

Comprende

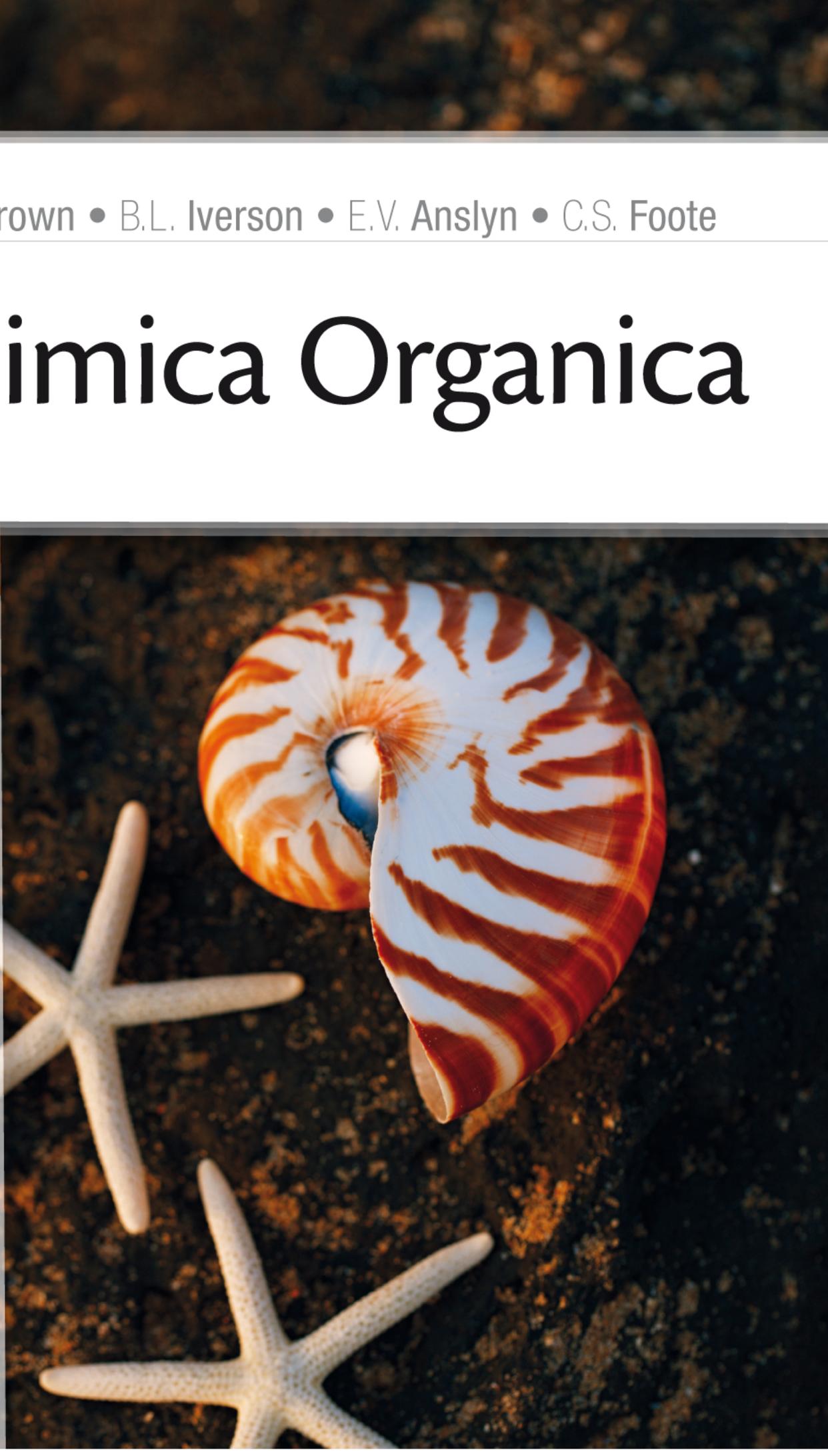


versione Ebook
e Software di simulazione

W.H. Brown • B.L. Iverson • E.V. Anslyn • C.S. Foote

Chimica Organica

VII Edizione



Accedi all'ebook e ai contenuti digitali

Espandi le tue risorse

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



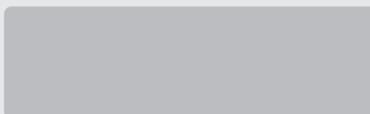
COLLEGATI AL SITO
EDISES.IT

ACCEDI AL
MATERIALE DIDATTICO

SEGUI LE
ISTRUZIONI

Utilizza il codice personale contenuto nel riquadro per registrarti al sito **edises.it** e 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.

- **Software di simulazione**: un vastissimo database di quesiti a risposta multipla per effettuare esercitazioni sull'**intero programma** o su **argomenti specifici**.

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

Chimica organica

Settima edizione

William H. Brown

Beloit College, Emeritus

Brent L. Iverson

University of Texas, Austin

Eric V. Anslyn

University of Texas, Austin

Christopher S. Foote

University of California, Los Angeles

Le soluzioni ai problemi dei capitoli sono un contributo di

Sheila A. Iverson

Il Capitolo 27 è un contributo originale di

Bruce M. Novak

University of Texas at Dallas



Titolo originale:

W.H. Brown, B.L. Iverson, E.V. Anslyn, C.S. Foote

Organic Chemistry, Ninth Edition

Copyright © 2018, 2014 Cengage Learning

Edizione italiana:

Chimica organica – Settima edizione

Copyright © 2023, EdiSES Edizioni S.r.l. – Napoli

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

Impaginazione:

ProMedia Studio di Antonella Leano – Napoli

Fotoincisione e stampa:

Petruzzi S.r.l.

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

per conto della

EdiSES Università S.r.l. – Piazza Dante, 89 – Napoli

www.edises.it

assistenza.edises.it

ISBN 978 88 3623 1355

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*.

Hanno collaborato all'edizione italiana

Andrea Basso

Università degli Studi di Genova

Lucia Battistini

Università degli Studi di Parma

Maurizio Benaglia

Università degli Studi di Milano

Agostino Casapullo

Università degli Studi di Salerno

Vincenzo Cunsolo

Università degli Studi di Catania

Claudio Curti

Università degli Studi di Parma

Giuseppe Faita

Università degli Studi di Pavia

Cosimo Gianluca Fortuna

Università degli Studi di Catania

Mariafrancesca Fochi

Università degli Studi di Bologna

Susanna Guernelli

Università degli Studi di Bologna

Francesco Giancalone

Università degli Studi di Palermo

Daniela Lanari

Università degli Studi di Perugia

Andrea Lapi

Università degli Studi di Roma "La Sapienza"

Marco Lucarini

Università degli Studi di Bologna

Vera Muccilli

Università degli Studi di Catania

Antonio Palumbo Piccionello

Università degli Studi di Palermo

Luigi Panza

Università degli Studi del Piemonte Orientale

Mauro Pineschi

Università degli Studi di Pisa

Federico Rastrelli

Università degli Studi di Padova

Roberto Romeo

Università degli Studi di Messina

Silvia Tagliapietra

Università degli Studi di Torino

Paolo Tecilla

Università degli Studi di Trieste

Daniela Tofani

Università degli Studi di Roma 3

Revisione a cura di:

Giancarlo Cravotto

Università degli Studi di Torino

Hanno collaborato alla precedente edizione: Guido Angelini, Silvestre Buscemi, Martina Cacciarini, Laura Cipolla, Antonella Fontana, Carla Gasbarri, Claudio Grandi, Andrea Pappalardo Giovanni Piersanti, Giuliana Righi, Alessandro Sacchetti, Graziella Tocco, Lucio Toma

Dedica

Questa edizione è dedicata alla memoria del nostro caro amico e collega, Christopher Foote. I suoi suggerimenti, il supporto e l'impegno che ha profuso in questo progetto sono stati preziosi e insostituibili. La sua passione per l'insegnamento vive ora in tutti coloro che hanno avuto la fortuna di conoscerlo.

Notizie sugli Autori

William H. Brown ha insegnato chimica al Beloit College, dove è stato per due volte insignito del titolo di Docente dell'anno. È stato responsabile degli insegnamenti di chimica organica, chimica organica avanzata e argomenti specifici di farmacologia e sintesi di farmaci. Ha ricevuto il Ph.D. presso la Columbia University sotto la direzione di Gilbert Stork e ha svolto la sua attività di post-dottorato presso il California Institute of Technology e presso l'Università dell'Arizona.

Brent L. Iverson è un Illustre Professore e preside della scuola per studi universitari presso l'Università del Texas, Austin. Le sue ricerche riguardano il campo di studi all'interfaccia tra la chimica organica e la biologia molecolare. Il suo gruppo di ricerca ha sviluppato diverse tecnologie brevettate, incluso un efficace trattamento per l'antrace in fase avanzata approvato dalla FDA.

Eric V. Anslyn ha conseguito il Ph.D. presso il California Institute of Technology. È un Illustre Professore presso l'Università del Texas, ad Austin. Le sue ricerche si focalizzano sulla chimica fisica e bio-organica dei recettori naturali e sintetici e sulla catalisi.

Christopher S. Foote ha conseguito il Ph.D. presso la Harvard University. È stato insignito dei titoli di Sloan Fellow, Guggenheim Fellow, ACS Baekland Award, ACS Cope Scholar, medaglia Tolman alla Southern California Section ACS, Presidente della American Society for Photobiology e Senior Editor della rivista "*Accounts of Chemical Research*". È stato Professore di chimica presso la UCLA.

Sheila A. Iverson ha conseguito la laurea in chimica e matematica all'Università dell'Oregon e un Ph.D in chimica presso la California Institute of technology. I suoi primi lavori hanno aiutato a porre le fondamenta a una rivoluzione nell'ingegneria delle proteine, in particolare per gli antibiotici terapeutici. Sheila è passata a occuparsi di brevetti dopo essersi trasferita a Austin, scrivendo principalmente brevetti in area biotecnologica. Sheila e Brent hanno quattro figlie e una nipote.

Sommario

Prefazione / xxvii

1. Legame covalente e geometria molecolare / 1
2. Alcani e cicloalcani / 73
3. Stereoisomeria e chiralità / 130
4. Acidi e basi / 174
5. Alcheni: legami, nomenclatura e proprietà / 213
6. Reazioni degli alcheni / 237
7. Alchini / 298
8. Alogenoalcani, alogenazione e reazioni radicaliche / 338
9. Sostituzione nucleofila e β -eliminazione / 378
10. Alcoli / 443
11. Eteri, epossidi e solfuri / 498
12. Introduzione ai composti organometallici / 544
13. Aldeidi e chetoni / 569
14. Acidi carbossilici / 645
15. Derivati funzionali degli acidi carbossilici / 683
16. Anioni enolato ed enammine / 752
17. Dieni, sistemi coniugati e reazioni pericicliche / 827
18. Il benzene e il concetto di aromaticità / 874
19. Reazioni del benzene e dei suoi derivati / 933
20. Ammine / 978
21. Composti eterociclici / 1037 (a cura di Silvia Tagliapietra e Giancarlo Cravotto)
22. Formazione catalitica dei legami carbonio-carbonio / 1079
23. Carboidrati / 1122
24. Lipidi / 1159
25. Amminoacidi e proteine / 1188

26. Acidi nucleici / 1227
27. Chimica dei polimeri organici / 1252

Estensioni online



28. Spettroscopia infrarossa (*estensioni online*)
29. Spettroscopia di risonanza magnetica nucleare (*estensioni online*)
30. Spettrometria di massa (*estensioni online*)

Appendici

1. Termodinamica e costanti di equilibrio / A-1
2. Principali classi di acidi organici / A-2
3. Entalpie di dissociazione di legame / A-3
4. Chemical Shifts caratteristici in $^1\text{H-NMR}$ / A-4
5. Chemical Shifts caratteristici in $^{13}\text{C-NMR}$ / A-5
6. Valori caratteristici delle frequenze di assorbimento nell'infrarosso / A-6
7. Mappe di potenziale elettrostatico / A-7
8. Sommario dei termini stereochimici / A-8
9. Prontuario delle regole di nomenclatura / A-11
10. Mappa delle reazioni in chimica organica / A-19

Estensioni online



Glossario / G-1 (*estensioni online*)

