

Comprende versione
ebook



Paula Yurkanis Bruice

Chimica Organica

III edizione

Chimica organica

TERZA EDIZIONE

Paula Yurkanis Bruice

Università della California
Santa Barbara



Titolo originale:

Paula Yurkanis Bruice

Organic Chemistry – 8th edition

Copyright © 2015, 2011 Pearson Education, Inc.

Chimica Organica – III edizione

Copyright © 2017, 2012, 2005, 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 935 1

Autori

GIORGIO ABBIATI

Università degli Studi di Milano

SILVANA ALFEI

Università degli Studi di Genova

GUIDO ANGELINI

Università degli Studi di G.D'Annunzio – Chieti

MARIA CRISTINA BELLUCCI

Università degli Studi di Milano

INES BRUNO

Università degli Studi di Salerno

ALESSANDRO CONTINI

Università degli Studi di Milano

LEONARDO DEGENNARO

Università degli Studi di Bari

GIOVANNA LUCIA DELOGU

Università degli Studi di Cagliari

ANTONIO DE NINO

Università della Calabria

FERNANDO FORMAGGIO

Università degli Studi di Padova

CARLA GASBARRI

Università degli Studi di G. D'Annunzio – Chieti

GIULIA LICINI

Università degli Studi di Padova

RENZO LUISI

Università degli Studi di Bari

LOREDANA MAIUOLO

Università della Calabria

ALFONSO MANGONI

Università degli Studi di Napoli "Federico II"

GIOVANNI PETRILLO

Università degli Studi di Genova

CRISTINA PRANDI

Università degli Studi di Torino

ANTONIO RESCIFINA

Università degli Studi di Catania

CINZIA TAVANI

Università degli Studi di Genova

ANGELA ZAMPELLA

Università degli Studi di Napoli "Federico II"

Coordinamento e revisione a cura di:

MARIA VALERIA D'AURIA

Università degli Studi di Napoli "Federico II"

CONCETTA LA ROSA

Università degli Studi di Milano

Hanno collaborato alla precedente edizione:

Giuseppe Bifulco, Andrea Bottoni, Ugo Chiacchio, Antonino Corsaro, Brigida D'Abrosca, Pietro Dalla Croce, Marina Della Greca, Stefano Di Stefano, Marina Gobbo, Francesca Marini, Adele Mucci, Severina Pacifico, Fabio Prati, Riccardo Salvio, Diego Savoia, Luisa Schenetti, Gianfranco Scorrano, Sergio Thea

Sommario

Prefazione xx

CAPITOLO 1 Elementi di chimica generale:
struttura elettronica e legame 2

CAPITOLO 2 Acidi e basi: concetti fondamentali
nella chimica organica 50

TUTORIAL Acidi e basi 80

CAPITOLO 3 Introduzione ai composti organici:
nomenclatura, proprietà fisiche e struttura 88

TUTORIAL Usare i modelli molecolari 142

CAPITOLO 4 Isomeri: la disposizione degli atomi nello spazio 143

TUTORIAL Interconvertire le rappresentazioni strutturali 187

CAPITOLO 5 Alcheni: struttura, nomenclatura e introduzione
alla reattività • Termodinamica e cinetica 190

TUTORIAL Disegnare le frecce curve 225

CAPITOLO 6 Le reazioni degli alcheni • La stereochemica
delle reazioni di addizione 235

CAPITOLO 7 Le reazioni degli alchini • Introduzione
alle sintesi multistadio 288

CAPITOLO 8 Delocalizzazione elettronica e suo effetto su stabilità, pK_a
e prodotti di una reazione • Aromaticità, effetti elettronici
e introduzione alle reazioni del benzene 318

TUTORIAL Rappresentare le strutture limite di risonanza 382

CAPITOLO 9 Reazioni di sostituzione ed eliminazione
degli alogenuri alchilici 391

CAPITOLO 10 Reazioni di alcoli, eteri, epossidi, ammine
e composti contenenti zolfo 458

CAPITOLO 11 Composti organometallici 508

CAPITOLO 12 Radicali 532

TUTORIAL Disegnare le frecce curve in processi radicalici 563

CAPITOLO 13 Spettrometria di massa; spettroscopia infrarossa;
spettroscopia ultravioletta/visibile 567

CAPITOLO 14 Spettroscopia NMR 620



CAPITOLO 15 Reazioni degli acidi carbossilici e dei derivati
degli acidi carbossilici 686

I Capitoli 13 e 14
sono disponibili
online.

CAPITOLO 16 Reazioni delle aldeidi e dei chetoni • Ulteriori reazioni dei derivati degli acidi carbossilici 739

CAPITOLO 17 Reazioni al carbonio α 801

TUTORIAL Sintesi e analisi retrosintetica 854

CAPITOLO 18 Reazioni del benzene e dei benzeni sostituiti 868

CAPITOLO 19 Reazioni delle ammine e dei composti eterociclici 924

CAPITOLO 20 La chimica organica dei carboidrati 950

CAPITOLO 21 Amminoacidi, peptidi e proteine 986

CAPITOLO 22 La catalisi nelle reazioni organiche e nelle reazioni enzimatiche 1030

CAPITOLO 23 La chimica organica dei coenzimi, composti derivati dalle vitamine 1063

CAPITOLO 24 La chimica organica delle vie metaboliche 1099

CAPITOLO 25 La chimica organica dei lipidi 1127

CAPITOLO 26 La chimica organica degli acidi nucleici 1155

CAPITOLO 27 Polimeri di sintesi 1182



CAPITOLO 28 Reazioni pericicliche 1212

APPENDICI I Valori di pK_a A-1

II Cinetica A-3

III Riepilogo dei metodi utilizzati per sintetizzare un particolare gruppo funzionale A-8

IV Riepilogo dei metodi utilizzati per formare legami carbonio-carbonio A-11

V Tavole spettroscopiche A-12

VI Proprietà fisiche dei composti organici A-18

VII Risposte a problemi selezionati RIS-1

Glossario G-1

Indice analitico I-1

Il Capitolo 27 è disponibile online.

Indice generale

PARTE Introduzione allo studio della chimica organica 1 UNO

1 Elementi di chimica generale: struttura elettronica e legame 2

- Naturale contro sintetico 3
1.1 Struttura dell'atomo 4
1.2 Distribuzione degli elettroni nell'atomo 5
1.3 Legami covalenti 7
1.4 Rappresentazioni della struttura di un composto 13
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 15
1.5 Orbitali atomici 19
1.6 Introduzione alla teoria degli orbitali molecolari 21
1.7 Formazione dei legami singoli nei composti organici 25
1.8 Formazione del doppio legame: i legami dell'etene 29
Diamante, grafite, grafene e fullereni: sostanze che contengono solo carbonio 31
1.9 Formazione del triplo legame: i legami dell'etino 31
1.10 I legami del catione metile, del radicale metile e dell'anione metile 33
1.11 I legami dell'ammoniaca e dello ione ammonio 35
1.12 I legami dell'acqua 36
L'acqua, un composto unico 37
1.13 I legami degli acidi alogenidrici 38
1.14 Ibridazione e geometria molecolare 39
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 39
1.15 Riepilogo: ibridazione, lunghezza di legame, forza di legame e angoli di legame 40
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 44
1.16 Momenti dipolari delle molecole 44
RIEPILOGO 46 ■ **PROBLEMI** 47

2 Acidi e basi: concetti fondamentali nella chimica organica 50

- 2.1 Introduzione ad acidi e basi 50
2.2 pK_a e pH 52
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 54
Le piogge acide 54
2.3 Acidi e basi organiche 55
Ammine velenose 56
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 58
2.4 Come prevedere l'esito di una reazione acido-base 58
2.5 Come determinare la posizione di un equilibrio 59
2.6 Influenza della struttura di un acido sul suo valore di pK_a 60
2.7 Influenza dei sostituenti sulla forza di un acido 64
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 64
2.8 Introduzione agli elettroni delocalizzati 66
Il Fosamax previene l'assottigliamento delle ossa 67
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 68
2.9 Riepilogo dei fattori che determinano la forza di un acido 69
2.10 Influenza del pH sulla struttura di un composto organico 70
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 71
Come si ricava l'equazione di Henderson–Hasselbalch 72
L'aspirina è fisiologicamente attiva in forma basica 74
2.11 Soluzioni tampone 74
Il sangue: una soluzione tampone 75
2.12 Acidi e basi di Lewis 76
RIEPILOGO 77 ■ **PROBLEMI** 77

TUTORIAL Acidi e basi 80

3	Introduzione ai composti organici: nomenclatura, proprietà fisiche e struttura	88
3.1	I gruppi alchilici	92
3.2	Nomenclatura degli alcani	95
	Come si determina il numero di ottano della benzina?	98
3.3	Nomenclatura dei cicloalcani	99
	STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI	101
3.4	Nomenclatura degli alogenuri alchilici	101
3.5	Nomenclatura degli eteri	103
3.6	Nomenclatura degli alcoli	104
3.7	Nomenclatura delle ammine	106
	Composti maleodoranti	109
3.8	La struttura di alogenuri alchilici, alcoli, eteri e ammine	109
3.9	Le interazioni non covalenti	110
	STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI	114
	Il legame dei farmaci ai loro recettori	114
3.10	Solubilità dei composti organici	116
	Le membrane cellulari	118
3.11	Rotazione intorno al legame singolo carbonio-carbonio	118
3.12	Cicloalcani e tensione d'anello	122
	Von Baeyer, l'acido barbiturico e i blue jeans	123
	STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI	123
3.13	Conformeri del cicloesano	124
3.14	Conformeri dei cicloesani monosostituiti	127
	Amido e cellulosa – assiale ed equatoriale	128
3.15	Conformeri dei cicloesani disostituiti	129
	STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI	130
	STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI	132
3.16	Cicloesani condensati	134
	Il colesterolo e le malattie cardiache	134
	La terapia dell'ipercolesterolemia	135
	RIEPILOGO	135
	■ PROBLEMI	136

PARTE Reazioni di addizione elettrofila, stereochimica DUE e delocalizzazione elettronica 141

TUTORIAL Usare i modelli molecolari 142

4	Isomeri: la disposizione degli atomi nello spazio	143
4.1	Isomeri cis-trans	145
	Interconversione cis-trans nella visione	147
4.2	Nomenclatura E,Z degli isomeri di un alchene	147
	STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI	150
4.3	Chiralità	150
4.4	Un centro asimmetrico genera chiralità in una molecola	151
4.5	Isomeri con un centro asimmetrico	152
4.6	Centri asimmetrici e stereocentri	153
4.7	Rappresentazione degli enantiomeri	153
4.8	Denominazione degli enantiomeri con i descrittori R,S	154
	STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI	157
	STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI	158
4.9	Attività ottica dei composti chirali	159
4.10	Misura della rotazione specifica	161
4.11	Eccesso enantiomericco	163
4.12	Composti contenenti più di un centro asimmetrico	164
4.13	Stereoisomeri di composti ciclici	166
	STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI	168
4.14	Composti meso	169
	STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI	171

Il sistema di nomenclatura E,Z per gli alcheni è stato spostato nel Capitolo 4: ora è introdotto subito dopo il sistema di nomenclatura cis e trans per la distinzione degli stereoisomeri degli alcheni.

- 4.15** Nomenclatura dei composti contenenti più di un centro asimmetrico 172
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 175
- 4.16** Azoto e fosforo possono essere centri asimmetrici 177
- 4.17** Recettori 178
Gli enantiomeri della talidomide 179
- 4.18** La separazione degli enantiomeri 179
Farmaci chirali 180
- RIEPILOGO** 181 ■ **PROBLEMI** 181

TUTORIAL Interconvertire le rappresentazioni strutturali 187

L'idrogenazione catalitica e le stabilità relative degli alcheni sono state spostate dal Capitolo 6 al Capitolo 5 (termodinamica), in modo che possano essere usate per illustrare come i valori di ΔH° possano essere utilizzati per determinare le stabilità relative.

5 Alcheni: Struttura, nomenclatura e introduzione alla reattività • Termodinamica e cinetica 190

- Feromoni** 191
- 5.1** Formule molecolari e grado di insaturazione 191
- 5.2** Nomenclatura degli alcheni 192
- 5.3** Struttura degli alcheni 195
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 196
- 5.4** Reattività dei composti organici e gruppi funzionali 197
- 5.5** Reattività degli alcheni • Uso delle frecce curve 198
Qualche appunto sulle frecce curve 200
- 5.6** Termodinamica: quanto prodotto si forma? 202
- 5.7** Aumentare la quantità di prodotto in una reazione 205
- 5.8** Calcolare i valori di ΔH° 206
- 5.9** Usare i valori di ΔH° per determinare le stabilità relative degli alcheni 207
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 208
- I grassi trans** 211
- 5.10** Cinetica: quanto velocemente si formano i prodotti? 211
- 5.11** Velocità di una reazione chimica 213
La differenza tra ΔG^\ddagger ed E_a 215
- 5.12** Diagramma dell'energia libera in funzione della coordinata di reazione 215
- 5.13** Catalisi 218
- 5.14** Catalisi enzimatica 219
- RIEPILOGO** 220 ■ **PROBLEMI** 221
 Calcolo dei parametri cinetici 224

TUTORIAL Disegnare le frecce curve 225

Tutte le reazioni nel Capitolo 6 seguono lo stesso meccanismo, il primo passaggio è sempre l'addizione dell'elettrofilo al carbonio sp^2 legato al maggior numero di idrogeni.

6 Le reazioni degli alcheni • La stereochimica delle reazioni di addizione 235

- 6.1** Addizione di acido alogenidrico agli alcheni 236
- 6.2** Stabilità dei carbocationi 237
- 6.3** Struttura dello stato di transizione 239
- 6.4** Regioselettività delle reazioni di addizione elettrofila 241
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 243
- 6.5** Addizione di acqua agli alcheni 245
- 6.6** Addizione di alcol agli alcheni 246
- 6.7** Trasposizione dei carbocationi 248
- 6.8** Addizione di borano agli alcheni: idroborazione–ossidazione 250
Borano e diborano 251
- 6.9** Addizione di alogeni agli alcheni 254
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 257
- 6.10** Addizione di un perossiacido agli alcheni 257
- 6.11** Addizione di ozono agli alcheni: l'ozonolisi 259
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 261
- 6.12** Reazioni regioselettive, stereoselettive e stereospecifiche 263
- 6.13** Stereochimica delle reazioni di addizione elettrofila 264
Alcheni ciclici 269
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 274
- 6.14** Stereochimica delle reazioni catalizzate da enzimi 276

- 6.15** Differenziazione degli enantiomeri mediante molecole biologiche 277
Catalizzatori chirali 278
- 6.16** Reazioni e sintesi 278
 Quali sono più pericolosi: i pesticidi naturali o i pesticidi sintetici? 280
RIEPILOGO 280 ■ **RIEPILOGO DELLE REAZIONI** 281 ■ **PROBLEMI** 282

7 Le reazioni degli alchini • Introduzione alle sintesi multistadio 288

- Alchini sintetici utilizzati nel trattamento del morbo di Parkinson 289
 Perché i farmaci sono così costosi? 290
- 7.1** Nomenclatura degli alchini 290
Alchini sintetici utilizzati per il controllo delle nascite 291
- 7.2** Nomenclatura dei composti che contengono più di un gruppo funzionale 292
- 7.3** Struttura degli alchini 293
 Come la lumaca del Pacifico riconosce cosa mangiare 293
- 7.4** Proprietà fisiche degli idrocarburi insaturi 294
- 7.5** Reattività degli alchini 295
- 7.6** Addizione di acidi alogenidirici e di alogeni agli alchini 296
- 7.7** Addizione di acqua agli alchini 299
- 7.8** Idroborazione-ossidazione degli alchini 301
- 7.9** Addizione di idrogeno agli alchini 302
- 7.10** Acidità di un idrogeno legato a un carbonio *sp* 304
 L'ammoniuro di sodio e il sodio in ammoniaca 305
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 305
- 7.11** Uso degli ioni acetiluro nella sintesi organica 306
- 7.12** **STRATEGIA SINTETICA I:** Introduzione alla sintesi multistadio 307
 La chimica verde: la sostenibilità come obiettivo 312
RIEPILOGO 312 ■ **RIEPILOGO DELLE REAZIONI** 313 ■ **PROBLEMI** 314

Il Capitolo 8 comincia con la discussione della struttura del benzene, perché è il composto ideale per spiegare la delocalizzazione elettronica. Questo capitolo introduce il concetto di aromaticità, quindi è compresa una breve introduzione alle reazioni di sostituzione aromatica. Questo permette agli studenti di comprendere come l'aromaticità permette al benzene di subire sostituzioni eletrofile, invece delle addizioni eletrofile che hanno appena finito di studiare.

