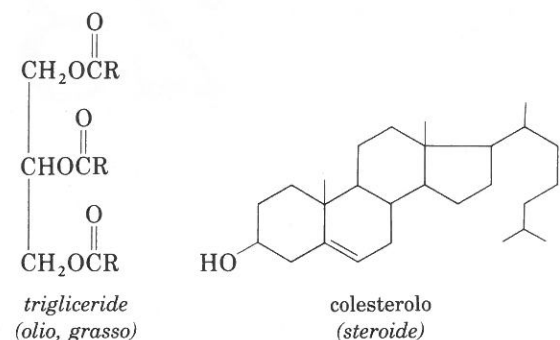


## Lipidi

Vengono riuniti in questo capitolo composti organici diffusi in natura, aventi costituzione chimica e proprietà biologiche diverse, ma collegati da alcune caratteristiche fisiche simili: tra queste, l'insolubilità in acqua e la solubilità nei solventi organici apolari. Parleremo di grassi e di oli, di steroidi e di qualche altro composto importante.

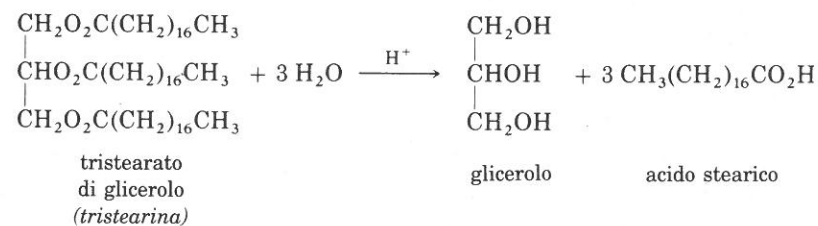


## SEZIONE 23.1

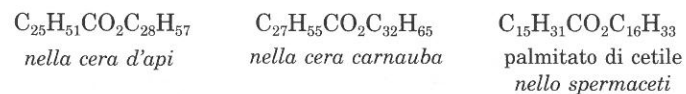
## Grassi ed oli

I grassi e gli oli sono triesteri del glicerolo, o **trigliceridi**: la distinzione è piuttosto arbitraria, considerando *grasso* un trigliceride solido a temperatura ambiente, *olio* un trigliceride liquido a temperatura ambiente. Si parla così dei *grassi animali* e degli *oli vegetali*, in relazione al loro stato fisico.

Per idrolisi di grassi e di oli si ottengono **acidi grassi** che hanno, in generale, catene idrocarburiche lunghe e non ramificate. Il nome di trigliceridi deriva dagli acidi grassi presenti: tristearina è il tristearato di glicerolo, tripalmitina è il tripalmitato di glicerolo.



Si ottengono acidi grassi anche per idrolisi delle **cere**, quali la cera d'api; nelle cere, l'acido grasso è esterificato con un alcol alifatico superiore.



La maggior parte dei costituenti dei grassi e degli oli naturali sono trigliceridi *misti*, in cui le tre catene di acidi grassi sono diverse tra loro. La Tabella 23.1 riporta alcuni comuni acidi grassi e la Tabella 23.2 riporta la composizione in acidi grassi di alcuni trigliceridi animali e vegetali.

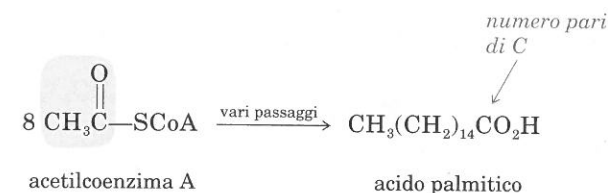
TABELLA 23.1 Origine naturale di alcuni acidi grassi

Acido	Struttura	Origine
<b>Saturo:</b>		
butirrico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$	burro
palmitico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CO}_2\text{H}$	vegetale e animale
stearico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2\text{H}$	vegetale e animale
<b>Insaturo<sup>a</sup>:</b>		
palmitoleico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$	vegetale e animale
oleico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$	vegetale e animale
linoleico <sup>b</sup>	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$	vegetale
linolenico <sup>b</sup>	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$	olio di lino
arachidonico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_4(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$	oli

<sup>a</sup>Negli acidi grassi insaturi presenti in natura, i doppi legami carbonio-carbonio sono *cis*.

<sup>b</sup>Acidi grassi essenziali per l'uomo, devono essere presenti nella dieta, e sono utilizzati per la sintesi delle prostaglandine (Sezione 23.4).

Quasi tutti gli acidi alifatici presenti in natura hanno un *numero pari* di atomi di carbonio perché sono biosintetizzati tramite i gruppi acetilici (di due atomi di C) dell'acetilcoenzima A.



Le catene idrocarburiche degli acidi grassi sono sature o insature. L'acido oleico, il più diffuso in natura, contiene un doppio legame. Acidi grassi con più doppi legami sono abbastanza comuni negli oli vegetali, chiamati appunto *poli-insaturi*.

Le catene degli acidi grassi saturi si estendono a zig-zag, tenute insieme da forti interazioni di van der Waals, e per questo i grassi saturi sono solidi. Negli

TABELLA 23.2 Composizione approssimata di alcuni grassi e oli

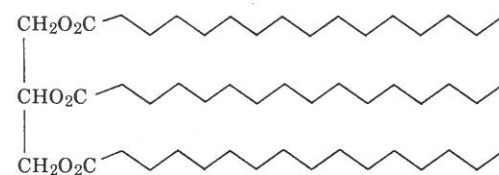
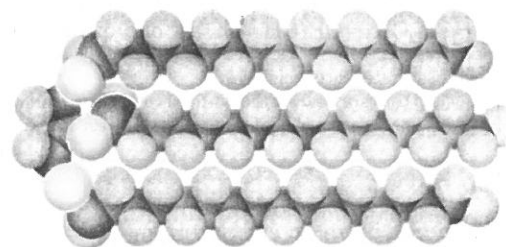
Origine	Acidi presenti (%) <sup>a</sup>			
	Palmitico	Stearico	Oleico	Linoleico
olio di mais	10	5	45	38
olio di soia	10	—	25	55
lardo	30	15	45	5
burro	25	10	35	—
grasso umano	25	8	46	10

<sup>a</sup>Altri acidi sono presenti in minori quantità.

acidi grassi naturali insaturi, la configurazione relativa ai doppi legami è sempre *cis*; essa è responsabile del basso punto di fusione degli oli. Anche i trigliceridi poli-insaturi sono spesso oli, perché la presenza di vari doppi legami *cis* impedisce alle molecole di formare lattici ordinati, compatti; la Figura 23.1 riporta i modelli dei due tipi di catene.

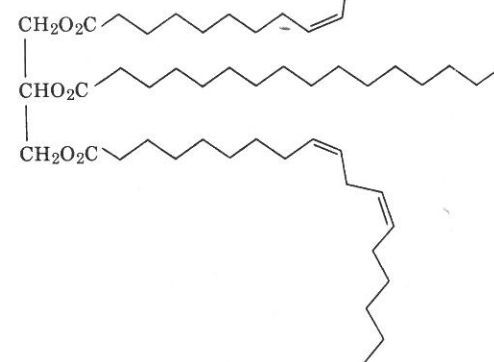
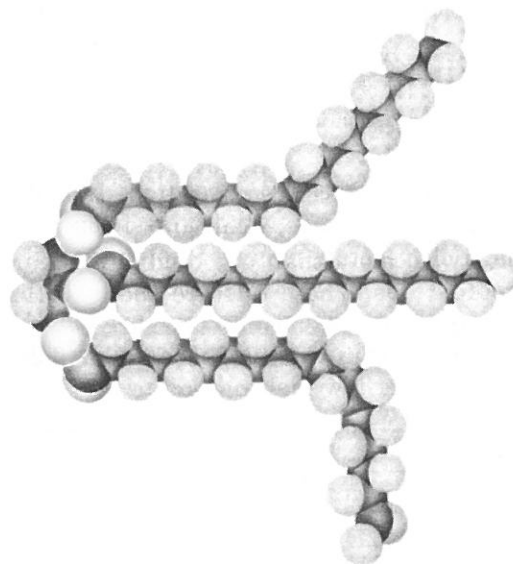
Nelle membrane cellulari, il rapporto tra grassi saturi ed insaturi mantiene costante la fluidità, al variare dell'ambiente esterno. Per esempio, le membrane cellulari di batteri cresciuti a temperature elevate contengono più acidi grassi saturi delle membrane di batteri cresciuti a temperature più basse.

Modello molecolare di un trigliceride saturo:



le catene a zig-zag formano un lattice compatto

Modello molecolare di un trigliceride insaturo:



le catene divergono

FIGURA 23.1 Conformazione e configurazione nei trigliceridi. Adattato da William H. Brown, Introduction to Organic and Biochemistry, 4 ed., 1987, Brooks/Cole Publishing Co.

## SEZIONE 23.2

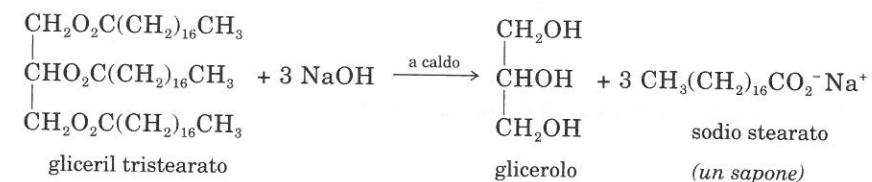
### Saponi e detergenti

L'idrolisi di un estere con NaOH dà il sale di un acido carbossilico (Sezione 15.5C); la saponificazione di un trigliceride dà sali di acidi grassi superiori, i **saponi**. È di antica data la manifattura del sapone da grasso di maiale o di bue con cenere di legna (che contiene sali alcalini quali  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ). Tale produzione è ricordata nei libri di Giulio Cesare.

**Saponi** sono definiti i sali di metalli alcalini (generalmente di sodio) degli acidi grassi superiori. Essi contengono principalmente sali di acidi a 16 e 18 atomi di carbonio, ma possono contenere anche carbossilati a più basso peso molecolare.

Nell'industria saponiera, il grasso viene completamente idrolizzato a caldo con idrato sodico; si aggiunge sale per aiutare la precipitazione del sapone. Dal liquido si recupera per distillazione il glicerolo, che trova largo uso come umidificatore (tabacco, farmaceutici, cosmetici; le proprietà umidificanti sono dovute ai gruppi ossidrilici che si legano con legami di idrogeno all'acqua e ne prevengono l'evaporazione). Il sapone viene purificato con acqua bollente che estrae i residui di alcoli, sale e glicerolo, trattato con additivi (pomice, coloranti, profumi), e infine rifuso e lavorato con appropriati stampi.

