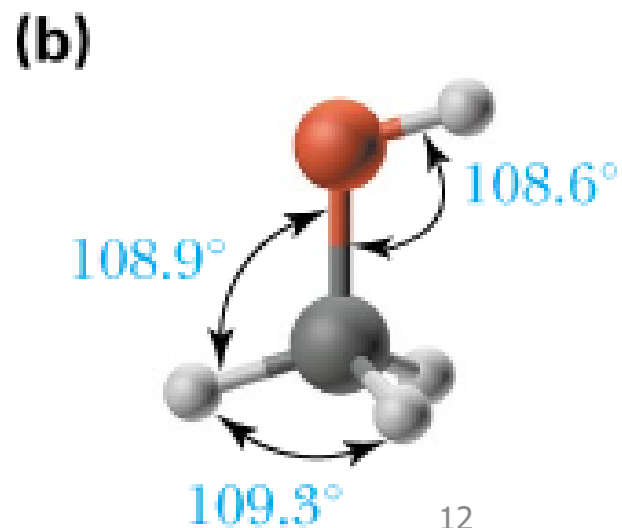
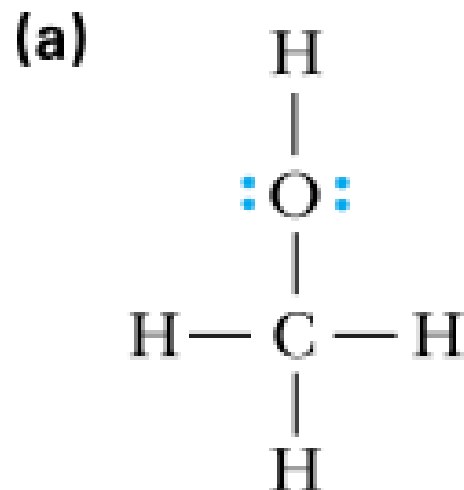
Etere dietilico
(un etere)



Etantiolo
(un tiolo)

Struttura

- Gruppo funzionale: **gruppo -OH (gruppo ossidrilico)** legato a un atomo di carbonio ibridato sp^3 .
- Atomo di ossigeno dell'alcol è ibridato sp^3 .
- Due orbitali sp^3 formano legami sigma con atomi di carbonio e idrogeno.
- Due orbitali ibridi sp^3 occupati da una coppia di elettroni non condivisi.



Nomenclatura

Si parte dal nome dell'alcano

Alcano di riferimento: la catena più lunga di atomi di carbonio contenente il gruppo -OH

Numerata a partire dall'estremità più vicina al gruppo OH.

Nella numerazione, il **gruppo -OH ha la precedenza** sui gruppi alchilici e sugli atomi di alogeno

Cambiare il **suffisso** dell'alcano di riferimento **da -o a -olo**

Per gli alcoli ciclici, la numerazione comincia dal carbonio legato al gruppo -OH

Elencare i sostituenti in ordine alfabetico

Nomenclatura

In alternativa, nomi comuni:

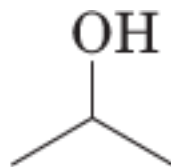
Usare il termine «alcol» insieme al nome del gruppo alchilico.



Etanolo
(Alcol etilico)



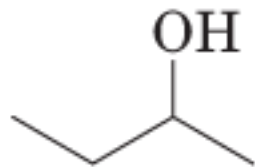
1-Propanolo
(Alcol propilico)



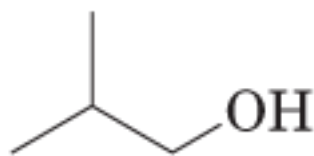
2-Propanolo
(Alcol isopropilico)



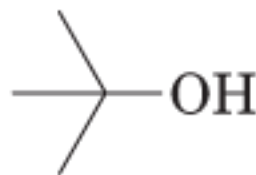
1-Butanolo
(Alcol butilico)



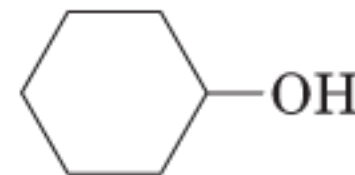
2-Butanolo
(Alcol *sec*-butilico)



2-Metil-1-propanolo
(Alcol isobutilico)



2-Metil-2-propanolo
(Alcol *terz*-butilico)



Cicloesano
(Alcol cicloesilico)

