

William H. Brown • Thomas Poon

Quinta edizione

Introduzione alla **Chimica Organica**



Introduzione alla Chimica Organica

QUINTA EDIZIONE

WILLIAM H. BROWN

Beloit College

THOMAS POON

Claremont McKenna College
Scripps College
Pitzer College



Titolo originale:

William H. Brown - Thomas Poon

Introduction to ORGANIC CHEMISTRY, fifth edition

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

Introduzione alla CHIMICA ORGANICA - 5^a Ed.

Copyright © 2014, 2011, 2005, 2001, 1999, EdISES s.r.l. - Napoli

9 8 7 6 5 4 3 2 1 0

2018 2017 2016 2015 2014

Le cifre sulla destra indicano il numero e l'anno dell'ultima ristampa effettuata

A norma di legge è vietata la riproduzione, anche parziale, del presente volume o di parte di esso con qualsiasi mezzo.

L'editore

Fotocomposizione: EdISES S.r.l. - Napoli

Stampato presso la

Tipolitografia Petruzzi Corrado & Co. S.n.c.

Zona Ind. Regnano - Città di Castello (PG)

per conto della EdISES s.r.l. - Piazza Dante, 89 - Napoli

www.edises.it

info@edises.it

ISBN 978 88 7959 825 5

Hanno collaborato alla IV edizione italiana:

ANNA AIELLO

*Facoltà di Farmacia,
Università degli Studi di Napoli "Federico II"*

NICOLA BORBONE

*Facoltà di Farmacia,
Università degli Studi di Napoli "Federico II"*

LORENZO DE NAPOLI

*Facoltà di Scienze Biotecnologiche,
Università degli Studi di Napoli "Federico II"*

ALDO GALEONE

*Facoltà di Farmacia,
Università degli Studi di Napoli "Federico II"*

MARIALUISA MENNA

*Facoltà di Farmacia,
Università degli Studi di Napoli "Federico II"*

GIORGIA OLIVIERO

*Facoltà di Farmacia,
Università degli Studi di Napoli "Federico II"*

GENNARO PICCIALLI

*Facoltà di Farmacia,
Università degli Studi di Napoli "Federico II"*

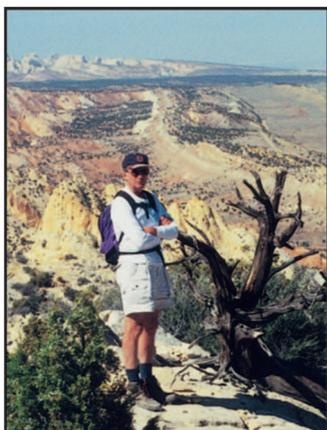
MICHELA VARRA

*Facoltà di Farmacia,
Università degli Studi di Napoli "Federico II"*

Coordinamento a cura di:

LUCIANO MAYOL

Università degli Studi di Napoli "Federico II"



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.

01	Legame covalente e forma delle molecole 1	12	Acidi carbossilici 401
02	Acidi e basi 41	13	Derivati funzionali degli acidi carbossilici 432
03	Alcani e cicloalcani 63	14	Anioni enolato 470
04	Alcheni e alchini 108	15	Chimica dei polimeri organici 508
05	Reazioni di alcheni e alchini 129	16	Carboidrati 530
06	Chiralità: l'asimmetria delle molecole 167	17	Amminoacidi e proteine 563
07	Alogenoalcani 200	18	Lipidi 593
08	Alcoli, eteri e tioli 239	19	Acidi nucleici 618
09	Benzene e suoi derivati 282	20	Spettroscopia 645 
10	Ammine 331	21	Chimica organica del metabolismo 700 
11	Aldeidi e chetoni 360		

01 Legame covalente e forma delle molecole 1

- 1.1 Come si può descrivere la struttura elettronica degli atomi? 2
- 1.2 Cos'è il modello di Lewis del legame chimico? 5
- 1.3 Come si possono prevedere gli angoli di legame e la forma delle molecole? 14
- 1.4 Come si può prevedere se una molecola è polare o apolare? 18
- 1.5 Cos'è la risonanza? 19
- 1.6 Cos'è il modello di sovrapposizione degli orbitali per il legame covalente? 22
- 1.7 Cosa sono i gruppi funzionali? 28
 - Riepilogo dei quesiti fondamentali 32
 - Domande veloci 34
 - Problemi 35
 - Guardando avanti 40
 - Attività di apprendimento di gruppo 40

CONNESSIONI CHIMICHE

- 1A Fullereni: una nuova forma del carbonio 17

02 Acidi e basi 41

- 2.1 Cosa sono gli acidi e le basi secondo Arrhenius? 42
- 2.2 Cosa sono gli acidi e le basi secondo Brønsted e Lowry? 43
- 2.3 Come si può misurare la forza di un acido o di una base? 46
- 2.4 Come si può determinare la posizione dell'equilibrio in una reazione acido-base? 48
- 2.5 Qual è la relazione tra struttura molecolare e acidità? 50

- 2.6 Cosa sono gli acidi e le basi secondo Lewis? 54
 - Riepilogo dei quesiti fondamentali 57
 - Domande veloci 58
 - Reazioni chiave 59
 - Problemi 59
 - Guardando avanti 62
 - Attività di apprendimento di gruppo 65

03 Alcani e cicloalcani 63

- 3.1 Cosa sono gli alcani? 64
- 3.2 Cos'è l'isomeria costituzionale degli alcani? 66
- 3.3 Qual è la nomenclatura degli alcani? 69
- 3.4 Cosa sono i cicloalcani? 73
- 3.5 Cos'è il sistema di nomenclatura IUPAC? 75
- 3.6 Quali sono le conformazioni degli alcani e dei cicloalcani? 76
- 3.7 Cos'è l'isomeria *cis-trans* dei cicloalcani? 83
- 3.8 Quali sono le proprietà fisiche degli alcani e dei cicloalcani? 87
- 3.9 Quali sono le reazioni caratteristiche degli alcani? 91
- 3.10 Quali sono le fonti degli alcani? 91
 - Riepilogo dei quesiti fondamentali 94
 - Domande veloci 96
 - Reazioni chiave 97
 - Problemi 97
 - Guardando avanti 102
 - Attività di apprendimento di gruppo 104
 - Mettendo insieme 104

CONNESSIONI CHIMICHE

- 3A Una specie velenosa: il pesce palla 84
- 3B Numero di ottano: il significato di questo numero per la combustione 94

04 Alcheni e alchini 108

- 4.1 Quali sono le strutture e le forme di alcheni e alchini? 110
 - 4.2 Qual è la nomenclatura di alcheni e alchini? 112
 - 4.3 Quali sono le proprietà fisiche di alcheni e alchini? 120
 - 4.4 Perché gli 1-alchini (alchini terminali) sono acidi deboli? 122
- Riepilogo dei quesiti fondamentali 123
- Domande veloci 124
- Problemi 124
- Guardando avanti 128
- Attività di apprendimento di gruppo 128

CONNESSIONI CHIMICHE

- 4A L'etilene, un regolatore di crescita delle piante 109
- 4B L'isomeria *cis-trans* nel processo della visione 111
- 4C Perché le piante emettono isoprene? 121

05 Reazioni di alcheni e alchini 129

- 5.1 Quali sono le reazioni caratteristiche degli alcheni? 130
 - 5.2 Cos'è un meccanismo di reazione? 130
 - 5.3 Quali sono i meccanismi di addizione elettrofila agli alcheni? 136
 - 5.4 Cosa sono i riarrangiamenti carbocationici? 147
 - 5.5 Cos'è l'idroborazione-ossidazione di un alchene? 150
 - 5.6 Come si può ridurre un alchene ad alcano? 153
 - 5.7 Come si può usare un anione acetiluro per formare un nuovo legame carbonio-carbonio? 155
 - 5.8 Come si possono ridurre gli alchini ad alcheni e alcani? 157
- Riepilogo dei quesiti fondamentali 158
- Domande veloci 159
- Reazioni chiave 160
- Problemi 161

