

Indice

1 Aspetti generali della chimica organica	1	3 Alcani e cicloalcani	35
1.1 Che cos'è la chimica organica	2	3.1 Alcani	36
1.2 Struttura dell'atomo	3	.1 Isomeri di struttura	38
.1 Tavola periodica	4	.2 Classificazione degli atomi di carbonio e idrogeno	39
.2 Livelli energetici e orbitali atomici	4	.3 Nomenclatura IUPAC degli alcani	39
.3 Forma degli orbitali	6	.4 Proprietà chimico-fisiche degli alcani	44
.4 Distribuzione degli elettroni	6	Punto di ebollizione	44
.5 Energie relative degli orbitali atomici	7	Punto di fusione	46
1.3 Formazione dei legami: teoria del legame di valenza	8	Solubilità	46
.1 Legami chimici	9	.5 Conformazioni degli alcani	46
.2 Classificazione dei legami chimici	11	.6 Fonti naturali di alcani	48
Legame ionico	11	.7 Reattività degli alcani	50
Legame covalente	11	3.2 Cicloalcani	51
Legame metallico	13	.1 Nomenclatura IUPAC dei cicloalcani	51
Legami intermolecolari	13	.2 Conformazioni dei cicloalcani	52
1.4 Perché il carbonio è un atomo speciale	15	Reazioni principali	58
.1 Legami del carbonio	15	Esercizi	59
1.5 Rappresentazione di una struttura organica	19	4 Isomeria e stereoisomeria	61
.1 Strutture di Lewis	20	4.1 Isomeria: isomeri costituzionali e stereoisomeri	62
.2 Strutture di Kekulé	21	4.2 Chiralità molecolare	63
.3 Strutture condensate	23	.1 Simmetria e chiralità	63
.4 Strutture segmentate	23	.2 Centri di chiralità	65
.5 Strutture tridimensionali	23	.3 Enantiomeri	67
1.6 Teoria della risonanza	24	4.3 Nomenclatura degli enantiomeri: regole di Cahn-Ingold-Prelog e notazioni <i>R/S</i>	69
.1 Regole per scrivere le formule limite di risonanza	25	4.4 Proiezioni di Fischer	73
<i>Approfondimento 1.1</i> Elettronegatività	10	4.5 Attività ottica degli enantiomeri	74
<i>Approfondimento 1.2</i> Come si scrive una struttura di Lewis	20	.1 Misura dell'attività ottica: polarimetro	74
<i>Approfondimento 1.3</i> Calcolo della carica formale di un atomo	21	.2 Potere rotatorio specifico	75
2 Acidi e basi	27	.3 Miscela racemica e purezza ottica	76
2.1 Acidi e basi secondo Arrhenius	28	4.6 Molecole con due o più centri di chiralità	77
2.2 Acidi e basi secondo Brønsted-Lowry	28	.1 Molecole chirali con due centri di chiralità	77
2.3 Fattori che influenzano l'acidità e la basicità	29	.2 Molecole achirali con due centri di chiralità: forme meso	78
2.4 Acidi e basi secondo Lewis	32	.3 Composti ciclici contenenti due centri di chiralità	80

4.7 Separazione di enantiomeri: risoluzione	82	.2 Addizione di acqua	116
.1 Risoluzione per mezzo di sali		.3 Addizione di idrogeno	
diastereoisomeri	83	(reazione di idrogenazione)	116
.2 Risoluzione per mezzo di enzimi.	84	Reazioni principali	117
Esercizi	85	Esercizi	118
<i>Approfondimento 4.1</i> Conformazione		7 Alogenuri alchilici	119
e configurazione	70	7.1 Struttura elettronica degli alogenuri	
5 Alcheni	91	alchilici.	120
5.1 Struttura elettronica degli alcheni	92	7.2 Nomenclatura IUPAC degli alogenuri	
5.2 Nomenclatura IUPAC degli alcheni.	92	alchilici.	120
5.3 Proprietà chimico-fisiche degli alcheni.	94	7.3 Proprietà chimico-fisiche degli alogenuri	
5.4 Isomeria geometrica	94	alchilici.	122
.1 Notazione <i>cis/trans</i>	95	7.4 Reattività degli alogenuri alchilici	123
