

Comprende versione
ebook



Paula Yurkanis Bruice

Elementi di Chimica Organica

II edizione



Accedi all'ebook e ai contenuti digitali

Espandi le tue risorse

un libro che **non pesa**
e si **adatta** alle dimensioni
del **tuo lettore!**



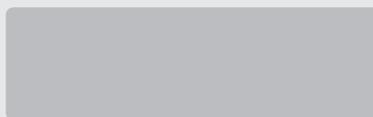
COLLEGATI AL SITO
EDISES.IT

ACCEDI AL
MATERIALE DIDATTICO

SEGUI LE
ISTRUZIONI

Utilizza il codice personale contenuto nel riquadro per registrarti al sito **edises.it** e accedere alla **versione digitale** del testo e al **materiale didattico**.

Scopri il tuo **codice personale** grattando delicatamente la superficie



Il volume NON può essere venduto, né restituito, se il codice personale risulta visibile.
L'**accesso al materiale didattico** sarà consentito **per 18 mesi**.

Per attivare i **servizi riservati**, collegati al sito **edises.it** e segui queste semplici istruzioni

Se sei registrato al sito

- clicca su *Accedi al materiale didattico*
- inserisci email e password
- inserisci le ultime 4 cifre del codice ISBN, riportato in basso a destra sul retro di copertina
- inserisci il tuo **codice personale** per essere reindirizzato automaticamente all'area riservata

Se non sei già registrato al sito

- clicca su *Accedi al materiale didattico*
- registrati al sito o autenticati tramite facebook
- attendi l'email di conferma per perfezionare la registrazione
- torna sul sito **edises.it** e segui la procedura già descritta per *utenti registrati*

Elementi di Chimica Organica

SECONDA EDIZIONE

Paula Yurkanis Bruice

UNIVERSITÀ DELLA CALIFORNIA
SANTA BARBARA



Titolo originale:
Paula Yurkanis Bruice
Essential Organic Chemistry – 3rd edition
Copyright © 2017, 2010, 2006 Pearson Education, Inc.

Elementi di Chimica Organica
II edizione
Copyright © 2017, 2007, EdiSES s.r.l. – Napoli

9 8 7 6 5 4 3 2 1 0
2021 2020 2019 2018 2017

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

Fotocomposizione: doma book di Massimo Di Grazia – Napoli

Stampato presso Petruzzi S.r.l. – Via Venturelli, 7/B – 06012 Città di Castello (PG)

per conto della EdiSES s.r.l. – Piazza Dante, 89 – Napoli

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

ISBN 978 88 7959 927 6

Curatori

Hanno collaborato all'edizione italiana:

Michael Assfalg

Università degli Studi di Verona

Nicola Borbone

Università degli Studi di Napoli Federico II

Gigliola Borgonovo

Università degli Studi di Milano

Mariapina D'Onofrio

Università degli Studi di Verona

Lucilla Favero

Università degli Studi di Pisa

Gianluca Giorgi

Università degli Studi di Siena

Alfonso Mangoni

Università degli Studi di Napoli Federico II

Stefania Mazzini

Università degli Studi di Milano

Gloria Menchi

Università degli Studi di Firenze

Enzo Menna

Università degli Studi di Padova

Giorgia Oliviero

Università degli Studi di Napoli Federico II

Gennaro Piccialli

Università degli Studi di Napoli Federico II

Leonardo Scaglioni

Università degli Studi di Milano

Andrea Trabocchi

Università degli Studi di Firenze

Guido Viscardi

Università degli Studi di Torino

Revisione a cura di:

Francesco Nicotra e Laura Cipolla

Università degli Studi di Milano – Bicocca

Hanno collaborato alla precedente edizione:

Guido Alberti, Vito Capriati, Pier Giorgio Cozzi, Marcella Guiso, Gennaro Piccialli, Marco Piccinini, Renzo Ruzziconi, Claudia Tomasini, Guido Viscardi

L'Autrice



Paula Bruice con Zeus, Bacchus e Abigail

Paula Yurkanis Bruice è cresciuta principalmente in Massachusetts. Dopo la laurea presso la Girls' Latin School a Boston, ha conseguito un A.B. dal Mount Holyoke College e un dottorato in chimica dalla Università della Virginia. Ha ricevuto una borsa di studio di post-dottorato NIH per studi di biochimica alla Scuola di Medicina dell'Università della Virginia e ha svolto un lavoro di post-dottorato presso il Dipartimento di Farmacologia della Scuola di Medicina a Yale.

Paula è, dal 1972, un membro del corpo docente presso l'Università della California, Santa Barbara: qui ha ricevuto una lunga serie di riconoscimenti per la sua attività didattica. I suoi interessi scientifici riguardano il meccanismo e la catalisi delle reazioni organiche, in particolare quelle di rilevanza biologica. Paula ha una figlia e un figlio che sono medici, e un figlio che è un avvocato. I suoi principali hobby sono la lettura e i suoi animali (tre cani, due gatti e due pappagalli).

Sommario

L'Autrice iv

Prefazione xvii

CAPITOLO 1 Elementi di chimica generale: la struttura elettronica e il legame covalente 1

CAPITOLO 2 Acidi e basi: concetti essenziali per la comprensione della chimica organica 40

TUTORIAL Acidi e basi 65

CAPITOLO 3 Introduzione ai composti organici 73

CAPITOLO 4 Isomeri: disposizione degli atomi nello spazio 116

CAPITOLO 5 Alcheni 148

TUTORIAL Un esercizio di scrittura sulle frecce curve: la donazione di elettroni 174

CAPITOLO 6 Reazioni degli alcheni e degli alchini 182

CAPITOLO 7 Elettroni delocalizzati e loro effetti sulla stabilità, reattività e pK_a • L'aromaticità e le reazioni del benzene 214

TUTORIAL Scrivere le strutture di risonanza 255

CAPITOLO 8 Reazioni di sostituzione ed eliminazione degli alogenuri alchilici 263

CAPITOLO 9 Reazioni di alcoli, ammine, eteri, epossidi e tioli 303

CAPITOLO 10 La determinazione delle strutture dei composti organici 339

CAPITOLO 11 Reazioni degli acidi carbossilici e dei loro derivati 393

CAPITOLO 12 Reazioni delle aldeidi e dei chetoni • Altre reazioni dei derivati degli acidi carbossilici 431

CAPITOLO 13 Reazioni del carbonio α dei composti carbonilici 461

CAPITOLO 14 I radicali 485

CAPITOLO 15 Polimeri sintetici 499

CAPITOLO 16 La chimica dei carboidrati 525

CAPITOLO 17 La chimica di amminoacidi, peptidi e proteine 549

CAPITOLO 18 La catalisi enzimatica delle reazioni chimiche • La chimica delle vitamine 

CAPITOLO 19 La chimica delle vie metaboliche 581

CAPITOLO 20 La chimica dei lipidi 606

CAPITOLO 21 La chimica degli acidi nucleici 622

APPENDICE I Proprietà fisiche dei composti organici 

APPENDICE II Tavole spettroscopiche

Risposte ai problemi selezionati A-1

Glossario G-1

Indice analitico I-1



I capitoli contrassegnati con questa icona sono disponibili online effettuando la registrazione nell'area riservata.

Indice generale

1 Elementi di chimica generale: la struttura elettronica e il legame covalente 1

IL NATURALE A CONFRONTO CON IL SINTETICO 2

- 1.1 La struttura di un atomo 3
- 1.2 La distribuzione degli elettroni in un atomo 4
- 1.3 I legami ionici e covalenti 6
- 1.4 Rappresentazione della struttura di un composto 12

STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 14

- 1.5 Gli orbitali atomici 17
- 1.6 Formazione del legame covalente 18
- 1.7 I legami nel metano e nell'etano: i legami singoli 19
- 1.8 Il legame nell'etene: un doppio legame 22

IL DIAMANTE, LA GRAFITE, IL GRAFENE E IL FULLERENE: SOSTANZE CHE CONTENGONO SOLTANTO ATOMI DI CARBONIO 24

- 1.9 Il legame nell'etino: un triplo legame 24
- 1.10 I legami nel catione metile, radicale metile e anione metile 26
- 1.11 I legami nell'ammoniaca e nello ione ammonio 28
- 1.12 I legami nell'acqua 29

L'ACQUA: UN COMPOSTO UNICO 30

- 1.13 Il legame in un acido alogenidrico 30
- 1.14 Riepilogo: ibridazione degli orbitali, lunghezza del legame, forza del legame e angoli di legame 32

STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 34

- 1.15 Momenti dipolari delle molecole 35
- SOMMARIO 36 ■ PROBLEMI 37

Nuovo capitolo sulla chimica degli acidi e delle basi per potenziare i concetti e le abilità fondamentali necessari per i successivi argomenti trattati.

2 Acidi e basi: concetti essenziali per la comprensione della chimica organica 40

- 2.1 Introduzione agli acidi e alle basi 40
 - 2.2 pK_a e pH 42
- ### LE PIOGGE ACIDE 44
- 2.3 Acidi organici e basi organiche 44
- ### AMMINE VELENOSE 45
- ### STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 47
- 2.4 Come prevedere l'esito di una reazione acido-base 48
 - 2.5 Come determinare la posizione dell'equilibrio 48
 - 2.6 Come la struttura di un acido influisce sul suo valore di pK_a 49
 - 2.7 Come i sostituenti influenzano la forza di un acido 53

STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 54

- 2.8 Introduzione agli elettroni delocalizzati 55
- ### FOSAMAX MPEDISCE CHE LE OSSA SI INDEBOLISCONO 56
- 2.9 Riepilogo dei fattori che determinano la forza di un acido 57
 - 2.10 L'effetto del pH sulla struttura di un composto organico 58

STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 59

L'ASPIRINA DEVE ESSERE NELLA SUA FORMA BASICA PER AVERE ATTIVITÀ FISIOLÓGICA 60

- 3.11 Soluzioni tampone 61
IL SANGUE: UNA SOLUZIONE TAMPONE 61
 SOMMARIO 62 ■ PROBLEMI 63

TUTORIAL ACIDI E BASI 65

3 Introduzione ai composti organici 73

- 3.1 Nomenclatura dei sostituenti alchilici 76
COMPOSTI MALEODORANTI 77
- 3.2 Nomenclatura degli alcani 80
COME È DETERMINATO IL NUMERO DI OTTANI DELLA BENZINA? 82
- 3.3 Nomenclatura dei cicloalcani • Strutture a segmenti 83
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 84
- 3.4 Nomenclatura degli alogenuri alchilici 86
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 86
- 3.5 Classificazione degli alogenuri alchilici, alcoli, e delle ammine 87
NITROSAMMINE E CANCRO 87
- 3.6 Le strutture degli alogenuri alchilici, degli alcoli, degli eteri e delle ammine 88
- 3.7 Interazioni non covalenti 90
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 93
I FARMACI SI LEGANO AI LORO RECETTORI 94
- 3.8 Fattori che influenzano la solubilità dei composti organici 94
LE MEMBRANE CELLULARI 97
- 3.9 La rotazione intorno ai legami semplici carbonio-carbonio 97
- 3.10 Alcuni cicloalcani hanno una tensione d'anello 100
VON BAEYER, ACIDO BARBITURICO E BLUE JEANS 101
- 3.11 Le conformazioni del cicloesano 101
- 3.12 Le conformazioni dei cicloalcani monosostituiti 104
L'AMIDO E LA CELLULOSA - ASSIALE ED EQUATORIALE 105
- 3.13 Le conformazioni dei cicloalcani disostituiti 106
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 106
- 3.14 Le conformazioni degli anelli fusi 109
IL COLESTEROLO E LE MALATTIE CARDIACHE 110
IL TRATTAMENTO CLINICO DEL COLESTEROLO ALTO 110
 SOMMARIO 111 ■ PROBLEMI 111

Novità – I tutorial aiutano gli studenti a sviluppare e fare pratica con le abilità fondamentali necessarie a risolvere i problemi.