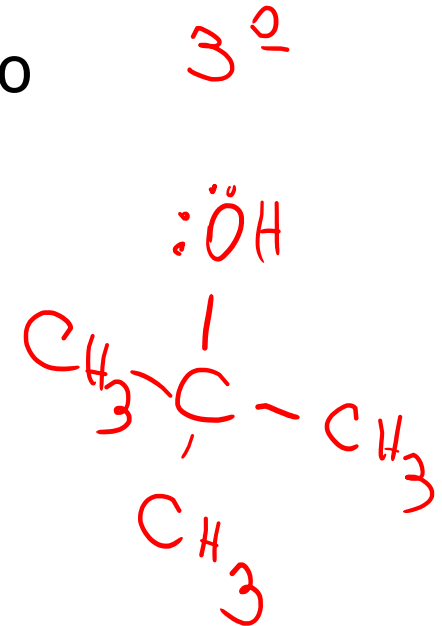
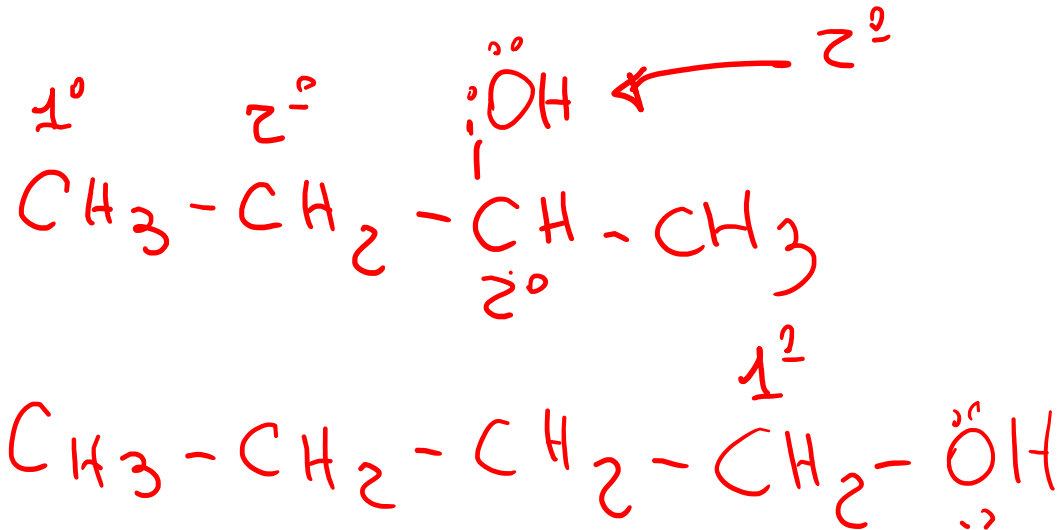
Alcoli

Un alcol è classificato come **primario (1°)**, **secondario (2°)** o **terziario (3°)**

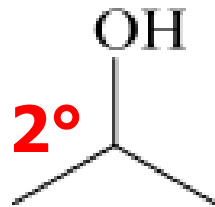
1°: gruppo -OH è su un carbonio primario,

2°: gruppo -OH è su un carbonio secondario

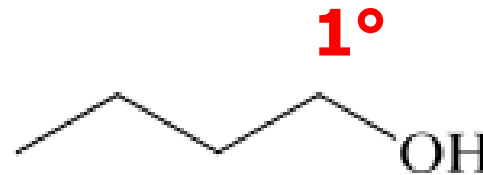
3°: gruppo -OH è su un carbonio terziario



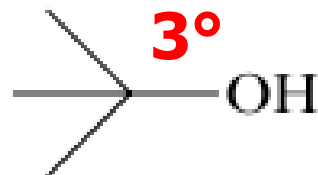
Un alcol è classificato come **primario (1°)**, **secondario (2°)** o **terziario (3°)**



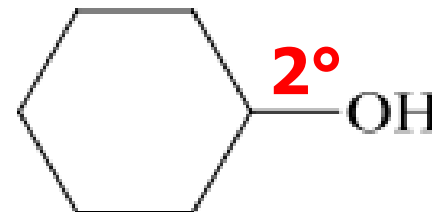
2-Propanolo
(Alcol isopropilico)



1-Butanolo
(Alcol butilico)

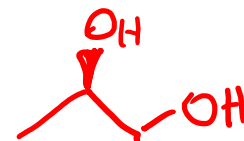
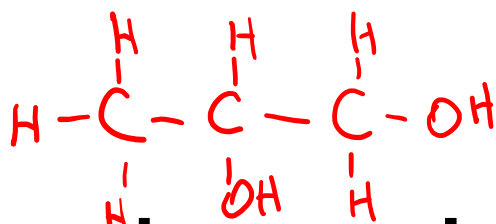


2-Metil-2-propanolo
(Alcol *terz*-butilico)



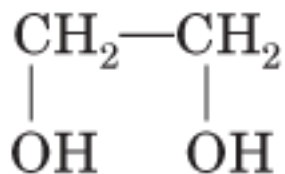
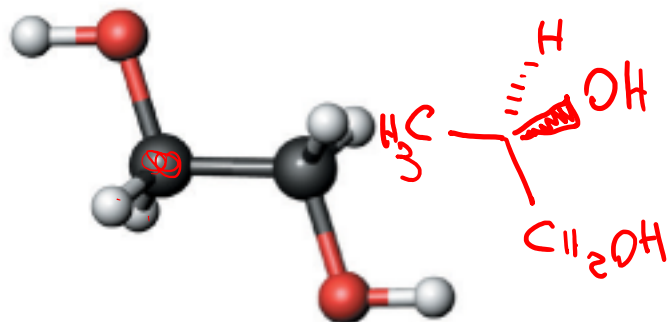
Cicloesanololo
(Alcol cicloesilico)