- Guardando avanti 165
- Attività di apprendimento di gruppo 166

CONNESSIONI CHIMICHE

- 5A Il cracking catalitico e l'importanza degli alcheni 133

06 Chiralità: l'asimmetria delle molecole 167

- 6.1 Cosa sono gli stereoisomeri? 168
 - 6.2 Cosa sono gli enantiomeri? 168
 - 6.3 Come si indica la configurazione di uno stereocentro? 173
 - 6.4 Cos'è la regola 2ⁿ? 176
 - 6.5 Come si descrive la chiralità di molecole cicliche con due stereocentri? 180
 - 6.6 Come si descrive la chiralità di molecole con tre o più stereocentri? 182
 - 6.7 Quali sono le proprietà degli stereoisomeri? 183
 - 6.8 Come si rileva la chiralità in laboratorio? 184
 - 6.9 Qual è l'importanza della chiralità nel mondo biologico? 185
 - 6.10 Come si possono separare gli enantiomeri? 186
- Riepilogo dei quesiti fondamentali 189
- Domande veloci 190
- Problemi 191
- Trasformazioni chimiche 195
- Guardando avanti 196
- Attività di apprendimento di gruppo 196
- Mettendo insieme 196

CONNESSIONI CHIMICHE

- 6A Farmaci chirali 187

07 Alogenoalcani 200

- 7.1 Qual è la nomenclatura degli alogenoalcani? 201
- 7.2 Quali sono le reazioni caratteristiche degli alogenoalcani? 203

- 7.3** Quali sono i prodotti delle reazioni di sostituzione nucleofila alifatica? **206**
- 7.4** Quali sono i meccanismi di sostituzione nucleofila S_N2 e S_N1 ? **208**
- 7.5** Cosa determina la prevalenza di S_N1 o S_N2 ? **211**
- 7.6** Come si può prevedere la prevalenza di S_N2 o S_N1 in base alle condizioni sperimentali? **217**
- 7.7** Quali sono i prodotti della β -eliminazione? **219**
- 7.8** Quali sono i meccanismi di β -eliminazione E1 ed E2? **222**
- 7.9** Quando sono in competizione la sostituzione nucleofila e la β -eliminazione? **225**
 Riepilogo dei quesiti fondamentali **229**
 Domande veloci **230**
 Reazioni chiave **231**
 Problemi **231**
 Trasformazioni chimiche **236**
 Guardando avanti **237**
 Attività di apprendimento di gruppo **238**

CONNESSIONI CHIMICHE

- 7A** L'impatto ambientale dei clorofluorocarburi **204**
- 7B** Le conseguenze della legislazione sull'uso dei clorofluorocarburi per i malati d'asma **228**

08 Alcoli, eteri e tioli **239**

- 8.1** Cosa sono gli alcoli? **240**
- 8.2** Quali sono le reazioni caratteristiche degli alcoli? **246**
- 8.3** Cosa sono gli eteri? **260**
- 8.4** Cosa sono gli epossidi? **264**
- 8.5** Cosa sono i tioli? **268**
- 8.6** Quali sono le reazioni caratteristiche dei tioli? **271**
 Riepilogo dei quesiti fondamentali **272**
 Domande veloci **274**
 Reazioni chiave **274**
 Problemi **275**
 Trasformazioni chimiche **279**
 Guardando avanti **280**
 Attività di apprendimento di gruppo **281**

CONNESSIONI CHIMICHE

- 8A** La nitroglicerina: un esplosivo e un farmaco **243**
- 8B** Controllo del tasso alcolico nel sangue **260**
- 8C** Ossido di etilene: uno sterilizzante chimico **268**

09 Benzene e suoi derivati **282**

- 9.1** Qual è la struttura del benzene? **283**
- 9.2** Cos'è l'aromaticità? **286**
- 9.3** Qual è la nomenclatura dei derivati del benzene e quali sono le loro proprietà fisiche? **289**
- 9.4** Qual è la posizione benzilica e come contribuisce alla reattività del benzene? **292**
- 9.5** Cos'è la sostituzione elettrofila aromatica? **295**
- 9.6** Qual è il meccanismo della sostituzione elettrofila aromatica? **296**
- 9.7** Qual è l'effetto dei sostituenti legati al benzene sulla sostituzione elettrofila aromatica? **305**
- 9.8** Cosa sono i fenoli? **314**
 Riepilogo dei quesiti fondamentali **321**
 Domande veloci **322**
 Reazioni chiave **322**
 Problemi **324**
 Trasformazioni chimiche **329**
 Guardando avanti **330**
 Attività di apprendimento di gruppo **320**

CONNESSIONI CHIMICHE

- 9A** Composti aromatici polinucleari cancerogeni e cancro **293**
- 9B** Capsaicina, per quelli che amano il piccante **318**

10 Ammine **331**

- 10.1** Cosa sono le ammine? **333**
- 10.2** Qual è la nomenclatura delle ammine? **334**

- 10.3** Quali sono le proprietà fisiche caratteristiche delle ammine? **337**
- 10.4** Quali sono le proprietà acido-base delle ammine? **340**
- 10.5** Quali reazioni danno le ammine con gli acidi? **344**
- 10.6** Come si sintetizzano le arilammine? **346**
- 10.7** In che modo le ammine agiscono da nucleofili? **347**
- Riepilogo dei quesiti fondamentali **349**
- Domande veloci **350**
- Reazioni chiave **350**
- Problemi **351**
- Trasformazioni chimiche **356**
- Guardando avanti **356**
- Attività di apprendimento di gruppo **357**
- Mettendo insieme **357**

CONNESSIONI CHIMICHE

- 10A** La morfina come modello nel progettare e scoprire nuovi farmaci **332**
- 10B** Le rane delle frecce avvelenate del Sud America: ammine letali **338**

11 Aldeidi e chetoni 360

- 11.1** Cosa sono le aldeidi e i chetoni? **361**
- 11.2** Qual è la nomenclatura delle aldeidi e dei chetoni? **361**
- 11.3** Quali sono le proprietà fisiche delle aldeidi e dei chetoni? **365**
- 11.4** Qual è la reazione più comune delle aldeidi e dei chetoni? **366**
- 11.5** Cosa sono i reattivi di Grignard e come reagiscono con le aldeidi e i chetoni? **367**
- 11.6** Cosa sono gli emiacetali e gli acetali? **371**
- 11.7** In che modo le aldeidi e i chetoni reagiscono con l'ammoniaca e le ammine? **378**
- 11.8** Cos'è la tautomeria cheto-enolica? **381**
- 11.9** Come sono ossidati aldeidi e chetoni? **385**
- 11.10** Come sono ridotti aldeidi e chetoni? **387**
- Riepilogo dei quesiti fondamentali **389**
- Domande veloci **391**
- Reazioni chiave **391**
- Problemi **392**
- Trasformazioni chimiche **398**

- Spettroscopia **399**
- Guardando avanti **400**
- Attività di apprendimento di gruppo **400**