8 Delocalizzazione elettronica e suo effetto su stabilità, pK_a e prodotti di una reazione • Aromaticità, effetti elettronici e introduzione alle reazioni del benzene 318

- 8.1** Gli elettroni delocalizzati spiegano la struttura del benzene 319
Il sogno di Kekulé 321
- 8.2** I legami nel benzene 321
- 8.3** Strutture limite di risonanza e ibrido di risonanza 322
- 8.4** Come disegnare le strutture limite di risonanza 323
 La delocalizzazione elettronica influenza la forma tridimensionale delle proteine 326
- 8.5** Predire la stabilità delle strutture limite di risonanza 326
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 328
- 8.6** Energia di risonanza 329
- 8.7** La delocalizzazione elettronica aumenta la stabilità 330
Composti organici che conducono elettricità 333
- 8.8** Stabilità secondo la teoria degli orbitali molecolari 335
- 8.9** Effetto della localizzazione elettronica sul pK_a 339
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 342
- 8.10** Effetti elettronici 342
- 8.11** La delocalizzazione elettronica può influenzare il prodotto di una reazione 346
- 8.12** Reazioni dei dieni 347
- 8.13** Controllo termodinamico e controllo cinetico 350
- 8.14** Reazione di Diels–Alder: una reazione di addizione 1,4 355
- 8.15** Analisi retrosintetica della reazione di Diels–Alder 361
- 8.16** Il benzene è un composto aromatico 362
- 8.17** I due criteri per l'aromaticità 363
- 8.18** Applicazione dei criteri dell'aromaticità 364
Il fullerene 365
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 366
- 8.19** Aromaticità secondo la teoria degli orbitali molecolari 367

Di solito si introducono gli effetti elettronici affinché si comprendano i motivi dei diversi orientamenti negli anelli benzenici con vari sostituenti. Dato che gran parte della chimica del benzene viene trattata dopo la chimica del carbonile, gli effetti elettronici sono introdotti nel Capitolo 8 (in questo modo gli studenti sono ben preparati per la parte della spettroscopia e della chimica dei carbonili) per spiegare come la presenza dei sostituenti influenza il pK_a di fenoli, acidi benzoici e ioni anilinio. Gli effetti elettronici vengono poi ripresi nel Capitolo 18.

8.20	Composti eterociclici aromatici	368
8.21	Reattività del benzene	370
8.22	Classificazione della reattività dei composti organici	372
RIEPILOGO 373 ■ RIEPILOGO DELLE REAZIONI 374 ■ PROBLEMI 375		

TUTORIAL Rappresentare le strutture limite di risonanza 382

PARTE Reazioni di sostituzione e di eliminazione TRE 390

I due capitoli sulle reazioni di eliminazione e sostituzione della precedente edizione sono stati combinati in un solo capitolo. Le recenti evidenze che gli alogenuri alchilici secondari non subiscono reazioni di solvolisi S_N1 hanno permesso di semplificare molto il materiale, che ora si adatta bene a essere discusso in un solo capitolo.

9 Reazioni di sostituzione e di eliminazione degli alogenuri alchilici 391

La nascita del movimento ambientalista 392		
9.1	La reazione S_N2	393
9.2	Fattori che influenzano le reazioni S_N2	398
Perché gli organismi viventi sono composti da carbonio e non da silicio? 405		
9.3	La reazione S_N1	406
9.4	Fattori che influenzano le reazioni S_N1	409
9.5	Competizione fra reazioni S_N2 e S_N1	410
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 411		
Alogenuri alchilici naturali come difesa contro i predatori 412		
9.6	Reazioni di eliminazione degli alogenuri alchilici	412
9.7	La reazione $E2$	413
9.8	La reazione $E1$	419
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 421		
9.9	Competizione fra reazioni $E1$ ed $E2$	422
9.10	La stereoselettività delle reazioni $E2$ ed $E1$	423
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 425		
9.11	Eliminazione da cicloesani sostituiti	427
9.12	Prevedere i prodotti di reazione di un alogenuro alchilico con un nucleofilo/base	429
9.13	Alogenuri benzilici, allilici, vinilici e arilici	433
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 434		
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 437		
9.14	Effetti del solvente	438
Effetti della solvatazione 438		
Adattamento ambientale 441		
9.15	Le reazioni di sostituzione ed eliminazione nella sintesi organica	442
9.16	Competizione tra reazioni intermolecolari e reazioni intramolecolari	444
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 446		
9.17	STRATEGIA SINTETICA II: Come affrontare il problema	446
RIEPILOGO 449 ■ RIEPILOGO DELLE REAZIONI 450 ■ PROBLEMI 451		

10 Reazioni di alcoli, eteri, epossidi, ammine e composti contenenti zolfo 458

10.1	Reazioni di sostituzione nucleofila degli alcoli: formazione di alogenuri alchilici	459
Il saggio di Lucas 461		
Alcol del grano e alcol del legno 462		
10.2	Altri metodi usati per convertire gli alcoli in alogenuri alchilici	463
10.3	Conversione di un alcol in un estere solfonico	465
L'incapacità di realizzare una reazione S_N2 causa un grave disordine clinico 467		
10.4	Reazione di eliminazione degli alcoli: disidratazione	468
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 471		
Disidratazioni biologiche 473		
10.5	Ossidazione degli alcoli	474
Contenuto alcolico nel sangue 476		
Trattamento dell'alcolismo con l'Antabuse 476		
Avvelenamento da metanolo 477		

- 10.6** Reazioni di sostituzione nucleofila degli eteri 477
Anestetici 478
- 10.7** Reazioni di sostituzione nucleofila degli epossidi 480
Eteri corona: un altro esempio di riconoscimento molecolare 484
Gli eteri corona possono essere utilizzati per catalizzare le reazioni S_N2 485
- 10.8** Ossidi di arene 485
Benzofenone e il cancro 488
Gli spazzacamini e il cancro 489
- 10.9** Le ammine non subiscono reazioni di sostituzione nucleofila o di eliminazione 490
Gli alcaloidi 491
I composti guida per lo sviluppo di farmaci 491
- 10.10** Gli idrossidi di ammonio quaternario subiscono reazioni di eliminazione 492
- 10.11** Tioli, solfuri e ioni solfonio 494
Il gas mostarda: un agente chimico bellico 495
Gli agenti alchilanti come farmaci contro il cancro 496
- 10.12** Agenti metilanti 496
Eliminare le termiti 497
S-adenosilmetionina: un antidepresso 498
- 10.13** Classificazione delle reattività dei composti organici 499

RIEPILOGO 500 ■ **RIEPILOGO DELLE REAZIONI** 501 ■ **PROBLEMI** 503

11 Composti organometallici 508

- 11.1** Composti organolitio e organomagnesio 509
11.2 Transmetallazione 511
11.3 Organocuprati 512
11.4 Reazioni di accoppiamento catalizzate da palladio 515
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 521
- 11.5** Metatesi degli alcheni 522
Grubbs, Schrock, Suzuki ed Heck ricevono il premio Nobel 526
Il premio Nobel 526

La discussione sulle reazioni di accoppiamento catalizzate da palladio è stata ampliata e vengono mostrati i meccanismi di catalisi ciclici.

RIEPILOGO 527 ■ **RIEPILOGO DELLE REAZIONI** 527 ■ **PROBLEMI** 528

12 I radicali 532

- 12.1** Reattività degli alcani 532
Il gas naturale e il petrolio 533
I combustibili fossili: una fonte di energia problematica 533
- 12.2** Clorurazione e bromurazione degli alcani 534
Perché i radicali non dovrebbero più essere chiamati radicali liberi 536
- 12.3** Stabilità dei radicali 536
12.4 La distribuzione dei prodotti dipende dalla probabilità e dalla reattività 537
12.5 Il principio di reattività-selettività 539
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 541
- 12.6** Formazione di perossidi esplosivi 542
12.7 Addizione dei radicali agli alcheni 543
12.8 Stereochimica delle reazioni radicaliche di sostituzione e addizione 546
12.9 Sostituzione radicalica degli idrogeni allilici e benzilici 547
Il ciclopropano 550
- 12.10** **STRATEGIA SINTETICA III:** Esempi di sintesi a più stadi 550
12.11 Reazioni radicaliche nei sistemi biologici 552
Il caffè decaffeinato e la paura del cancro 553
Conservanti alimentari 555
Il cioccolato è un cibo sano? 556
- 12.12** I radicali e l'ozono stratosferico 556
Sangue artificiale 558

RIEPILOGO 558 ■ **RIEPILOGO DELLE REAZIONI** 559 ■ **PROBLEMI** 559

TUTORIAL Come disegnare le frecce curve nei sistemi radicalici 563

I contenuti dei Capitoli 13 e 14 sono disponibili online. Segui le istruzioni riportate all'inizio del libro per accedere alle pagine 567-684.

Sono presenti più di 170 problemi di spettroscopia nei Capitoli 13 e 14.

I Capitoli 13 e 14 sono modulari, possono quindi essere affrontati in qualsiasi momento.

PARTE Identificazione dei composti organici 566 QUATTRO

13 Spettrometria di massa; spettroscopia infrarossa; spettroscopia ultravioletta/visibile 567



- 13.1 Spettrometria di massa 569
- 13.2 Spettro di massa • La frammentazione 570
- 13.3 Utilizzo del valore di *m/z* dello ione molecolare per il calcolo della formula molecolare 572
 - STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI** 573
- 13.4 Isotopi nella spettrometria di massa 574
- 13.5 Spettrometria di massa ad alta risoluzione e formula molecolare 575
- 13.6 Frammentazione dei gruppi funzionali 575
- 13.7 Altri metodi di ionizzazione 583
- 13.8 Gas cromatografia-spettrometria di massa 583
 - Spettrometria di massa in scienza forense** 583
- 13.9 Spettroscopia e spettro eletromagnetico 583
- 13.10 Spettroscopia infrarossa 585
- 13.11 Bande caratteristiche di assorbimento infrarosso 588
- 13.12 Intensità delle bande di assorbimento 589
- 13.13 La posizione delle bande di assorbimento 590
 - L'autore della legge di Hooke** 590
- 13.14 Fattori che influenzano la posizione e la forma di una banda di assorbimento 591
 - STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI** 593
- 13.15 Bande di assorbimento dei legami C—H 595
- 13.16 Assenza delle bande di assorbimento 598
- 13.17 Vibrazioni inattive in IR 599
- 13.18 Interpretazione degli spettri IR 600
- 13.19 Spettroscopia ultravioletta e visibile 602
 - Le radiazioni ultraviolette e gli schermi solari** 603
- 13.20 La legge di Lambert-Beer 604
- 13.21 Effetto della coniugazione su λ_{\max} 605
- 13.22 Lo spettro visibile e il colore 606
 - Cosa colora di blu i mirtilli e di rosso le fragole?** 607
- 13.23 Utilizzi della spettroscopia UV/Vis 608
- RIEPILOGO** 610 ■ **PROBLEMI** 611

14 Spettroscopia NMR 620



- 14.1 Introduzione alla spettroscopia NMR 620
 - Nikola Tesla (1856–1943)** 622
- 14.2 NMR a trasformata di Fourier 623
- 14.3 Effetto schermante 623
- 14.4 Il numero di segnali di uno spettro ^1H NMR 624
 - STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI** 625
- 14.5 Il chemical shift 626
- 14.6 La posizione relativa dei segnali ^1H NMR 628
- 14.7 Valori caratteristici di chemical shift 629
- 14.8 Anisotropia diamagnetica 631
- 14.9 L'integrazione dei segnali NMR 632
- 14.10 La molteplicità dei segnali 634
- 14.11 Cosa causa la molteplicità?? 637
- 14.12 Altri esempi di spettri ^1H NMR 639
- 14.13 Le costanti di accoppiamento identificano protoni accoppiati 644
 - STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI** 646
- 14.14 Diagrammi di splitting 647
- 14.15 Idrogeni enantiotopici e diastereotopici 650
- 14.16 La dipendenza dal tempo nella spettroscopia NMR 652
- 14.17 Protoni legati all'ossigeno e all'azoto 652
- 14.18 Uso del deuterio in spettroscopia ^1H NMR 654
- 14.19 La risoluzione degli spettri ^1H NMR 655

14.20	Spettroscopia ^{13}C NMR	657
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 660		
14.21	Spettri ^{13}C NMR DEPT	662
14.22	Spettroscopia NMR bidimensionale	662
14.23	La produzione di immagini per risonanza magnetica è usata in medicina	665
14.24	Cristallografia a raggi X	666
Database strutturali 667		
RIEPILOGO 668 ■ PROBLEMI 669		

PARTE Composti carbonilici 685 CINQUE

15 Reazioni degli acidi carbossilici e dei derivati degli acidi carbossilici 686

15.1	Nomenclatura degli acidi carbossilici e dei derivati degli acidi carbossilici	688
<i>La pillola naturale del sonno</i> 691		
15.2	Struttura degli acidi carbossilici e dei derivati degli acidi carbossilici	692
15.3	Proprietà fisiche dei composti carbonilici	693
15.4	Come reagiscono gli acidi carbossilici e i derivati degli acidi carbossilici	694
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 696		
15.5	Le reattività relative degli acidi carbossilici e dei derivati degli acidi carbossilici	696
15.6	Reazioni degli alogenuri acilici	698
15.7	Reazioni degli esteri	701
15.8	Idrolisi e transesterificazione degli esteri catalizzate da acidi	702
15.9	Idrolisi degli esteri favorita dallo ione idrossido	706
<i>Aspirina, FANS e inibitori della COX-2</i> 707		
15.10	Reazioni degli acidi carbossilici	709
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 710		
15.11	Reazioni delle ammidi	711
<i>Dalmata: non tentare di ingannare madre natura</i> 711		
15.12	Idrolisi e alcolisi delle ammidi catalizzata da acidi	712
<i>La scoperta della penicillina</i> 713		
<i>Penicillina e resistenza ai farmaci</i> 713		
<i>Penicilline utilizzate in ambito clinico</i> 714		
<i>Una penicillina semisintetica</i> 714		
15.13	Idrolisi promossa da ioni idrossido delle ammidi	715
<i>Polimeri sintetici</i> 715		
<i>Suture assorbibili</i> 716		
15.14	Idrolisi di un'immide: la sintesi di Gabriel delle ammine primarie	716
15.15	Nitrili	717
15.16	Anidridi degli acidi carbossilici	719
<i>Cosa individuano veramente i cani anti droga</i> 721		
15.17	Acidi dicarbossilici	721
15.18	Attivazione chimica degli acidi carbossilici	723
15.19	Attivazione biologica degli acidi carbossilici	724
<i>Impulsi nervosi, paralisi e insetticidi</i> 727		
RIEPILOGO 728 ■ RIEPILOGO DELLE REAZIONI 729 ■ PROBLEMI 731		

Il primo capitolo sulla chimica del carbonile si concentra su come si rompe l'intermedio tetraedrico. Se gli studenti capiscono questo, la chimica del carbonile diventa chiara. Il materiale sui lipidi presente alla fine del capitolo nella precedente edizione sviava dall'argomento principale del capitolo. Il materiale sui lipidi è stato quindi rimosso e posto in un nuovo capitolo che parla solo dei lipidi.

16 Le reazioni di aldeidi e chetoni • Ulteriori reazioni dei derivati degli acidi carbossilici 739

16.1	Nomenclatura delle aldeidi e dei chetoni	740
<i>Il butandione: un composto sgradevole</i> 742		
16.2	Reattività relative dei composti carbonilici	743
16.3	Reattività di aldeidi e chetoni	744
16.4	Reazioni dei composti carbonilici con i nucleofili al carbonio	745
<i>Addizioni al carbonile catalizzate da enzimi</i> 747		
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 749		

16.5	Reazioni dei composti carbonilici con lo ione idruro	752
16.6	Approfondimento sulle reazioni di riduzione	757
16.7	Reazioni chemoselettive	759
16.8	Reazioni di aldeidi e chetoni con i nucleofili all'azoto	760
<i>Il caso nello sviluppo di nuovi farmaci</i> 765		
16.9	Reazioni di aldeidi e chetoni con i nucleofili all'ossigeno	766
<i>La conservazione dei campioni biologici</i> 768		
<i>I carboidrati</i> 770		
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 771		
16.10	Gruppi protettori	772
16.11	Reazioni di aldeidi e chetoni con i nucleofili allo zolfo	774
16.12	Reazioni di aldeidi e chetoni con un perossiacido	774
16.13	Reazione di Wittig	776
<i>Il β-carotene</i> 777		
16.14	STRATEGIA SINTETICA IV: Disconnessioni, sintoni ed equivalenti sintetici	779
<i>La sintesi dei composti organici</i> 781		
<i>I farmaci semisintetici</i> 781		
16.15	Addizione nucleofila ad aldeidi e chetoni α,β-insaturi	781
16.16	Addizione nucleofila ai derivati degli acidi carbossilici α,β-insaturi	785
<i>Interconversione cis-trans catalizzata da enzimi</i> 785		
16.17	Reazioni di addizione coniugata nei sistemi biologici	786
<i>La chemioterapia</i> 786		
RIEPILOGO 787 ■ RIEPILOGO DELLE REAZIONI 788 ■ PROBLEMI 791		

Questo capitolo è stato riorganizzato e riscritto per facilitarne la comprensione.