Polialcoli

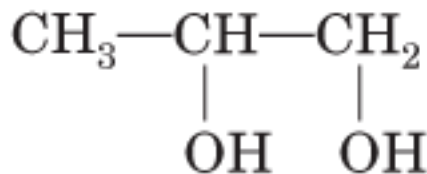
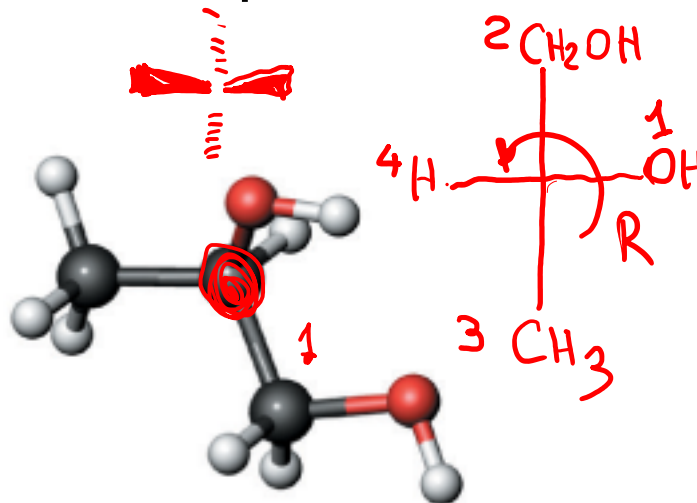


un composto con **due gruppi ossidrilici** è chiamato **diolo**,
uno con **tre gruppi ossidrilici** **triolo**

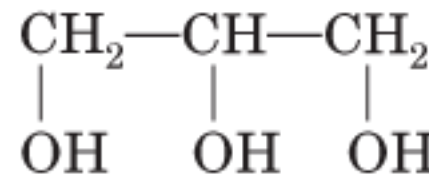
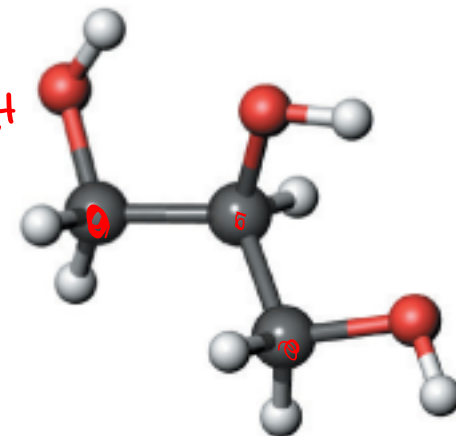
Il suffisso *-o* dell'alcano corrispondente modificato in: *-diolo*,
-triolo etc.



1,2-Etandiolo
(Glicole etilenico)



1,2-Propandiolo
(Glicole propilenico)



1,2,3-Propantriolo
(Glicerolo, glicerina)

Alcoli

Proprietà fisiche

Importante: polarità del gruppo -OH.

Notevole differenza di **elettronegatività** tra:

l'ossigeno e il carbonio ($3.5 - 2.5 = 1.0$)

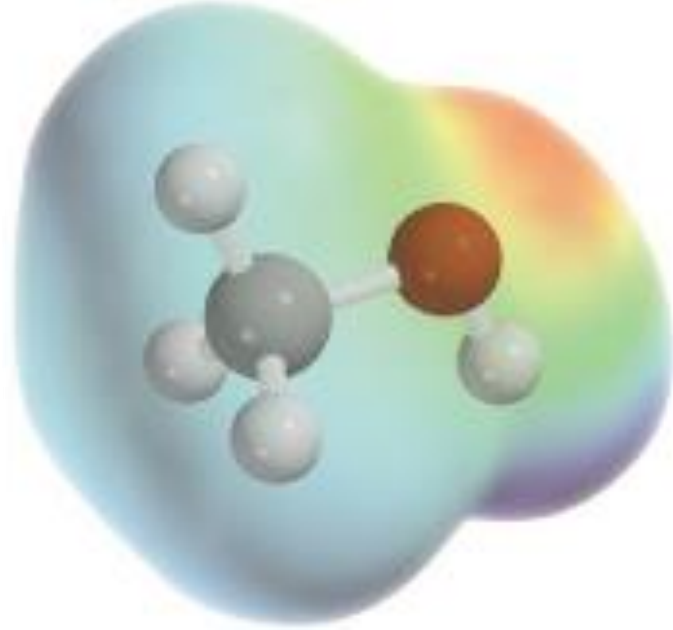
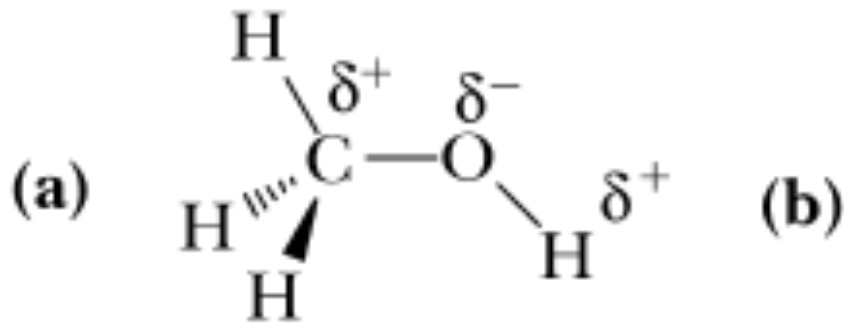
l'ossigeno e l'idrogeno ($3.5 - 2.1 = 1.4$)