Indice analitico / I-1

Indice

Prefazione xxix

1 Legame covalente e geometria molecolare 1

- 1.1 Struttura elettronica degli atomi 2
- 1.2 Modello di legame di Lewis 7
 - CARRIERE IN CHIMICA Dahlia Haynes, Gestore del portfolio di innovazione e leader tecnico RDE, SC Johnson 12*
 - COME SI FA: Ricavare rapidamente la carica formale 16*
 - COME SI FA: Disegnare le strutture di Lewis dalle formule di struttura condensate 18*
- 1.3 Gruppi funzionali 20
- 1.4 Angoli di legame e geometria molecolare 27
 - ESERCITAZIONE: LEGGI IL BRANO E RISPONDI ALLE DOMANDE Fullereni 30*
- 1.5 Molecole polari e apolari 30
- 1.6 Meccanica quantistica o ondulatoria 32
- 1.7 Approccio combinato delle teorie dell'orbitale molecolare e del legame di valenza per il legame covalente 36
 - CONNESSIONI CON LA CHIMICA BIOLOGICA Esteri fosforici 44*
 - COME SI FA: Riconoscere l'ibridazione e la geometria atomica 49*

- 1.8** Risonanza 50
COME SI FA: Disegnare le frecce curve e gli spostamenti di elettroni per ottenere le strutture limite 51
- 1.9** Orbitali molecolari nei sistemi delocalizzati 56
ESERCITAZIONE: LEGGI IL BRANO E RISPONDI ALLE DOMANDE VSEPR e risonanza 60
- 1.10** Lunghezza e forza di legame in alcani, alcheni e alchini 62
PROBLEMI 63

2 Alcani e cicloalcani 73

- 2.1** Struttura degli alcani 74
- 2.2** Isomeria costituzionale (o di struttura) negli alcani 76
CARRIERE IN CHIMICA Amy Rhoden Smith, Capo del programma di sviluppo, Precision BioSciences 77
- 2.3** Nomenclatura degli alcani e sistema IUPAC 78
- 2.4** Cicloalcani 84
- 2.5** Conformazioni di alcani e cicloalcani 88
COME SI FA: Disegnare le conformazioni a sedia ribaltate del cicloesano 99
- 2.6** Isomeria *cis,trans* nei cicloalcani e nei bicicloalcani 102
COME SI FA: Convertire cicloesani planari in cicloesani a sedia 104
ESERCITAZIONE: LEGGI IL BRANO E RISPONDI ALLE DOMANDE La tetrotossina 110
- 2.7** Proprietà fisiche di alcani e cicloalcani 111
- 2.8** Reazioni degli alcani 115
- 2.9** Fonti e impieghi degli alcani 117
CONNESSIONI CHIMICHE Numero di ottano: cosa significa questo parametro al distributore di benzina? 119
PROBLEMI 120

3 Stereoisomeria e chiralità 130

- 3.1** Chiralità delle molecole 131
- 3.2** Stereoisomeria 132
COME SI FA: Disegnare molecole chirali 134
CARRIERE IN CHIMICA Tricia Johnson, Chimica, U.S. Food and Drug Administration 137
- 3.3** Nomenclatura dei centri chirali: il sistema *R,S* 138
CARRIERE IN CHIMICA Eric Breitung, Ricercatore, New York Metropolitan Museum of Art 140
COME SI FA: Assegnare la configurazione R o S a un centro chirale 141
- 3.4** Molecole acicliche con due o più stereocentri 142
- 3.5** Molecole cicliche con due o più centri chirali 149
COME SI FA: Disegnare e riconoscere rapidamente enantiomeri e diastereomeri 149
- 3.6** Una panoramica sulla terminologia 153
- 3.7** Attività ottica: come rilevare la chiralità in laboratorio 155
- 3.8** La chiralità nel mondo biologico 159
CONNESSIONI CON LA CHIMICA BIOLOGICA Farmaci chirali 161
ESERCITAZIONE: LEGGI IL BRANO E RISPONDI ALLE DOMANDE Stereochimica degli amminoacidi 161
- 3.9** Separazione degli enantiomeri: risoluzione di miscele racemiche 163
PROBLEMI 166

4 Acidi e basi 174

- 4.1** Acidi e basi secondo Arrhenius 175
- 4.2** Acidi e basi secondo Brønsted-Lowry 175
Carriere in chimica Baskar Nammalwar, Scienziato, Forge Therapeutics & Blacksmith Medicines 175
- 4.3** Costanti di dissociazione acida, pK_a e forza relativa di acidi e basi 184
- 4.4** Posizione dell'equilibrio nelle reazioni acido-base 186
COME SI FA: Calcolare la costante di equilibrio per le reazioni acido-base 188
CONNESSIONI CON LA CHIMICA BIOLOGICA La ionizzazione dei gruppi funzionali a pH fisiologico 189
- 4.5** Termochimica e meccanismi delle reazioni acido-base 191
- 4.6** Struttura molecolare e acidità 196
ESERCITAZIONE: LEGGI IL BRANO E RISPONDI ALLE DOMANDE Equilibri acido-base 201
PROBLEMI 204
- 4.7** Acidi e basi secondo Lewis 201

5 Alcheni: legami, nomenclatura e proprietà 213

- 5.1** Struttura degli alcheni 215
COME SI FA: Calcolare l'indice di insaturazione 215
- 5.2** Nomenclatura degli alcheni 218
CARRIERE IN CHIMICA Ingrid Montes, Professore di chimica organica, Università di Puerto Rico 219
- 5.3** Proprietà fisiche degli alcheni 226
CONNESSIONI CHIMICHE Il caso dei ceppi dell'Iowa e di New York della piralide del mais europeo 226
- 5.4** Alcheni di origine naturale: gli idrocarburi terpenici 227
*CONNESSIONI CON LA CHIMICA BIOLOGICA L'importanza dei doppi legami *cis* nei grassi e negli oli 229*
PROBLEMI 230

6 Reazioni degli alcheni 237

- 6.1** Reazioni degli alcheni: una panoramica 238
- 6.2** Reazioni organiche con formazione di intermedi reattivi 239
CARRIERE IN CHIMICA Ryann Kress, Infermiera, Carilion Roanoke Memorial Hospital 242
- 6.3** Terminologia 242
- 6.4** Addizione elettrofila 245
- 6.5** Idroborazione-ossidazione 267
- 6.6** Reazioni di ossidazione 271
COME SI FA: Scrivere una semireazione bilanciata 274
- 6.7** Reazioni di riduzione 277
*CONNESSIONI CON LA CHIMICA BIOLOGICA Acidi grassi *trans*: cosa sono e come evitarli 280*
- 6.8** Reagenti e prodotti con centri chirali 281
PROBLEMI 286

7 Alchini 298

- 7.1 Struttura degli alchini 299
- 7.2 Nomenclatura degli alchini 300
- 7.3 Proprietà fisiche degli alchini 302
- 7.4 Acidità degli alchini 302
 - CARRIERE IN CHIMICA *Ivy Tran, Rappresentante tecnico delle vendite, Arclin* 302
- 7.5 Preparazione degli alchini 303
- 7.6 Meccanismi di reazione 307
- 7.7 Addizione elettrofila agli alchini 314
- 7.8 Idratazione degli alchini ad aldeidi e chetoni 317
- 7.9 Riduzione degli alchini 323
- 7.10 Sintesi organica 326
 - PROBLEMI 330

8 Alogenoalcani, alogenazione e reazioni radicaliche 338

- 8.1 Struttura 339
- 8.2 Nomenclatura 339
- 8.3 Proprietà fisiche degli alogenoalcani 341
- 8.4 Preparazione degli alogenoalcani per alogenazione degli alcani 345
 - CARRIERE IN CHIMICA *Jonathan C. Trent, Direttore associato per la ricerca clinica e direttore del gruppo sarcoma dell'osso e del tessuto soffice* 345
- 8.5 Meccanismo di alogenazione degli alcani 350
 - CONNESSIONI CHIMICHE *I freon* 353
- 8.6 Alogenazione allilica 358
- 8.7 Autossidazione radicalica 363
 - ESERCITAZIONE: LEGGI IL BRANO E RISPONDI ALLE DOMANDE *Gli antiossidanti* 365
- 8.8 Addizione di HBr agli alcheni per via radicalica 367
 - PROBLEMI 371

9 Sostituzione nucleofila e β -eliminazione 378

- 9.1 Sostituzione nucleofila negli alogenuri alchilici 379
 - CARRIERE IN CHIMICA *Halimatu S. Mohammed, Specialista nei trasferimenti tecnici, WuXi Advanced Therapies* 380
- 9.2 Meccanismi della sostituzione nucleofila alifatica 381
- 9.3 Evidenze sperimentali per i meccanismi S_N1 e S_N2 386
- 9.4 Analisi di varie reazioni di sostituzione nucleofila 403
- 9.5 β -eliminazione 406
- 9.6 Meccanismi di β -eliminazione 409
- 9.7 Evidenze sperimentali per i meccanismi $E1$ ed $E2$ 412
- 9.8 Competizione tra sostituzione ed eliminazione 419
- 9.9 Analisi della competizione tra sostituzione ed eliminazione 424
 - ESERCITAZIONE: LEGGI IL BRANO E RISPONDI ALLE DOMANDE *Solventi e solvatazione* 426

- 9.10** Partecipazione del gruppo vicinale 427
CONNESSIONI CON LA CHIMICA BIOLOGICA I gas mostarda nel trattamento del cancro 430
PROBLEMI 432

10 Alcoli 443

- 10.1** Struttura e nomenclatura degli alcoli 444
CARRIERE NELLA CHIMICA Dana L. Broughton, *Avvocato dei brevetti, GlaxoSmithKline* 445
- 10.2** Proprietà fisiche degli alcoli 447
CONNESSIONI CON LA CHIMICA BIOLOGICA L'importanza dei legami idrogeno nelle interazioni farmaco-recettore 449
- 10.3** Acidità e basicità degli alcoli 451
- 10.4** Reazione degli alcoli con metalli attivi 453
- 10.5** Conversione degli alcoli in alogenuri alchilici e solfonati 454
- 10.6** Disidratazione acido-catalizzata degli alcoli 462
ESERCITAZIONE: LEGGI IL BRANO E RISPONDI ALLE DOMANDE Trasposizione pinacolica 471
- 10.7** Trasposizione pinacolica 468
- 10.8** Ossidazione degli alcoli 472
CONNESSIONI CHIMICHE Determinazione del tasso alcolico nel sangue 476
CONNESSIONI CON LA CHIMICA BIOLOGICA Ossidazione degli alcoli con NAD⁺ 480
ESERCITAZIONE: LEGGI IL BRANO E RISPONDI ALLE DOMANDE Ossidazioni degli alcoli 482
- 10.9** Tioli 483
PROBLEMI 488

11 Eteri, epossidi e solfuri 498

- 11.1** Struttura degli eteri 499
- 11.2** Nomenclatura degli eteri 499
- 11.3** Proprietà fisiche degli eteri 501
CARRIERE IN CHIMICA Miriam Quintal, *Amministratore delegato, Lewis-Burke Associates LLC* 502
- 11.4** Preparazione degli eteri 503
- 11.5** Reazioni degli eteri 508
- 11.6** Silil eteri come gruppi protettori 511
- 11.7** Epossidi: struttura e nomenclatura 514
- 11.8** Sintesi degli epossidi 515
- 11.9** Reazioni degli epossidi 521
ESERCITAZIONE: LEGGI IL BRANO E RISPONDI ALLE DOMANDE Benzo[a]pirene 525
- 11.10** Ossido di etilene ed epicloridrina: mattoni per la sintesi organica 527
- 11.11** Eteri corona 529
- 11.12** Solfuri 530
PROBLEMI 533

12 Introduzione ai composti organometallici 544

- 12.1** Composti organometallici del magnesio e del litio 545
CARRIERE IN CHIMICA Kevin Meraz, Scienziato, PDD Inc. 548
- 12.2** Litio diorganocuprati (reattivi di Gilman) 551
- 12.3** Carbeni e carbenoidi 555
ESERCITAZIONE: LEGGI IL BRANO E RISPONDI ALLE DOMANDE Composti di coordinazione inorganici 560
PROBLEMI 561