4 Isomeri: disposizione degli atomi nello spazio 116

- 4.1 Gli isomeri cis-trans derivano da una rotazione impedita 117
L'INTERVERSIONE CIS-TRANS NELLA VISIONE 120
- 4.2 Designare gli isomeri geometrici con la notazione *E,Z* 120
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 123
- 4.3 Un oggetto chirale non è sovrapponibile alla propria immagine speculare 123
- 4.4 Un centro asimmetrico è la causa di chiralità in una molecola 124
- 4.5 Isomeri con un solo centro asimmetrico 125
- 4.6 Disegnare gli enantiomeri 126
- 4.7 Dare un nome agli enantiomeri: il sistema di nomenclatura *R,S* 126
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 128
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 129
- 4.8 I composti chirali sono otticamente attivi 130
- 4.9 Come viene misurata la rotazione specifica 132
- 4.10 Isomeri con più di un centro asimmetrico 134
- 4.11 Stereoisomeri nei composti ciclici 135
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 136
- 4.12 Composti meso 137
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 139

L'introduzione agli stereoisomeri ora precede il capitolo sulle reazioni degli alcheni.

- 4.13 Recettori 140
GLI ENANTIOMERI DEL TALIDOMIDE 142
 4.14 Separazione di enantiomeri 142
SOSTANZE MEDICINALI CHIRALI 143
 SOMMARIO 143 ■ PROBLEMI 144

5 Alcheni 148

- I FEROMONI 149**
 5.1 La nomenclatura degli alcheni 149
 5.2 Come un composto organico reagisce in funzione del gruppo funzionale 152
 5.3 Reattività degli alcheni • Le frecce curve mostrano il flusso degli elettroni 153
COMMENTI RIGUARDO ALLE FRECCHE CURVE 155
 5.4 Termodinamica: quanto prodotto si forma? 157
 5.5 Aumentare la quantità di prodotti formati in una reazione 159
 5.6 Uso dei valori di ΔH° per determinare le stabilità relative degli alcheni 160
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 161
I GRASSI TRANS 164
 5.7 Cinetica: quanto velocemente il prodotto è formato? 164
 5.8 La velocità di una reazione chimica 166
 5.9 Il diagramma di reazione per la reazione del 2-butene con l'HBr 166
 5.10 La catalisi 168
 5.11 La catalisi enzimatica 169
 SOMMARIO 171 ■ PROBLEMI 172

TUTORIAL UN ESERCIZIO DI SCRITTURA SULLE FRECCHE CURVE:
 LA DONAZIONE DI ELETTRONI 174

6 Reazioni degli alcheni e degli alchini 182

- LA CHIMICA VERDE: OBIETTIVO SOSTENIBILITÀ 183**
 6.1 Addizione di un alogenuro di idrogeno a un alchene 183
 6.2 La stabilità dei carbocationi dipende dal numero di gruppi alchilici legati al carbonio carico positivamente 184
 6.3 Le reazioni di addizione elettrofila sono regioselettive 187
SONO PIÙ DANNOSI I PESTICIDI NATURALI O I PESTICIDI SINTETICI? 189
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 189
 6.4 I carbocationi riarrangiano quando possono formare carbocationi più stabili 191
 6.5 Addizione di acqua a un alchene 193
 6.6 La stereochimica delle reazioni degli alcheni 194
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 196
 6.7 La stereochimica delle reazioni catalizzate da enzimi 197
 6.8 Gli enantiomeri possono essere distinti dalle molecole biologiche 198
 6.9 Introduzione agli alchini 199
GLI ALCHINI SINTETICI SONO IMPIEGATI PER LA CURA DELLA MALATTIA DI PARKINSON 200
PERCHÉ I FARMACI SONO COSÌ COSTOSI? 201
 6.10 La nomenclatura degli alchini 201
GLI ALCHINI SINTETICI SONO IMPIEGATI PER IL CONTROLLO DELLE NASCITE 202
 6.11 La struttura degli alchini 203
 6.12 Le proprietà fisiche degli idrocarburi insaturi 203
 6.13 L'addizione di un alogenuro di idrogeno a un alchino 204
 6.14 L'addizione di acqua a un alchino 205
 6.15 L'addizione di idrogeno a un alchino 207
 SOMMARIO 208 ■ SOMMARIO DELLE REAZIONI 209 ■ PROBLEMI 210

7 Elettroni delocalizzati e loro effetti sulla stabilità, reattività e pK_a • L'aromaticità e le reazioni del benzene 214

- 7.1 Elettroni delocalizzati: la struttura del benzene 215
IL SOGNO DI KEKULÈ 217
- 7.2 I legami nel benzene 217
- 7.3 Strutture di risonanza e ibrido di risonanza 218
- 7.4 Come scrivere le strutture di risonanza 219
LA DELOCALIZZAZIONE DEGLI ELETTRONI INFLUENZA LA STRUTTURA TRIDIMENSIONALE DELLE PROTEINE 222
- 7.5 Predizione della stabilità delle strutture di risonanza 222
- 7.6 L'energia di risonanza è il contributo alla stabilità di un composto che deriva dalla delocalizzazione degli elettroni 224
- 7.7 Gli elettroni delocalizzati aumentano la stabilità 225
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 227
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 228
- 7.8 La delocalizzazione degli elettroni influenza il pK_a 228
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 231
- 7.9 Effetti induttivi 231
- 7.10 La delocalizzazione elettronica può influenzare la natura dei prodotti di reazione 234
- 7.11 Le reazioni dei dieni 235
- 7.12 La reazione di Diels-Alder è una reazione di addizione 1,4 238
- 7.13 Il benzene è un composto aromatico 240
- 7.14 I due requisiti per l'aromaticità 241
- 7.15 Gli idrocarburi aromatici 242
FULLERENI 243
- 7.16 Reattività del benzene 244
- 7.17 Meccanismo delle reazioni di sostituzione elettrofila aromatica 245
LA TIROXINA 247
- 7.18 Classificazione delle reazioni dei composti organici 248
- SOMMARIO 249 ■ SOMMARIO DELLE REAZIONI 249 ■ PROBLEMI 250

Novità –
 Classificazione delle reazioni dei composti organici: permette agli studenti di vedere come le famiglie dei composti organici reagiscono in modo analogo.

TUTORIAL SCRIVERE LE STRUTTURE DI RISONANZA 255

8 Reazioni di sostituzione ed eliminazione degli alogenuri alchilici 263

DDT: UN ALOGENURO ALCHILICO CHE UCCIDE GLI INSETTI CHE DIFFONDONO LE MALATTIE 264

- 8.1 Il meccanismo di una reazione S_N2 265
- 8.2 I fattori che influenzano le reazioni S_N2 269
PERCHÉ GLI ORGANISMI VIVENTI SONO COMPOSTI DI CARBONIO E NON DI SILICIO? 273
- 8.3 Il meccanismo di una reazione S_N1 273
- 8.4 I fattori che influenzano le reazioni S_N1 276
- 8.5 Un paragone tra le reazioni S_N2 e S_N1 277
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 277
ALOGENURI ORGANICI PRESENTI IN NATURA 279
- 8.6 Reazioni intermolecolari e reazioni intramolecolari 279
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 281
- 8.7 Reazioni di eliminazione degli alogenuri alchilici 281
- 8.8 I prodotti di reazioni di eliminazione 283
- 8.9 Reattività relative degli alogenuri alchilici nelle reazioni di eliminazione 287
IL PREMIO NOBEL 288
- 8.10 La competizione tra $S_N2/E2$ e tra $S_N1/E1$ 288
- 8.11 La competizione tra sostituzione ed eliminazione 289

- 8.12 Effetti del solvente 292
EFFETTI DELLA SOLVATAZIONE 292
 8.13 Reazioni di sostituzione nelle sintesi 296
 SOMMARIO 297 ■ SOMMARIO DELLE REAZIONI 298 ■ PROBLEMI 299

9 Reazioni di alcoli, ammine, eteri, epossidi e tioli 303

- 9.1 Nomenclatura degli alcoli 303
ALCOL DEI CEREALI E ALCOL DEL LEGNO 305
 9.2 Attivazione di un alcol per le reazioni di sostituzione nucleofila: protonazione 306
 9.3 Attivazione di un gruppo OH nelle sostituzioni nucleofile a livello cellulare 308
L'IMPOSSIBILITÀ DI ESEGUIRE UNA REAZIONE S_N2 PROVOCA UN DISTURBO CLINICO GRAVE 310
 9.4 Reazioni di eliminazione degli alcoli: disidratazione 310
 9.5 Ossidazione di alcoli 313
CONTENUTO DI ALCOL NEL SANGUE 315
IL TRATTAMENTO DELL'ALCOLISMO CON ANTABUSE 315
AVVELENAMENTO DA METANOLO 316
 9.6 Nomenclatura degli eteri 316
 9.7 Reazioni di sostituzione nucleofila degli eteri 317
ANESTETICI 319
 9.8 Reazioni di sostituzione nucleofila degli epossidi 319
 9.9 La stabilità del carbocatione come criterio per prevedere la cancerogenicità di un ossido di arene 323
BENZO[*a*]PIRENE E IL CANCRO 325
GLI SPAZZACAMINI E IL CANCRO 326
 9.10 Le ammine non danno reazioni di sostituzione o di eliminazione 326
GLI ALCALOIDI 327
COMPOSTI GUIDA PER LO SVILUPPO DI FARMACI 328
 9.11 Tioli, solfuri e sali di solfonio 328
GAS MOSTARDA (IPRITE): UN ESEMPIO DI GAS BELLICO 329
AGENTI ALCHILANTI COME FARMACI CONTRO IL CANCRO 330
 9.12 Agenti metilanti utilizzati dai chimici rispetto a quelli biologici 330
UCCIDERE LE TERMITI 331
S-ADENOSILMETIONINA: UN ANTIDEPRESSIVO NATURALE 332
 9.13 Classificazione delle reazioni dei composti organici 332
 SOMMARIO 333 ■ SOMMARIO DELLE REAZIONI 333 ■ PROBLEMI 335

10 La determinazione delle strutture dei composti organici 339

- 10.1 Spettrometria di massa 340
 10.2 Lo spettro di massa • La frammentazione 341
 10.3 Il calcolo della formula molecolare 343
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 344
 10.4 Gli isotopi nella spettrometria di massa 345
 10.5 Determinazione della formula molecolare con la spettrometria ad alta risoluzione 346
 10.6 Frammentazioni caratteristiche 347
 10.7 Gascromatografia – Spettrometria di massa 348
LA SPETTROMETRIA DI MASSA IN MEDICINA LEGALE 348
 10.8 Spettroscopia e spettro elettromagnetico 348
 10.9 Spettroscopia infrarossa 350
 10.10 Bande caratteristiche di assorbimento nell'infrarosso 351
 10.11 L'intensità delle bande di assorbimento 351
 10.12 La posizione delle bande di assorbimento 352
 10.13 Fattori che modificano la posizione e la forma delle bande di assorbimento 352
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 354

- 10.14 L'assenza delle bande di assorbimento 357
 10.15 Interpretazione dello spettro infrarosso 358
 10.16 Spettroscopia ultravioletta e visibile 359
LA LUCE ULTRAVIOLETTA E LE CREME SOLARI 360
 10.17 L'effetto della coniugazione sulla λ_{\max} 361
 10.18 Lo spettro visibile e il colore 362
PERCHÉ I MIRTILLI SONO BLU E LE FRAGOLE ROSSE? 363
 10.19 L'impiego della spettroscopia UV/Vis 363
 10.20 Introduzione alla spettroscopia NMR 364
NIKOLA TESLA (1856-1943) 365
 10.21 L'effetto di schermo sulla frequenza del segnale dell'idrogeno 366
 10.22 Il numero di segnali negli spettri ^1H NMR 367
 10.23 Chemical shift 368
 10.24 La posizione relativa dei segnali ^1H NMR 369
 10.25 Chemical shift caratteristici 369
 10.26 L'integrazione dei segnali NMR 371
 10.27 La molteplicità dei segnali e la regola $N + 1$ 373
 10.28 Altri esempi di spettri ^1H NMR 376
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 378
 10.29 Spettroscopia ^{13}C NMR 379
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 382
LA PRODUZIONE DI IMMAGINI CON LA RISONANZA MAGNETICA 383
 SOMMARIO 384 ■ PROBLEMI 385