Saponificazione:



Una molecola di sapone contiene una lunga catena idrocarburica ed un'estremità ionica. La parte idrocarburica della molecola è idrofoba e solubile nei composti apolari, mentre la testa ionica è idrofila e si scioglie in acqua. A causa della catena idrocarburica la molecola di sapone non può sciogliersi completamente in acqua, ed il sapone resta sospeso nell'acqua in forma di **micelle**, cioè di aggregati di 50-150 molecole aventi l'estremità ionica verso l'acqua (Figura 23.2).

Il pregio di un sapone sta nella sua capacità di emulsionare lo sporco "unto", in modo che lo si può sciacquare con acqua. Le proprietà emulsive sono dovute al fatto che la parte idrocarburica delle molecole del sapone si scioglie in sostanze apolari, quali una gocciolina d'olio, mentre le teste ioniche sono attratte dall'acqua, e si respingono tra di loro obbligando l'olio a rimanere sospeso in forma di microgocce di olio e di sapone.

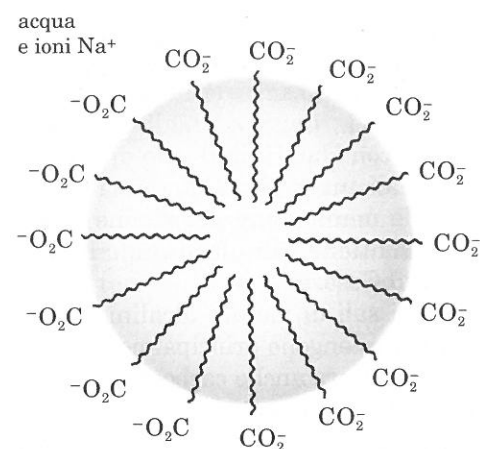
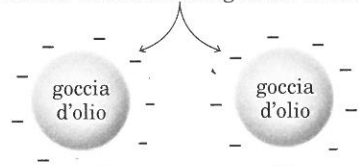
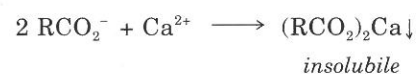


FIGURA 23.2 Micella di ioni alchilcarbossilato di un sapone.

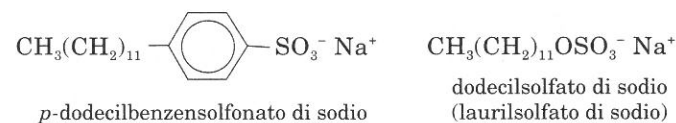
goccioline oleose si respingono perchè hanno cariche simili dovute agli ioni carbossilato



Il principale svantaggio dei saponi è il fatto che essi formano sali insolubili con  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ , ecc., presenti nelle acque dure: ciò è anche causa di incrostazioni e macchie.



Dopo la seconda guerra mondiale, sono stati sviluppati **detergenti**, composti sintetici aventi una catena idrocarburica e un gruppo ionico del tipo solfato o solfonato. I detergenti hanno il vantaggio di dare alchil-solfati o solfonati idrosolubili, per cui non danno precipitati con le acque dure.

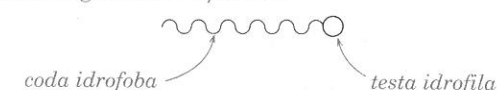


PROBLEMA PER LO STUDIO

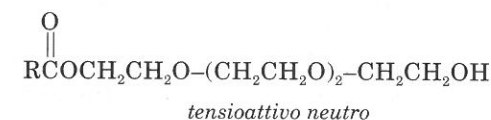
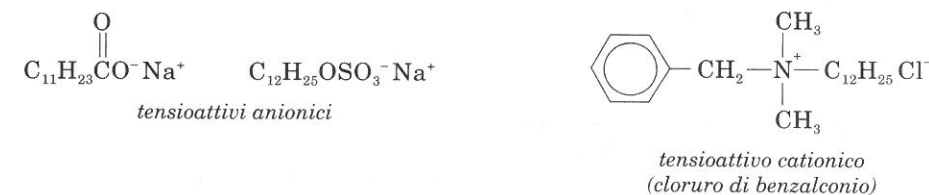
23.1 Proponete una serie di reazioni per trasformare il gliceril trioleato in un detergente del tipo alchilsolfato.

Saponi e detergenti appartengono ad una classe di composti chiamati **surfattanti** o **tensioattivi** (*agenti attivi in superficie*), composti capaci di abbassare la tensione superficiale dell'acqua. Le loro molecole contengono una parte idrofoba (una o più catene idrocarburiche) ed una parte idrofila (spesso, ma non necessariamente, ionica). Per essere efficace, la parte idrocarburica di una molecola tensioattiva deve contenere almeno 12 atomi di carbonio.

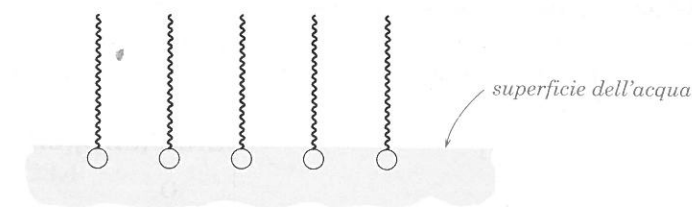
Simbologia di un surfattante:



I tensioattivi si possono classificare come *anionici*, *cationici* o *neutri*, a seconda della natura del gruppo idrofilo. I saponi sono tensioattivi anionici, essendo caratterizzati dalla presenza di anioni carbossilato. I cloruri di benzalconio (cloruri quaternari di N-benzilammonio) sono tensioattivi cationici ad azione antibatterica. Un tensioattivo neutro contiene gruppi polari, ma non ionici, che possono dare legami di idrogeno con l'acqua: il loro impiego diviene ogni giorno più diffuso per la loro particolare capacità di detergere le fibre sintetiche.



I tensioattivi abbassano la tensione superficiale dell'acqua, distruggendo i legami di idrogeno dell'acqua stessa: essi si dispongono con la testa idrofila sulla superficie dell'acqua, e con la coda idrofoba dalla parte opposta.



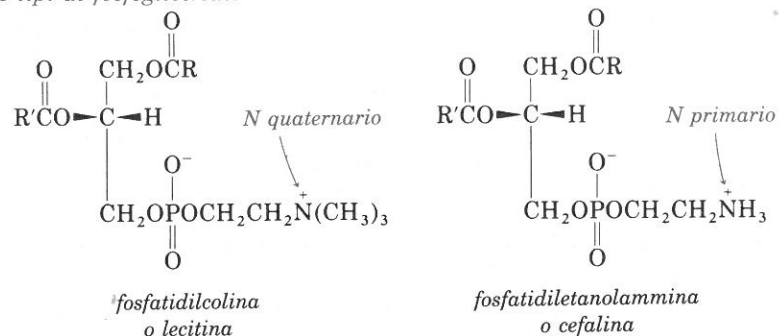
SEZIONE 23.3

Fosfolipidi

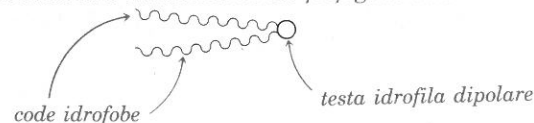
I **fosfolipidi** contengono gruppi alcolici esterificati con acido fosforico. I **fosfogliceridi** sono i più simili ai grassi e agli oli: due ossidrili del glicerolo sono

esterificati con acidi grassi ed il terzo è esterificato con acido fosforico. I fosfogliceridi sono caratterizzati dalla presenza di *due* lunghe code idrofobe e di una testa idrofila fortemente polare: uno ione dipolare.

Due tipi di fosfogliceridi:

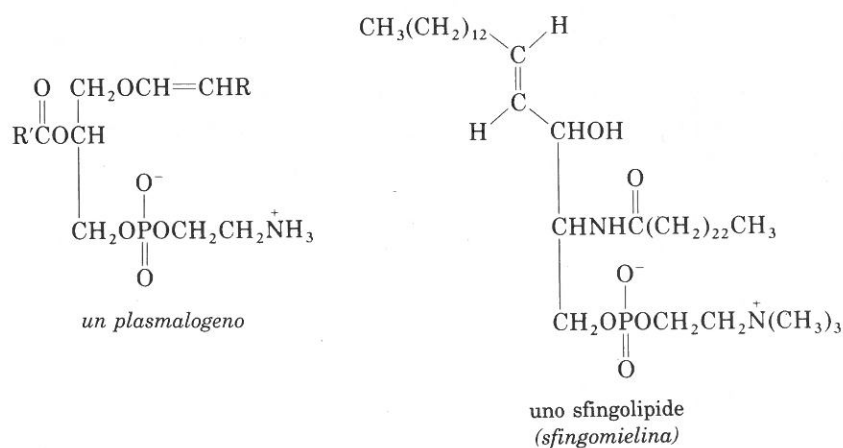


Rappresentazione simbolica di un fosfogliceride:



I fosfogliceridi **lecitine** e **cefaline** si trovano nel cervello, nelle cellule nervose e nel fegato e così pure nel tuorlo dell'uovo, nel germe di grano, nei lieviti, nei semi di soia, ecc. Le lecitine sono derivati della colina cloruro  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{Cl}^-$ , (il cui derivato acetilico è un neurotrasmettitore, Sezione 17.1); le cefaline sono derivati dell'etanolamina  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ .

Tra i fosfolipidi ricordiamo anche i **plasmalogeni**, in cui l'ossidrilico in posizione 1 del glicerolo è eterificato invece di essere esterificato, e gli **sfigolipidi**: tra questi vi è la sfigomieline la cui struttura è riportata qui sotto.



La sfigomieline è un estere fosforico che non deriva dal glicerolo, ma da un alcol allilico a numerosi atomi di carbonio; una funzione ammidica è presente come catena laterale.