CONNESSIONI CHIMICHE

- 11A** Una sintesi ecosostenibile dell'acido adipico **386**

12 Acidi carbossilici 401

- 12.1** Cosa sono gli acidi carbossilici? **402**
- 12.2** Qual è la nomenclatura degli acidi carbossilici? **402**
- 12.3** Quali sono le proprietà fisiche degli acidi carbossilici? **405**
- 12.4** Quali sono le proprietà acido-base degli acidi carbossilici? **406**
- 12.5** Come può essere ridotto il gruppo carbossilico? **410**
- 12.6** Cos'è l'esterificazione di Fischer? **414**
- 12.7** Cosa sono i cloruri acilici? **417**
- 12.8** Cos'è la decarbossilazione? **419**
- Riepilogo dei quesiti fondamentali **423**
- Domande veloci **424**
- Reazioni chiave **424**
- Problemi **425**
- Trasformazioni chimiche **430**
- Guardando avanti **431**
- Attività di apprendimento di gruppo **431**

CONNESSIONI CHIMICHE

- 12A** Dalla corteccia del salice all'aspirina e oltre **410**
- 12B** Esteri come aromatizzanti **416**
- 12C** I corpi chetonici e il diabete **420**

13 Derivati funzionali degli acidi carbossilici 432

- 13.1** Quali sono i principali derivati degli acidi carbossilici e qual è la loro nomenclatura? **433**
- 13.2** Quali sono le reazioni caratteristiche dei derivati degli acidi carbossilici? **439**

- 13.3** Cos'è l'idrolisi? **440**
- 13.4** Come reagiscono i derivati degli acidi carbossilici con gli alcoli? **445**
- 13.5** Come reagiscono i derivati degli acidi carbossilici con l'ammoniaca e le ammine? **447**
- 13.6** Come possono essere interconvertiti i derivati funzionali degli acidi carbossilici? **449**
- 13.7** Come reagiscono gli esteri con i reattivi di Grignard? **451**
- 13.8** Come possono essere ridotti i derivati degli acidi carbossilici? **453**
- Riepilogo dei quesiti fondamentali **457**
- Domande veloci **458**
- Reazioni chiave **459**
- Problemi **460**
- Trasformazioni chimiche **466**
- Guardando avanti **467**
- Attività di apprendimento di gruppo **467**
- Mettendo insieme **467**

CONNESSIONI CHIMICHE

- 13A** Protezione parziale e totale dai raggi ultravioletti **434**
- 13B** Dal trifoglio ammuffito agli anticoagulanti **435**
- 13C** Le penicilline e le cefalosporine: antibiotici β -lattamici **436**
- 13D** Le piretrine: insetticidi naturali isolati dalle piante **447**
- 13E** La resistenza sistemica acquisita nelle piante **450**

14 Anioni enolato **470**

- 14.1** Cosa sono gli anioni enolato e come si formano? **470**
- 14.2** Cos'è la reazione aldolica? **474**
- 14.3** Cosa sono le condensazioni di Claisen e di Dieckmann? **481**
- 14.4** Come intervengono nei processi biologici le reazioni aldoliche e le condensazioni di Claisen? **489**
- 14.5** Cos'è la reazione di Michael? **491**
- Riepilogo dei quesiti fondamentali **498**
- Domande veloci **498**
- Reazioni chiave **499**

- Problemi **500**
- Trasformazioni chimiche **505**
- Guardando avanti **506**
- Attività di apprendimento di gruppo **507**

CONNESSIONI CHIMICHE

- 14A** Farmaci che riducono la concentrazione plasmatica di colesterolo **490**
- 14B** Composti antitumorali: la reazione di Michael in natura **497**

15 Chimica dei polimeri organici **508**

- 15.1** Qual è l'architettura dei polimeri? **509**
- 15.2** Qual è la nomenclatura dei polimeri e come si rappresenta la loro struttura? **509**
- 15.3** Qual è la morfologia dei polimeri? Materiali cristallini e amorfi **511**
- 15.4** Cos'è la polimerizzazione a stadi? **512**
- 15.5** Cos'è la polimerizzazione a catena? **517**
- 15.6** Quali plastiche vengono comunemente riciclate in grandi quantità? **523**
- Riepilogo dei quesiti fondamentali **524**
- Domande veloci **525**
- Reazioni chiave **526**
- Problemi **526**
- Guardando avanti **528**
- Attività di apprendimento di gruppo **529**

CONNESSIONI CHIMICHE

- 15A** Punti che si dissolvono **517**
- 15B** Carta o plastica? **519**

16 Carboidrati **530**

- 16.1** Cosa sono i carboidrati? **530**
- 16.2** Cosa sono i monosaccaridi? **531**
- 16.3** Quali sono le strutture cicliche dei monosaccaridi? **535**
- 16.4** Quali sono le reazioni caratteristiche dei monosaccaridi? **540**
- 16.5** Cosa sono i disaccaridi e gli oligosaccaridi? **545**
- 16.6** Cosa sono i polisaccaridi? **548**

- Riepilogo dei quesiti fondamentali **550**
- Domande veloci **552**
- Reazioni chiave **552**
- Problemi **553**
- Guardando avanti **558**
- Attività di apprendimento di gruppo **558**
- Mettendo insieme **559**

CONNESSIONI CHIMICHE

- 16A** Dolcezza relativa di alcuni carboidrati e dolcificanti artificiali **546**
- 16B** Determinanti antigenici dei gruppi sanguigni A, B, AB e O **547**

17 Amminoacidi e proteine **563**

- 17.1** Quali sono le molteplici funzioni delle proteine? **564**
- 17.2** Cosa sono gli amminoacidi? **564**
- 17.3** Quali sono le proprietà acido-base degli amminoacidi **567**
- 17.4** Cosa sono i polipeptidi e le proteine? **574**
- 17.5** Cos'è la struttura primaria di polipeptidi e proteine? **575**
- 17.6** Quali sono le forme tridimensionali di polipeptidi e proteine? **579**
- Riepilogo dei quesiti fondamentali **586**
- Domande veloci **587**
- Reazioni chiave **588**
- Problemi **589**
- Guardando avanti **592**
- Attività di apprendimento di gruppo **592**

CONNESSIONI CHIMICHE

- 17A** La ragnatela: una meraviglia chimica e ingegneristica della natura **584**

18 Lipidi **593**

- 18.1** Cosa sono i trigliceridi? **594**
- 18.2** Cosa sono i saponi e i detergenti? **597**
- 18.3** Cosa sono i fosfolipidi? **599**
- 18.4** Cosa sono gli steroidi? **601**

- 18.5** Cosa sono le prostaglandine? **606**
- 18.6** Cosa sono le vitamine liposolubili? **609**
- Riepilogo dei quesiti fondamentali **612**
- Domande veloci **613**
- Problemi **613**
- Guardando avanti **616**
- Attività di apprendimento di gruppo **617**

CONNESSIONI CHIMICHE

- 18A** Fosfolipasi del veleno di serpente **601**
- 18B** Antagonisti non steroidei degli estrogeni **605**

19 Acidi nucleici **618**

- 19.1** Cosa sono i nucleosidi e i nucleotidi? **619**
- 19.2** Qual è la struttura del DNA? **622**
- 19.3** Cosa sono gli acidi ribonucleici (RNA)? **629**
- 19.4** Cos'è il codice genetico? **631**
- 19.5** Come si sequenzia il DNA? **633**
- Riepilogo dei quesiti fondamentali **638**
- Domande veloci **640**
- Problemi **640**
- Attività di apprendimento di gruppo **643**

CONNESSIONI CHIMICHE

- 19A** La ricerca di farmaci antivirali **621**
- 19B** DNA fingerprinting **638**

20 Spettroscopia **645**



- 20.1** Cos'è la radiazione elettromagnetica? **646**
- 20.2** Cos'è la spettroscopia molecolare? **648**
- 20.3** Cos'è la spettroscopia infrarossa? **648**
- 20.4** Come si interpretano gli spettri infrarossi? **651**
- 20.5** Cos'è la risonanza magnetica nucleare? **662**
- 20.6** Cos'è la schermatura? **664**
- 20.7** Cos'è uno spettro NMR? **664**
- 20.8** Quanti segnali di risonanza sono presenti nello spettro NMR di un particolare composto? **666**
- 20.9** Cos'è l'integrazione dei segnali? **669**
- 20.10** Cos'è il chemical shift? **670**