.2 Notazione <i>E/Z</i>	95	.1 Sostituzione nucleofila alifatica.	123
5.5 Stabilità degli alcheni.	96	Meccanismi della sostituzione	
5.6 Reattività degli alcheni.	97	nucleofila alifatica.	124
.1 Diagrammi di energia.	97	Competizione tra S _N 1 ed S _N 2	133
.2 Addizione di acidi alogenidrici	99	.2 Eliminazione.	134
.3 Addizione di acqua	103	Meccanismi della β-eliminazione	134
.4 Addizione di bromo e cloro.	104	Reazioni principali	138
.5 Reazione con peracidi	106	Esercizi	139
.6 Reazione di idrogenazione.	107	 	
.7 Reazione di 1,2-diosidrilazione	109	<i>Approfondimento 7.1</i> Fattori che influenzano	
Reazioni principali	110	l'andamento della sostituzione nucleofila	
Esercizi	111	monomolecolare	126
<i>Approfondimento 5.1</i> Meccanismo		<i>Approfondimento 7.2</i> Fattori che influenzano	
della reazione di addizione degli acidi alogenidrici		la sostituzione nucleofila bimolecolare.	130
agli alcheni	100	8 Alcoli e tioli	143
<i>Approfondimento 5.2</i> Meccanismo		8.1 Alcoli	144
dell'addizione di acqua agli alcheni	103	.1 Nomenclatura IUPAC degli alcoli	145
<i>Approfondimento 5.3</i> Meccanismo dell'addizione		.2 Proprietà chimico-fisiche	
di bromo e cloro agli alcheni.	105	degli alcoli.	146
<i>Approfondimento 5.4</i> Meccanismo della reazione		.3 Reattività degli alcoli	150
di epossidazione degli alcheni	107	Reazioni acido-base.	150
<i>Approfondimento 5.5</i> Meccanismo della reazione		Reazioni che comportano la rottura	
di idrogenazione degli alcheni catalizzata		del legame carbonio-ossigeno	151
dal palladio	108	Reazioni che non comportano la rottura	
<i>Approfondimento 5.6</i> Qual è il motivo		del legame carbonio-ossigeno	159
dell'addizione <i>sin</i> dei due gruppi ossidrilici		Ossidazione degli alcoli.	160
agli alcheni nella reazione con tetrossido		8.2 Tioli	164
di osmio?.	109	.1 Nomenclatura IUPAC dei tioli	164
6 Alchini	113	.2 Proprietà chimico-fisiche dei tioli	165
6.1 Struttura elettronica degli alchini.	114	Acidità dei tioli	166
6.2 Nomenclatura IUPAC degli alchini.	114	.3 Reattività dei tioli	166
6.3 Proprietà chimico-fisiche degli alchini.	115	Reazioni principali	168
6.4 Reattività degli alchini.	115	Esercizi	170
.1 Acidità degli alchini terminali.	116	 	
		<i>Approfondimento 8.1</i> Generalità sulle reazioni	
		di ossidoriduzione in chimica organica	149

<i>Approfondimento 8.2</i> Meccanismo della reazione degli alcoli con gli acidi alogenidrici	152	Reazione di ammine secondarie con acido nitroso	205
<i>Approfondimento 8.3</i> Meccanismo della disidratazione di alcoli catalizzata dagli acidi	157	Reazione di ammine terziarie con acido nitroso	205
<i>Approfondimento 8.4</i> Regiochimica della disidratazione di alcoli catalizzata dagli acidi	157	Reazioni principali	207
<i>Approfondimento 8.5</i> Determinazione del tasso alcolico nel sangue attraverso il test del palloncino	163	Esercizi	208
9 Eteri ed epossidi	175	<i>Approfondimento 10.1</i> Azoto e sua ibridazione	196
9.1 Eteri	176	11 Reazione di addizione nucleofila:	
.1 Nomenclatura IUPAC degli eteri	176	aldeidi e chetoni	213
.2 Proprietà chimico-fisiche degli eteri	178	11.1 Struttura elettronica di aldeidi e chetoni	215
Basicità degli eteri	178	11.2 Nomenclatura IUPAC di aldeidi e chetoni	215