17 Le reazioni al carbonio α 801

17.1	Acidità dell'idrogeno α	802
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 804		
17.2	Tautomeri cheto-enolici	805
17.3	Interconversione cheto-enolica	806
17.4	Alogenazione del carbonio α di aldeidi e chetoni	807
17.5	Alogenazione del carbonio α degli acidi carbossilici	809
17.6	Formazione di uno ione enolato	810
17.7	Alchilazione del carbonio α	811
<i>La sintesi dell'aspirina</i> 813		
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 813		
17.8	Alchilazione e acilazione del carbonio α tramite un intermedio enamminico	814
17.9	Alchilazione del carbonio β	815
17.10	Un'addizione aldolica forma una β-idrossialdeide o un β-idrossichetone	817
17.11	La disidratazione di un prodotto di addizione aldolica forma aldeidi e chetoni α,β-insaturi	819
17.12	Addizione aldolica incrociata	821
<i>Cancro al seno e inibitori dell'aromatasi</i> 823		
17.13	Condensazione di Claisen: formazione di β-chetoesteri	824
17.14	Altre condensazioni incrociate	827
17.15	Reazioni di condensazione e di addizione aldolica intramolecolari	827
17.16	L'anellazione di Robinson	830
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 830		
17.17	Decarbossilazione di β-chetoacidi	831
17.18	Sintesi malonica	833
17.19	Sintesi acetacetica	834
17.20	STRATEGIA SINTETICA V: Formazione di nuovi legami carbonio-carbonio	836
17.21	Reazioni al carbonio α nei sistemi biologici	838
17.22	Classificazione della reattività dei composti organici	841
RIEPILOGO 843 ■ RIEPILOGO DELLE REAZIONI 844 ■ PROBLEMI 846		

TUTORIAL Sintesi e analisi retrosintetica **854**

PARTE I composti aromatici 867
SESTA**18 Reazioni del benzene e dei benzeni sostituiti 868**

- Misurare la tossicità 869**
- 18.1 Nomenclatura dei benzeni monosostituiti 870**
- La tossicità del benzene 871**
- 18.2 Meccanismo generale delle reazioni di sostituzione eletrofila aromatica 871**
- 18.3 Alogenazione del benzene 872**
- Tiroxina 874**
- 18.4 Nitrazione del benzene 874**
- 18.5 Solfonazione del benzene 875**
- 18.6 Acilazione di Friedel-Crafts del benzene 876**
- 18.7 Alchilazione di Friedel-Crafts del benzene 877**
- Carbocationi primari incipienti 879**
- Una reazione di alchilazione di Friedel-Crafts biologica 879**
- 18.8 Alchilazione del benzene mediante acilazione-riduzione 880**
- 18.9 Uso delle reazioni di accoppiamento nell'alchilazione del benzene 881**
- 18.10 Trasformazioni chimiche dei sostituenti sull'anello benzenico 882**
- 18.11 Nomenclatura dei benzeni disostituiti e polisostituiti 884**
- 18.12 Effetto dei sostituenti sulla reattività 886**
- 18.13 Effetto dei sostituenti sull'orientamento 890**
- 18.14 Il rapporto orto-para 894**
- 18.15 Ulteriori considerazioni sugli effetti dei sostituenti 894**
- 18.16 STRATEGIA SINTETICA VI: Sintesi dei benzeni mono e disostituiti 896**
- 18.17 Sintesi dei benzeni trisostituiti 898**
- 18.18 Uso dei sali di diazonio per la sintesi di benzeni sostituiti 900**
- 18.19 Azobenzeni 903**
 - La scoperta del primo antibiotico 904**
 - La sicurezza dei farmaci 904**
- 18.20 Meccanismo della formazione di uno ione diazonio 905**
- Un nuovo farmaco contro il cancro 905**
- Nitrosammime e cancro 906**
- 18.21 Sostituzione nucleofila aromatica 907**
- 18.22 STRATEGIA SINTETICA VII: Sintesi di composti ciclici 909**
- RIEPILOGO 910 ■ RIEPILOGO DELLE REAZIONI 911 ■ PROBLEMI 913**

19 Reazioni delle ammine e dei composti eterociclici 924

- 19.1 Nomenclatura 925**
- 19.2 Proprietà acido-base delle ammine 926**
- Atropina 927**
- 19.3 Reattività delle ammine come basi e come nucleofili 927**
- 19.4 Sintesi di ammine 929**
- 19.5 Eterocicli aromatici pentatomici 929**
- STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 931**
- 19.6 Eterocicli aromatici esatomici 934**
- 19.7 Ammine eterocicliche di importanza biologica 939**
 - Alla ricerca di farmaci: un antistaminico, un antistaminico non sedante, un farmaco per l'ulcera 940**
 - Porfirina, bilirubina e ittero 943**
- 19.8 Classificazione della reattività dei composti organici 943**
- RIEPILOGO 944 ■ RIEPILOGO DELLE REAZIONI 945 ■ PROBLEMI 946**

PARTE Composti bioorganici 949 SETTE

20 La chimica organica dei carboidrati 950

- 20.1** Classificazione dei carboidrati 951
- 20.2** La notazione D e L 952
- 20.3** Configurazione degli aldosi 953
- 20.4** Configurazione dei chetosi 955
- 20.5** Reazioni dei monosaccaridi in soluzione basica 956
- 20.6** Reazioni di ossido-riduzione dei monosaccaridi 957
- 20.7** Allungamento della catena: la sintesi di Kiliani-Fischer 958
- 20.8** Accorciamento della catena: la degradazione di Wohl 959
- Misurazione del livello di glucosio nel sangue dei diabetici 960**
- 20.9** Stereochemia del glucosio: la dimostrazione di Fischer 960
- Glucosio/Destrosio 962**
- 20.10** I monosaccaridi formano emiacetali ciclici 962
- 20.11** Il glucosio è il più stabile fra gli aldoesosi 965
- 20.12** Formazione di glicosidi 967
- 20.13** L'effetto anomericco 968
- 20.14** Zuccheri riduenti e non riduenti 969
- 20.15** Disaccaridi 969
 - Intolleranza al lattosio 971
 - Galattosemia 971
 - Un disaccaride tossico 972
- 20.16** Polisaccaridi 973
 - Perché il dentista ha ragione 974
 - Il controllo delle pulci 975
- 20.17** Alcuni prodotti naturali derivati dai carboidrati 976
 - La resistenza agli antibiotici 976
 - Eparina — un anticoagulante naturale 977
 - Vitamina C 978
- 20.18** I carboidrati sulla superficie cellulare 978
- 20.19** Dolcificanti sintetici 979
 - Un consumo giornaliero accettabile 981
- RIEPILOGO 981 ■ RIEPILOGO DELLE REAZIONI 982 ■ PROBLEMI 983**

21 Amminoacidi, peptidi e proteine 986

Le nuove figure
aumentano la
comprendibilità.

- 21.1** Nomenclatura degli amminoacidi 987
- Proteine e alimentazione 991**
- 21.2** Configurazione degli amminoacidi 991
- Amminoacidi e malattie 992**
- Un peptide antibiotico 992**
- 21.3** Proprietà acido-basiche degli amminoacidi 993
- 21.4** Il punto isoelettrico 995
- 21.5** Separazione degli amminoacidi 996
 - Gli addolcitori d'acqua: un esempio di scambio cationico 1000
- 21.6** Metodi di sintesi degli amminoacidi 1000
- 21.7** Risoluzione di una miscela racemica di amminoacidi 1002
- 21.8** Legami peptidici e legami disolfuro 1003
 - Il diabete 1006
 - Capelli lisci o ricci? 1006
- 21.9** Alcuni peptidi interessanti 1006
- 21.10** Strategie di sintesi peptidica 1007
- 21.11** Sintesi peptidica automatizzata 1010
- 21.12** Introduzione alla struttura delle proteine 1013
 - Struttura primaria e relazioni tassonomiche 1013
- 21.13** Come determinare la struttura primaria di un polipeptide o di una proteina 1013
- STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 1015**

- 21.14 Struttura secondaria delle proteine 1019
Eliche destrogire ed eliche sinistrogiare 1020
 β -peptidi: un tentativo di migliorare la natura 1022
- 21.15 Struttura terziaria delle proteine 1022
Malattie causate da proteine non correttamente ripiegate 1024
- 21.16 Struttura quaternaria delle proteine 1024
- 21.17 Denaturazione delle proteine 1025
RIEPILOGO 1025 ■ **PROBLEMI** 1026

22 La catalisi nelle reazioni organiche e nelle reazioni enzimatiche 1030

- 22.1 La catalisi nelle reazioni organiche 1032
- 22.2 La catalisi acida 1032
- 22.3 La catalisi basica 1035
- 22.4 La catalisi nucleofila 1037
- 22.5 La catalisi con ioni metallici 1038
- 22.6 Le reazioni intramolecolari 1040
- 22.7 La catalisi intramolecolare 1042
- 22.8 La catalisi nelle reazioni biologiche 1044
- 22.9 Una reazione enzimatica simile all'idrolisi delle ammidi catalizzata da acidi 1046
- 22.10 Un'altra reazione enzimatica simile all'idrolisi delle ammidi catalizzata da acidi 1049
- 22.11 Una reazione enzimatica che prevede due successive reazioni S_N2 1052
Come funziona il Tamiflu 1055
- 22.12 Una reazione enzimatica simile alla trasposizione enediolica catalizzata da basi 1056
- 22.13 Una reazione enzimatica simile alla reazione retro-aldolica 1057
RIEPILOGO 1059 ■ **PROBLEMI** 1060

23 La chimica organica dei coenzimi, composti derivati dalle vitamine 1063

- Vitamina B₁** 1065
- 23.1 Niacina: la vitamina necessaria in molte reazioni redox 1066
Carenza di niacina 1067
- 23.2 Riboflavina: un'altra vitamina usata in reazioni redox 1071
- 23.3 Vitamina B₁: la vitamina necessaria per i trasferimenti di acile 1075
Curare i postumi di una sbornia con la vitamina B₁ 1078
- 23.4 Biotina: la vitamina necessaria alla carbossilazione di un carbonio α 1079
- 23.5 Vitamina B₆: la vitamina necessaria per le trasformazioni di amminoacidi 1081
Valutare i danni di un infarto 1085
- 23.6 Vitamina B₁₂: la vitamina necessaria per alcune isomerizzazioni 1086
- 23.7 Acido folico: la vitamina necessaria per il trasferimento di un atomo di carbonio
I primi antibiotici 1089
Farmaci anticancro ed effetti secondari 1092
Inibitori competitivi 1092
- 23.8 Vitamina K: la vitamina necessaria per la carbossilazione del glutammato 1093
Anticoagulanti 1095
Troppi broccoli 1095
RIEPILOGO 1095 ■ **PROBLEMI** 1096

Maggiore enfasi sulla connessione tra le reazioni che si utilizzano in laboratorio e quelle che avvengono nelle cellule.

24 La chimica organica delle vie metaboliche 1099

- Differenze nel metabolismo 1100
- 24.1 L'ATP è usato nelle reazioni di trasferimento di fosforile 1100
Perché la natura ha scelto il fosfato? 1102
- 24.2 Stabilità cinetica dell'ATP nelle cellule 1102
- 24.3 Il carattere di "alta energia" dei legami fosfoanidridici 1102
- 24.4 I quattro stadi del metabolismo 1104
- 24.5 Il catabolismo dei grassi: stadio 1 e 2 1105
- 24.6 Il catabolismo dei carboidrati: stadio 1 e 2 1108
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 1111

- Confronto tra grassi e carboidrati come fonti energetiche 1112
24.7 I destini del piruvato 1112
24.8 Il catabolismo delle proteine: stadio 1 e 2 1113
 Fenilchetonuria (PKU): un errore innato del metabolismo 1114
 Alcaptonuria 1115
24.9 Il ciclo dell'acido citrico: stadio 3 1115
24.10 La fosforilazione ossidativa: stadio 4 1118
 Metabolismo basale 1119
24.11 L'anabolismo 1119
24.12 Gluconeogenesi 1120
24.13 Regolazione delle vie metaboliche 1122
24.14 Biosintesi degli amminoacidi 1123
RIEPILOGO 1124 ■ **PROBLEMI** 1125

Il materiale sui lipidi, presente precedentemente nel capitolo degli acidi carbossilici, è stato spostato in questo capitolo. Anche la discussione sui terpeni (spostata dal capitolo del metabolismo), insieme a del nuovo materiale, sono stati inclusi in questo capitolo.

25 La chimica organica dei lipidi 1127

- 25.1** Acidi grassi 1128
 Acidi grassi omega 1129
25.2 Cere 1130
25.3 Trigliceridi 1130
 Olestra: il grasso che non fa ingrassare 1132
 Balene ed ecolocazione 1132
25.4 Saponi e micelle 1132
25.5 Fosfolipidi 1134
 Il veleno dei serpenti 1136
 Sclerosi multipla e guaina mielinica 1137
25.6 Prostaglandine 1137
25.7 Terpeni 1139
25.8 Biosintesi dei terpeni 1141
 Come le statine abbassano il livello di colesterolo 1142
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 1144
 Prenilazione delle proteine 1146
25.9 Biosintesi del colesterolo 1147
25.10 Steroidi 1148
 Un farmaco – due effetti 1149
25.11 Steroidi sintetici 1150
RIEPILOGO 1151 ■ **PROBLEMI** 1152

26 La chimica organica degli acidi nucleici 1155

- 26.1** Nucleosidi e nucleotidi 1155
 La struttura del DNA: Watson, Crick, Franklin e Wilkins 1158
 AMP ciclico 1159
26.2 Gli acidi nucleici sono costituiti da sottounità nucleotidiche 1159
26.3 La struttura secondaria del DNA 1161
26.4 Perché nel DNA non c'è il gruppo 2'-OH 1163
26.5 La biosintesi del DNA è chiamata replicazione 1163
26.6 Il DNA e l'ereditarietà 1164
 I prodotti naturali che modificano il DNA 1165
26.7 La biosintesi dell'RNA è chiamata trascrizione 1165
 Ci sono più di quattro basi nel DNA 1166
26.8 Gli RNA usati per la biosintesi delle proteine 1167
26.9 La biosintesi delle proteine è chiamata traduzione 1169
 Le cellule dell'anemia falciforme 1171
 Antibiotici che agiscono inibendo la traduzione 1172
26.10 Perché il DNA contiene la timina invece che l'uracile 1173
 Gli antibiotici agiscono con un meccanismo comune 1174
26.11 Farmaci antivirali 1174
 Pandemie influenzali 1175
26.12 Come si determina la sequenza di basi del DNA 1175
26.13 L'ingegneria genetica 1177

- Resistenza agli erbicidi 1177
 L'utilizzo dell'ingegneria genetica per il trattamento
 del virus Ebola 1177
RIEPILOGO 1178 ■ PROBLEMI 1178

PARTE Argomenti speciali in chimica organica 1181 OTTO

27 Polimeri di sintesi 1182

- 27.1 Esistono due classi principali di polimeri di sintesi 1183
 27.2 Introduzione ai polimeri per crescita a catena 1184
 27.3 Polimerizzazione radicalica 1184
Il teflon: una scoperta accidentale 1187
Codici di riciclo 1189
 27.4 Polimerizzazione cationica 1189
 27.5 Polimerizzazione anionica 1192
 27.6 Polimerizzazione con apertura d'anello 1193
 27.7 Stereochemica della polimerizzazione • catalizzatori di Ziegler-Natta 1195
 27.8 Polimerizzazione dei dieni 1196
 27.9 Copolimeri 1198
Nanocontenitori 1198
 27.10 Introduzione ai polimeri per crescita a stadi 1199
 27.11 Classi di polimeri per crescita a stadi 1200
Preoccupazioni per la salute: bisfenolo A e ftalati 1202
Progettare un polimero 1203
 27.12 Proprietà fisiche dei polimeri 1204
Avvelenamento da melammina 1205
 27.13 Il riciclo dei polimeri 1206
 27.14 Polimeri biodegradabili 1207
RIEPILOGO 1208 ■ PROBLEMI 1208



Il contenuto del
Capitolo 27 è
 disponibile online.
 Segui le istruzioni
 riportate all'inizio del
 libro per accedere alle
 pagine 1182-1211.

28 Reazioni pericicliche 1212

- 28.1 Le tre tipologie di reazioni pericicliche 1213
 28.2 Orbitali molecolari e simmetria degli orbitali 1215
 28.3 Reazioni eletrocicliche 1218
 28.4 Reazioni di cicloaddizione 1224
 28.5 Trasposizioni sigmatropiche 1227
 28.6 Reazioni pericicliche in sistemi biologici 1232
Bioluminescenza 1233
La vitamina del sole 1234
Animali, uccelli, pesci e vitamina D 1235
 28.7 Riepilogo delle regole di selezione per le reazioni pericicliche 1235
RIEPILOGO 1236 ■ PROBLEMI 1236

Appendici A-1

- I VALORI DI pK_a A-1**
- II CINETICA A-3**
- III RIEPILOGO DEI METODI UTILIZZATI PER SINTETIZZARE UN PARTICOLARE GRUPPO FUNZIONALE A-8**
- IV RIEPILOGO DEI METODI UTILIZZATI PER FORMARE LEGAMI CARBONIO-CARBONIO A-11**
- V TABELLE SPETTROSCOPICHE A-12**
- VI PROPRIETÀ FISICHE DI COMPOSTI ORGANICI A-18**

RISPOSTE ALLE DOMANDE SELEZIONATE RIS-1

GLOSSARIO G-1

INDICE ANALITICO I-1

Prefazione

Il principio guida seguito nella stesura di questo libro è presentare la chimica organica come una scienza eccitante e d’importanza vitale. Per contrastare l’impressione che lo studio della chimica organica consiste principalmente nel memorizzare una moltitudine di reazioni, ho organizzato questo libro basandomi su caratteristiche condivise e concetti unificanti, enfatizzando i principi che possono essere applicati più e più volte. Voglio studenti che applichino ciò che hanno compreso in nuovi scenari e che imparino a ragionare per arrivare alla soluzione. Voglio anche che comprendano come la chimica organica sia una disciplina fantastica e parte integrante della vita quotidiana.

Preparazione degli studenti per lo studio in diverse discipline scientifiche

Questo libro organizza i gruppi funzionali sulle similitudini tra i meccanismi. Quando gli studenti vedono la prima reazione (a parte quelle acido-base), gli viene detto che tutti i composti organici possono essere divisi in famiglie e che tutti i membri di una famiglia reagiscono *allo stesso modo*. Per rendere le cose più semplici, ogni famiglia fa parte di uno dei quattro gruppi e tutte le famiglie all’interno di uno stesso gruppo reagiscono *in modo simile*.