- 20.11** Cos'è la molteplicità del segnale? **672**
- 20.12** Cos'è la spettroscopia ^{13}C -NMR e in cosa differisce dalla spettroscopia ^1H -NMR? **675**
- 20.13** Come si risolve un problema relativo alla NMR? **678**
 Riepilogo dei quesiti fondamentali **682**
 Domande veloci **684**
 Problemi **685**
 Guardando avanti **698**
 Attività di apprendimento di gruppo **699**

CONNESSIONI CHIMICHE

- 20A** La spettroscopia infrarossa: una finestra sull'attività cerebrale **652**
- 20B** Risonanza magnetica per imaging **675**

21

Chimica organica del metabolismo **700**



- 21.1** Quali sono gli intermedi chiave nella glicolisi, nella β -ossidazione degli acidi grassi e nel ciclo dell'acido citrico? **701**
- 21.2** Cos'è la glicolisi? **706**
- 21.3** Quali sono le dieci reazioni della glicolisi? **707**

- 21.4** Qual è il destino del piruvato? **711**
- 21.5** Quali sono le reazioni della β -ossidazione degli acidi grassi? **713**
- 21.6** Quali sono le reazioni del ciclo dell'acido citrico? **717**
 Riepilogo dei quesiti fondamentali **720**
 Domande veloci **721**
 Reazioni chiave **722**
 Problemi **722**
 Attività di apprendimento di gruppo **724**

- Appendice I** Costanti di acidità per le principali classi di acidi organici **A.1**
- Appendice II** Chemical shift caratteristici negli spettri ^1H -NMR **A.2**
- Appendice III** Chemical shift caratteristici negli spettri ^{13}C -NMR **A.3**
- Appendice IV** Valori caratteristici delle frequenze di assorbimento nell'infrarosso **A.4**
- Glossario** **G.1**
- Risposte ai problemi** **Ris.1**
- Indice analitico** **I.1**

Obiettivi del testo

Questo testo rappresenta un'introduzione alla chimica organica e sono richieste delle conoscenze di base di chimica generale. È frutto della nostra esperienza come docenti e della nostra valutazione delle attuali e future prospettive della chimica organica.

Con questo testo ci proponiamo diversi obiettivi. Per prima cosa, la maggior parte degli studenti che segue questo corso è orientata verso carriere scientifiche e solo una minoranza intende proseguire gli studi per diventare un chimico professionista; molti stanno studiando per intraprendere carriere in aree che richiedono una conoscenza di base della chimica organica. Nel testo esamineremo la struttura, le proprietà e le reazioni di molecole piuttosto semplici. Gli studenti possono poi sfruttare queste conoscenze nel loro successivo lavoro e nella vita professionale.

In secondo luogo, un corso introduttivo deve descrivere lo scopo e gli argomenti della chimica organica, nonché il suo enorme impatto sul nostro modo di vivere e lavorare. Per tale motivo sono forniti numerosi esempi di farmaci, plastiche, saponi e detergenti, fibre tessili naturali e sintetiche, raffinazione del petrolio, pesticidi, aromi artificiali, ecologia chimica, ecc. in specifiche parti del testo.

In terzo luogo, un corso introduttivo deve convincere gli studenti che la chimica organica è molto più di un elenco di nomi e reazioni. Ci sono alcuni argomenti o temi che non solo rendono la disciplina più facile da capire, ma forniscono anche un modo per analizzare la nuova chimica. La relazione tra la struttura molecolare e la reattività chimica è uno di tali argomenti. La teoria elettronica della chimica organica, che include le strutture di Lewis, gli orbitali atomici, l'ibridazione degli orbitali atomici e la teoria della risonanza sono presentate nel Capitolo 1. Il Capitolo 2 spiega la correlazione tra la struttura molecolare e le proprietà chimiche, la nomenclatura, la basicità e l'acidità. Variazioni dell'acidità e della basicità nei composti organici sono correlate all'elettronegatività, all'effetto induttivo e alla risonanza. Questi stessi concetti sono ripresi in tutto il testo nelle discussioni sulla struttura molecolare e sulla reattività chimica. La stereochimica è il secondo argomento ricorrente in tutto il testo. Il significato e l'importanza della disposizione degli atomi nello spazio sono introdotti nel Capitolo 3 con le conformazioni di alcani e cicloalcani, seguiti dall'isomeria *cis/trans* nei Capitoli 3 (cicloalcani) e 4 (alcheni). La simmetria e l'asimmetria delle molecole e il significato dell'asimmetria nel mondo biologico sono trattati nel Capitolo 6. La comprensione del meccanismo delle reazioni è il terzo argomento principale. I meccanismi delle reazioni sono presentati nel Capitolo 5; tali meccanismi non solo facilitano l'apprendimento, ma aiutano a comprendere la logica molecolare che è alla base della chimica organica e delle reazioni. In questo capitolo sono analizzati cinque schemi comuni che si riscontrano nei meccanismi di reazione trattati in questo capitolo e nei seguenti.

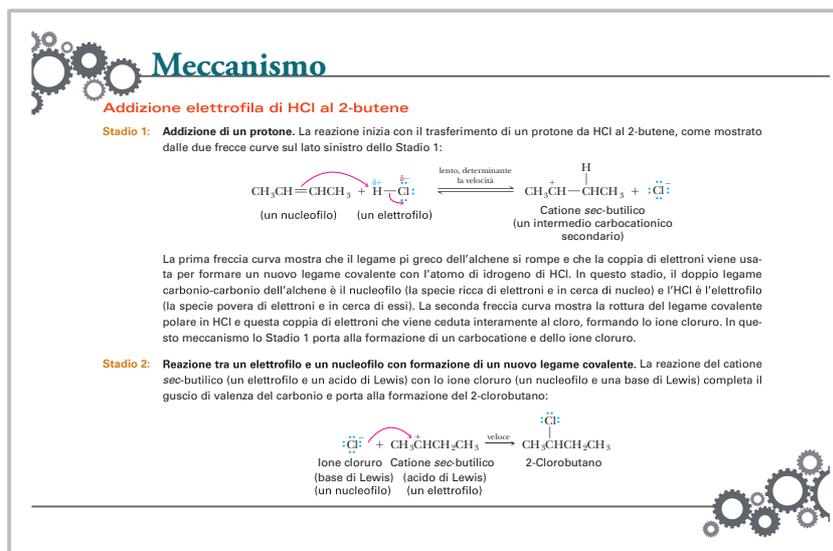
Destinatari

Questo testo offre un'introduzione alla chimica organica per studenti che intendano proseguire la propria carriera nell'ambito di una disciplina scientifica che richiede una conoscenza di base di chimica organica. Per questa ragione, abbiamo compiuto un particolare sforzo per mostrare, attraverso questo testo, le interrelazioni tra la chimica organica e le altre aree scientifiche, particolarmente quelle che hanno come oggetto la biologia e la salute. Studiando da questo testo, gli studenti potranno rendersi conto

che la chimica organica è uno strumento indispensabile per molte altre discipline e che i composti organici, sia naturali sia 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. Inoltre, gli studenti avranno 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.

Novità di questa edizione

- **“Meccanismo”** tali box sono stati aggiunti a ciascun meccanismo presente nel testo; essi forniscono uno schema teorico e sono un nuovo modo 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, viene sottolineata la loro importanza per l'apprendimento della chimica organica e si facilita la loro individuazione.



- **“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.