13 Aldeidi e chetoni 569

- 13.1** Struttura e legami 570
CARRIERE IN CHIMICA Weijun Niu, Ricercatore associato, Corning 570
- 13.2** Nomenclatura 570
- 13.3** Proprietà fisiche di aldeidi e chetoni 575
- 13.4** Reazioni di aldeidi e chetoni 576
- 13.5** Addizione di nucleofili al carbonio 578
- 13.6** Reazione di Wittig 585
- 13.7** Addizione di nucleofili all'ossigeno 590
- 13.8** Addizione di nucleofili all'azoto 600
ESERCITAZIONE: LEGGI IL BRANO E RISPONDI ALLE DOMANDE La piridossina (vitamina B₆), un trasportatore di gruppi amminici 604
- 13.9** Tautomeria cheto-enolica 606
- 13.10** Ossidazione 611
- 13.11** Riduzione 614
CONNESSIONI CON LA CHIMICA BIOLOGICA NADH, l'equivalente biologico di un idruro riducente 619
COME SI FA: Analisi retrosintetica di un'ammina ottenuta per amminazione riduttiva 620
- 13.12** Reazioni al carbonio α 624
PROBLEMI 627

14 Acidi carbossilici 645

- 14.1** Struttura degli acidi carbossilici 646
- 14.2** Nomenclatura degli acidi carbossilici 646
CARRIERE IN CHIMICA James Mack, Professore di chimica, Università del Cincinnati 647
- 14.3** Proprietà fisiche 650
CONNESSIONI CHIMICHE Dalla corteccia del salice all'aspirina e oltre 651
- 14.4** Acidità 653
- 14.5** Preparazione degli acidi carbossilici 658
- 14.6** Riduzione 658
CONNESSIONI CHIMICHE Sintesi industriale dell'acido acetico: catalisi con metalli di transizione 659
- 14.7** Esterificazione 661
CONNESSIONI CHIMICHE Esteri come agenti aromatizzanti 663
- 14.8** Conversione in cloruri acilici 664
ESERCITAZIONE: LEGGI IL BRANO E RISPONDI ALLE DOMANDE Permetrina e bifentrina 666

- 14.9** Decarbossilazione 667
CONNESSIONI CON LA CHIMICA BIOLOGICA Corpi chetonici e diabete mellito 669
PROBLEMI 671

15 Derivati funzionali degli acidi carbossilici 683

- 15.1** Struttura e nomenclatura 684
CONNESSIONI CHIMICHE Dalla cocaina alla procaina e oltre 687
CONNESSIONI CHIMICHE Dal trifoglio ammuffito a un anticoagulante 688
- 15.2** Acidità di ammidi, immidi e solfonamidi 690
CONNESSIONI CON LA CHIMICA BIOLOGICA La particolare struttura dei legami ammidici 692
- 15.3** Reazioni caratteristiche 693
- 15.4** Meccanismi di reazione dei derivati degli acidi carbossilici 697
CARRIERE IN CHIMICA **Shelbie Shelder**, Medico di base, Seattle Indian Health Board e ospedale Swedish First Hill 697
- 15.5** Reazione con l'acqua: idrolisi 701
CONNESSIONI CHIMICHE Meccanismi alternativi per l'idrolisi degli esteri: S_N2 e S_N1 709
- 15.6** Reazione con gli alcoli 715
- 15.7** Reazioni con ammoniaca e ammine 719
- 15.8** Reazione dei cloruri acilici con i sali degli acidi carbossilici 722
- 15.9** Interconversione dei derivati funzionali 722
ESERCITAZIONE: LEGGI IL BRANO E RISPONDI ALLE DOMANDE Antibiotici β -lattamici 723
- 15.10** Reazioni con i composti organometallici 725
- 15.11** Riduzione 729
PROBLEMI 735

16 Anioni enolato ed enammine 752

- 16.1** Formazione e reazioni degli anioni enolato: una panoramica 753
- 16.2** Reazione aldolica 755
CARRIERE IN CHIMICA **Rami Abu-Aita**, Capo della sezione fisica medica, organizzazione sanitaria SSM Health della regione centromeridionale del Wisconsin 755
- 16.3** Condensazioni di Claisen e di Dieckmann 764
- 16.4** Condensazione di Claisen e condensazione aldolica nel mondo biologico 771
CONNESSIONI CHIMICHE Farmaci che abbassano i livelli plasmatici di colesterolo 772
- 16.5** Enammine 774
- 16.6** Sintesi con l'estere acetoacetico (sintesi acetacetica) 779
- 16.7** Sintesi con l'estere malonico (sintesi malonica) 784
- 16.8** Addizione coniugata a composti carbonilici α,β -insaturi 788
- 16.9** Reazioni incrociate degli enolati con l'impiego di LDA 798
ESERCITAZIONE: LEGGI IL BRANO E RISPONDI ALLE DOMANDE Ibuprofene: evoluzione di una sintesi industriale 803
PROBLEMI 805

17 Dieni, sistemi coniugati e reazioni pericicliche 827

- 17.1** Stabilità dei dieni coniugati 828
CARRIERE IN CHIMICA Paul Cunningham, Veterinario, pronto soccorso veterinario per piccoli animali 829
- 17.2** Addizione elettrofila ai dieni coniugati 832
- 17.3** Spettroscopia UV-visibile 839
CONNESSIONI CHIMICHE Curry e cancro 845
- 17.4** Un modello per le reazioni pericicliche 845
- 17.5** La reazione di Diels-Alder 848
- 17.6** Trasposizioni sigmatropiche 858
PROBLEMI 864

18 Il benzene e il concetto di aromaticità 874

- 18.1** Struttura del benzene 875
CARRIERE IN CHIMICA Chinyeze Nwankwoala, Chimico senior, Ascend Performance Materials 875
- 18.2** Il concetto di aromaticità 880
COME SI FA: Riconoscere i composti aromatici: criteri e precisazioni 892
- 18.3** Nomenclatura 892
- 18.4** Fenoli 896
ESERCITAZIONE: LEGGI IL BRANO E RISPONDI ALLE DOMANDE Capsaicina, "a qualcuno piace caldo" 902
- 18.5** Reazioni in posizione benzilica 907
PROBLEMI 912

19 Reazioni del benzene e dei suoi derivati 933

- 19.1** Sostituzione elettrofila aromatica 934
CARRIERE IN CHIMICA Goupu Touthang, Ricercatore chimico, MECS Sulfuric Acid and Environmental Technologies 934
- 19.2** Disostituzione e polisostituzione 947
- 19.3** Sostituzione nucleofila aromatica 956
PROBLEMI 961

20 Ammine 978

- 20.1** Struttura e classificazione 979
- 20.2** Nomenclatura delle ammine 980
CARRIERE IN CHIMICA Brent Dial, Scienziato ricercatore in chimica organica, Oak Ridge National Laboratory 981
- 20.3** Chiralità delle ammine e degli ioni ammonio quaternari 984
- 20.4** Proprietà fisiche 985
CONNESSIONI CHIMICHE Le rane delle frecce avvelenate del Sud America 986
- 20.5** Basicità 987
ESERCITAZIONE: LEGGI IL BRANO E RISPONDI ALLE DOMANDE La planarità dei gruppi $-\text{NH}_2$ sugli anelli eterociclici 992

- 20.6 Reazioni con gli acidi 996
- 20.7 Preparazione 1000
- 20.8 Reazione con l'acido nitroso 1003
- 20.9 Eliminazione di Hofmann 1014
- 20.10 Eliminazione di Cope 1017

PROBLEMI 1019

21 Composti eterociclici 1037

- 21.1 Nomenclatura 1038
- 21.2 Composti eterociclici ricchi di elettroni 1039
- 21.3 Composti eterociclici poveri di elettroni 1052
- 21.4 Basicità dei composti eterociclici azotati 1067

CONNESSIONI CHIMICHE I principali composti eterociclici 1070

PROBLEMI 1073

22 Formazione catalitica dei legami carbonio-carbonio 1079

- 22.1 Reazioni di formazione di legami carbonio-carbonio illustrate nei capitoli precedenti 1080
 - CARRIERE IN CHIMICA **Arnie R. de Leon**, *Capo sviluppo di processi, Nitto Denko Avecia Inc.* 1080
- 22.2 Composti organometallici e catalisi 1081
- 22.3 La reazione di Heck 1082
- 22.4 Alchilazione allilica catalitica 1089
- 22.5 Reazioni di accoppiamento catalizzate dal palladio 1093
- 22.6 Metatesi di alcheni 1100
- 22.7 Click chemistry 1103

PROBLEMI 1105

23 Carboidrati 1122

- 23.1 Monosaccaridi 1123
 - CARRIERE IN CHIMICA **Luis Ernesto Miramontes Cárdenas**, *Chimico* 1128
- 23.2 Struttura ciclica dei monosaccaridi 1129
 - CONNESSIONI CHIMICHE *L'acido L-ascorbico (vitamina C)* 1132
- 23.3 Reazioni dei monosaccaridi 1134
 - CONNESSIONI CHIMICHE *Dosaggio del glucosio* 1141
 - ESERCITAZIONE: LEGGI IL BRANO E RISPONDI ALLE DOMANDE *Fucosio* 1142
- 23.4 Disaccaridi e oligosaccaridi 1143
 - CONNESSIONI CHIMICHE *Determinanti dei gruppi sanguigni A, B, AB e O* 1146
- 23.5 Polisaccaridi 1147
 - CONNESSIONI CHIMICHE *Sciroppo di mais ad alto contenuto di fruttosio* 1149
- 23.6 Glucosamminoglicani 1150

PROBLEMI 1151

24 Lipidi 1159

- 24.1** Trigliceridi 1160
- 24.2** Saponi e detergenti 1163
CONNESSIONI CON LA CHIMICA BIOLOGICA FAD/FADH₂: agenti per il trasferimento elettronico nelle ossidazioni-riduzioni biologiche: ossidazione degli acidi grassi 1166
- 24.3** Prostaglandine 1167
- 24.4** Steroidi 1170
- 24.5** Fosfolipidi 1175
CONNESSIONI CHIMICHE Le fosfolipasi nel veleno dei serpenti 1177
- 24.6** Vitamine liposolubili 1179
ESERCITAZIONE: LEGGI IL BRANO E RISPONDI ALLE DOMANDE Vitamina K, coagulazione del sangue e basicità 1181
PROBLEMI 1183

25 Amminoacidi e proteine 1188

- 25.1** Amminoacidi 1189
- 25.2** Proprietà acido-base degli amminoacidi 1192
- 25.3** Polipeptidi e proteine 1198
- 25.4** Struttura primaria di polipeptidi e proteine 1199
- 25.5** Sintesi dei polipeptidi 1207
- 25.6** Struttura tridimensionale di polipeptidi e proteine 1212
CONNESSIONI CHIMICHE La seta dei ragni 1218
PROBLEMI 1220

26 Acidi nucleici 1227

- 26.1** Nucleosidi e nucleotidi 1228
- 26.2** Struttura del DNA 1231
CONNESSIONI CHIMICHE La ricerca di farmaci antivirali 1234
CARRIERE IN CHIMICA Rosalind Franklin 1235
- 26.3** Acidi ribonucleici 1237
CONNESSIONI CHIMICHE La fontana della giovinezza 1238
- 26.4** Il codice genetico 1240
- 26.5** Determinazione della sequenza degli acidi nucleici 1243
CONNESSIONI CHIMICHE L'impronta genetica 1247
PROBLEMI 1249

27 Chimica dei polimeri organici 1252

- 27.1** Architettura dei polimeri 1253
- 27.2** Rappresentazione e nomenclatura dei polimeri 1254
CARRIERE IN CHIMICA Percy Lavon Julian, Direttore, Julian Laboratories 1255
- 27.3** Pesi molecolari dei polimeri 1256
- 27.4** Morfologia dei polimeri: materiali cristallini e materiali amorfi 1256

27.5 Polimerizzazioni a stadi 1258*CONNESSIONI CHIMICHE Suture assorbibili 1265***27.6** Polimerizzazioni a catena 1266*CONNESSIONI CHIMICHE Polimeri organici che conducono l'elettricità 1270**ESERCITAZIONE: LEGGI IL BRANO E RISPONDI ALLE DOMANDE La chimica della super-colla 1278**CONNESSIONI CHIMICHE Il riciclo delle materie plastiche 1283***PROBLEMI 1285***Estensioni
online***28.** Spettroscopia infrarossa (*estensioni online*)**29.** Spettroscopia di risonanza magnetica nucleare (*estensioni online*)**30.** Spettrometria di massa (*estensioni online*)**Appendici:**