.3 Reattività degli eteri	178	11.3 Proprietà chimico-fisiche di aldeidi e chetoni	217
Scissione degli eteri con acidi alogenidrici	179	11.4 Reattività di aldeidi e chetoni:	
9.2 Epossidi	180	addizione nucleofila	218
.1 Nomenclatura IUPAC degli epossidi	180	.1 Nucleofili al carbonio	220
.2 Reattività degli epossidi: apertura dell'anello	181	Addizione di acido cianidrico	220
Reazioni di apertura degli epossidi acido-catalizzate	181	Addizione di composti organometallici	220
Reazioni di apertura degli epossidi in assenza di catalisi acida	182	Addizione di alchini terminali	221
Reazioni principali	187	Reazione di Wittig	222
Esercizi	188	.2 Nucleofili all'ossigeno	224
<i>Approfondimento 9.1</i> Meccanismo della reazione di apertura degli epossidi acido-catalizzata	182	Addizione di acqua	224
<i>Approfondimento 9.2</i> Meccanismo della reazione di apertura degli epossidi con l'idrossido di sodio	183	Addizione di alcoli	225
10 Ammine alifatiche	191	.3 Nucleofili all'azoto	228
10.1 Nomenclatura IUPAC delle ammine	192	Addizione di ammoniacca e ammine primarie	228
10.2 Struttura elettronica dell'azoto	195	Addizione di derivati dell'ammoniaca	229
10.3 Ammoniaca	196	11.5 Reazioni di ossidazione	231
.1 Reazioni dell'ammoniaca	197	.1 Reazione di ossidazione di Baeyer-Villiger	231
10.4 Proprietà chimico-fisiche delle ammine	197	11.6 Reazioni di riduzione	232
.1 Punto di ebollizione	198	.1 Riduzione ad alcoli con idruri metallici	232
.2 Solubilità in acqua	199	Reazioni principali	234
.3 Basicità	199	Esercizi	237
10.5 Reattività delle ammine	202	<i>Approfondimento 11.1</i> Meccanismo della reazione di Wittig	222
.1 Eliminazione di Hofmann	203	<i>Approfondimento 11.2</i> Meccanismo della reazione di idratazione di aldeidi e chetoni	224
.2 Reazione con acido nitroso: i sali di diazonio	204	<i>Approfondimento 11.3</i> Meccanismo della reazione di addizione di alcoli ad aldeidi	225
Reazione di ammine primarie con acido nitroso	204	<i>Approfondimento 11.4</i> Stabilità degli acetali in ambiente acido e basico	227
		<i>Approfondimento 11.5</i> Sintesi di Strecker	229

12 Acidi carbossilici e loro derivati	245	13 Anioni enolato ed enammine	291
12.1 Struttura elettronica degli acidi carbossilici e dei loro derivati.	246	13.1 Acidità degli idrogeni in α al gruppo carbonilico.	292
12.2 Nomenclatura IUPAC degli acidi carbossilici.	246	.1 Aldeidi e chetoni.	292
12.3 Proprietà chimico-fisiche degli acidi carbossilici	248	.2 Derivati degli acidi carbossilici	296
.1 Acidità degli acidi carbossilici	250	13.2 Reazioni di alogenazione in α catalizzate da acidi e basi	297
12.4 Derivati degli acidi carbossilici: struttura elettronica, nomenclatura IUPAC e proprietà chimico-fisiche	256	13.3 Reattività degli anioni enolato.	300
12.5 Reattività degli acidi carbossilici	261	.1 Reazioni di alchilazione	300
12.6 Reattività dei derivati degli acidi carbossilici: reazione di sostituzione nucleofila acilica	262	.2 Reazioni di condensazione aldolica.	302
.1 Cloruri acilici e anidridi	264	Condensazione aldolica catalizzata da basi.	302
.2 Esteri.	267	Condensazione aldolica catalizzata da acidi.	303
Reazione di esterificazione di Fischer	267	Condensazione aldolica intramolecolare e incrociata	304
