

Comprende



versione Ebook
e Software di simulazione



Introduzione alla Chimica Organica

di Brown-Poon

VII Edizione

adattamento a cura di

Luciano Mayol

Emiliano Bedini

Nicola Borbone

Lorenzo De Napoli

Aldo Galeone

Marialuisa Menna

Giorgia Oliviero

Gennaro Piccialli

Accedi all'ebook ai contenuti digitali

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



Utilizza il codice personale contenuto nel riquadro per registrarti al sito **edisesuniversita.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 o autenticati tramite facebook
- attendi l'email di conferma per perfezionare la registrazione
- torna sul sito **edises.it** e segui la procedura già descritta per *utenti registrati*



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.

- **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**.

Introduzione alla **Chimica Organica** di Brown-Poon

SETTIMA EDIZIONE

WILLIAM H. BROWN

Beloit College

THOMAS POON

Clairemont McKenna College
Scripps College
Pitzer College

Adattamento di:

LUCIANO MAYOL, EMILIANO BEDINI, NICOLA BORBONE, LORENZO DE NAPOLI,
ALDO GALEONE, MARIALUISA MENNA, GIORGIA OLIVIERO, GENNARO PICCIALLI



Introduzione alla Chimica Organica di Brown-Poon - 7^a Ed.

Copyright © 2023, EdiSES Università s.r.l. - Napoli

Basato su:

William H. Brown - Thomas Poon

Introduction to ORGANIC CHEMISTRY, sixth edition

Copyright © 2016, 2014, 2011, 2005, 2000, by John Wiley & Sons, Inc.

9 8 7 6 5 4 3 2 1 0
2027 2026 2025 2024 2023

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

L'Editore ha effettuato quanto in suo potere per richiedere il permesso di riproduzione del materiale di cui non è titolare del copyright e resta comunque a disposizione di tutti gli eventuali aventi diritto.

Fotocomposizione:

V colore di Francesco Omaggio - Pordenone

Stampato presso la

Petrucci S.r.l.

Via Venturelli 7/b – 06012 Città di Castello (PG)

per conto della

EdiSES Università s.r.l. - Piazza Dante Alighieri, 89 - Napoli

www.edises.it

ISBN 9788836230778

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 su assistenza.edises.it

Hanno collaborato:

EMILIANO BEDINI

Università degli Studi di Napoli “Federico II”

NICOLA BORBONE

Università degli Studi di Napoli “Federico II”

LORENZO DE NAPOLI

Università degli Studi di Napoli “Federico II”

ALDO GALEONE

Università degli Studi di Napoli “Federico II”

LUCIANO MAYOL

Università degli Studi di Napoli “Federico II”

MARIALUISA MENNA

Università degli Studi di Napoli “Federico II”

GIORGIA OLIVERO

Università degli Studi di Napoli “Federico II”

GENNARO PICCIALLI

Università degli Studi di Napoli “Federico II”

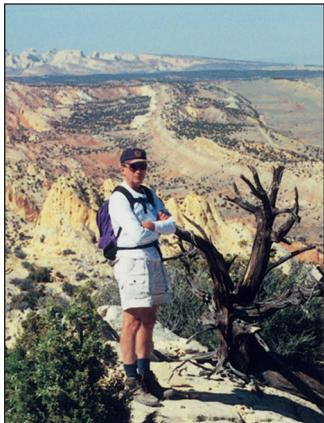
Coordinamento e revisione a cura di:

LUCIANO MAYOL

Università degli Studi di Napoli “Federico II”

Hanno collaborato alla precedente edizione:

ANNA AIELLO e MICHELA VARRA



WILLIAM H. BROWN è Professore Emerito presso il Beloit College, dove è stato nominato due volte “Insegnante dell’Anno”. Egli è anche autore di due altri testi universitari, Organic Chemistry, la cui quinta edizione è stata pubblicata nel 2009 insieme a Chris Foote, Brent Iverson ed Eric Anslyn, e General, Organic, and Biochemistry, realizzato insieme a Fred Bettelheim, Mary Campbell e Shawn Farrell, la cui nona edizione è stata pubblicata nel 2010. Ha conseguito il Ph.D. presso la Columbia University, sotto la supervisione e la direzione di Gilbert Stork e ha svolto attività di ricerca come postdoc presso il California Institute of Technology e l’Università dell’Arizona. È stato per due volte direttore di un Beloit College World Affairs Center seminar presso l’Università di Glasgow. Nel 1999 si è ritirato dal Beloit College per dedicare più tempo alla compilazione e allo sviluppo di materiale didattico. Pur essendo ufficialmente in pensione, continua a svolgere attività di insegnamento nel campo della sintesi organica avanzata.

Bill e sua moglie Carolyn sono soliti organizzare piacevoli escursioni nelle zone del Canyon nel Sud-Ovest, entrambi ben equipaggiati.



THOMAS POON è Professore Associato di Chimica presso il W. M. Keck Science Department di Claremont McKenna, Pitzer e Scripps Colleges, tre delle cinque istituzioni che costituiscono i Claremont Colleges in Claremont, California. Ha conseguito la laurea presso la Fairfield University (CT) e quello di Ph.D. presso l’Università della California, Los Angeles, sotto la supervisione di Christopher S. Foote. Poon ha svolto attività di ricerca come Camille e Henry Dreyfus Postdoctoral Fellow collaborando con Bradford P. Mundy al Colby College (ME) prima di entrare a far parte della Facoltà presso il Randolph-Macon College (VA), dove ha ricevuto nel 1999 il premio Thomas Branch per l’eccellenza nell’insegnamento. È stato visiting scholar nel 2002 (e di nuovo nel 2004) presso la Columbia University (NY), dove ha lavorato su progetti sia di ricerca sia didattici con il suo amico e mentore Nicholas J. Turro. I suoi compiti accademici comprendono la chimica organica, la chimica forense, i corsi avanzati di tecniche di laboratorio e per gli studenti del primo anno tiene un seminario dal titolo Scienze dell’identità. La sua attività preferita è lavorare in laboratorio a fianco degli studenti, su ricerche riguardanti lo studio di metodologie sintetiche in zeoliti, della fotochimica degli zeoliti, dell’isolamento di prodotti naturali e delle reazioni dell’ossigeno singoletto.

Quando non è in laboratorio, ama suonare la chitarra e cantare canzoncine divertenti sulla chimica a sua figlia Sophie.

SOMMARIO

1	Legame covalente e forma delle molecole	1	12	Acidi carbossilici	393
2	Acidi e basi, elettrofili e nucleofili	45	13	Derivati funzionali degli acidi carbossilici	425
3	Alcani e cicloalcani	73	14	Anioni enolato	461
4	Alcheni e alchini	117	15	Chimica dei polimeri organici	499
5	Meccanismi di reazione, reazioni di alcheni e alchini	123	16	Carboidrati	521
6	Chiralità: l'asimmetria delle molecole	185	17	Amminoacidi e proteine	555
7	Alogenooalcani	217	18	Lipidi	585
8	Alcoli, eteri e tioli	253	19	Acidi nucleici	611
9	Il benzene e l'aromaticità	293	20	Spettroscopia  (estensione on line)	
10	Ammine	327	21	Chimica organica del metabolismo  (estensione on line)	
11	Aldeidi e chetoni	353	22	Reattività del benzene e dei composti aromatici  (estensione on line)	

INDICE GENERALE

1 Legame covalente e forma delle molecole 1

- 1.1 Come si può descrivere la struttura elettronica degli atomi? 3
- 1.2 Cos'è il modello di Lewis del legame chimico? 9
- 1.3 Come si possono prevedere gli angoli di legame e la forma delle molecole? 18
- 1.4 Come si può prevedere se una molecola è polare o apolare? 22
- 1.5 Cos'è la risonanza? 24
- 1.6 Cos'è il modello di sovrapposizione degli orbitali per il legame covalente? 26
- 1.7 Cosa sono i gruppi funzionali? 31
 - Riepilogo dei quesiti fondamentali 36
 - Domande veloci 37
 - Problemi 39
 - Guardando avanti 43
 - Attività di apprendimento di gruppo 44

CONNESSIONI CHIMICHE

- 1A Fullerene: una nuova forma del carbonio 21

2 Acidi e basi, elettrofili e nucleofili 45

- 2.1 Cos'è la simbologia delle frecce curve? 46
- 2.2 Cosa sono gli acidi e le basi secondo Arrhenius? 48
- 2.3 Cosa sono gli acidi e le basi secondo Brønsted e Lowry? 49
- 2.4 Come si può misurare la forza di un acido o di una base? 51
- 2.5 Come si può determinare la posizione dell'equilibrio in una reazione acido-base? 53
- 2.6 Qual è la relazione tra struttura molecolare e acidità? 55
- 2.7 Cosa sono gli acidi e le basi secondo Lewis? 60
- 2.8 Cosa sono gli elettrofili e i nucleofili? 63
- 2.9 Si può prevedere la forza di un nucleofilo solo dalla sua basicità? 65
 - Riepilogo dei quesiti fondamentali 66
 - Domande veloci 67
 - Reazioni chiave 68

- Problemi 68
- Guardando avanti 71
- Attività di apprendimento di gruppo 72

3 Alcani e cicloalcani 73

- 3.1 Cosa sono gli alcani? 74
- 3.2 Cos'è l'isomeria costituzionale degli alcani? 76
- 3.3 Qual è la nomenclatura degli alcani? 78
- 3.4 Cosa sono i cicloalcani? 83
- 3.5 Come si applica il sistema di nomenclatura IUPAC alle molecole che contengono gruppi funzionali? 84
- 3.6 Quali sono le conformazioni degli alcani e dei cicloalcani? 86
- 3.7 Cos'è l'isomeria cis-trans dei cicloalcani? 92
- 3.8 Quali sono le proprietà fisiche degli alcani e dei cicloalcani? 96
- 3.9 Quali sono le reazioni caratteristiche degli alcani? 99
- 3.10 Quali sono le fonti degli alcani? 100
 - Riepilogo dei quesiti fondamentali 104
 - Domande veloci 105
 - Reazioni chiave 106
 - Problemi 106
 - Guardando avanti 111
 - Attività di apprendimento di gruppo 112
 - Mettendo insieme 112

CONNESSIONI CHIMICHE

- 3A Una specie velenosa: il pesce palla 94
- 3B Numero di ottano: il significato di questo numero per la combustione 103

4 Alcheni e alchini 103

- 4.1 Quali sono le strutture e le forme di alcheni e alchini? 119
- 4.2 Qual è la nomenclatura di alcheni e alchini? 122
- 4.3 Quali sono le proprietà fisiche di alcheni e alchini? 130

- 4.4** Perché gli 1-alchini (alchini terminali) sono acidi deboli? **131**
 Riepilogo dei quesiti fondamentali **132**
 Domande veloci **133**
 Problemi **133**
 Guardando avanti **137**
 Attività di apprendimento di gruppo **137**

CONNESSIONI CHIMICHE

- 4A** L'etilene, un regolatore di crescita delle piante **118**
4B L'isomeria *cis-trans* nel processo della visione **121**
4C Perché le piante emettono isoprene? **130**

