

Indice generale

Prefazione

XIII

1 Struttura e proprietà delle molecole organiche **1**

Forze di legame, orbitali atomici e molecolari, acidità e basicità, molecole polari e apolari

1.1	Lo scopo della chimica organica: una visione generale	1
1.2	Forze di Coulomb: una visione semplificata del legame	4
1.3	Legami ionici e covalenti: la regola dell'ottetto	5
1.4	I modelli di legame a elettroni puntiformi: le strutture di Lewis	11
1.5	Formule di risonanza	16
1.6	Orbitali atomici: una descrizione quantomeccanica degli elettroni attorno al nucleo	21
1.7	Orbitali molecolari e legame covalente	26
1.8	Orbitali ibridi: formazione di legami in molecole complesse	28
1.9	Struttura e formule delle molecole organiche	33
1.10	Cinetica e termodinamica di semplici processi chimici	36
1.11	Le chiavi del successo: usare frecce curve per muovere gli elettroni e descrivere le reazioni chimiche	42
1.12	Acidi e basi	45

2 Struttura e reattività degli alcani **53**

Energie di dissociazione di legame, alogenazione radicalica e reattività correlata

2.1	Gruppi funzionali: i punti focali della reattività	53
2.2	Alcani a catena lineare e ramificata	56
2.3	Nomenclatura degli alcani	57
2.4	Struttura e proprietà fisiche degli alcani	61
2.5	Rotazioni attorno a legami singoli: conformazioni	64
2.6	Rotazioni in etani sostituiti	66
2.7	Energia dei legami di un alcano: i radicali	70
2.8	Struttura dei radicali alchilici: l'iperconiugazione	73
2.9	Conversione del petrolio: la pirolisi	74
2.10	Clorurazione del metano: il meccanismo radicalico a catena	77
2.11	Altre alogenazioni radicaliche del metano	82
2.12	Le chiavi del successo: usare meccanismi "conosciuti" come modelli per meccanismi "sconosciuti"	83
2.13	La clorurazione di alcani superiori: reattività e selettività	84
2.14	Selettività nell'alogenazione radicalica con fluoro e bromo	87

2.15	Alogenazioni radicaliche di interesse sintetico	89
2.16	Le sostanze clorate di sintesi e lo strato di ozono della stratosfera	90
2.17	Combustione e stabilità relativa degli alcani	92

3 Cicloalcani **95**

3.1	Nomenclatura e proprietà fisiche dei cicloalcani	95
3.2	La struttura dei cicloalcani e la tensione d'anello	98
3.3	Il cicloesano: un cicloalcano senza tensioni	102
3.4	Cicloesani sostituiti	107
3.5	Cicloalcani superiori	111
3.6	Cicloalcani policiclici	112
3.7	Prodotti carbociclici in natura	113

4 Stereoisomeri **117**

4.1	Le molecole chirali	118
4.2	L'attività ottica	121
4.3	La configurazione assoluta: le regole di sequenza <i>R,S</i>	124
4.4	Le proiezioni di Fischer	128
4.5	Le molecole che contengono diversi stereocentri: i diastereoisomeri	131
4.6	I composti meso	134
4.7	La stereochimica nelle reazioni chimiche	137
4.8	Risoluzione: separazione di enantiomeri	142

5 Proprietà e reazioni degli alogenuri alchilici **145**

Sostituzioni nucleofile bimolecolari

5.1	Proprietà fisiche degli alogenuri alchilici	145
5.2	La sostituzione nucleofila	147
5.3	I meccanismi di reazione implicano gruppi funzionali polari: l'uso delle frecce per muovere gli elettroni	150
5.4	Uno sguardo più da vicino al meccanismo delle sostituzioni nucleofile: la cinetica	152
5.5	Attacco da davanti o da retro? La stereochimica della reazione S_N2	154
5.6	Conseguenze dell'inversione nelle reazioni S_N2	157
5.7	Struttura e reattività S_N2 : il gruppo uscente	159
5.8	Struttura e reattività S_N2 : il nucleofilo	160
5.9	Le chiavi del successo: scegliendo tra molteplici percorsi meccanicistici	166
5.10	Struttura e reattività S_N2 : il substrato	167
5.11	Le reazioni S_N2 a prima vista	171