La “Classificazione della reattività dei composti organici” è un paragrafo basato su queste premesse. Esso permette agli studenti di vedere cosa è stato affrontato e cosa deve essere trattato procedendo attraverso i quattro gruppi e, inoltre, incoraggia a ricordare la ragione fondamentale alla base delle reazioni di tutti i composti organici: *gli elettrofili reagiscono con i nucleofili*. Quando gli studenti finiscono di studiare un particolare gruppo, hanno la possibilità di riepilogare e capire perché quelle famiglie fanno parte di quel gruppo. I gruppi sono affrontati in questo ordine (il libro è scritto per essere modulare e potrebbero essere affrontati in qualsiasi ordine):

- **Gruppo I: composti con doppi e tripli legami carbonio-carbonio.** Questi composti sono nucleofili e quindi reagiscono con elettrofili, subendo reazioni di sostituzione elettrofila.
- **Gruppo II: composti con atomi o gruppi elettron-atrattori legati a carboni sp^3 .** Questi composti sono elettrofili e quindi reagiscono con nucleofili, subendo reazioni di sostituzione nucleofila ed eliminazione.
- **Gruppo III: composti carbonilici.** Questi composti sono elettrofili e quindi reagiscono con nucleofili, subendo reazioni di sostituzione nucleofila acilica, addizione nucleofila e reazioni di addizione-eliminazione. A causa del carattere “acido” del carbonio α , un composto carbonilico può comportarsi da nucleofilo e quindi reagire con elettrofili.
- **Gruppo IV: composti aromatici.** Alcuni composti aromatici sono nucleofili e quindi reagiscono con elettrofili, subendo reazioni di sostituzione elettrofila aromatica. Altri composti aromatici sono elettrofili e quindi reagiscono con nucleofili subendo reazioni di sostituzione nucleofila aromatica.

L’organizzazione scoraggia la memorizzazione e permette un apprendimento delle reazioni in base al tipo di reattività. Solo dopo aver capito questi tipi di reattività inizia la comprensione della chimica organica. Gli studenti riescono così a sviluppare la capacità di predire: questa è la cosa affascinante nello studio della scienza. Un corso che insegna ad analizzare, classificare, spiegare e predire fornisce delle forti fondamenta per lo studio di qualsiasi disciplina scientifica.

Proseguendo lungo il libro, gli studenti incontrano circa 200 riquadri che collegano quello che stanno studiando alla vita di tutti i giorni. Anche gli studenti che non si stanno preparando per una carriera medica possono apprezzare un approfondimento sull’uso di medicinali sperimentali contro l’Ebola; come anche gli studenti che non si stanno preparando per una carriera in ingegneria possono apprezzare un approfondimento sulle proprietà che deve possedere un polimero utilizzato per rilevare le impronte dentali.

L’organizzazione collega reattività e sintesi

Molti libri di testo di chimica organica discutono la sintesi di un gruppo funzionale e la reattività dello stesso gruppo in modo sequenziale, ma i tipi di reazioni trattati in genere hanno pochi punti

in comune. In questo testo, quando si affronta la reattività di un gruppo funzionale, si discute della sintesi dei composti che si formano in seguito a quella reattività. Nel Capitolo 6, per esempio, gli studenti imparano le *reazioni* degli alcheni, ma *non* si parla della *sintesi* degli alcheni: vengono invece affrontate le sintesi di alogenuri alchilici, alcoli, eteri, epossidi, alcani, ecc. – i composti formati in seguito alle reazioni degli alcheni. Solo dopo aver affrontato le reazioni di alogenuri alchilici e alcol – composti la cui reazione porta alla formazione di alcheni – viene discussa la sintesi degli alcheni.

Questa strategia di collegare la reattività di un gruppo funzionale con le sintesi dei composti che derivano da tale reattività evita allo studente di memorizzare liste di reazioni sciolte. Come conseguenza si riesce anche ad affrontare più argomenti in meno tempo, permettendo una certa economia nella presentazione.

Anche se la memorizzazione dei diversi modi con cui un gruppo funzionale può essere preparato può essere controproducente per apprezzare la chimica organica, è utile avere un elenco di queste reazioni quando si progetta una sintesi multistadio.

Per questo in Appendice III sono riportate le liste delle reazioni che permettono di ottenere i diversi gruppi funzionali. Lo studio delle strategie sintetiche porta ad apprezzare l'importanza delle reazioni che modificano lo scheletro della molecola: l'Appendice IV riporta l'elenco di questo tipo di reazioni.

Un aiuto agli studenti per imparare e studiare la chimica organica

Al succedersi delle generazioni di studenti, gli insegnati devono trovare nuove soluzioni per supportare i diversi modi in cui essi acquisiscono conoscenze, pratica e completa padronanza di un argomento. Per adeguarsi agli studenti odierni, che imparano principalmente guardando e che preferiscono l'interattività, ho rivisitato questa edizione per renderla compatibile con il loro stile di apprendimento razionalizzando la narrativa e organizzando titoli e sottotitoli. Questo dovrebbe permettergli di studiare più efficacemente seguendo il testo.

Il libro è scritto quasi come un manuale. Ogni paragrafo termina con una serie di problemi che gli studenti devono superare per capire se sono pronti al paragrafo successivo o se devono rivedere il materiale che pensavano di aver compreso. Questo permette di usare il libro efficacemente anche per un approccio di tipo “insegnamento capovolto” (flipped classroom).

Per quelli che insegnano la chimica organica dopo un semestre di chimica generale, il Capitolo 5 e l'Appendice II contengono materiale di termodinamica e cinetica, quindi questi concetti possono essere introdotti nel corso di chimica organica.

La veste grafica migliorata, con note nuove e approfondite, provvede informazioni essenziali agli studenti in modo che possano individuare le parti importanti del capitolo con il supporto della veste grafica. Le note a margine riassumono il materiale essenziale lungo tutto il libro, permettendo un ripasso con uno sguardo rapido.

I Tutorial seguono i capitoli importanti e aiutano gli studenti a padroneggiare alcune abilità e conoscenze fondamentali:

- Acidi e basi
- Usare i modelli molecolari
- Interconvertire le rappresentazioni strutturali
- Disegnare le frecce curve
- Rappresentare le strutture limite di risonanza
- Disegnare le frecce curve in processi radicalici
- Sintesi e analisi retrosintetica

Cambiamenti e organizzazione

Il sistema di nomenclatura *E,Z* per gli stereoisomeri degli alcheni è stato spostato nel Capitolo 4, ora è introdotto subito dopo il sistema di nomenclatura *cis* e *trans* per la distinzione degli stereoisomeri degli alcheni.

L'idrogenazione catalitica e le stabilità relative degli alcheni sono state spostate dal Capitolo 6 al Capitolo 5 (termodinamica), in modo che possano essere usate per illustrare come i valori di ΔH° possano essere utilizzati per determinare le stabilità relative. Questo spostamento ha un altro vantaggio: dato che l'idrogenazione catalitica è l'unica reazione degli alcheni che non ha un meccanismo ben definito, tutte le reazioni nel Capitolo 6 ora seguono la regola generale

delle reazioni di addizione eletrofila: il primo passaggio è sempre l'addizione dell'eletrofilo al carbonio sp^2 che lega il numero maggiore di idrogeni.

Il Capitolo 8 comincia con la discussione della struttura del benzene, perché è il composto ideale per spiegare la delocalizzazione elettronica. Questo capitolo introduce il concetto di aromaticità, quindi è compresa una breve introduzione alle reazioni di sostituzione aromatica. Questo permette agli studenti di comprendere come l'aromaticità permette al benzene di subire sostituzioni eletrofile, invece delle addizioni eletrofile che hanno appena finito di studiare.

Di solito si introducono gli effetti elettronici affinché si comprendano i motivi dei diversi orientamenti negli anelli benzenici con vari sostituenti. Dato che gran parte della chimica del benzene viene trattata dopo la chimica del carbonile, gli effetti elettronici sono introdotti nel Capitolo 8 (in questo modo gli studenti sono ben preparati per la parte della spettroscopia e della chimica dei carbonili) per spiegare come la presenza dei sostituenti influenza il pK_a di fenoli, acidi benzoici e ioni anilinio. Gli effetti elettronici vengono poi ripresi nel Capitolo 18.

I due capitoli sulle reazioni di eliminazione e sostituzione della precedente edizione sono stati combinati in un solo capitolo (Capitolo 9). Le recenti evidenze che gli alogenuri alchilici secondari non subiscono reazioni di solvolisi S_N1 hanno permesso di semplificare molto il materiale, che ora si adatta bene a essere discusso in un solo capitolo.

Ho constatato che affrontare la chimica dei carbonili prima dei composti aromatici (una variazione introdotta nella precedente edizione) ha portato a buoni risultati con i miei studenti. I composti carbonilici sono probabilmente i composti organici più importanti e spostarli permette di dargli l'importanza che meritano. Inoltre questo ordine permette di affrontare i composti terociclici aromatici subito dopo la chimica del benzene.

Il primo capitolo sulla chimica del carbonile si concentra su come si rompe l'intermedio tetraedrico. Se gli studenti capiscono questo, la chimica del carbonile diventa chiara. Il materiale sui lipidi presente alla fine del capitolo nella precedente edizione sviava dall'argomento principale del capitolo. Il materiale sui lipidi è stato quindi rimosso e posto in un nuovo capitolo: La chimica organica dei lipidi. Anche la discussione sui terpeni (spostata dal capitolo del metabolismo), insieme a del nuovo materiale, sono stati inclusi in questo capitolo.

Modularità e materiale online

Il libro è modulare, quindi i quattro gruppi (gruppo I: Capitoli 6, 7 e 8; gruppo II: Capitoli 9 e 10; gruppo III: Capitoli 15, 16 e 17; gruppo IV: Capitoli 18 e 19) possono essere trattati in qualsiasi ordine.

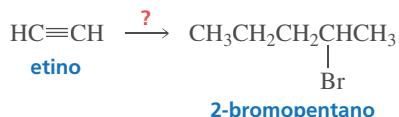
I capitoli di spettroscopia (Capitoli 13 e 14) sono disponibili online: seguì le istruzioni riportate a inizio libro o visita il sito www.edises.it per maggiori informazioni. Questi capitoli sono scritti in modo da poter essere trattati in qualsiasi momento del corso e contengono in tutto circa 170 problemi. Per coloro che preferiscono insegnare spettroscopia prima dell'introduzione ai gruppi funzionali – o in un corso di laboratorio separato – all'inizio del Capitolo 13 è presente una tabella dei gruppi funzionali. Anche il capitolo che tratta i polimeri sintetici (Capitolo 27) è disponibile online.

Una costante enfasi alla sintesi organica

Gli studenti sono introdotti presto alla chimica sintetica e all'analisi retrosintetica (rispettivamente dai Capitoli 6 e 7); in questo modo possono cominciare a progettare sintesi multistadio già all'inizio del corso. Sono presenti sette sezioni speciali dedicate alle strategie sintetiche, adeguatamente introdotte e ognuna con un argomento centrale. È presente anche un Tutorial sulla sintesi e l'analisi retrosintetica che comprende alcuni esempi di complesse sintesi multistadio riprese dalla letteratura scientifica.

Esempio 2

Come sintetizzeresti il 2-bromopentano utilizzando l'etino come composto di partenza?



Il 2-bromopentano può essere ottenuto dal 2-pentene, che può essere preparato a partire dall'1-pentino. L'1-pentino può essere preparato dall'etino e un alogenuro alchilico con tre atomi di carbonio.

Problemi, problemi risolti e strategie per la risoluzione dei problemi

Il libro contiene più di 2000 problemi, molti con più di una richiesta. Questa edizione contiene molti nuovi problemi, sia all'interno sia alla fine dei capitoli. Sono inclusi nuovi problemi risolti, nuove strategie per la risoluzione dei problemi e nuovi problemi che incorporano informazioni da più capitoli. Ho un elenco delle domande che gli studenti mi rivolgono durante le ore di ricevimento e molti problemi nuovi sono il risultato di queste domande.

I problemi all'interno dei capitoli sono principalmente di esercitazione. Sono presenti alla fine di ogni paragrafo e permettono agli studenti di esercitarsi sul materiale spiegato prima di passare al paragrafo successivo. Ai problemi contrassegnati con il diamante sono date delle brevi risposte alla fine del libro, in modo che gli studenti abbiano un riscontro immediato della loro padronanza in un'abilità o concetto.

Alcuni problemi selezionati sono risolti e spiegati in dettaglio per far comprendere le tecniche di risoluzione per quel tipo di problema e anche le "Strategie per la risoluzione dei problemi" aiutano a comprendere meglio come affrontare i vari tipi di problemi. Questi problemi selezionati sono indicati dalla scritta IMPARA LA STRATEGIA a margine. Tali strategie sono seguite da uno o più problemi che permettono di mettere alla prova ciò che si è appena imparato; questi problemi sono indicati dalla scritta USA LA STRATEGIA a margine.

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 PowerPoint.

Modelli molecolari

Il kit di MODELLI MOLECOLARI allegato al volume è costituito da oltre 200 pezzi comprendenti orbitali, legami (disponibili in due lunghezze) e vari atomi, differentemente colorati in modo da rappresentare i diversi elementi e che permettono la disposizione dei legami secondo le più comuni geometrie spaziali. La ricchezza del kit permette di assemblare la maggior parte delle molecole organiche oggetto di studio, anche di elevata complessità.

Studenti interessati alle scienze biologiche

Ho sempre sostenuto che gli studenti che affrontano la chimica organica debbano essere introdotti alla chimica bioorganica – la chimica organica che avviene all'interno dell'organismo. Gli studenti che seguono il corso di chimica organica apprezzano a pieno i meccanismi organici e la sintesi. Poi però, al corso di biochimica, non sentono mai parlare di condensazioni di Claisen, di reazioni S_N2 , delle reazioni di sostituzione nucleofila acilica, ecc., nonostante siano reazioni estremamente importanti nelle cellule. Perché è necessario che gli studenti seguano il corso di chimica organica se poi non gli viene insegnato come si applica la chimica organica che hanno studiato al mondo biologico?

I sette capitoli (dal 20 al 26) che trattano principalmente della chimica organica degli organismi viventi enfatizzano i collegamenti tra le reazioni che si utilizzano in laboratorio e quelle che avvengono nelle nostre cellule.

Ogni reazione organica che avviene nella cellula è esplicitamente confrontata alla reazione organica a cui lo studente è già familiare.

Per esempio il primo passaggio nella glicolisi è una reazione S_N2 , il secondo passaggio è identico alla trasposizione enediolica che gli studenti imparano quando studiano la chimica dei carboidrati, il terzo passaggio è un'altra reazione S_N2 , il quarto passaggio una reazione aldolica inversa e così via. Il primo passaggio nel ciclo dell'acido citrico è un'addizione aldolica seguita da una reazione di sostituzione nucleofila acilica, il secondo passaggio è una deidratazione E2 seguita dall'addizione coniugata di acqua, il terzo passaggio è l'ossidazione di un alcol secondario seguita da decarbossilizzazione di uno ione 3-ossocarbossilato e così via.

Gli studenti imparano i gruppi uscenti alogenuro e solfuro; aggiungere i gruppi fosfato richiede poco tempo in più e introduce informazioni utili se studieranno biochimica.

Nel corso di chimica organica viene insegnata la tautomeria e l'idrolisi delle immine; nel corso di biochimica viene insegnato che il DNA ha la base azotata timina invece dell'uracile, presente nel RNA. Ma a quanti di questi studenti viene detto che la differenza tra le basi di DNA e RNA è la tautomerizzazione e l'idrolisi dell'immina?

I colleghi mi chiedono come trovare il tempo per introdurre il “collegamento bioorganico” nei loro corsi di chimica organica. Ho constatato che legare assieme reattività e sintesi libera molto tempo (questa è l’organizzazione che ho adottato da diversi anni, cercando il modo di incorporare alcuni argomenti di bioorganica nel mio corso). E se non avete abbastanza tempo, ho organizzato il libro in modo che alcuni capitoli “tradizionali” (Capitoli 12, 18, 19 e 28) possano essere omessi, in modo che gli studenti siano preparati alla biochimica senza sacrificare la coerenza del corso di chimica organica.

Un grande risalto alla bioorganica

La chimica bioorganica viene citata lungo il testo per mostrare agli studenti che la chimica organica e la biochimica non sono entità distinte, ma sono piuttosto strettamente collegate, in un continuo di conoscenza. Quando gli studenti imparano, per esempio, come la delocalizzazione elettronica, la propensione all’uscita dei gruppi, l’eletrofilicità e la nucleofilicità influenzano le reazioni dei composti organici semplici, possono apprezzare a pieno come gli stessi fattori influenzano le reazioni dei composti organici nelle cellule.

Nei Capitoli 1-19, il materiale di bioorganica è limitato ai “riquadri di approfondimento” e alle sezioni conclusive dei capitoli. Il materiale è quindi a disposizione degli studenti curiosi e non è necessario che il docente introduca gli argomenti di bioorganica nelle lezioni. Per citare alcuni esempi, dopo l’introduzione ai legami idrogeno nel Capitolo 3, vengono discussi i legami idrogeno nelle proteine e nel DNA. Dopo l’introduzione della catalisi nel Capitolo 5, viene discussa la catalisi enzimatica. Dopo la presentazione della stereochimica delle reazioni organiche nel Capitolo 6, viene discussa la stereochimica delle reazioni catalizzate da enzimi. Dopo la discussione degli ioni solfonio nel Capitolo 10, viene esaminata una metilazione biologica che usa proprio uno ione solfonio, e viene spiegata la ragione per cui i chimici e le cellule utilizzano agenti metilanti differenti. Dopo aver presentato i metodi di attivazione degli acidi carbossilici utilizzati dai chimici (tramite la formazione di un alogenuro acilico o di un’anidride), nel Capitolo 15 viene spiegato come avviene la stessa attivazione nelle cellule (introducendo gruppi uscenti fosfoanidridici, pirofosfati o tiolici). Dopo la discussione delle reazioni di condensazioni nel Capitolo 17, vengono mostrati i meccanismi di alcune reazioni di condensazioni biologiche.