11 Reazioni degli acidi carbossilici e dei loro derivati 393

- 11.1 La nomenclatura degli acidi carbossilici e dei loro derivati 395
IL SONNIFERO DELLA NATURA 397
 11.2 La struttura degli acidi carbossilici e dei loro derivati 398
 11.3 Le proprietà fisiche dei composti carbonilici 399
 11.4 Le reazioni degli acidi carbossilici e dei loro derivati 399
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 401
 11.5 La reattività relativa degli acidi carbossilici e dei loro derivati 402
 11.6 Le reazioni dei cloruri acilici 403
 11.7 Le reazioni degli esteri 404
 11.8 Idrolisi e transesterificazione acido-catalizzate degli esteri 406
 11.9 Idrolisi degli esteri promossa dallo ione idrossido 409
ASPIRINA, FANS E INIBITORI DELLA COX-2 410
 11.10 Le reazioni degli acidi carbossilici 412
 11.11 Le reazioni delle ammidi 413
I DALMATA: NON SCHERZARE CON MADRE NATURA! 414
 11.12 Idrolisi e alcolisi acido-catalizzate delle ammidi 414
LA SCOPERTA DELLA PENICILLINA 416
PENICILLINA E RESISTENZA AI FARMACI 416
PENICILLINE IN USO CLINICO 417
UNA PENICILLINA SEMISINTETICA 417
 11.13 I nitrili 418
 11.14 Le anidridi degli acidi carbossilici 419
COSA CERCANO REALMENTE I CANI ANTIDROGA 421
 11.15 Attivazione degli acidi carbossilici in laboratorio 421
 11.16 Attivazione degli acidi carbossilici nelle cellule 422
IMPULSI NERVOSI, PARALISI E INSETTICIDI 425
 SOMMARIO 426 ■ SOMMARIO DELLE REAZIONI 426 ■ PROBLEMI 428

12 Reazioni delle aldeidi e dei chetoni • Altre reazioni dei derivati degli acidi carbossilici 431

- 12.1 La nomenclatura delle aldeidi e dei chetoni 432
IL BUTANDIONE: UN COMPOSTO SGRADIVOLE 433
- 12.2 Reattività relative dei composti carbonilici 434
- 12.3 Come reagiscono aldeidi e chetoni 435
- 12.4 Composti organometallici 435
- 12.5 Le reazioni dei composti carbonilici con i reattivi di Grignard 437
LA SINTESI DEI COMPOSTI ORGANICI 439
I FARMACI SEMISINTETICI 440
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 441
- 12.6 Le reazioni dei composti carbonilici con lo ione cianuro 441
- 12.7 Le reazioni dei composti carbonilici con lo ione idruro 442
- 12.8 Le reazioni delle aldeidi e dei chetoni con le ammine 445
IL CASO NELLO SVILUPPO DEI FARMACI 448
- 12.9 Le reazioni delle aldeidi e dei chetoni con gli alcoli 449
I CARBOIDRATI FORMANO EMIACETALI E ACETALI 451
- 12.10 Addizione nucleofila ad aldeidi e chetoni α,β -insaturi 451
- 12.11 Addizione nucleofila ai derivati degli acidi carbossilici α,β -insaturi 453
ISOMERIZZAZIONE CIS-TRANS CATALIZZATA DA ENZIMI 453
- 12.12 Reazioni di addizione coniugata nei sistemi biologici 454
CHEMIOTERAPIA ANTITUMORALE 454
- SOMMARIO 455 ■ SOMMARIO DELLE REAZIONI 455 ■ PROBLEMI 457

13 Reazioni del carbonio α dei composti carbonilici 461

- 13.1 Acidità degli idrogeni α 462
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 464
- 13.2 Tautomeria cheto-enolica 464
- 13.3 L'enolizzazione 465
- 13.4 L'alchilazione degli ioni enolato 467
LA SINTESI DELL'ASPIRINA 468
- 13.5 L'addizione aldolica forma β -idrossialdeidi e β -idrossichetoni 468
- 13.6 La disidratazione dei prodotti di addizione aldolica forma aldeidi e chetoni α,β -insaturi 470
- 13.7 La condensazione aldolica incrociata 471
IL TUMORE AL SENO E GLI INIBITORI DELLE AROMATASI 472
- 13.8 La condensazione di Claisen forma un β -chetoestere 472
- 13.9 La CO_2 può essere rimossa da un acido carbossilico contenente un gruppo carbonilico in posizione 3 475
- 13.10 Le reazioni al carbonio α nei sistemi biologici 476
- 13.11 Classificazione delle reazioni dei composti organici 480
- SOMMARIO 480 ■ SOMMARIO DELLE REAZIONI 481 ■ PROBLEMI 482

14 I radicali 485

- 14.1 La scarsa reattività degli alcani 485
GAS NATURALE E PETROLIO 486
CARBURANTI FOSSILI: UNA FONTE DI ENERGIA E DI PROBLEMI 486
- 14.2 Clorurazione e bromurazione degli alcani 487
PERCHÉ I RADICALI NON DOVREBBERO ESSERE DEFINITI RADICALI LIBERI 488
- 14.3 La stabilità dei radicali dipende dal numero di gruppi alchilici legati al carbonio con l'elettrone spaiato 488

- 14.4 La distribuzione dei prodotti dipende dalla stabilità dei radicali 489
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 490
- 14.5 Stereochimica delle reazioni di sostituzione radicalica 491
- 14.6 Formazione di perossidi esplosivi 492
- 14.7 Reazioni radicaliche nei sistemi biologici 493
IL CAFFÈ DECAFFEINATO E LA PAURA DEL CANCRO 494
CONSERVANTI ALIMENTARI 495
IL CIOCCOLATO È UN CIBO SANO? 495
- 14.8 I radicali e l'ozono stratosferico 496
SANGUE ARTIFICIALE 497
- SOMMARIO 497 ■ SOMMARIO DELLE REAZIONI 497 ■ PROBLEMI 498

15 Polimeri sintetici 499

- 15.1 Due classi principali di polimeri sintetici 500
- 15.2 Polimerizzazione a catena 501
TEFLON: UNA SCOPERTA CASUALE 504
SIMBOLI PER IL RICICLAGGIO DEI POLIMERI 505
- 15.3 Stereochimica della polimerizzazione • Catalizzatori Ziegler-Natta 510
- 15.4 Composti organici che conducono elettricità 511
- 15.5 Polimerizzazione dei dieni • Gomme naturali e sintetiche 512
- 15.6 Copolimeri 514
NANOPARTICELLE 514
- 15.7 Polimerizzazione a stadi 515
- 15.8 Classi di polimeri ottenuti per polimerizzazione a stadi 515
PREOCCUPAZIONI PER LA SALUTE: BISFENOLO A E FTALATI 519
PROGETTAZIONE DI UN POLIMERO 519
- 15.9 Riciclaggio dei polimeri 521
- 15.10 Polimeri biodegradabili 521
- SOMMARIO 522 ■ PROBLEMI 523

16 La chimica dei carboidrati 525

- 16.1 Classificazione dei carboidrati 526
- 16.2 I descrittori D e L 527
- 16.3 La configurazione degli aldosi 528
- 16.4 La configurazione dei chetosi 529
- 16.5 Le reazioni dei monosaccaridi in soluzioni basiche 530
DETERMINAZIONE DEI LIVELLI DI GLUCOSIO IN CAMPIONI DI SANGUE DI SOGGETTI DIABETICI 531
- 16.6 I monosaccaridi formano emiacetali ciclici 532
LA VITAMINA C 534
- 16.7 Il glucosio è l'aldoso più stabile 535
- 16.8 Formazione dei glicosidi 536
- 16.9 I disaccaridi 538
INTOLLERANZA AL LATTOSIO 539
- 16.10 I polisaccaridi 540
I DENTISTI HANNO RAGIONE 541
EPARINA - UN ANTICOGAULANTE NATURALE 541
PREVENZIONE CONTRO LE PULCI 543
- 16.11 I carboidrati della membrana cellulare 543
- 16.12 Dolcificanti sintetici 544
DOSE GIORNALIERA CONSIGLIATA 546
- SOMMARIO 546 ■ SOMMARIO DELLE REAZIONI 547 ■ PROBLEMI 547

17 La chimica di amminoacidi, peptidi e proteine 549

- 17.1 La nomenclatura degli amminoacidi 550
PROTEINE E ALIMENTAZIONE 553
- 17.2 La configurazione degli amminoacidi 554
AMMINOACIDI E PATOLOGIE 554
- 17.3 Le proprietà acido-base degli amminoacidi 555
- 17.4 Il punto isoelettrico 556
- 17.5 Metodi di separazione degli amminoacidi 557
I DEIONIZZATORI DELL'ACQUA: ESEMPI DI SCAMBIO IONICO 560
- 17.6 La sintesi degli amminoacidi 561
- 17.7 La risoluzione di miscele racemiche di amminoacidi 562
- 17.8 Legami peptidici e ponti disolfuro 563
LO SBALLO DEL CORRIDORE 564
IL DIABETE 566
CAPELLI: LISCI O RICCI? 566
- 17.9 Introduzione alla struttura delle proteine 567
STRUTTURA PRIMARIA E RELAZIONE TASSONOMICA 567
- 17.10 Come determinare la struttura primaria di un polipeptide o di una proteina 567
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 569
- 17.11 La struttura secondaria 572
- 17.12 La struttura terziaria 574
PATOLOGIE CAUSATE DA PROTEINE RIPIEGATE NON CORRETTAMENTE (PROTEIN MISFOLDING) 575
- 17.13 La struttura quaternaria 576
- 17.14 Denaturazione delle proteine 577
- SOMMARIO 577 ■ PROBLEMI 578

18 La catalisi enzimatica delle reazioni chimiche • La chimica delle vitamine



- 18.1 Reazioni catalizzate dagli enzimi 1
- 18.2 Una reazione catalizzata da enzimi che coinvolge due reazioni S_N2 consecutive 4
COME AGISCE IL TAMIFLU 5
- 18.3 Una reazione catalizzata da enzimi analoga all'idrolisi acida di ammidi ed esteri 8
- 18.4 Una reazione catalizzata da enzimi analoga al riarrangiamento enediolico catalizzato da basi 10
- 18.5 Una reazione catalizzata da enzimi analoga all'addizione retro-aldolica 12
- 18.6 Vitamine e coenzimi 13
VITAMINA B₁ 15
- 18.7 Niacina: la vitamina necessaria in molte reazioni di ossido-riduzione 15
CARENZA DI NIACINA 16
- 18.8 Riboflavina: un'altra vitamina usata nelle reazioni redox 20
- 18.9 Vitamina B₁: la vitamina necessaria per il trasferimento di gruppi acilici 23
LA "SBORNIA" E LA VITAMINA B₁ 26
- 18.10 Vitamina H: la vitamina necessaria per carbossilare un carbonio α 28
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 30
- 18.11 Vitamina B₆: la vitamina necessaria per le trasformazioni degli amminoacidi 30
I DANNI DOPO UN ATTACCO CARDIACO 34
- 18.12 Vitamina B₁₂: la vitamina necessaria per alcune isomerizzazioni 35
- 18.13 Acido folico: la vitamina necessaria per il trasferimento di un carbonio 37
I PRIMI ANTIBIOTICI 38
INIBITORI COMPETITIVI 41
FARMACI ANTITUMORALI ED EFFETTI COLLATERALI 41

