

Elementi di Chimica Organica

di Paula Yurkanis Bruice

III Edizione

adattamento a cura di

Maria Valeria D'Auria

• Walter Cabri

Annamaria Deagostino

Gianfranco Ercolani

Lucilla Favero

Marialuisa Menna

Vittorio Pace

Stefano Protti

Serena Riela

Claudio Trapella



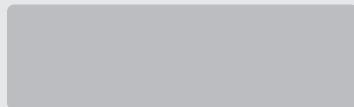
Accedi all'ebook e ai contenuti digitali

Espandi le tue risorse
un libro che **non pesa**
e si **adatta** alle dimensioni
del **tuoi lettore!**



Utilizza il codice personale contenuto nel riquadro per registrarti al sito **edises.it** e attiva la tua **area riservata**. Potrai accedere alla **versione digitale** del testo e a ulteriore **materiale didattico**.

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



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

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

Se sei registrato al sito

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

Se non sei già registrato al sito

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



Ulteriori materiali e strumenti didattici sono accessibili dalla propria **area riservata** secondo la procedura indicata nel frontespizio.

Dalla sezione **materiali e servizi** della tua area riservata potrai accedere a:

- **Ebook:** versione digitale del testo in formato epub, standard dinamico che organizza il flusso di testo in base al dispositivo sul quale viene visualizzato. Fruibile mediante l'applicazione gratuita BookShelf, consente una visualizzazione ottimale su lettori e-reader, tablet, smartphone, iphone, desktop, Android, Apple e Kindle Fire. Sono qui forniti in lingua originale sotto forma di appendice gli svolgimenti dei problemi con numero pari e dei problemi impegnativi.
- **Software di simulazione:** un vastissimo database di quesiti a risposta multipla per effettuare esercitazioni sull'**intero programma** o su **argomenti specifici**.
- **Tavola periodica interattiva:** tavola periodica che consente di conoscere in dettaglio le proprietà degli elementi con un clic.
- **Modelli molecolari interattivi:** libreria interattiva che permette di visualizzare e interagire con i modelli 3D delle molecole.

L'accesso ai contenuti digitali sarà consentito per **18 mesi**.

Elementi di Chimica Organica

di Paula Yurkanis Bruice

UNIVERSITÀ DELLA CALIFORNIA
SANTA BARBARA

III EDIZIONE

Adattamento a cura di
Maria Valeria D'Auria

Walter Cabri
Annamaria Deagostino
Gianfranco Ercolani
Lucilla Favero
Marialuisa Menna
Vittorio Pace
Stefano Protti
Serena Riela
Claudio Trapella



Titolo originale:

Paula Yurkanis Bruice

ESSENTIAL ORGANIC CHEMISTRY – 3rd edition

Copyright © 2017, 2010, 2006 Pearson Education, Inc.

ELEMENTI DI CHIMICA ORGANICA di Paula Yurkanis Bruice

III edizione

Copyright © 2024, 2017, 2007, EdiSES Edizioni s.r.l. – Napoli

9 8 7 6 5 4 3 2 1 0
2028 2027 2026 2025 2024

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: ProMedia Studio di A. Leano

Stampato presso Print Sprint S.r.l. – Napoli

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

www.edises.it

assistenza.edises.it

ISBN 978 88 3623 165 2

I curatori, l'editore e tutti coloro in qualche modo coinvolti nella preparazione o pubblicazione di quest'opera hanno posto il massimo impegno per garantire che le informazioni ivi contenute siano corrette, compatibilmente con le conoscenze disponibili al momento della stampa; essi, tuttavia, non possono essere ritenuti responsabili dei risultati dell'utilizzo di tali informazioni e restano a disposizione per integrare la citazione delle fonti, qualora incompleta o imprecisa. Realizzare un libro è un'operazione complessa e, nonostante la cura e l'attenzione poste dagli autori e da tutti gli addetti coinvolti nella lavorazione dei testi, l'esperienza ci insegna che è praticamente impossibile pubblicare un volume privo di imprecisioni. Saremo grati ai lettori che vorranno inviarci le loro segnalazioni e/o suggerimenti migliorativi sulla piattaforma *assistenza.edises.it*.

Curatori

Walter Cabri

Università di Bologna - Alma Mater Studiorum

Annamaria Deagostino

Università degli Studi di Torino

Gianfranco Ercolani

Università degli Studi di Roma - Tor Vergata

Lucilla Favero

Università di Pisa

Marialuisa Menna

Università degli Studi di Napoli - Federico II

Vittorio Pace

Università degli Studi di Torino

Stefano Protti

Università di Pavia

Serena Riela

Università di Catania

Claudio Trapella

Università degli Studi di Ferrara

Coordinamento e revisione a cura di:

Maria Valeria D'Auria

Università degli Studi di Napoli – Federico II

Hanno collaborato alla precedente edizione:

Michael Assfalg, Nicola Borbone, Gigliola Borgonovo, Laura Cipolla, Mariapina D'Onofrio, Gianluca Giorgi, Alfonso Mangoni, Stefania Mazzini, Gloria Menchi, Enzo Menna, Francesco Nicotra, Giorgia Oliviero, Gennaro Piccialli, Leonardo Scaglioni, Andrea Trabocchi, Guido Viscardi.

L'Autrice



Paula Bruice con Zeus, Bacchus e Abigail

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

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

Sommario

L'Autrice IV

Prefazione XVII

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

CAPITOLO 2 Acidi e basi: aspetti essenziali per la comprensione della chimica organica 44

CAPITOLO 3 Introduzione ai composti organici 79

CAPITOLO 4 Isomeri: disposizione degli atomi nello spazio 124

CAPITOLO 5 Alcheni 159

TUTORIAL Un esercizio di scrittura sulle frecce curve: la donazione di elettroni 188

CAPITOLO 6 Reazioni degli alcheni e degli alchini 198

CAPITOLO 7 Delocalizzazione degli elettroni: effetti su stabilità, pK_a e reattività 233

TUTORIAL Scrivere le strutture di risonanza 279

TUTORIAL Regole per la scrittura delle strutture di risonanza 279

CAPITOLO 8 Reazioni di sostituzione ed eliminazione degli alogenuri alchilici 288

CAPITOLO 9 Reazioni di alcoli, ammine, eteri, epossidi e tioli 331

CAPITOLO 10 Determinazione delle strutture dei composti organici 370

CAPITOLO 11 Reazioni degli acidi carbossilici e dei loro derivati 430

CAPITOLO 12 Reazioni delle aldeidi e dei chetoni. Altre reazioni dei derivati degli acidi carbossilici 472

CAPITOLO 13 Reazioni del carbonio α dei composti carbonilici 505

CAPITOLO 14 Radicali 531

CAPITOLO 15 Polimeri sintetici 

CAPITOLO 16 Chimica dei carboidrati 545

CAPITOLO 17 Chimica di amminoacidi, peptidi e proteine 577

CAPITOLO 18 Catalisi enzimatica delle reazioni chimiche. Chimica delle vitamine 

CAPITOLO 19 Chimica delle vie metaboliche 

CAPITOLO 20 Chimica dei lipidi 613

CAPITOLO 21 Chimica degli acidi nucleici 630

APPENDICE I Proprietà fisiche dei composti organici

APPENDICE II Tavole spettroscopiche 

Risposte ai problemi selezionati A-1

Glossario G-1

Indice analitico I-1



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

Indice generale

1

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

IL NATURALE A CONFRONTO CON IL SINTETICO 2

- 1.1** Struttura di un atomo 3
- 1.2** Distribuzione degli elettroni in un atomo 4
- 1.3** Legami ionici e covalenti 6
- 1.4** Rappresentazione della struttura di un composto 12

STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 15

- 1.5** Orbitali atomici 19
- 1.6** Formazione del legame covalente 20
- 1.7** Legami nel metano e nell'etano: i legami singoli 21
- 1.8** Legame nell'etene: come si forma un doppio legame 24

IL DIAMANTE, LA GRAFITE, IL GRAFENE E IL FULLERENE: SOSTANZE CHE CONTENGONO SOLTANTO ATOMI DI CARBONIO 26

- 1.9** Legame nell'etino: un triplo legame 27
- 1.10** Legami nel catione metile, radicale metile e anione metile 29
- 1.11** Legami nell'ammoniaca e nello ione ammonio 30
- 1.12** Legami nell'acqua 32

L'ACQUA: UN COMPOSTO UNICO 33

- 1.13** Legame in un acido alogenidrico 33
- 1.14** Riepilogo: ibridazione degli orbitali, lunghezza del legame, forza del legame e angoli di legame 35
- STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 38**
- 1.15** Momenti dipolari delle molecole 38

SOMMARIO 39 ■ PROBLEMI 40

2

Acidi e basi: aspetti essenziali per la comprensione della chimica organica 44

- 2.1** Introduzione agli acidi e alle basi 44
- 2.2** pK_a e pH 46

LE PIOGGE ACIDE 48

- 2.3** Acidi organici e basi organiche 49

AMMINE VELENOSE 50

STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 52

- 2.4** Prevedere l'esito di una reazione acido-base 53
- 2.5** Determinare la posizione dell'equilibrio 53
- 2.6** Effetto della struttura di un acido sul suo valore di pK_a 54
- 2.7** Effetto dei sostituenti sulla forza di un acido 58

STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 59

- 2.8** Delocalizzazione degli elettroni: aspetti generali 60
- RIDUZIONE DELL'INDEBOLIMENTO OSSEO CON IL FOSAMAX 61**
- 2.9** Riepilogo dei fattori che modulano la forza di un acido 62

- 2.10 Effetto del pH sulla struttura di un composto organico 64
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 64
L'ASPIRINA DEVE ESSERE NELLA SUA FORMA BASICA PER ESPLETARE ATTIVITÀ BIOLOGICA 65
- 2.11 Soluzioni tampone 66
IL SISTEMA TAMPONE DEL SANGUE 67
 SOMMARIO 68 ■ PROBLEMI 68

3 Introduzione ai composti organici 79

- 3.1 Nomenclatura dei sostituenti alchilici 82
COMPOSTI MALEODORANTI 83
- 3.2 Nomenclatura degli alcani 86
COME È DETERMINATO IL NUMERO DI OTTANI DELLA BENZINA? 88
- 3.3 Nomenclatura dei cicloalcani • Strutture a segmenti 89
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 90
- 3.4 Nomenclatura degli alogenuri alchilici 91
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 92
- 3.5 Classificazione degli alogenuri alchilici, degli alcoli e delle ammine 93
NITROSAMMINE E CANCRO 94
- 3.6 Strutture degli alogenuri alchilici, degli alcoli, degli eteri e delle ammine 95
- 3.7 Interazioni non covalenti 96
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 99
I FARMACI SI LEGANO AI LORO RECETTORI 101
- 3.8 Fattori che influenzano la solubilità dei composti organici 101
LE MEMBRANE CELLULARI 104
- 3.9 Rotazione intorno ai legami semplici carbonio-carbonio 104
- 3.10 Alcuni cicloalcani hanno una tensione d'anello 108
VON BAAYER, ACIDO BARBITURICO E BLUE JEANS 109
- 3.11 Conformazioni del cicloesano 109
- 3.12 Conformazioni dei cicloalcani monosostituiti 111
L'AMIDO E LA CELLULOSA – ASSIALE ED EQUATORIALE 113
- 3.13 Conformazioni dei cicloalcani disostituiti 113
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 114
- 3.14 Conformazioni degli anelli fusi 117
IL COLESTEROLO E LE MALATTIE CARDIACHE 118
IL TRATTAMENTO CLINICO DEL COLESTEROLO ALTO 118
 SOMMARIO 119 ■ PROBLEMI 120

4 Isomeri: disposizione degli atomi nello spazio 124

- 4.1 Gli isomeri *cis-trans* derivano da una rotazione impedita 125
L'INTERCONVERSIONE CIS-TRANS NELLA VISIONE 128
- 4.2 Designare gli isomeri geometrici con la notazione *E,Z* 129
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 131
- 4.3 Un oggetto chirale non è sovrapponibile alla propria immagine speculare 132
- 4.4 Un centro di chiralità è la causa della chiralità di una molecola 133
- 4.5 Isomeri con un solo centro di chiralità 134
- 4.6 Disegnare gli enantiomeri 135
- 4.7 Dare un nome agli enantiomeri: il sistema di nomenclatura *R,S* 136
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 138
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 138
- 4.8 I composti chirali sono otticamente attivi 139
- 4.9 Come viene misurata la rotazione specifica 142
- 4.10 Isomeri con più di un centro di chiralità 144

4.11	Stereoisomeri nei composti ciclici	145	
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 147			
4.12	Composti meso	148	
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 150			
4.13	Recettori	151	
GLI ENANTIOMERI DELLA TALIDOMIDE 152			
4.14	Separazione di enantiomeri	153	
SOSTANZE MEDICINALI CHIRALI 153			
SOMMARIO		154 ■ PROBLEMI	155

5 Alcheni 159

5.1	Nomenclatura degli alcheni	160
I FEROMONI 160		
5.2	Come un composto organico reagisce in funzione del gruppo funzionale	163
5.3	Reattività degli alcheni • Le frecce curve mostrano il flusso degli elettroni	164
COMMENTI RIGUARDO ALLE FRECCE CURVE 167		
5.4	Termodinamica: quanto prodotto si forma?	169
5.5	Aumentare la quantità di prodotti formati in una reazione	171
5.6	Uso dei valori di ΔH° per determinare le stabilità relative degli alcheni	172
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 173		
I GRASSI TRANS 176		
5.7	Cinética: quanto velocemente il prodotto è formato?	177
5.8	Velocità di una reazione chimica	178
5.9	Diagramma di reazione per la reazione del but-2-ene con l'HBr	179
5.10	Catalisi	181
5.11	Catalisi enzimatica	182
SOMMARIO		184 ■ PROBLEMI
185		

TUTORIAL UN ESERCIZIO DI SCRITTURA SULLE FRECCE CURVE: LA DONAZIONE DI ELETTRONI 188

6 Reazioni degli alcheni e degli alchini 198

6.1	Addizione di un acido alogenidrico a un alchene	199
LA CHIMICA VERDE: OBIETTIVO SOSTENIBILITÀ 199		
6.2	La stabilità dei carbocationi dipende dal numero di gruppi alchilici legati al carbonio carico positivamente	200
6.3	Le reazioni di addizione eletrofila sono regioselettive	203
SONO PIÙ DANNOSI I PESTICIDI NATURALI O I PESTICIDI SINTETICI? 205		
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 206		
6.4	I carbocationi subiscono una trasposizione quando possono formare carbocationi più stabili	207
6.5	Addizione di acqua a un alchene	210
6.6	Stereochemica delle reazioni degli alcheni	212
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 214		
6.7	Stereochemica delle reazioni catalizzate da enzimi	215
6.8	Gli enantiomeri possono essere distinti dalle molecole biologiche	216
6.9	Introduzione agli alchini	217
GLI ALCHINI SINTETICI SONO IMPIEGATI PER LA CURA DELLA MALATTIA DI PARKINSON 217		
6.10	Nomenclatura degli alchini	218
PERCHÉ I FARMACI SONO COSÌ COSTOSI? 219		
GLI ALCHINI SINTETICI SONO IMPIEGATI PER IL CONTROLLO DELLE NASCITE 220		

- 6.11 Struttura degli alchini 220
- 6.12 Proprietà fisiche degli idrocarburi insaturi 221
- 6.13 Addizione di un acido alogenidrico a un alchino 222
- 6.14 Addizione di acqua a un alchino 223
- 6.15 Addizione di idrogeno a un alchino 225

SOMMARIO 226 ■ SOMMARIO DELLE REAZIONI 227 ■ PROBLEMI 228

7

Delocalizzazione degli elettroni: effetti su stabilità, pK_a e reattività 233

- 7.1 Elettroni delocalizzati: la struttura del benzene 234

IL SOGNO DI KEKULÉ 236

- 7.2 Legami nel benzene 236
- 7.3 Strutture e ibridi di risonanza 237
- 7.4 Rappresentazione delle strutture di risonanza 238

LA DELOCALIZZAZIONE DEGLI ELETTRONI INFLUENZA LA STRUTTURA TRIDIMENSIONALE DELLE PROTEINE 241

- 7.5 Predizione della stabilità delle strutture di risonanza 242
- 7.6 L'energia di risonanza è il contributo addizionale alla stabilità dato dalla delocalizzazione 243

- 7.7 Gli elettroni delocalizzati aumentano la stabilità 245

STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 247

STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 247

- 7.8 La delocalizzazione elettronica influenza il pK_a 248

STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 250

- 7.9 Effetti induttivi 251

- 7.10 La delocalizzazione elettronica può influenzare i prodotti di una reazione 254

- 7.11 Reazioni dei dieni 255

- 7.12 La reazione di Diels-Alder è una reazione di addizione 1,4 258

- 7.13 Il benzene è un composto aromatico 261

- 7.14 I due requisiti per l'aromaticità 261

- 7.15 Idrocarburi aromatici 262

FULLERENI 263

- 7.16 Reattività del benzene 264

- 7.17 Meccanismo delle reazioni di sostituzione eletrofila aromatica 266

LA TIROXINA 268

- 7.18 Classificazione delle reazioni dei composti organici 269

- 7.19 Effetto dei sostituenti sulla reattività 269

SOMMARIO 272 ■ SOMMARIO DELLE REAZIONI 273 ■ PROBLEMI 274

Novità – Viene analizzato e discusso l'effetto dei sostituenti preesistenti sull'anello benzenico.