1. Termodinamica e costanti di equilibrio A-1
2. Principali classi di acidi organici A-2
3. Entalpie di dissociazione di legame A-3
4. Chemical Shifts caratteristici in $^1\text{H-NMR}$ A-4
5. Chemical Shifts caratteristici in $^{13}\text{C-NMR}$ A-5
6. Valori caratteristici delle frequenze di assorbimento nell'infrarosso A-6
7. Mappe di potenziale elettrostatico A-7
8. Sommario dei termini stereochimici A-8
9. Prontuario delle regole di nomenclatura A-11
10. Mappa delle reazioni in chimica organica A-19

*Estensioni
online***Glossario G-1** (*estensioni online*)**Indice analitico I-1**

Elenco dei meccanismi

Capitolo 6 Reazioni degli alcheni

- 6.1 Addizione elettrofila di HBr al 2-butene (Paragrafo 6.4A)
- 6.2 Idratazione del propene catalizzata da acidi (Paragrafo 6.4B)
- 6.3 Trasposizione carbocationica nell'addizione di HCl a un alchene (Paragrafo 6.4C)
- 6.4 Addizione di bromo con stereoselettività *anti* (Paragrafo 6.4D)
- 6.5 Formazione di aloidrini con stereoselettività *anti* (Paragrafo 6.4E)
- 6.6 Ossimercuriazione-riduzione di un alchene (Paragrafo 6.4F)
- 6.7 Idroborazione (Paragrafo 6.5)
- 6.8 Ossidazione di un trialchilborano con perossido di idrogeno in ambiente basico (Paragrafo 6.5)
- 6.9 Formazione di un ozonide (Paragrafo 6.6B)

Capitolo 7 Alchini

- 7.1 Addizione di HBr a un alchino (Paragrafo 7.7B)
- 7.2 Idratazione di un alchino catalizzata da $\text{HgSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ (Paragrafo 7.8B)
- 7.3 Riduzione di un alchino con sodio in ammoniaca liquida (Paragrafo 7.9C)

Capitolo 8 Alogenocalcani, alogenazione e reazioni radicaliche

- 8.1 Clorurazione radicalica dell'etano (Paragrafo 8.5B)
- 8.2 Bromurazione alilica del propene mediante NBS (Paragrafo 8.6A)
- 8.3 Addizione anti-Markovnikov di HBr agli alcheni promossa da radicali (Paragrafo 8.8)

Capitolo 9 Sostituzione nucleofila e β -eliminazione

- 9.1 Reazione $\text{S}_{\text{N}}2$ (Paragrafo 9.2A)
- 9.2 Reazione $\text{S}_{\text{N}}1$ (Paragrafo 9.2B)
- 9.3 Trasposizione del 2-cloro-3-fenilbutano durante la solvolisi (Paragrafo 9.3F)
- 9.4 Reazione E1 del 2-bromo-2-metilpropano (Paragrafo 9.6A)
- 9.5 Reazione E2 del 2-bromobutano (Paragrafo 9.6B)
- 9.6 Reazione E2 del meso-1,2-dibromo-1,2-difeniletano (Paragrafo 9.7C)
- 9.7 Reazione E2 degli enantiomeri dell'1,2-dibromo-1,2-difeniletano (Paragrafo 9.7C)

- 9.8 Reazione E2 del *cis*-1-cloro-2-isopropilcicloesano (Paragrafo 9.7C)
9.9 Idrolisi di una mostarda solforata: partecipazione di un gruppo vicinale (Paragrafo 9.10)

Capitolo 10 Alcoli

- 10.1 Reazione S_N1 di un alcol terziario con HBr (Paragrafo 10.5A)
10.2 Reazione S_N2 di un alcol primario con HBr (Paragrafo 10.5A)
10.3 Processo di trasposizione nella reazione tra alcol neopentilico e HCl (Paragrafo 10.5A)
10.4 Reazione di un alcol primario con PBr₃ (Paragrafo 10.5B)
10.5 Disidratazione acido-catalizzata del 2-butanolo: una reazione E1 (Paragrafo 10.6)
10.6 Disidratazione acido-catalizzata di un alcol primario non ramificato (Paragrafo 10.6)
10.7 Trasposizione pinacolica del 2,3-dimetil-2,3-butandiolo (pinacolo) (Paragrafo 10.7)
10.8 Ossidazione di un alcol con acido cromico (Paragrafo 10.8A)
10.9 Ossidazione di Swern a partire dallo stadio che coinvolge lo ione clorosolfonio (Paragrafo 10.8C)
10.10 Ossidazione di Dess-Martin (Paragrafo 10.8D)
10.11 Ossidazione di un glicole con acido periodico (Paragrafo 10.8E)
10.12 Ossidazione di un alcol con NAD⁺ (Paragrafo 10.8E)

Capitolo 11 Eteri, epossidi e solfuri

- 11.1 Disidratazione intermolecolare catalizzata dagli acidi di un alcol primario (Paragrafo 11.4B)
11.2 Addizione acido-catalizzata di un alcol a un alchene (Paragrafo 11.4C)
11.3 Scissione acido-catalizzata di un dialchil etere (Paragrafo 11.5A)
11.4 Epossidazione di un alchene mediante RCO₃H (Paragrafo 11.8C)
11.5 Idrolisi acido-catalizzata di un epossido (Paragrafo 11.9A)
11.6 Apertura nucleofila di un anello epossidico (Paragrafo 11.9B)

Capitolo 12 Introduzione ai composti organometallici

- 12.1 Formazione del diclorocarbene e reazione con il cicloesene (Paragrafo 12.3B)
12.2 Reazione di Simmons-Smith con un alchene (Paragrafo 12.3C)

Capitolo 13 Aldeidi e chetoni

- 13.1 Reazione di un reattivo di Grignard con la formaldeide (Paragrafo 13.5A)
13.2 Reazione di un reattivo di organolitio con un chetone (Paragrafo 13.5B)
13.3 Reazione di un anione acetiluro con un chetone (Paragrafo 13.5C)
13.4 Formazione di una cianidrina (Paragrafo 13.5D)
13.5 Reazione di Wittig (Paragrafo 13.6)
13.6 Formazione di un emiacetale catalizzata da basi (Paragrafo 13.7B)
13.7 Formazione di un emiacetale catalizzata da acidi (Paragrafo 13.7B)
13.8 Formazione di un acetale catalizzata da acidi (Paragrafo 13.7B)
13.9 Formazione di un'immina da un'aldeide o da un chetone (Paragrafo 13.8A)
13.10 Equilibrio base-catalizzato tra la forma chetonica ed enolica (Paragrafo 13.9A)
13.11 Equilibrio acido-catalizzato tra la forma chetonica ed enolica (Paragrafo 13.9A)
13.12 Ossidazione di Pinnick (Paragrafo 13.10A)
13.13 Riduzione di un'aldeide o di un chetone con sodio boridruro (Paragrafo 13.11A)
13.14 Riduzione di Wolff-Kishner (Paragrafo 13.11E)
13.15 α -Alogenazione acido-catalizzata di un chetone (Paragrafo 13.12C)
13.16 α -Alogenazione di un chetone promossa da una base (Paragrafo 13.12C)

Capitolo 14 Acidi carbossilici

- 14.1 Formazione di un estere metilico utilizzando il diazometano (Paragrafo 14.7B)
- 14.2 Decarbossilazione di un acido *b*-chetocarbossilico (Paragrafo 14.9A)
- 14.3 Decarbossilazione di un acido *b*-dicarbossilico (Paragrafo 14.9B)

Capitolo 15 Derivati funzionali degli acidi carbossilici

- 15.1 Idrolisi di un cloruro acilico (Paragrafo 15.5A)
- 15.2 Idrolisi degli esteri catalizzata dagli acidi (Paragrafo 15.5C)
- 15.3 Idrolisi di un estere in una base acquosa (saponificazione) (Paragrafo 15.5C)
- 15.4 Idrolisi di un'ammide in un acido acquoso (Paragrafo 15.5D)
- 15.5 Idrolisi di un'ammide in una base acquosa (Paragrafo 15.5D)
- 15.6 Idrolisi di un gruppo ciano ad ammidi in una base acquosa (Paragrafo 15.5E)
- 15.7 Reazione di un cloruro acilico con ammoniaca (Paragrafo 15.7A)
- 15.8 Reazione di un estere con un reattivo di Grignard (Paragrafo 15.10A)
- 15.9 Riduzione di un estere con litio alluminio idruro (Paragrafo 15.11A)
- 15.10 Riduzione di un'ammide con litio alluminio idruro (Paragrafo 15.11B)

Capitolo 16 Anioni enolato ed enammine

- 16.1 Reazione aldolica catalizzata da basi (Paragrafo 16.2A)
- 16.2 Reazione aldolica catalizzata da acidi (Paragrafo 16.2A)
- 16.3 Disidratazione acido-catalizzata di un prodotto aldolico (Paragrafo 16.2A)
- 16.4 Condensazione di Claisen (Paragrafo 16.3A)
- 16.5 Alchilazione di un'enammina (Paragrafo 16.5A)
- 16.6 Reazione di Michael: addizione coniugata di anioni enolato (Paragrafo 16.8A)

Capitolo 17 Dieni, sistemi coniugati e reazioni pericicliche

- 17.1 Addizione 1,2 e 1,4 a un diene coniugato (Paragrafo 17.2A)
- 17.2 Trasposizione di Claisen (Paragrafo 17.6A)
- 17.3 Trasposizione di Cope (Paragrafo 17.6B)

Capitolo 18 Il benzene e il concetto di aromaticità

- 18.1 Carbossilazione di Kolbe del fenolo (Paragrafo 18.4E)

Capitolo 19 Reazioni del benzene e dei suoi derivati

- 19.1 Sostituzione elettrofila aromatica: clorurazione (Paragrafo 19.1A)
- 19.2 Formazione dello ione nitronio (Paragrafo 19.1B)
- 19.3 Alchilazione di Friedel-Crafts (Paragrafo 19.1C)
- 19.4 Acilazione di Friedel-Crafts: formazione di uno ione acilio (Paragrafo 19.1C)
- 19.5 Sostituzione nucleofila aromatica attraverso un intermedio benzinico (Paragrafo 19.3A)
- 19.6 Sostituzione nucleofila aromatica mediante addizione-eliminazione (Paragrafo 19.3B)

Capitolo 20 Ammine

- 20.1 Formazione del catione nitrosile (Paragrafo 20.8)
- 20.2 Reazione di un'ammina secondaria con il catione nitrosile con formazione di una *N*-nitrosammina (Paragrafo 20.8C)
- 20.3 Reazione di un'ammina primaria con l'acido nitroso (Paragrafo 20.8D)

- 20.4 Reazione di Tiffeneau-Demjanov (**Paragrafo 20.8D**)
- 20.5 Eliminazione di Hofmann (**Paragrafo 20.9**)
- 20.6 Eliminazione di Cope (**Paragrafo 20.10**)

Capitolo 21 Composti eterociclici

- 21.1 Sintesi del 2-metilindolo dal fenilidrazone dell'acetone (**Paragrafo 21.2B**)

Capitolo 22 Formazione catalitica dei legami carbonio-carbonio

- 22.1 Reazione di Heck (**Paragrafo 22.3B**)
- 22.2 Ciclo catalitico dell'alchilazione allilica (**Paragrafo 22.4A**)
- 22.3 Ciclo catalitico della reazione di accoppiamento (**Paragrafo 22.5A**)

Capitolo 24 Lipidi

- 24.1 Ossidazione di $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ a $-\text{CH}=\text{CH}-$ in un acido grasso a opera del FAD (**Paragrafo 24.2C**)

Capitolo 25 Amminoacidi e proteine

- 25.1 Scissione mediante bromuro di cianogeno di un legame peptidico della metionina (**Paragrafo 25.4B**)
- 25.2 Degradazione di Edman: scissione di un amminoacido Nterminale (**Paragrafo 25.4B**)

Capitolo 27 Chimica dei polimeri organici

- 27.1 Polimerizzazione radicalica di un etilene sostituito (**Paragrafo 27.6A**)
- 27.2 Catalisi Ziegler-Natta della polimerizzazione dell'etilene (**Paragrafo 27.6B**)
- 27.3 Catalisi omogenea per la polimerizzazione per coordinazione Ziegler-Natta (**Paragrafo 27.6B**)
- 27.4 Inizio della polimerizzazione anionica degli alcheni (**Paragrafo 27.6D**)
- 27.5 Inizio della polimerizzazione anionica del butadiene (**Paragrafo 27.6D**)
- 27.6 Inizio della polimerizzazione cationica di un alchene a opera di $\text{HF} \cdot \text{BF}_3$ (**Paragrafo 27.6D**)
- 27.7 Inizio della polimerizzazione cationica di un alchene a opera di un acido di Lewis (**Paragrafo 27.6D**)