5 Meccanismi di reazione, reazioni di alcheni e alchini **139**

- 5.1** Quali sono le reazioni caratteristiche degli alcheni? **139**
5.2 Cos'è l'energia libera? **141**
5.3 Cosa determina la velocità di una reazione e come possiamo influire su di essa? **145**
5.4 Cos'è un meccanismo di reazione? **151**
5.5 Cosa sono i meccanismi di addizione eletrofila agli alcheni? **153**
5.6 Cosa sono i riarrangiamenti carbocationici? **164**
5.7 Cos'è l'idroborazione-ossalidazione di un alchene? **167**
5.8 Come si può ridurre un alchene ad alcano? **169**
5.9 Come si può usare un anione acetiluro per formare un nuovo legame carbonio-carbonio? **172**
5.10 Come si possono ridurre gli alchini ad alcheni e alcani? **174**
 Riepilogo dei quesiti fondamentali **175**
 Domande veloci **177**
 Reazioni chiave **178**
 Problemi **179**
 Guardando avanti **183**
 Attività di apprendimento di gruppo **183**

CONNESSIONI CHIMICHE

- 5A** Energia libera e costante di equilibrio di una reazione **141**
5B Il ghiaccio istantaneo: un processo endotermico che dona sollievo! **143**

6 Chiralità: l'asimmetria delle molecole **185**

- 6.1** Cosa sono gli stereoisomeri? **186**
6.2 Cosa sono gli enantiomeri? **186**
6.3 Come si designa la configurazione di uno stereocentro? **191**
6.4 Cos'è la regola $2n$? **193**
6.5 Come si descrive la chiralità di molecole cicliche aventi due stereocentri? **197**
6.6 Come si descrive la chiralità di molecole aventi tre o più stereocentri? **200**
6.7 Quali sono le proprietà degli stereoisomeri? **200**
6.8 Come si rileva la chiralità in laboratorio? **201**
6.9 Qual è l'importanza della chiralità nel mondo biologico? **202**
6.10 Come si possono separare gli enantiomeri? **203**
 Riepilogo dei quesiti fondamentali **205**
 Domande veloci **206**
 Problemi **207**
 Trasformazioni chimiche **211**
 Guardando avanti **212**
 Attività di apprendimento di gruppo **212**
 Mettendo insieme **213**

CONNESSIONI CHIMICHE

- 6A** Farmaci chirali **204**

7 Alogenooalcani **217**

- 7.1** Qual è la nomenclatura degli allogenooalcani? **218**
7.2 Quali sono le reazioni caratteristiche degli allogenooalcani? **220**
7.3 Quali sono i prodotti delle reazioni di sostituzione nucleofila alifatica? **222**
7.4 Quali sono i meccanismi di sostituzione nucleofila S_N2 e S_N1 ? **224**
7.5 Cosa determina la prevalenza di S_N1 o S_N2 ? **228**
7.6 Come si può prevedere la prevalenza di S_N2 o S_N1 in base alle condizioni sperimentali? **233**
7.7 Quali sono i prodotti della β -eliminazione? **235**
7.8 Quali sono i meccanismi della β -eliminazione E1 ed E2? **238**

- 7.9** In quali casi la sostituzione nucleofila e la β -eliminazione competono tra loro? **241**
Riepilogo dei quesiti fondamentali **244**
Domande veloci **245**
Reazioni chiave **245**
Problemi **246**
Trasformazioni chimiche **250**
Guardando avanti **251**
Attività di apprendimento di gruppo **252**

CONNESSIONI CHIMICHE

- 7A** L'impatto ambientale dei clorofluorocarburi **220**
7B Le conseguenze della legislazione sull'uso dei clorofluorocarburi per i malati d'asma **243**

8 Alcoli, eteri e tioli **253**

- 8.1** Cosa sono gli alcoli? **254**
8.2 Quali sono le reazioni caratteristiche degli alcoli? **259**
8.3 Cosa sono gli eteri? **272**
8.4 Cosa sono gli epossidi? **276**
8.5 Cosa sono i tioli? **280**
8.6 Quali sono le reazioni caratteristiche dei tioli? **283**
Riepilogo dei quesiti fondamentali **284**
Domande veloci **285**
Reazioni chiave **286**
Problemi **287**
Trasformazioni chimiche **291**
Guardando avanti **291**
Attività di apprendimento di gruppo **292**

CONNESSIONI CHIMICHE

- 8A** La nitroglicerina: un esplosivo e un farmaco **257**
8B Controllo del tasso alcolico nel sangue **272**
8C Ossido di etilene: uno sterilizzante chimico **280**

9 Il benzene e l'aromaticità **293**

- 9.1** Qual è la struttura del benzene? **294**
9.2 Cosa è l'aromaticità? **298**
9.3 Qual è la nomenclatura dei derivati del benzene e quali sono le loro proprietà fisiche? **302**

- 9.4** Qual è la posizione benzilica e come contribuisce alla reattività del benzene? **305**
9.5 Qual è il meccanismo della sostituzione eletrofila aromatica? **305**
9.6 Cosa sono i fenoli? **314**
Riepilogo dei quesiti fondamentali **320**
Domande veloci **321**
Reazioni chiave **322**
Problemi **322**
Trasformazioni chimiche **325**
Guardando avanti **326**
Attività di apprendimento di gruppo **326**

CONNESSIONI CHIMICHE

- 9A** I sogni rivelatori e l'etica della ricerca **295**
9B Composti cancerogeni aromatici polinucleari e cancro **299**
9C Capsaicina, per quelli che amano il piccante **318**

10 Ammine **327**

- 10.1** Cosa sono le ammine? **327**
10.2 Qual è la nomenclatura delle ammine? **330**
10.3 Quali sono le proprietà fisiche caratteristiche delle ammine? **333**
10.4 Quali sono le proprietà acido-base delle ammine? **335**
10.5 Quali reazioni danno le ammine con gli acidi? **339**
10.6 Come si sintetizzano le arilammime? **341**
10.7 In che modo le ammine agiscono da nucleofili? **342**
Riepilogo dei quesiti fondamentali **344**
Domande veloci **344**
Reazioni chiave **345**
Problemi **346**
Trasformazioni chimiche **349**
Guardando avanti **337**
Attività di apprendimento di gruppo **350**
Mettendo insieme **350**

CONNESSIONI CHIMICHE

- 10A** La morfina come modello nel progettare e scoprire nuovi farmaci **328**
10B Le rane delle frecce avvelenate del Sud America: ammine letali **333**

11 Aldeidi e chetoni 353

- 11.1** Cosa sono le aldeidi e i chetoni? **354**
11.2 Qual è la nomenclatura delle aldeidi e dei chetoni? **354**
11.3 Quali sono le proprietà fisiche delle aldeidi e dei chetoni? **358**
11.4 Qual è la reazione più comune delle aldeidi e dei chetoni? **359**
11.5 Cosa sono i reattivi di Grignard e come reagiscono con le aldeidi e i chetoni? **359**
11.6 Cosa sono gli emiacetalni e gli acetali? **364**
11.7 Come reagiscono le aldeidi e i chetoni con l'ammoniaca e le ammine? **370**
11.8 Cos'è la tautomeria cheto-enolica? **374**
11.9 Come si ossidano le aldeidi e i chetoni? **377**
11.10 Come si riducono le aldeidi e i chetoni? **380**
 Riepilogo dei quesiti fondamentali **382**
 Domande veloci **383**
 Reazioni chiave **384**
 Problemi **385**
 Trasformazioni chimiche **390**
 Guardando avanti **391**
 Attività di apprendimento di gruppo **392**

CONNESSIONI CHIMICHE

- 11A** Una sintesi ecosostenibile dell'acido adipico **379**

12 Acidi carbossilici 393

- 12.1** Cosa sono gli acidi carbossilici? **393**
12.2 Qual è la nomenclatura degli acidi carbossilici? **394**
12.3 Quali sono le proprietà fisiche degli acidi carbossilici? **397**
12.4 Quali sono le proprietà acido-base degli acidi carbossilici? **398**
12.5 Come può essere ridotto il gruppo carbossilico? **402**
12.6 Cos'è l'esterificazione di Fischer? **405**
12.7 Cosa sono i cloruri acilici? **409**
12.8 Cos'è la decarbossilazione? **411**
 Riepilogo dei quesiti fondamentali **415**
 Domande veloci **415**
 Reazioni chiave **416**
 Problemi **417**

- Trasformazioni chimiche **422**
 Guardando avanti **422**
 Attività di apprendimento di gruppo **423**

CONNESSIONI CHIMICHE

- 12A** Dalla corteccia del salice all'aspirina e oltre **402**
12B Esteri come aromatizzanti **407**
12C Corpi chetonici e diabete **412**

13 Derivati funzionali degli acidi carbossilici 425

- 13.1** Quali sono i principali derivati degli acidi carbossilici e qual è la loro nomenclatura? **426**
13.2 Quali sono le reazioni caratteristiche dei derivati degli acidi carbossilici? **431**
13.3 Cos'è l'idrolisi? **432**
13.4 Come reagiscono i derivati degli acidi carbossilici con gli alcoli? **437**
13.5 Come reagiscono i derivati degli acidi carbossilici con l'ammoniaca e le ammine? **440**
13.6 Come possono essere interconvertiti i derivati degli acidi carbossilici? **442**
13.7 Come reagiscono gli esteri con i reattivi di Grignard? **443**
13.8 Come possono essere ridotti i derivati degli acidi carbossilici? **445**
 Riepilogo dei quesiti fondamentali **449**
 Domande veloci **450**
 Reazioni chiave **450**
 Problemi **452**
 Trasformazioni chimiche **457**
 Guardando avanti **458**
 Attività di apprendimento di gruppo **458**
 Mettendo insieme **458**

CONNESSIONI CHIMICHE

- 13A** Protezione parziale e totale dai raggi ultravioletti **427**
13B Dal trifoglio ammuffito agli anticoagulanti **428**
13C Le penicilline e le cefalosporine: antibiotici β -lattamici **429**
13D Le piretrine: insetticidi naturali isolati dalle piante **439**
13E La resistenza sistematica acquisita nelle piante **442**

14 Anioni enolato 461

- 14.1** Cosa sono gli anioni enolato e come si formano? **462**
- 14.2** Cos'è la reazione aldolica? **465**
- 14.3** Cosa sono le condensazioni di Claisen e di Dieckmann? **472**
- 14.4** Come intervengono nei processi biologici le reazioni aldoliche e le condensazioni di Claisen? **479**
- 14.5** Cos'è la reazione di Michael? **481**
Riepilogo dei quesiti fondamentali **488**
Domande veloci **488**
Reazioni chiave **489**
Problemi **490**
Trasformazioni chimiche **495**
Guardando avanti **496**
Attività di apprendimento di gruppo **497**

CONNESSIONI CHIMICHE

- 14A** Farmaci che riducono la concentrazione plasmatica di colesterolo **480**
- 14B** Composti antitumorali: la reazione di Michael in natura **487**

15 Chimica dei polimeri organici 499

- 15.1** Qual è l'architettura dei polimeri? **500**
- 15.2** Qual è la nomenclatura dei polimeri e come si rappresenta la loro struttura? **500**
- 15.3** Qual è la morfologia dei polimeri? Materiali cristallini e amorfi **502**
- 15.4** Cos'è la polimerizzazione a stadi? **503**
- 15.5** Cos'è la polimerizzazione a catena? **508**
- 15.6** Quali plastiche sono comunemente riciclate in grandi quantità? **514**
Riepilogo dei quesiti fondamentali **515**
Domande veloci **516**
Reazioni chiave **517**
Problemi **517**
Guardando avanti **519**
Attività di apprendimento di gruppo **519**