6 Ulteriori reazioni degli alogenuri alchilici **173**

Sostituzioni unimolecolari e vie di eliminazione

6.1	Svolisi di alogenuri alchilici terziari e secondari	173
6.2	Sostituzione nucleofila unimolecolare	174
6.3	Conseguenze stereochimiche delle reazioni S_N1	177
6.4	Effetti del solvente, dei gruppi uscenti e del nucleofilo nella sostituzione unimolecolare	179
6.5	Effetti del gruppo alchilico sulla reazione S_N1 : la stabilità del carbocatione	181

6.6	Eliminazione unimolecolare: E1	184
6.7	Eliminazione bimolecolare: E2	186
6.8	Le chiavi del successo: sostituzione o eliminazione – la struttura determina il funzionamento	190
6.9	Sommario della reattività degli alogenuri alchilici	192
7	Gruppo funzionale ossidrilico: gli alcoli	195
7.1	Nomenclatura degli alcoli	195
7.2	Struttura e proprietà fisiche degli alcoli	197
7.3	Alcoli come acidi e basi	199
7.4	Fonti industriali di alcoli: monossido di carbonio ed etilene	202
7.5	Sintesi degli alcoli mediante reazioni di sostituzione nucleofila	202
7.6	Sintesi degli alcoli: relazione di ossidazione-riduzione tra alcoli e composti carbonilici	203
7.7	Reagenti organometallici: fonte di carbonio nucleofilo per la sintesi di alcoli	208
7.8	Reagenti organometallici nella sintesi degli alcoli	211
7.9	Le chiavi del successo: un'introduzione alla strategia sintetica	213
8	Ulteriori reazioni degli alcoli e chimica degli eteri	223
8.1	Reazioni di alcoli con una base: preparazione degli alcossidi	224
8.2	Reazioni di alcoli con acidi forti: ioni alchilossonio nelle reazioni di sostituzione e di eliminazione degli alcoli	225
8.3	Riarrangiamenti di carbocationi	227
8.4	Sintesi di esteri a partire da alcoli e formazione di alogenuri alchilici	232
8.5	Nomenclatura e proprietà fisica degli eteri	236
8.6	La sintesi degli eteri di Williamson	238
8.7	La sintesi degli eteri: alcoli e acidi minerali	242
8.8	Reazioni degli eteri	244
8.9	Reazione degli epossidi (ossaciclopropani)	245
8.10	Gli analoghi solforati di alcoli ed eteri	249
8.11	Proprietà fisiologiche e usi degli alcoli e degli eteri	251
9	Uso della spettroscopia a risonanza magnetica nucleare per determinare la struttura delle molecole	255
9.1	Test fisici e chimici	255
9.2	Definire la spettroscopia	256
9.3	La risonanza magnetica nucleare dell'idrogeno	258
9.4	Gli spettri NMR possono essere usati per analizzare le strutture molecolari	262
9.5	Test per l'equivalenza chimica	266
9.6	Integrazione	270
9.7	Accoppiamento spin-spin: l'effetto di idrogeni vicini non equivalenti	272
9.8	Accoppiamento spin-spin: alcune complicazioni	279
9.9	Risonanza magnetica nucleare del carbonio-13	284
10	Alcheni: spettroscopia infrarossa e spettrometria di massa	291
10.1	Dare il nome agli alcheni	291
10.2	Struttura e legami nell'etene: il legame pi greco (π)	294
10.3	Proprietà fisiche degli alcheni	297

10.4 La risonanza magnetica nucleare degli alcheni	298
10.5 Idrogenazione catalitica degli alcheni: la stabilità relativa dei doppi legami	303
10.6 Preparazione degli alcheni da alogenuri alchilici e alchilsolfonati: l'eliminazione bimolecolare rivisitata	305
10.7 Preparazione degli alcheni mediante disidratazione degli alcoli	309
10.8 La spettroscopia infrarossa	310
10.9 Misurare la massa molecolare dei composti organici: la spettrometria di massa	314
10.10 Pattern di frammentazione di molecole organiche	318
10.11 Il grado di insaturazione: un altro aiuto per identificare la struttura molecolare	322