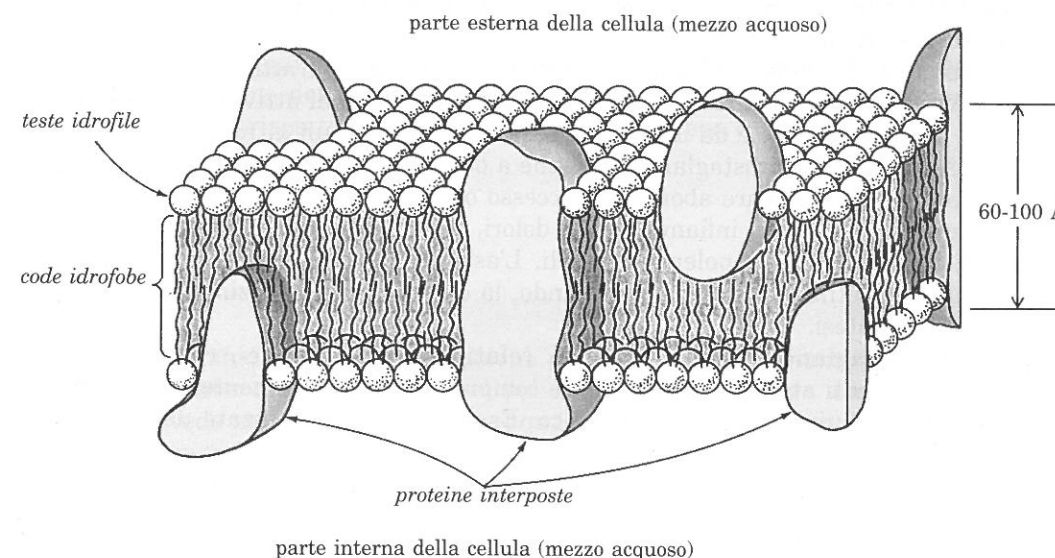


FIGURA 23.3 Doppio strato di fosfolipidi in una membrana cellulare.

PROBLEMA PER LO STUDIO

23.2 Per idrolisi della sfigomieline si ottiene  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , colina, un acido grasso  $\text{C}_{24}$  e sfigosina. Scrivete la struttura della sfigosina.

I fosfolipidi sono importanti per la funzione delle membrane cellulari: queste sono formate da proteine associate con un doppio strato di molecole di fosfogliceridi aventi la parte idrofoba verso l'interno e la parte idrofila verso l'esterno. Il doppio strato contribuisce a formare una barriera che disciplina il passaggio di acqua, elementi nutritivi, sostanze di rifiuto, dentro e fuori della cellula (Figura 23.3). Al contrario, la parte idrocarburica della membrana non permette il passaggio di acqua, ioni o molecole polari.

Si ritiene che sfigolipidi del tipo della sfigomieline rinforzino la guaina mielinica delle cellule nervose mediante l'intrecciarsi delle loro catene idrocarburiche, e possano anche provvedere all'isolamento elettrico delle stesse cellule. Nelle persone colpite da sclerosi multipla o da altre malattie che colpiscono la guaina mielinica, questa membrana è povera di lunghe catene idrocarburiche.

SEZIONE 23.4

Prostaglandine

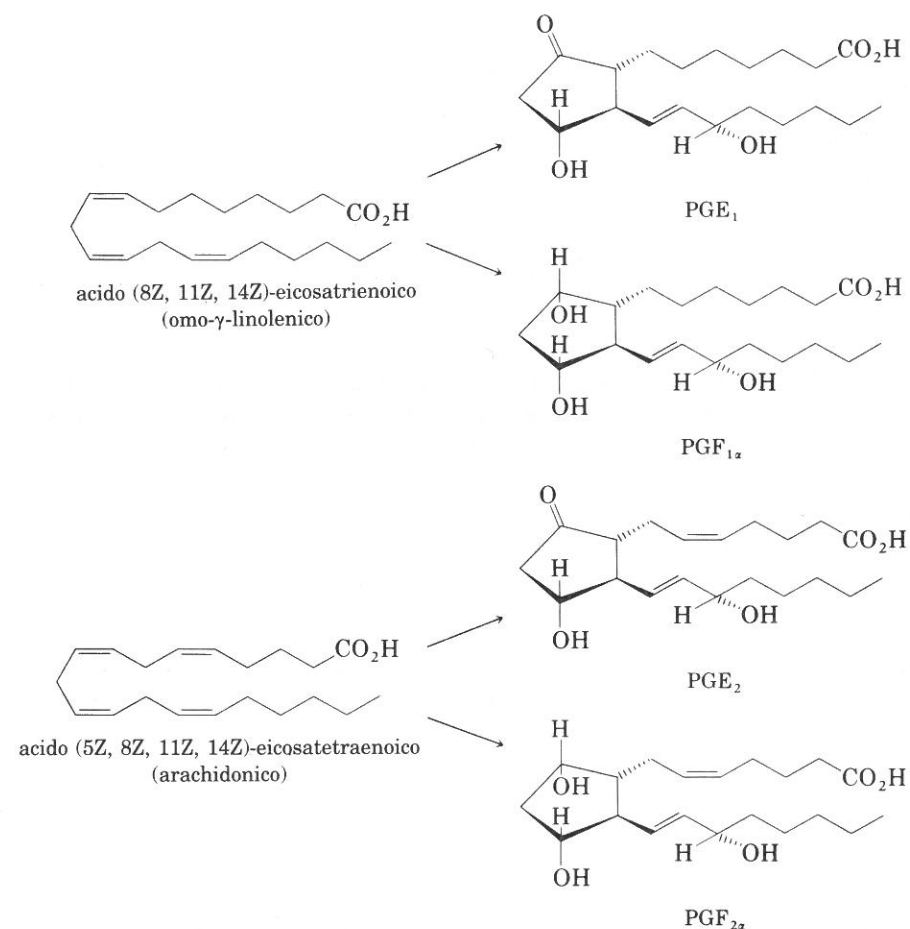
Un campo di ricerca biochimica che è stato oggetto, recentemente, di enorme interesse, riguarda le **prostaglandine**. Questi composti sono stati isolati e studiati da due scienziati svedesi, S. Bergstrom e B. Samuelsson, che ricevettero il premio Nobel nel 1982 per i loro lavori sull'argomento.

Il loro nome deriva dal fatto che vennero scoperte nel liquido seminale e che sono sintetizzate nella glandola prostatica. Oggi si sa che le prostaglandine sono

presenti in tutto il corpo e che sono sintetizzate anche nei polmoni, nel fegato, nell'utero, e in altri organi e tessuti.

Le prostaglandine sono simili ad ormoni, ed agiscono sull'attività delle cellule in cui vengono sintetizzate e delle cellule contigue. Il tipo di attività varia da un tipo di cellule all'altro, e da un tipo di prostaglandina ad un altro. Per esempio, somministrazione di prostaglandine, anche a dosi minime, stimola la contrazione dell'utero e può provocare aborto. Un eccesso o un difetto di prostaglandine può causare nausea, diarrea, infiammazione, dolori, febbre, disordine mestruale, asma, ulcere, ipertensione, sonnolenza, emboli. L'aspirina blocca la sintesi delle prostaglandine acetilando, e così disattivando, la *cicloossigenasi*, enzima chiave del processo di sintesi.

Le prostaglandine sono molecole relativamente semplici, costituite di sequenze di venti atomi di carbonio, che comprendono, generalmente, un gruppo carbossilico ed un anello ciclopentanico. Esse sono biosintetizzate dagli acidi grassi insaturi  $C_{20}$ .



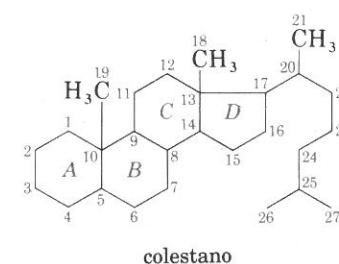
Le equazioni qui sopra riportate schematizzano la formazione delle quattro prostaglandine più comuni. Malgrado vi siano notevoli analogie strutturali, notiamo anche varie differenze relative al numero dei doppi legami ed alla presenza di due ossidrili o di un ossidrile e di un gruppo chetonico nel ciclo. Le

sigle riportate per ciascun composto hanno i seguenti significati: PG è un termine generale per *prostaglandina*; E significa trattarsi di un *cheto-alcol*; F indica un *diolo*; i numeri indicano quanti doppi legami sono presenti; la lettera *r* riguarda la configurazione del gruppo  $-OH$  legato al C(9), e indica, in particolare, che tale  $-OH$  è *cis* rispetto alla catena che porta il gruppo carbossilico.

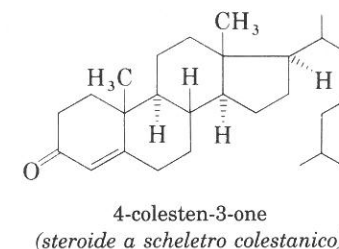
## SEZIONE 23.5

### Steroidi

Prendiamo ora in considerazione gli steroidi, cui abbiamo accennato più volte. Uno **steroido** è un composto policiclico, avente quattro anelli condensati. Come si vede nella figura seguente, i quattro cicli si indicano con le lettere A, B, C, D; la numerazione procede da A a D e continua con i gruppi metilici angolari (alla giunzione di due cicli) e con la catena laterale.



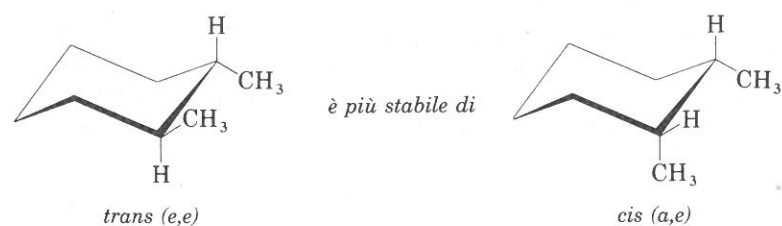
La nomenclatura di molti steroidi fa riferimento al **colestano**. (Esistono steroidi con catene diverse da quelle del colestano, con altri nomi, cui può riferirsi la nomenclatura.)



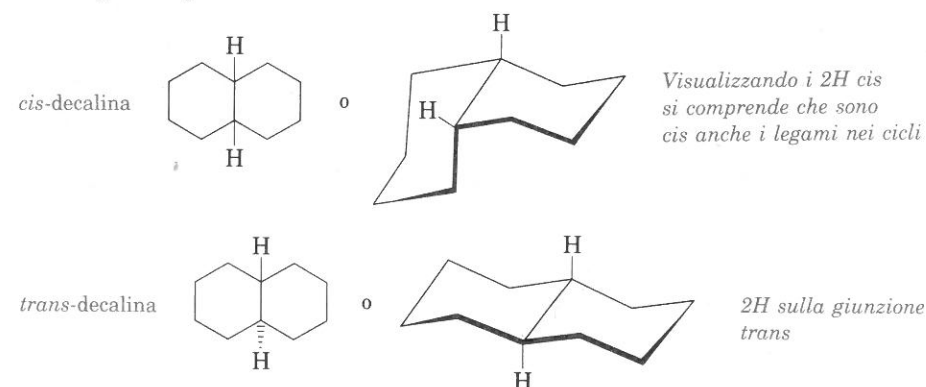
Gli steroidi sono presenti in quasi tutti gli organismi viventi. Negli animali, molti steroidi hanno azione ormonale. Gli steroidi, naturali e di sintesi, hanno largo impiego in medicina. Descriviamo qui alcuni importanti steroidi, la loro conformazione e, di alcuni, la biosintesi.