I **legami** C-O e O-H sono **covalenti polari**

Gli alcoli sono molecole polari

Alcoli

Proprietà fisiche



Gli alcoli sono molecole polari

- **Alti** i punti di ebollizione (**p.e.**)
- Buona **solubilità** in acqua

Alcoli

Proprietà fisiche

TABELLA 8.1 Punti di ebollizione e solubilità in acqua di cinque gruppi di alcani e alcoli con pesi molecolari simili

Formula di struttura	Nome	Peso molecolare	p.e. (°C)	Solubilità in acqua
CH_3OH	Metanolo	32	65	Infinita
CH_3CH_3	Etano	30	-89	Insolubile
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Etanolo	46	78	Infinita
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	Propano	44	-42	Insolubile
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	1-Propanolo	60	97	Infinita
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	Butano	58	0	Insolubile
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	1-Butanolo	74	117	8 g/100 g
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	Pentano	72	36	Insolubile
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	1-Pentanolo	88	138	2.3 g /100 g
$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	1,4-Butandiolo	90	230	Infinita
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	Esano	86	69	Insolubile

Alcoli

Proprietà fisiche

TABELLA 8.1 Punti di ebollizione e solubilità in acqua di cinque gruppi di alcani e alcoli con pesi molecolari simili

Formula di struttura	Nome	Peso molecolare	p.e. (°C)	Solubilità in acqua
CH ₃ OH	Metanolo	32	65	Infinita
CH ₃ CH ₃				Insolubile
CH ₃ CH ₂ OH				Infinita
CH ₃ CH ₂ CH ₃				Insolubile
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH				Infinita
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃				Insolubile
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂				3 g/100 g
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂				Insolubile
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	1-Pentanololo	88	138	2.3 g /100 g
HOCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	1,4-Butandiolo	90	230	Infinita
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	Esano	86	69	Insolubile

Perchè gli alcoli hanno elevati punti di ebollizione e sono solubili in acqua?

Alcoli

Proprietà fisiche

TABELLA 8.1 Punti di ebollizione e solubilità in acqua di cinque gruppi di alcani e alcoli con pesi molecolari simili

Formula di struttura	Nome	Peso molecolare	p.e. (°C)	Solubilità in acqua
CH ₃ OH	Metanolo	32	65	Infinita
CH ₃ CH ₃				Insolubile
CH ₃ CH ₂ OH				Infinita
CH ₃ CH ₂ CH ₃				Insolubile
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH				Infinita
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃				Insolubile
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂				3 g/100 g
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂				Insolubile
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	1-Pentanololo	88	138	2.3 g /100 g
HOCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	1,4-Butandiolo	90	230	Infinita
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	Esano	86	69	Insolubile