ATTIVITÀ DI APPRENDIMENTO DI GRUPPO

- 5.55** A turno, interrogate gli altri sulle reazioni presentate in questo capitolo in base alle seguenti indicazioni:
- Indicate il nome di una reazione e chiedete agli altri di indicare i reagenti e i prodotti della reazione. Ad esempio, se indicate "idrogenazione catalitica di un alchene", la risposta deve essere "H₂/Pt reagisce per dare un alcano".
 - Indicate un gruppo di reagenti e chiedete agli altri con quale(i) gruppo(i) funzionale(i) reagiscono tali reagenti. Ad esempio, se indicate "H₂/Pt", la risposta deve essere "alcheni e alchini".
 - Indicate un gruppo funzionale o una classe di composti come prodotto di una reazione e chiedete agli altri quale gruppo funzionale o classe di composti dovrebbe essere utilizzato per sintetizzare quel prodotto. Ad esempio, se indicate "alchene", la risposta deve essere "alchino".
- 5.56** Utilizzando un foglio di carta, o preferibilmente una lavagna, disegnatte a turno i meccanismi di tutte le reazioni presentate nel capitolo a memoria. Se dimenticate uno stadio o commettete un errore, deve subentrare un altro membro del gruppo e terminare l'esercizio.
- 5.57** Ad eccezione dell'idratazione dell'etilene ad etanolo, l'idratazione degli alcheni acido-catalizzata non può essere utilizzata per la sintesi di alcoli primari. Spiegate perché.

- I capitoli delle tecniche spettroscopiche sono stati accorpati in un solo capitolo (20, presente on line), che fornisce una trattazione della spettroscopia organica. In questo nuovo capitolo è dimostrato agli studenti che l'assorbimento della radiazione elettromagnetica e le transizioni tra stati energetici sono argomenti comuni della spettroscopia infrarossa e NMR.
- **“Parole e concetti chiave”** in questa nuova edizione del testo sono presenti nel “Riepilogo dei quesiti fondamentali”. L'attenzione è spostata dal semplice memorizzare un elenco di termini a considerare i termini (indicati in grassetto) nel contesto di importanti argomenti trattati.
- La lunghezza del testo è stata ridotta: due capitoli (20 e 21) sono stati inseriti on line sul sito www.edises.it.

Caratteristiche speciali

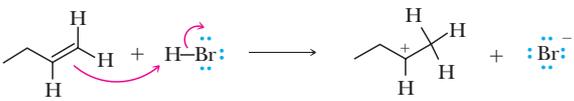
Box “Come fare”: Quale studente non ha desiderato avere una guida semplice, da seguire passo passo, per comprendere un problema o un concetto? Noi abbiamo individuato, in quasi ogni capitolo, gli argomenti che risultano spesso di difficile comprensione e abbiamo creato delle guide “Come fare”, per facilitare l'approccio ai problemi.

COME FARE 5.1

Come disegnare i meccanismi

I meccanismi mostrano come si rompono e si formano i legami. Anche se i singoli atomi possono cambiare posizione in una reazione, le frecce curve usate in un meccanismo servono solo a mostrare il movimento degli elettroni. Perciò, è importante ricordare che la notazione a frecce curve mostra sempre le frecce che partono da un legame o da una coppia di elettroni non condivisa (e non il contrario).

Uso corretto delle frecce curve...



Uso sbagliato delle frecce curve...



un errore che si fa comunemente è quello di usare le frecce curve per indicare il movimento di atomi invece che di elettroni

I box **Connessioni chimiche** illustrano **applicazioni della chimica organica al mondo che ci circonda, in particolare al campo della biochimica, della medicina e delle scienze biologiche**. Gli argomenti trattati in questi box rappresentano le applicazioni della chimica organica al mondo reale ed evidenziano la connessione tra chimica organica e future professioni degli studenti.

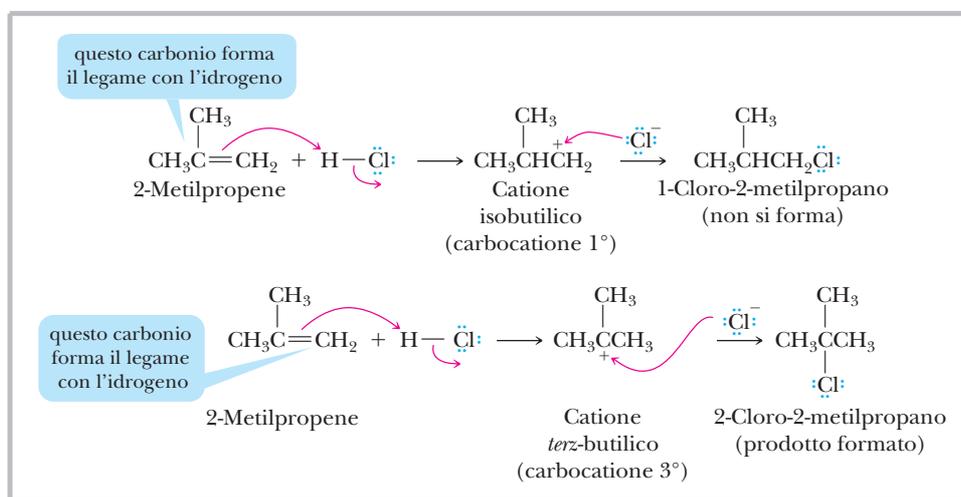
Problemi “Mettendo insieme”: In questo testo, i problemi conclusivi di ciascun capitolo sono stati suddivisi per paragrafi, permettendo così agli studenti, in caso di difficoltà, di fare riferimento facilmente al paragrafo in questione. Questo pratico modo di organizzare i problemi risulta molto utile per l'apprendimento di nuove nozioni. Quando si ha un dubbio, infatti, non sarebbe utile sapere che il problema è stato classificato in base all'argomento (cioè, gli studenti saprebbero riconoscere il problema in un contesto diverso, come avviene nell'ambito di un esame)? Al tal proposito, per aiutare gli studenti, abbiamo aggiunto 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

le giuste conoscenze prima di risolvere i problemi conclusivi di ciascun capitolo. Le risposte a queste domande veloci sono riportate a fine pagina, così che lo studente può velocemente controllare i progressi e, quando necessario, rivedere l'argomento trattato nel corrispondente paragrafo. Un ulteriore supporto didattico per la risoluzione dei problemi è fornito da *Guida alla soluzione dei problemi da Introduzione alla Chimica Organica*, F. S. Lee, W. Brown, T. Poon (EdiSES).

Più problemi pratici: È noto che per gli studenti uno dei modi migliori per apprendere la chimica organica è quello di avere a disposizione molti problemi pratici. Nel testo noi abbiamo incrementato del 15% il numero di problemi pratici, dando una maggiore possibilità di imparare la materia. Per esempio, abbiamo inserito la sezione "Trasformazioni chimiche", in quasi ogni capitolo, che aiuterà lo studente a familiarizzare con le reazioni presenti sia nel capitolo corrente sia in quelli precedenti. Lo scopo di questi problemi è quello di fornire un approccio costruttivo all'apprendimento della chimica organica e di dimostrare che i concetti si basano costantemente gli uni sugli altri durante tutto il corso.