Capitolo 30 Spettrometria di massa *(estensioni online)*

- 30.1 Trasposizione di McLafferty di un chetone (**Paragrafo 30.3B**)
- 30.2 Trasposizione di McLafferty di un acido carbossilico (**Paragrafo 30.3F**)

Carriere in Chimica

- 1 Dahlia Haynes** Gestore del portfolio di innovazione e leader tecnico RDE, SC Johnson 12
- 2 Amy Rhoden Smith** Capo del programma di sviluppo, Precision Bioscience 77
- 3 Tricia Johnson**, Chimica, U.S. Food and drug Administration 137
- 3 Eric Breitung**, Ricercatore, Metropolitan museum of art a New York, 140
- 4 Baskar Nammalwar**, Scienziato, Forge Therapeutics & Blacksmith Medicines 175
- 5 Ingrid Montes**, Professore di chimica organica, università di Puerto Rico 219
- 6 Ryann Kress**, Infermiera, Carilion Roanoke Memorial Hospital 242
- 7 Ivy Tran**, Rappresentante tecnico delle vendite, Arclin USA 302
- 8 Jonathan C. Trent**, Direttore associato per la ricerca clinica e direttore del gruppo sarcoma dell'osso e del tessuto soffice, Sylvester Comprehensive cancer center 345
- 9 Halimatu S. Mohammed**, Specialista nei trasferimenti tecnici, WuXi Advanced Therapies 380
- 10 Dana L. Broughton**, Avvocato dei brevetti, GlaxoSmithKline 445
- 11 Miriam Quintal**, Amministratore delegato, Lewis-Burke Associates LLC 502
- 12 Kevin Meraz**, Scienziato, PDD Inc. 548
- 13 Weijun Niu**, Ricercatore associato, Corning 570
- 14 James Mack**, Professore di chimica, Università del Cincinnati 647
- 15 Shelbie Shelder**, Medico di base, Seattle Indian Health Board e ospedale Swedish First Hill 697
- 16 Rami Abu-Aita**, Capo della sezione fisica medica, organizzazione sanitaria SSM Health della regione centromeridionale del Wisconsin 755
- 17 Paul Cuingham**, Veterinario, pronto soccorso veterinario per piccoli animali 829
- 18 Chinenyeze Nwankwoala**, Chimico senior, Ascend Performance Materials 875
- 19 Goupu Tuthang**, Ricercatore chimico, MECS Sulfuric acid and environmental Technologies 934
- 20 Brent Dial**, Scienziato ricercatore in chimica organica, Oak Ridgenational laboratory 981
- 21 Arnie R. de Leon**, Capo sviluppo di processi Nitto Denko Avecia Inc. 1080
- 22 Luis Ernesto Miramontes Cárdenas**, Chimico 1128
- 26 Rosalind Franklin**, 1235
- 27 Percy Lavon Julian**, Direttore, Julian Laboratories 1214

Prefazione

Comprendere per imparare

Il miglior modo per affrontare lo studio della chimica organica consiste nello sviluppare la comprensione dei principi di base e poi nell'applicare tali principi a situazioni nuove e più complesse.

Imparare la chimica organica è un po' come costruire un puzzle complesso, tessera dopo tessera. Possiamo immaginare due possibili approcci, per arrivare alla soluzione del puzzle. Il primo consiste nel memorizzare ogni nuovo tassello, decontestualizzandolo e cercando poi a tentoni di collocarlo nel quadro complessivo. Questo, purtroppo, è l'approccio comunemente seguito dagli studenti dei corsi di chimica organica. Per costruire il puzzle (e imparare la chimica organica), però, è sicuramente più efficace avere in mente il quadro complessivo che emerge nel corso della costruzione del puzzle e cercare di inserirvi i tasselli via via che si presentano. Questo testo è progettato per assecondare questo secondo modo di apprendere: all'inizio dedica ampio spazio ai principi di base e poi, nel presentare i gruppi funzionali, fa costante riferimento alla comprensione del quadro complessivo (*big picture*). Per aiutare gli studenti a perseguire questo tipo di comprensione, profonda e contestualizzata, questa nuova edizione introduce due nuovi strumenti per apprendere ciò che sta al cuore di ogni corso di chimica organica, ovvero i meccanismi e le sintesi.

- **Meccanismi** Il testo offre un metodo innovativo per apprendere i meccanismi di reazione in chimica organica. Agli studenti vengono presentati pochi elementi meccanicistici e, soprattutto, quando ognuno di questi elementi va usato. I quattro elementi fondamentali sono:
 - ◆ Formazione di un nuovo legame tra un nucleofilo e un elettrofilo
 - ◆ Rottura di un legame con formazione di molecole o ioni stabili
 - ◆ Addizione di un protone
 - ◆ Rimozione di un protone

I meccanismi di reazione presentati nei vari capitoli sono descritti passo passo, come logica combinazione di questi semplici elementi meccanicistici. Questo approccio facilita l'apprendimento e stimola gli studenti a cogliere somiglianze e differenze tra reazioni correlate. Inoltre, li aiuta a prevedere i meccanismi delle reazioni con un processo razionale di scelta fra pochi elementi di base.



- Sintesi** Il testo offre anche un altro strumento innovativo: la mappa delle reazioni in chimica organica. Si tratta di una rappresentazione grafica delle reazioni organiche presentate in ciascun capitolo con riferimento ai principali gruppi funzionali. I gruppi funzionali corrispondono alle città su una carta stradale, le reazioni corrispondono alle strade che collegano le città fra loro. Per rappresentare percorsi noti tra i gruppi funzionali sono utilizzate delle frecce, su cui sono indicati i reagenti necessari. I problemi relativi alle sintesi multistadio risultano spesso molto ardui per gli studenti di chimica organica, anche se la sintesi rappresenta il cuore della disciplina. Le mappe proposte nel testo sono uno strumento potente, che aiuta gli studenti a individuare le reazioni chiave utili per interconvertire i gruppi funzionali nei problemi di sintesi multistadio. A partire dal Capitolo 6, in fondo a ogni capitolo sono introdotti la costruzione e l'utilizzo delle mappe. Inoltre, l'Appendice 10 raccoglie alcune mappe, riferite ai principali gruppi funzionali, che gli studenti possono utilizzare come vademecum per la risoluzione dei problemi di sintesi organica.

Le novità della settima edizione

Ogni novità è stata inserita per migliorare il coinvolgimento e l'apprendimento dello studente

Nuovo Panoramica del paragrafo: Ogni paragrafo comincia con un elenco dei contenuti, che riassume i concetti principali, i suggerimenti e le reazioni chiave.

Nuovo Esempi con soluzioni passo-passo: Tutte le soluzioni degli esempi sono state riscritte come elenco di passaggi in modo che lo studente impari a padroneggiare problemi complessi. Agli studenti vengono prima ricordati i concetti basilari, e poi sono guidati con approccio sistematico alla soluzione corretta.

Nuovo Apprendimento collaborativo: Le attività di apprendimento collaborativo propongono esercizi da svolgere da soli per poi confrontarsi con altri studenti prima di fornire la risposta definitiva. Questo è un buon modo per motivare gli studenti e promuovere ragionamenti complessi. A volte la discussione di gruppo va condivisa con una discussione che coinvolge l'intera classe. Gli apprendimenti collaborativi possono essere domande rapide o attività più lunghe e complesse

4.37 Apprendimento collaborativo

HI e NaOCH_3 reagiscono come coppia acido-base.

(a) Scrivere l'equazione della reazione tra questi reagenti.

(b) Identificare quali legami covalenti si formano e quali si rompono nella reazione.

(c) Utilizzare le frecce curve per mostrare il movimento degli elettroni dai reagenti ai prodotti.

(d) Disegnare lo stato di transizione per la reazione.

Nuovo Cose da sapere: Ci sono transizioni importanti tra argomenti diversi nella sequenza del libro che sono dei buoni "punti di sosta" per fermarsi, riflettere e considerare i concetti e le idee importanti che saranno necessari per procedere oltre. "Cose da sapere" enfatizza in modo appropriato i principi chiave dei capitoli, mantenendo una presentazione chiara. Tramite la lettura e apprendimento di questi concetti, si è meglio preparati ad affrontare gli argomenti critici che seguono. Cose da sapere riassume gli studi e i principi fondamentali dalla meccanica quantistica e da altre fonti di informazione essenziale che gli studenti devono utilizzare per comprendere i molti aspetti delle strutture e proprietà molecolari, delle reazioni e dei meccanismi. Alcuni

di questi principi fondamentali includono “la delocalizzazione della carica in un’area più ampia è stabilizzante” e “la delocalizzazione della densità degli elettroni π in un’area più ampia è stabilizzante”.

► Cose da sapere

Principio chiave

Ci sono due possibili disposizioni di quattro gruppi differenti attorno a un atomo tetraedrico

Le due diverse disposizioni sono ciascuna l’immagine speculare dell’altra, una proprietà denominata come chiralità.

Molto importante: L’obiettivo dovrebbe essere quello di capire, non memorizzare, il materiale presentato nel corso di chimica organica. La comprensione approfondita dei principi chiave presentati in questo testo permetterà di sviluppare un approccio intuitivo per la chimica organica che vi eviterà la necessità di

ricorrere all’uso molto meno efficace di una eccessiva memorizzazione. Il principio chiave sopra riportato è basato sulla meccanica quantistica, e, a questo livello della vostra formazione dovrebbe essere accettato e usato come base per sviluppare la vostra comprensione durante il corso. Questi principi verranno ripresi come annotazioni a margine in molti capitoli futuri come un promemoria di quanto spesso si utilizzano questi concetti per spiegare la chimica organica.

Nuovo Carriere in chimica: Questi profili mostrano vari percorsi di carriera che gli studenti possono intraprendere dopo aver studiato la chimica organica. Mostrando una comunità chimica diversa, inclusiva ed equa, gli studenti sanno che hanno un futuro in lavori collegati alla chimica.



Dana L. Broughton

Carriere in chimica

Dana L. Broughton, PhD, è un avvocato specializzato in brevetti presso la GlaxoSmithKline (GSK).

Nuovi Esercizi: Sono stati aggiunti circa 140 esercizi nuovi e oltre 250 sono stati modificati per mantenere il contenuto del libro aggiornato

Altri elementi del libro

Il libro mantiene alcuni elementi distintivi, particolarmente utili come supporto allo studio e alla comprensione.

Note a margine Una serie di note a margine enfatizzano i concetti fondamentali che si ritrovano nel libro e guidano lo sviluppo di argomenti nei capitoli successivi. Il loro obiettivo è ripetere gli stessi principi fondamentali usati nel testo per spiegare collegamenti tra strutture molecolari, proprietà e reattività.

► Una delocalizzazione più ampia della carica ha un effetto stabilizzante.

Abilità essenziali Padroneggiare la chimica organica richiede lo sviluppo di alcune abilità intellettuali. A tale scopo sono presenti 15 box “COME SI FA” che evidenziano le abilità essenziali necessarie agli studenti di chimica organica, tra cui:

- ◆ Come si determina velocemente la carica formale
- ◆ Come riconoscere velocemente l'ibridazione e la geometria degli atomi
- ◆ Come riconoscere e disegnare enantiomeri e diastereoisomeri
- ◆ Come effettuare un'analisi retrosintetica di un'ammina ottenuta per amminazione riduttiva
- ◆ Come riconoscere i composti aromatici: criteri e precisazioni

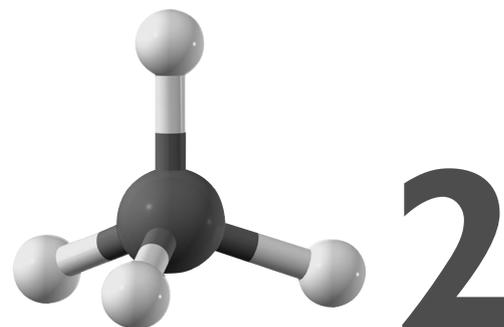
Esercitazioni di lettura e analisi: Negli Stati Uniti, molti test standardizzati (MCAT, DAT, PCAT) prevedono la conoscenza della chimica organica. In Italia, d'altra parte, gli studenti si trovano sempre più spesso ad affrontare test del tipo a scelta multipla. Le ESERCITAZIONI presenti in molti capitoli di questo volume propongono la lettura di un brano, cui seguono delle domande a scelta multipla. Queste attività rappresentano un momento di arricchimento, in quanto presentano alcune applicazioni della chimica organica e le sue implicazioni in biologia, oltre che uno strumento per sviluppare le capacità di lettura e di analisi.