11 Reazioni degli alcheni **325**

11.1 Perché procedono le reazioni di addizione: aspetto termodinamico	325
11.2 Idrogenazione catalitica	326
11.3 Carattere basico e nucleofilo del legame π : addizione elettrofila di acidi alogenidrici	330
11.4 Sintesi di alcoli mediante idratazione elettrofila: controllo termodinamico	334
11.5 Addizione elettrofila di alogeni agli alcheni	336
11.6 La generalità dell'addizione elettrofila	338
11.7 Ossimercuriazione-demercuriazione: un'addizione elettrofila speciale	341
11.8 Idroborazione-ossidazione: un'idratazione stereospecifica anti-Markovnikov	344
11.9 Diazometano, carbeni e sintesi del ciclopropano	346
11.10 Sintesi di epossidi: epossidazione mediante acidi perossicarbossilici	348
11.11 Diidrossilazione vicinale <i>syn</i> con tetrossido di osmio	350
11.12 Rottura ossidativa: l'ozonolisi	351
11.13 Addizioni radicaliche: formazione di prodotti anti-Markovnikov	353
11.14 Dimerizzazione, oligomerizzazione e polimerizzazione degli alcheni	354
11.15 Sintesi di polimeri	356
11.16 L'etilene: un'importante materia prima industriale	358
11.17 Alcheni in natura: i feromoni degli insetti	359

12 Alchini **361**

Il triplo legame carbonio-carbonio

12.1 Nomenclatura degli alchini	361
12.2 Proprietà e legami degli alchini	362
12.3 Spettroscopia degli alchini	365
12.4 Preparazione di alchini mediante doppia eliminazione	369
12.5 Preparazione di alchini da alchinil anioni	371
12.6 Riduzione degli alchini: la reattività relativa dei due legami π	372
12.7 Reazioni di addizione elettrofila ad alchini	375
12.8 Addizioni anti-Markovnikov ai tripli legami	378
12.9 Comportamento chimico degli alogenuri alchenilici	379
12.10 L'acetilene come materiale di partenza industriale	380
12.11 Alchini in natura e in ambito medico	382

13 Sistemi π delocalizzati **385**

Studio mediante spettroscopia visibile e ultravioletta

13.1 Sovrapposizione di tre orbitali p adiacenti: delocalizzazione elettronica nel sistema 2-propenilico (allilico)	385
---	-----

13.2 Alogenazione radicalica allilica	388
13.3 Sostituzione nucleofila di alogenuri allilici: S_N1 e S_N2	390
13.4 Reagenti organometallici allilici: utili nucleofili a tre atomi di carbonio	391
13.5 Due doppi legami adiacenti: i dieni coniugati	392
13.6 Attacco elettrofilo sui dieni coniugati: controllo cinetico e termodinamico	395
13.7 Delocalizzazione attraverso più di due legami π : coniugazione estesa e benzene	399
13.8 Una trasformazione speciale dei dieni coniugati: la cicloaddizione di Diels-Alder	401
13.9 Reazioni elettrocicliche	409
13.10 Polimerizzazione di dieni coniugati: la gomma	414
13.11 Spettri elettronici: spettroscopia ultravioletta e visibile	417

14 Benzene e aromaticità **423**

Sostituzione elettrofila aromatica

14.1 Nomenclatura dei derivati del benzene	424
14.2 Struttura ed energia di risonanza del benzene: un primo sguardo all'aromaticità	426
14.3 Orbitali molecolari π del benzene	428
14.4 Caratteristiche spettrali del benzene	430
14.5 Idrocarburi policiclici aromatici	435
14.6 Altri polieni ciclici: la regola di Hückel	438
14.7 La regola di Hückel e le molecole recanti una carica	442
14.8 Sintesi di derivati del benzene: sostituzione elettrofila aromatica	444
14.9 Alogenazione del benzene: la necessità di un catalizzatore	446
14.10 Nitrazione e solfonazione del benzene	448
14.11 Alchilazione di Friedel-Crafts	451
14.12 Limiti delle alchilazioni di Friedel-Crafts	454
14.13 Acilazione di Friedel-Crafts (alcanoilazione)	455

15 Attacco elettrofilo sui derivati del benzene **459**

Controllo della regioselettività dei sostituenti

15.1 Effetto attivante o disattivante dei sostituenti sull'anello benzenico	460
15.2 Effetti orientanti elettron-donatori di gruppi alchilici	462
15.3 Effetti orientanti di sostituenti coniugati all'anello benzenico	465
15.4 Attacco elettrofilo su benzeni disostituiti	471
15.5 Le chiavi del successo: strategie per la sintesi di benzeni sostituiti	474
15.6 Reattività di idrocarburi policiclici aromatici	480
15.7 Gli idrocarburi policiclici aromatici e il cancro	482