Sintesi organica: In questo testo è trattata la sintesi organica e tutte le sfide che essa presenta come strumento educativo. Ci rendiamo conto che la maggioranza degli studenti di questo corso ha intenzione di proseguire la propria carriera nell'ambito delle scienze biologiche e mediche e che solo pochissimi aspirano a diventare chimici organici sintetici. Riconosciamo anche che ciò che un chimico organico sa fare meglio è sintetizzare nuovi composti; in altre parole, egli "costruisce" cose. Inoltre, sappiamo che una delle chiavi per acquisire padronanza nel campo della chimica organica è quella di risolvere molti problemi. A tale scopo, abbiamo sviluppato un ampio numero di problemi di chimica organica sintetica, nei quali la molecola da preparare ha un uso applicativo nella vita di tutti i giorni. Il nostro obiettivo al riguardo è quello di far esercitare lo studente a riconoscere e utilizzare reazioni particolari in un contesto di sintesi reali. Il nostro intento, per esempio, non è far acquisire allo studente la capacità di progettare la sintesi della procaina (Novocaina), ma, piuttosto, che egli sia in grado di proporre i reagenti opportuni per ciascuno stadio quando gli viene mostrato uno schema generale di sintesi attraverso il quale essa può essere preparata.

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. Abbiamo inserito tali accorgimenti per l'apprendimento usando i *callout* (piccole caselle di testo) e, in questa edizione, ne abbiamo aumentato il numero, per evidenziare gli aspetti rilevanti di molte delle illustrazioni presenti nel testo. Così facendo, vengono evidenziate 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 *callout* aiuteranno lo studente a ricordare, non solo il contenuto, ma anche il contesto in cui l'illustrazione è inserita.



Organizzazione del testo: una panoramica

I Capitoli 1-10 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. Sono, poi, esaminate le strutture e le reazioni tipiche di importanti classi di composti organici: alcani, alcheni e alchini, alogenuri alchilici, alcoli ed eteri, benzene e suoi derivati, ammine, aldeidi e chetoni e infine gli acidi carbossilici e i loro derivati.

I Capitoli 11-15 trattano ancora i composti organici, compresi 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 la formazione di nuovi legami carbonio-carbonio. Il Capitolo 15 fornisce una breve introduzione alla chimica organica dei polimeri.

I Capitoli 16-19 presentano una breve introduzione alla chimica organica di carboidrati, lipidi, amminoacidi e proteine e acidi nucleici.

Il Capitolo 20, spettroscopia (on line), introduce la spettroscopia IR e la spettroscopia $^1\text{H-NMR}$ e $^{13}\text{C-NMR}$. La discussione di tali tecniche spettroscopiche non richiede, da parte degli studenti, un bagaglio culturale maggiore di quello che essi acquisiscono in un corso di chimica generale. Questo capitolo è a sé stante ed è possibile studiarlo in qualunque fase del corso, secondo i criteri adottati dal docente.

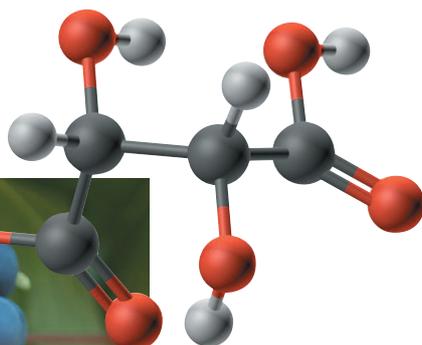
Il Capitolo 21, La chimica organica del metabolismo (on line), mostra come la chimica sviluppata fino a questo punto possa essere applicata alla comprensione delle tre vie metaboliche principali – la glicolisi, la β -ossidazione degli acidi grassi e il ciclo dell'acido citrico.

Supporti per gli studenti

Un ulteriore supporto didattico per la risoluzione dei problemi è fornito da *Guida alla soluzione dei problemi da Introduzione alla Chimica Organica*, F. S. Lee, W. Brown, T. Poon (EdiSES), che può risultare utile allo studente sia come guida alla soluzione di problemi di varia tipologia sia come ulteriore esercitazione ai fini della prova d'esame.

Supporti per i docenti

I docenti che utilizzano il testo a scopo didattico possono scaricare dal sito www.edises.it, previa registrazione all'area docenti, le immagini del libro in formato PowerPoint. I Capitoli 20 (Spettroscopia) e 21 (Chimica organica del metabolismo) sono disponibili sul sito www.edises.it nel formato Adobe Acrobat PDF e possono essere scaricati gratuitamente previa registrazione.



06

Chiralità: l'asimmetria delle molecole

L'acido tartarico si trova nell'uva e in altri frutti, sia in forma libera, sia come sale (vedi il Paragrafo 6.4B). Insetto: un modello dell'acido tartarico.
(© fatihhoca/iStockphoto)

QUESITI FONDAMENTALI

- 6.1 Cosa sono gli stereoisomeri?
- 6.2 Cosa sono gli enantiomeri?
- 6.3 Come si indica la configurazione di uno stereocentro?
- 6.4 Cos'è la regola 2°?
- 6.5 Come si descrive la chiralità di molecole cicliche con due stereocentri?
- 6.6 Come si descrive la chiralità di molecole con 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 oggetti tridimensionali e loro **immagine speculare**. 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. Po-

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.

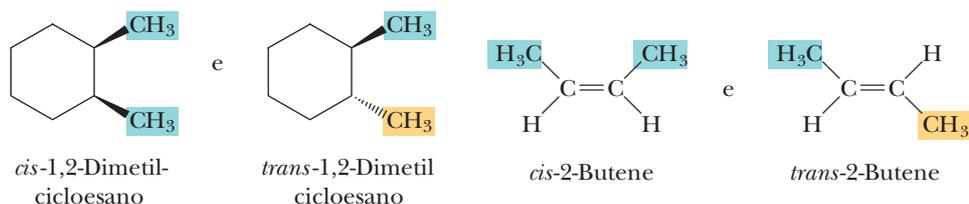
tremmo allora chiederci, "qual è la relazione tra te e la tua immagine speculare?" Per relazione intendiamo, "può il tuo riflesso sovrapporsi a te stesso in modo tale che ogni dettaglio del riflesso corrisponda esattamente all'originale?" La risposta è che tu e la tua immagine speculare non siete sovrapponibili. 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.

Una comprensione di relazioni di questo tipo è fondamentale per la comprensione della chimica organica e della 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. 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?

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

Gli **stereoisomeri** hanno la stessa formula molecolare, 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* nei cicloalcani (Paragrafo 3.7) e negli alcheni (Paragrafo 4.1C).



In questo capitolo, studieremo gli enantiomeri e i diastereomeri (Figura 6.1).

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 stereoisomeri che sono immagini speculari non sovrapponibili. L'importanza dell'enantiomeria risiede nel fatto che, con l'eccezione dei compo-

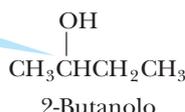


FIGURA 6.1
Relazioni tra gli isomeri.

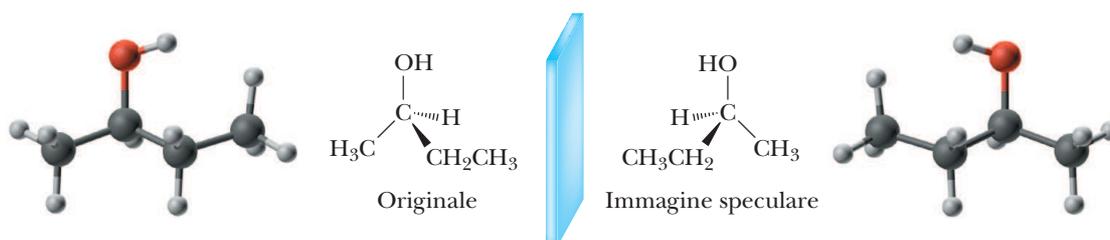
sti inorganici e di pochi semplici composti organici, la stragrande maggioranza delle molecole nel mondo biologico mostra questo tipo di isomeria, compresi i carboidrati (Capitolo 16), i lipidi (Capitolo 18), gli amminoacidi e le proteine (Capitolo 17) e gli acidi nucleici (DNA e RNA, Capitolo 19). Inoltre, circa la metà dei farmaci attualmente in uso è caratterizzata da questo tipo di isomeria.