CONNESSIONI CHIMICHE

- 15A** Punti che si dissolvono **508**
- 15B** Carta o plastica? **510**

16 Carboidrati 521

- 16.1** Cosa sono i carboidrati? **521**
- 16.2** Cosa sono i monosaccaridi? **522**
- 16.3** Quali sono le strutture cicliche dei monosaccaridi? **526**
- 16.4** Quali sono le reazioni caratteristiche dei monosaccaridi? **531**
- 16.5** Cosa sono i disaccaridi e gli oligosaccaridi? **536**
- 16.6** Cosa sono i polisaccaridi? **539**
Riepilogo dei quesiti fondamentali **543**
Domande veloci **544**
Reazioni chiave **545**
Problemi **546**
Guardando avanti **549**
Attività di apprendimento di gruppo **550**
Mettendo insieme **551**

CONNESSIONI CHIMICHE

- 16A** Dolcezza relativa di alcuni carboidrati e dolcificanti artificiali **537**
- 16B** Determinanti antigenici dei gruppi sanguigni A, B, AB e O **538**
- 16C** Polisaccaridi nell'industria farmaceutica **542**

17 Amminoacidi e proteine 540

- 17.1** Quali sono le molteplici funzioni delle proteine? **555**
- 17.2** Cosa sono gli amminoacidi? **556**
- 17.3** Quali sono le proprietà acido-base degli amminoacidi? **559**
- 17.4** Cosa sono i polipeptidi e le proteine? **566**
- 17.5** Cos'è la struttura primaria di polipeptidi e proteine? **567**
- 17.6** Quali sono le forme tridimensionali di polipeptidi e proteine? **571**
Riepilogo dei quesiti fondamentali **573**
Domande veloci **579**
Reazioni chiave **580**
Problemi **580**
Guardando avanti **583**
Attività di apprendimento di gruppo **583**

CONNESSIONI CHIMICHE

- 17A** La ragnatela: una meraviglia chimica e ingegneristica della natura **576**

18 Lipidi 585

- 18.1** Cosa sono i trigliceridi? **585**
18.2 Cosa sono i saponi e i detergenti? **590**
18.3 Cosa sono i fosfolipidi? **592**
18.4 Cosa sono gli steroidi? **594**
18.5 Cosa sono le prostaglandine? **599**
18.6 Cosa sono le vitamine liposolubili? **602**
 Riepilogo dei quesiti fondamentali **606**
 Domande veloci **607**
 Problemi **607**
 Guardando avanti **609**
 Attività di apprendimento di gruppo **610**

CONNESSIONI CHIMICHE

- 18A** Friggere o non friggere? **589**
18B Fosfolipasi del veleno di serpente **594**
18C Antagonisti non steroidei degli estrogeni **598**
18B L'azione antiossidante della vitamina E **604**

19 Acidi nucleici 611

- 19.1** Cosa sono i nucleosidi e i nucleotidi? **612**
19.2 Qual è la struttura del DNA? **615**
19.3 Cos'è l'acido ribonucleico (RNA)? **623**
19.4 Cos'è il codice genetico? **626**
19.5 Come si sequenzia il DNA? **628**
 Riepilogo dei quesiti fondamentali **634**
 Domande veloci **635**
 Problemi **635**
 Attività di apprendimento di gruppo **638**

CONNESSIONI CHIMICHE

- 19A** La ricerca di farmaci antivirali **613**
19B La stretta relazione tra struttura chimica e funzione biologica degli acidi nucleici **625**
19B L'impronta genetica (fingerprinting) del DNA **633**

20 Spettroscopia  (estensione on line)

- 20.1** Cos'è la radiazione elettromagnetica?
20.2 Cos'è la spettroscopia molecolare?
20.3 Cos'è la spettroscopia infrarossa?
20.4 Come si interpretano gli spettri infrarossi?
20.5 Cos'è la risonanza magnetica nucleare?
20.6 Cos'è la schermatura?

- 20.7** Cos'è uno spettro NMR?
20.8 Quanti segnali di risonanza sono presenti nello spettro NMR di un particolare composto?
20.9 Cos'è l'integrazione dei segnali?
20.10 Cos'è il chemical shift?
20.11 Cos'è la molteplicità del segnale?
20.12 Cos'è la spettroscopia ^{13}C -NMR e in cosa differisce dalla spettroscopia ^1H -NMR?
20.13 Come si risolve un problema relativo alla NMR?
 Riepilogo dei quesiti fondamentali
 Domande veloci
 Problemi
 Attività di apprendimento di gruppo

CONNESSIONI CHIMICHE

- 20A** La spettroscopia infrarossa: una finestra sull'attività cerebrale
20B Risonanza magnetica per imaging

21 Chimica organica del metabolismo  (estensione on line)

- 21.1** Quali sono gli intermedi chiave nella glicolisi, nella β -ossalidazione degli acidi grassi e nel ciclo dell'acido citrico?
21.2 Cos'è la glicolisi?
21.3 Quali sono le dieci reazioni della glicolisi?
21.4 Qual è il destino del piruvato?
21.5 Quali sono le reazioni della β -ossalidazione degli acidi grassi?
21.6 Quali sono le reazioni del ciclo dell'acido citrico?
 Riepilogo dei quesiti fondamentali
 Domande veloci
 Reazioni chiave
 Problemi
 Attività di apprendimento di gruppo

22 Reattività dei derivati del benzene e dei composti eterociclici aromatici  (estensione on line)

- 22.1** Qual è l'effetto dei sostituenti legati al benzene sulla sostituzione elettronofila aromatica?
22.2 Qual è la posizione benzilica e come contribuisce alla reattività del benzene?

- 22.3 Qual è la reattività della piridina verso la sostituzione elettrofila aromatica?
- 22.4 Qual è il meccanismo di sostituzione nucleofila aromatica nella piridina?
- 22.5 Qual è la reattività di pirrolo, furano e tiofene verso la sostituzione elettrofila aromatica?
 - Riepilogo dei quesiti fondamentali
 - Domande veloci
 - Problemi

Glossario ⓘ (estensione on line)

Risposte ai problemi Ris. 1

Indice analitico I.1

Appendice 1 Costanti di acidità per le principali classi di acidi organici A.1
Chemical shift caratteristici negli spettri $^1\text{H-NMR}$ A.1

Appendice 2 Chemical shift caratteristici negli spettri $^{13}\text{C-NMR}$ A.2
Valori caratteristici delle frequenze di assorbimento nell'infrarosso A.2

Obiettivi del testo

Questo testo è destinato a studenti che affrontano per la prima volta un corso universitario di chimica organica. Molti di loro, a seguito di un precedente approccio solo superficiale, pensano che la chimica organica sia una materia alquanto ostica. Tale pregiudizio è comprensibile se si considera che la disciplina si occupa della classificazione e delle proprietà della maggior parte delle sostanze chimiche, circa 90 milioni, attualmente conosciute. Imparare la chimica di un numero così alto di composti può apparire davvero un'impresa titanica. Tuttavia, gli atomi e le molecole si comportano seguendo principi ben precisi e ciò fa sì che le loro proprietà siano prevedibili su base razionale. Pertanto, l'impostazione del testo è tesa a favorire l'acquisizione da parte degli studenti di una piena padronanza di tali principi, grazie alla quale lo studio della chimica organica diventa facilmente gestibile e, per molti versi, appassionante.

Per stimolare l'interesse degli studenti allo studio della chimica organica, è sembrato, poi, opportuno evidenziare l'eccezionale impatto che questa disciplina ha sulla nostra vita di tutti i giorni. È stato, nel contempo, compiuto un particolare sforzo per mostrare quanto sia importante una conoscenza, almeno di base, della chimica organica per i propri studi in diverse aree scientifiche, particolarmente quelle che hanno come oggetto la biologia e la salute. Leggendo questo testo, gli studenti potranno, così, rendersi conto che la chimica organica è uno strumento indispensabile per molte altre discipline e che i composti organici, naturali o sintetici, sono dappertutto intorno a noi – nei farmaci, nelle plastiche, nelle fibre, nei prodotti per l'agricoltura, nei rivestimenti, negli articoli per l'igiene personale e nei cosmetici, negli additivi alimentari, negli adesivi e negli elastomeri. Gli studenti avranno, poi, modo di constatare che la chimica organica è un'area scientifica dinamica e in continua espansione, particolarmente stimolante per coloro che sono preparati, grazie agli studi e alla curiosità personale, a porsi domande e ad approfondire le proprie conoscenze.

Cosa c'è di nuovo in questa edizione?

La presente edizione nasce da una rielaborazione di quella precedente, cui sono state apportati diversi cambiamenti per rendere il testo più aderente ai suoi scopi. Il lavoro di revisione è partito dalla considerazione che il testo è ideato per studenti che hanno intrapreso la propria carriera nell'ambito di una disciplina scientifica per la quale è fondamentale una conoscenza solo di base della chimica organica. Esso è, quindi, destinato prevalentemente se non esclusivamente, a studenti di corsi di laurea di primo livello di area non prettamente chimica. Facendo riferimento all'attuale ordinamento universitario italiano, potenziali fruitori del testo sono soprattutto studenti iscritti a corsi delle classi di lauree in biotecnologie, in scienze biologiche, in scienze e tecnologie agro-alimentari e in scienze e tecnologie farmaceutiche.

Sulla base di questa premessa, si è ritenuto opportuno approfondire la trattazione dei composti di interesse biologico, aggiungendo anche argomenti che, sebbene di notevole importanza nello scenario attuale della ricerca biomedica, sono completamente assenti nella vecchia edizione. Così, ad esempio, nel capitolo sui carboidrati, è stato inserito un paragrafo che tratta dei polisaccaridi impiegati in campo farmaceutico, con un breve rimando anche alla loro produzione biotecnologica mentre, in quello dedicato agli acidi nucleici, è stata ampliata la discussione sulle strutture cosiddette *non canoniche* del DNA (cioè, diverse dalla doppia elica di Watson e Crick), per alcune delle quali (*quadruplex*) si stanno scoprendo ruoli biologici importanti e potenziali ricadute

di tipo farmacologico. Allo stesso tempo, per lasciare il più possibile invariata la mole complessiva di contenuti del testo, è stata ridimensionata l'esposizione di argomenti ritenuti meno rilevanti per lo studio di sistemi biologici, come le reazioni di sostituzione elettrofila aromatica.

Come è stato già sottolineato, la maggior parte degli studenti che verosimilmente utilizzeranno il testo è orientata verso carriere universitarie che non prevedono altri insegnamenti di chimica. Un corso introduttivo di chimica organica rappresenta, quindi, un'opportunità irripetibile per approfondire temi e concetti già studiati in un precedente corso di chimica generale che, non solo costituiscono il fondamento su cui si basa la comprensione della chimica organica, ma possono rappresentare una parte essenziale del loro bagaglio culturale nello svolgimento della futura vita professionale. Per tale motivo, nei primi capitoli del testo, questi argomenti sono stati ampiamente rivisitati, soprattutto in funzione delle applicazioni ai composti organici e con riferimenti ai processi biologici. Particolare enfasi è stata data agli acidi e alle basi, perché molte reazioni tipiche dei composti organici hanno una stretta analogia con quelle acido-base secondo le teorie di Brønsted-Lowry e di Lewis. Quest'ultima, in particolare, è alla base di concetti che permeano l'intera chimica organica, quelli di elettrofilo e di nucleofilo, introdotti e trattati estesamente già nel Capitolo 2. Infine, altri temi sviluppati *ex novo* nel Capitolo 5 riguardano la termodinamica e la cinetica chimica. Infatti, una comprensione dei principi fondamentali che governano sia gli scambi di energia in un processo chimico, sia la sua velocità è ritenuta dai curatori del testo un prerequisito essenziale per un apprendimento razionale e non nozionistico della chimica organica.