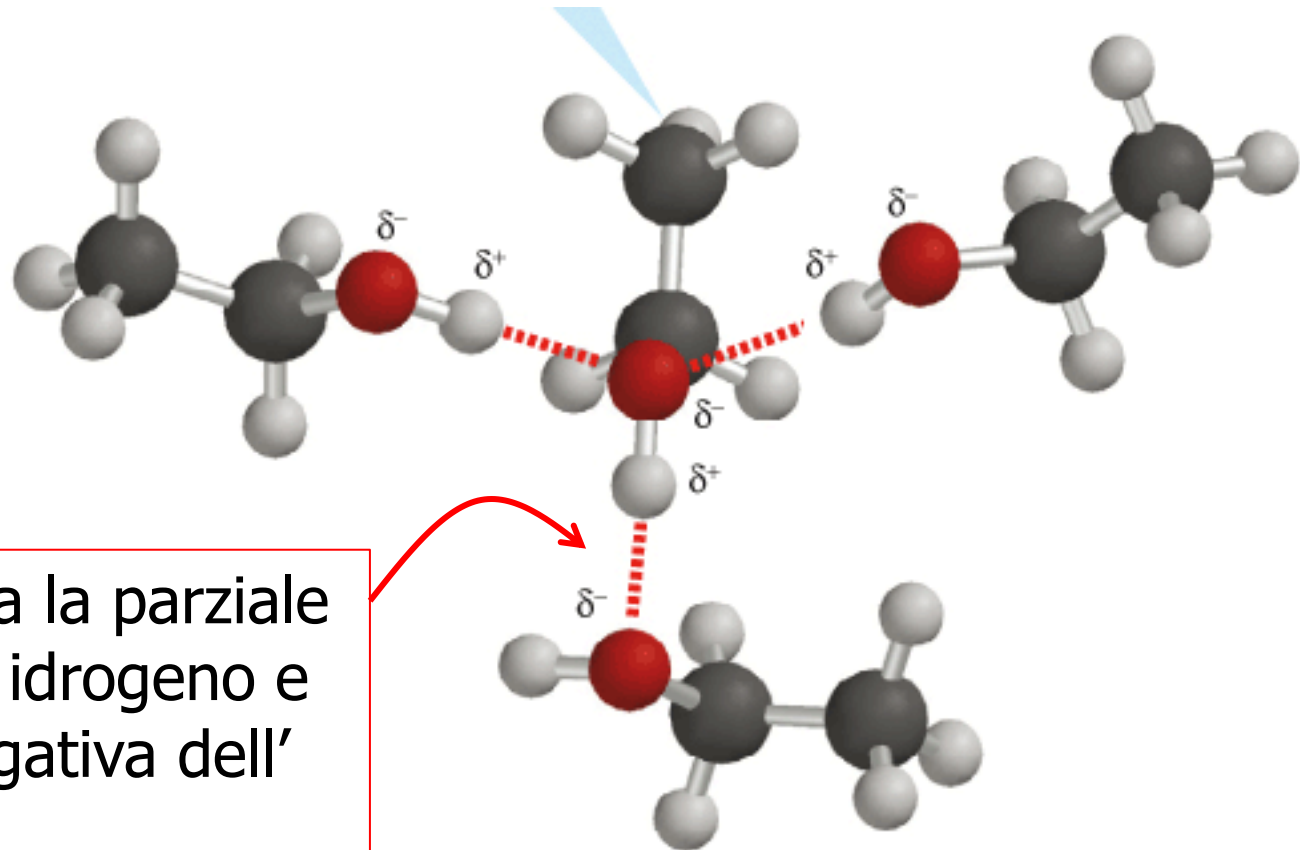
Perchè formano tra loro
molti **legami a idrogeno**

Alcoli

Proprietà fisiche

Caratteristica importante del gruppo $-OH$

Legame a Idrogeno



La forza attrattiva tra la parziale carica positiva di un idrogeno e la parziale carica negativa dell'atomo di ossigeno

Alcoli

Proprietà fisiche

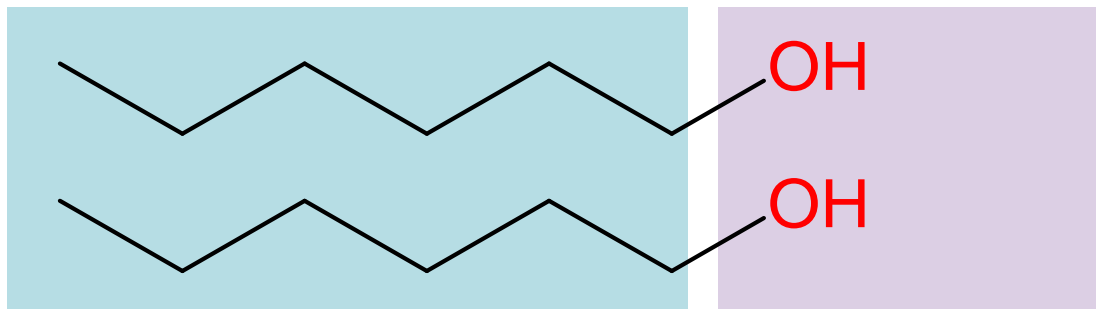
TABELLA 8.1 Punti di ebollizione e solubilità in acqua di cinque gruppi di alcani e alcoli con pesi molecolari simili

Formula di struttura	Nome	Peso molecolare	p.e. (°C)	Solubilità in acqua
CH ₃ OH	Metanolo	32	65	Infinita
CH ₃ CH ₃				Insolubile
CH ₃ CH ₂ OH				Infinita
CH ₃ CH ₂ CH ₃				Insolubile
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH				Infinita
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃				Insolubile
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	1-Butanolo	74	117	8 g/100 g
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	Pentano	72	36	Insolubile
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	1-Pentanololo	88	138	2.3 g /100 g
HOCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	1,4-Butandiolo	90	230	Infinita
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	Esano	86	69	Insolubile

Perchè il punto di ebollizione aumenta con il peso molecolare?