TUTORIAL

SCRIVERE LE STRUTTURE DI RISONANZA 279

REGOLE PER LA SCRITTURA DELLE STRUTTURE DI RISONANZA 279

8

Reazioni di sostituzione ed eliminazione degli alogenuri alchilici 288

DDT: UN ALOGENURO ALCHILICO CHE UCCIDE GLI INSETTI CHE DIFFONDONO LE MALATTIE 289

- 8.1 Meccanismo di una reazione S_N2 290

- 8.2 Fattori che influenzano le reazioni S_N2 295

PERCHÉ GLI ORGANISMI VIVENTI SONO COMPOSTI DI CARBONIO E NON DI SILICIO? 298

- 8.3 Meccanismo di una reazione S_N1 299

- 8.4 Fattori che influenzano le reazioni S_N1 301

- 8.5 Paragone tra le reazioni S_N2 e S_N1 302
ALOGENURI ORGANICI PRESENTI IN NATURA 304
8.6 Reazioni intermolecolari e reazioni intramolecolari 305
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 306
8.7 Reazioni di eliminazione degli alogenuri alchilici 307
8.8 Prodotti di reazioni di eliminazione 309
8.9 Reattività relative degli alogenuri alchilici nelle reazioni di eliminazione 312
IL PREMIO NOBEL 314
8.10 Competizione tra $S_N2/E2$ e tra $S_N1/E1$ 314
8.11 Competizione tra sostituzione ed eliminazione 315
8.12 Effetto del solvente 318
EFFETTI DELLA SOLVATAZIONE 319
8.13 Reazioni di sostituzione nelle sintesi 322
SOMMARIO 324 ■ SOMMARIO DELLE REAZIONI 325 ■ PROBLEMI 326

9

Reazioni di alcoli, ammine, eteri, epossidi e tioli 331

- 9.1 Nomenclatura degli alcoli 331
ALCOL DEI CEREALI E ALCOL DEL LEGNO 333
9.2 Attivazione di un alcol per le reazioni di sostituzione nucleofila: protonazione 334
9.3 Attivazione di un gruppo OH nelle sostituzioni nucleofile a livello cellulare 337
L'IMPOSSIBILITÀ DI ESEGUIRE UNA REAZIONE S_N2 PROVOCÀ UN DISTURBO CLINICO GRAVE 338
9.4 Reazioni di eliminazione degli alcoli: disidratazione 339
9.5 Ossidazione di alcoli 342
CONTENUTO DI ALCOL NEL SANGUE 344
IL TRATTAMENTO DELL'ALCOLISMO CON ANTABUSE 344
AVVELENAMENTO DA METANOLO 345
9.6 Nomenclatura degli eteri 345
9.7 Reazioni di sostituzione nucleofila degli eteri 346
ANESTETICI 348
9.8 Reazioni di sostituzione nucleofila degli epossidi 348
9.9 La stabilità del carbocatione come criterio per prevedere la cancerogenicità di un ossido di arene 352
BENZO[a]PIRENE E IL CANCRO 354
GLI SPAZZACAMINI E IL CANCRO 355
9.10 Le ammine non danno reazioni di sostituzione o di eliminazione 356
GLI ALCALOIDI 357
COMPOSTI GUIDA PER LO SVILUPPO DI FARMACI 357
9.11 Tioli, solfuri e sali di solfonio 358
GAS MOSTARDA (IPRITE): UN ESEMPIO DI GAS BELLICO 359
AGENTI ALCHILANTI COME FARMACI CONTRO IL CANCRO 360
9.12 Agenti metilanti utilizzati dai chimici rispetto a quelli biologici 360
UCCIDERE LE TERMITI 361
S-ADENOSILMETIONINA: UN ANTIDEPRESSIVO NATURALE 361
9.13 Classificazione delle reazioni dei composti organici 362
SOMMARIO 363 ■ SOMMARIO DELLE REAZIONI 364 ■ PROBLEMI 365

10

Determinazione delle strutture dei composti organici 370

Novità – Vengono descritte le più moderne tecniche di ionizzazione.

- 10.1 Spettrometria di massa 371
10.2 Spettro di massa. Frammentazione 374
10.3 Calcolo della formula molecolare 376
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 377
10.4 Isotopi nella spettrometria di massa 378

10.5	Determinazione della formula molecolare con la spettrometria ad alta risoluzione	379
10.6	Frammentazioni caratteristiche	380
10.7	Gascromatografia–Spettrometria di massa	381
LA SPETTROMETRIA DI MASSA IN MEDICINA LEGALE 382		
10.8	Spettroscopia e spettro elettromagnetico	382
10.9	Spettroscopia infrarossa	384
10.10	Bande caratteristiche di assorbimento nell'infrarosso	384
10.11	Intensità delle bande di assorbimento	385
10.12	Posizione delle bande di assorbimento	386
10.13	Fattori che modificano la posizione e la forma delle bande di assorbimento	386
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 388		
10.14	Assenza delle bande di assorbimento	392
10.15	Interpretazione dello spettro infrarosso	392
LA LUCE ULTRAVIOLETTA E LE CREME SOLARI 394		
10.16	Spettroscopia ultravioletta e visibile	394
10.17	Effetto della coniugazione sulla λ_{\max}	395
10.18	Spettro visibile e colore	396
PERCHÉ I MIRTILLI SONO BLU E LE FRAGOLE ROSSE? 398		
10.19	Impiego della spettroscopia UV/Vis	398
10.20	Introduzione alla spettroscopia NMR	399
NIKOLA TESLA (1856-1943) 400		
10.21	Effetto di schermo sulla frequenza del segnale dell'idrogeno	401
10.22	Numero di segnali negli spettri ^1H NMR	402
10.23	Chemical shift	403
10.24	Posizione relativa dei segnali ^1H NMR	404
10.25	Chemical shift caratteristici	405
10.26	Integrazione dei segnali NMR	407
10.27	Molteplicità dei segnali e regola $N + 1$	409
10.28	Altri esempi di spettri ^1H NMR	411
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 414		
10.29	Spettroscopia ^{13}C NMR	415
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 418		
LA PRODUZIONE DI IMMAGINI CON LA RISONANZA MAGNETICA 419		
SOMMARIO 420 ■ PROBLEMI 421		

11 Reazioni degli acidi carbossilici e dei loro derivati 430

11.1	Nomenclatura degli acidi carbossilici e dei loro derivati	432
IL SONNIFERO DELLA NATURA 434		
11.2	Struttura degli acidi carbossilici e dei loro derivati	435
11.3	Proprietà fisiche dei composti carbonilici	436
11.4	Reazioni degli acidi carbossilici e dei loro derivati	437
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 438		
11.5	Reattività relativa degli acidi carbossilici e dei loro derivati	439
11.6	Reazioni dei cloruri acilici	441
11.7	Reazioni degli esteri	442
11.8	Idrolisi e transesterificazione acido-catalizzate degli esteri	444
11.9	Idrolisi degli esteri promossa dallo ione idrossido	447
ASPIRINA, FANS E INIBITORI DELLA COX-2 449		
11.10	Reazioni degli acidi carbossilici	451
I DALMATA: NON SCHERZARE CON MADRE NATURA! 452		
11.11	Reazioni delle ammidi	452
11.12	Idrolisi e alcolisi acido-catalizzate delle ammidi	453
LA SCOPERTA DELLA PENICILLINA 454		
UNA PENICILLINA SEMISINTETICA 454		

PENICILLINA E RESISTENZA AI FARMACI 455**PENICILLINE IN USO CLINICO 456**

- 11.13** Nitrili 456
11.14 Anidridi degli acidi carbossilici 458

COSA CERCANO REALMENTE I CANI ANTIDROGA 460

- 11.15** Attivazione degli acidi carbossilici in laboratorio 460
11.16 Attivazione degli acidi carbossilici nelle cellule 461

IMPULSI NERVOSI, PARALISI E INSETTICIDI 464

SOMMARIO 465 ■ SOMMARIO DELLE REAZIONI 466 ■ PROBLEMI 468

12**Reazioni delle aldeidi e dei chetoni. Altre reazioni dei derivati degli acidi carbossilici 472**

- 12.1** Nomenclatura delle aldeidi e dei chetoni 473
IL BUTANDIONE: UN COMPOSTO SGRADEVOLE 474
12.2 Reattività relative dei composti carbonilici 475
12.3 Come reagiscono aldeidi e chetoni 476
12.4 Composti organometallici 477
12.5 Reazioni dei composti carbonilici con i reattivi di Grignard 478

LA SINTESI DEI COMPOSTI ORGANICI 481**I FARMACI SEMISINTETICI 482****STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 483**

- 12.6** Reazioni dei composti carbonilici con lo ione cianuro 483
12.7 Reazioni dei composti carbonilici con lo ione idruro 485
12.8 Reazioni delle aldeidi e dei chetoni con le ammine 488
IL CASO NELLO SVILUPPO DEI FARMACI 491
12.9 Reazioni delle aldeidi e dei chetoni con gli alcoli 492
I CARBOIDRATI FORMANO EMIACETALI E ACETALI 494
12.10 Addizione nucleofila ad aldeidi e chetoni α,β -insaturi 494
12.11 Addizione nucleofila ai derivati degli acidi carbossilici α,β -insaturi 496
12.12 Reazioni di addizione coniugata nei sistemi biologici 497