Inoltre sette capitoli del libro (dal 20 al 26) si concentrano sulla chimica organica dei sistemi viventi. Questi capitoli si distinguono in quanto contengono più chimica di quella che si trova in genere in un libro di biochimica. Il Capitolo 22 (La catalisi in chimica organica e nelle reazioni enzimatiche), per esempio, spiega i vari metodi di catalisi impiegati in chimica organica per poi mostrare come gli stessi sistemi di catalisi si trovano nelle reazioni catalizzate da enzimi. Il tutto è presentato in modo che permetta agli studenti di comprendere l’estrema velocità delle reazioni enzimatiche. Il Capitolo 23 (La chimica dei coenzimi, composti derivati dalle vitamine) enfatizza il ruolo della vitamina B₁ nella delocalizzazione elettronica, della vitamina K come base forte, della vitamina B₁₂ come iniziatore radicalico, della biotina come composto in grado di trasferire un gruppo attraverso una reazione di sostituzione nucleofila acilica e descrive come le diverse reazioni catalizzate dalla vitamina B₆ abbiano meccanismi simili – aventi come primo passaggio comune la formazione dell’immina. Il Capitolo 24 (La chimica delle vie metaboliche) spiega la funzione chimica dell’ATP e mostra come le reazioni che si incontrano nel metabolismo siano esempi aggiuntivi di reazioni che hanno già imparato. Nel Capitolo 26 (La chimica degli acidi nucleici) gli studenti imparano che il gruppo OH in 2' del ribosio nelle molecole di RNA catalizza la sua idrolisi e questo è il motivo per cui il DNA, che deve rimanere intatto per la sua importanza, non presenta tale gruppo. Gli studenti vedono anche che la sintesi delle proteine nelle cellule è semplicemente un esempio di una reazione di sostituzione nucleofila acilica. Questi capitoli non si sovrappongono, quindi, a quello che verrà affrontato nel corso di biochimica; rappresentano un collegamento tra le due discipline, permettendo agli studenti di comprendere che la chimica organica che hanno imparato si ritrova nel mondo biologico.

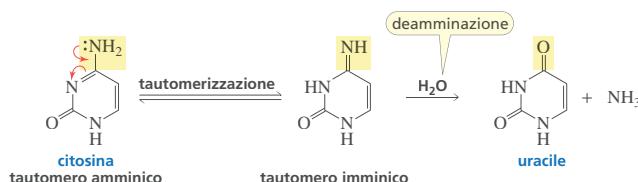
APPROCCIO A DIVERSE DISCIPLINE SCIENTIFICHE IN CHIMICA ORGANICA

Gli studenti comprendono meglio l'importanza di ciò che studiano vedendo le connessioni tra le reazioni organiche che si utilizzano in laboratorio e quelle che avvengono nelle cellule. Le modifiche in questa edizione forniscono agli studenti questo necessario "collegamento bioorganico", mantenendo la coerenza di un corso di chimica organica tradizionale.

Per esempio, agli studenti si insegnano i gruppi uscenti alogenuro e solfuro: l'aggiunta dei fosfati come gruppi uscenti richiede poco tempo in più e introduce delle informazioni importanti, soprattutto se gli studenti sono interessati alle scienze biologiche. Nel corso di chimica organica viene insegnata la tautomeria e l'idrolisi delle immine; nel corso di biochimica viene insegnato che il DNA ha la base azotata timina invece dell'uracile, presente nel RNA. Ma a quanti di questi studenti viene detto che la differenza tra le basi di DNA e RNA è la tautomerizzazione e l'idrolisi dell'immina?

Il NADP⁺ formato in questa reazione deve essere ridotto di nuovo a NADPH con il NADH. Ogni NADH formato in una cellula può portare alla formazione di 2,5 ATP (Paragrafo 24.10). Pertanto la riduzione del diidrofolato si realizza a spese della produzione di ATP. Questo significa che la sintesi della timina è costosa dal punto di vista energetico, quindi deve esserci una buona ragione per cui il DNA contiene la timina invece dell'uracile.

La presenza della timina invece dell'uracile previene mutazioni potenzialmente letali. La citosina può tautomerizzare per formare un'immina (Paragrafo 17.2), che può essere idrolizzata a uracile (Paragrafo 16.8). La reazione complessiva è chiamata **deamminazione** perché rimuove un gruppo amminico.



Più approfondimenti di ogni altro testo di organica

Approfondimenti NUOVI e aggiornati collegano quello di cui si discute nel testo con aspetti medici, ambientali, biologici, farmaceutici, nutrizionali, chimici, industriali, storici e di impatto generale. Essi permettono agli studenti di collegare ciò che studiano alla vita di tutti i giorni e alle possibili future carriere.

L'utilizzo dell'ingegneria genetica per il trattamento del virus Ebola

Le piante sono state a lungo fonte di farmaci: morfina, efedrina, e codeina sono solo alcuni esempi (Paragrafo 10.9). Ora gli scienziati stanno cercando di ottenere farmaci da piante attraverso il biopharming. Il biopharming usa le tecniche dell'ingegneria genetica per produrre farmaci nelle coltivazioni come mais, riso, pomodori e tabacco. Per ora, il solo farmaco ottenuto con il biopharming e approvato dalla FDA è quello prodotto nelle carote ed è usato per il trattamento della malattia di Gaucher.

Un farmaco sperimentale che è stato usato per il trattamento di un piccolo numero di pazienti con Ebola, il virus che si stava diffondendo in tutta l'Africa Occidentale, è stato ottenuto da piante di tabacco geneticamente modificate. Le piante di tabacco sono state infettate con tre virus geneticamente modificati per piante che sono innocui agli umani e animali ma hanno strutture simili al virus Ebola. In seguito all'infezione, le piante hanno prodotto anticorpi ai virus. Gli anticorpi sono stati isolati dalle piante, purificati e quindi usati per trattare i pazienti con Ebola.

Il farmaco sperimentale è stato testato su 18 scimmie che erano state sottoposte a una dose letale di Ebola. Tutte le 18 scimmie sono sopravvissute, mentre le tre scimmie nel gruppo di controllo sono morte. Di solito, i farmaci passano attraverso rigorosi test sugli esseri umani sani prima di essere somministrati a pazienti malati (vedi pagina 290). Nel caso dell'Ebola, la FDA ha fatto un'eccezione poiché temeva che il farmaco potesse essere l'unica speranza per questi pazienti. Cinque delle sette persone trattate con il farmaco sono sopravvissute. Attualmente occorrono circa 50 chilogrammi di foglie di tabacco e circa dai 4 ai 6 mesi per produrre abbastanza farmaco per il trattamento di un paziente.



piante di tabacco

La nascita del movimento ambientalista

Gli alogenuri alchilici sono stati utilizzati come insetticidi a partire dal 1939, quando si scoprì che il DDT (sintetizzato per la prima volta nel 1874) ha un'alta tossicità per gli insetti e una tossicità relativamente bassa per i mammiferi. Il DDT è stato ampiamente utilizzato nella seconda guerra mondiale per controllare il tifo e la malaria sia nella popolazione militare sia in quella civile. Furono salvate milioni di vite, ma nessuno si accorse, in quel momento, che era un composto molto stabile e resistente alla biodegradazione. Inoltre, DDT e DDE, un composto formato come risultato dell'eliminazione di HCl dal DDT, non sono solubili in acqua. Pertanto, si accumulano nel tessuto adiposo di uccelli e pesci entrando così nella catena alimentare. La maggior parte degli anziani ha una piccola concentrazione di DDT o DDE all'interno dei loro corpi.

Nel 1962, la biologa marina Rachel Carson pubblicò un lavoro (*Silent spring*) dove fece rimarcare gli impatti ambientali dell'uso diffuso di DDT. L'ampia diffusione del libro portò, per la prima volta, il problema dell'inquinamento ambientale all'attenzione del pubblico. Di conseguenza, la sua pubblicazione fu un evento importante nella nascita del movimento ambientalista. A causa dell'interesse sollevato, il DDT fu vietato negli Stati Uniti nel 1972. Nel 2004, la Convenzione di Stoccolma ha vietato l'uso in tutto il mondo del DDT, tranne che per il controllo della malaria nei paesi dove la malattia costituisce un grave problema.

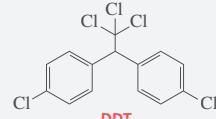
Nel Paragrafo 12.12, vedremo gli effetti ambientali causati dagli alogenuri alchilici sintetici noti come clorofluorocarburi (CFC).

SILENT SPRING

*The CLASSIC that LAUNCHED
the ENVIRONMENTAL MOVEMENT*

RACHEL
CARSON

Introduction by LINNEA LEAH Afterword by EDWARD O. WILSON



APPROCCIO GUIDATA ALLA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI

Tutorial

Questi tutorial guidano gli studenti attraverso gli argomenti di chimica organica che risultano in genere più difficili. Essi includono spiegazioni concise, risoluzione di problemi opportuni e risposte per autocorrezioni. I tutorial, adeguatamente collocati lungo il testo, sono: acidi e basi, usare i modelli molecolari, interconvertire le rappresentazioni strutturali, disegnare le frecce curve, rappresentare le strutture limite di risonanza, disegnare le frecce curve in processi radicalici e sintesi e analisi retrosintetica.

DISEGNARE LE FRECCE CURVE

TUTORIAL

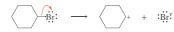
Questo tutorial è un approfondimento di quanto imparato sulle frecce curve alle pagine 199-201. Affrontare questa parte richiederà poco tempo ma sarà tempo ben speso in quanto le frecce curve sono ampiamente utilizzate in questo libro ed è necessario usarle agevolmente. Alcuni dei meccanismi presenti in questo Tutorial non sono stati affrontati, quindi non preoccuparsi del perché avvengono le reazioni.

I chimici usano le frecce curve per mostrare come si spostano gli elettroni quando, in una trasformazione, legami covalenti sono rotti e/o nuovi legami covalenti sono formati.

■ Ogni freccia rappresenta il movimento simultaneo di due elettroni (cioè una coppia di elettroni) da un nucleo (coda della freccia) verso un altro (punta della freccia).

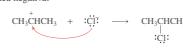
■ La coda della freccia indica la coppia di elettroni con corrispondenza degli elettroni nel reagente; la coda a parte sempre da una coppia di elettroni se si trovano nei prodotti; la freccia punta sempre verso un atomo o verso un legame.

Nell'esempio che segue, in cui è rappresentato lo studio di una reazione, si rompe il legame tra il bromo e il carbonio del ciclosano ed entrambi gli elettroni di legame vanno al bromo. Quindi la freccia parte dagli elettroni condivisi tra carbonio e bromo nel reagente e punta verso il bromo, cioè verso il sito di destinazione della coppia di elettroni.

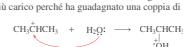


Nota che nel prodotto il carbonio dell'anello del ciclosano è carico positivamente, poiché ha perso la coppia di elettroni condivisa con il bromo. Di contro, il bromo è carico negativamente in quanto ha guadagnato la coppia di elettroni che nel reagente condivideva con il carbonio. Nella reazione si trovano due elettroni e questo è rappresentato dalla presenza della punta aerea della freccia.

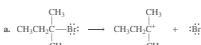
Nota che la freccia parte sempre da un legame o da una coppia non condivisa. La freccia non parte da una carica negativa.



Nell'esempio successivo si forma un legame tra l'ossigeno dell'acqua e un carbonio dell'altro reagente. La freccia parte da una delle coppie non condivise sull'ossigeno e punta verso l'atomo (il carbonio) con il quale gli elettroni saranno poi condivisi nel prodotto. L'ossigeno, nel prodotto, è carico positivamente in quanto una delle sue coppie elettroniche non legame nel reagente è ora condivisa con il carbonio. Il carbonio, originalmente carico positivamente, nel prodotto non è più carico perché ha guadagnato una coppia di elettroni in condivisione.



PROBLEMA 1 Mostra, attraverso l'uso delle frecce curve, il movimento degli elettroni nei seguenti stadi di reazioni (le soluzioni a tutti i problemi del Tutorial sono riportate dopo il Problema 10).



225

Classificazione della reattività dei composti organici

Questa classificazione enfatizza il principio centrale di reattività e permette una presentazione veloce che però scoraggia la memorizzazione. Gli studenti imparano così che:

- i composti organici possono essere classificati in *famiglie* e che ogni membro di una famiglia reagisce allo stesso modo.
- le famiglie possono essere poste in uno dei quattro *gruppi* e tutte le famiglie all'interno di uno stesso gruppo reagiscono in modo simile.

La tabella della Classificazione della reattività dei composti organici si arricchisce a mano a mano che gli studenti procedono nello studio dei quattro gruppi.

Gruppo I: reazioni di addizione elettrofila

Gruppo II: reazioni di sostituzione nucleofila e reazioni di eliminazione

Gruppo III: reazioni di sostituzione nucleofila acilica, reazioni di addizione nucleofilica e reazioni di addizione-eliminazione nucleofila

Gruppo IV: reazioni di sostituzione elettrofila (e nucleofila) aromatica

19.8 CLASSIFICAZIONE DELLA REATTIVITÀ DEI COMPOSTI ORGANICI

Gruppo I

R—CH=CH—R
alcheni

R—C≡C—R
alchini

R—CH=CH—CH=CH—R
dieni

Questi sono nucleofili.
Subiscono reazioni di addizione elettrofila.

Gruppo II

R—X
alogenuri alchilici

R—OH
alcoli

R—OR
eteri

R—N—R
idrossidi di ammonio

R—HO
quaternario

Questi sono elettrofili.
Subiscono reazioni di sostituzione nucleofila acilica, reazioni di addizione nucleofila o reazioni di addizione-eliminazione nucleofila.

Gruppo III

O=C
R—C—Z
Z = atomo più elettronegativo del C

O=C
R—C—Z
Z = C o H

Questi sono elettrofili.
Subiscono reazioni di sostituzione nucleofila acilica, reazioni di addizione nucleofila o reazioni di addizione-eliminazione nucleofila.

La rimozione di un atomo di idrogeno da un carbonio α forma un nucleofilo, che può reagire con elettrofili.

Gruppo IV

benzene

piridina

pirrolo, furano, tiofene

Z = N, O o S

Questi sono nucleofili.

Subiscono reazioni di sostituzione elettrofila aromatica.

Benzeni e piridine alogeno sostituiti sono elettrofili.

Subiscono reazioni di sostituzione nucleofila aromatica.

Enfasi sulle strategie necessarie per la risoluzione dei problemi

I passaggi che spiegano le importanti strategie per la risoluzione dei problemi sono segnalati dalla scritta IMPARA LA STRATEGIA a lato. I problemi che richiedono l'impiego della strategia appena acquisita sono segnalati dalla scritta USA LA STRATEGIA a lato. Queste scritte, presenti lungo tutto il testo, permettono agli studenti di trovare facilmente i temi importanti ed esercitarsi su di essi.

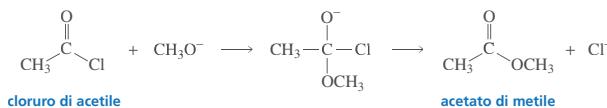
IMPARA LA STRATEGIA

STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI

Usare la basicità per prevedere l'esito delle reazioni di sostituzione nucleofila acilica

Qual è il prodotto della reazione del cloruro di acetile con CH_3O^- ? Il pK_a di HCl è -7 ; il pK_a di CH_3OH è 15.5 .

Per identificare il prodotto della reazione, dobbiamo paragonare le basicità dei due gruppi dell'intermedio tetraedrico così da determinare quale dei due verrà eliminato. Poiché HCl è un acido più forte del CH_3OH , Cl^- è una base più debole di CH_3O^- . Quindi, Cl^- viene eliminato dall'intermedio tetraedrico e l'acetato di metile sarà il prodotto della reazione.



USA LA STRATEGIA

PROBLEMA 7 ♦

- Qual è il prodotto della reazione del cloruro di acetile con HO^- ? Il pK_a di HCl è -7 ; il pK_a di H_2O è 15.7 .
- Qual è il prodotto della reazione dell'acetammide con HO^- ? Il pK_a di NH_3 è 36 ; il pK_a di H_2O è 15.7 .

PROBLEMA 8 ♦

Qual è il prodotto di una reazione di sostituzione acilica — un nuovo derivato di un acido carbossilico, una miscela di due derivati, o non c'è reazione — se il nuovo gruppo dell'intermedio tetraedrico è il seguente?

- Una base più forte rispetto al sostituente che è legato al gruppo acilico.
- Una base più debole rispetto al sostituente legato al gruppo acilico.
- Basicità simile al sostituente legato al gruppo acilico.

Strategie sintetiche

Questo paragrafo ricorrente aiuta gli studenti a imparare come progettare una sintesi multistadio e facilita lo sviluppo delle complesse abilità necessarie per la risoluzione dei problemi. Molti problemi includono la sintesi di composti noti come la Novocaina®, il Valium® e il Ketoprofene®.

STRATEGIA SINTETICA V

17.20

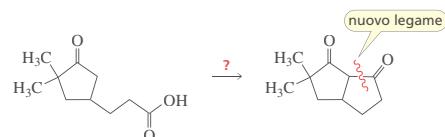
FORMAZIONE DI NUOVI LEGAMI CARBONIO-CARBONIO

Quando si progetta la sintesi di un composto che richiede la formazione di nuovi legami carbonio-carbonio, dobbiamo:

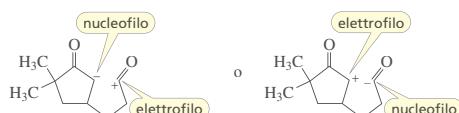
- localizzare il nuovo legame che deve essere formato e disconnettere i due atomi (Paragrafo 16.14).
- determinare quale dei due atomi che formano il nuovo legame dovrebbe essere il nucleofilo e quale l'elettrofilo.
- scegliere un composto contenente il gruppo elettrofilo e nucleofilo desiderato.