#### A. Conformazione degli steroidi

Nella Sezione 4.5B, a proposito di un 1,2-dialchil-cicloalcano, abbiamo visto che l'isomero più stabile è il *trans*, in cui i due gruppi alchilici sono *equatoriali*.

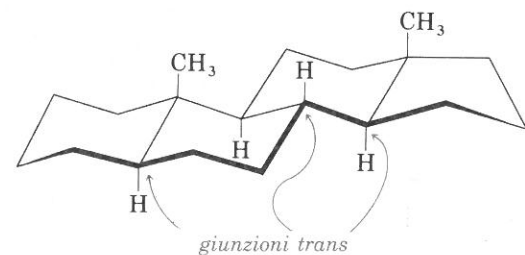


Due cicli condensati in 1,2 possono essere *cis* o *trans*, come indicato con le formule seguenti per la *cis*-decalina e la *trans*-decalina.

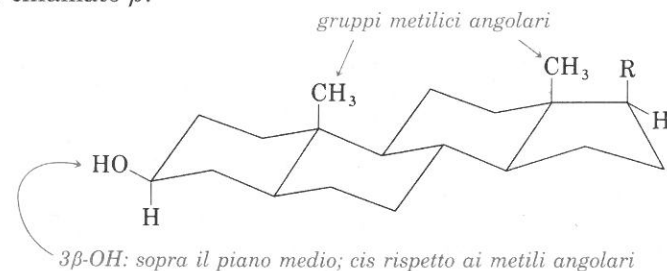


Osservando le formule delle due decaline (*cis* e *trans*) notiamo che la giunzione *trans* è *diequatoriale*, la *cis* è *assiale-equatoriale*. L'isomero *trans* (*e,e*) è più stabile di circa 3 kcal/mole dell'isomero *cis*.

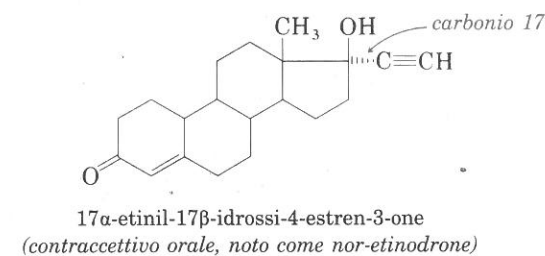
Il sistema steroideo comprende tre giunzioni di cicli (A/B, B/C, C/D). In natura si trovano generalmente composti con giunzioni *trans* (con qualche eccezione, come vedremo più avanti).



Rispetto alla rappresentazione più comune del sistema steroide, gruppi sostituenti possono essere *sopra* o *sotto* il piano medio del sistema policiclico. Un gruppo che si trova sotto tale piano (e sia quindi *trans* rispetto ai metili angolari) è chiamato gruppo  $\alpha$ , mentre un gruppo che si trova sopra (*cis* rispetto ai metili angolari) è chiamato  $\beta$ .



Nella nomenclatura degli steroidi,  $\alpha$  e  $\beta$  possono indicare la stereochimica dei sostituenti; questi simboli si pongono subito dopo il numero che indica la posizione del sostituito.



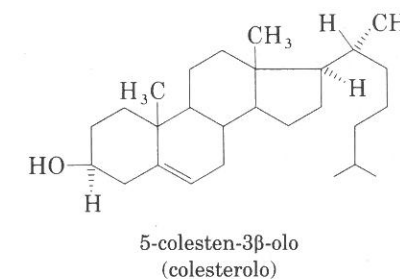
#### PROBLEMI PER LO STUDIO

23.3 Disegnate formule conformazionali di: (a) colestano; (b) 3  $\alpha$ -colestanolo; (c) nor-etinodrone.

23.4 Ritenete più stabile il 3  $\alpha$ -colestanolo o il 3  $\beta$ -colestanolo? Perché?

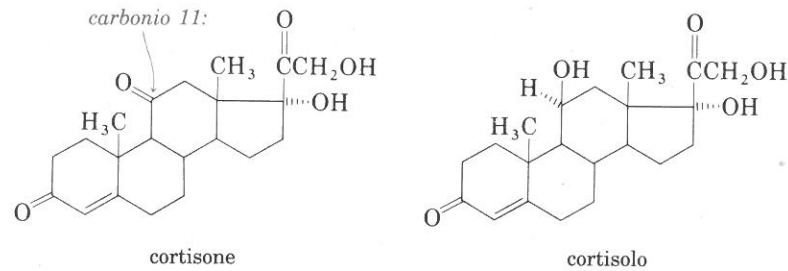
#### B. Alcuni importanti steroidi

Il **colesterolo** è lo steroide animale più diffuso: si trova infatti in quasi tutti i tessuti animali. Il tuorlo d'uovo e i calcoli biliari ne sono particolarmente ricchi. Il colesterolo è un componente importante delle membrane cellulari ed è un intermedio necessario della biosintesi degli ormoni steroidei. Tuttavia esso non è un componente essenziale della dieta, poiché è sintetizzato dall'acetilcoenzima A. Livelli elevati di colesterolo ematico sono collegati all'arteriosclerosi (indurimento delle arterie), condizione patologica in cui colesterolo e altri lipidi formano un rivestimento della parete arteriosa.



Un analogo del colesterolo, il 7-*deidrocolesterolo*, presente nella pelle, si trasforma in *vitamina D* per irradiazione con luce ultravioletta. Questa reazione è discussa in Sezione 20.5.

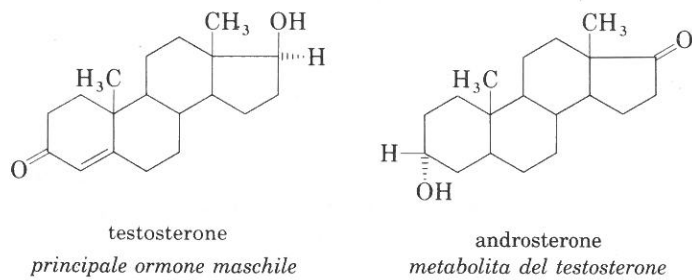
**Cortisone e cortisolo** (idrocortisone) sono due dei molti ormoni secreti dalla corteccia surrenale: sono largamente usati come anti-infiammatori, specie nelle allergie e nell'artrite reumatica. Analoghe proprietà biologiche si ritrovano in altri steroidi aventi un gruppo ossidrilico o carbonilico in posizione 11.



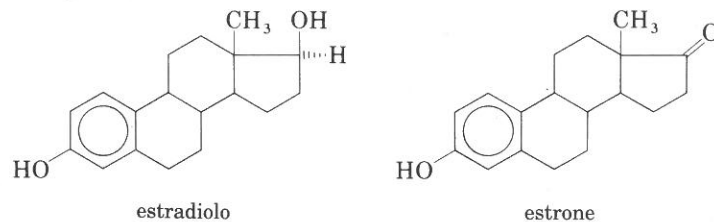
Gli **ormoni sessuali** sono prodotti principalmente nei testicoli e nelle ovaie, sotto il controllo degli ormoni pituitari. Essi regolano le funzioni sessuali e la riproduzione, e impartiscono i caratteri sessuali secondari. Gli ormoni maschili sono chiamati **androgeni**, gli ormoni femminili **estrogeni** e gli ormoni della gravidanza **progestinici**.

Nella donna gravida, il progesterone sopprime l'ovulazione e la mestruazione. I progestinici di sintesi quali il nor-etinodrel (Enovid) si usano per sopprimere l'ovulazione e per il controllo delle nascite.

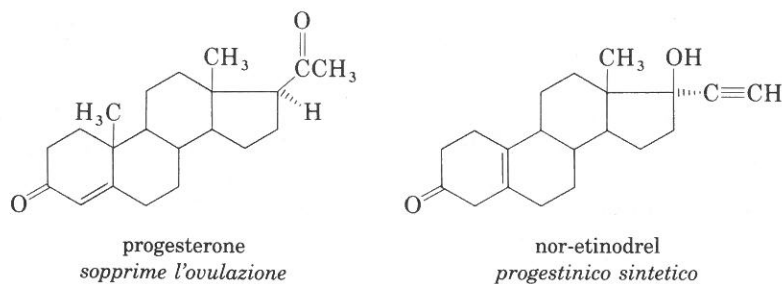
Androgeni:



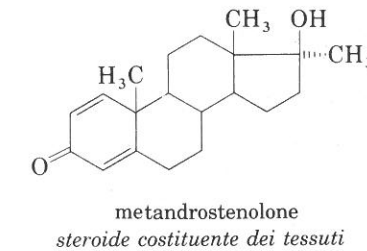
Estrogeni:



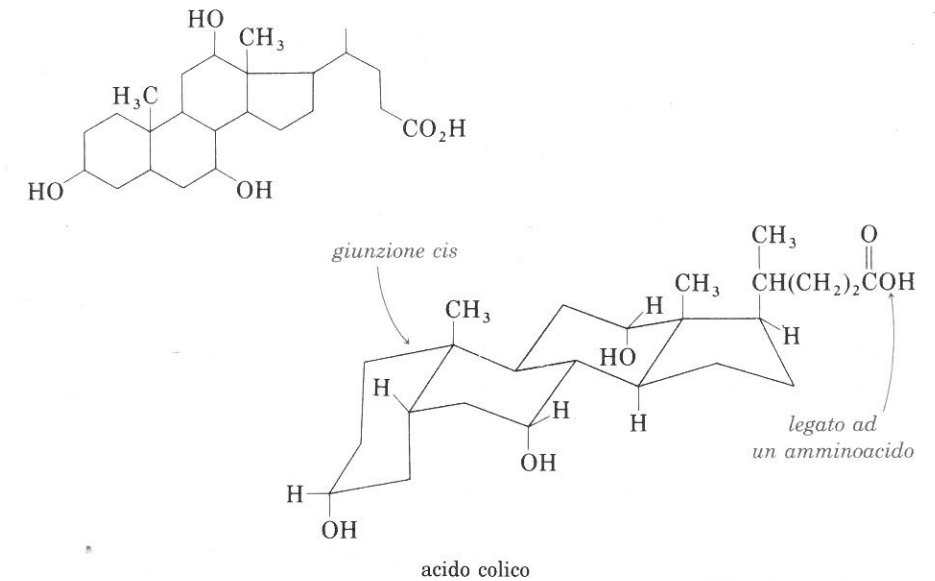
Progestinici:



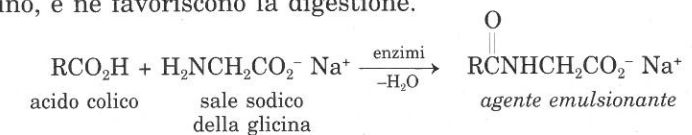
Gli steroidi che costituiscono i tessuti sono strettamente correlati agli androgeni, come si può notare confrontando il metandrostenolone con il testosterone.