ISOMERIZZAZIONE CIS-TRANS CATALIZZATA DA ENZIMI 497**CHEMIOTERAPIA ANTITUMORALE 498**

SOMMARIO 498 ■ SOMMARIO DELLE REAZIONI 499 ■ PROBLEMI 501

13**Reazioni del carbonio α e dei composti carbonilici 505**

- 13.1** Acidità degli idrogeni α 506
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 508
13.2 Tautomeria cheto-enolica 509
13.3 Enolizzazione 510
13.4 Alchilazione degli ioni enolato 511
LA SINTESI DELL'ASPIRINA 512
13.5 L'addizione aldolica forma β -idrossialdeidi e β -idrossichetoni 513
13.6 La disidratazione dei prodotti di addizione aldolica forma aldeidi e chetoni α,β -insaturi 515
13.7 Condensazione aldolica incrociata 516
IL TUMORE AL SENO E GLI INIBITORI DELLE AROMATASI 517
13.8 La condensazione di Claisen forma un β -chetoestere 518
13.9 La CO_2 può essere rimossa da un acido carbossilico contenente un gruppo carbonilico in posizione 3 521
13.10 Reazioni al carbonio α nei sistemi biologici 522
13.11 Classificazione delle reazioni dei composti organici 526

SOMMARIO 526 ■ SOMMARIO DELLE REAZIONI 527 ■ PROBLEMI 528

14 Radicali 531

- 14.1 Scarsa reattività degli alcani 531
 - GAS NATURALE E PETROLIO 532**
 - CARBURANTI FOSSILI: UNA FONTE DI ENERGIA E DI PROBLEMI 532**
- 14.2 Clorurazione e bromurazione degli alcani 533
 - PERCHÉ I RADICALI NON DOVREBBERO ESSERE DEFINITI RADICALI LIBERI 534**
- 14.3 La stabilità dei radicali dipende dal numero di gruppi alchilici legati al carbonio con l'elettrone spaiato 534
- 14.4 La distribuzione dei prodotti dipende dalla stabilità dei radicali 535
 - STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 536**
- 14.5 Stereochemica delle reazioni di sostituzione radicalica 537
- 14.6 Formazione di perossidi esplosivi 538
- 14.7 Reazioni radicaliche nei sistemi biologici 539
 - IL CAFFÈ DECAFFEINATO E LA PAURA DEL CANCRO 540**
 - CONSERVANTI ALIMENTARI 541**
 - IL CIOCCOLATO È UN CIBO SANO? 541**
- 14.8 Radicali e ozono stratosferico 542
 - SANGUE ARTIFICIALE 543**

SOMMARIO 543 ■ SOMMARIO DELLE REAZIONI 543 ■ PROBLEMI 544



15 Polimeri sintetici 0-1

- 15.1 Due classi principali di polimeri sintetici 0-2
- 15.2 Polimerizzazione a catena 0-3
 - TEFLON: UNA SCOPERTA CASUALE 0-6**
 - SIMBOLI PER IL RICICLAGGIO DEI POLIMERI 0-8**
- 15.3 Stereochemica della polimerizzazione • Catalizzatori Ziegler-Natta 0-13
- 15.4 Composti organici che conducono elettricità 0-14
- 15.5 Polimerizzazione dei dieni • Gomme naturali e sintetiche 0-15
- 15.6 Copolimeri 0-17
 - NANOPARTICELLE 0-18**
- 15.7 Polimerizzazione a stadi 0-18
- 15.8 Classi di polimeri ottenuti per polimerizzazione a stadi 0-19
 - PROGETTAZIONE DI UN POLIMERO 0-22**
 - PREOCCUPAZIONI PER LA SALUTE: BISFENOLO A E FTALATI 0-23**
- 15.9 Riciclaggio dei polimeri 0-24
- 15.10 Polimeri biodegradabili 0-25

SOMMARIO 0-26 ■ PROBLEMI 0-27

16 Chimica dei carboidrati 545

Novità – Vengono descritti gli aspetti salienti della reattività dei monosaccaridi.

- 16.1 Classificazione dei carboidrati 546
- 16.2 Descrittori D e L 547
- 16.3 Configurazione degli aldosi 549
- 16.4 Configurazione dei chetosi 550
- 16.5 Reazioni dei monosaccaridi in soluzioni basiche 551
 - DETERMINAZIONE DEI LIVELLI DI GLUCOSIO IN CAMPIONI DI SANGUE DI SOGGETTI DIABETICI 552**
- 16.6 I monosaccaridi formano emiacetali ciclici 553
- 16.7 Reazioni di ossido-riduzione dei monosaccaridi 556
 - LA VITAMINA C 558**

- 16.8 Il glucosio è l'aldoso più stabile 559
16.9 Formazione dei glicosidi 561
16.10 Zuccheri riducenti e non riducenti 563
16.11 Disaccaridi 563
INTOLLERANZA AL LATTOSIO 564
16.12 Polisaccaridi 565
I DENTISTI HANNO RAGIONE 567
PREVENZIONE CONTRO LE PULCI 568
16.13 Derivati dei carboidrati: amminozuccheri, deossizuccheri e ciclitoli 568
EPARINA - UN ANTICOAGULANTE NATURALE 570
16.14 Carboidrati della membrana cellulare 570
16.15 Dolcificanti sintetici 571
DOSE GIORNALIERA CONSIGLIATA 573
SOMMARIO 573 ■ SOMMARIO DELLE REAZIONI 574 ■ PROBLEMI 575

17 Chimica di amminoacidi, peptidi e proteine 577

- 17.1 Nomenclatura degli amminoacidi 578
PROTEINE E ALIMENTAZIONE 582
17.2 Configurazione degli amminoacidi 582
AMMINOACIDI E PATOLOGIE 583
17.3 Proprietà acido-base degli amminoacidi 583
17.4 Punto isoelettrico 585
17.5 Metodi di separazione degli amminoacidi 586
I DEIONIZZATORI DELL'ACQUA: ESEMPI DI SCAMBIO IONICO 590
17.6 Sintesi degli amminoacidi 590
17.7 Risoluzione di miscele racemiche di amminoacidi 592
17.8 Legami peptidici e ponti disolfuro 593
LO SBALLO DEL CORRIDORE 594
IL DIABETE 596
CAPELLI: LISCI O RICCI? 596
STRUTTURA PRIMARIA E RELAZIONE TASSONOMICA 597
17.9 Introduzione alla struttura delle proteine 597
17.10 Come determinare la struttura primaria di un polipeptide o di una proteina 598
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 599
17.11 Struttura secondaria 603
17.12 Struttura terziaria 605
PATOLOGIE CAUSATE DA PROTEINE RIPIEGATE NON CORRETTAMENTE (PROTEIN MISFOLDING) 606
17.13 Struttura quaternaria 607
17.14 Denaturazione delle proteine 608
SOMMARIO 608 ■ PROBLEMI 609

18 Catalisi enzimatica delle reazioni chimiche. Chimica delle vitamine 0-29



- 18.1 Reazioni catalizzate dagli enzimi 0-29
18.2 Una reazione catalizzata da enzimi che coinvolge due reazioni S_N2 consecutive 0-32
COME AGISCE IL TAMIFLU 0-33
18.3 Una reazione catalizzata da enzimi analoghi all'idrolisi acida di ammidi ed esteri 0-36
18.4 Una reazione catalizzata da enzimi analoghi al riarrangiamento enediolico catalizzato da basi 0-39
18.5 Una reazione catalizzata da enzimi analoghi all'addizione retro-aldolica 0-40

18.6	Vitamine e coenzimi	0-42
VITAMINA B₁ 0-43		
18.7	Niacina: la vitamina necessaria in molte reazioni di ossido-riduzione	0-44
CARENZA DI NIACINA 0-45		
18.8	Riboflavina: un'altra vitamina usata nelle reazioni redox	0-49
18.9	Vitamina B ₁ : la vitamina necessaria per il trasferimento di gruppi acilici	0-52
CURARE LA SBORNIA CON LA VITAMINA B₁ 0-57		
18.10	Vitamina H: la vitamina necessaria per carbossilare un carbonio in α	0-57
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 0-59		
18.11	Vitamina B ₆ : la vitamina necessaria per le trasformazioni degli amminoacidi	0-60
I DANNI DOPO UN ATTACCO CARDIACO 0-64		
18.12	Vitamina B ₁₂ : la vitamina necessaria per alcune isomerizzazioni	0-65
18.13	Acido folico: la vitamina necessaria per il trasferimento di un carbonio	0-67
I PRIMI ANTIBIOTICI 0-68		
INIBITORI COMPETITIVI 0-71		
FARMACI ANTITUMORALI ED EFFETTI COLLATERALI 0-72		
18.14	Vitamina K: la vitamina necessaria per la carbossilazione del glutammato	0-72
ANTICOAGULANTI 0-73		
TROPPI BROCCOLI 0-73		
SOMMARIO 0-74 ■ PROBLEMI 0-79		