18.14 Vitamina K: la vitamina necessaria per la carbossilazione del glutammato 41

ANTICOAGULANTI 42

TROPPI BROCCOLI 43

SOMMARIO 43 ■ **PROBLEMI** 44

19 La chimica delle vie metaboliche 581

DIFFERENZE NEL METABOLISMO 582

19.1 L'ATP è impiegato per le reazioni di trasferimento del gruppo fosfato 582

PERCHÉ LA NATURA HA SCELTO I FOSFATI? 583

19.2 Il carattere ad "alta energia" dei legami fosfoanidridici 583

19.3 I quattro stadi del catabolismo 584

19.4 Il catabolismo dei grassi 585

19.5 Il catabolismo dei carboidrati 588

STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 592

19.6 Il destino del piruvato 592

19.7 Il catabolismo delle proteine 593

FENILCHETONURIA (PKU): UN ERRORE CONGENITO DEL METABOLISMO 595

19.8 Il ciclo dell'acido citrico 595

19.9 Fosforilazione ossidativa 598

METABOLISMO BASALE 599

19.10 Anabolismo 599

19.11 La gluconeogenesi 600

19.12 Il controllo delle vie metaboliche 601

19.13 La biosintesi degli amminoacidi 602

SOMMARIO 603 ■ **PROBLEMI** 604

20 La chimica dei lipidi 606

20.1 Gli acidi grassi sono acidi carbossilici a lunga catena 607

GLI ACIDI OMEGA-3 E OMEGA-6 608

LE CERE SONO ESTERI CON ELEVATO PESO MOLECOLARE 608

20.2 Grassi e oli sono trigliceridi 609

BALENE ED ECOLOCALIZZAZIONE 610

20.3 Saponi e detergenti 610

20.4 Fosfogliceridi e sfingolipidi 612

IL VELENO DEI SERPENTI 613

LA SCLEROSI MULTIPLA E LA GUAINA MIELINICA 614

20.5 Le prostaglandine regolano alcune risposte fisiologiche 614

20.6 I terpeni contengono un numero di atomi di carbonio multiplo di cinque 614

20.7 La biosintesi dei terpeni 616

STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 617

20.8 La biosintesi del colesterolo 618

20.9 Steroidi sintetici 619

SOMMARIO 620 ■ **PROBLEMI** 620

21 La chimica degli acidi nucleici 622

21.1 Nucleosidi e nucleotidi 622

LA STRUTTURA DEL DNA: WATSON, CRICK, FRANKLIN E WILKINS 625

21.2 Gli acidi nucleici sono composti da subunità nucleotidiche 625

21.3 La struttura secondaria del DNA – La doppia elica 626

21.4 Perché il DNA non ha il gruppo 2'-OH 628

21.5	La biosintesi del DNA: la replicazione	629
21.6	DNA ed ereditarietà	630
	PRODOTTI NATURALI CHE INTERFERISCONO CON IL DNA	630
21.7	La biosintesi dell'RNA: la trascrizione	631
21.8	Gli RNA impiegati per la biosintesi delle proteine	632
21.9	La biosintesi delle proteine: la traduzione	634
	L'ANEMIA FALCIFORME	636
	ANTIBIOTICI CHE INIBISCONO LA TRADUZIONE	636
21.10	Perché il DNA contiene timina anziché uracile	637
	GLI ANTIBIOTICI AGISCONO CON UN MECCANISMO COMUNE	638
21.11	Farmaci antivirali	638
	INFLUENZA PANDEMICA	639
21.12	Determinazione della sequenza di basi nel DNA	639
21.13	Ingegneria genetica	641
	RESISTENZA AGLI ERBICIDI	641
	USO DELL'INGEGNERIA GENETICA PER LA CURA DEL VIRUS EBOLA	642
	SOMMARIO	642 ■ PROBLEMI 643

Appendice I Proprietà fisiche dei composti organici

Appendice II Tabelle di spettroscopia



Risposte ai problemi selezionati A-1

Glossario G-1

Indice analitico I-1

Prefazione

Nel processo che ha portato a decidere cosa è “essenziale” nella chimica organica, mi sono chiesta: “Cosa deve sapere uno studente che non intende diventare un chimico organico?”.

Rispondendo a questa domanda ho scritto e organizzato il libro con i seguenti obiettivi in mente:

- Gli studenti dovrebbero capire come e perché i composti organici reagiscono.
- Gli studenti dovrebbero capire che le reazioni che imparano nella prima parte del corso sono le stesse che avvengono nei sistemi biologici (e quindi nelle cellule).
- Gli studenti dovrebbero sperimentare la sfida (e il divertimento) di mettere a punto semplici sintesi (questo è anche un buon sistema per verificare la comprensione delle reattività dei diversi gruppi).
- Gli studenti dovrebbero capire come la chimica organica è parte integrante della biologia, della medicina e della loro vita quotidiana.
- Per ottenere questi risultati, gli studenti devono esercitarsi il più possibile con i problemi.

Il principio guida nello scrivere questo libro è stato quello di ottenere un testo che permettesse agli studenti di vedere la chimica organica come una scienza eccitante e di comprenderne la sua effettiva importanza. Non si deve pensare che studiare la chimica organica significhi semplicemente memorizzare molecole e reazioni. Per questo motivo, il libro sottolinea i concetti unificanti ed enfatizza i principi che possono essere applicati di continuo. Vorrei che gli studenti imparassero ad applicare ciò che hanno appreso per la risoluzione dei nuovi problemi piuttosto che memorizzare un gran numero di nozioni.

La mia speranza è che gli studenti, procedendo nei loro studi, comprendano che la chimica organica è una materia che si sviluppa in modo consequenziale: quello che si studia all’inizio permette di comprendere e predire gli argomenti successivi. Vorrei che gli studenti capissero come la chimica è complementare alla biologia così come alla loro vita quotidiana. Per questo nel testo sono stati inseriti circa 140 riquadri di approfondimento, nei quali viene evidenziata l’importanza della chimica organica in medicina (l’eliminazione delle suture, colesterolo e problemi cardiaci, sangue artificiale, ecc.), nell’agricoltura (erbicidi resistenti, piogge acide, pesticidi: naturali e sintetici, ecc.), nella nutrizione (grassi trans, velocità metabolica basale, acidi grassi omega, ecc.), e nella nostra vita sulla terra (i combustibili fossili, polimeri biodegradabili, valutazione della tossicità, ecc.).

Il capitolo di spettroscopia (Capitolo 10) è modulare e può essere affrontato in qualsiasi momento del corso – all’inizio, alla fine, da qualche parte nel mezzo – oppure ignorato completamente. Quando ho scritto quel capitolo, non volevo che gli studenti si sentissero sopraffatti da un argomento che probabilmente non affronteranno più nella loro carriera, era invece mia intenzione che si stupissero nell’essere abili a interpretare spettri relativamente semplici.

PROBLEMI, PROBLEMI RISOLTI E STRATEGIE PER RISOLVERE I PROBLEMI

Il libro contiene molti problemi, perché gli studenti imparano la chimica attraverso la pratica. I problemi all’interno di ogni capitolo sono pensati per una prima esercitazione; uno o più di essi si trovano alla fine di ogni sezione. Questi problemi permettono allo studente di mettere alla prova se stesso sul materiale appena studiato prima di passa-

re alla sezione successiva. Le soluzioni ai problemi selezionati sono state scritte con l'intenzione di far comprendere meglio le tecniche di risoluzione. Molti capitoli contengono anche parti specifiche chiamate “**Strategia per la risoluzione dei problemi**”, che suggeriscono agli studenti l'approccio migliore verso certi tipi di problemi. Dopo queste parti è presente almeno un esercizio per dare l'opportunità di utilizzare subito le strategie discusse. Sono presenti, alla fine del libro, brevi risposte ai problemi marcati con un diamante.

I **problemi di fine capitolo** variano in difficoltà. I problemi iniziali integrano il materiale dell'intero capitolo. Questi problemi sono di varia natura e richiedono agli studenti di pensare a tutto il materiale presente nel capitolo, più che al materiale di una singola sezione. Proseguendo con lo studio i problemi variano, spesso rinforzando concetti spiegati nei capitoli precedenti. L'effetto finale dovrebbe essere una crescita progressiva sia nell'abilità sia nella padronanza delle tecniche per la risoluzione dei problemi (ho scelto di non evidenziare quali sono i problemi particolarmente impegnativi, in modo da non intimorire gli studenti prima che provino a risolverli).

NOTE A MARGINE E RIQUADRI DI APPROFONDIMENTO

Le note a margine e i riferimenti biografici sono inframmezzati lungo tutto il testo. Le note a margine richiamano i principi importanti e sottolineano punti chiave per facilitare un ripasso. I riferimenti biografici danno agli studenti ulteriori elementi sulla storia della chimica e su coloro che vi hanno contribuito.

Con la convinzione che imparare dovrebbe essere anche divertente, sono stati inseriti dei riquadri di approfondimento, strategicamente posizionati, che illustrano aspetti legati non solo ad applicazioni mediche o biologiche, ma anche a semplici curiosità.

SOMMARI E FUMETTI PER AIUTARE LO STUDENTE

Ogni capitolo termina con un “Sommario” per aiutare gli studenti a ricapitolare i punti chiave del capitolo. I capitoli che trattano le reazioni hanno anche un “Sommario delle reazioni”. Le illustrazioni con annotazioni (fumetti) sono sparse per il libro per aiutare gli studenti a focalizzare sui punti che si stanno discutendo.

GRAFICA RICCA DI STRUTTURE TRIDIMENSIONALI GENERATE AL COMPUTER

Nel testo sono presenti strutture tridimensionali di molecole e composti, allo scopo di fornire agli studenti un'idea della tridimensionalità delle molecole organiche. Il colore è usato per organizzare l'informazione, non solo per mostrarla: sono stata attenta a usare colori coerenti (per esempio le frecce dei meccanismi sono rosse). Non c'è bisogno per lo studente però di memorizzare la tavolozza di colori.

NOVITÀ DELL'ATTUALE EDIZIONE

Una delle novità di questa edizione è la sezione “**Classificazione delle reazioni dei composti organici**”, che permette agli studenti di capire quali argomenti sono stati trattati e quali invece devono essere ancora spiegati, incoraggiandoli a tenere a mente il motivo principale di tutte le reazioni in chimica organica: *gli elettrofili reagiscono con i nucleofili*.

Sono introdotti anche degli utili “**Tutorial**” alla fine di alcuni capitoli, che permettono agli studenti ulteriori esercizi ed esempi al fine di padroneggiare alcuni argomenti fondamentali: le reazioni acido-base, disegnare le frecce curve e scrivere le strutture di risonanza.

Il libro contiene **due nuovi capitoli**: “I radicali” e “Polimeri sintetici”, mentre parte del materiale presente nel capitolo della precedente edizione “La chimica organica dei farmaci: scoperta e progettazione” è stato trasferito in molti riquadri di approfondimento, per consentire agli studenti la possibilità di conoscere questo argomento anche se

frequentano corsi che non prevedono lo studio di quel capitolo. In modo analogo alcune informazioni che riguardano gli organismi sono state integrate nei primi capitoli. Per esempio, le interazioni non covalenti nei sistemi biologici sono state aggiunte al Capitolo 3, la discussione sui catalizzatori nel Capitolo 5 adesso include una parte sulla catalisi enzimatica, e la formazione degli acetali da parte del glucosio viene introdotta nel Capitolo 12.

I sei capitoli conclusivi (16-21), che trattano principalmente della chimica negli esseri viventi, sono stati riscritti per enfatizzare le connessioni tra le reazioni chimiche che vengono condotte in laboratorio e quelle che avvengono nelle cellule. Ogni reazione chimica che avviene nelle cellule è espressamente comparata a una reazione organica familiare per lo studente. Il Capitolo 18 è disponibile online, unitamente alle appendici, che consistono in tavole spettroscopiche e nelle tabelle delle proprietà fisiche dei composti organici (Segui anche le istruzioni online <http://www.edises.it/default/risorse-didattiche-riservate>).

MATERIALE DI SUPPORTO PER I DOCENTI

I docenti che utilizzano il testo a scopo didattico possono scaricare dal sito www.edises.it, previa registrazione all'area docenti, le immagini del libro in formato Power Point.

PER LO STUDENTE

Benvenuto nella chimica organica! Stai per intraprendere un viaggio eccitante. Questo libro è stato scritto con in mente gli studenti come te, quelli che incontrano la chimica organica per la prima volta. Lo scopo principale di questo libro è rendere il tuo viaggio stimolante e divertente, aiutandoti a capire i principi della chimica organica per poterli applicare nei tuoi studi.