Esempio 1

Per esempio, nella sintesi del seguente β -dichetone, il nuovo legame è quello che porta alla formazione del secondo ciclo a cinque termini:



In questo caso è facile scegliere tra le due possibilità perché sappiamo che un carbonio carbonilico è un elettrofilo.



Per lo studente

Benvenuto nell'affascinante mondo della chimica organica. Stai per intraprendere un viaggio eccitante. Questo libro è stato scritto con studenti come te in mente, quelli che incontrano la chimica organica per la prima volta. Lo scopo principale di questo libro è rendere il tuo viaggio attraverso la chimica organica stimolante e divertente, aiutandoti a capire i principi per poterli applicare a mano a mano che procedi con le pagine. Questi principi ti saranno ricordati frequentemente nelle sezioni che si riferiscono a parti che hai già affrontato.

Dovresti cominciare familiarizzando con il libro. Il materiale presente alla fine del testo contiene informazioni che potrebbero esserti utili spesso durante lo studio. I paragrafi “Riepilogo” e “Riepilogo delle reazioni” alla fine dei capitoli forniscono una buona lista di ciò che dovresti sapere una volta giunto a quel punto. Il Glossario può esserti di grande aiuto nello studio, come anche le appendici, che contengono molte informazioni utili. 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 nello spazio. Pensa alle note di margine come un'opportunità dell'autore di fornire promemoria ed enfatizzare punti particolarmente importanti. Assicurati di leggerle.

Svolgi tutti i problemi presenti in ogni capitolo. Questi sono esercitazioni che troverai alla fine di ogni paragrafo e che ti permettono di valutare se ti sei impadronito dei concetti affrontati prima di passare ai successivi; alcuni dei problemi sono risolti per te nel testo. Le domande marcate con un diamante hanno brevi risposte fornite alla fine del libro. Non trascurare le “Strategie per la risoluzione dei problemi”: esse forniscono suggerimenti pratici sul miglior modo per affrontare tipologie ricorrenti di problemi.

Oltre ai problemi nel capitolo, cerca di svolgere più problemi possibili 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, non lasciarti scoraggiare dai problemi.

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

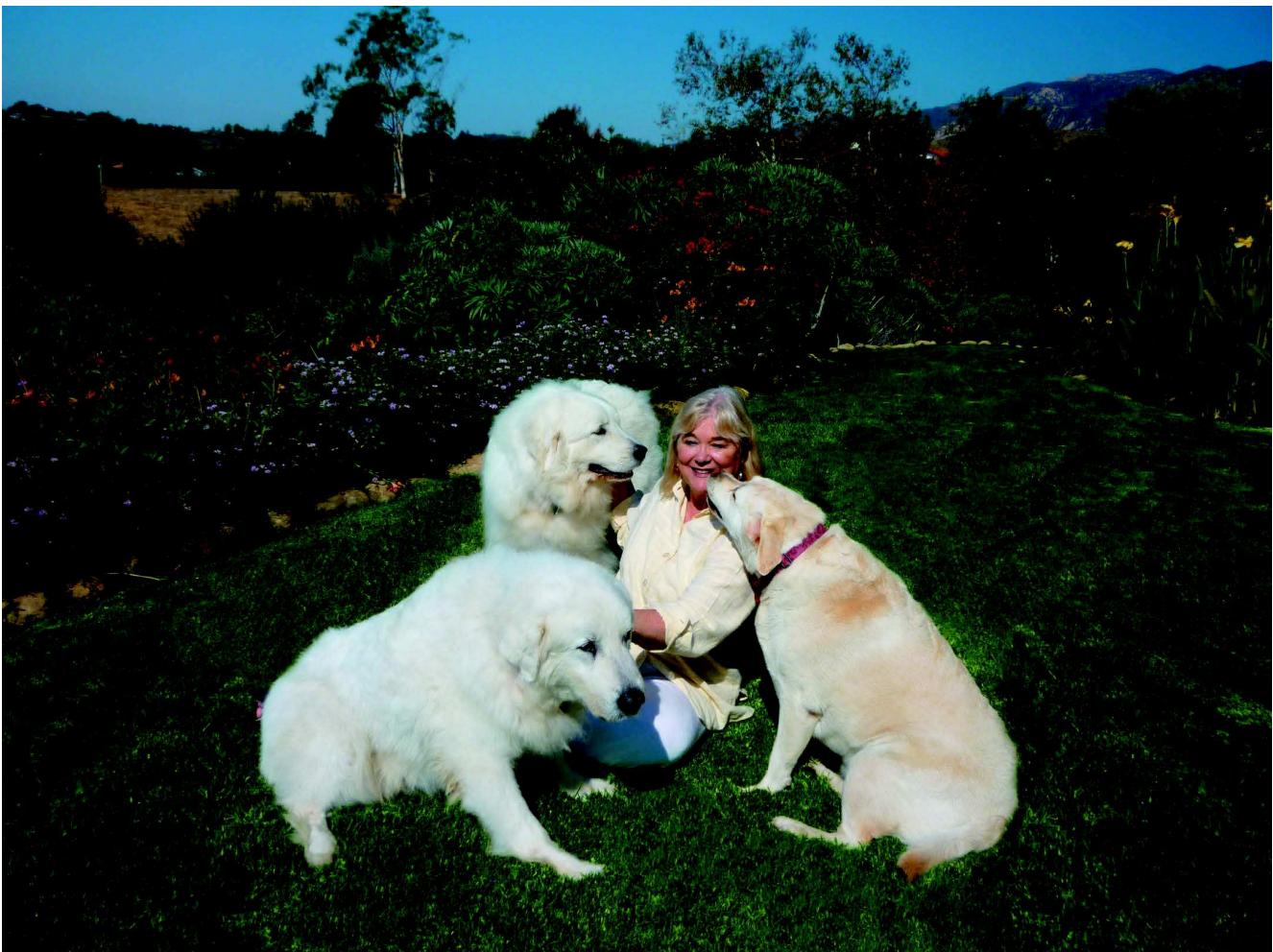
In questa materia è fondamentale fare attenzione ai principi unificanti. Prima che molte delle sue teorie e meccanismi fossero razionalizzati, la chimica organica era una disciplina che poteva essere padroneggiata solo attraverso la memorizzazione. Fortunatamente, questo non è più vero. Troverai molti concetti che si apprendono per risolvere un problema e che sono poi applicabili 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. Ci sarebbe semplicemente troppo da memorizzare. Alla base dell'apprendimento della materia ci sono soprattutto comprensione e ragionamento. Alcune regole fondamentali dovranno essere memorizzate e sarà necessario imparare 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.

Gli studenti che affrontano la chimica organica per l'accesso a corsi di medicina 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. Lo studio della medicina richiede un approccio simile: un medico utilizza alcuni principi fondamentali per analizzare, classificare ed effettuare diagnosi.

Buona fortuna nel tuo studio. Spero che ti diverta nello studiare la chimica organica e possa imparare ad apprezzare la logica di questa affascinante 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
pybruice@chem.ucsb.edu

Note bibliografiche sull'autrice



Paula Bruice con Zeus, Bacchus e Abigail

Paula Yurkanis Bruice è cresciuta principalmente in Massachusetts. Dopo il diploma presso la Girls' Latin School a Boston, ha conseguito un A.B. al Mount Holyoke College e un dottorato in chimica dall'Università della Virginia. Ha ottenuto una borsa di studio di post-dottorato NIH presso il Dipartimento di Biochimica alla Scuola di Medicina dell'Università della Virginia e ha svolto un incarico 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 (Associated Students Teacher of the Year Award, Academic Senate Distinguished Teaching Award, due Mortar Board Professor of the Year Awards e UCSB Alumni Association Teaching Award). I suoi interessi nel campo della ricerca 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).

8

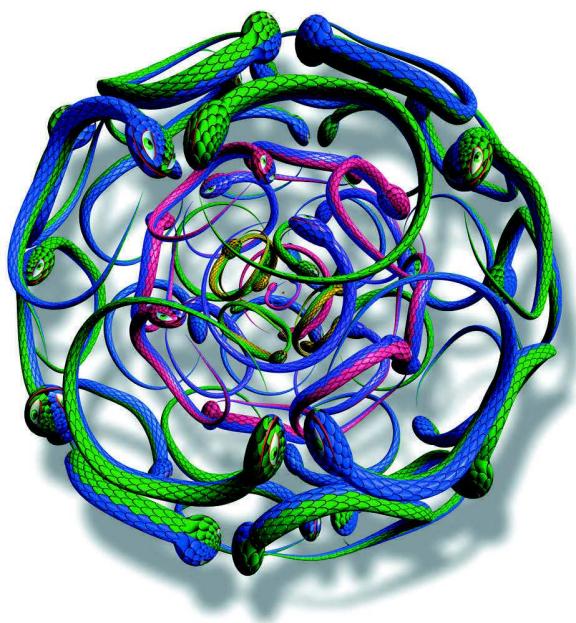
Delocalizzazione elettronica

E suo effetto su stabilità, pK_a e prodotti di una reazione

Aromaticità, effetti elettronici

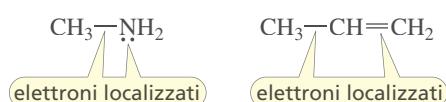
E introduzione alle reazioni del benzene

Il sogno di Kekulè (vedi pagina 321)



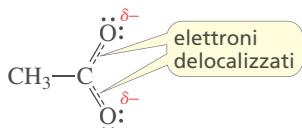
La delocalizzazione elettronica gioca un ruolo fondamentale nella comprensione dei principi della chimica organica ed è presente in molti argomenti trattati nei rimanenti capitoli di questo libro. Questo capitolo inizia mostrando in che modo possano essere rappresentati gli spostamenti elettronici. Vedremo, quindi, come la delocalizzazione elettronica possa influenzare concetti già noti, come il valore del pK_a , la stabilità dei carbocationi e i prodotti ottenibili attraverso le reazioni di addizione elettrofila. Scopriremo, inoltre, cosa significa per un composto essere aromatico e in che modo l'aromaticità determina che un composto contenente doppi legami carbonio-carbonio è in grado di subire reazioni di sostituzione piuttosto che di addizione.

Gli elettoni che sono confinati in una determinata regione sono chiamati **elettoni localizzati**. Gli elettoni sono localizzati sia quando appartengono a un singolo atomo sia quando sono condivisi tra due atomi.



Molti composti organici hanno elettoni *delocalizzati*. Gli **elettoni delocalizzati** sono condivisi da tre o più atomi. Abbiamo incontrato per la prima volta gli elettoni delocalizzati nel Paragrafo 2.8, dove abbiamo visto che i due elettoni rappresentati dal legame π del gruppo

COO^- sono condivisi da tre atomi – il carbonio ed entrambi gli atomi di ossigeno. Nella struttura mostrata le linee tratteggiate indicano che i due elettroni π sono delocalizzati su tre atomi.

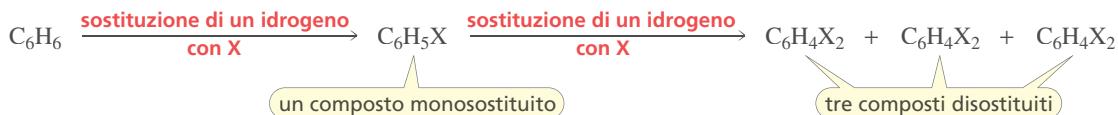


In questo capitolo impareremo a riconoscere i composti che contengono elettroni delocalizzati e a rappresentare correttamente la distribuzione elettronica in molecole con elettroni delocalizzati. Vedremo, inoltre, alcune delle caratteristiche peculiari dei composti che possiedono elettroni delocalizzati. Saremo poi in grado di comprendere l'ampia gamma di effetti che gli elettroni delocalizzati sono in grado di produrre sulla reattività e sulle proprietà di composti organici. Iniziamo considerando il benzene, un composto la cui struttura si presta molto bene per spiegare il concetto della delocalizzazione elettronica.

8.1 GLI ELETTRONI DELOCALIZZATI SPIEGANO LA STRUTTURA DEL BENZENE

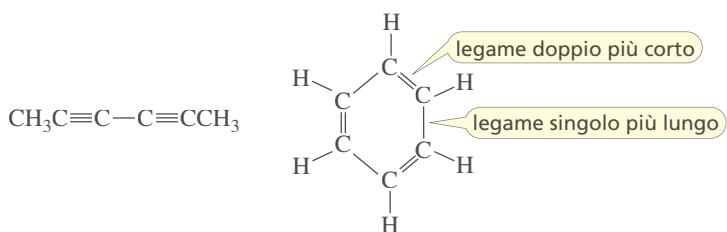
L'enigma della struttura del benzene

Non conoscendo il concetto di delocalizzazione elettronica, la struttura del benzene suscitava non poche perplessità tra i primi chimici organici. Essi sapevano che il benzene avesse formula molecolare C_6H_6 , che godesse di una stabilità inusuale e che non subisse reazioni di addizione tipiche degli alcheni (Paragrafo 6.0). Erano inoltre a conoscenza che, per sostituzione di uno degli atomi di idrogeno del benzene con un atomo diverso, si potesse ottenere *un* unico prodotto, il quale per successiva sostituzione portava all'ottenimento di *tre* prodotti diversi.



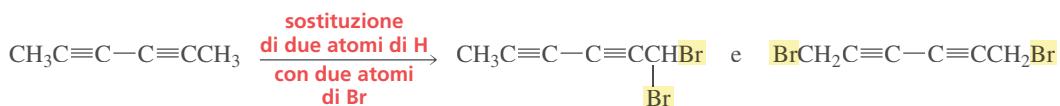
Quale struttura potremmo proporre per il benzene alla luce delle conoscenze dei primi chimici organici? Dalla formula molecolare (C_6H_6) possiamo ricavare che il benzene ha otto idrogeni in meno rispetto a un alcano aciclico a sei atomi di carbonio ($C_nH_{2n+2} = C_6H_{14}$). Il benzene, quindi, ha un grado di insaturazione pari a quattro (Paragrafo 5.1).

Poiché per sostituzione di uno dei sei atomi di idrogeno del benzene con un altro atomo si ottiene soltanto un prodotto, possiamo affermare che tutti gli idrogeni devono essere identici. Le due ipotetiche strutture aventi grado di insaturazione pari a quattro e sei atomi di idrogeno identici sono illustrate di seguito:

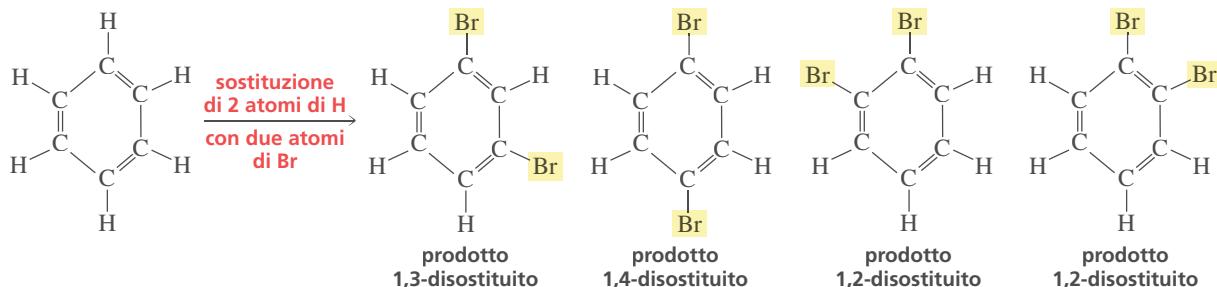


Per ogni coppia di idrogeni in meno rispetto alla formula molecolare C_nH_{2n+2} , un idrocarburo può avere un legame π o un anello.

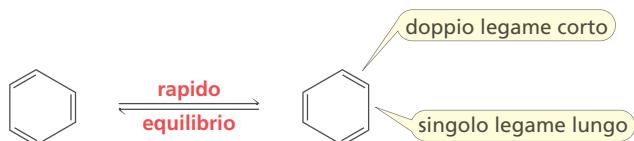
Nessuna di queste strutture, tuttavia, è in accordo con l'osservazione che si ottengono tre prodotti quando un secondo atomo di idrogeno è sostituito con un altro atomo. La struttura aciclica porta solo alla formazione di due prodotti disostituiti.



Invece, a partire dall'ipotetica struttura ciclica, in cui si alternano un legame singolo e un legame doppio leggermente più corto, si potrebbero ottenere quattro prodotti disostituiti – un prodotto 1,3-disostituito, un prodotto 1,4-disostituito e due prodotti 1,2-disostituiti – dal momento che i due sostituenti potrebbero trovarsi o su due carboni adiacenti legati da un legame singolo oppure su due carboni adiacenti legati da un legame doppio.



Il chimico tedesco Friedrich Kekulé, nel 1865, propose una nuova ipotesi per risolvere tale dilemma. Egli propose che il benzene non fosse un solo composto, ma una miscela di due composti in rapido equilibrio.

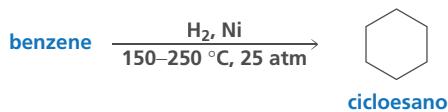


Kekulé, Sabatier e la diffrazione ai raggi-X risolvono l'enigma

La proposta di Kekulé riusciva a spiegare la formazione di tre prodotti disostituiti. In accordo con questa ipotesi, in realtà, i prodotti di sostituzione sono quattro, ma i due prodotti 1,2-disostituiti si interconvertono così rapidamente da non poter essere distinti e separati l'uno dall'altro.