Proprietà fisiche

- I **legami a idrogeno** fungono da «**collante**» tra le molecole
 - Necessaria più energia per portare ad ebollizione
- Alcoli a catena lunga:
 - Elevati punti di ebollizione:
 - Gruppo –OH: **legame a idrogeno**
 - Catena atomi di carbonio: **forze di dispersione**



- Buona solubilità in acqua:
 - Legami a idrogeno tra l'alcol e l'acqua

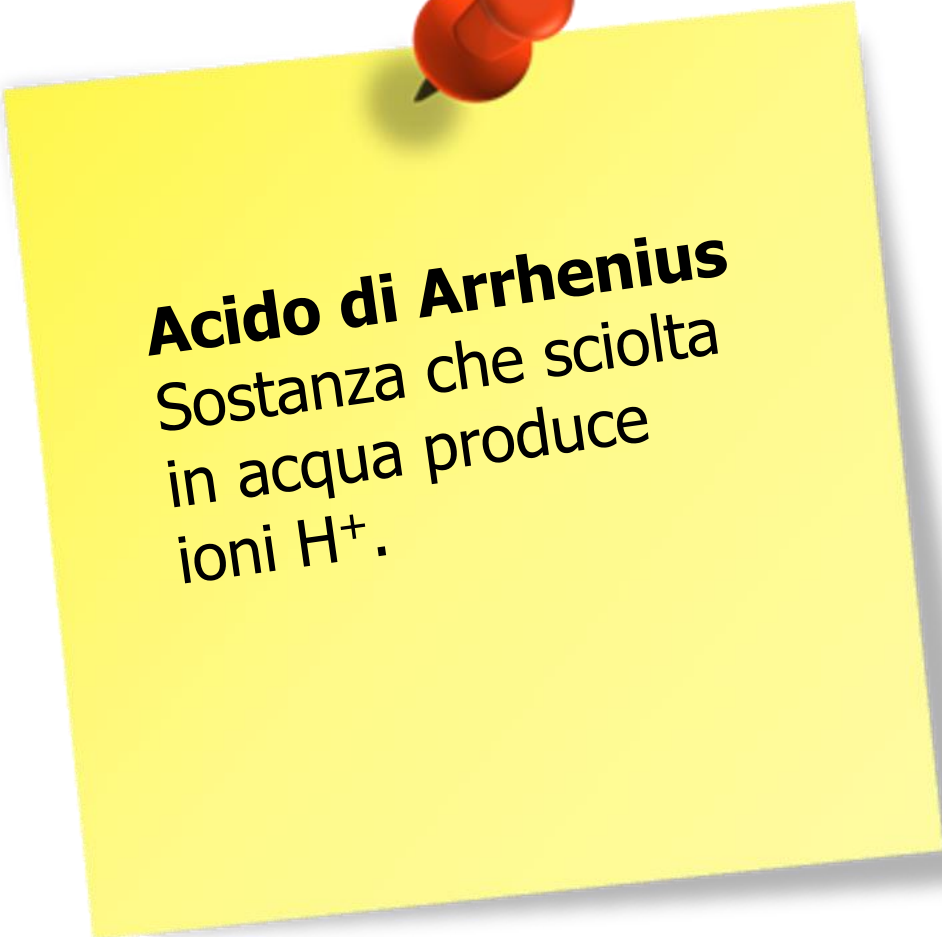
Reazioni caratteristiche degli alcoli

- **Reazioni acido-base**
 - Acidità e basicità degli alcoli
- **Trasformazione con metalli attivi**
- **Trasformazione in alogenuri alchilici**
- **Disidratazione ad alcheni**
-

Reazioni caratteristiche degli alcoli

Acidità degli alcoli

In generale: definizione di acido



Acido di Arrhenius
Sostanza che sciolta
in acqua produce
ioni H^+ .

Reazioni caratteristiche degli alcoli

Acidità degli alcoli

In generale: definizione di acido

Acido di Brønsted e Lowry

Un donatore di protone.