Dovresti cominciare familiarizzando con il libro. Il materiale presente alla fine del testo contiene informazioni che potrebbero esserti spesso utili durante lo studio. I paragrafi “Sommario” e “Sommario delle reazioni” alla fine dei capitoli forniscono una buona lista di ciò che dovresti sapere una volta giunto a quel punto. Il Glossario alla fine del libro può esserti di grande aiuto nello studio. I modelli molecolari e le mappe di potenziale elettrostatico che troverai nel testo sono forniti con l'intento di darti un'idea della forma tridimensionale delle molecole e di come la carica è distribuita. Pensa alle note di margine come un'opportunità dell'autore di fornire promemoria ed enfatizzare punti particolarmente importanti. Assicurati di leggerli.

Lavora su tutti i problemi presenti nei capitoli. Questi ti permettono di valutare se ti sei impadronito di alcuni concetti prima di affrontare i successivi, e alcuni di essi sono risolti per te nel testo. Le domande marcate con un diamante hanno brevi risposte fornite alla fine del libro. Guarda con attenzione anche le “Strategie per la risoluzione dei problemi” presenti nel testo; esse forniscono suggerimenti pratici sul miglior modo per affrontare tipologie ricorrenti di problemi.

Cerca inoltre di svolgere tutti i problemi che trovi *alla fine del capitolo*. Più problemi svolgi, più avrai confidenza con l'argomento che stai studiando e più sarai preparato per il materiale nei capitoli successivi.

L'avvertimento più importante da ricordare (e da seguire) nella chimica organica è **NON RIMANERE INDIETRO!** La chimica organica è costituita da molti semplici passi, ognuno molto facile da capire. Ma lo studio può risultare pesante se non si sta al passo.

Prima che molte delle sue teorie e meccanismi fossero razionalizzati, la chimica organica era una disciplina che poteva essere padroneggiata solo attraverso la memorizzazione. Fortunatamente, questo non è più vero. Troverai molti principi che possono essere usati in una situazione utilizzabili per predire ciò che potrebbe accadere in altre situazioni. Così, mentre leggi il libro e studi i tuoi appunti, prova sempre a capire *perché* si osserva un certo comportamento chimico. Se le ragioni che sono alla base della reattività vengono comprese, molte reazioni possono essere predette. L'approccio con la convinzione che si devono memorizzare centinaia di reazioni non correlate è sbagliato. C'è troppo da memorizzare! Alla base dell'apprendimento della materia ci sono soprattutto comprensione e ragionamento. Alcune regole fondamentali dovranno essere memorizzate, e sarà necessario memorizzare i nomi comuni di un certo numero di composti organici. Ma quest'ultima cosa non dovrebbe essere un problema; dopo tutto i tuoi amici hanno nomi che sei stato in grado di imparare e memorizzare.

Coloro che studiano la chimica organica per accedere a scuole o corsi professionali a volte si chiedono perché viene dato tanto rilievo a questa materia. L'importanza della chimica organica non è solo nei contenuti. La padronanza della chimica organica richiede una comprensione profonda di alcuni principi fondamentali e l'abilità di usare tali principi per analizzare, classificare e fare previsioni. Molte professioni richiedono un approccio simile.

Buona fortuna nel tuo studio. Spero che ti diverta nello studiare la chimica organica e possa imparare ad apprezzare la logica di questa disciplina. Se hai qualche commento sul libro o qualche suggerimento su come possa essere migliorato, sarei molto felice di riceverli. Ricorda, i commenti positivi sono i più soddisfacenti, ma quelli negativi sono i più utili.

Paula Yurkanis Bruice
pybruce@chem.ucsb.edu



Abilità essenziali in Chimica organica

Le novità e le revisioni in questa edizione sono finalizzate allo sviluppo, nello studente, delle abilità di risoluzione dei problemi e di ragionare in modo analitico. L'Autrice organizza il libro sulle similitudini tra i meccanismi, ricordando che la ragione per cui avvengono tutte le reazioni organiche è: gli elettrofili reagiscono con i nucleofili.

I nuovi Tutorial seguono alcuni capitoli selezionati, permettendo agli studenti una comprensione profonda degli argomenti fondamentali. I tutorial trattano la chimica delle reazioni acido-base, come si disegnano le frecce curve per rappresentare lo spostamento degli elettroni e come disegnare strutture di risonanza.

ACIDI E BASI

Questo tutorial è concepito per far acquisire esperienza pratica nella risoluzione di problemi basati su alcuni concetti descritti nel Capitolo 2. La maggior parte dei concetti sono presentati qui senza spiegazione, in quanto la spiegazione è stata fornita nel Capitolo 2.

Un acido e la sua base coniugata

Un acido è una specie che può perdere un protone (definizione di Brønsted-Lowry). Quando un acido perde un protone (H^+), forma una base coniugata. Quando il protone si dissocia dall'acido, la base coniugata trattiene la coppia elettronica che legava il protone all'acido.



Spesso, le coppie elettroniche e gli elettroni di legame non sono mostrati.



Notare che un acido neutro forma una base coniugata carica negativamente, mentre un acido carico positivamente forma una base coniugata neutra. (In ogni caso, la carica diminuisce di una unità perché l'acido perde H^+).

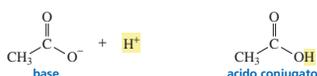
PROBLEMA 1 Scrivere la base coniugata dei seguenti acidi:
a. CH_3OH b. CH_3NH_3^+ c. CH_3NH_2 d. H_3O^+ e. H_2O

Una base e il suo acido coniugato

Una base è una specie che può acquistare un protone (definizione di Brønsted-Lowry). Quando una base acquista un protone (H^+), essa forma un acido coniugato. Per poter acquistare un protone, una base deve possedere una coppia elettronica solitaria che viene usata per formare un nuovo legame con il protone.



Spesso, le coppie elettroniche e gli elettroni di legame non sono indicati.



TUTORIAL

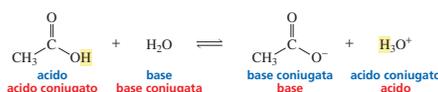
Notare che una base carica negativamente forma un acido coniugato neutro, mentre una base neutra forma un acido coniugato carico positivamente. (In ogni caso la carica aumenta di una unità perché il composto *acquista* un H^+).

PROBLEMA 2 Scrivere l'acido coniugato di ciascuna delle seguenti basi:

- a. H_2O b. HO^- c. CH_3OH d. NH_3 e. Cl^-

Reazioni acido-base

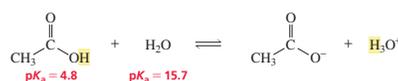
Un acido non può perdere un protone a meno che non sia presente una base che possa accettare il protone. Perciò un acido reagisce sempre con una base. La reazione di un acido con una base è chiamata reazione acido-base o reazione di trasferimento protonico. Le reazioni acido-base sono reazioni reversibili.



Notare che un acido reagisce con una base nella reazione che procede verso destra (scritte in blu) e un acido reagisce con una base nella direzione inversa (scritte in rosso).

I prodotti di una reazione acido-base

Sia CH_3COOH che H_2O nella reazione precedente hanno protoni che possono essere ceduti (ovvero entrambi possono agire da acidi) e entrambi hanno coppie elettroniche solitarie che possono formare un legame con un protone (ovvero possono agire da basi). Come facciamo a sapere quale reagente perderà un protone e quale lo acquisterà? Possiamo stabilirlo confrontando i valori di pK_a dei due reagenti, questi valori sono 4.8 per CH_3COOH e 15.7 per H_2O . L'acido più forte (quello con il pK_a più basso) sarà quello che agisce da acido (perderà un protone). L'altro reagente agirà da base (acquisterà un protone).

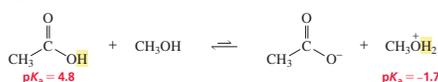


PROBLEMA 3 Scrivere i prodotti delle seguenti reazioni acido-base:

- a. $\text{CH}_3\text{NH}_3^+ + \text{H}_2\text{O}$ c. $\text{CH}_3\text{NH}_3^+ + \text{HO}^-$
b. $\text{HBr} + \text{CH}_3\text{OH}$ d. $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$

Posizione dell'equilibrio

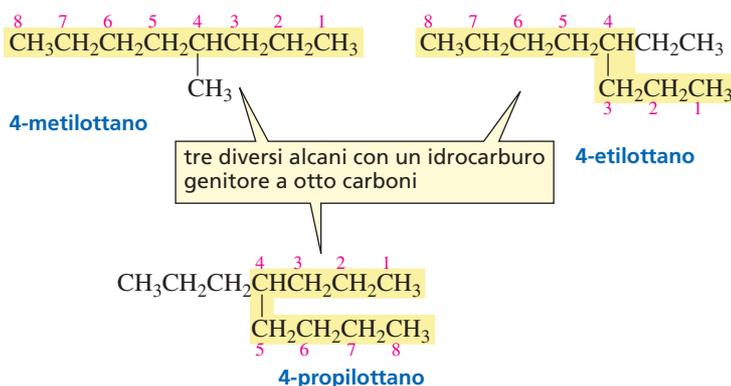
Il fatto che una reazione acido-base favorisca la formazione dei prodotti o quella dei reagenti può essere stabilito confrontando il valore di pK_a dell'acido che perde un protone in una direzione con il pK_a dell'acido che perde un protone nella reazione inversa. L'equilibrio favorirà la reazione dell'acido più forte per formare l'acido più debole. La reazione seguente favorisce la formazione dei reagenti perché CH_3OH_2^+ è un acido più forte di CH_3COOH .



3.2 NOMENCLATURA DEGLI ALCANI

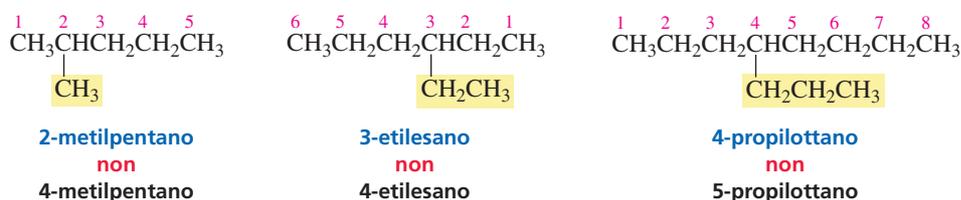
Il nome sistematico di un alcano si ottiene applicando le seguenti regole:

1. Determinare il numero di atomi di carbonio della catena di atomi di carbonio più lunga. Questa catena viene detta **idrocarburo genitore**. Il nome che indica il numero di carboni nell'idrocarburo genitore sarà anche quello dell'alcano in esame. Ad esempio, un idrocarburo genitore di otto atomi di carbonio si chiamerà *ottano*. La catena più lunga di atomi di carbonio non è sempre scritta in modo lineare; talvolta, si deve deviare per individuarla.



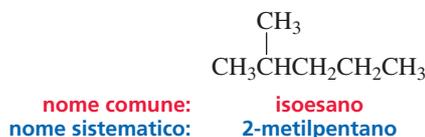
2. Il nome di un sostituente alchilico attaccato all'idrocarburo genitore viene citato prima del nome dell'idrocarburo, insieme a un numero che indica l'atomo di carbonio a cui è attaccato. La catena viene numerata in modo da assegnare al sostituente il numero più piccolo possibile. Il nome del sostituente e il nome dell'idrocarburo genitore sono uniti a formare una sola parola, fra il numero e il nome del sostituente viene posto un trattino.

Numerare la catena così che il sostituente ottiene il numero più basso possibile.

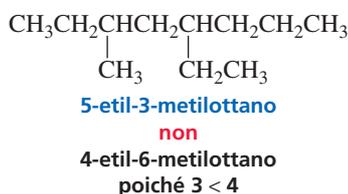


Come si può notare, solo i nomi sistematici hanno la numerazione; i nomi comuni non sono *mai* numerati.