Fu possibile confermare che il benzene fosse costituito da un anello a sei termini soltanto nel 1901, quando Paul Sabatier dimostrò che per idrogenazione catalitica (in condizioni drastiche) del benzene si otteneva il cicloesano.



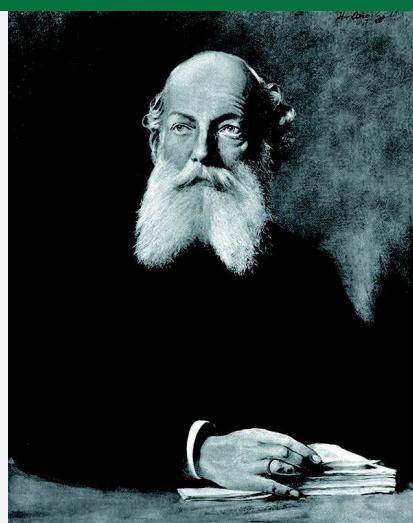
Il dibattito sulla struttura del benzene continuò fino agli anni '30, quando le nuove tecniche della diffrazione elettronica e dei raggi X (Paragrafo 14.24) portarono a un risultato sorprendente: esse dimostrarono che *il benzene è una molecola planare e che i sei legami carbonio-carbonio hanno tutti la stessa lunghezza*. La lunghezza di ogni legame carbonio-carbonio è 1.39 Å, che è minore di quella di un legame singolo carbonio-carbonio (1.54 Å), ma maggiore rispetto a un doppio legame carbonio-carbonio (1.33 Å). In altre parole, il benzene non presenta una alternanza di legami singoli e doppi.

Se i legami carbonio-carbonio sono tutti della stessa lunghezza, allora essi dovranno possedere anche lo stesso numero di elettroni tra gli atomi di carbonio. Questo può verificarsi, però, solo ammettendo che gli elettroni π del benzene siano delocalizzati su tutto l'anello, piuttosto che considerare ogni coppia di elettroni π localizzata tra due atomi di carbonio. Per comprendere meglio il concetto di elettroni delocalizzati, daremo ora uno sguardo più approfondito ai legami presenti nel benzene.

Il sogno di Kekulé

Friedrich August Kekulé von Stradonitz (1829–1896) nacque in Germania. Entrò all'Università di Giessen per studiare architettura ma, dopo aver seguito un corso di chimica, cambiò indirizzo e passò a tale disciplina. Fu professore di chimica all'Università di Heidelberg, all'Università di Ghent in Belgio e infine all'Università di Bonn. Nel 1890, inaspettatamente, fece una dichiarazione estemporanea durante la cerimonia di celebrazione del 25° anniversario del suo primo lavoro sulla struttura ciclica del benzene. In questo discorso dichiarò che era arrivato alla sua ipotesi strutturale dopo essersi addormentato, dinanzi al fuoco, mentre lavorava a un libro di testo. Egli sognò che catene di atomi di carbonio si avvolgevano e si ripiegavano tra loro in un movimento simile a quello di un serpente, fino a quando d'improvviso la testa di un serpente afferrò la propria coda formando un anello ruotante (vedi pagina 318).

Di recente, la veridicità di questa storia del serpente è stata oggetto di diverse obiezioni che mettono in evidenza l'assenza di documenti scritti relativi al sogno, da quando accadde, nel 1861, fino al momento della divulgazione nel 1890. Altri contestano queste obiezioni sostenendo che i sogni non siano argomento da trattare in una pubblicazione scientifica, tuttavia non è inusuale che gli scienziati abbiano momenti di creatività, a livello del subconscio, anche quando non si stiano occupando di scienza. D'altronde, Kekulé aveva detto "Lasciateci imparare a sognare e forse, poi, saremo in grado di conoscere la verità. Ma consentiteci anche di non divulgare i nostri sogni finché non siano stati esaminati da una mente più sveglia", mettendo in guardia contro la divulgazione dei sogni. Nel 1895 l'imperatore Guglielmo II di Germania gli assegnò un titolo nobiliare che gli consentì di aggiungere "von Stradonitz" al suo nome. Alcuni degli studenti di Kekulé ricevettero tre dei primi cinque premi Nobel in Chimica: van't Hoff nel 1901, Fischer nel 1902 e Baeyer nel 1905.



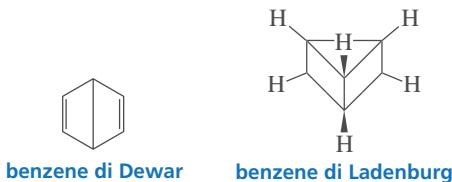
Friedrich August Kekulé von Stradonitz

PROBLEMA 1 ♦

- I seguenti composti hanno la stessa formula molecolare del benzene. Quanti prodotti monobromurati si potrebbero formare da ognuno di essi?
 - $\text{HC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_3$
 - $\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2$
- Quanti prodotti dibromurati si otterranno da ognuno dei precedenti composti? (Non si considerino gli stereoisomeri).
- Se si includono gli stereoisomeri, quanti prodotti dibromurati si otterranno da ognuno dei precedenti composti?

PROBLEMA 2

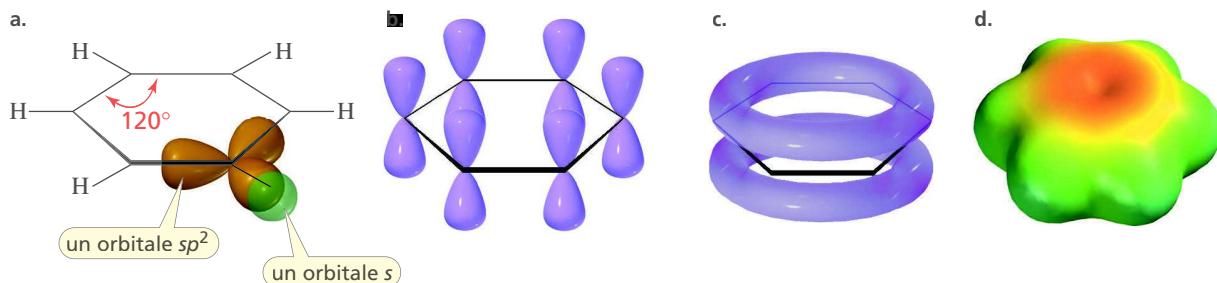
Tra il 1865 e il 1890 furono proposte altre strutture per il benzene, come quelle mostrate di seguito. Considerando le conoscenze sul benzene che i chimici potevano avere nel diciannovesimo secolo, quale di queste due proposte di struttura per il benzene può essere migliore, il benzene di Dewar o di Ladenburg? Perché?



8.2 I LEGAMI NEL BENZENE

Ciascuno dei sei atomi di carbonio del benzene è ibridato sp^2 . Poiché un carbonio ibridato sp^2 ha angoli di legame pari a 120° , identici per ampiezza agli angoli interni di un esagono regolare planare, il benzene risulta essere una molecola planare (Figura 8.1a nella pagina seguente). Questa geometria garantisce una situazione di parallelismo (Figura 8.1b) tra i sei orbitali non ibridi p che sono sufficientemente vicini per sovrapporsi lateralmente (Figura 8.1c).

Ognuno dei sei elettroni π , quindi, non è localizzato né su un singolo carbonio né in un legame tra due carboni (come in un alchene). Invece, ciascun elettrone π è condiviso tra i sei atomi di carbonio. In altri termini, i sei elettroni π sono delocalizzati – essi si muovono

**Figura 8.1**

- a. Nel benzene ciascun atomo di carbonio utilizza due orbitali sp^2 per legarsi ai due atomi di carbonio adiacenti; il suo terzo orbitale sp^2 si sovrappone all'orbitale s di un idrogeno.
- b. Ciascun carbonio ha un orbitale p ad angolo retto rispetto agli orbitali sp^2 . Gli orbitali p paralleli sono abbastanza vicini tra loro da sovrapporsi lateralmente, ciascuno a *entrambi* gli orbitali dei carboni adiacenti.
- c. La sovrapposizione tra orbitali p genera due nuvole di elettroni a forma di ciambella una sopra e una sotto il piano dell'anello benzenico.
- d. La mappa di potenziale elettrostatico del benzene mostra che tutti i legami carbonio-carbonio hanno la stessa densità elettronica.

liberamente all'interno della nuvola a forma di ciambella, che giace sopra e sotto l'anello planare degli atomi di carbonio (Figura 8.1c e d). Di conseguenza, il benzene può essere rappresentato da un esagono contenente una linea tratteggiata o un cerchio, che stanno a simboleggiare i sei elettroni π delocalizzati.



Questo tipo di rappresentazione evidenzia che nel benzene non esistono doppi legami. A questo punto possiamo notare quanto sia vicina alla reale struttura del benzene la struttura proposta da Kekulé per il benzene. La reale struttura del benzene è una struttura di Kekulé con elettroni delocalizzati.

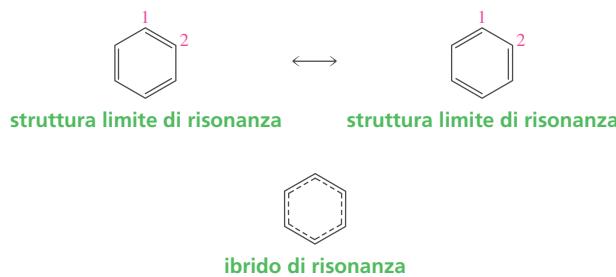
8.3 STRUTTURE LIMITE DI RISONANZA E IBRIDO DI RISONANZA

L'uso di linee tratteggiate (o di un cerchio) per indicare la presenza di elettroni delocalizzati in una molecola ha lo svantaggio di non mostrare quale sia il numero degli elettroni π presenti. Ad esempio, nella rappresentazione del benzene le linee tratteggiate all'interno dell'esagono indicano che gli elettroni π sono equamente condivisi dai sei atomi di carbonio e che tutti i legami carbonio-carbonio hanno la stessa lunghezza, ma non indicano quanti sono gli elettroni π nell'anello. Pertanto, i chimici preferiscono usare strutture approssimate con elettroni "localizzati" (che, quindi, evidenziano il numero di elettroni π), nonostante la struttura *reale*, chiamata **ibrido di risonanza**, abbia elettroni delocalizzati.

Tali strutture *approssimate*, con elettroni localizzati, sono chiamate **strutture limite di risonanza**, **strutture di risonanza** o **strutture contribuenti all'ibrido di risonanza**. Si può facilmente osservare che in ognuna delle due strutture limite di risonanza rappresentate sotto ci sono sei elettroni π nell'anello del benzene.

NOTA PER LO STUDENTE

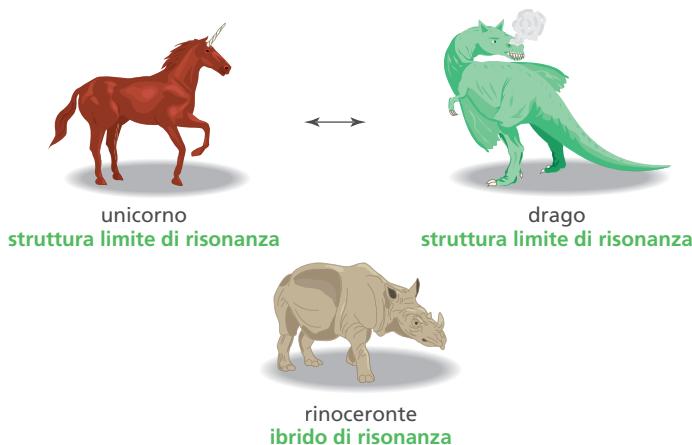
- La delocalizzazione elettronica è indicata da una freccia a doppia punta (\longleftrightarrow), mentre l'equilibrio si indica con due frecce sovrapposte che puntano in direzione opposta (\rightleftharpoons).



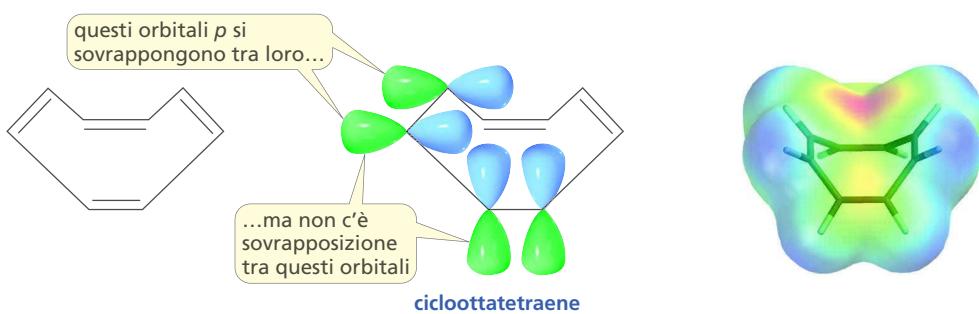
Tra le strutture limite di risonanza si disegna una freccia a doppia punta. La freccia a doppia punta *non* indica un equilibrio tra le strutture, invece, essa indica che la struttura reale è intermedia *tra* le strutture contribuenti. Le strutture limite di risonanza sono una pura convenzione per evidenziare gli elettroni π e non descrivono alcuna reale distribuzione elettronica.

Differenza tra strutture limite e ibrido di risonanza

La seguente analogia illustra la differenza tra le strutture limite di risonanza e l'ibrido di risonanza. Immaginiamo che stiamo provando a descrivere a un amico a chi assomiglia un rinoceronte. Noi potremmo dirgli che un rinoceronte assomiglia a un incrocio tra un unicorno e un drago. In maniera del tutto analoga alle strutture limite di risonanza, anche l'unicorno e il drago non sono animali reali. Inoltre, come le strutture contribuenti, essi non sono in equilibrio: un rinoceronte non può cambiare le sue sembianze assomigliando un istante all'unicorno e quello successivo al drago. L'unicorno e il drago sono due diversi modi per indicare quale è la reale struttura del rinoceronte. *Le strutture limite di risonanza, analogamente agli unicorni e ai draghi, sono immaginarie. Soltanto l'ibrido di risonanza, come il rinoceronte, è reale.*



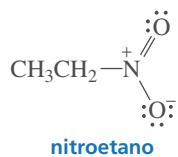
Un'efficiente delocalizzazione elettronica può essere realizzata solo se tutti gli atomi che condividono gli elettroni delocalizzati giacciono sullo stesso piano, in modo che i loro orbitali p possano sovrapporsi in maniera ottimale. Ad esempio, il potenziale di mappa eletrostatica del cicloottatetraene mostra che esso non sia planare, ma abbia una struttura a forma di vasca – i suoi carboni sp^2 hanno angoli di legame di 120° , mentre un anello planare a otto termini dovrebbe avere angoli di 135° . Poiché l'anello non è planare, un orbitale p può sovrapporsi all'orbitale p dell'atomo adiacente, ma non può sovrapporsi con l'altro orbitale p adiacente. Quindi, gli otto elettroni π non sono delocalizzati sull'intero anello a otto termini ma localizzati su quattro doppi legami. Pertanto, i legami carbonio-carbonio non sono tutti della stessa lunghezza.



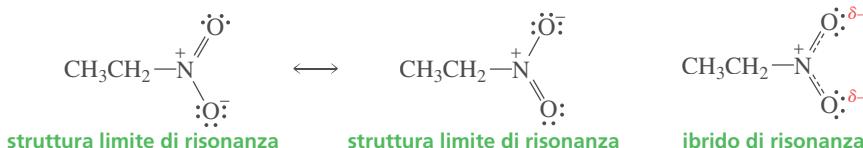
8.4

COME DISEGNARE LE STRUTTURE LIMITE DI RISONANZA

Abbiamo visto che un composto organico con elettroni delocalizzati generalmente viene rappresentato utilizzando una struttura con elettroni localizzati in modo da poter conoscere il numero di elettroni π presenti nella molecola. Ad esempio, il nitroetano viene in genere rappresentato come se avesse un doppio legame azoto-ossigeno e un legame singolo azoto-ossigeno.



In realtà, i due legami azoto-ossigeno hanno entrambi la stessa lunghezza. Rappresentando la molecola attraverso le due strutture limite di risonanza è possibile ottenere una descrizione più accurata della struttura molecolare. Entrambe le strutture limite di risonanza indicano un composto con un legame doppio azoto-ossigeno e un legame singolo azoto-ossigeno; ma, poiché il legame doppio in una struttura diventa un legame singolo nell'altra, le due strutture mettono bene in evidenza che gli elettroni sono delocalizzati.



L'ibrido di risonanza, invece, mostra che i due elettroni π sono condivisi da tre atomi. L'ibrido di risonanza mostra anche che i due legami azoto-ossigeno sono identici e che la carica negativa è condivisa da entrambi gli atomi di ossigeno. Quindi, per capire le caratteristiche della molecola reale, cioè dell'ibrido di risonanza, abbiamo bisogno di visualizzare entrambe le strutture limite e farne, mentalmente, una media.

Si noti che

la delocalizzazione elettronica deriva dalla sovrapposizione di un orbitale di tipo p con orbitali p di due atomi adiacenti.

Per esempio, nel nitroetano, l'orbitale p dell'atomo di azoto si sovrappone a ciascun orbitale p dei due atomi di ossigeno adiacenti; nello ione carbossilato a pagina 66, l'orbitale p del carbonio si sovrappone agli orbitali p di ciascun atomo di ossigeno; infine nel benzene, l'orbitale p di ognuno dei sei atomi di carbonio si sovrappone agli orbitali p di ciascuno dei due atomi di carbonio adiacenti.