Organizzazione del testo: una panoramica

Il testo si compone di diciannove capitoli, cui si aggiungono altri tre capitoli *on line*. I Capitoli 1 e 2 pongono le basi per lo studio della chimica organica, rivisitando, dapprima, i concetti fondamentali relativi ai legami chimici, la forma delle molecole e la chimica acido-base, cui segue l'introduzione dei concetti di elettrofilo e nucleofilo. Nei Capitoli 3 - 5, sono esaminate le strutture e le reazioni tipiche di tre classi di composti organici: alcani, alcheni e alchini. Nel Capitolo 3, utilizzando alcani e cicloalcani come modello, è introdotto il sistema di nomenclatura IUPAC che, ripreso e integrato nel corso di tutto il testo, permette di assegnare a ciascun composto organico, sulla base di regole semplici, un nome da cui è possibile ricavare in maniera univoca la sua struttura. Nei Capitoli 3 e 4 è, poi, trattato per la prima volta un altro argomento ricorrente in tutto il testo: la stereochimica. Il significato e l'importanza della disposizione degli atomi nello spazio sono introdotti nel Capitolo 3 con le conformazioni di alcani e cicloalcani, cui fa seguito l'isomeria *cis trans* nei Capitoli 3 (cicloalcani) e 4 (alcheni). Nel Capitolo 5, dopo una discussione semplice ma rigorosa dei principi fondamentali di termodinamica e cinetica chimica, sono presentati i meccanismi di reazioni. Un meccanismo di reazione è una descrizione stadio per stadio di come procede una reazione ed è uno strumento essenziale perché, non solo facilita l'apprendimento della chimica organica, ma aiuta anche a comprendere la logica molecolare che è alla base delle trasformazioni chimiche. Nel Capitolo 6, sono trattati la simmetria e l'asimmetria delle molecole e il loro significato nel mondo biologico. I Capitoli 7 – 14 studiano le principali classi di composti organici, alogenuri alchilici, alcoli ed eteri, benzene e suoi derivati, ammine, aldeidi e chetoni, acidi carbossilici e loro derivati. Il Capitolo 14 si chiude con un'introduzione alle reazioni aldoliche e di Michael e alle condensazioni di Claisen, tre modi importanti per formare nuovi legami carbonio-carbonio. Il Capitolo 15 fornisce una breve introduzione alla chimica organica dei polimeri. I Capitoli 16-19 illustrano, con ampi riferimenti ai processi biologici, la chimica organica di carboidrati, amminoacidi e proteine, lipidi e acidi nucleici.

Per quanto riguarda i capitoli *on line*, il Capitolo 20, Spettroscopia, introduce i principi delle spettroscopie IR e NMR. Questo capitolo è a sé stante ed è possibile stu-

diarlo in qualunque fase del corso, secondo i criteri adottati dal docente. Il Capitolo 21, La chimica organica del metabolismo, mostra come la chimica sviluppata fino a questo punto possa essere applicata alla comprensione delle tre vie metaboliche principali – la glicolisi, la β -ossidazione degli acidi grassi e il ciclo dell'acido citrico. Infine, il Capitolo 22 contiene tutta la parte di chimica del benzene stralciata dal Capitolo 9 della precedente edizione, cui è stata aggiunta una breve trattazione della reattività dei composti eterociclici aromatici più comuni che prima mancava.

Caratteristiche speciali

Meccanismo Tali box sono presenti per ciascun meccanismo descritto nel testo; essi forniscono uno schema teorico e rappresentano un modo efficace per presentare i meccanismi delle reazioni, usando passaggi base e argomenti ricorrenti che sono comuni alla maggior parte dei meccanismi delle reazioni. Questo approccio permette agli studenti di comprendere che le reazioni hanno molti punti in comune e ne rende più facile l'apprendimento. Mettendo in risalto graficamente i vari meccanismi presenti nel testo, si sottolinea la loro importanza per l'apprendimento della chimica organica e se ne facilita l'individuazione.

Come fare Questi riquadri includono istruzioni dettagliate per affrontare problemi e concetti che gli studenti trovano spesso difficili.

Connessioni chimiche Includono applicazioni della chimica organica nel mondo che ci circonda, in particolare nelle scienze biochimiche, sanitarie e biologiche. Gli argomenti trattati in questi box rappresentano applicazioni reali della chimica organica ed evidenziano la connessione tra chimica organica e le future professioni degli studenti.

Strategia per la risoluzione dei problemi Una delle maggiori difficoltà che gli studenti spesso incontrano, riguardo la risoluzione dei problemi, è sapere da dove cominciare. Per aiutare gli studenti a superare questa difficoltà, è stata inserita una *Strategia* in ogni Esempio riportato nel testo.

Problemi “Mettendo insieme” In questo testo, i problemi conclusivi di ciascun capitolo sono stati suddivisi per paragrafi, permettendo così agli studenti, in caso di difficoltà, di fare riferimento al paragrafo in questione. Al tal proposito, per aiutare gli studenti, è presente la sezione “Mettendo insieme” alla fine dei Capitoli 3, 6, 10, 13 e 16. Ciascuna sezione è strutturata come se fosse una prova scritta d'esame, con domande di vario tipo (a risposta multipla, a risposta breve, problemi riguardanti i meccanismi e la sintesi, nomenclatura dei composti, previsione dei prodotti di una reazione, ecc.) e di diversa difficoltà (spesso è necessario conoscere i concetti contenuti in due o più capitoli precedenti)

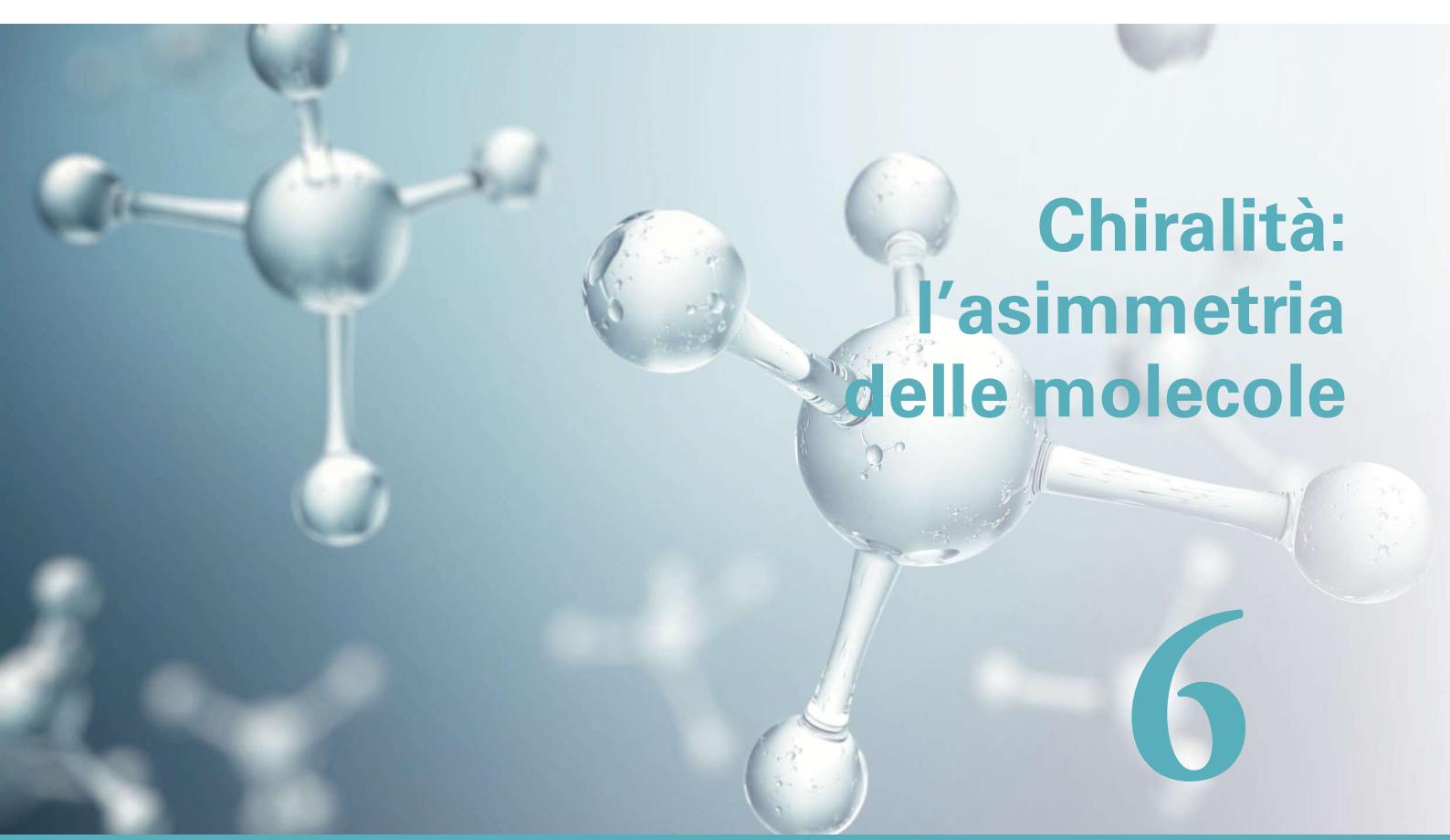
Attività di apprendimento di gruppo Sono presenti dopo i problemi di fine capitolo e forniscono agli studenti l'opportunità di imparare la chimica organica collaborando. Queste attività incoraggiano gli studenti a lavorare in gruppo e facilitano l'apprendimento più attivo nei loro studi.

Riepilogo dei quesiti fondamentali Alla fine di ciascun capitolo, è presente un elenco dei principali temi affrontati, con riferimenti a parole e concetti chiave.

Domande veloci Alla fine di ciascun capitolo, è riportata una lista di affermazioni *vere* o *false*, progettate per la comprensione dei concetti base esaminati. Queste affermazioni sono un modo per verificare se lo studente ha acquisito le giuste conoscenze prima di risolvere i problemi conclusivi di ciascun capitolo. Le risposte a queste domande

veloci sono riportate a fine pagina, in modo che lo studente possa velocemente controllare i progressi e, quando necessario, rivedere l'argomento trattato nel corrispondente paragrafo.

Attenzione all'apprendimento visivo Alcune ricerche nell'ambito della conoscenza e della cognizione hanno dimostrato che la visualizzazione e l'organizzazione possono aumentare considerevolmente l'apprendimento. Su questa base, nel testo si fa ampio uso di *call-out* (piccole caselle di testo), per evidenziare gli aspetti rilevanti di molte delle illustrazioni presenti. Così facendo, si evidenziano le informazioni importanti. Quando si deve ricordare un concetto o risolvere un problema, si può richiamare alla mente la corrispondente illustrazione presente del testo. I segnali visivi forniti dai *call-out* aiuteranno lo studente a ricordare, non solo il contenuto, ma anche il contesto in cui l'illustrazione è inserita.