19 Chimica delle vie metaboliche 0-79



19.1	L'ATP è impiegato per le reazioni di trasferimento del gruppo fosfato	0-80
DIFFERENZE NEL METABOLISMO 0-80		
PERCHÈ LA NATURA HA SCELTO I FOSFATI? 0-81		
19.2	Carattere ad "alta energia" dei legami fosfoanidridici	0-82
19.3	Quattro stadi del catabolismo	0-82
19.4	Catabolismo dei grassi	0-84
19.5	Catabolismo dei carboidrati	0-87
STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 0-90		
19.6	Destino del piruvato	0-91
19.7	Catabolismo delle proteine	0-92
FENILCHETONURIA (PKU): UN ERRORE CONGENITO DEL METABOLISMO 0-93		
19.8	Ciclo dell'acido citrico	0-93
METABOLISMO BASALE 0-97		
19.9	Fosforilazione ossidativa	0-97
19.10	Anabolismo	0-98
19.11	Gluconeogenesi	0-98
19.12	Controllo delle vie metaboliche	0-100
19.13	Biosintesi degli amminoacidi	0-101
SOMMARIO 0-102 ■ PROBLEMI 0-103		

20 Chimica dei lipidi 613

20.1	Gli acidi grassi sono acidi carbossilici a lunga catena	614
GLI ACIDI OMEGA-3 E OMEGA-6 615		
LE CERE SONO ESTERI CON ELEVATO PESO MOLECOLARE 616		
20.2	Grassi e oli sono trigliceridi	616
BALENE ED ECOLOCALIZZAZIONE 617		
20.3	Saponi e detergenti	618
20.4	Fosfogliceridi e sfingolipidi	619
IL VELENO DEI SERPENTI 620		

	LA SCLEROSI MULTIPLA E LA GUAINA MIELINICA 621
20.5	Le prostaglandine regolano alcune risposte fisiologiche 621
20.6	I terpeni contengono un numero di atomi di carbonio multiplo di cinque 622
20.7	Biosintesi dei terpeni 623
	STRATEGIA PER LA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI 625
20.8	Biosintesi del colesterolo 626
20.9	Steroidi sintetici 627
	SOMMARIO 628 ■ PROBLEMI 628

21 Chimica degli acidi nucleici 630

21.1	Nucleosidi e nucleotidi 630
	LA STRUTTURA DEL DNA: WATSON, CRICK, FRANKLIN E WILKINS 633
21.2	Gli acidi nucleici sono composti da subunità nucleotidiche 634
21.3	Struttura secondaria del DNA – Doppia elica 635
21.4	Perché il DNA non ha il gruppo 2'-OH 636
21.5	Biosintesi del DNA: la replicazione 637
21.6	DNA ed ereditarietà 638
21.7	Biosintesi dell'RNA: la trascrizione 639
	PRODOTTI NATURALI CHE INTERFERISCONO CON IL DNA 639
21.8	RNA impiegati per la biosintesi delle proteine 640
21.9	Biosintesi delle proteine: la traduzione 643
	L'ANEMIA FALCIFORME 645
	ANTIBIOTICI CHE INIBISCONO LA TRADUZIONE 645
21.10	Perché il DNA contiene timina anziché uracile 646
21.11	Farmaci antivirali 647
	INFLUENZA PANDEMICA 648
21.12	Determinazione della sequenza di basi nel DNA 648
	RESISTENZA AGLI ERBICIDI 650
21.13	Ingegneria genetica 650
	SOMMARIO 651 ■ PROBLEMI 651

[Appendice I Proprietà fisiche dei composti organici](#)

[Appendice II Tabelle di spettroscopia](#)



[Risposte ai problemi selezionati A-1](#)

[Glossario G-1](#)

[Indice analitico I-1](#)

Prefazione

La presente edizione di “Elementi di Chimica Organica di Paula Yurkanis Bruice” non è semplicemente una traduzione di una nuova edizione straniera, ma rappresenta il frutto di una rivisitazione e una revisione completa della precedente edizione italiana. Grazie agli interventi del gruppo di chimici italiani coinvolti nell'iniziativa, il testo si presenta ancora più rispondente alle esigenze didattiche dei nostri studenti.

L'organizzazione generale del testo è stata mantenuta rispetto all'edizione precedente. Allo stesso modo, gli obiettivi rivolti agli studenti sono stati preservati: capire come e perché i composti organici reagiscono; riconoscere che le reazioni apprese nella prima parte del corso sono le stesse che avvengono nei sistemi biologici (e quindi nelle cellule); affrontare la sfida di sviluppare sintesi semplici; apprezzare il ruolo cruciale della chimica organica nella biologia, nella medicina e nella vita di tutti i giorni. Per raggiungere tali obiettivi, è essenziale che gli studenti si esercitino il più possibile con una varietà di problemi.

La chimica è complementare alla biologia così come alla vita quotidiana. Per questo nel testo sono presenti circa 140 riquadri di approfondimento, nei quali viene evidenziata l'importanza della chimica organica in medicina (colesterolo e problemi cardiaci, sangue artificiale, ecc.), nell'agricoltura (erbicidi resistenti, piogge acide, pesticidi: naturali e sintetici, ecc.), nella nutrizione (grassi *trans*, velocità metabolica basale, acidi grassi omega, ecc.), e nella vita sulla Terra (i combustibili fossili, polimeri biodegradabili, valutazione della tossicità, ecc.).

Questa edizione si presenta in una nuova veste grafica, con formato ridotto rispetto a quello della precedente edizione, che rende il volume più maneggevole.

Diverse integrazioni rappresentano le *novità di questa edizione*:

- nel Capitolo 7 viene ora analizzato e discusso l'effetto dei sostituenti preesistenti sull'anello benzenico (nuovo paragrafo 7.19 Effetto dei sostituenti sulla reattività);
- nel Capitolo 10 vengono descritte le più moderne tecniche di ionizzazione con nuove illustrazioni (Spettrometro di massa ad impatto elettronico; Ionizzazione di tipo ESI; Desorbimento/ionizzazione laser assistito da matrice MALDI);
- il Capitolo 16 è stato ampliato con l'inserimento di tre nuovi paragrafi (16.7 Reazioni di ossido-riduzione dei monosaccaridi; 16.10 Zuccheri riduenti e non riduenti; 16.13 Derivati dei carboidrati: amminozuccheri, deossizuccheri e ciclotoli), in cui sono descritti gli aspetti salienti delle reattività dei monosaccaridi;
- i Capitoli 15, 18 e 19 sono disponibili online, unitamente alle Appendici, che consistono in tavole spettroscopiche e nelle tabelle delle proprietà fisiche dei composti organici.

PROBLEMI, PROBLEMI RISOLTI E STRATEGIE PER RISOLVERE I PROBLEMI

Il libro presenta numerosi problemi, poiché gli studenti acquisiscono le conoscenze di chimica attraverso l'esperienza pratica. Ogni capitolo include problemi concepiti per una prima esercitazione, con uno o più di essi collocati alla fine di ogni paragrafo. Questi esercizi consentono agli studenti di valutare la propria comprensione del materiale

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

I **problemI di fine capitolo** variano in difficoltà. I problemI iniziali integrano il materiale dell'intero capitolo. Questi problemI sono di varia natura e richiedono agli studenti di pensare a tutto il materiale presente nel capitolo, più che al materiale di un singolo paragrafo. Proseguendo con lo studio i problemI variano, spesso rinforzando concetti spiegati nei capitoli precedenti. L'effetto finale dovrebbe essere una crescita progressiva sia nell'abilità sia nella padronanza delle tecniche per la risoluzione dei problemI.

NOTE A MARGINE E RIQUADRI DI APPROFONDIMENTO

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

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

SOMMARI E FUMETTI PER AIUTARE LO STUDENTE

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

GRAFICA RICCA DI STRUTTURE TRIDIMENSIONALI GENERATE AL COMPUTER

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

PARAGRAFO “CLASSIFICAZIONE DELLE REAZIONI DEI COMPOSTI ORGANICI”

Questo paragrafo permette agli studenti di capire quali argomenti sono stati trattati e quali invece devono essere ancora spiegati, incoraggiandoli a tenere a mente il motivo principale di tutte le reazioni in chimica organica: *gli elettrofili reagiscono con i nucleofili*.

TUTORIAL

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

PER LO STUDENTE

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

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

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

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

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

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

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

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

Paula Yurkanis Bruice
pybruice@chem.ucsb.edu



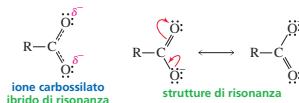
Abilità essenziali in Chimica organica

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

SCRIVERE LE STRUTTURE DI RISONANZA

Abbiamo visto come i chimici usino le frecce curve per mostrare come si muovono gli elettroni quando i reagenti sono convertiti nei prodotti (vedi il Tutorial del Capitolo 5). Le frecce curve sono utili per scrivere le possibili strutture di risonanza.

Abbiamo anche visto che gli elettroni delocalizzati sono elettroni condivisi da più di due atomi. In questi casi non possiamo utilizzare le linee continue per rappresentare con accuratezza la loro posizione. Per esempio, nello ione carbossilato una coppia di elettroni è condivisa da un carbonio e due ossigeni. Questa coppia di elettroni delocalizzata la rappresentiamo mediante una linea tratteggiata che unisce i tre atomi e chiamiamo **ibrido di risonanza** la struttura risultante. L'ibrido di risonanza mostra che la carica negativa è condivisa dai due atomi di ossigeno.