Gli **acidi biliari** sono componenti della bile, prodotta nel fegato e conservata nella cistifellea. Riportiamo due formule dell'**acido colico**, il principale acido biliare. Esso, come molti analoghi, ha i due cicli A e B in giunzione *cis*, invece che nella più comune giunzione *trans*.



Gli acidi biliari secreti nell'intestino sono combinati a sali di sodio della glicina o della taurina ( $H_2NCH_2CH_2SO_3H$ ). Si tratta di derivati aventi un legame ammidico tra il gruppo carbossilico dell'acido biliare ed il gruppo amminico dell'amminoacido. In questa forma combinata, gli acidi biliari emulsionano i lipidi nell'intestino, e ne favoriscono la digestione.



### C. Biosintesi degli steroidi

Poiché la biosintesi degli steroidi coinvolge i *terpeni* (Sezione 19.1), nella Figura 23.4 presentiamo in modo semplificato la biosintesi di alcuni terpeni.



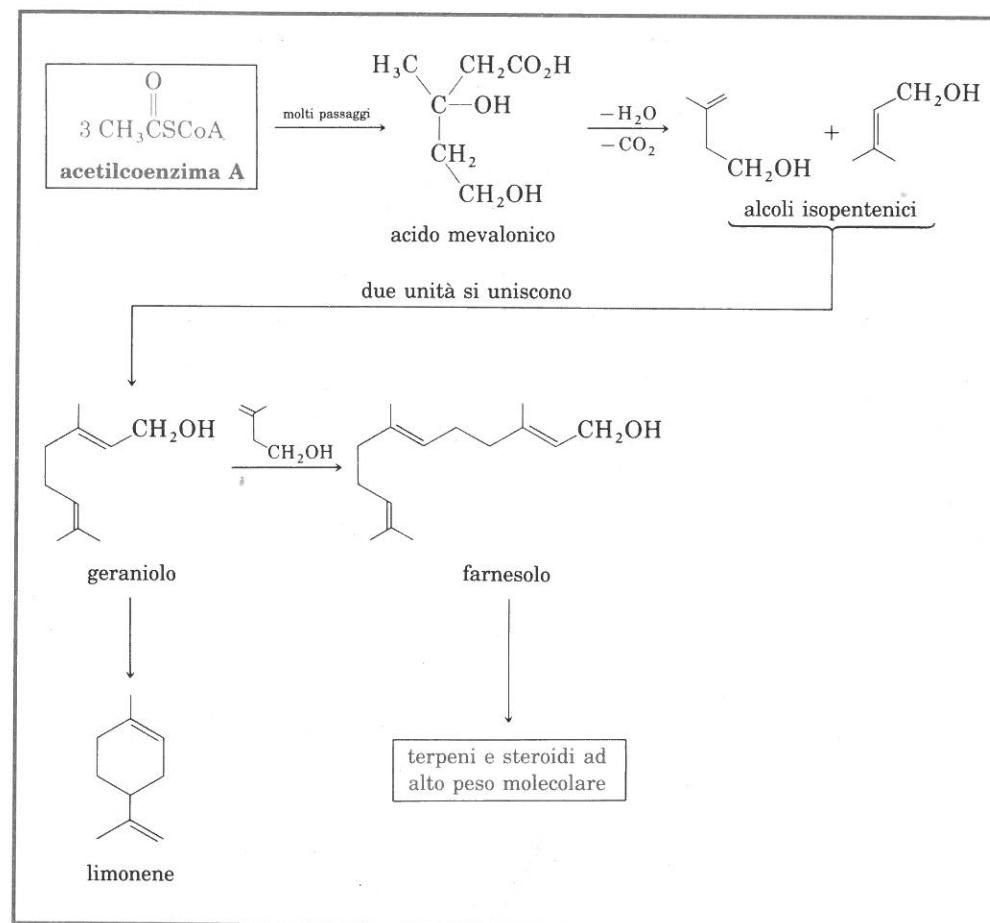


FIGURA 23.4 Via biosintetica generalizzata che porta ai terpeni. (Per evidenziare la parte terpenica di questi composti, sono omessi i gruppi pirofosforici.)

Il primo stadio consiste nella condensazione enzimatica dei gruppi acetilici dell'acetilcoenzima A.

Intermedi della formazione dei terpeni sono gli esteri pirofosforici (difosfati) dell'acido mevalonico e due alcoli isopentenici.

La Figura 23.4 mostra la formazione di un sesquiterpene, il *farnesolo*, utilizzato nella sintesi dei terpeni superiori.

Il precursore degli steroidi è un triterpene, lo *squalene*, che si forma per condensazione di due molecole di farnesolo.

La Figura 23.5 presenta le reazioni che portano dallo squalene al lanosterolo, intermedio che può dare origine al colesterolo e ad altri steroidi. La prima reazione è la formazione enzimatica di un epossido. L'eossido protonato si riassetta, dando origine al sistema tetraciclico steroideo. Si ritiene che la ciclizzazione proceda attraverso intermedi carbocationici verso la formazione dello steroide insaturo tra gli anelli B, C, il lanosterolo, per appropriati spostamenti 1,2 di idrogeni e gruppi metilici.

Resta meraviglia il fatto che questa sequenza di reazioni sia catalizzata da un solo enzima, la *squaleneossidociclastasi*.

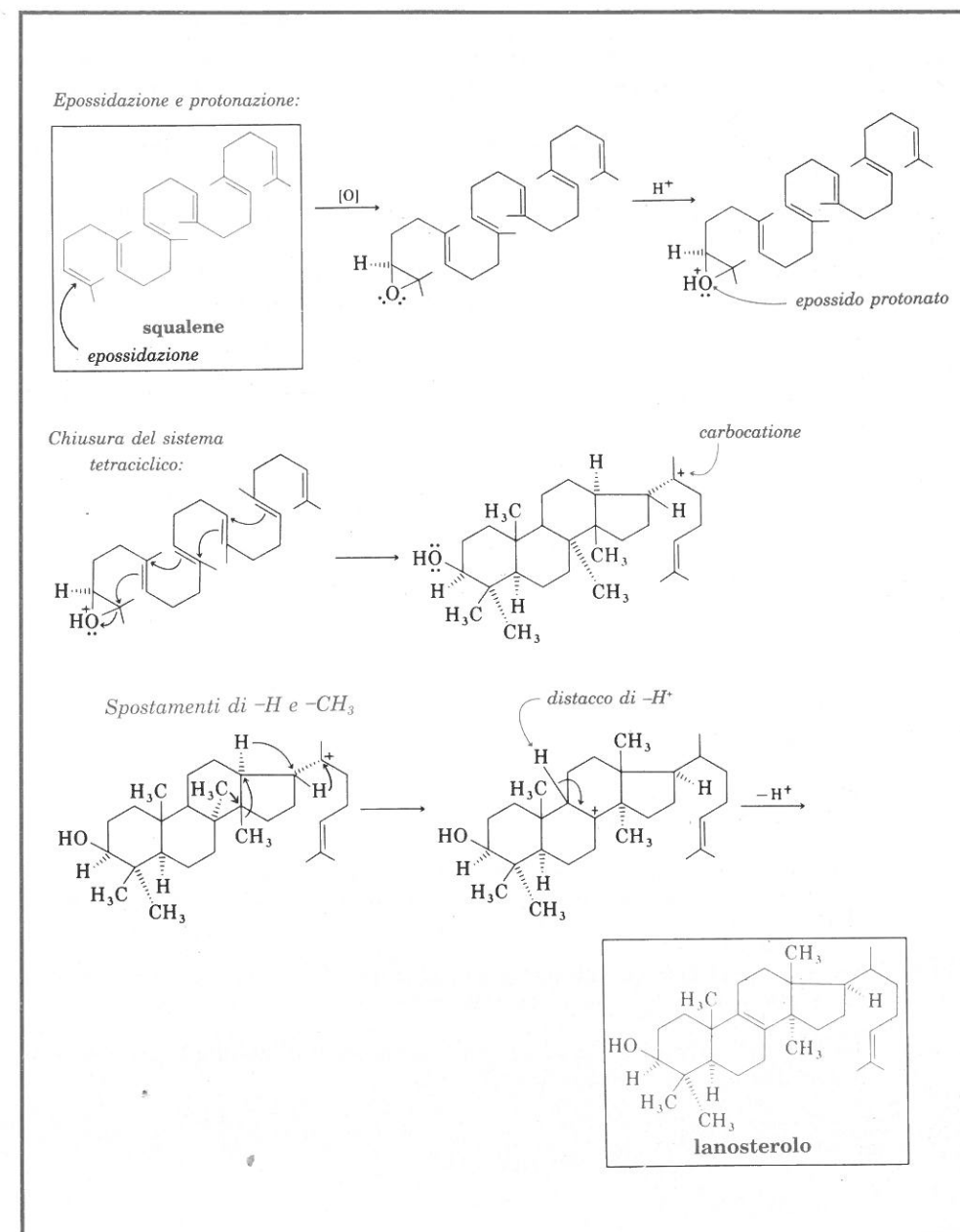


FIGURA 23.5 Trasformazione dello squalene in lanosterolo.

## Sommarlo

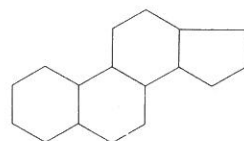
**Grassi e oli** sono trigliceridi, cioè triesteri del glicerolo con acidi grassi a lunga catena. In generale gli oli (liquidi) contengono più siti insaturi dei grassi (solidi). Gli acidi grassi sono caratterizzati da un numero pari di atomi di carbonio e da doppi legami in configurazione *cis*.

Un **sapone** è il sale alcalino di un acido grasso. Un **detergente** è il sale di un acido solfonico o un solfato contenente una lunga catena idrocarburica. Saponi e detergenti sono **tensioattivi**. Le **cere** naturali sono esteri di acidi grassi con alcoli a lunga catena.

I **fosfogliceridi** (lecitine, cefaline) sono esteri del glicerolo con due molecole di acido grasso ed una di fosfatidilammina. Altri fosfolipidi hanno struttura diversa, ma in tutti sono presenti lunghe catene idrocarburiche, un gruppo fosfato ed un gruppo amminico.