Idrolisi acida di un estere	269	.3 Reazioni affini alla condensazione aldolica	305
Idrolisi basica di un estere.	269	Condensazione di Claisen.	305
Transesterificazione.	270	Condensazione di Dieckmann	308
.3 Tioesteri	271	Reazione di Mannich	309
.4 Ammidi	272	13.4 Reattività dei composti β -dicarbonilici	310
Idrolisi delle ammidi.	274	.1 Reazioni di alchilazione: sintesi acetoacetica e malonica	311
12.7 Reazioni di riduzione degli acidi carbossilici e dei derivati.	277	13.5 Enammine.	313
.1 Riduzione degli acidi carbossilici e degli esteri ad alcoli primari.	277	Reazioni principali	318
.2 Riduzione delle ammidi e dei nitrili ad ammine	278	Esercizi	321
12.8 Reazioni con composti organometallici degli acidi carbossilici e dei derivati.	279	<i>Approfondimento 13.1</i> Meccanismo della reazione di alogenazione in α di chetoni promossa da basi.	298
12.9 Reattività dell'acido carbonico e dei suoi derivati.	280	<i>Approfondimento 13.2</i> Meccanismo della reazione di alogenazione in α di chetoni promossa da acidi	299
Reazioni principali	282	<i>Approfondimento 13.3</i> Alogenazione in α dei metilchetoni promossa da basi.	300
Esercizi	286	<i>Approfondimento 13.4</i> Substrati delle reazioni di alchilazione agli anioni enolato	301
<i>Approfondimento 12.1</i> Meccanismo dell'esterificazione di Fischer	267	<i>Approfondimento 13.5</i> Meccanismo della condensazione di Claisen	307
<i>Approfondimento 12.2</i> Reazione di saponificazione	269	<i>Approfondimento 13.6</i> Meccanismo di decarbossilazione dei β -chetoadidi.	308
<i>Approfondimento 12.3</i> Meccanismo della formazione delle ammidi da un cloruro acilico e un'ammina primaria	272	<i>Approfondimento 13.7</i> Meccanismo della reazione di Mannich	310
<i>Approfondimento 12.4</i> Meccanismo di idrolisi acida delle ammidi	274	<i>Approfondimento 13.8</i> Uso degli enzimi nella sintesi organica	315
<i>Approfondimento 12.5</i> Antibiotici β -lattamici.	275	14 Composti organometallici	329
<i>Approfondimento 12.6</i> Reazioni di idrolisi dei nitrili.	276	14.1 Composti organolitio.	330
<i>Approfondimento 12.7</i> Meccanismo di riduzione degli esteri ad alcoli primari	278	.1 Preparazione dei composti organolitio.	330

Limiti al grado di funzionalizzazione dei composti organolitio	332	15 Composti carbonilici α,β-insaturi	359
14.2 Reattività dei composti organolitio	332	15.1 Nomenclatura dei composti carbonilici α,β -insaturi	360
Reazioni con legami carbonio-idrogeno	332	15.2 Reattività dei composti carbonilici α,β -insaturi	360
Formazione di legami carbonio-carbonio	333	1. Reazione di addizione di Michael	361
14.2 Composti organomagnesio	335	2. Addizione di ammine e alcoli a sistemi carbonilici α,β -insaturi	363
1. Preparazione dei composti organomagnesio	337	3. Addizione coniugata di anioni enolato a composti carbonilici α,β -insaturi	364
2. Reattività dei composti organomagnesio	338	Reazioni principali	366
Reazioni con ossirani (epossidi)	338	Esercizi	367
Reazioni con aldeidi e chetoni	338	<i>Approfondimento 15.1</i> Fattori che influenzano il decorso delle reazioni di addizione	362
Reazioni con esteri	339	<i>Approfondimento 15.2</i> Meccanismo dell'addizione coniugata di ammine a sistemi carbonilici α,β -insaturi	364
14.3 Composti organozinco	342	16 Composti aromatici	371