Nella pratica corrente non si preferisce utilizzare le linee tratteggiate quando si scrivono le strutture, perché, a differenza delle linee continue che rappresentano due elettroni, le linee tratteggiate non specificano il numero di elettroni che effettivamente sono coinvolti. Per questo motivo si ricorre a strutture con elettroni localizzati (indicati da linee continue) per rappresentare l'ibrido di risonanza che possiede elettroni delocalizzati (indicati da linee tratteggiate). Queste strutture approssimate sono chiamate **strutture di risonanza**. Le frecce curve sono utilizzate per mostrare il movimento degli elettroni durante il passaggio da una struttura di risonanza alla successiva.

REGOLE PER LA SCRITTURA DELLE STRUTTURE DI RISONANZA

Vediamo tre semplici regole per l'interconversione delle strutture di risonanza:

1. Solo gli elettroni si muovono; gli atomi non si muovono *mai*.
2. Gli unici elettroni che si possono muovere sono gli elettroni π (elettroni nei legami π) e gli elettroni delle coppie non condivise.
3. Gli elettroni si muovono sempre verso un atomo con ibridazione sp^2 o sp . Un carbonio sp^2 è un carbonio carico positivamente oppure impegnato in un doppio legame; un carbonio ibridato sp è invece un atomo di carbonio impegnato in un triplo legame.

(Nel Capitolo 14 vedremo che gli elettroni possono anche muoversi verso atomi di carbonio aventi un elettrone non accoppiato, aventi anch'essi ibridazione sp^2).

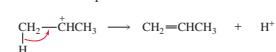
Movimento degli elettroni π verso un carbonio sp^2 avente carica positiva

Nell'esempio che segue gli elettroni π si muovono verso un carbonio avente carica positiva. Questo può accettare gli elettroni non avendo l'ottetto di elettroni al completo. Il carbonio che nella prima struttura di risonanza ha la carica positiva, nella seconda struttura è neutro avendo ricevuto gli elettroni. Di contro, il carbonio della prima struttura

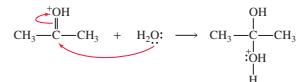
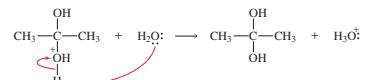
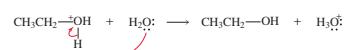
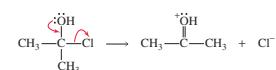
TUTORIAL

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

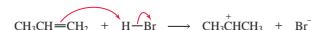
parte dal punto ove sono gli elettroni nel reagente e la punta indica dove gli elettroni si trovano nel prodotto. Notiamo che l'atomo che perde una coppia condivisa di elettroni acquisisce nel prodotto una carica positiva.



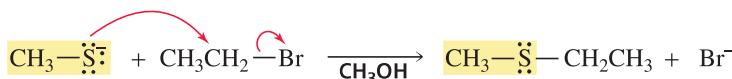
Spesso gli elettroni del legame che si rompe non sono gli stessi elettroni del legame che si forma. In questi casi, sono necessarie due frecce per mostrare il movimento degli elettroni; una per mostrare il legame che si forma e una per mostrare il legame che si rompe. In ciascuno dei seguenti esempi, attenzione alle frecce che illustrano come gli elettroni si muovono. Notare come il movimento degli elettroni consente di determinare sia la struttura del prodotto sia le cariche dei prodotti.



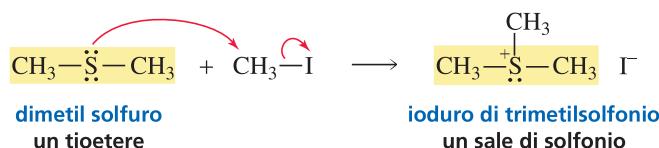
Nella reazione successiva, si rompono due legami e se ne forma uno; per mostrare il movimento degli elettroni sono necessarie due frecce.



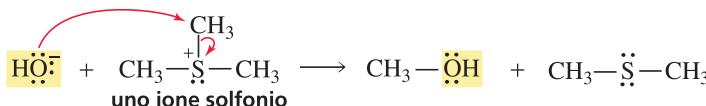
base più debole rispetto a uno ione alcossido, lo ione tiolato più voluminoso è meno solvatato, quindi è un nucleofilo migliore (Paragrafo 8.12).



Gli analoghi solforati di eteri sono chiamati **sulfuri** o **tioeteri**. I sulfuri reagiscono con gli alogenuri alchilici a formare **sali di solfonio**, mentre gli eteri non reagiscono con gli alogenuri alchilici perché l'ossigeno è meno nucleofilo rispetto allo zolfo e non può sopportare facilmente una carica positiva come lo zolfo.

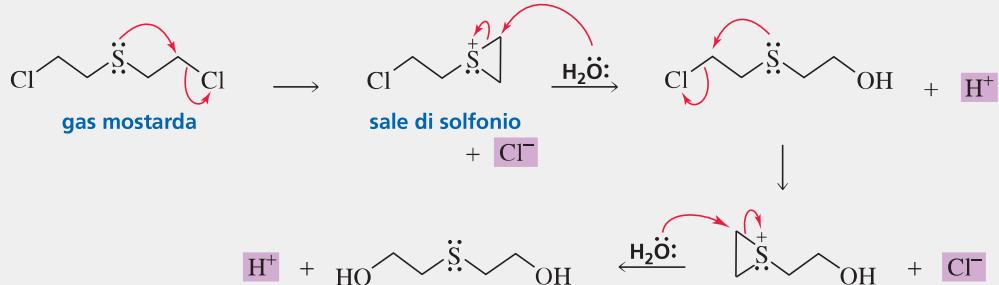


La carica positiva di uno **ione solfonio** lo rende un ottimo gruppo uscente, per cui uno ione solfonio subisce facilmente reazioni di sostituzione nucleofila.



GAS MOSTARDA (IPRITE): UN ESEMPIO DI GAS BELLICO

Il primo episodio di guerra chimica risale al 1915, quando la Germania liberò cloro gassoso contro le truppe francesi e britanniche nella battaglia di Ypres. Da quel momento in poi, per tutta la durata della I Guerra Mondiale, entrambe le parti utilizzarono un'ampia gamma di agenti chimici. Uno dei più comuni gas bellici era il gas mostarda, un reattivo che provoca vesciche sulla superficie del corpo. Il gas mostarda (sotto) è altamente reattivo poiché lo zolfo, in virtù della sua elevata nucleofilicità, induce facilmente una reazione di sostituzione nucleofila intramolecolare S_N2 sostituendo uno ione cloruro e formando così un sale di solfonio ciclico; quest'ultimo, reagisce rapidamente con i nucleofili. Il sale di solfonio è particolarmente reattivo sia a causa della tensione presente nell'anello a tre termini che per l'eccellente gruppo uscente presente (carico positivamente).



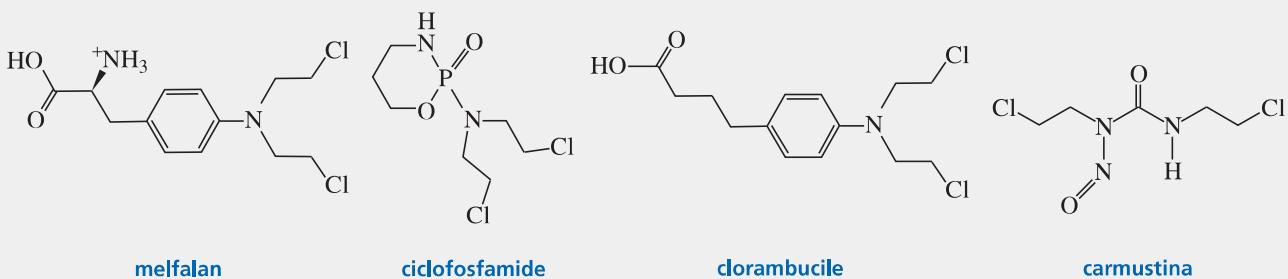
La produzione di vescicole provocata dal gas mostarda è da attribuirsi alle alte concentrazioni di HCl che vengono generate sulla pelle o nei polmoni dove il gas entra in contatto con l'acqua o altri nucleofili. Le autopsie eseguite sui soldati uccisi dal gas mostarda nel corso della I Guerra Mondiale hanno rivelato che l'inalazione del gas aveva causato un'elevata riduzione del numero dei globuli rossi e difetti nello sviluppo del midollo osseo, inducendo un grave effetto sulla velocità della divisione cellulare. Un trattato internazionale del 1980 ha bandito l'uso del gas mostarda e ha stabilito che tutte le scorte fossero distrutte (N.d.R.).

AGENTI ALCHILANTI COME FARMACI CONTRO IL CANCRO

Poiché il cancro è caratterizzato dalla crescita incontrollata e dalla proliferazione delle cellule, la scoperta che l'iprite attaccava rapidamente le cellule che si dividono suggerì un suo possibile utilizzo come agente antitumorale. I chimici hanno pertanto iniziato la ricerca di analoghi meno reattivi dell'iprite da utilizzarsi in chemioterapia.