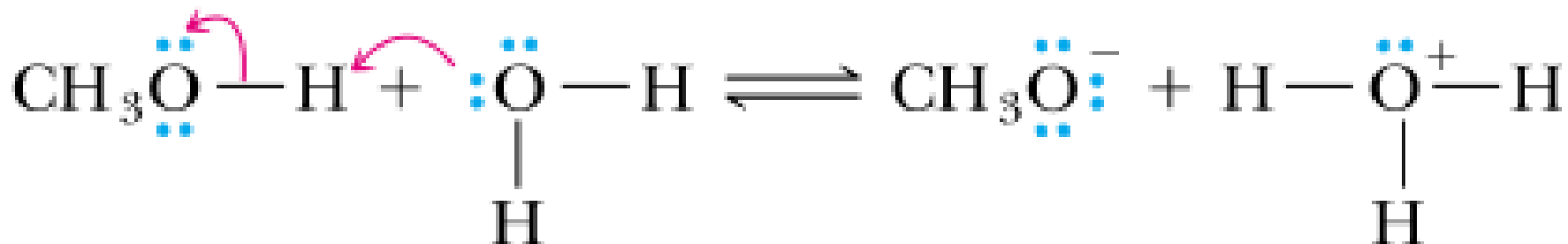
Acido di Arrhenius

Una sostanza che sciolta in acqua produce ioni H^+ .

Reazioni caratteristiche degli alcoli

Acidità degli alcoli

Un equilibrio in cui avviene l'alcol **cede** un protone

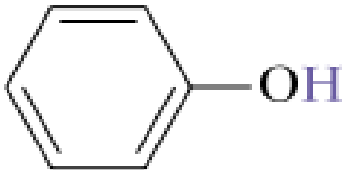


$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{O}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{OH}]} = 3.2 \times 10^{-16}$$

$$\text{p}K_a = 15.5$$

Reazioni caratteristiche degli alcoli


Acidità degli alcoli...in una panoramica più generale

		Esempi
Acidità maggiore	acidi minerali	$\text{HCl}, \text{H}_2\text{SO}_4$
	acidi carbossilici	RCOOH
	fenoli	
	acqua	H_2O
	alcoli	ROH
	alchini (terminali)	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$
	ammoniaca e ammine	$\text{NH}_3, \text{RNH}_2, \text{R}_2\text{NH}$
Acidità minore	alcheni e alcani	$\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2, \text{RH}$

Reazioni caratteristiche degli alcoli

Basicità degli alcoli

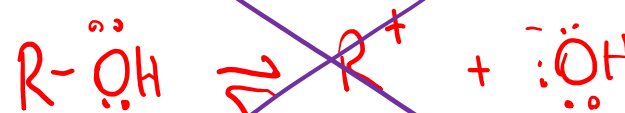
In generale: definizione di base



base di Arrhenius
Sostanza che sciolta
in acqua produce
ioni OH^- .

Reazioni caratteristiche degli alcoli

Basicità degli alcoli



In generale: definizione di base

base di Brønsted e Lowry

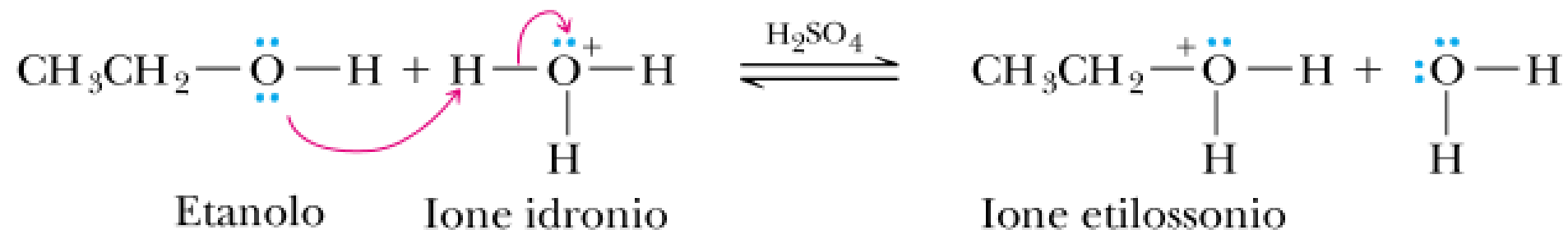
Un accettore di protone.

base di Arrhenius
sostanza che sciolta
in acqua produce
ioni OH⁻.

Reazioni caratteristiche degli alcoli

Basicità degli alcoli

Un equilibrio in cui avviene l'alcol **acquista** un protone



N.B.: uno ione in cui l'ossigeno è trivalente e carico positivamente, prende il nome di ione