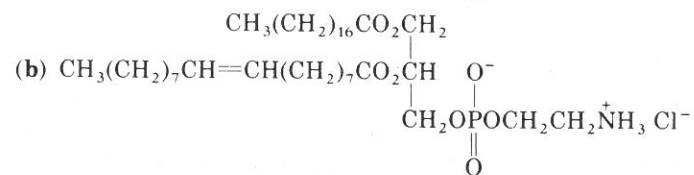
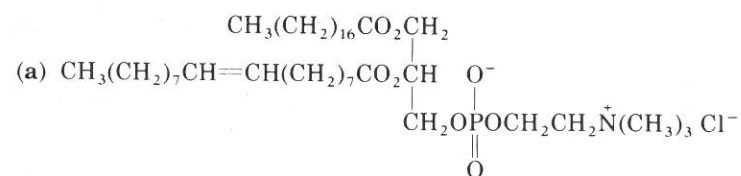
Le **prostaglandine** sono acidi carbossilici a 20 atomi di carbonio, caratterizzate dalla presenza di un anello ciclopentanico, di gruppi ossidrilici, di uno o più doppi legami e, spesso, di un gruppo chetonico. Esse sono biosintetizzate a partire da acidi grassi insaturi con 20 atomi di carbonio.

Gli **steroidi** (colesterolo, cortisone, ormoni sessuali, acidi biliari) sono composti biologicamente importanti, caratterizzati dal seguente sistema policiclico:

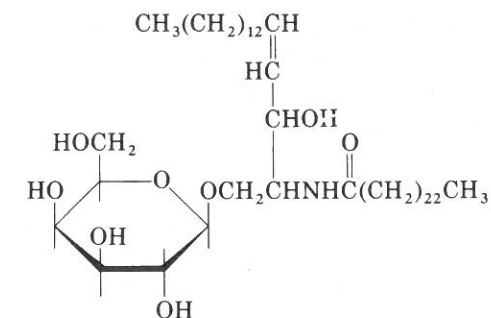


## Problemi

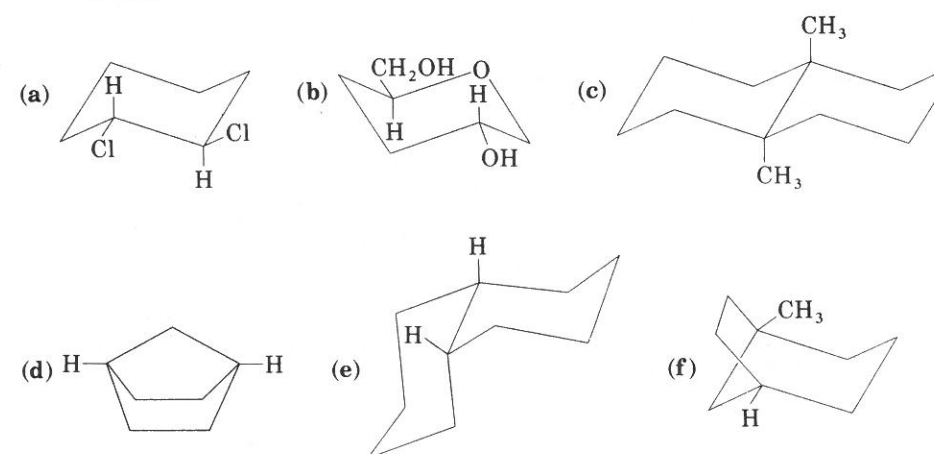
- 23.5 L'idrolisi della *trimiristina*, sostanza grassa presente nella noce moscata, dà un solo acido, l'acido miristico. Questo stesso acido si può ottenere con una sintesi malonica, da 1-bromo-dodecano e dietilmalonato. Individuate la struttura dell'acido miristico e del trigliceride.
- 23.6 Un grasso naturale, dotato di attività ottica, dà per saponificazione e successiva acidificazione, due equivalenti di acido palmitico ed un equivalente di acido oleico. Identificate la struttura del grasso e scrivete le due equazioni.
- 23.7 Scrivete i vari passaggi mediante i quali potreste ottenere una cera, usando come unico composto organico la tristearina.
- 23.8 Scrivete la struttura dei prodotti di completa idrolisi ottenibili trattando con NaOH diluito i due seguenti fosfogliceridi:



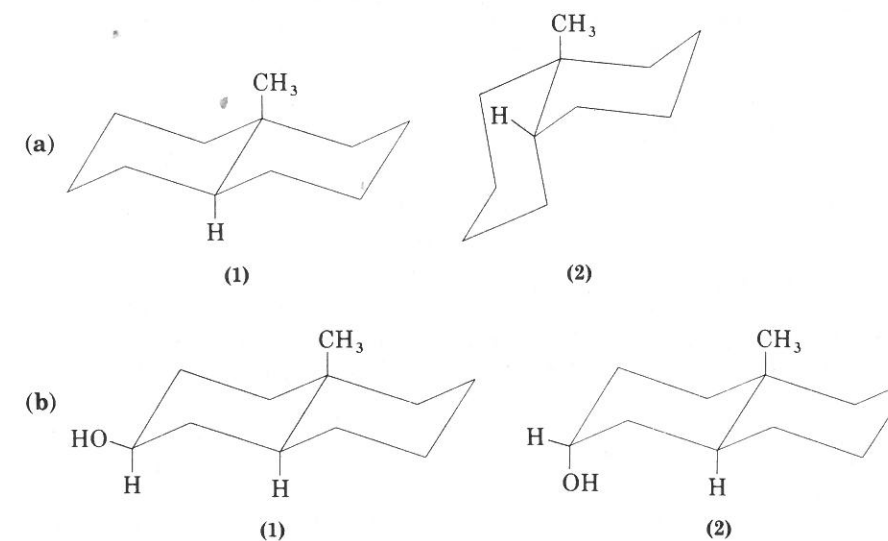
- 23.9 I *cerebrosidi* sono glicosfingolipidi presenti nella guaina delle cellule nervose. Che acido grasso e che zucchero potremmo ottenere per idrolisi acida del seguente cerebroside?



- 23.10 Dite se, nelle seguenti formule, i sostituenti o le giunzioni d'anello sono *cis* o *trans*:



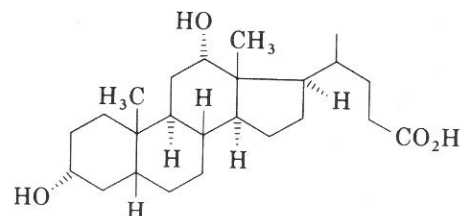
- 23.11 Quale struttura di ciascuna delle seguenti paia è più stabile? Perché?



23.12 Disegnate la formula di ciascuno dei seguenti steroidi:

- (a) 5-colesten-3  $\alpha$ -olo  
 (b) 1-colesten-3-one  
 (c) 4,6-colestadien-3  $\beta$ -olo  
 (d) 3  $\beta$ -acetossi-6 $\alpha$ , 7 $\beta$ -dibromocolestano

23.13 La struttura di un acido biliare, l'acido desossicolico, è riportata qui sotto. Ridisegnatela, in modo da evidenziare la conformazione del sistema policiclico.



### Problemi di riepilogo

23.14 Scrivete equazioni adatte a trasformare l'acido palmitoleico in: (a) palmitoleato di etile; (b) palmitato di etile; (c) acido nonandioico; (d) acido 2-cloropalmitico; (e) eptanale; (f) 2-metil-10-eptadecen-2-olo,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$ .

23.15 Un trigliceride misto contiene due unità di acido stearico e una di acido palmitoleico. Indicate i principali composti organici che si ottengono dal trigliceride con i seguenti reagenti:

- (a) eccesso di NaOH diluito a caldo;  
 (b)  $\text{H}_2$ , catalizzatore a base di cromito di rame, a caldo e sotto pressione;  
 (c) bromo in tetracloruro di carbonio.

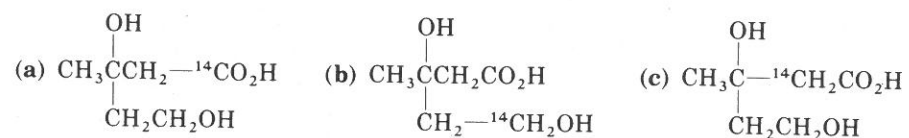
23.16 Prevedete i principali prodotti ottenibili dai seguenti acidi grassi mediante ozonolisi seguita da reazioni di ossidazione: (a) acido palmitico; (b) acido palmitoleico; (c) acido linoleico; (d) acido linolenico.

23.17 Proponete saggi chimici per distinguere tra: (a) tripalmitina e tripalmitoleina; (b) cera d'api e grasso di bue; (c) cera d'api e paraffina; (d) acido linoleico e olio di lino; (e) sodio palmitato e sodio *p*-decilbensensolfonato; (f) un olio vegetale e un olio per motori.

23.18 Suggeste un metodo per separare estradiolo e testosterone presenti in una miscela.

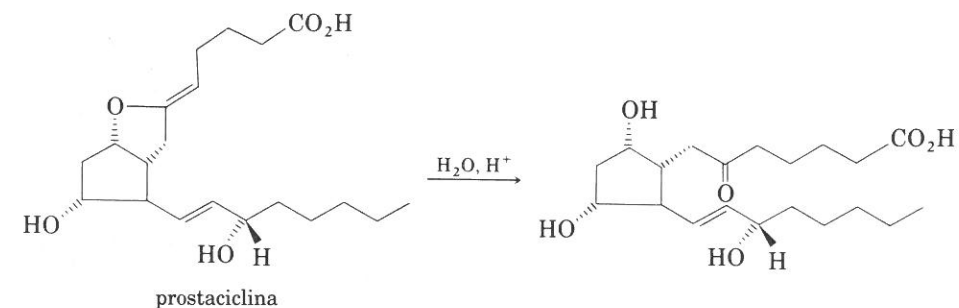
23.19 Per reazione dell'acido colico con anidride acetica, si forma preferenzialmente un mono-acetato. Suggeste la sua struttura e il perché della regioselettività.

23.20 Un biochimico ha sintetizzato i tre seguenti campioni di acido mevalonico, marcati in modo diverso con carbonio-14. Dopo averli somministrati a diverse piante, isola l'alcol isopentenilico, prodotto dalle piante stesse. In quale posizione troverà il carbonio-14 nei campioni di alcol isopentenilico prodotto?



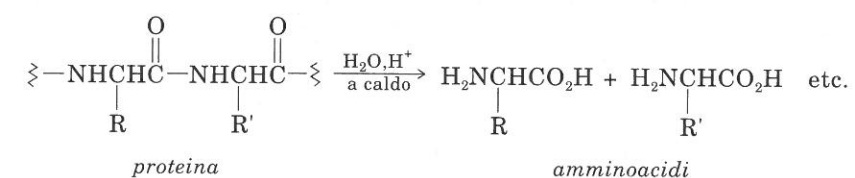
23.21 Due molecole di alcol isopentenilico si combinano in una pianta producendo geraniolo (Figura 23.4). Indicate in quale posizione si trova il carbonio-14 nel geraniolo se il precursore è l'acido mevalonico marcato del Problema 23.20 (b).