16 Aldeidi e chetoni **485**

Il gruppo carbonilico

16.1 Fornire un nome ad aldeidi e chetoni	485
16.2 La struttura del gruppo carbonilico	487
16.3 Proprietà spettroscopiche di aldeidi e chetoni	489
16.4 Preparazione di aldeidi e chetoni	494
16.5 Reattività del gruppo carbonilico: meccanismi di addizione	496
16.6 L'addizione di acqua porta alla formazione di idrati	498
16.7 L'addizione di alcoli porta alla formazione di emiacetali e acetali	500
16.8 Acetali come gruppi protettivi	502

16.9	Addizione nucleofila di ammoniaca e dei suoi derivati	505
16.10	Deossigenazione del gruppo carbonilico	509
16.11	Addizione di acido cianidrico a dare cianoidrine	511
16.12	Addizioni di ilidi di fosforo: la reazione di Wittig	511
16.13	Ossidazione con acidi perossocarbossilici: l'ossidazione di Baeyer-Villiger	514
16.14	Saggi ossidativi per le aldeidi	515

17 Enoli, enolati e la condensazione aldolica **517**

Aldeidi e chetoni α,β -insaturi

17.1	Acidità di aldeidi e chetoni: gli ioni enolato	518
17.2	Equilibri cheto-enolici	520
17.3	L'alogenazione di aldeidi e chetoni	523
17.4	Alchilazione di aldeidi e chetoni	524
17.5	Attacco di enolati alla funzione carbonilica: la condensazione aldolica	527
17.6	Condensazione aldolica incrociata	530
17.7	Le chiavi del successo: meccanismi di reazione competitivi e la condensazione aldolica intramolecolare	531
17.8	Proprietà di aldeidi e chetoni α,β -insaturi	533
17.9	Addizioni coniugate ad aldeidi e chetoni α,β -insaturi	535
17.10	Addizioni 1,2 e 1,4 di reagenti organometallici	537
17.11	Addizione coniugata di ioni enolati: l'addizione di Michael e l'anellazione di Robinson	539

18 Acidi carbossilici **543**

18.1	La nomenclatura degli acidi carbossilici	543
18.2	Proprietà strutturali e fisiche degli acidi carbossilici	545
18.3	Spettroscopia e spettrometria di massa degli acidi carbossilici	546
18.4	Carattere acido e basico degli acidi carbossilici	550
18.5	La sintesi industriale degli acidi carbossilici	553
18.6	Metodi per l'introduzione del gruppo funzionale carbossilico	554
18.7	La sostituzione al carbonio carbossilico: il meccanismo di addizione-eliminazione	556
18.8	Derivati degli acidi carbossilici: alogenuri acilici e anidridi	560
18.9	Derivati degli acidi carbossilici: esteri	563
18.10	Derivati degli acidi carbossilici: ammidi	567
18.11	Riduzione di acidi carbossilici con litio alluminio idruro	569
18.12	Bromurazione nella posizione adiacente al gruppo carbossilico: la reazione di Hell-Volhard-Zelinsky	569
18.13	Attività biologica degli acidi carbossilici	570

19 Derivati degli acidi carbossilici **575**

19.1	Reattività relativa, strutture e spettri dei derivati carbossilici	575
19.2	Reattività chimica degli alogenuri acilici	580
19.3	Reattività chimica delle carbossianidridi	583
19.4	Reattività chimica degli esteri	585
19.5	Gli esteri in natura: cere, grassi, oli e lipidi	591
19.6	Le ammidi: i derivati degli acidi carbossilici meno reattivi	593