Come esempio di molecola che esibisce enantiomeria, esaminiamo il 2-butanolo; focalizziamo la nostra attenzione sul carbonio 2 di questa molecola, il carbonio che porta il gruppo —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 atomo di carbonio sono —H , —OH , —CH_3 e $\text{—CH}_2\text{CH}_3$



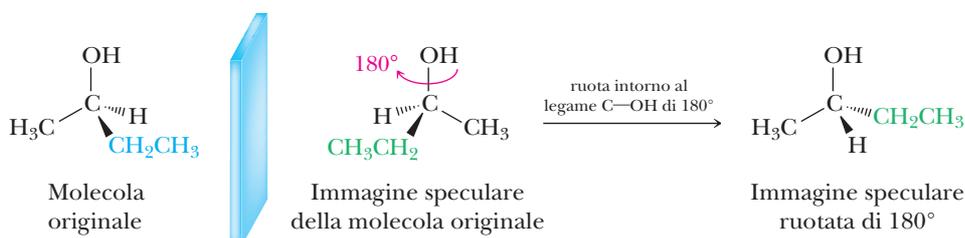
La formula di struttura che abbiamo appena disegnato non mostra la forma del 2-butanolo, cioè, l'orientamento dei suoi atomi nello spazio. Per fare ciò, dobbiamo considerare la molecola come un oggetto tridimensionale. A sinistra dell'immagine che segue, troviamo un modello a sfere e bastoncini del 2-butanolo e una formula prospettica di quella che noi chiamiamo la “molecola originale”. In questa rappresentazione, i gruppi —OH e —CH_3 legati al carbonio 2 sono nel piano del foglio; l' —H è dietro il piano e il gruppo $\text{—CH}_2\text{CH}_3$ è davanti a esso.



A destra dell'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 l'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 corrispondano, 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 una maniera per vedere che l'immagine speculare del 2-butanolo non è sovrapponibile alla molecola originale:

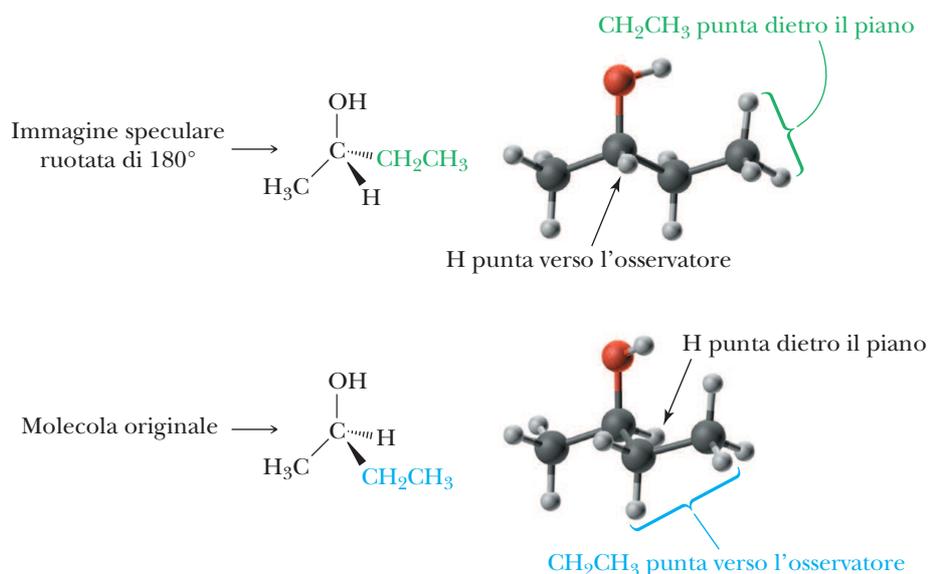




Conchiglie di mare destrorse e sinistrorse. Se tieni una conchiglia destrorsa nella tua mano destra con il pollice che va dall'estremità più stretta all'estremità più larga, l'apertura sarà alla tua destra.

Immagina di mantenere l'immagine speculare tramite il legame C—OH e di ruotare la parte inferiore della molecola di 180° intorno a questo legame. Il gruppo —OH mantiene la sua posizione nello spazio, mentre il gruppo —CH₃, che era nel piano del foglio a destra, è ancora nel piano, ma è ora a sinistra. Allo stesso modo, il gruppo —CH₂CH₃, che era davanti al piano a sinistra, è ora dietro al piano e a destra.

Ora, sposta l'immagine speculare ruotata nello spazio e prova a sovrapporla all'originale in modo da far coincidere tutti i legami e gli atomi:



Ruotando l'immagine speculare come abbiamo fatto, i suoi gruppi —OH e —CH₃ ora si trovano esattamente in corrispondenza dei gruppi —OH e —CH₃ dell'originale. Tuttavia, i gruppi —H e —CH₂CH₃ delle due molecole non corrispondono: l'—H punta lontano dall'osservatore nell'originale mentre è diretto verso l'osservatore nell'immagine speculare; il gruppo —CH₂CH₃ punta verso l'osservatore nell'originale ma dietro il piano nell'immagine speculare. Possiamo concludere che l'originale del 2-butanol e la sua immagine speculare sono non sovrapponibili e, quindi, sono composti differenti.

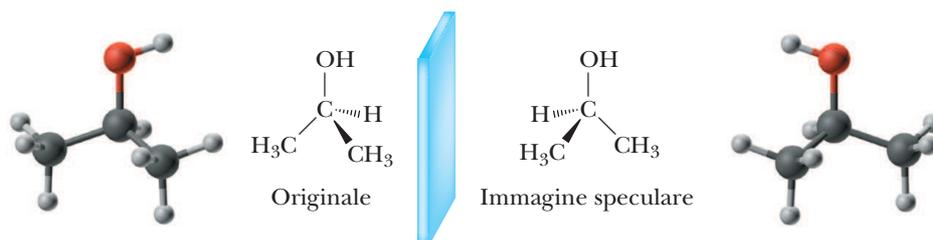
Riassumendo, possiamo ruotare l'immagine speculare del 2-butanol nello spazio in tutti i modi che vogliamo ma, fino a quando nessun legame viene rotto o riarrangiato, si possono far coincidere soltanto due dei quattro gruppi legati al carbonio-2 dell'immagine speculare con quelli dell'originale. Poiché 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 quaderno è chirale. Una vite destrorsa è chirale. L'elica di una nave è chirale. Se esamini gli oggetti nel mondo che ti circonda, concluderai senza dubbio che la vasta maggioranza di essi è chirale.

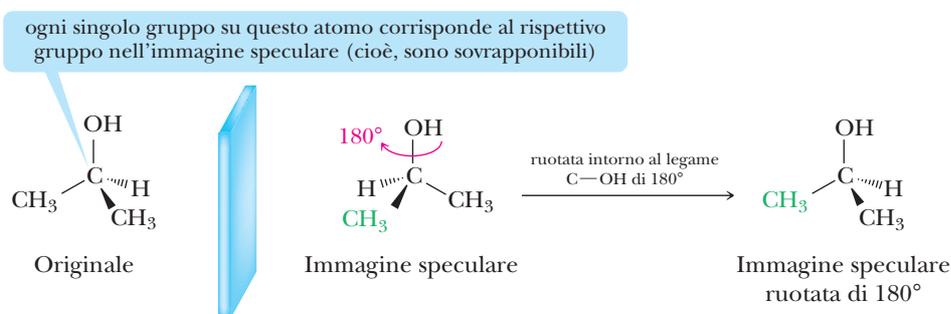
Come abbiamo detto prima di esaminare l'originale e l'immagine speculare del 2-butanol, il caso più comune di enantiomeria nelle molecole organiche è la presenza di un carbonio legato a quattro gruppi differenti. Esaminiamo più a fondo questa affermazione prendendo in considerazione una molecola come il 2-propanolo che non possiede tale requisito. In questa molecola, infatti, il carbonio-2 è legato a tre gruppi differenti, 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?"