Chiralità: l'asimmetria delle molecole

6

QUESITI FONDAMENTALI

- 6.1 Cosa sono gli stereoisomeri?
- 6.2 Cosa sono gli enantiomeri?
- 6.3 Come si designa la configurazione di uno stereocentro?
- 6.4 Cos'è la regola 2''?
- 6.5 Come si descrive la chiralità di molecole cicliche aventi due stereocentri?
- 6.6 Come si descrive la chiralità di molecole aventi tre o più stereocentri?

- 6.7 Quali sono le proprietà degli stereoisomeri?

- 6.8 Come si rileva la chiralità in laboratorio?
- 6.9 Qual è l'importanza della chiralità nel mondo biologico?
- 6.10 Come si possono separare gli enantiomeri?

COME FARE

- 6.1 Come rappresentare gli enantiomeri

- 6.2 Come stabilire la configurazione *R* o *S* senza ruotare le molecole

- 6.3 Come stabilire se due composti sono la stessa molecola, enantiomeri o diastereoisomeri senza bisogno di manipolare la molecola nello spazio

CONNESSIONI CHIMICHE

- 6A Farmaci chirali

IN QUESTO CAPITOLO, esamineremo la relazione tra gli oggetti tridimensionali e le loro immagini speculari. Quando ti guardi in uno specchio, tu vedi un riflesso o **immagine speculare** di te stesso. Ora, immagina che la tua immagine speculare diventi un oggetto tridimensionale. Potremmo allora chiederci, "qual è la relazione tra te e la tua immagine speculare?". Per relazione intendiamo, "può il tuo riflesso sovrapporsi a te stesso in modo tale che ogni dettaglio del riflesso corrisponda esattamente a quello dell'originale?". La risposta è che tu e la tua immagine speculare non siete sovrapponibili. Se hai un anello al dito mignolo della mano destra, per esempio, la tua immagine speculare avrà l'anello al dito mignolo della mano sinistra. Se porti i capelli con la fila a destra, la fila sarà a sinistra nella tua immagine speculare. Parlando in termini semplici, tu e la tua immagine speculare siete oggetti differenti. Non è possibile sovrapporre l'uno all'altro.

Immagine speculare

Il riflesso di un oggetto in uno specchio.



William H. Brown

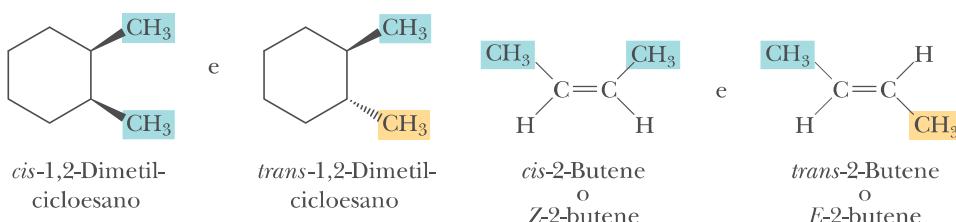
Le corna di questa gazzella africana mostrano chiralità e sono l'una l'immagine speculare dell'altra.

Stereoisomeri Composti che hanno la stessa formula molecolare e la stessa connettività, ma diversa disposizione dei loro atomi nello spazio.

La comprensione di relazioni di questo tipo è fondamentale per capire la chimica organica e la biochimica. Infatti, la capacità di visualizzare le molecole come oggetti tridimensionali è di fondamentale importanza in chimica organica e biochimica. Ti consigliamo di procurarti un set di modelli molecolari; in alternativa, puoi utilizzare i programmi di modellistica molecolare attualmente disponibili per computer (per esempio www.pymol.org). È importante che ti abitui a usare frequentemente i modelli molecolari per fissare i concetti spaziali che saranno trattati in questo capitolo e in quelli successivi.

6.1 Cosa sono gli stereoisomeri?

Gli **stereoisomeri** sono composti che hanno la stessa formula molecolare e la stessa connettività degli atomi nelle loro molecole, ma un differente orientamento tridimensionale dei loro atomi nello spazio. L'unico esempio che abbiamo finora visto di stereoisomeri è quello degli isomeri *cis-trans* (o isomeri geometrici) nei cicloalcani (Paragrafo 3.7) e negli alcheni (Paragrafo 4.1C).



In questo capitolo, studieremo due tipologie di stereoisomeri, gli enantiomeri e i diastereoisomeri (Figura 6.1).

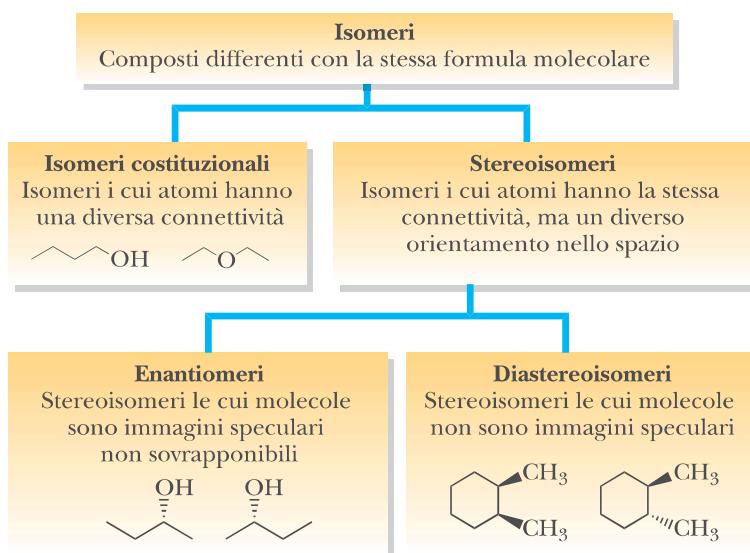


FIGURA 6.1 Relazioni tra gli isomeri ed alcuni esempi.

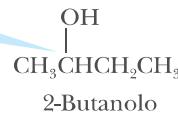
6.2 Cosa sono gli enantiomeri?

Enantiomeri Stereoisomeri che sono immagini speculari non sovrapponibili; il termine si riferisce a una relazione tra coppie di oggetti.

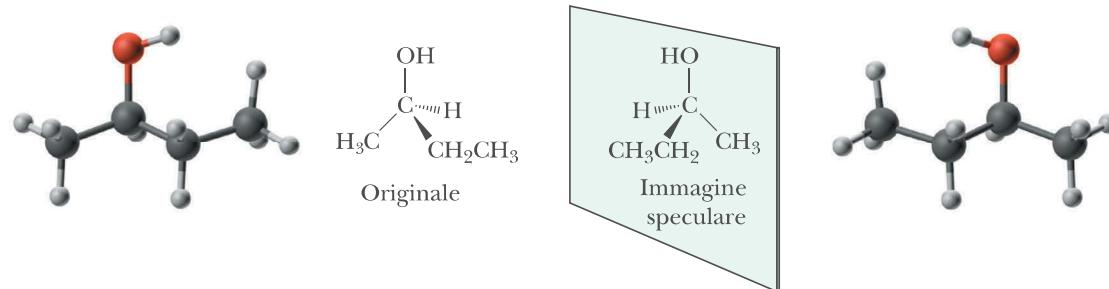
Gli **enantiomeri** sono coppie di stereoisomeri i cui elementi sono l'uno l'immagine speculare non sovrapponibile dell'altro. L'importanza dell'enantiomeria risiede nel fatto che, con l'eccezione dei composti inorganici e di pochi semplici composti organici, la stragrande maggioranza delle molecole nel mondo biologico mostra questo tipo di isomeria, compresi i carboidrati (Capitolo 16), i lipidi (Capitolo 18), gli amminoacidi e le proteine (Capitolo 17) e gli acidi nucleici (DNA e RNA, Capitolo 19). Inoltre, circa la metà dei farmaci attualmente in uso è caratterizzata da questo tipo di isomeria.

Come esempio di molecola che esibisce enantiomeria, consideriamo il 2-butanolo. Focalizziamo la nostra attenzione sul carbonio 2 di questa molecola, il carbonio che porta il gruppo $-\text{OH}$. Ciò che rende questo carbonio interessante è che esso presenta quattro gruppi differenti legati a sé. La causa più comune di enantiomeria tra le molecole organiche è la presenza di un carbonio legato a quattro gruppi differenti.

i quattro "gruppi" differenti legati a questo carbonio sono $-\text{H}$, $-\text{OH}$, $-\text{CH}_3$ e $-\text{CH}_2\text{CH}_3$



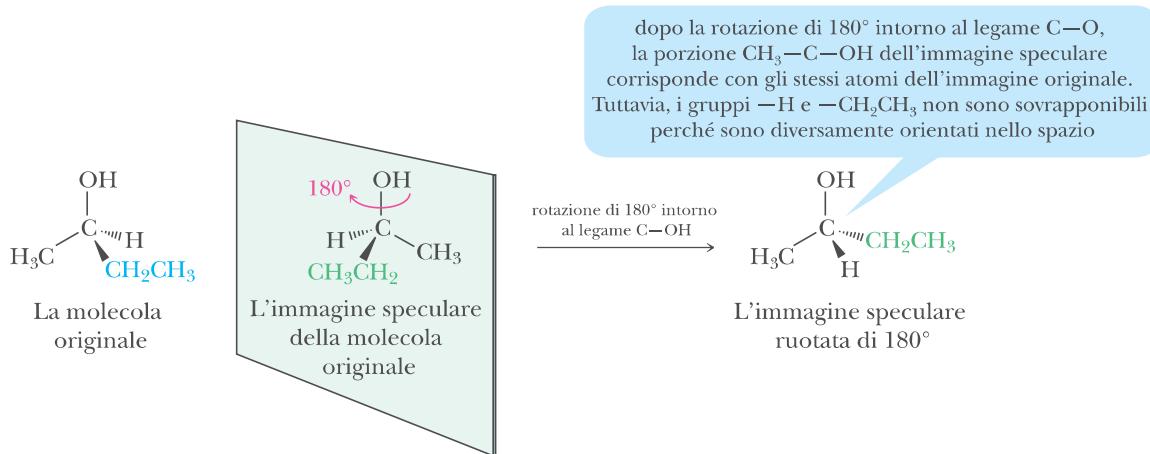
La formula di struttura che abbiamo appena disegnato non mostra la forma del 2-butanolo, cioè, l'orientamento dei suoi atomi nello spazio. Per fare ciò, dobbiamo considerare la molecola come un oggetto tridimensionale. A sinistra dell'immagine che segue troviamo un modello a sfere e bastoncini del 2-butanolo e una formula prospettica di quella che noi chiamiamo la "molecola originale". Consulta la Tabella 1.7 per ripassare il significato dei cunei e dei trattigli nelle formule prospettiche.