23.22 La prostaciclina, chiamata anche prostaglandina  $\text{I}_2$ , dilata i vasi sanguigni e inibisce l'aggregazione piastrinica (inizio del meccanismo di coagulazione del sangue). Essa è instabile in ambiente acido acquoso, e subisce la reazione qui riportata. Suggeste il meccanismo.



## Amminoacidi e proteine

Le **proteine** sono composti di grande importanza per la vita degli organismi: significativamente, la parola deriva dal greco *proteios*, primo. Le proteine sono *poliammidi*, e la loro idrolisi dà *amminoacidi*.

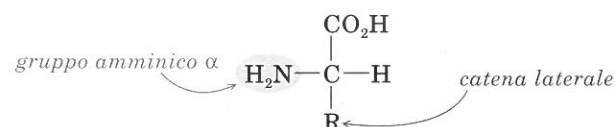


Solo venti amminoacidi sono i comuni costituenti delle proteine vegetali e animali, ma la varietà delle loro combinazioni è così grande, che essi formano muscoli, tendini, cute, unghie, piume, seta, emoglobina, enzimi, anticorpi, ormoni. Prendiamo dapprima in considerazione i singoli amminoacidi e, successivamente, il modo in cui essi sono legati in composti così diversi.

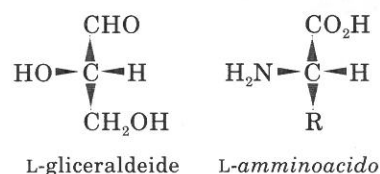
## SEZIONE 24.1

## Struttura degli amminoacidi

Gli amminoacidi che si trovano nelle proteine sono **acidi  $\alpha$ -ammino-carbossilici**. Le varie unità monomeriche differiscono tra loro per la «catena laterale».



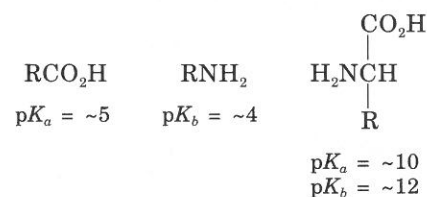
L'amminoacido più semplice è l'acido amminoacetico o *glicina* ( $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ) che non contiene un centro chirale. Gli altri  $\alpha$ -amminoacidi hanno il  $\text{C}_\alpha$  chirale. Gli amminoacidi naturali, per convenzione, si considerano appartenere alla **serie L**, perché i gruppi legati al  $\text{C}_\alpha$  hanno la stessa posizione nello spazio di quelli presenti nell'aldeide L-glicerica. È interessante il fatto che alcuni  $\alpha$ -amminoacidi *racemi* sono stati trovati in meteoriti carbonacee.



## PROBLEMA PER LO STUDIO

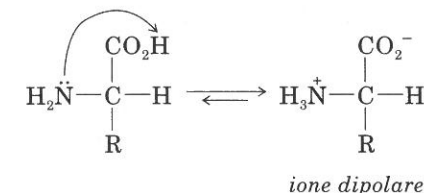
**24.1** Gli amminoacidi naturali appartengono alla serie L, anche se non tutti hanno configurazione (S). Sapreste riconoscere un L-amminoacido di configurazione (R) nella Tabella 24.1?

Gli amminoacidi non hanno un comportamento tipico di composti organici. Ad esempio, i loro punti di fusione sono sopra i  $200^\circ$ , mentre i composti organici di peso molecolare corrispondente sono, in generale, liquidi; hanno una discreta solubilità in acqua e in altri solventi polari, mentre sono insolubili in solventi apolari quali l'etere dietilico e il benzene; inoltre, hanno elevato momento dipolare. In particolare, come acidi sono più deboli dei comuni acidi carbossilici, e come basi, sono più deboli delle ammine alifatiche.



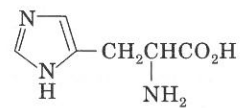
Gli amminoacidi devono le loro particolari proprietà alla presenza di un gruppo amminico basico e di un gruppo carbossilico acido nella stessa molecola. Ciò è il presupposto di una reazione acido-base che porta ad uno **ione dipolare**

(o **zwitterione**, dal tedesco *zwitter*, ibrido). Si hanno così delle cariche ioniche, che conferiscono all'amminoacido proprietà di un sale. Il  $pK_a$  di un amminoacido non è il  $pK_a$  di un gruppo  $-\text{CO}_2\text{H}$ , ma il  $pK_a$  di un gruppo  $-\text{NH}_3^+$ . Analogamente, il  $pK_b$  di un amminoacido non è quello di un gruppo amminico basico, ma quello di un gruppo  $-\text{CO}_2^-$ , poco basico.



La Tabella 24.1 contiene l'elenco completo dei venti amminoacidi che rappresentano i normali costituenti delle proteine: vi sono indicati il nome, l'abbreviazione del nome, e la formula. L'utilità delle abbreviazioni apparirà più chiara in seguito. Le formule rappresentano la struttura non ionica, anche se gli amminoacidi sono ioni dipolari.

TABELLA 24.1 Amminoacidi presenti nelle proteine

Nome	Abbreviazione	Struttura
alanina	ala	$\text{CH}_3\text{CHCO}_2\text{H}$   $\text{NH}_2$
arginina*	arg	$\text{H}_2\text{NCNHC}_2\text{H}_4\text{CH}_2\text{CHCO}_2\text{H}$    $\text{NH}$   $\text{NH}_2$
asparagina	asn	$\text{H}_2\text{NCCH}_2\text{CHCO}_2\text{H}$    $\text{O}$ $\text{NH}_2$
acido aspartico	asp	$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CHCO}_2\text{H}$   $\text{NH}_2$
cisteina	cys	$\text{HSCH}_2\text{CHCO}_2\text{H}$   $\text{NH}_2$
acido glutammico	glu	$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CHCO}_2\text{H}$   $\text{NH}_2$
glutammina	gln	$\text{H}_2\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{CHCO}_2\text{H}$    $\text{O}$ $\text{NH}_2$
glicina	gly	$\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$   $\text{NH}_2$
istidina*	his	

(continua)

TABELLA 24.1 (seguito) Amminoacidi presenti nelle proteine

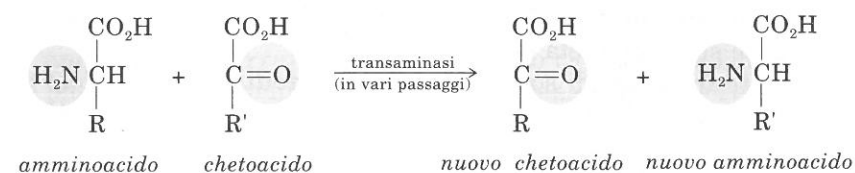
Nome	Abbreviazione	Struttura
isoleucina*	ile	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$
leucina*	leu	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$
lisina*	lys	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$
metionina*	met	$\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$
fenilalanina*	phe	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$
prolina	pro	$\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_2$ (anello a 5 termini)
serina	ser	$\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$
treonina*	thr	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$
triptofano*	trp	$\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$ (anello indolo)
tirosina	tyr	$\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$
valina*	val	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$

\*Amminoacidi essenziali

### A. Amminoacidi essenziali

Un organismo può sintetizzare vari amminoacidi utilizzando il cosiddetto "pool" dei composti organici disponibili. Un metodo di sintesi si fonda sulla trasformazione di un amminoacido, presente in eccesso, in un altro amminoacido, mediante **reazione di transaminazione**, il cui meccanismo è già stato discusso (Sezione 13.6).

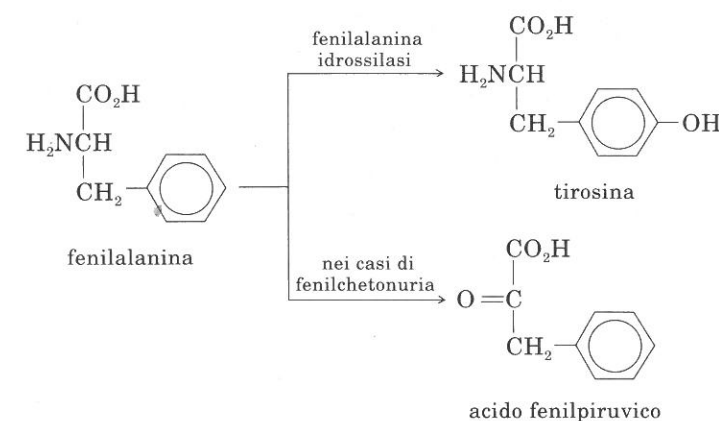
Schema della transaminazione:



Non tutti gli amminoacidi possono essere ottenuti mediante interconversione da altri amminoacidi o per sintesi da altri composti nell'organismo animale. Quelli che, pur essendo indispensabili per la sintesi proteica, non sono sintetizzati nell'organismo, devono essere presenti nella dieta; essi sono definiti **amminoacidi essenziali**: sono diversi a seconda della specie animale e, in qualche caso, si hanno differenze individuali.

Gli amminoacidi segnati con un asterisco nella Tabella 24.1 sono considerati essenziali per l'uomo. Di essi, triptofano, fenilalanina, metionina ed istidina possono subire inversione di configurazione per opera di enzimi; lo stereoisomero (R) è trasformato in (S), e così una miscela racemica di questi amminoacidi può essere utilizzata totalmente. Gli altri amminoacidi essenziali devono essere presenti nella dieta in configurazione (S) per poter essere utilizzati nella biosintesi proteica.

Un esempio di variazione individuale del fabbisogno di un amminoacido riguarda la *tirosina*, che non è considerata essenziale perché la maggior parte degli individui può sintetizzarla dalla fenilalanina. I portatori di un disturbo genetico (**fenilchetonuria**), sono privi dell'enzima necessario per la trasformazione (**fenilalanina idrossilasi**). In tali individui, la fenilalanina si trasforma in acido fenilpiruvico. Di conseguenza, la loro dieta deve contenere tirosina, e non deve contenere quantità eccessive di fenilalanina. Una dieta non vigilata in questo senso provoca un indesiderabile accumulo di acido fenilpiruvico nel cervello, e conseguente ritardo mentale.