Una sequenza funzionale all'apprendimento/insegnamento: La chimica dei composti carbonilici (Capitoli 13-16) viene anticipata rispetto alla maggior parte dei testi di organica, cosicché i docenti hanno tempo per presentarla anche agli studenti degli indirizzi biologici e sanitari. Il testo sottolinea la centralità della chimica del gruppo carbonilico nei sistemi viventi e anticipa alcuni aspetti della chimica dei carboidrati, quando opportuno.

La sintesi organica: La chimica organica consente di preparare molecole utili in svariati campi applicativi, tra cui quello farmacologico, come illustrano i Problemi più impegnativi proposti in fondo ai capitoli. Il testo mostra l'uso delle reazioni studiate per sintetizzare molecole come il diazepam (*valium*), la fluoxetina (*Prozac*), la meperidina (*Demerol*), l'albuterolo (*Ventolin*), il tamoxifene e il sildenafil (*Viagra*). I Problemi sulle sintesi multistadio richiedono agli studenti di progettare dei percorsi per convertire molecole relativamente semplici in molecole target più complesse. In questo sono supportati dalle mappe, dall'analisi retrosintetica, descritta in vari capitoli del testo, e da suggerimenti sull'impiego di certe reazioni, come per esempio quelle che coinvolgono gli enolati, per la costruzione di molecole complesse.

Le connessioni con la biologia: L'applicazione della chimica organica ad alcune importanti molecole biologiche è integrata nei vari capitoli con l'obiettivo di creare un ponte con i corsi di biochimica. In particolare, le schede “Connessioni con la chimica biologica” illustrano alcuni aspetti della chimica organica che sono fondamentali per comprendere la chimica dei sistemi viventi. La chimica degli amminoacidi, per esempio, viene richiamata sin dal Paragrafo 3.8, così come l'importanza della geometria degli acheni per quanto riguarda sia la fluidità delle membrane sia la nutrizione; i legami a idrogeno coinvolti nelle interazioni farmaco-recettore sono discussi nel Paragrafo 10.2. Riteniamo sia utile anticipare questi argomenti, piuttosto che affrontarli soltanto nei capitoli finali del volume.

L'impatto della chimica: Le schede “Connessioni chimiche” presentano alcune applicazioni che sono conseguenze della teoria appena studiata, come le proprietà delle penicilline e delle cefalosporine (Paragrafo 15.8), gli antiossidanti e altri integratori alimentari (Paragrafo 8.7) o la scienza dei materiali applicata alla tela dei ragni (Paragrafo 25.6).



Alcani e cicloalcani

Sommario

- 2.1 Struttura degli alcani
- 2.2 Isomeria costituzionale (o di struttura) negli alcani
- 2.3 Nomenclatura degli alcani e sistema IUPAC
- 2.4 Cicloalcani
- 2.5 Conformazioni di alcani e cicloalcani
COME SI FA Disegnare le conformazioni a sedia ribaltate del cicloesano
- 2.6 Isomeria *cis,trans* nei cicloalcani e nei bicicloalcani
COME SI FA Convertire cicloesani planari in cicloesani a sedia
- 2.7 Proprietà fisiche di alcani e cicloalcani
- 2.8 Reazioni degli alcani
- 2.9 Fonti e impieghi degli alcani

Nel bunsen brucia gas naturale, costituito essenzialmente da metano con piccole quantità di etano, propano e butano (Paragrafo 2.9A).

Sopra: modello molecolare del metano, il componente principale del gas naturale.

Stock Connection/RGB Ventures LLC
dba SuperStock/Alamy Stock Photo

In questo capitolo cominciamo a esaminare i composti del carbonio analizzando le proprietà fisiche e chimiche degli alcani, i composti organici più semplici dell'ampia famiglia degli idrocarburi. Per definizione un **idrocarburo** è un composto costituito soltanto da carbonio e idrogeno. La Figura 2.1 mostra le quattro classi di idrocarburi suddivise in base al tipo di legami tra gli atomi di carbonio che caratterizza ciascuna di esse.

Gli **alcani** sono **idrocarburi saturi**, che contengono solo legami semplici tra gli atomi di carbonio. *Saturo*, in questo contesto, significa che ciascun atomo di carbonio dell'idrocarburo è legato al massimo numero possibile di atomi di idrogeno. Gli alcani privi di anelli sono comunemente chiamati **idrocarburi alifatici**, in quanto le loro proprietà fisiche assomigliano in genere a quelle delle molecole con una lunga catena di atomi di carbonio che si trovano nei grassi animali e vegetali (dal greco *aleiphar*, grasso, olio).

Un idrocarburo che contenga uno o più doppi o tripli legami carbonio-carbonio oppure anelli benzenici viene classificato come **idrocarburo insaturo**. In questo capitolo studieremo gli alcani (idrocarburi saturi).



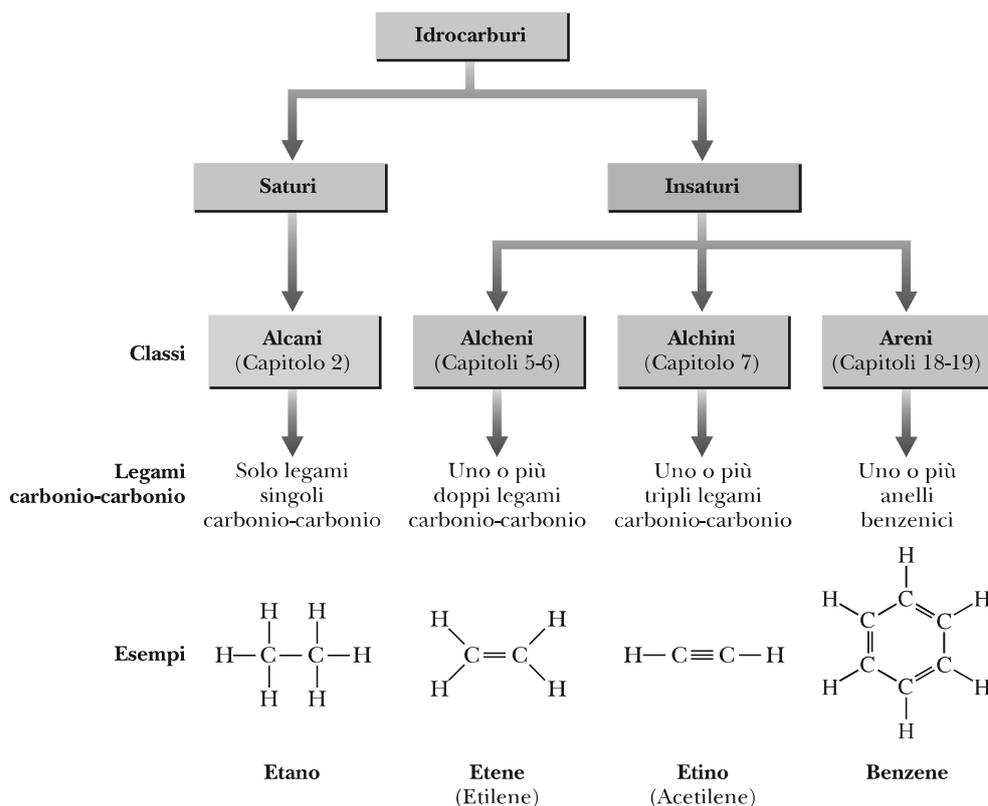


FIGURA 2.1 Le quattro classi di idrocarburi.

2.1 Struttura degli alcani

» **PANORAMICA DEL PARAGRAFO** Un **idrocarburo** è un composto costituito solo da atomi di carbonio e idrogeno.

- Gli idrocarburi saturi (alcani e cicloalcani) contengono solo legami singoli C—C. Gli alcani hanno formula generale $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.

Il metano (CH_4) e l'etano (C_2H_6) sono i primi due membri della famiglia degli alcani. Nella Figura 2.2 sono riportate le strutture di Lewis e i modelli molecolari (rappresentazioni nello spazio) di queste molecole. La forma del metano è tetraedrica e tutti gli angoli di legame H—C—H sono di 109.5° . Anche nell'etano ogni atomo di carbonio è tetraedrico e tutti gli angoli di legame sono approssimativamente di 109.5° .

Nonostante le forme tridimensionali degli alcani superiori siano più complesse di quelle del metano e dell'etano, ogni atomo di carbonio è sempre tetraedrico e tutti gli angoli di legame sono approssimativamente di 109.5° .

Gli omologhi successivi (aggiungendo progressivamente un atomo di carbonio) della famiglia degli alcani sono il propano, il butano e il pentano. Nelle rappresentazioni che seguono questi idrocarburi sono rappresentati utilizzando sia le formule

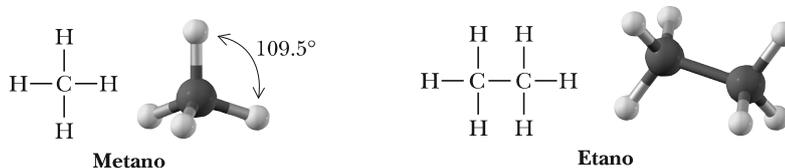


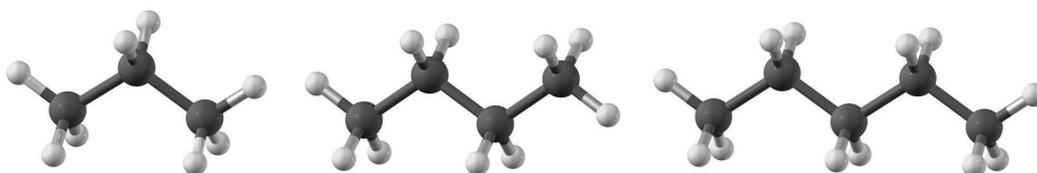
FIGURA 2.2 Metano ed etano. Strutture di Lewis e modelli a sfere e bastoncini.

di struttura condensate, che mostrano tutti gli atomi di carbonio e di idrogeno presenti nella molecola, sia le **strutture a scheletro**. In una struttura a scheletro ciascun vertice e ciascuna estremità di una linea rappresentano un atomo di carbonio. Nonostante in tali strutture non compaiano gli atomi di idrogeno, è sottinteso che siano presenti in numero sufficiente a fornire quattro legami per ciascun atomo di carbonio.

Struttura a scheletro

Un modo abbreviato di disegnare le formule di struttura, in cui i vertici e le estremità delle linee rappresentano atomi di carbonio.

Modello a sfere e bastoncini



Struttura a scheletro



Formula di struttura



Propano



Butano



Pentano

Le formule di struttura degli alcani possono essere scritte in un'ulteriore forma abbreviata. Per esempio, la formula di struttura del pentano contiene tre gruppi CH_2 (metilene) all'interno della catena. Questi possono essere raggruppati e la formula di struttura può essere scritta come $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$. I nomi e le formule di struttura dei primi 20 alcani sono riportati nella Tabella 2.1. Si noti che i nomi di tutti questi alcani terminano con il suffisso *-ano*.

Tabella 2.1 Nomi, formule molecolari e formule di struttura condensate dei primi 20 alcani non ramificati

Nome	Formula molecolare	Formula di struttura condensata	Nome	Formula molecolare	Formula di struttura condensata
Metano	CH_4	CH_4	Undecano	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$
Etano	C_2H_6	CH_3CH_3	Dodecano	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$
Propano	C_3H_8	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	Tridecano	$\text{C}_{13}\text{H}_{28}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$
Butano	C_4H_{10}	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	Tetradecano	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3$
Pentano	C_5H_{12}	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	Pentadecano	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$
Esano	C_6H_{14}	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	Esadecano	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$
Eptano	C_7H_{16}	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	Eptadecano	$\text{C}_{17}\text{H}_{36}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$
Ottano	C_8H_{18}	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	Ottadecano	$\text{C}_{18}\text{H}_{38}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$
Nonano	C_9H_{20}	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	Nonadecano	$\text{C}_{19}\text{H}_{40}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$
Decano	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	Eicosano	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{CH}_3$

Gli alcani hanno la formula molecolare generale $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. Quindi, a partire dal numero degli atomi di carbonio di un alcano, è facile determinare il numero di atomi di idrogeno nella molecola e la formula molecolare. Per esempio, il decano, con 10 atomi di carbonio, deve avere $(2 \times 10) + 2 = 22$ atomi di idrogeno e formula molecolare $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$.