A destra della precedente immagine c'è l'immagine speculare della molecola originale. Ogni molecola, come del resto ogni oggetto nel mondo che ci circonda, ha un'immagine speculare. La domanda che dobbiamo porci è la seguente: "qual è la relazione tra la rappresentazione originale del 2-butanolo e la sua immagine speculare?". Per rispondere a questa domanda, devi immaginare di prendere l'immagine speculare e di muoverla nello spazio in tutti i modi possibili. Se, spostando l'immagine speculare, riesci a farla coincidere esattamente con l'originale, nel senso che tutti i legami, gli atomi e ogni altro dettaglio corrispondono, allora le due molecole sono **sovrapponibili**. In questo caso, l'immagine speculare e l'originale rappresentano la stessa molecola; esse sono soltanto orientate in modo differente nello spazio. Se, invece, per quanto tu possa ruotare l'immagine speculare nello spazio, non riesci a farla coincidere con l'originale con tutti i dettagli che corrispondono, allora le due molecole sono **non sovrapponibili**, cioè, sono molecole diverse.

Il punto chiave è che un oggetto o è sovrapponibile alla propria immagine speculare o non lo è. Osserviamo ora il 2-butanolo e la sua immagine speculare: "sono o non sono sovrapponibili?".

Le immagini seguenti illustrano un metodo per vedere che l'immagine speculare del 2-butanolo non è sovrapponibile alla molecola originale:



Sovrapponibile Che può essere sovrapposto su un altro oggetto in modo che tutte le caratteristiche combacino perfettamente.

Non sovrapponibile Che non può essere sovrapposto su un altro oggetto in modo che tutte le caratteristiche combacino perfettamente.

Ruotando l'immagine speculare come abbiamo appena fatto, i suoi gruppi $-\text{OH}$ e $-\text{CH}_3$ si sovrappongono perfettamente con i gruppi $-\text{OH}$ e CH_3 dell'originale. Tuttavia, i gruppi $-\text{H}$ e CH_2CH_3 delle due immagini non corrispondono: $-\text{H}$ è dietro il piano del foglio nell'originale, ma davanti al piano nell'immagine speculare; $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ è davanti il piano nell'originale, ma dietro il piano nell'immagine speculare. Possiamo concludere che l'immagine originale del 2-butanol e la sua immagine speculare sono non sovrapponibili e, quindi, sono composti differenti.

Riassumendo, possiamo ruotare l'immagine speculare del 2-butanol nello spazio in tutti i modi che vogliamo ma, fino a quando nessun legame viene rotto o riarrangiato, si possono far coincidere soltanto due dei quattro gruppi legati al carbonio-2 dell'immagine speculare con quelli dell'originale. Poiché il 2-butanol e la sua immagine speculare sono non sovrapponibili, essi sono enantiomeri. Come i guanti, gli enantiomeri esistono sempre in coppie.

Oggetti che non sono sovrapponibili alla propria immagine speculare sono detti **chirali** (dal greco *cheir*, mano); mostrano, cioè, proprietà di asimmetria. La chiralità si incontra in oggetti tridimensionali di ogni tipo. La tua mano destra è chirale e così la sinistra. La spirale di un quaterno è chirale. Una vite destrorsa è chirale. L'elica di una nave è chirale. Se esamini gli oggetti nel mondo che ti circonda, concluderà senza dubbio che la vasta maggioranza di essi è chirale.

Come abbiamo detto esaminando le immagini originale e speculare del 2-butanol, la causa più comune di enantiomeria nelle molecole organiche è la presenza di un carbonio legato a quattro gruppi differenti. Esaminiamo più a fondo questa affermazione prendendo in considerazione una molecola come il 2-propanolo che non possiede tale requisito. In questa molecola, infatti, il carbonio-2 è legato a tre gruppi diversi, ma nessun carbonio è legato a quattro gruppi diversi. La domanda che ci poniamo è: "l'immagine speculare del 2-propanolo è sovrapponibile all'originale o non lo è?".

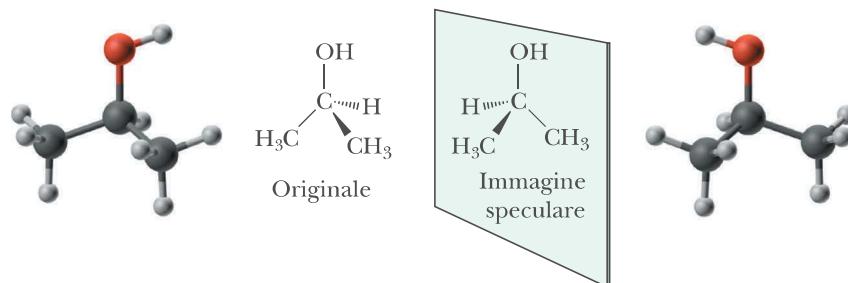
Nell'immagine che segue, a sinistra è riportata la rappresentazione tridimensionale del 2-propanolo e a destra la sua immagine speculare:



Charles D. Winters

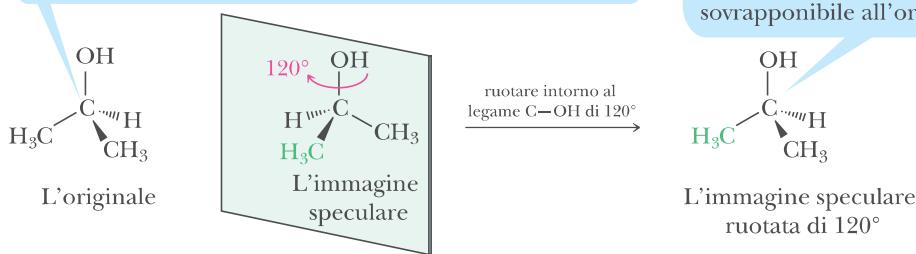
Conchiglie di mare
destrorse e sinistrorse.
Se tieni una conchiglia
destrorsa nella tua mano
destra con il pollice che va
dall'estremità più stretta
all'estremità più larga,
l'apertura sarà alla tua
destra.

Achirale Un oggetto privo di chiralità; un oggetto che non presenta asimmetria ed è sovrapponibile alla sua immagine speculare.



La domanda che ci poniamo adesso è: "che relazione esiste tra l'immagine speculare e l'originale?". Questa volta, ruotiamo l'immagine speculare di 120° intorno al legame C—OH e confrontiamola con l'originale. Effettuando questa rotazione possiamo notare che tutti gli atomi e i legami dell'immagine speculare corrispondono esattamente a quelli dell'originale. Questo significa che le strutture che noi abbiamo prima disegnato per l'originale e l'immagine speculare sono, in effetti, la stessa molecola vista da differenti prospettive:

ogni singolo gruppo legato a questo atomo coincide con un identico gruppo nell'immagine speculare



Se un oggetto e la sua immagine speculare sono sovrapponibili, allora essi sono identici e non c'è possibilità di enantiomeria. Un oggetto di questo tipo è detto **achirale** (privo di chiralità).

Un oggetto achirale possiede almeno un piano di simmetria. Un **piano di simmetria** (chiamato anche *piano speculare*) è un piano immaginario che, passando attraverso un oggetto, lo divide in modo tale che una metà sia l'immagine speculare dell'altra metà. Il beaker mostrato nella Figura 6.2 ha un solo piano di simmetria, mentre il cubo ne ha diversi. Anche il 2-propanolo ha un solo piano di simmetria.

Piano di simmetria Piano immaginario che, passando attraverso un oggetto, lo divide in modo tale che una metà sia l'immagine speculare dell'altra metà.

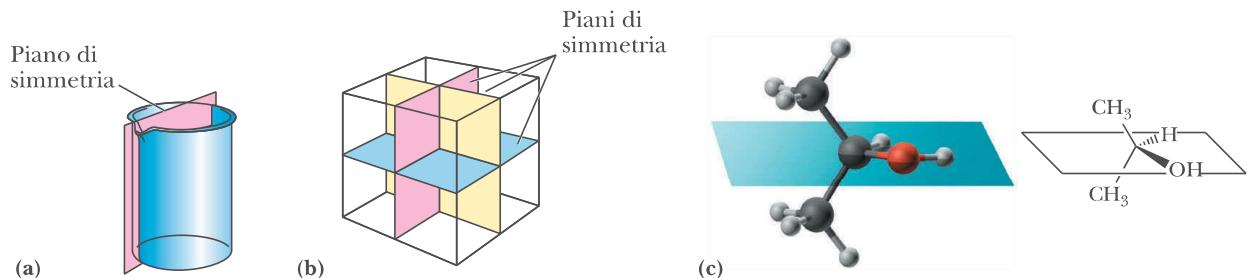


FIGURA 6.2 Piani di simmetria in (a) un beaker, (b) in un cubo e (c) nel 2-propanolo. Il beaker e il 2-propanolo hanno un solo piano di simmetria; il cubo ha diversi piani di simmetria, dei quali sono mostrati solo tre in figura.

Ripetendo, la più comune causa di chirальità in molecole organiche è la presenza di un carbonio tetraedrico legato a quattro gruppi differenti. Un atomo di carbonio di questo tipo è definito **centro chirale**. I centri chirali rappresentano solo un tipo di **stereocentro**, definito come un atomo tale che l'interscambio tra due atomi o gruppi di atomi legati a esso produce uno stereoisomero differente. Il 2-butanolo ha un solo stereocentro; il 2-propanolo non ne ha.

Come ulteriore esempio di molecola con uno stereocentro, consideriamo l'acido 2-idrossipropanoico, più comunemente chiamato acido lattico. L'acido lattico è un prodotto della glicosi anaerobica ed è responsabile del sapore aspro della panna acida. La Figura 6.3 mostra una rappresentazione tridimensionale dell'acido lattico e della sua immagine speculare. In queste rappresentazioni, tutti gli angoli di legame intorno al carbonio centrale misurano approssimativamente 109.5° e i quattro legami che partono da questo carbonio sono diretti verso i vertici di un tetraedro regolare. L'acido lattico mostra enantiomeria; cioè, esso e la sua immagine speculare sono non sovrapponibili, ossia molecole differenti.

Centro chirale Un atomo, di solito un carbonio, legato a quattro gruppi differenti.

Stereocentro Un atomo per il quale lo scambio di due atomi o gruppi di atomi a esso legati produce un differente stereoisomero.

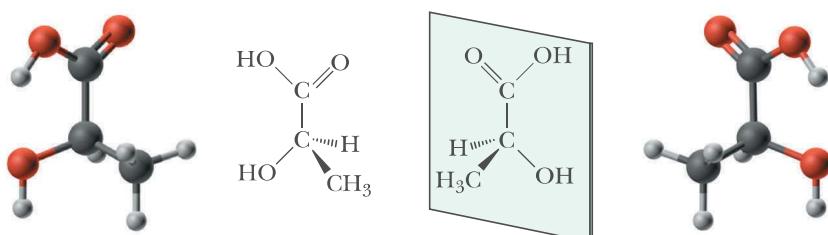
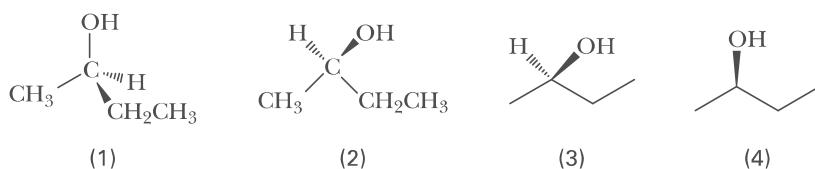


FIGURA 6.3 Rappresentazioni tridimensionali dell'acido lattico e della sua immagine speculare.