OSSONIO

Reazioni caratteristiche degli alcoli

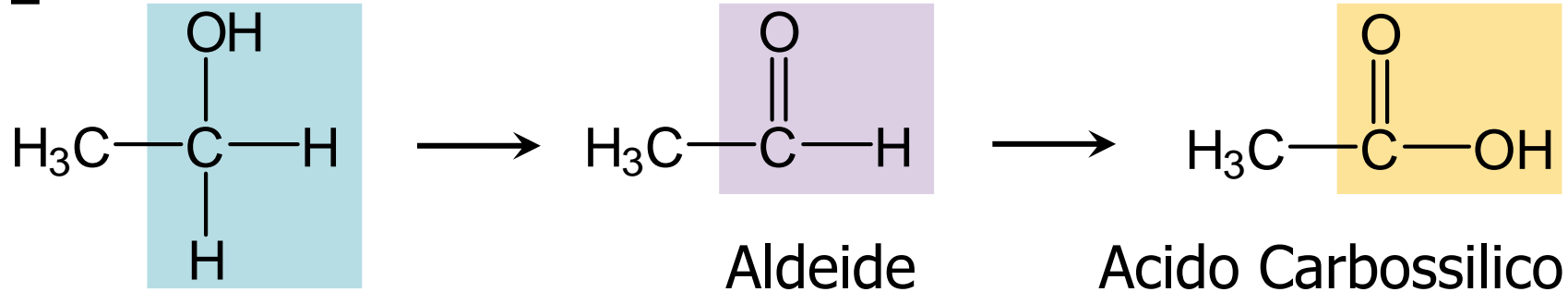
Ossidazione di alcoli primari e secondari

Termine «ossidazione» in Chimica Organica ha sempre significato: introduzione di atomi di ossigeno

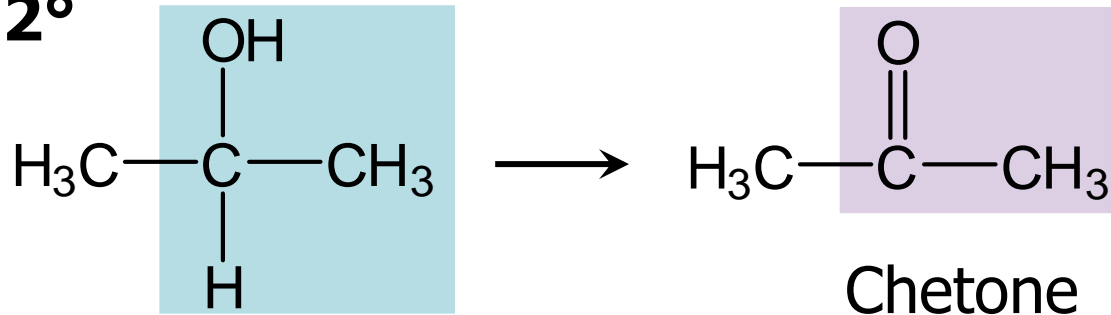
Alcoli diversi danno prodotti diversi

Ossidazione di alcoli primari, secondari e terziari

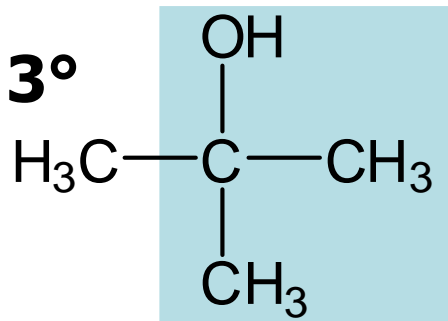
Alcol 1°



Alcol 2°

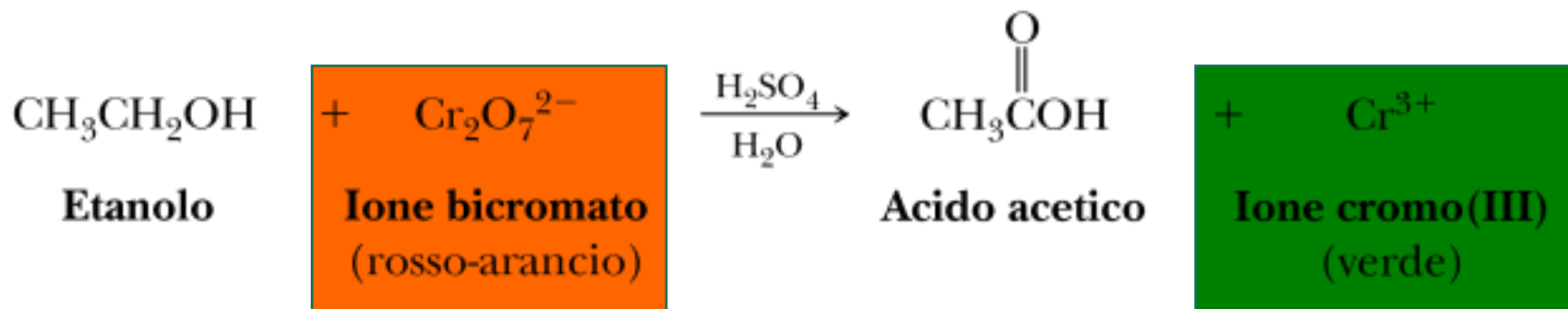


Alcol 3°



Reazioni caratteristiche degli alcoli

Ossidazione di alcoli primari e secondari



Variazione cromatica del Cr nei suoi due stati di ossidazione

Reazioni caratteristiche degli alcoli

Ossidazione di alcoli primari e secondari

il test: fiala di vetro sigillata contenente gel di silice + reagente bicromato di potassio/acido solforico.