1. Preparazione dei composti organozinco	342	16.1 Aromaticità: concetto e criteri	372
2. Reattività dei composti organozinco	342	1. Composti anti-aromatici	372
14.4 Composti organoboro	344	16.2 Struttura elettronica dei composti aromatici	374
1. Idroborazione/ossidazione degli alcheni	344	1. Benzene	374
Stereochimica della reazione di idroborazione/ossidazione degli alcheni	346	Benzene e teoria della risonanza	375
Regiochimica della reazione di idroborazione/ossidazione degli alcheni	347	2. Composti aromatici monociclici	376
2. Idroborazione/ossidazione degli alchini interni	347	Annuleni aromatici	376
3. Idroborazione/ossidazione degli alchini terminali	349	Composti ionici aromatici	377
Reazioni principali	352	Composti eterociclici aromatici	379
Esercizi	355	16.3 Nomenclatura dei composti aromatici	379
<i>Approfondimento 14.1</i> Perché la sintesi dei reattivi di Grignard deve essere effettuata in ambiente anidro e in atmosfera inerte?	336	16.4 Proprietà chimico-fisiche dei composti aromatici	381
<i>Approfondimento 14.2</i> Perché la reazione dei reattivi di Grignard con gli esteri non si ferma alla formazione di chetoni ma produce generalmente alcoli terziari?	340	16.5 Reattività dei composti aromatici	382
<i>Approfondimento 14.3</i> Meccanismo della reazione di idroborazione degli alcheni con $\text{BH}_3\text{-THF}$	345	1. Reazione di sostituzione elettrofila aromatica	382
<i>Approfondimento 14.4</i> Perché nell'idroborazione degli alcheni il legame carbonio-boro si forma preferenzialmente con il carbonio olefinico meno sostituito?	348	Meccanismo della reazione di sostituzione elettrofila aromatica	382
		Nitrazione del benzene	384
		Acilazione di Friedel-Crafts	385
		Alchilazione di Friedel-Crafts	387
		Alogenazione	388
		Solfonazione del benzene	389
		Effetto elettronico dei sostituenti	390
		2. Reazioni di ossidazione	395
		3. Reazioni di riduzione	396
		Reazioni principali	397
		Esercizi	399
		<i>Approfondimento 16.1</i> Perché il pirene è un composto aromatico?	377

<i>Approfondimento 16.2</i> Meccanismo della reazione di nitrurazione del benzene.	385	18.5	Varianza strutturale nei monosaccaridi: gli amminozuccheri.	442
<i>Approfondimento 16.3</i> Meccanismo della reazione di acilazione di Friedel-Crafts del benzene.	386	18.6	Glicosidi	444
<i>Approfondimento 16.4</i> Meccanismo della reazione di alogenazione	389	18.7	Disaccaridi.	445
<i>Approfondimento 16.5</i> Meccanismo della reazione di solfonazione del benzene.	390	.1	Saccarosio	446
17 Fenoli e ammine aromatiche	403	.2	Lattosio	446
17.1 Fenoli	404	.3	Maltosio e cellobiosio	448
.1 Proprietà chimico-fisiche dei fenoli	405	18.8	Zuccheri riducenti	449
Acidità dei fenoli.	405	18.9	Polisaccaridi.	449
.2 Reattività dei fenoli.	408	.1	Amido.	450
Reazioni di sostituzione elettrofila aromatica	408	.2	Cellulosa.	450
Reazioni di ossidazione.	412	.3	Pectina	451
Reazioni del gruppo ossidrilico.	412	.4	Acido ialuronico	451
17.2 Ammine aromatiche	413	18.10	Reazione di glicosilazione	452
.1 Proprietà chimico-fisiche delle ammine aromatiche	414	.1	Glicosilazione negli organismi superiori	452
Basicità delle ammine aromatiche.	414	Sommario	455	
.2 Reattività delle ammine aromatiche	417	Esercizi	457	