COME FARE 6.1

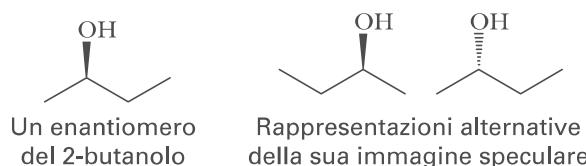
Come rappresentare gli enantiomeri

Ora che sappiamo cosa sono gli enantiomeri, dobbiamo porci il problema di come rappresentare le loro strutture tridimensionali su una pagina a due dimensioni. Prendiamo uno degli enantiomeri del 2-butanolo come esempio. Sotto sono riportate quattro differenti rappresentazioni di questo enantiometro:



Nella nostra discussione iniziale sul 2-butanolo, abbiamo utilizzato la rappresentazione (1) per mostrare la geometria tetraedrica dello stereocentro; in essa, due gruppi sono nel piano del foglio, uno viene fuori dal piano dirigendosi verso l'osservatore mentre l'altro è dietro il piano del foglio, diretto lontano dall'osservatore. Possiamo leggermente ruotare (1) nello spazio inclinandola quel tanto che basta per sistemare lo scheletro di atomi di carbonio nel piano del foglio. Così facendo, si ottiene (2), in cui abbiamo ancora due gruppi nel

piano del foglio, uno davanti e l'altro dietro. Per ottenere una rappresentazione ancora più abbreviata di questo enantiomero del 2-butanolo, possiamo trasformare (2) nella struttura a linee e angoli (3). Anche se nelle strutture a linee e angoli gli atomi di idrogeno vengono normalmente omessi, nella rappresentazione (3) è indicato l'atomo di idrogeno sul carbonio 2 solo per richiamare l'attenzione sul fatto che c'è un quarto gruppo sullo stereocentro e che questo è un H. Infine, possiamo compiere un ulteriore passo avanti per abbreviare la formula scrivendo il 2-butanolo come (4). In questo caso, non è indicato l'atomo di idrogeno sullo stereocentro, ma noi sappiamo che è lì (il carbonio ha quattro legami) e, inoltre, che esso deve stare dietro il piano del foglio. Chiaramente, le formule abbreviate (3) e (4) sono le più facili da scrivere e noi ci serviremo di esse nella parte restante del testo. Quando devi disegnare rappresentazioni tridimensionali di stereocentri, cerca sempre di sistemare lo scheletro di atomi di carbonio nel piano e gli altri due atomi o gruppi di atomi legati allo stereocentro uno dietro al piano, l'altro verso di te. Utilizzando la struttura (4) come modello, abbiamo le seguenti due rappresentazioni alternative del suo enantiomero:



Nota che nella prima alternativa, lo scheletro di atomi di carbonio è stato ribaltato.

ESEMPIO 6.1

Ciascuna delle seguenti molecole possiede uno stereocentro:



Individua lo stereocentro presente in ogni struttura e disegna le stereorappresentazioni degli enantiomeri di ognuna di esse.

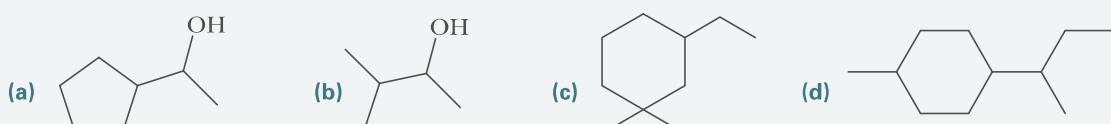
STRATEGIA

Per la localizzazione degli stereocentri risulta spesso utile inserire gli atomi di idrogeno nelle rappresentazioni a linee e angoli. Gli atomi di carbonio da cui si dipartono soltanto una o due linee, come anche gli atomi di carbonio ibridati sp^2 e sp , possono non essere presi in considerazione. Una volta identificati gli stereocentri, utilizza i cunei tratteggiati e solidi per illustrare i legami con i sostituenti.

Vedi problemi 6.15, 6.19-6.22

PROBLEMA 6.1

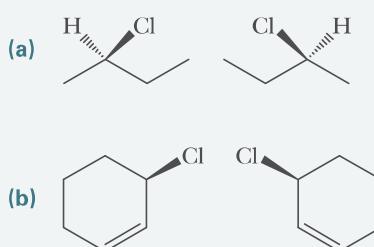
Ciascuna delle seguenti molecole possiede uno stereocentro:



Individua lo stereocentro presente in ogni struttura e disegna le stereorappresentazioni degli enantiomeri di ognuna di esse.

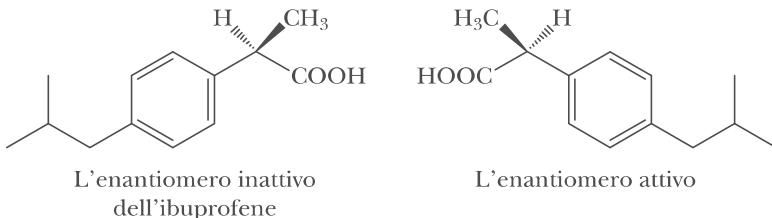
SOLUZIONE

Ti sarà utile studiare i modelli di ciascuna coppia di enantiomeri e osservarli da prospettive diverse. Lavorando con queste coppie di enantiomeri, potrai notare che in ciascuna c'è un atomo di carbonio legato a quattro gruppi differenti, il che rende la molecola chirale. Effettua una traslazione di ciò che vedi in ciascun modello usando disegni prospettici. L'idrogeno sullo stereocentro è indicato in (a) ma non in (b).



6.3 Come si designa la configurazione di uno stereocentro?

Dal momento che due enantiomeri sono composti differenti, ciascuno di essi deve avere un proprio nome. Il farmaco da banco ibuprofene, per esempio, mostra enantiomeria, cioè, esiste come coppia di enantiomeri:



© Mediabitzimages/Alamy Inc



Il farmaco da banco ibuprofene è venduto come miscela di enantiomeri.

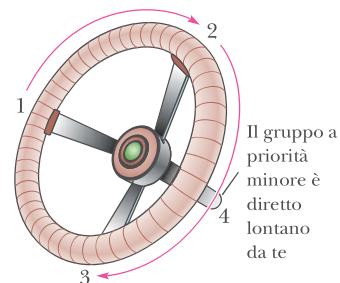
Solo uno degli enantiomeri dell'ibuprofene è biologicamente attivo. Questo enantiomero raggiunge la concentrazione terapeutica nel corpo umano in circa 12 minuti. Nel caso dell'ibuprofene, tuttavia, l'enantiomero inattivo non è sprecato in quanto l'organismo è in grado di trasformarlo nell'enantiomero attivo, anche se tale processo richiede del tempo.

Ciò di cui abbiamo bisogno è un sistema per assegnare un nome a ciascun enantiometro dell'ibuprofene (o di qualunque altra coppia di enantiomeri), in modo che possiamo riferirci a esso univocamente durante una conversazione o in uno scritto. Per fare ciò, i chimici hanno sviluppato il **sistema R,S**. Il primo passo per assegnare la configurazione *R* o *S* ad uno stereocentro è quello di sistemare i gruppi legati a esso in ordine di priorità. A tale scopo, si utilizzano le stesse **regole di priorità** descritte nel Paragrafo 4.2C per assegnare la configurazione *E,Z* a un alchene.

Per assegnare la configurazione *R* o *S* a uno stereocentro:

1. Localizza lo stereocentro, identifica i suoi quattro sostituenti e assegna la priorità da 1 (più alta) a 4 (più bassa) a ciascun sostituente.
2. Orienta la molecola nello spazio in modo che il gruppo a priorità più bassa (4) sia diretto lontano da te, come, per esempio, lo sarebbe il piantone dello sterzo di un'automobile. I tre gruppi a priorità più alta (1-3) si proiettano quindi verso di te come i raggi della ruota dello sterzo.
3. Leggi i tre gruppi che si proiettano verso di te nell'ordine da priorità più alta (1) a priorità più bassa (3).
4. Se la lettura dei gruppi procede in senso orario, la configurazione è designata ***R*** (dal latino: *rectus*, destro); se la lettura procede in senso antiorario, la configurazione è ***S*** (dal latino: *sinister*, sinistro). Puoi anche visualizzare il procedimento come segue: ruotare lo sterzo a destra equivale a *R*, mentre ruotarlo a sinistra equivale a *S*.

Sistema R,S Insieme di regole per specificare la configurazione intorno a uno stereocentro.



R Dal latino *rectus*, destro; utilizzato nella convenzione *R,S* per indicare che l'ordine di priorità dei gruppi legati a uno stereocentro va in senso orario.

S Dal latino *sinister*, sinistro; utilizzato nella convenzione *R,S* per indicare che l'ordine di priorità dei gruppi legati a uno stereocentro va in senso antiorario.

ESEMPIO 6.2

Assegna la configurazione *R* o *S* a ciascuno stereocentro:



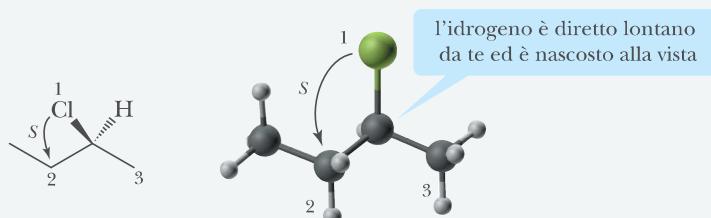
STRATEGIA

Stabilisci, innanzitutto, le priorità dei gruppi legati allo stereocentro. Se necessario, ri-orienta la molecola in maniera tale che il gruppo a più bassa priorità (4) sia diretto lontano da te. Infine, definisci la configurazione *R/S* leggendo gli altri gruppi dalla priorità più alta a quella più bassa.

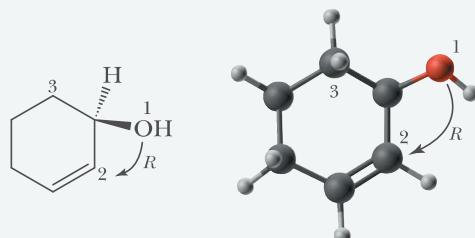
SOLUZIONE

Osserva ciascuna molecola attraverso lo stereocentro e lungo il legame che dallo stereocentro va verso il gruppo a priorità più bassa.

- (a) L'ordine di priorità è $-\text{Cl} > -\text{CH}_2\text{CH}_3 > -\text{CH}_3 > -\text{H}$. Il gruppo a priorità più bassa, H, è diretto lontano da te. Leggendo i gruppi nell'ordine 1, 2, 3 si procede in senso antiorario e, quindi, la configurazione è *S*.



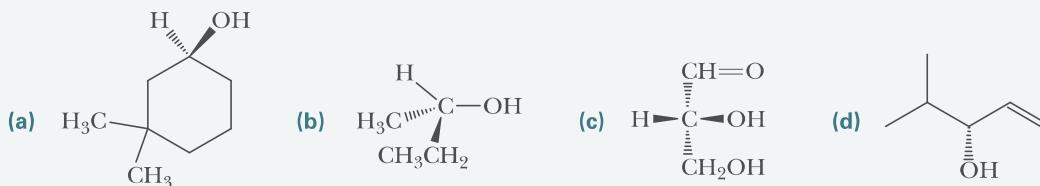
(b) L'ordine di priorità è $-\text{OH} > -\text{CH}=\text{CH} > -\text{CH}_2-\text{CH}_2 > -\text{H}$. Il gruppo a priorità più bassa, H, è diretto lontano da te. Leggendo i gruppi nell'ordine 1, 2, 3 si procede in senso orario e, quindi, la configurazione è *R*.