Chirale Dal greco *cheir*, mano; dicesi di un oggetto che non è sovrapponibile alla propria immagine speculare.

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



La domanda precedente può essere posta anche in maniera differente: “che relazione esiste tra l'immagine speculare e l'originale?” Questa volta, ruotiamo l'immagine speculare di 180° 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:



Se un oggetto e la sua immagine speculare sono sovrapponibili, allora essi sono identici; nel caso delle molecole, questo significa che 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 più di uno. Anche il 2-propanolo ha un solo piano di simmetria.

Ripetendo, la più comune (ma non l'unica) causa di chiralità 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-butano 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

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

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.

Centro chirale Un atomo, come il carbonio, legato a quattro gruppi differenti.

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

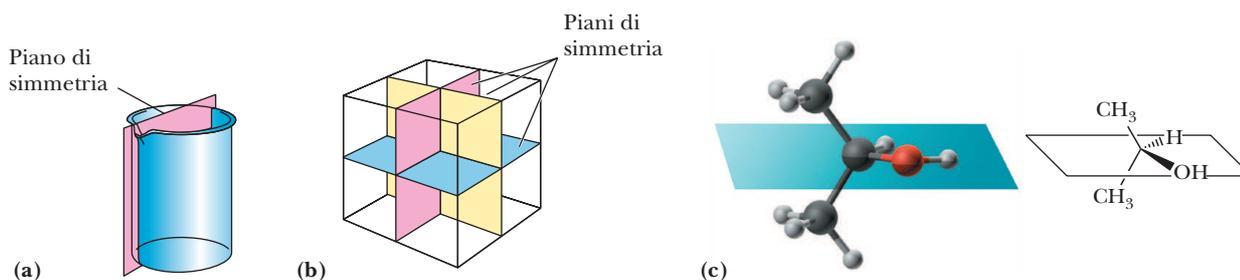
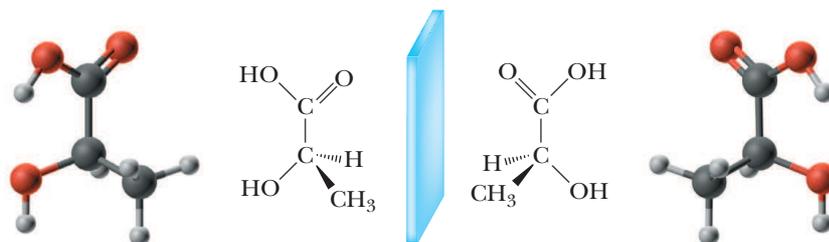


FIGURA 6.2

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.

FIGURA 6.3

Stereorappresentazioni tridimensionali dell'acido lattico e della sua immagine speculare.

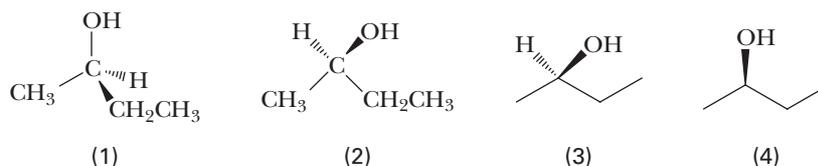


un prodotto della glicosi anaerobica ed è ciò che determina l'acidità della panna. La Figura 6.3 mostra una rappresentazione tridimensionale dell'acido lattico e della sua immagine speculare. In queste rappresentazioni, tutti gli angoli di legame intorno al carbonio centrale sono approssimativamente 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 ma, piuttosto, molecole differenti.

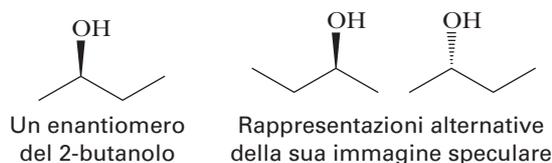
Come rappresentare gli enantiomeri

COME FARE 6.1

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 enantiomero:



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 (intorno al legame C—CH₃) 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 al 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:



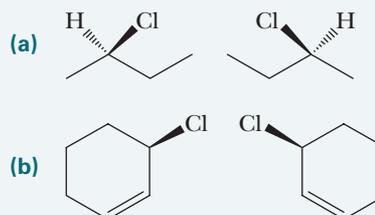
Individua lo stereocentro presente in ogni struttura e disegna le stereorappresentazioni degli enantiomeri di ognuna di esse.

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.

SOLUZIONE

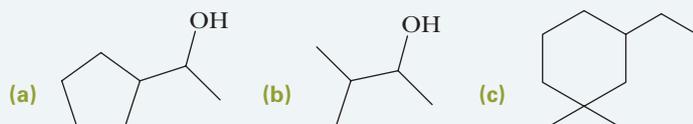
Ti sarà utile studiare i modelli di ciascuna coppia di enantiomeri e osservarli da prospettive diverse. Lavorando con queste coppie di enantiomeri, potrai notare che in ciascuna c'è un atomo di carbonio legato a quattro gruppi differenti, il che rende la molecola chirale. Effettua una traslazione di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



Vedi Problemi 6.15, 6.19-6.22

PROBLEMA 6.1

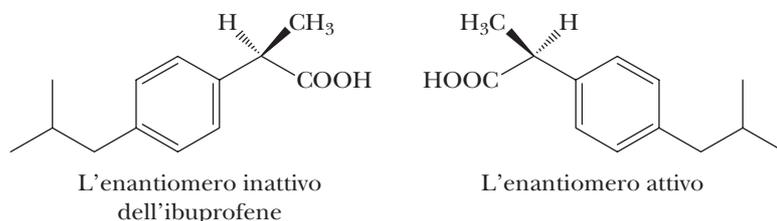
Ciascuna delle seguenti molecole possiede uno stereocentro:



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

6.3 Come si indica la configurazione di uno stereocentro?

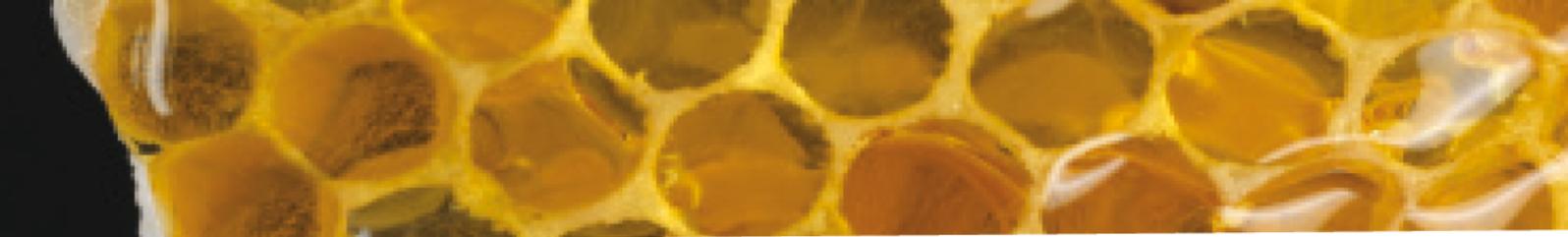
Dal momento che due enantiomeri sono composti differenti, ciascuno di essi deve avere un proprio nome. Il farmaco da banco ibuprofene, per esempio, mostra enantiomeria, cioè, esiste come coppia di enantiomeri:



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 enantiomero 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

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



WILLIAM H. BROWN • THOMAS POON

Introduzione alla
Chimica Organica



www.edises.it

€ 39,00

ISBN 978-88-7959-825-5



9 788879 598255