Reazioni di sostituzione elettrofila aromatica	417	<i>Approfondimento 18.1</i> Rappresentazioni dei piranosio	439	
Reazioni del gruppo amminico.	419	<i>Approfondimento 18.2</i> Acido sialico e acido chetodesossitulosonico	443	
Reazioni con acido nitroso	420	<i>Approfondimento 18.3</i> Saccarosio e dolcificanti	447	
Reazioni principali	423	<i>Approfondimento 18.4</i> Intolleranza al lattosio	448	
Esercizi	426	<i>Approfondimento 18.5</i> Vitamina C	453	
<i>Approfondimento 17.1</i> Meccanismo della reazione di Reimer-Tiemann.	411	19 Biomolecole: amminoacidi, peptidi e proteine	463	
<i>Approfondimento 17.2</i> Scoperta dei farmaci sulfamidici	420	19.1 Amminoacidi.	464	
<i>Approfondimento 17.3</i> Meccanismo della reazione di diazotazione	421	.1	Struttura degli amminoacidi proteogenici	464
18 Biomolecole: carboidrati.	431	.2	Proprietà acido-basiche degli amminoacidi	467
18.1 Definizione e classificazione dei carboidrati	432	19.2	Peptidi e proteine.	472
18.2 Aldosi	433	.1	Legame peptidico	472
.1 Serie sterica D e relativa nomenclatura IUPAC	434	.2	Struttura delle proteine.	474
18.3 Chetosi	437	.3	Determinazione della struttura primaria di peptidi e proteine	477
.1 Nomenclatura IUPAC	437		Determinazione della composizione amminoacidica	477
18.4 Strutture cicliche dei monosaccaridi	438		Identificazione dell'amminoacido N- e C-terminale.	478
.1 Furanosi e piranosio	438		Idrolisi parziale della proteina.	480
.2 Configurazione anomeric α e β	439	Sommario	482	
.3 Mutarotazione.	441	Esercizi	483	
		<i>Approfondimento 19.1</i> Amminoacidi naturali non proteogenici.	467	
		<i>Approfondimento 19.2</i> Elettroforesi.	472	

<i>Approfondimento 19.3</i> Aspartame, un dipeptide sintetico usato come dolcificante.	475	21 Biomolecole: lipidi	507
<i>Approfondimento 19.4</i> <i>Folding</i> delle proteine	476	21.1 Classificazione dei lipidi	508
<i>Approfondimento 19.5</i> Meccanismo della reazione di degradazione di Edman.	479	21.2 Acidi grassi e derivati acilici grassi	508
20 Biomolecole: acidi nucleici	485	.1 Eicosanoidi	514
20.1 Basi azotate	486	21.3 Triacilgliceroli	515
20.2 Nucleosidi	487	.1 Saponificazione dei grassi	518
20.3 Nucleotidi	491	21.4 Glicerofosfolipidi	520
.1 Cofattori enzimatici di natura nucleotidica.	492	21.5 Sfingolipidi	521
20.4 Oligonucleotidi e acidi nucleici	493	21.6 Terpeni	523
.1 Acido desossiribonucleico	495	21.7 Steroidi	525
.2 Acido ribonucleico	496	.1 Colesterolo	526
20.5 Cenni sulla sintesi ribosomiale delle proteine	496	.2 Ormoni sessuali	527
Sommario	500	Sommario	531
Esercizi	503	Esercizi	534
<i>Approfondimento 20.1</i> Derivati purinici di origine naturale.	488	<i>Approfondimento 21.1</i> Biosintesi degli acidi grassi saturi.	511
<i>Approfondimento 20.2</i> Farmaci di sintesi contenenti il nucleo purinico e pirimidinico	489	<i>Approfondimento 21.2</i> Idrolisi enzimatica dei trigliceridi: le lipasi	519
<i>Approfondimento 20.3</i> Determinazione della struttura del DNA	496	<i>Approfondimento 21.3</i> Colesterolo e suo trasporto.	526
<i>Approfondimento 20.4</i> Organismi procarioti ed eucarioti	499	<i>Approfondimento 21.4</i> Analoghi sintetici degli steroidi	528
		<i>Approfondimento 21.5</i> Ruolo biologico dei lipidi	529
		Indice analitico.	543