Vedi problemi 6.24-6.27, 6.29, 6.39

PROBLEMA 6.2

Assegna la configurazione *R* o *S* a ciascuno stereocentro:



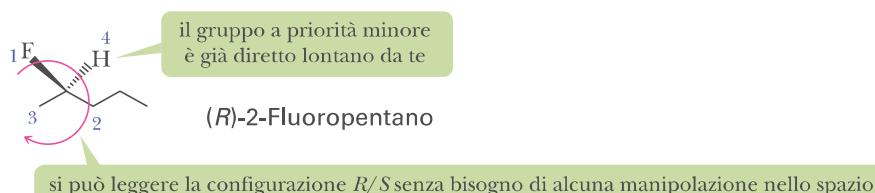
Come stabilire la configurazione *R* o *S* senza ruotare le molecole

COME FARE 6.2

Se hai difficoltà nel visualizzare la rotazione nello spazio delle formule prospettiche, le tecniche descritte di seguito possono esserti di aiuto.

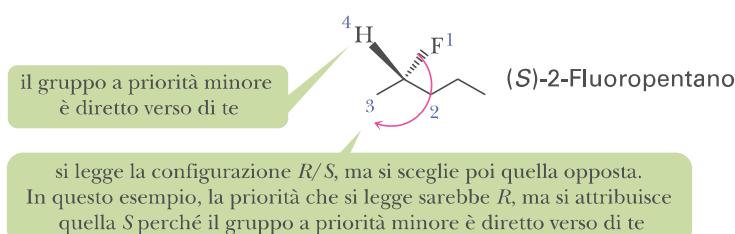
SCENARIO 1: Il gruppo a priorità minore è già diretto lontano da te.

Se la formula prospettica presenta il gruppo a priorità più bassa legato allo stereocentro tramite un cuneo tratteggiato, è facile leggere gli altri tre gruppi nell'ordine dalla priorità più alta a quella più bassa.



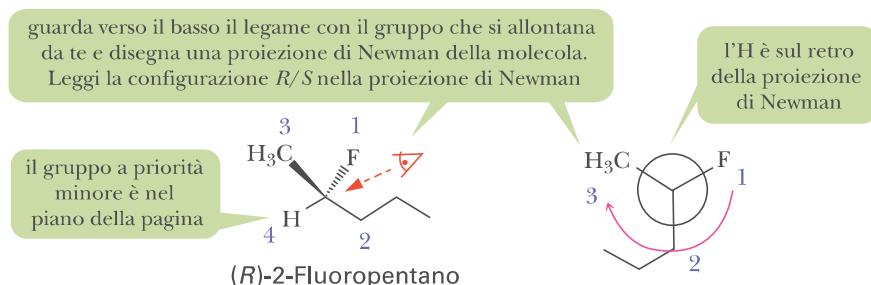
SCENARIO 2: Il gruppo a priorità minore è diretto verso di te.

Se la formula prospettica presenta il gruppo a priorità più bassa legato allo stereocentro tramite un cuneo pieno, leggi la priorità degli altri tre gruppi, ma assegna la configurazione opposta a quella che si ricava dalla lettura.



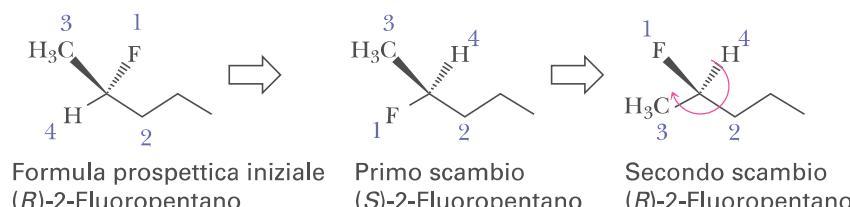
SCENARIO 3: Il gruppo a priorità minore è nel piano della pagina.

Se la formula prospettica presenta il gruppo a priorità più bassa nel piano della pagina, guarda verso il basso il legame che lega il gruppo allo stereocentro e disegna una proiezione di Newman (Paragrafo 3.6A).



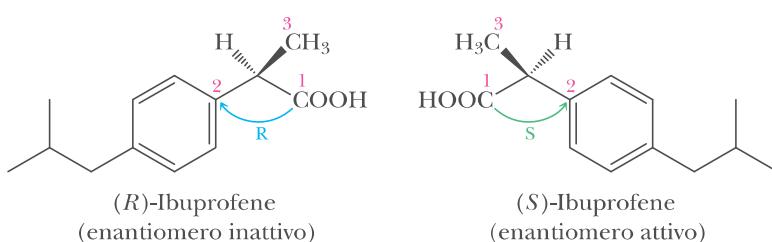
Se trovi delle difficoltà nello scrivere la proiezione di Newman dello stereocentro, la tecnica seguente può esserti di aiuto:

- 1) Effettua un primo scambio tra i gruppi di atomi legati allo stereocentro, in modo da disporre il gruppo a priorità minore dietro il piano del foglio.
- 2) Effettua un secondo scambio che non coinvolga il gruppo a priorità minore.



Ora che il gruppo a priorità minore è dietro il piano del foglio puoi procedere con l'assegnazione della configurazione R,S. È necessario procedere ad un doppio scambio prima di poter assegnare la configurazione perché ogni scambio determina l'inversione della configurazione dello stereocentro.

Ritorniamo, ora, alla rappresentazione tridimensionale degli enantiomeri dell'ibuprofene e assegniamo a ciascuno di essi la configurazione R o S. In ordine di priorità decrescente, i gruppi legati allo stereocentro sono $\text{—COOH} > \text{—C}_6\text{H}_4 > \text{—CH}_3 > \text{—H}$. Nell'enantiomero a sinistra, leggendo i gruppi legati allo stereocentro in ordine di priorità si procede in senso orario. Pertanto, questo enantiomero è l'(R)-ibuprofene e la sua immagine speculare è l'(S)-ibuprofene:

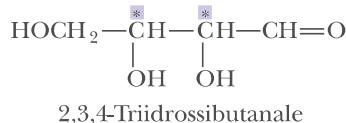


6.4 Cos'è la regola 2ⁿ?

Esaminiamo, ora, molecole con due stereocentri. Generalizzando, per una molecola con n stereocentri, il numero massimo di stereoisomeri possibili è 2^n . Abbiamo già verificato che per una molecola con un solo stereocentro, il numero di stereoisomeri possibili è $2^1 = 2$ (una coppia di enantiomeri). Per una molecola con due stereocentri, sono possibili $2^2 = 4$ stereoisomeri. Per una molecola con tre stereocentri, sono possibili $2^3 = 8$ stereoisomeri e così via.

A. Enantiomeri e diastereoisomeri

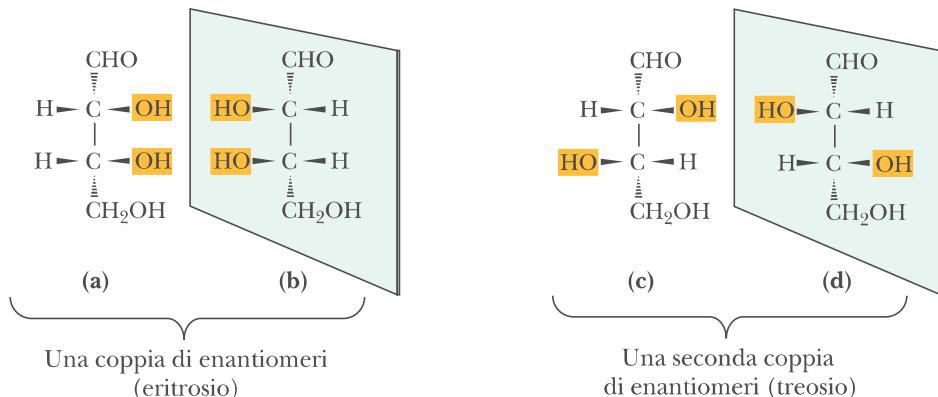
Iniziamo il nostro studio di molecole con due stereocentri esaminando il 2,3,4-triidrossibutanale. I suoi due stereocentri sono evidenziati con un asterisco:



Il numero massimo di possibili stereoisomeri per questa molecola è $2^2 = 4$, ciascuno dei quali è mostrato nella Figura 6.4.

Gli stereoisomeri (a) e (b) sono immagini speculari non sovrapponibili e, pertanto, costituiscono una coppia di enantiomeri. Anche gli stereoisomeri (c) e (d) sono immagini speculari non sovrapponibili e sono una seconda coppia di enantiomeri. Si possono descrivere i quattro stereoisomeri del 2,3,4-triidrossibutanale affermando che essi consistono di due coppie di enantiomeri. Agli enantiomeri (a) e (b) viene assegnato il nome di **eritrosio**,

FIGURA 6.4 I quattro stereoisomeri del 2,3,4-triidrossibutanale, un composto con 2 stereocentri. Le configurazioni di (a) e (b) sono (2R,3R) e (2S,3S), rispettivamente. Le configurazioni di (c) e (d) sono (2R,3S) e (2S,3R), rispettivamente.



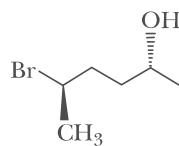
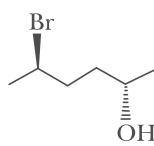
COME FARE 6.3

Come stabilire se due composti sono la stessa molecola, enantiomeri o diastereoisomeri senza bisogno di manipolare la molecola nello spazio

Se trovi delle difficoltà nel visualizzare la rotazione nello spazio delle formule prospettiche, la tecnica seguente ti può essere di aiuto.

STADIO 1: Verifica che i composti siano stereoisomeri.

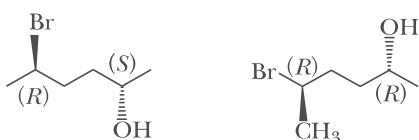
Assicurati che i due composti in questione abbiano la stessa formula molecolare e la stessa connettività degli atomi.



Formula molecolare per entrambi: $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{BrO}$
Entrambi hanno una catena di 6 carboni con Br alla posizione 5 e OH alla posizione 2

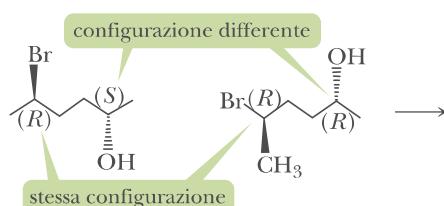
STADIO 2: Assegna la configurazione R/S a tutti gli stereocentri di ciascun composto.

Segui le istruzioni riportate nella sezione Come fare 6.2.



STADIO 3: Confronta la configurazione degli stereocentri corrispondenti.

Se le configurazioni coincidono tutte, i composti sono identici. Se le configurazioni sono opposte per tutti gli stereocentri corrispondenti, i composti sono enantiomeri. Ogni altra possibilità indica che i composti sono diastereoisomeri.



Possibile scenario	Relazione
tutte le configurazioni sono uguali	composti identici
tutte le configurazioni sono opposte	enantiomeri
ogni altra combinazione	diastereoisomeri



Introduzione alla Chimica Organica

di Brown-Poon

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**.