2.2 Isomeria costituzionale (o di struttura) negli alcani

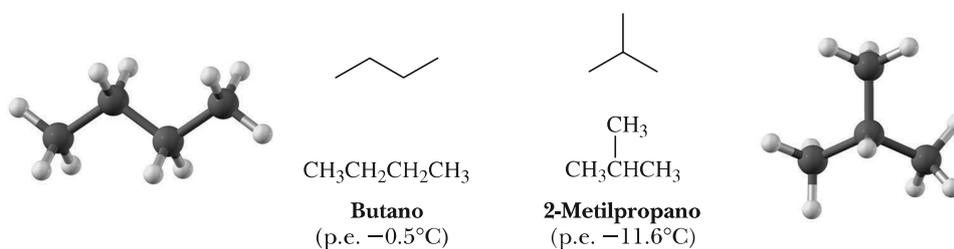
» **PANORAMICA DEL PARAGRAFO** Gli **isomeri costituzionali** hanno la stessa formula molecolare ma diversa connettività degli atomi. Gli isomeri costituzionali diversi presentano proprietà fisiche e chimiche differenti.

Isomeri costituzionali (o di struttura)

Composti con la stessa formula molecolare, ma con differente connettività degli atomi.

Composti aventi la stessa formula molecolare, ma diversa formula di struttura, sono chiamati **isomeri costituzionali (o di struttura)**. Per composti con "diversa formula di struttura" si intendono quei composti che differiscono per il tipo di legami presenti (singolo, doppio o triplo) e/o per il modo in cui gli atomi sono collegati.

Nel caso delle formule molecolari CH_4 , C_2H_6 e C_3H_8 , è possibile connettere gli atomi in un solo modo, ma per la formula molecolare C_4H_{10} ne esistono due. In uno di essi, il butano, i quattro atomi di carbonio formano una catena lineare; nell'altro, il 2-metilpropano, tre atomi di carbonio formano lo scheletro lineare e il quarto atomo funge da ramificazione della catena.

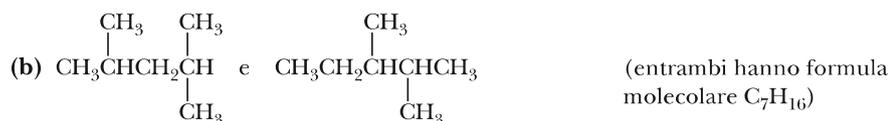
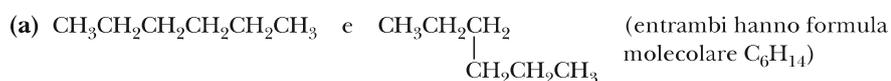


Il butano e il 2-metilpropano sono isomeri costituzionali o di struttura, sono cioè composti differenti con proprietà fisiche e chimiche diverse. Per esempio, i loro punti di ebollizione differiscono di circa 11°C .

Per determinare se due o più formule di struttura rappresentino isomeri strutturali (cioè composti diversi con la stessa formula molecolare), si scrivono le formule molecolari possibili per ognuna e si confrontano. Tutti i composti che risultano avere la stessa formula molecolare, ma differente formula di struttura (diversa connettività atomica), sono isomeri di struttura.

Esempio 2.1 Isomeri costituzionali

Le formule condensate di ciascuna coppia di composti rappresentano lo stesso composto o si tratta di isomeri di struttura?



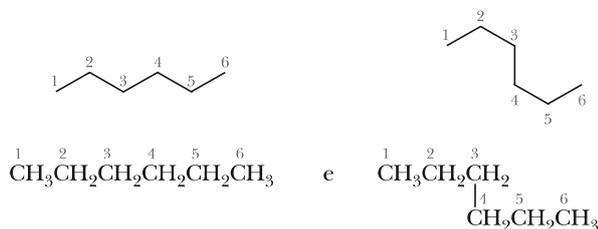
Soluzione

PASSAGGIO 1 Scrivere la formula molecolare di ciascun composto e confrontarle.

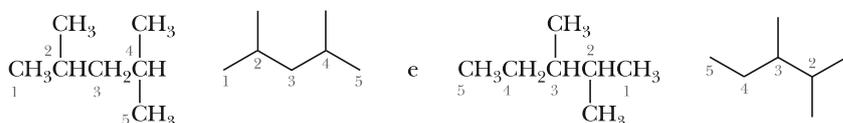
PASSAGGIO 2 Se le formule molecolari sono uguali, disegnare tutte le formule di struttura possibili.

PASSAGGIO 3 Quando si confrontano due strutture, se si trovano differenze nella connettività degli atomi, siamo in presenza di isomeri costituzionali.

- (a) Le molecole vengono disegnate di seguito sia come formule di struttura condensate, sia come strutture a scheletro. Entrambe hanno una catena lineare di sei atomi di carbonio. Le due formule sono identiche e individuano lo stesso composto.

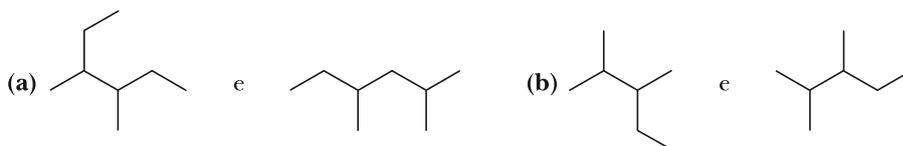


- (b) Entrambe le formule hanno una catena di cinque atomi di carbonio con due sostituenti metilici ($-\text{CH}_3$). Nonostante le ramificazioni siano identiche, esse sono collocate in posizioni differenti della catena di cinque atomi di carbonio. Queste formule individuano degli isomeri di struttura.



Problema 2.1

Le strutture a scheletro di ciascuna coppia di composti rappresentano lo stesso composto o isomeri di struttura?



Esempio 2.2 Strutture a scheletro

Scrivere le strutture a scheletro per i cinque isomeri di struttura con formula molecolare C_6H_{14} .

Soluzione

Nel risolvere problemi di questo tipo, è bene individuare una strategia e metterla in atto. Una delle possibili strategie è riportata di seguito.

PASSAGGIO 1 Disegnare una struttura a scheletro per l'isomero costituzionale con tutti gli atomi di carbonio in una catena lineare.

PASSAGGIO 2 Disegnare le strutture a scheletro per tutti gli isomeri costituzionali con un atomo di carbonio come ramificazione.

PASSAGGIO 3 Disegnare le strutture a scheletro per tutti gli isomeri costituzionali con due atomi di carbonio come ramificazioni.

CONTINUARE Ripetere fino a quando non sono possibili ulteriori ramificazioni.



Non esistono isomeri di struttura con solo tre atomi di carbonio nella catena più lunga.



Amy Rhoden Smith

Carriere in Chimica

Amy Rhoden Smith, PhD, lavora presso Precision BioSciences, un'azienda di editing genico a scopo terapeutico. In qualità di responsabile di progetto, La dottoressa Smith lavora con diversi gruppi per portare programmi terapeutici di editing genico attraverso le fasi precliniche e cliniche iniziali. Ama lavorare nel settore delle biotecnologie e nelle startup, dove si può occupare dell'utilizzo di concetti di avanguardia per tradurli in sbocchi terapeutici per i pazienti. La dottoressa Smith ha conseguito la laurea in chimica presso il College of Charleston e ha poi conseguito il dottorato in chimica organica presso l'Università del Texas ad Austin. La dottoressa Smith è sempre stata interessata ad applicare le sue conoscenze chimiche per comprendere problemi biologici, iniziando la sua carriera nel settore delle biotecnologie entrando a far parte della Moderna Therapeutics. Il suo team ha utilizzato la chimica per produrre nuovi coniugati terapeutici di mRNA per migliorarne l'emivita in vivo e l'espressione proteica.

Si è poi trasferita a Intellia Therapeutics, dove ha guidato un team dedicato alla generazione di mRNA Cas9 e di RNA sintetici per l'editing genico per applicazioni terapeutiche. Dopo aver lavorato su progetti di ricerca, si è trasferita a Precision BioSciences, dove si occupa dell'introduzione di prodotti in clinica.

La dottoressa Smith dice che la chimica organica le ha dato la possibilità di capire come le molecole interagiscono tra loro, che si applica non solo alle piccole molecole, ma anche a macromolecole come proteine e acidi nucleici, fino ad arrivare alle cellule. Oltre a questo, le ha anche insegnato il valore del problem-solving e le ha generato la passione per la comprensione di problemi complessi, che la accompagna ogni giorno.

(Continua)

Problema 2.2

Disegnare le strutture a scheletro dei tre isomeri di struttura con formula molecolare C_5H_{12} .

Atomi di carbonio	Isomeri di struttura
1	0
5	3
10	75
15	4347
25	36797588

La capacità degli atomi di carbonio di formare legami forti e stabili con altri atomi di carbonio determina l'esistenza di un sorprendente numero di isomeri di struttura. Come si può osservare nella tabella a fianco, vi sono 3 isomeri strutturali con formula molecolare C_5H_{12} , 75 isomeri strutturali con formula $C_{10}H_{22}$ e quasi 37 milioni con formula $C_{25}H_{52}$.

2.3 Nomenclatura degli alcani e sistema IUPAC

» **PANORAMICA DEL PARAGRAFO** Gli alcani sono denominati in base a un insieme sistematico di regole sviluppate dall'*International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC). Per dare il nome ad un alcano:

- Si identifica la **catena principale**, cioè la catena di atomi di carbonio più lunga. Vengono identificati e denominati i sostituenti alchilici denominandoli secondo la loro lunghezza e terminando con il suffisso *-ile*.
- La catena principale viene numerata in modo da dare il numero più basso al primo sostituito incontrato. Ogni sostituito viene numerato sulla base della sua posizione sulla catena principale.
- Il nome viene generato elencando i sostituenti, ciascuno con il suo numero, in ordine alfabetico, seguito dal nome della catena principale che termina con il suffisso *-ano*.
- Se ci sono più sostituenti uguali, si usa il prefisso *di-*, *tri-*, *tetra-*, *penta-*, e così via. Questi prefissi non vengono considerati quando si mettono in ordine alfabetico i sostituenti nel nome.
- Se una molecola ha più di una catena principale di uguale lunghezza, si sceglie la catena con il maggior numero di sostituenti.

Viene ancora utilizzata una vecchia nomenclatura d'uso per denominare molti alcani comuni, ma solo la nomenclatura IUPAC può dare un nome a ogni molecola.

Il nome IUPAC di un composto è composto da tre parti:

- Una **radice** che indica il numero di atomi di carbonio nella catena principale.
- Un **infisso** che indica la natura dei legami carbonio-carbonio nella catena principale.
- Un **suffisso** che indica la classe cui appartiene del composto.
- La classe di appartenenza di una molecola è determinata dai gruppi funzionali presenti, come ad esempio alcol, aldeide, chetone o acido carbossilico.

Un atomo di carbonio è classificato come primario (1°), secondario (2°), terziario (3°) o quaternario (4°), a seconda del numero di atomi di carbonio cui è legato.

A. Sistema IUPAC

Idealmente ogni composto organico dovrebbe avere un nome dal quale sia possibile ricavare la corrispondente formula di struttura. Per questo motivo, i chimici hanno adottato una serie di regole stabilite dalla IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*).

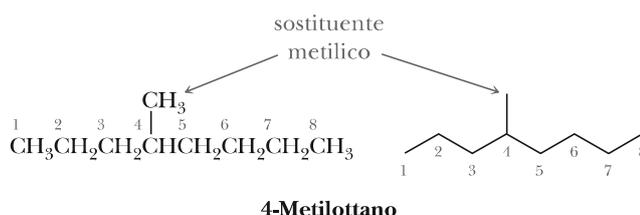
Il nome IUPAC di un alcano formato da una catena lineare di atomi di carbonio si compone di due parti: (1) una radice, che indica il numero di atomi di carbonio nella catena, e (2) il suffisso *-ano*, che identifica il composto come idrocarburo saturo. In Tabella 2.2 sono riportate le radici usate per attribuire il nome IUPAC ai composti costituiti da 1 a 20 atomi di carbonio.