I numeri sono usati solo per i nomi sistematici, mai per i nomi comuni.

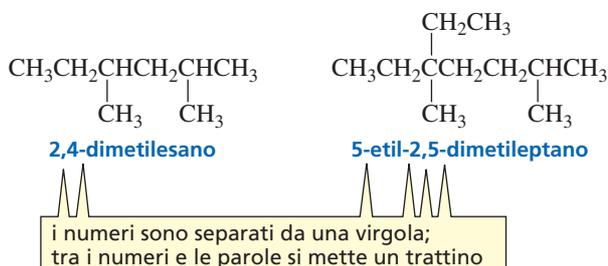


3. Se all'idrocarburo genitore è legato più di un sostituente, la catena viene numerata a partire dall'estremità più vicina al primo sostituente (cioè il sostituente con il numero più basso). I sostituenti sono elencati in ordine alfabetico (e non numerico), ciascuno con il proprio numero. Nell'esempio seguente, il nome corretto (5-etil-3-metilottano) possiede il 3 come numero più piccolo, mentre il nome errato (4-etil-6-metilottano) possiede un 4 come numero più piccolo:

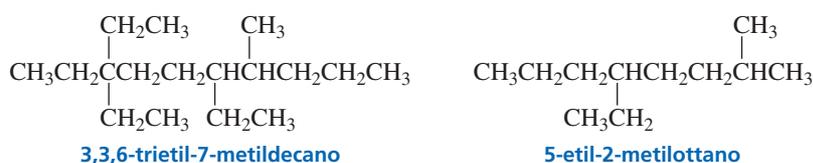


I sostituenti sono elencati in ordine alfabetico.

Se vi sono due o più sostituenti uguali, si usano i prefissi “di”, “tri”, “tetra” per indicare il numero dei sostituenti uguali nel composto genitore. I numeri indicanti la posizione dei sostituenti identici sono raggruppati insieme separati da una virgola. Nello stabilire l’ordine alfabetico dei sostituenti, i prefissi “di”, “tri”, “tetra”, “sec” e “terz” vanno ignorati, mentre devono essere considerati i prefissi iso e ciclo.

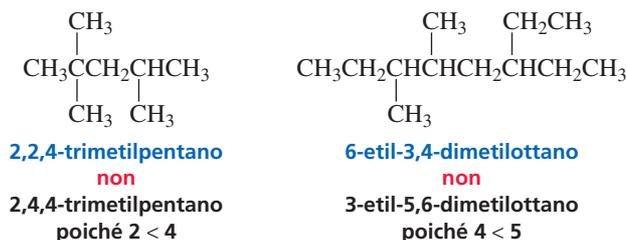


Un numero e una parola sono separati da un trattino; i numeri sono separati da una virgola.

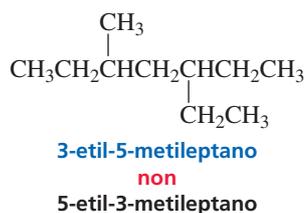


“di”, “tri”, “tetra”, “sec” e “terz” vengono ignorati nell’alfabetazione.

4. Quando la numerazione dei sostituenti a partire da entrambe le estremità porta allo stesso numero (il più piccolo) l’estremità da cui iniziare la numerazione è quella che assegna il numero più piccolo a uno dei rimanenti sostituenti.



5. Se iniziando la numerazione da entrambe le estremità si ottengono gli stessi numeri, il numero più piccolo viene assegnato al gruppo che precede in ordine alfabetico.



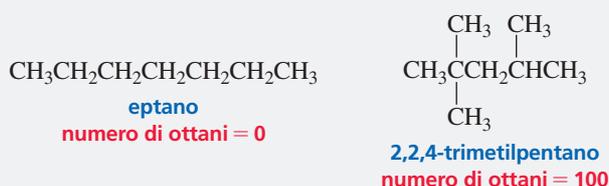
Il primo gruppo citato prende il numero più basso solo se si ottiene la stessa serie di numeri in entrambe le direzioni.

Queste regole ci consentono di assegnare il nome a migliaia di alcani, e si possono imparare anche regole aggiuntive necessarie per assegnare il nome a molti altri tipi di composti. Tuttavia è importante imparare anche i nomi comuni perché sono così radicati nel vocabolario dei chimici da essere ampiamente utilizzati in conversazioni scientifiche e spesso anche nella letteratura.

Come è determinato il numero di ottani della benzina?

I motori a benzina utilizzati nella maggior parte delle automobili funzionano attraverso una serie di esplosioni cronometricamente controllate. Nei cilindri del motore, il carburante viene miscelato con aria, compresso, e poi acceso da una scintilla. Quando il combustibile utilizzato inizia la combustione prima della scintilla della candela a causa del calore di compressione, si verifica un “battito in testa” nel motore.

Più la qualità del combustibile migliora meno è probabile che il motore batta in testa. La qualità di un combustibile è indicata dal suo numero di ottani. Gli idrocarburi a catena lineare hanno un basso numero di ottani e rendono i combustibili poveri. L'eptano, per esempio, con un numero di ottani assegnato arbitrariamente pari a 0, fa sì che i motori battano in testa. Gli alcani a catena ramificata hanno più atomi di idrogeno legati a carboni primari. Questi sono i legami che richiedono più energia per rompersi e, quindi, rendono la combustione più difficile da avviare, riducendo così il battito. Ad esempio, 2,2,4-trimetileptano non causa alcun battito e gli è stato arbitrariamente assegnato un numero di ottani pari a 100.



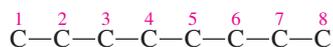
Il numero di ottani di una benzina è determinato confrontando la sua capacità antidetonante con la capacità antidetonante di miscele di eptano e 2,2,4-trimetilpentano. Il numero di ottani dato alla benzina corrisponde alla percentuale di 2,2,4-trimetilpentano nella miscela corrispondente. Così, una benzina con numero di ottani di 91 ha la stessa proprietà antidetonante di una miscela di 91% 2,2,4-trimetilpentano e il 9% eptano. Il termine *numero di ottani* è originato dal fatto che 2,2,4-trimetilpentano contiene otto atomi di carbonio. Poiché vengono utilizzati metodi un po' diversi per determinare il numero di ottani, la benzina in Canada e negli Stati Uniti avrà un numero di ottani che è 4 a 5 punti in meno rispetto allo stesso benzina in Europa e in Australia.

PROBLEMA 8♦ Risolto

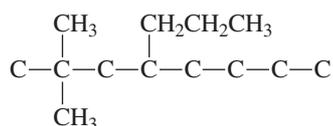
Scrivere la struttura di ciascuno dei seguenti composti:

- | | |
|--|---|
| <p>a. 2,2-dimetil-4-propilottano.</p> <p>b. 2,3-dimetilestano.</p> | <p>c. 2,4,5-trimetileptano.</p> <p>d. 3,6-dietil-3,6-dimetilnonano.</p> |
|--|---|

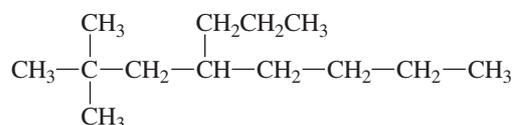
Soluzione al Problema 8a Il nome dell'idrocarburo genitore è *ottano*, cioè la catena continua più lunga ha otto atomi di carbonio. Disegnare la catena genitore e numerarla.



Mettere i sostituenti (due gruppi metilici e un gruppo propile) sui carboni appropriati.



Aggiungere l'appropriato numero di idrogeni in modo che ciascun carbonio sia legato a quattro atomi.



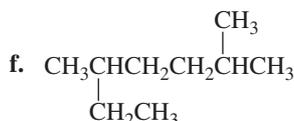
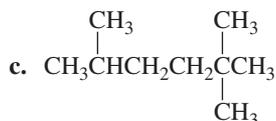
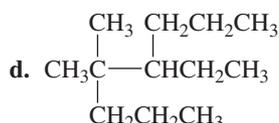
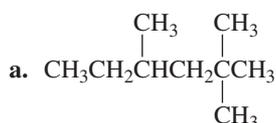
PROBLEMA 9 Risolto

- Disegnare i 18 isomeri dell'ottano con formula molecolare C_8H_{18} .
- Dare a ogni isomero il suo nome sistematico.
- Quanti isomeri hanno nomi comuni?
- Quali isomeri contengono un gruppo isopropile?
- Quali isomeri contengono un gruppo *sec*-butile?
- Quali isomeri contengono un gruppo *terz*-butile?

Soluzione al Problema 9a Iniziare con l'isomero costituito da una catena lineare di otto atomi di carbonio. Scrivere quindi un isomero costituito da una catena di sette atomi di carbonio più un gruppo metile. Successivamente scrivere l'isomero con una catena lineare di sei atomi di carbonio più due gruppi metilici o un gruppo etile. Scrivere quindi gli isomeri con una catena lineare di cinque atomi carbonio più 3 gruppi metilici o un gruppo metilico e un gruppo etilico. Infine, scrivere una catena lineare di quattro atomi di carbonio con quattro gruppi metilici. (In questo modo, dalla vostra risposta sarete in grado di capire se avete scritto strutture identiche poiché se due strutture risultano avere lo stesso nome sistematico, si tratta dello stesso composto).

PROBLEMA 10♦

Assegnare il nome sistematico a ognuno dei seguenti composti:

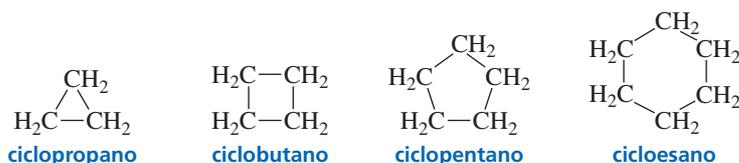
**PROBLEMA 11♦**

Disegnare la struttura e dare il nome sistematico di un composto con formula molecolare C_5H_{12} che ha:

- solo idrogeni primari e secondari.
- solo idrogeni primari.
- un idrogeno terziario.
- due idrogeni secondari.

3.3 NOMENCLATURA DEI CICLOALCANI • STRUTTURE A SEGMENTI

I **cicloalcani** sono alcani in cui gli atomi di carbonio sono legati tra loro formando un anello. A causa dell'anello, un cicloalcano possiede due atomi di idrogeno in meno rispetto a un alcano non ciclico avente lo stesso numero di atomi di carbonio. Ciò implica che la formula molecolare generale di un cicloalcano è C_nH_{2n} . Il nome dei cicloalcani si ottiene aggiungendo il prefisso "ciclo" al nome dell'alcano a catena aperta avente lo stesso numero di carboni dell'anello.

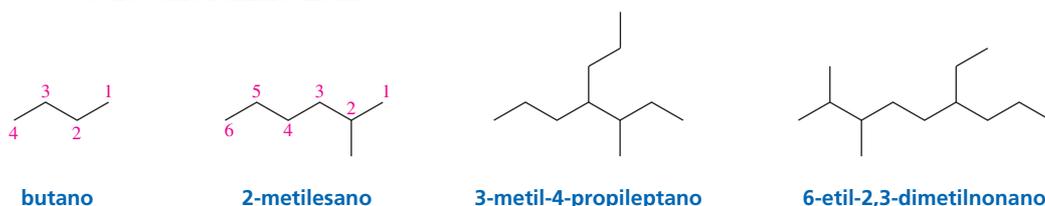


I cicloalcani sono quasi sempre rappresentati disegnando lo **scheletro degli atomi** di carbonio omettendo di indicare gli atomi. In una tale struttura, i legami carbonio-carbonio sono rappresentati solo da segmenti e non sono riportati né i carboni né gli idrogeni a essi legati. Ogni vertice di una struttura a segmenti rappresenta un carbonio. È sottinteso

che ciascun carbonio è legato a un numero di idrogeni tale da raggiungere il numero di quattro legami per ogni carbonio.



Anche le molecole acicliche (non cicliche) possono essere rappresentate attraverso strutture a segmenti. Nella struttura a segmenti di una molecola aciclica, le catene degli atomi di carbonio sono rappresentate da linee a zig-zag. Come già detto, ogni vertice rappresenta un carbonio così come rappresenta un carbonio ogni estremità della catena e delle varie ramificazioni.