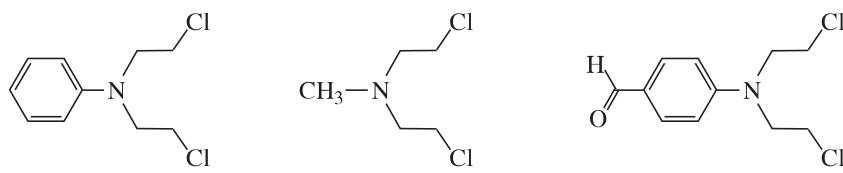
Poiché l'iprite forma un anello triatomico molto reattivo con i nucleofili, si è pensato di utilizzare questa sua reattività per alchilare il DNA. L'alchilazione del DNA può portare alla morte cellulare, il che significa che le cellule tumorali in rapida crescita vengono uccise. Purtroppo, composti utilizzati per la chemioterapia possono anche uccidere le cellule normali. Molti sono gli effetti collaterali associati alla chemioterapia, come nausea e perdita di capelli. La sfida per i chimici ora è quella di trovare farmaci in grado di colpire solo le cellule tumorali.

I farmaci contro il cancro qui riportati sono tutti agenti alchilanti, attaccano i nucleofili in condizioni fisiologiche.



PROBLEMA 25♦

Le seguenti mostarde azotate sono state studiate per un possibile uso clinico. Una è tuttora utilizzata clinicamente, una è risultata essere troppo reattiva e una è risultata troppo insolubile in acqua per poter essere iniettata per via endovenosa. Indicare a quale attribuire le proprietà sopra riportate. (Suggerimento: Disegnare le strutture di risonanza).



9.12 Agenti metilanti utilizzati dai chimici rispetto a quelli biologici

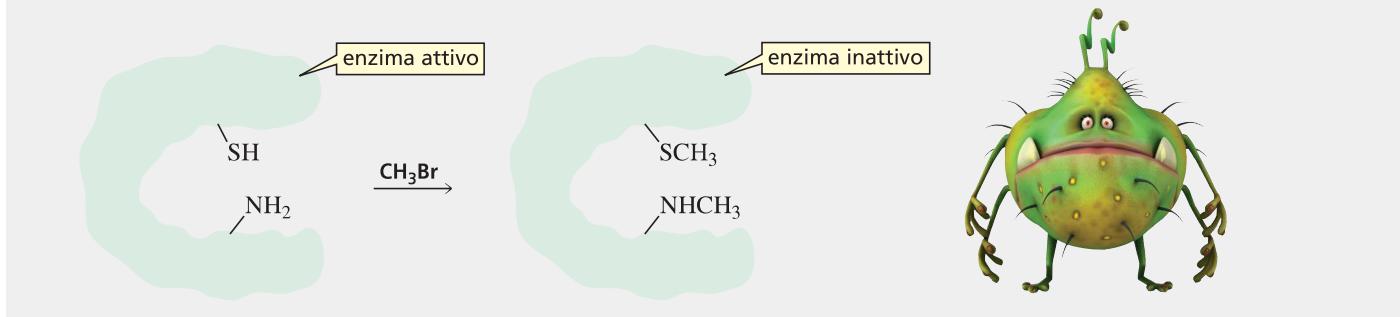
Se un chimico organico volesse far reagire un gruppo metile con un nucleofilo, l'agente metilante più efficace da utilizzare sarebbe lo iodometano. Rispetto agli altri alogenuri metilici, lo iodometano possiede un miglior gruppo uscente perché I⁻ è la base più debole tra gli ioni alogenuro. La reazione sarebbe una semplice reazione S_N2.



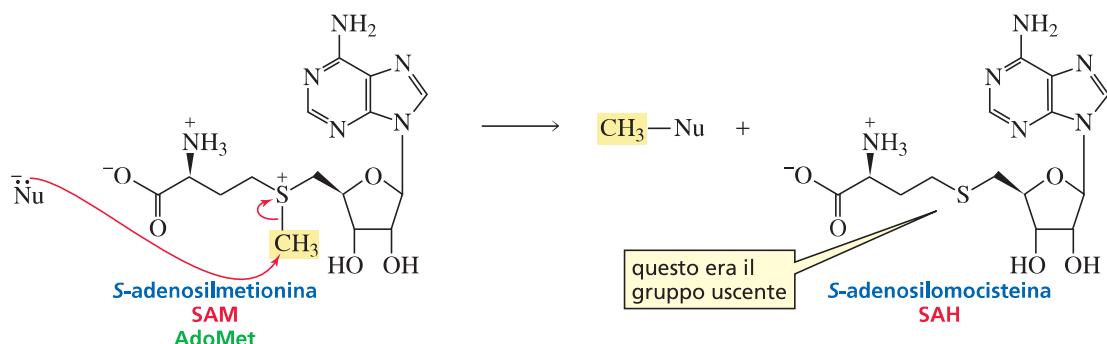
Gli alogenuri alchilici non sono presenti nelle cellule, poiché sono poco solubili in acqua, pertanto, non si trovano negli ambienti prevalentemente acquosi come i sistemi biologici. I sistemi biologici utilizzano come agente metilante la S-adenosilmetionina (SAM; chiamato anche AdoMet), un composto solubile in acqua. (Un agente metilante meno comune è discusso nel Paragrafo 18.13).

UCCIDERE LE TERMITI

Gli alogenuri alchilici possono essere molto tossici per gli organismi viventi. Ad esempio il bromometano è utilizzato per uccidere le termiti e altri parassiti. Esso agisce da gruppo metilante dei gruppi NH_2 e SH contenuti in molti enzimi, distruggendo la capacità dell'enzima di catalizzare le necessarie reazioni biologiche. Sfortunatamente il bromometano causa la diminuzione dello strato di ozono (Paragrafo 14.8) e così la sua produzione è stata vietata nei Paesi industrializzati dal 2005 e nei Paesi in via di sviluppo dal 2015.



Anche se la SAM è una molecola molto più grande e più complessa rispetto allo iodometano, essa agisce nello stesso modo, trasferisce un gruppo metilico a un nucleofilo. Ricordiamo che le molecole biologiche sono in genere più complesse delle molecole sintetiche prodotte in laboratorio poiché devono avere dei requisiti di riconoscimento molecolare (Paragrafo 5.11).



Notiamo che il gruppo metilico della SAM che viene trasferito è legato a un atomo caricato positivamente che accetterà gli elettronni quando il gruppo uscente viene eliminato. In altre parole, il gruppo metilico è legato a un buon gruppo uscente, permettendo alla metilazione biologica di avvenire a una velocità ragionevole.

S-ADENOSILMETIONINA: UN ANTIDEPRESSIVO NATURALE

La *S*-adenosilmetonina viene venduta con il nome commerciale SAMe in molte farmacie e in molti negozi di alimenti biologici per il trattamento della depressione e dell'artrite. Nonostante SAMe sia stata utilizzata e testata in Europa da più di due decenni, non è approvata dall'FDA. Può essere venduta, perché l'FDA non proibisce la vendita di sostanze naturali, purchè il venditore non pubblicizzi la sua utilità come agente terapeutico.

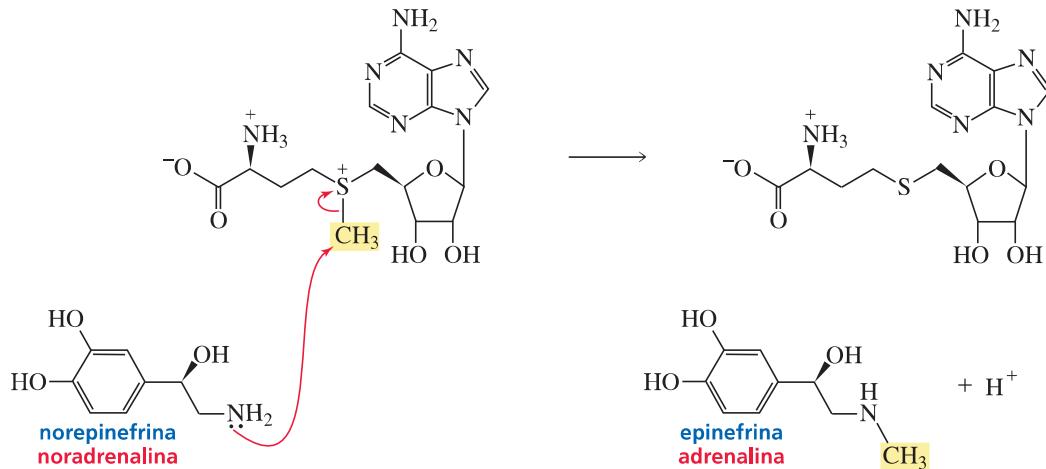
La SAMe è risultata efficace nel trattamento della cirrosi – una malattia causata dall'assunzione di alcol e dal virus dell'epatite C. L'attenuazione delle lesioni epatiche sono accompagnate da un aumento della concentrazione di glutatione nel fegato. Il glutatione è un importante antiossidante biologico (Paragrafo 17.8). La SAM è necessaria per la biosintesi della cisteina, uno dei 20 amminoacidi più comuni (Paragrafo 17.1), fondamentale per la sintesi del glutatione.