19.7	Gli anioni delle ammidi e la loro alogenazione: il riarrangiamento di Hofmann	596
19.8	Gli alcanonitrili: una speciale classe di derivati di acidi carbossilici	598
20	Ammine e loro derivati	603
	Gruppi funzionali contenenti azoto	
20.1	Nomenclatura delle ammine	603
20.2	Proprietà strutturali e fisiche delle ammine	605
20.3	Spettroscopia del gruppo amminico	606
20.4	Acidità e basicità delle ammine	609
20.5	Sintesi di ammine mediante alchilazione	613
20.6	Sintesi di ammine mediante amminazione riduttiva	616
20.7	Sintesi di ammine da ammidi carbossiliche	618
20.8	Reazioni dei sali quaternari di ammonio: eliminazione di Hofmann	619
20.9	Reazione di Mannich: alchilazione di enoli mediante ioni imminio	620
20.10	Nitrosazione di ammine	622
21	Chimica dei sostituenti del benzene	627
	Alchilbenzeni, fenoli e benzenammine	
21.1	Reattività al carbonio fenilmetilico (benzilico): stabilizzazione per risonanza benzilica	627
21.2	Ossidazioni e riduzioni benziliche	631
21.3	Nomenclatura e proprietà dei fenoli	633
21.4	Preparazione dei fenoli: sostituzione nucleofila aromatica	636
21.5	Reattività del gruppo ossidrilico dei fenoli	645
21.6	Sostituzioni elettrofile di fenoli	647
21.7	Una reazione elettrociclica dell'anello benzenico: il riarrangiamento di Claisen	651
21.8	Ossidazione dei fenoli: i benzochinoni	653
21.9	Processi di ossidazione-riduzione in natura	655
21.10	Sali di arendiazonio	659
21.11	Sostituzione elettrofila con i sali di arendiazonio: i derivati diazo	661
22	Gli enolati degli esteri e la condensazione di Claisen	663
	Sintesi di composti β -dicarbonilici; equivalenti di acil-anioni	
22.1	Composti β -dicarbonilici: condensazioni di Claisen	663
22.2	I composti β -dicarbonilici come intermedi sintetici	671
22.3	Reattività chimica degli anioni dei β -dicarbonili: le addizioni di Michael	675
22.4	Equivalenti di acil-anioni: preparazione di α -idrossichetoni	678
23	Carboidrati	683
	Composti polifunzionali in natura	
23.1	Nomenclatura e struttura dei carboidrati	683
23.2	Conformazioni e forme cicliche degli zuccheri	687
23.3	Anomeri di zuccheri semplici: mutarotazione del glucosio	692
23.4	Chimica polifunzionale degli zuccheri: ossidazione ad acidi carbossilici	693
23.5	Rottura ossidativa degli zuccheri	695
23.6	Riduzione di monosaccaridi ad alditoli	696

23.7 Condensazione del gruppo carbonilico con derivati amminici	697
23.8 Formazione di esteri ed eteri: i glicosidi	697
23.9 Costruzione e degradazione passaggio per passaggio degli zuccheri	700
23.10 Configurazioni relative degli aldosi: un esercizio per la determinazione della struttura	702
23.11 Zuccheri complessi naturali: i disaccaridi	705
23.12 Polisaccaridi e altri zuccheri naturali	708

24 Eterocicli **713**

Gli eteroatomi nei composti organici ciclici

24.1 Nomenclatura degli eterocicli	715
24.2 Eterocicli non aromatici	716
24.3 Struttura e proprietà degli eterociclopentadieni aromatici	718
24.4 Reazioni di eterociclopentadieni aromatici	721
24.5 Struttura e preparazione della piridina: un azabenzene	724
24.6 Reazioni della piridina	728
24.7 Chinolina e isochinolina: le benzopiridine	730
24.8 Gli alcaloidi: eterocicli azotati naturali con spiccate attività biologiche	732

25 Amminoacidi, peptidi, proteine e acidi nucleici **735**

Polimeri naturali contenenti azoto

25.1 Struttura e proprietà degli amminoacidi	735
25.2 La sintesi degli amminoacidi: una combinazione della chimica delle ammine e degli acidi carbossilici	740
25.3 Sintesi di amminoacidi enantiomericamente puri	742
25.4 Peptidi e proteine: oligomeri e polimeri di amminoacidi	744
25.5 Determinazione della struttura primaria: sequenziamento degli amminoacidi	750
25.6 Sintesi di polipeptidi: una sfida nell'applicazione dei gruppi protettivi	756
25.7 Sintesi peptidica in fase solida di Merrifield	759
25.8 I polipeptidi in natura: trasporto di ossigeno mediante le proteine mioglobina ed emoglobina	760
25.9 La biosintesi delle proteine: gli acidi nucleici	762
25.10 La sintesi delle proteine mediante RNA	766

Indice analitico **769**

Fonti delle illustrazioni **795**