Regole per disegnare le strutture limite di risonanza

IMPARA LA STRATEGIA

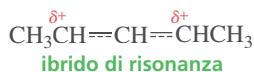
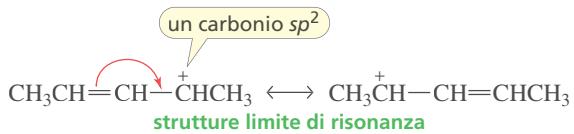
Quando disegniamo le strutture limite di risonanza, occorre rappresentare una prima struttura di Lewis per la molecola – essa rappresenta la prima struttura limite – e poi muoviamo gli elettroni, seguendo le regole elencate di seguito, per ottenere la successiva struttura limite.

- Si muovono solo gli elettroni. Gli atomi non si muovono mai.
- I soli elettroni che si possono spostare sono gli elettroni π (elettroni nei legami π) e le coppie solitarie di elettroni. (Mai muovere gli elettroni σ).
- Il numero totale di elettroni nella molecola non cambia. Quindi, ognuna delle strutture limite di risonanza di un composto deve avere la stessa carica netta. Se una delle strutture ha carica netta pari a 0, tutte le altre devono avere carica netta 0. (Una carica netta 0 non significa necessariamente che non ci sia carica su qualsiasi atomo: una molecola con una carica positiva su un atomo e una negativa su un altro ha carica netta pari a 0).

Studiando e facendo pratica nel disegnare le strutture limite di risonanza ci accorgeremo che, in tutti i casi, gli elettroni (π o coppie solitarie) si muovono sempre verso un atomo ibridato sp^2 o sp . (Ricordiamo che un carbonio è ibridato sp^2 sia quando è carico positivamente sia quando è coinvolto in un doppio legame e che un carbonio sp è quello generalmente coinvolto in un triplo legame; Paragrafi 1.8, 1.9 e 1.10). Gli elettroni non possono essere spostati verso un carbonio ibridato sp^3 in quanto esso non è in grado di accettare altri elettroni, in quanto ha l'ottetto completo e non ha un legame π che può essere rotto.

Esempio 1

Il carbocatione mostrato in alto nella pagina seguente ha elettroni delocalizzati. Nel rappresentare le sue strutture limite di risonanza dobbiamo *muovere gli elettroni π verso un carbonio sp^2* . Le frecce curve mostrano come rappresentare la seconda struttura limite. Ricordiamo che la coda della freccia curva mostra da dove gli elettroni partono e la testa mostra dove gli elettroni arrivano. L'ibrido di risonanza mostra che gli elettroni π sono distribuiti su tre carboni e che la carica positiva è distribuita su due carboni.



Per disegnare strutture limite di risonanza, si muovono solo elettroni π o coppie solitarie di elettroni verso carboni sp^2 o sp .

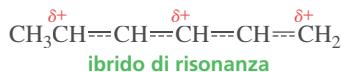
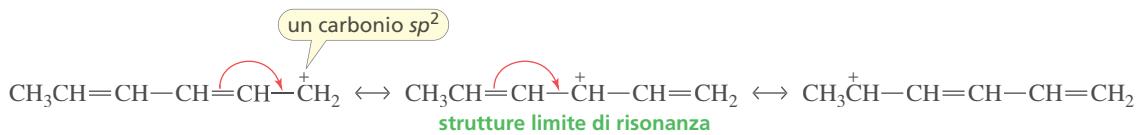
Confrontiamo questo carbocatione con un composto simile in cui tutti gli elettroni sono localizzati. Gli elettroni π del composto mostrato sotto non possono essere spostati perché il carbonio verso cui dovrebbero muoversi è un carbonio sp^3 (i carboni ibridati sp^3 non possono accettare altri elettroni).



un carbonio sp^3 non può accettare elettroni

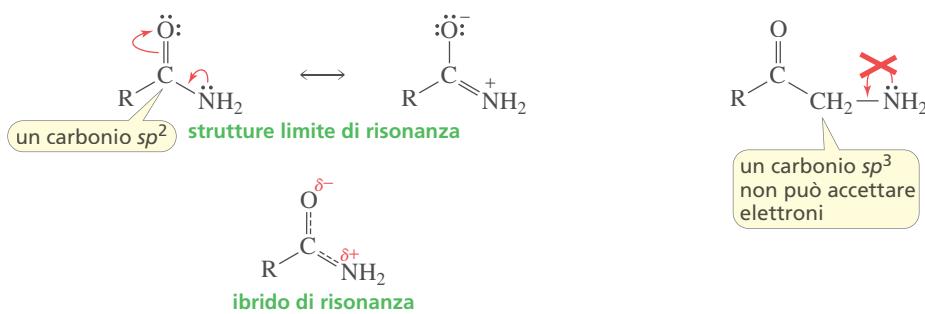
Esempio 2

Nell'esempio successivo, gli elettroni π si muovono nuovamente verso un carbonio sp^2 . L'ibrido di risonanza mostra che gli elettroni π sono distribuiti su cinque carboni, mentre la carica positiva è distribuita su tre carboni. L'ibrido di risonanza si ottiene dalla combinazione delle tre strutture rappresentate sotto.



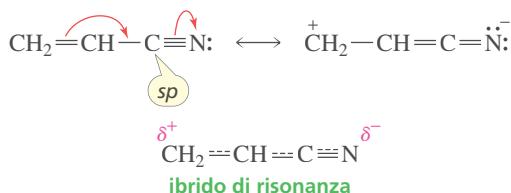
Esempio 3

La struttura limite di risonanza, nel composto seguente, è ottenuta muovendo una coppia di elettroni verso un carbonio sp^2 , il quale può accettare i due elettroni rompendo un legame π . Invece, nel composto a destra la coppia di elettroni non può essere delocalizzata perché se lo fosse essa dovrebbe muoversi verso un carbonio sp^3 .



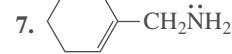
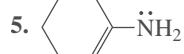
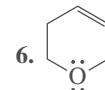
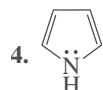
Esempio 4

La struttura limite di risonanza nel composto successivo è ottenuta muovendo gli elettroni π verso un carbonio sp .

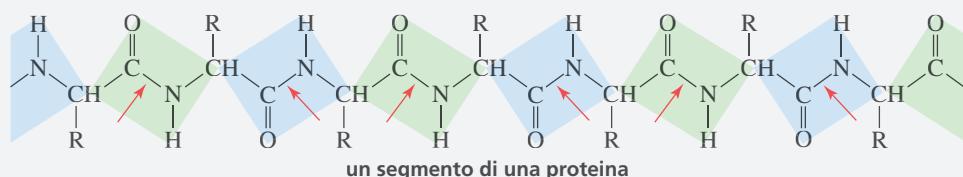


PROBLEMA 3

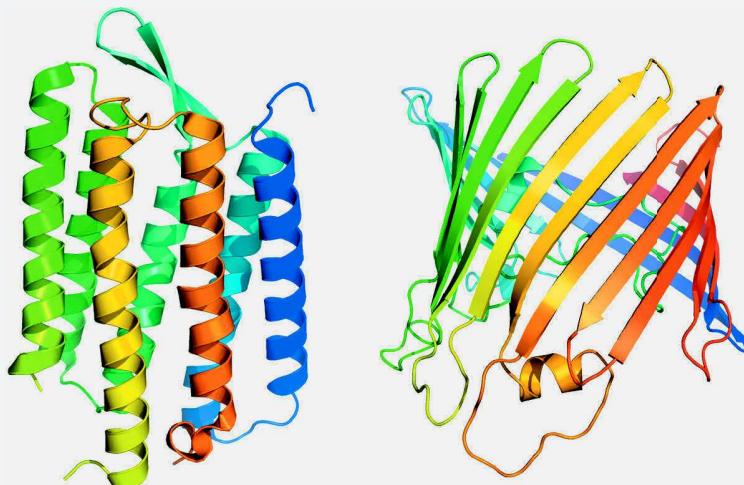
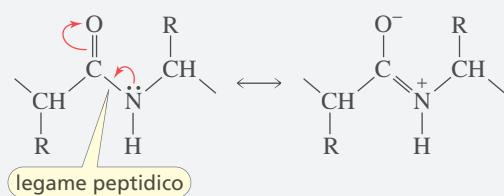
- a. Quale dei seguenti composti ha elettroni delocalizzati?
 b. Rappresenta le strutture limite di risonanza dei composti che hanno elettroni delocalizzati.

**La delocalizzazione elettronica influenza la forma tridimensionale delle proteine**

Una proteina è costituita da una serie di amminoacidi legati insieme attraverso legami peptidici. Ogni tre legami di una catena proteica c'è un legame peptidico, come indicato dalle frecce rosse.



Per ogni legame peptidico si può scrivere una struttura limite di risonanza spostando la coppia solitaria dell'azoto verso il carbonio sp^2 . La seconda struttura di risonanza mostra che un legame peptidico ha un parziale carattere di doppio legame.



A causa del parziale carattere di doppio legame del legame peptidico, gli atomi di carbonio e di azoto e due degli atomi legati a ciascuno di essi sono in un piano, come rappresentato dai riquadri blu e verdi. Nonostante il legame peptidico abbia una rigidità conformativa, in una catena proteica i legami singoli possono ruotare liberamente. Per questa ragione la catena di una proteina si può ripiegare in una miriade di forme altamente complicate e intricate. (Due tipiche rappresentazioni di proteine sono qui mostrate; vedi Figura 21.10 a pagina 1021).

8.5 PREDIRE LA STABILITÀ DELLE STRUTTURE LIMITE DI RISONANZA

Le strutture limite di risonanza non contribuiscono necessariamente nello stesso modo all'ibrido di risonanza. La misura con cui ogni struttura contribuisce all'ibrido dipende dalla sua stabilità relativa. Poiché le strutture di risonanza non sono reali, le stabilità relative non possono essere misurate. Le stabilità delle strutture limite di risonanza devono essere stimate sulla base di caratteristiche molecolari osservate in molecole reali.

Quanto più grande è la stabilità stimata per una struttura limite di risonanza, tanto più essa contribuisce all'ibrido di risonanza.

Quanto più la struttura limite di risonanza contribuisce all'ibrido di risonanza, tanto più essa assomiglia alla molecola reale.

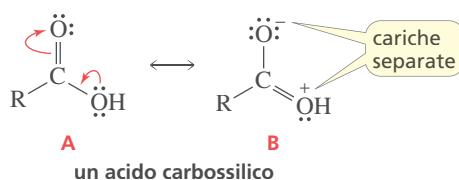
Gli esempi che seguono aiutano a chiarire meglio questi concetti.

Esempio 1

Le due strutture limite di risonanza per un acido carbossilico sono mostrate in Figura 8.2. La struttura **B** ha due caratteristiche che la rendono meno stabile della struttura **A**:

- Uno dei due ossigeni ha una carica positiva – una situazione poco stabile per un atomo elettronegativo.
 - La struttura presenta cariche separate.

Una molecola, nella quale la carica positiva e la carica negativa possono essere neutralizzate attraverso un movimento di elettroni, è una molecola con **separazione di carica**. Le strutture limite di risonanza a separazione di carica sono relativamente instabili (energia relativa alta) in quanto, per tenere le cariche opposte separate, è necessaria energia. La struttura **A** risulta, quindi, più stabile della struttura **B**, allora possiamo dire che la struttura **A** contribuisce maggiormente all'ibrido di risonanza, ovvero l'ibrido di risonanza assomiglia più ad **A** che a **B**.



◀ **Figura 8.2**
La struttura limite B risulta meno stabile della struttura A, poiché B ha cariche separate e uno dei due ossigeni ha carica positiva.

Esempio 2

Le due strutture limite di risonanza per uno ione carbossilato sono mostrate in Figura 8.3. Possiamo prevedere che le strutture **C** e **D** possiedano la stessa stabilità e, quindi, ci aspettiamo che esse contribuiscano in eguale misura all'ibrido di risonanza.

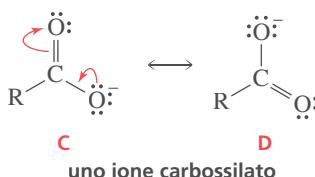


Figura 8.3
Le due strutture limite C e D sono egualmente stabili. Quindi, contribuiscono equamente all'ibrido di risonanza.

Esempio 3

Quando gli elettroni possono essere spostati in più di una direzione, essi preferiscono spostarsi *verso* l'atomo più elettronegativo, in modo da ottenere la struttura contribuente più stabile. Ad esempio, la struttura **F** in Figura 8.4 deriva dal movimento degli elettroni π verso l'elemento più elettronegativo ovvero l'ossigeno. Possiamo prevedere che la struttura **F** sia meno stabile della struttura **E**:

- F ha separazione di carica e
 - uno dei suoi atomi di carbonio non ha l'ottetto completo

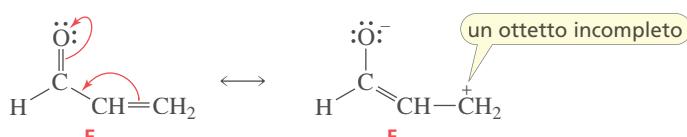
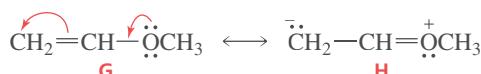


Figura 8.4
F si ottiene muovendo gli elettroni verso l'ossigeno, l'atomo più elettronegativo della molecola. Si può prevedere che F sia meno stabile di E poiché F ha separazione di carica e un atomo con l'ottetto incompleto. Quindi, E è la struttura più contribuente all'ibrido.

Esempio 4

Possiamo **allontanare** gli elettroni da un atomo più elettronegativo soltanto nel caso in cui questo costituisce l'unico modo per scrivere delle strutture limite di risonanza. In altre parole, allontanare degli elettroni da un elemento più elettronegativo è comunque più vantaggioso che non muoverli affatto, in quanto la delocalizzazione elettronica rende in ogni caso la molecola più stabile (come vedremo nel Paragrafo 8.6). Nell'esempio seguente, l'unica struttura limite che possiamo ottenere a partire da **G** deriva dallo spostamento degli elettroni dall'ossigeno. Possiamo prevedere che la struttura **H** sia meno stabile della struttura **G**.



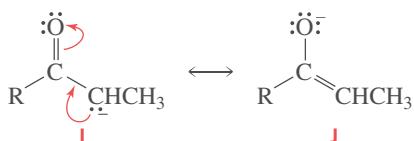
▲ Figura 8.5

Si può prevedere che H sia relativamente instabile poiché possiede separazione di carica e il suo atomo più elettronegativo porta una carica positiva. Quindi, la struttura dell'ibrido di risonanza è più simile a G, mentre H fornisce solo un piccolo contributo.

Esempio 5

Vediamo ora quale delle seguenti strutture di risonanza mostrate in Figura 8.6 ha una maggiore stabilità. La struttura **I** presenta una carica negativa sul carbonio, mentre la struttura **J** presenta una carica negativa sull'ossigeno. L'ossigeno è un elemento più elettronegativo del carbonio e, pertanto, può sopportare meglio la carica negativa. In base a queste considerazioni possiamo affermare che la struttura **J** è più stabile della struttura **I**.

► **Figura 8.6**
L'ibrido di risonanza assomiglia maggiormente alla struttura **J**; ciò significa che nell'ibrido di risonanza la maggiore concentrazione di carica negativa è sull'atomo di ossigeno piuttosto che sull'atomo di carbonio.



Caratteristiche che determinano una diminuzione della stabilità

Possiamo elencare le caratteristiche che determinano una riduzione della stabilità delle strutture limite di risonanza:

1. un atomo con l'ottetto incompleto
2. una carica negativa non localizzata sull'atomo più elettronegativo
3. una carica positiva localizzata su un atomo elettronegativo
4. separazione di carica

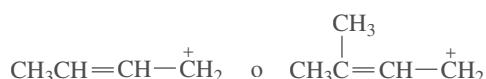
Quando paragoniamo le stabilità relative di strutture limite di risonanza, la presenza di un atomo con l'ottetto incompleto (caratteristica 1 nella precedente lista) generalmente abbassa la stabilità della struttura più di quanto facciano le altre caratteristiche.

STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI

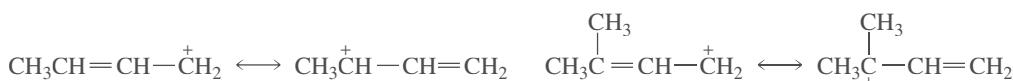
IMPARA LA STRATEGIA

Determinazione delle stabilità relative

Qual è il carbocatione più stabile?



Inizia a rappresentare le strutture limite di risonanza per ogni carbocatione.



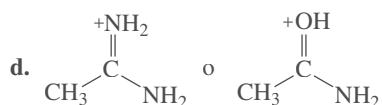
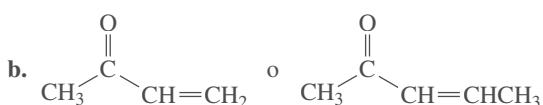
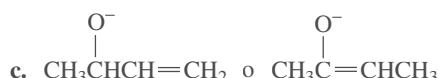
Ora considera le due strutture limite di risonanza per ciascun carbocatione, valutando le differenze relative e come queste possano influenzare le stabilità relative dei due ibridi di risonanza.

Ciascun carbocatione ha due strutture limite. La carica positiva del carbocatione a sinistra è distribuita su un carbonio primario e su uno secondario. La carica positiva del carbocatione a destra è distribuita su un carbonio primario e un carbonio terziario. Poiché un carbonio terziario è più stabile di un carbonio secondario (Paragrafo 6.2), il carbocatione a destra risulta più stabile.

USA LA STRATEGIA

PROBLEMA 4 ◆

Quale specie in ogni coppia è più stabile?



Paula Yurkanis Bruice

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**.