Le prime quattro radici elencate nella Tabella 2.2 sono state scelte dalla IUPAC perché facevano già parte del linguaggio della chimica organica. Infatti, esse erano già ben conosciute addirittura prima che si accennasse al concetto di struttura per i composti organici. Per esempio, la radice *but-* compare nel nome *acido butirrico*, un composto a quattro atomi di carbonio formato per ossidazione del burro all'aria (dal latino *butyrum*, burro). Le radici che indicano strutture a cinque o più atomi di carbonio derivano dal greco o dal latino.

Tabella 2.2 Radici usate nel sistema IUPAC per definire catene non ramificate che contengono da 1 a 20 atomi di carbonio

Radice	Numero di atomi di carbonio	Radice	Numero di atomi di carbonio
met-	1	undec-	11
et-	2	dodec-	12
prop-	3	tridec-	13
but-	4	tetradec-	14
pent-	5	pentadec-	15
es-	6	esadec-	16
ept-	7	eptadec-	17
ott-	8	ottadec-	18
non-	9	nonadec-	19
dec-	10	eicos-	20

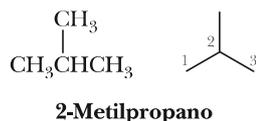
Il nome IUPAC di un alcano a catena ramificata è formato dal nome della catena più lunga di atomi di carbonio individuabile nel composto e dai nomi dei sostituenti, che indicano i gruppi legati alla catena principale.



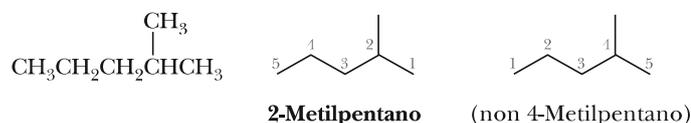
Un gruppo sostituente derivato da un alcano per rimozione di un atomo di idrogeno è chiamato **gruppo alchilico** ed è comunemente indicato con il simbolo **R**—. Il nome dei gruppi alchilici si ottiene togliendo il suffisso *-ano* dal nome dell'alcano da cui deriva e sostituendolo con il suffisso *-ile*. Per esempio, il sostituente derivato dal metano, il gruppo alchilico CH_3 —, è chiamato metile; quello derivato dall'etano, il gruppo CH_3CH_2 —, è chiamato etile; e così via.

Le regole del sistema IUPAC per attribuire i nomi agli alcani sono le seguenti.

1. Per un alcano con una catena di atomi di carbonio non ramificata, attribuire il nome antepoendo al suffisso *-ano* la radice che indica il numero di atomi di carbonio presenti nella catena.
2. Per gli alcani ramificati, prendere come catena principale (o catena radice) la catena più lunga di atomi di carbonio presente nel composto.
3. Assegnare a ogni sostituente della catena principale un nome e un numero. Il numero indica l'atomo di carbonio della catena principale al quale il sostituente è legato. Utilizzare un trattino per collegare il numero al nome.



4. Se c'è un sostituente, numerare la catena principale a partire dall'estremità che consente di attribuire al sostituente il numero più basso.



Gruppo alchilico

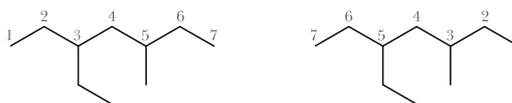
Gruppo derivato dalla rimozione di un idrogeno da un alcano; il simbolo è R—.

5. Se lo stesso sostituyente compare più di una volta in un composto, numerare la catena principale a partire dall'estremità più vicina a un sostituyente. Il numero di volte che il gruppo sostituyente si ripete è indicato da un prefisso numerale (*di-*, *tri-*, *tetra-*, *penta-*, *esa-* ecc.). Separare i numeri che indicano le posizioni dei sostituenti mediante una virgola.



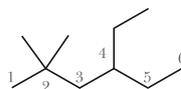
2,4-Dimetilesano (non 3,5-Dimetilesano)

6. Se ci sono due o più sostituenti diversi tra loro, elencarli in ordine alfabetico e numerare la catena principale a partire dall'estremità più vicina a un sostituyente. Se sono presenti sostituenti diversi in posizioni equivalenti rispetto alle estremità della catena principale, il numero più basso va attribuito al sostituyente che viene prima in ordine alfabetico.



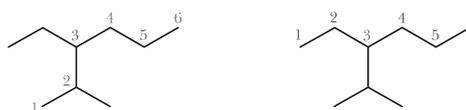
3-Etil-5-metileptano (non 3-Metil-5-etileptano)

7. I prefissi *di-*, *tri-*, *tetra-* ecc. non vengono considerati ai fini dell'ordine alfabetico. I nomi dei sostituenti sono posti in ordine alfabetico e poi vengono inseriti i prefissi moltiplicativi. Nell'esempio che segue bisogna porre in ordine alfabetico etile e metile, non etile e dimetile.



4-Etil-2,2-dimetilesano
(non 2,2-Dimetil-4-etilesano)

8. Quando ci sono due o più catene di uguale lunghezza, scegliere come catena principale quella con il maggior numero di sostituenti.



3-Etil-2-metilesano (non 3-Isopropilesano)

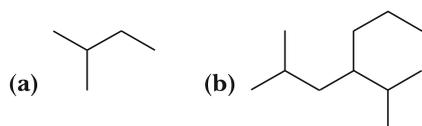
I nomi dei sostituenti vengono attribuiti nello stesso modo. Il nome di quelli a catena non ramificata si ottiene eliminando il suffisso *-ano* dell'alcano corrispondente e sostituendolo con *-ile*. Perciò i sostituenti alchilici non ramificati vengono chiamati *metile*, *etile*, *propile*, *butile*, *pentile*, e così via. Ai sostituenti a catena ramificata vengono attribuiti i nomi seguendo le regole 2 e 3. I nomi IUPAC e le formule di struttura per i gruppi alchilici, ramificati e non, contenenti da uno a cinque atomi di carbonio sono riportati nella Tabella 2.3. In parentesi vengono riportati anche i nomi comuni di questi sostituenti. L'uso di questi nomi è così profondamente radicato nella chimica organica che il sistema di nomenclatura ufficiale IUPAC accetta per i sostituenti alchilici riportati in Tabella 2.3 sia il nome formale IUPAC (per esempio, 1-metiletile) sia il nome comune (per lo stesso esempio, isopropile).

Tabella 2.3 Nomi dei gruppi alchilici contenenti da 1 a 5 atomi di carbonio. I nomi comuni e le loro abbreviazioni sono indicati tra parentesi

Nome	Formula di struttura condensata	Nome	Formula di struttura condensata
Metil (Me)	$-\text{CH}_3$	1,1-Dimetiletil (<i>terz</i> -butil, <i>t</i> -Bu)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Etil (Et)	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$		
Propil (Pr)	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	Pentil	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
1-Metiletil (isopropil, iPr)	$\begin{array}{c} -\text{CHCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	3-Metilbutil (isopentil)	
Butil (Bu)	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	2-Metilbutil	
2-Metilpropil (isobutil, iBu)	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2\text{CHCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2,2-Dimetilpropil (neopentil)	
1-Metilpropil (<i>sec</i> -butyl, <i>s</i> -Bu)	$\begin{array}{c} -\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		

Esempio 2.3 Nomenclatura IUPAC I

Scrivere i nomi IUPAC e i nomi comuni dei seguenti alcani.



Soluzione

PASSAGGIO 1 Se non ci sono ramificazioni, aggiungere il suffisso *-ano* alla radice che definisce la lunghezza della catena: questo è il nome dell'alcano.

PASSAGGIO 2 Se ci sono ramificazioni, la catena di carbonio continua più lunga diventa la catena principale e riceve il nome di radice. Se ci sono catene principali con la stessa lunghezza, si sceglie la catena principale con il maggior numero di sostituenti.

PASSAGGIO 3 Identificare e denominare ogni sostituito. Numerare la posizione del sostituito in base al numero dell'atomo di carbonio della catena principale cui è legato. Utilizzare un trattino per collegare il numero e il nome.

PASSAGGIO 4 Se c'è un solo sostituito, numerare la catena principale partendo dall'estremità più vicina al sostituito.

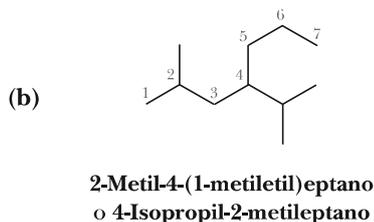
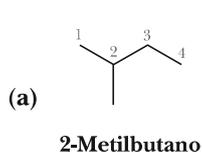
PASSAGGIO 5 Se ci sono più sostituenti identici, numerare la catena principale a partire dall'estremità che dà il numero più basso al sostituito che si incontra per primo. Se si devono elencare più numeri, separare i numeri di posizione con una virgola.

PASSAGGIO 6 Se ci sono sostituenti diversi, elencarli in ordine alfabetico e numerare la catena in modo da attribuire il numero più basso al sostituito incontrato per primo.

PASSAGGIO 7 I prefissi *di-*, *tri-*, *tetra-* e così via non sono inclusi nel determinare l'ordine alfabetico.

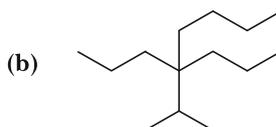
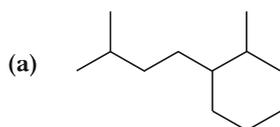
(Continua)

Per (a) la catena più lunga è costituita da quattro carboni (un butano) con un gruppo metile sul carbonio 2. Per (b) la catena più lunga è di sette atomi (un eptano), con due sostituenti, uno sul carbonio 2 e uno sul carbonio 4.



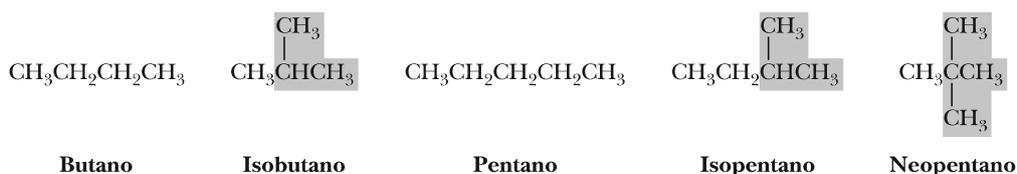
Problema 2.3

Scrivere i nomi IUPAC dei seguenti alcani.



B. Nomi comuni

In un sistema alternativo, noto come nomenclatura comune o d'uso, il numero totale di atomi di carbonio in un alcano, qualunque sia la loro connettività, ne determina il nome. I primi tre alcani sono il metano, l'etano e il propano. Tutti gli alcani con formula molecolare C_4H_{10} sono chiamati butano, tutti quelli con formula C_5H_{12} sono chiamati pentano, tutti quelli con formula C_6H_{14} esano, e così via. Il fatto che la catena di un alcano non sia ramificata viene indicato tramite il prefisso *n*- (normale): per esempio, l'*n*-pentano corrisponde a $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$. Per gli alcani a catena ramificata oltre il propano, il prefisso *iso*- indica che un lato di una catena, per il resto lineare, termina con il gruppo $(CH_3)_2CH-$; il prefisso *neo*-, invece, è usato per indicare che un'estremità di una catena termina con il gruppo $-C(CH_3)_3$. Qui di seguito riportiamo alcuni esempi di nomi comuni.



Il sistema dei nomi comuni non permette di indicare in maniera soddisfacente altri tipi di ramificazioni, pertanto per gli alcani più complessi è necessario usare il sistema della nomenclatura IUPAC, più versatile.

C. Sistema IUPAC, un sistema generale di nomenclatura

Descriviamo ora l'approccio con il quale il sistema di nomenclatura IUPAC affronta il problema della nomenclatura dei composti organici in genere. Il nome assegnato ad ogni composto caratterizzato da una catena di atomi di carbonio è formato da tre parti: una **radice**, un **infisso** (un elemento diversificante inserito all'interno di una parola) e un **suffisso**. Ogni parte fornisce informazioni specifiche circa la struttura del composto.

W.H. Brown • B.L. Iverson • E.V. Anslyn • C.S. Foote

Chimica Organica

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



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