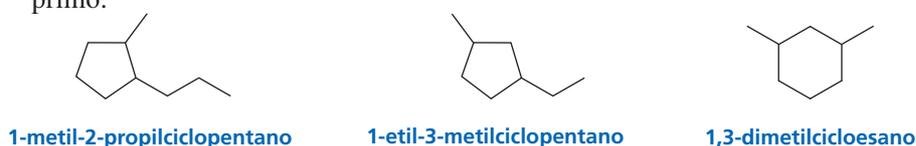
Le regole di nomenclatura dei cicloalcani sono simili a quelle applicate per denominare gli alcani aciclici:

1. Nel caso di un cicloalcano con attaccato un sostituito, l'anello viene considerato l'idrocarburo genitore. *Non è necessario numerare la posizione di un singolo sostituito attaccato all'anello.*

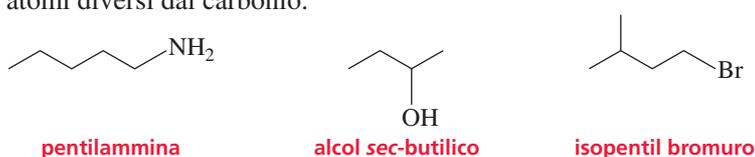
Se nell'anello vi è un solo sostituito, non assegnare a esso nessun numero.



2. Se l'anello possiede due diversi sostituiti, essi vengono citati in *ordine alfabetico* e la posizione numero 1 dell'anello viene assegnata al sostituito citato per primo.



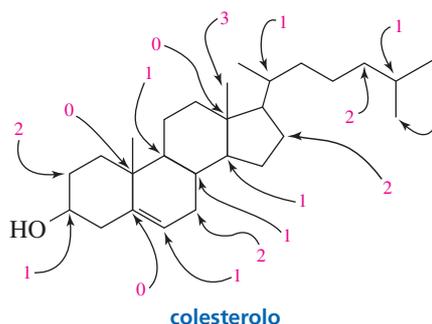
Le strutture a segmenti possono anche essere disegnate per composti diversi dagli alcani. Sono mostrati gli atomi diversi dal carbonio così come sono mostrati gli idrogeni legati agli atomi diversi dal carbonio.



STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI

Interpretando una struttura a segmenti

Indicare quanti idrogeni sono attaccati a ciascuno dei carboni indicati nel seguente composto:

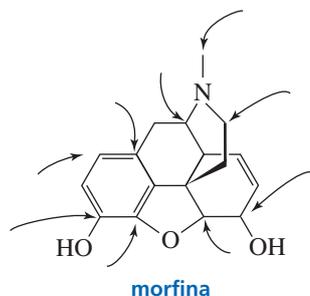


Tutti gli atomi di carbonio del composto sono neutri, pertanto ciascuno di essi deve essere legato ad altri quattro atomi. Perciò, se il carbonio mostra solo un legame, esso deve essere attaccato a tre idrogeni che sono sottintesi; se un carbonio mostra la formazione di due legami, esse porta attaccati due idrogeni sottintesi, ecc.

Continuare ora con il Problema 12.

PROBLEMA 12

Quanti idrogeni sono attaccati a ciascuno degli atomi di carbonio indicati nel composto seguente?

**PROBLEMA 13♦**

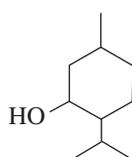
Convertire le seguenti strutture condensate in strutture a scheletro:

- | | |
|---|--|
| a. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ | d. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ |
| b. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ | e. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ |
| c. $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$ | f. $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_3 \\ \\ \text{Br} \end{array}$ |

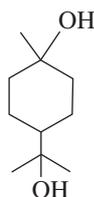
Le strutture condensate mostrano principalmente gli atomi e i legami solo se occorre, mentre le strutture a segmenti mostrano i legami trascurando gli atomi C e H.

PROBLEMA 14♦

La formula molecolare dell'alcol etilico ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) è $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$. Qual è la formula molecolare per i seguenti composti?



mentolo
trovato nell'olio
di menta piperita



terpene idrato
un comune costituente
di una medicina per la tosse

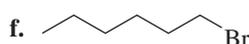
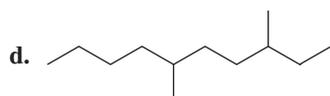
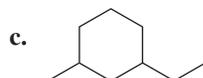
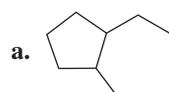
PROBLEMA 15

Disegnare la struttura condensata e a segmenti per ciascuno dei seguenti composti:

- | | |
|------------------------------|--------------------------|
| a. 3,4-dietil-2-metilpentano | b. 2,2,5-trimetilpentano |
|------------------------------|--------------------------|

PROBLEMA 16♦

Assegnare il nome sistematico a ciascuno dei seguenti composti:



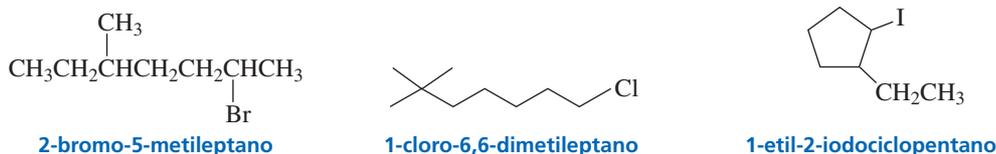
3.4 NOMENCLATURA DEGLI ALOGENURI ALCHILICI

Un **alogenuro alchilico** è un composto in cui un idrogeno di un alcano è stato sostituito da un alogeno. Generalmente, le coppie di elettroni solitarie sull'alogeno non vengono mostrate a meno che non si abbia bisogno di focalizzare l'attenzione su qualche proprietà chimica dell'atomo.

Il nome comune di un alogenuro alchilico (nomi in rosso) consiste nel nome dell'alogeno (fluoruro, cloruro, bromuro, ioduro) seguito dalla preposizione "di" e dal nome del gruppo alchilico.

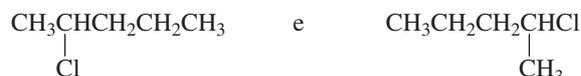


Nel sistema IUPAC, gli alogenuri alchilici sono denominati come fossero alcani (nomi in blu) sostituiti aventi come sostituente l'alogeno (fluoro, cloro, bromo, eccezionalmente iodo e non iodio). Notare come ognuno dei quattro alogenuri alchilici appena considerati possiede due nomi. Un composto può avere anche più di un nome, ma a un nome deve corrispondere uno e un solo composto.

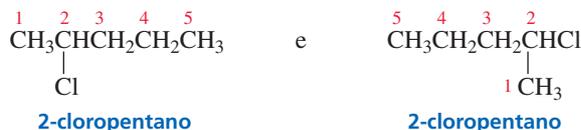


STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI

Le seguenti strutture rappresentano lo stesso composto o composti diversi?



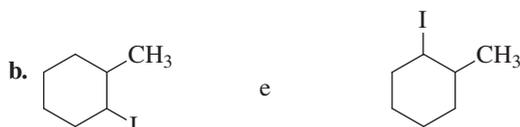
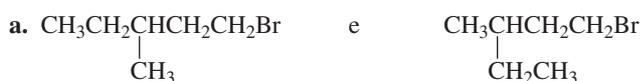
Il modo più semplice per rispondere a questa domanda è quello di assegnare i nomi sistematici dei composti. Se hanno lo stesso nome sistematico sono composti identici; se non hanno lo stesso nome sistematico sono composti diversi. Entrambe le strutture sono chiamate 2-cloropentano; per cui rappresentano lo stesso composto.



Continua ora con il Problema 17.

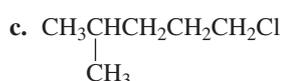
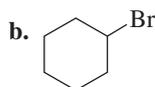
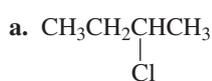
PROBLEMA 17♦

Le seguenti strutture rappresentano lo stesso composto o composti diversi?



PROBLEMA 18♦

Assegnare il nome a ciascuno dei seguenti composti:



3.5 CLASSIFICAZIONE DEGLI ALOGENURI ALCHILICI, ALCOLI, E DELLE AMMINE

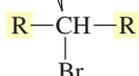
Gli **alogenuri alchilici** sono classificati come *primari*, *secondari* o *terziari* a seconda del carbonio a cui è legato l'alogeno. Gli **alogenuri alchilici primari** hanno l'alogeno legato a un carbonio primario, gli **alogenuri alchilici secondari** hanno l'alogeno legato a un carbonio secondario e gli **alogenuri alchilici terziari** hanno l'alogeno legato a un carbonio terziario (Sezione 3.1).

carbonio primario



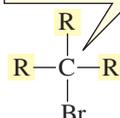
alogenuro alchilico primario

carbonio secondario



alogenuro alchilico secondario

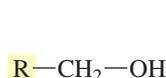
carbonio terziario



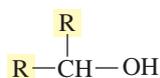
alogenuro alchilico terziario

Il numero di gruppi alchilici attaccati al carbonio a cui è legato l'alogeno determina se un alogenuro alchilico è primario, secondario o terziario.

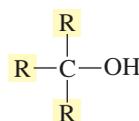
Gli alcoli sono classificati allo stesso modo.



alcol primario



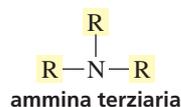
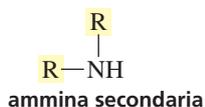
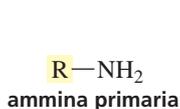
alcol secondario



alcol terziario

Il numero di gruppi alchilici attaccati al carbonio a cui è legato il gruppo OH determina se un alcol è primario, secondario o terziario.

Anche le ammine vengono classificate come *primarie*, *secondarie* o *terziarie*; ma nel caso delle ammine, i termini hanno un diverso significato. La classificazione si riferisce al numero dei gruppi legati all'azoto. Le **ammine primarie** hanno un solo gruppo alchilico legato all'azoto, le **ammine secondarie** ne hanno due e le **ammine terziarie** hanno tre gruppi alchilici legati all'azoto. Il nome comune di un'ammina consiste del nome di tutti i gruppi alchilici legati all'azoto, scritti in ordine alfabetico con attaccato il termine "ammina".



Il numero di gruppi alchilici attaccati all'azoto determina se un'ammina è primaria, secondaria o terziaria.

Nitrosammine e cancro

Nel 1962 un'intossicazione alimentare nelle pecore in Norvegia era stata attribuita all'ingestione di farina di pesce trattata con nitriti. Questo incidente sollevò subito preoccupazioni circa il consumo umano di prodotti alimentari trattati con nitriti, poiché il nitrito di sodio (NaNO_2), un conservante alimentare comunemente usato, può reagire con le ammine secondarie che sono naturalmente presenti nel cibo, per produrre nitrosammine ($\text{R}_2\text{NN}=\text{O}$), che sono note essere cancerogene. Pesce affumicato, salumi e birra contengono tutti nitrosammine. Le nitrosammine si trovano anche nei formaggi in quanto essi sono ricchi di ammine secondarie e alcuni usano il nitrito di sodio come conservante. Quando associazioni di consumatori

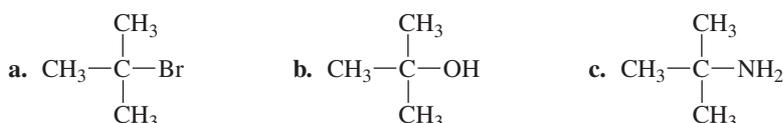


negli Stati Uniti hanno chiesto alla Food and Drug Administration di vietare l'uso del nitrito di sodio come conservante, la richiesta è stata vigorosamente contrastata dall'industria della carne e del latte.