Sperimentare una scarica di adrenalina

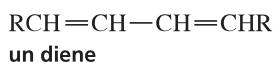
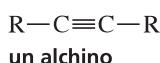
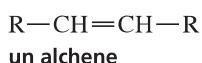
Un esempio specifico di una reazione di metilazione che utilizza SAM è la conversione di noradrenalina (norepinefrina) in adrenalina (epinefrina). In questa reazione la SAM fornisce il gruppo metilico. La noradrenalina e l'adrenalina sono ormoni che controllano il metabolismo del glicogeno, principale carburante del corpo. A ciò ci si riferisce con “scarica di adrenalina” quando ci si prepara per un’attività fisica impegnativa. L’adrenalina è circa sei volte più potente della noradrenalina. Questa reazione di metilazione, quindi, è molto importante dal punto di vista fisiologico.



9.13 Classificazione delle reazioni dei composti organici

Abbiamo visto che le famiglie di composti organici possono essere raggruppate in uno dei quattro gruppi e che tutti i membri di un gruppo reagiscono in modi simili. Ora che abbiamo finito di studiare le famiglie del gruppo III, cerchiamo riassumere le caratteristiche di reattività di questo gruppo.

I



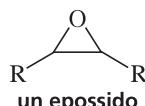
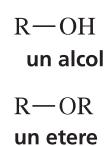
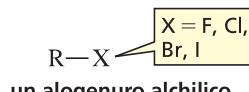
Questi sono nucleofili.
Subiscono reazioni di addizione elettrofila.

II



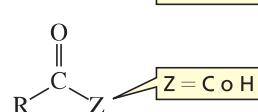
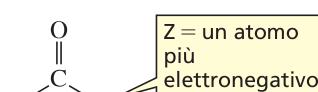
Benzene è un nucleofilo.
Subisce reazioni di sostituzione elettrofila.

III



Questi sono elettrofili.
Subiscono reazioni di sostituzione nucleofila e/o reazioni di eliminazione.

IV



Tutti i componenti delle famiglie del gruppo III sono *elettrofili*, a causa della carica positiva parziale sul carbonio legato al gruppo uscente elettron-atrattore. Di conse-

guenza, le famiglie di questo gruppo reagiscono con i *nucleofili*. Il nucleofilo può attaccare il carbonio a cui è legato il gruppo elettron-attrattore o rimuovere un atomo di idrogeno da un carbonio adiacente e formare un alchene. Così, le famiglie del gruppo III subiscono reazioni di sostituzione nucleofila e/o reazioni di eliminazione.

- Gli alogenuri alchilici hanno eccellenti gruppi uscenti, quindi subiscono reazioni di sostituzione nucleofila e/o di eliminazione con facilità.
- Gli alcoli e gli eteri hanno cattivi gruppi uscenti, quindi devono essere attivati per poter subire reazioni di sostituzione nucleofila e / o eliminazione.
- Gli epossidi sono più reattivi degli eteri aciclici a causa della tensione angolare dell'anello triatomico. Così, essi subiscono facilmente reazioni di sostituzione nucleofila e sono attivati dalla protonazione.

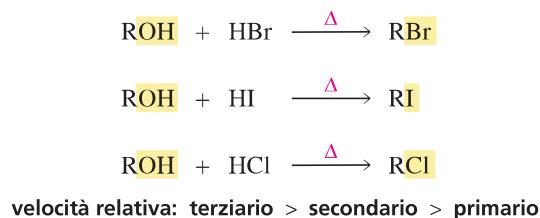
Sommario

- I gruppi uscenti di **alcoli** ed **eteri** sono basi più forti rispetto agli ioni alogenuro ed è per questo che alcoli ed eteri devono essere “attivati” per le reazioni di sostituzione nucleofila o di eliminazione.
- Alcoli ed eteri possono essere attivati mediante protonazione.
- Le cellule usano ATP per attivare gli alcoli.
- Gli **epossidi** non devono essere attivati, perché la tensione d'anello aumenta la loro reattività.
- Gli alcoli primari, secondari e terziari subiscono reazioni di sostituzione nucleofila con HI, HBr e HCl per formare alogenuri alchilici. Queste sono reazioni S_N1 nel caso di alcoli secondari e terziari e reazioni S_N2 nel caso di alcoli primari.
- Un alcol subisce **disidratazione** (eliminazione di una molecola d'acqua) quando è riscaldato in presenza di un acido.
- La disidratazione è una reazione E1 nel caso di alcoli secondari e terziari e una reazione E2 nel caso di alcoli primari.
- Alcoli terziari si disidratano più facilmente mentre gli alcoli primari disidratano con difficoltà.
- Il prodotto principale della disidratazione dell'alcol è l'alchene più stabile.
- Se l'alchene presenta stereoisomeria, lo stereoisomero con i gruppi più voluminosi da lati opposti del doppio legame sarà il prodotto principale.
- L'acido cromico ossida gli alcoli primari ad acidi carbossilici e gli alcoli secondari a chetoni.
- L'acido ipocloroso ossida gli alcoli primari ad aldeidi e gli alcoli secondari a chetoni.

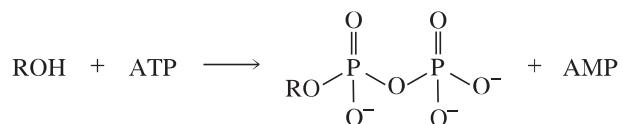
- Gli eteri possono subire la reazione di sostituzione nucleofila con HBr o HI a caldo. Se l'eliminazione del gruppo uscente crea un carbocatione relativamente stabile la reazione avviene con meccanismo S_N1 ; altrimenti si verifica una reazione S_N2 .
- Gli **epossidi** subiscono reazioni di sostituzione nucleofila. In condizioni acide, viene attaccato il carbonio più sostituito dell'anello; in condizioni neutre o basiche, viene attaccato il carbonio stericamente meno impedito dell'anello.
- Gli idrocarburi aromatici (**areni**) sono ossidati a **ossidi di arene** che subiscono riarrangiamento per formare fenoli o subiscono attacco da parte di un nucleofilo per formare prodotti di addizione.
- Più è stabile il carbocatione formato durante il riarrangiamento, meno probabile è che l'ossido di arene sia cancerogeno.
- Le ammine non possono subire la sostituzione o l'eliminazione perché i loro gruppi uscenti sono basi forti.
- I **tioli** sono gli analoghi solforati degli alcoli. Sono acidi più forti di alcoli e hanno punti di ebollizione inferiori.
- Gli ioni tiolato sono basi deboli e migliori nucleofili degli ioni alcossido.
- I **tioeteri** reagiscono con alogenuri alchilici per formare **ioni solfonio**, che contengono un eccellente gruppo uscente, e subiscono con facilità reazioni di sostituzione nucleofila.

Sommario delle reazioni

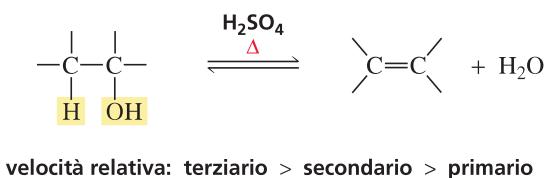
1. Trasformazione di un *alcol* in un *alogenuro alchilico*. I meccanismi sono illustrati nel Paragrafo 9.2.



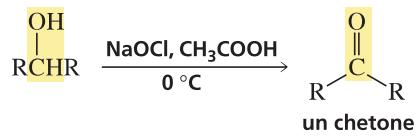
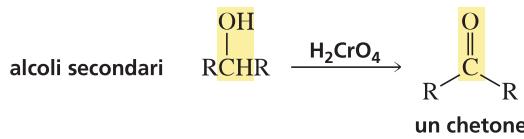
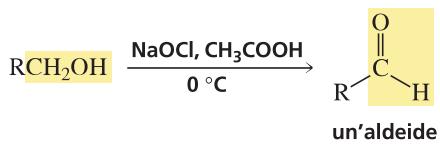
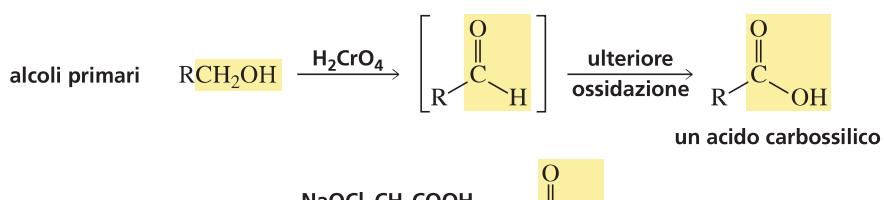
2. Le cellule attivano gli alcoli per reazione con l'ATP. Reazione di eliminazione di un alcol. I meccanismi sono illustrati nel Paragrafo 9.4.



3. Reazione di eliminazione di un alcol. I meccanismi sono mostrati nel Paragrafo 9.4.



4. Reazione di ossidazione di alcoli. Il meccanismo per l'ossidazione con NaClO è mostrato nel Paragrafo 9.5. Il meccanismo per l'ossidazione con HClO è mostrato nel Paragrafo 9.5.



Elementi di Chimica Organica

di Paula Yurkanis Bruice

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**.