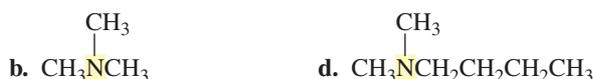
Nonostante approfondite indagini, non è ancora stato stabilito se le piccole quantità di nitrosammine presenti nel cibo sia un pericolo per la nostra salute. Fino a quando questa domanda non avrà risposta, sarà difficile evitare il nitrito di sodio nella nostra dieta. Nel frattempo, è preoccupante notare come in Giappone si abbia sia uno dei tassi più alti di cancro allo stomaco che la media più alta di assunzione di nitrito di sodio. Tuttavia una buona notizia è che la concentrazione di nitrosammine presenti nella pancetta è stata notevolmente ridotta negli ultimi anni grazie all'aggiunta acido ascorbico che inibisce la formazione di nitrosammina. Inoltre, miglioramenti nel processo di maltaggio hanno ridotto il livello di nitrosammine nella birra. Il nitrito di sodio nella conservazione del cibo ha tuttavia un aspetto positivo: ci sono alcune evidenze che questo eviti il botulismo, un tipo di grave avvelenamento da cibo.

PROBLEMA 19◆

Distinguere se i seguenti composti sono primari, secondari o terziari:

**PROBLEMA 20**◆

Assegnare il nome alle ammine seguenti e dire se sono primarie, secondarie o terziarie:

**PROBLEMA 21**

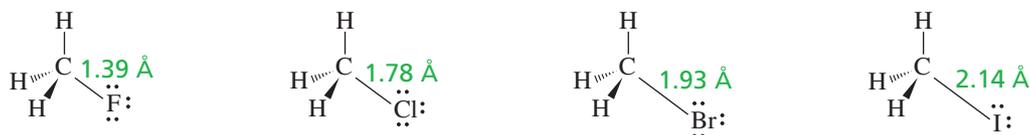
Scrivere le strutture di composti del tipo **a**, **b** e **c** ottenuti sostituendo un idrogeno del metilcicloesano con un atomo di cloro:

- a. alogenuro alchilico primario. c. tre alogenuri alchilici secondari.
b. alogenuro alchilico terziario.

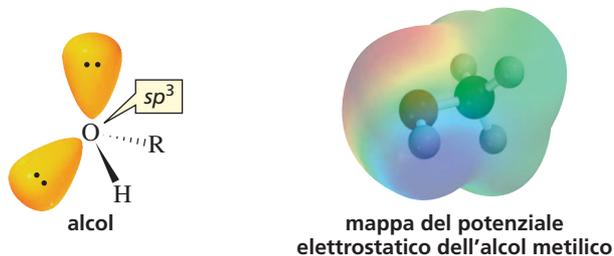
3.6 LE STRUTTURE DEGLI ALOGENURI ALCHILICI, DEGLI ALCOLI, DEGLI ETERI E DELLE AMMINE

Le famiglie di composti che abbiamo preso in esame in questo capitolo hanno somiglianze strutturali con i composti più semplici introdotti nel Capitolo 1. Cominciamo, esaminando gli alogenuri alchilici e la loro somiglianza con alcani. Entrambi hanno la stessa geometria; l'unica differenza è che un legame C—X di un alogenuro alchilico (dove X indica un alogeno) ha sostituito un legame C—H di un alcano (Sezione 1.7).

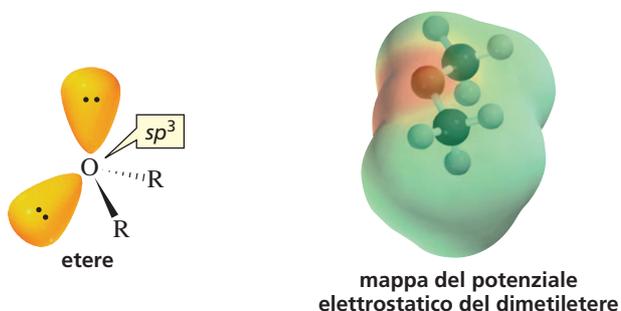
Il legame C—X di un alogenuro alchilico si forma per sovrapposizione di un orbitale sp^3 del carbonio con un orbitale sp^3 dell'alogeno. Il fluoro usa un orbitale $2sp^3$ che si sovrappone a un orbitale $2sp^3$ del carbonio, il cloro un orbitale $3sp^3$ il bromo un orbitale $4sp^3$ e lo iodio un orbitale $5sp^3$. Poiché la densità elettronica dell'orbitale diminuisce con l'aumentare del volume, il legame C—X diventa più lungo e più debole all'aumentare della dimensione dell'alogeno. Notare come l'andamento è lo stesso di quello osservato per il legame H—X di idroalogenuri in Tabella 1.6 a pagina 32.



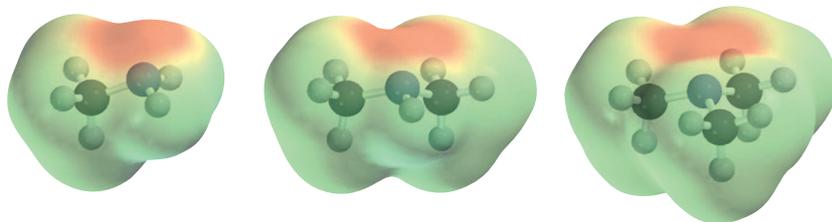
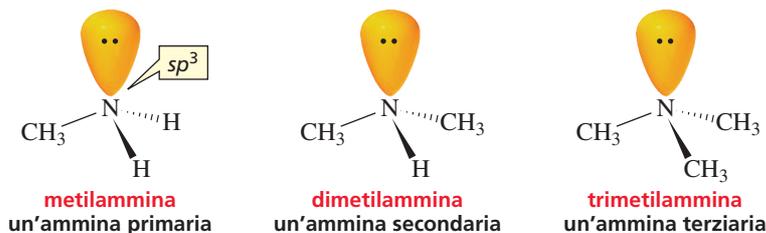
L'ossigeno di un alcol ha la stessa geometria dell'ossigeno dell'acqua (Sezione 1.12). In effetti, una molecola di alcol può essere considerata come una molecola di acqua in cui un idrogeno è stato sostituito da un gruppo alchilico. L'atomo di ossigeno di un alcol è ibridato sp^3 , come nell'acqua. Uno degli orbitali sp^3 dell'ossigeno si sovrappone all'orbitale sp^3 di un carbonio, un altro orbitale sp^3 si sovrappone all'orbitale s di un idrogeno, e ciascuno dei rimanenti orbitali sp^3 contiene una coppia di elettroni.



Anche l'ossigeno di un etere ha la stessa geometria che ha nell'acqua. Una molecola di etere può essere considerata come una molecola di acqua in cui entrambi gli idrogeni sono sostituiti da due gruppi alchilici.



L'azoto di un'ammina possiede la stessa geometria che ha nell'ammoniaca (Sezione 1.11). L'azoto è ibridizzato sp^3 come nell'ammoniaca, con uno, due, o tre degli idrogeni sostituiti da gruppi alchilici. Ricordare che il numero di idrogeni sostituiti da gruppi alchilici indica se l'ammina è primaria, secondaria o terziaria (Sezione 3.5).



PROBLEMA 22♦

Prevedere l'ampiezza approssimata dei seguenti angoli di legame. (*Suggerimento:* Vedere Sezione 1.11 e 1.12).

- L'angolo di legame C—O—C in un etere.
- L'angolo di legame C—N—C in un'ammina secondaria.
- L'angolo di legame C—O—H in un alcol.

3.7 INTERAZIONI NON COVALENTI

Ora studiamo le interazioni non covalenti che possono esistere tra le molecole e che sono più deboli dei legami covalenti, e vedremo come queste interazioni influenzino le proprietà fisiche dei composti organici. Le interazioni non covalenti che considereremo sono le forze di van der Waals, le interazioni dipolo-dipolo e il legame idrogeno.

Punto di ebollizione

Il **punto di ebollizione (p.e.)** di un composto è la temperatura alla quale la forma liquida di un composto diventa un gas (vaporizza). Affinché un composto raggiunga il punto di ebollizione, devono essere vinte le forze che tengono insieme le singole molecole nel liquido. Ciò significa che il punto di ebollizione di un composto dipende dall'entità delle forze attrattive tra le singole molecole.

Se le molecole sono tenute insieme da forze consistenti, occorrerà molta energia per staccare le une dalle altre, pertanto il composto avrà un punto di ebollizione elevato. Al contrario, se le molecole sono tenute insieme da forze deboli, sarà necessaria solo una piccola quantità di energia per staccarle una dall'altra e il composto avrà un basso punto di ebollizione.

Forze di van der Waals

Gli alcani contengono solo carbonio e idrogeno. Poiché l'elettronegatività del carbonio e dell'idrogeno sono simili, i legami negli alcani sono non polari (non ci sono cariche parziali significative su nessuno degli atomi). Gli alcani sono molecole neutre, non polari, quindi le forze di attrazione tra di loro sono relativamente deboli. La natura non polare degli alcani dà loro una consistenza oleosa.

Tuttavia, è solo la distribuzione media di carica sulla molecola dell'alcano che è neutra. Gli elettroni si muovono continuamente, cosicché a ogni istante la densità elettronica su un lato della molecola può essere leggermente più grande di quella sull'altro lato generando nella molecola un dipolo temporaneo. Una molecola che possiede un dipolo ha un'estremità positiva e un'estremità negativa (Sezione 1.3).

Il dipolo temporaneo di una molecola può indurre un dipolo temporaneo in una molecola vicina. Come risultato, il temporaneo lato negativo di una molecola finisce adiacente al temporaneo lato positivo di un'altra, come mostrato nella Figura 3.1. Poiché i dipoli nelle molecole sono indotti, le interazioni tra le molecole vengono dette **interazioni dipolo indotto-dipolo indotto**.

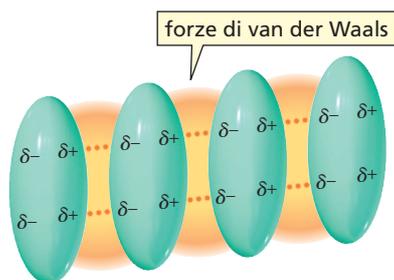
Le molecole di un alcano sono tenute insieme da queste interazioni dipolo indotto-dipolo indotto, note come **forze di van der Waals**. Esse sono le forze più deboli fra tutte le forze di attrazione intermolecolari.

La grandezza di queste forze che tengono insieme le molecole di un alcano dipende dalla superficie di contatto fra le molecole stesse. Quanto maggiore è la superficie di contatto, tanto più grandi sono le forze di van der Waals e tanto maggiore è la quantità di energia necessaria per vincerle. Considerando gli alcani della Tabella 3.1, si può osservare che i loro punti di ebollizione aumentano all'aumentare della dimensione della molecola.

Tale relazione vale perché ogni gruppo metilene (CH_2) che si aggiunge fa aumentare l'area di contatto tra le molecole. I quattro alcani più piccoli hanno punti di ebollizione inferiori alla temperatura ambiente (intorno ai 25°C), cosicché a temperatura ambiente essi sono gassosi.

Poiché l'intensità delle forze di van der Waals dipende dalla superficie di contatto tra le molecole, la ramificazione fa diminuire il punto di ebollizione poiché essa riduce la superficie di contatto.

Se si paragona una molecola di pentano a un sigaro e il suo isomero più ramificato a una palla da tennis, si può facilmente constatare che la ramificazione diminuisce l'area di contatto fra le molecole: l'area di contatto fra due sigari è maggiore dell'area di contatto fra due palle da tennis. Pertanto, se due alcani hanno lo stesso peso molecolare, l'alcano più ramificato avrà un punto di ebollizione più basso.



▲ **Figura 3.1**

Le forze di van der Waals, le più deboli tra tutte le forze attrattive, sono interazioni dipolo indotto-dipolo indotto.

Paula Yurkanis Bruice

Elementi di Chimica Organica

Accedi all'ebook e ai contenuti digitali > Espandi le tue risorse > con un libro che **non pesa** e si **adatta** alle dimensioni del tuo **lettore**



All'interno del volume il **codice personale** e le istruzioni per accedere alla versione **ebook** del testo e agli ulteriori servizi. L'accesso alle risorse digitali è **gratuito** ma limitato a **18 mesi dalla attivazione del servizio**.



www.edises.it



€ 40,00