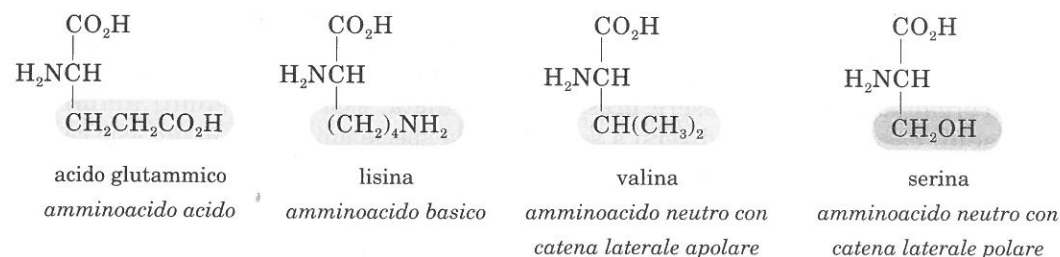


### B. Importanza della catena laterale

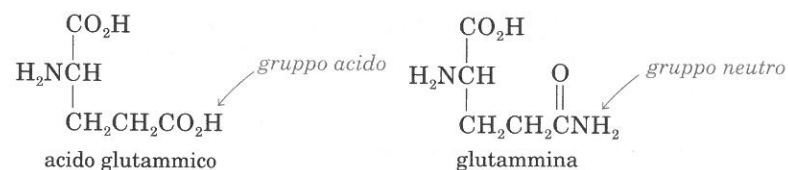
L'enorme differenza di proprietà di polimeri composti di amminoacidi simili tra loro, risiede in gran parte nella diversa natura delle catene laterali degli amminoacidi stessi. Come si vede in Tabella 24.1, alcune catene laterali contengono un gruppo carbossilico, ed i corrispondenti amminoacidi sono **am-**

**amminoacidi acidi**; alcune catene laterali contengono un gruppo amminico: sono quelle degli **amminoacidi basici**. La presenza di catene acide o basiche influisce sulla struttura e sulle proprietà delle proteine.

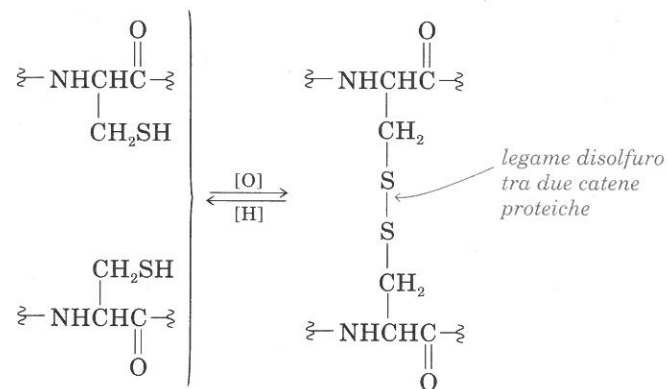
I rimanenti amminoacidi sono **amminoacidi neutri**; anche le loro catene laterali hanno la loro importanza: alcune contengono gruppi OH o SH o altri gruppi polari che possono partecipare a legami di idrogeno, con notevoli conseguenze sulla struttura proteica complessiva.



La presenza, in una catena laterale, di un gruppo carbossilico libero o di un gruppo ammidico conferisce caratteristiche diverse ad una proteina: ciò si osserva, ad esempio, per acido glutammico e glutammina.



La catena tiolica della cisteina ha un ruolo peculiare per le strutture proteiche. I tioli, per ossidazione, si accoppiano formando disolfuri (Sezione 8.7); l'accoppiamento di due unità di cisteina dà un'unità dell'amminoacido cistina, e questo consente di collegare le catene proteiche (cross-linking). L'ondulazione «permanente» dei capelli avviene mediante rottura riduttiva di alcuni legami S-S e formazione di nuovi legami S-S in posizioni differenti delle catene proteiche.



L'ordine in cui gli amminoacidi si susseguono nella molecola proteica determina le relazioni tra catene laterali e, conseguentemente, le interazioni tra le varie parti della macromolecola e tra la macromolecola e l'ambiente. Abbiamo

così alcuni ormoni e alcune proteine idrosolubili per la presenza di molti amminoacidi con catene polari, e le proteine muscolari, insolubili per il maggior numero di amminoacidi con catene apolari.

L'**anemia mediterranea** manifesta molto chiaramente l'importanza delle catene laterali degli amminoacidi. Tra l'emoglobina normale e l'emoglobina delle *cellule falciformi*, uno solo dei 146 amminoacidi è diverso! Invece dell'acido glutammico (con catena acida), è presente la valina (con catena apolare), e questo minimo errore della proteina la rende meno stabile e meno adatta al trasporto dell'ossigeno alle cellule dell'organismo.

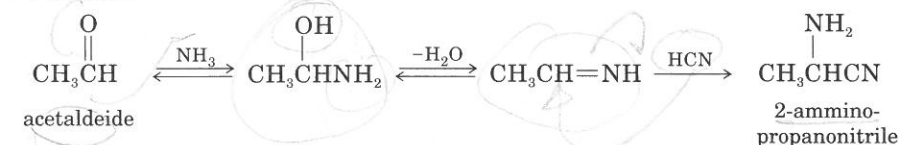
## SEZIONE 24.2

## Sintesi degli amminoacidi

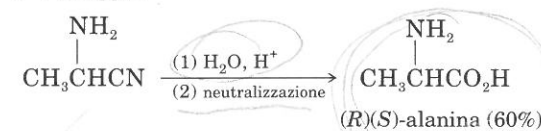
I comuni amminoacidi sono composti relativamente semplici, che possono essere ottenuti con tecniche di largo uso. Si ottengono miscele racemiche che possono essere risolte per dare i singoli enantiomeri.

La **sintesi di Strecker** (1850) è una sequenza di reazioni. Nel primo passaggio, un'aldeide reagisce con  $\text{NH}_3$  e  $\text{HCN}$  per dare un amminonitrile. Nel secondo passaggio, si ha l'idrolisi dell'amminonitrile ad amminoacido.

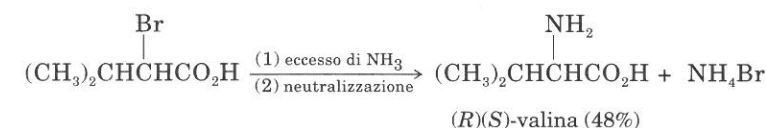
1° Passaggio:



2° Passaggio:



Un'altra sintesi è l'**amminazione di un  $\alpha$ -alogenoacido**. Si usa un eccesso di  $\text{NH}_3$  per neutralizzare l'acido e per evitare poli-alchilazione (Sezione 17.5A).



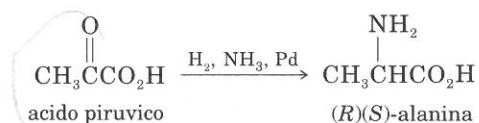
La **sintesi di Gabriel** (Sezione 17.5A) è migliore rispetto all'amminazione diretta, poiché, con l'uso della **ftalimide**, si impedisce la polialchilazione.

Anche l'**amminazione-riduzione** di un  $\alpha$ -chetoacido permette di ottenere

TABELLA 24.2 Metodi di sintesi di  $\alpha$ -amminoacidi

Reazione	Sezione di riferimento
<b>Sostituzione:</b> $\begin{array}{c} \text{X} \\   \\ \text{RCHCO}_2\text{H} \end{array} \xrightarrow[\text{(2) H}^+]{\text{(1) NH}_3} \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\   \\ \text{RCHCO}_2\text{H} \end{array}$	17.5A
$\text{XCH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \xrightarrow[\text{(3) H}_2\text{O, H}^+, \text{ a caldo}]{\text{(1) K}^+ \text{ ftalimide}, \text{ (2) NaOC}_2\text{H}_5, \text{ RX}} \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\   \\ \text{RCHCO}_2\text{H} \end{array}$	17.5A
<b>Sintesi di Strecker:</b> $\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{RCH} \end{array} \xrightarrow[\text{(3) H}_2\text{O, H}^+]{\text{(1) NH}_3, -\text{H}_2\text{O}, \text{ (2) HCN}} \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\   \\ \text{RCHCO}_2\text{H} \end{array}$	24.2
<b>Aminazione-riduzione:</b> $\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{RCCO}_2\text{H} \end{array} \xrightarrow{\text{H}_2, \text{NH}_3, \text{Pd}} \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\   \\ \text{RCHCO}_2\text{H} \end{array}$	13.7D

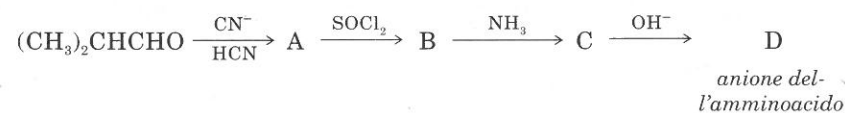
amminoacidi racemi. (Si ricordi che il gruppo carbossilico è resistente alla riduzione).



Le reazioni che portano ad  $\alpha$ -amminoacidi sono riassunte in Tabella 24.2.

#### PROBLEMA PER LO STUDIO

24.2 Nella seguente serie di reazioni viene schematizzato un procedimento adatto ad incorporare negli amminoacidi l'isotopo a breve vita  $^{14}\text{C}$  (semivita= 20 minuti) da  $^{14}\text{CN}^-$ . Individuate le strutture degli intermedi A, B, C e dell'amminoacido D.

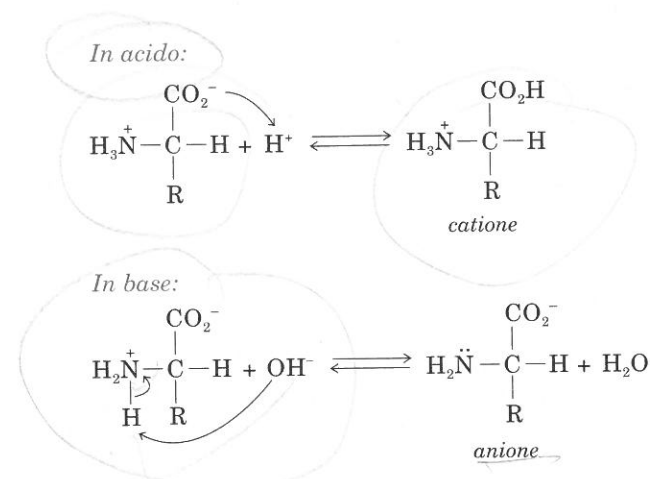


### SEZIONE 24.3

#### Reazioni degli amminoacidi

##### A. Gli amminoacidi come anfoteri

La molecola di un amminoacido contiene sia uno ione carbossilato ( $-\text{CO}_2^-$ ), sia uno ione ammonio ( $-\text{NH}_3^+$ ). Gli amminoacidi sono sostanze **anfotere**, che reagiscono con acidi dando cationi e con basi dando anioni.



#### PROBLEMI PER LO STUDIO

24.3 Riferendovi alla struttura dei seguenti amminoacidi (Tabella 24.1), prevedete se le loro soluzioni acquose sono acide, basiche, o quasi neutre.

(a) acido glutammico; (b) glutammina; (c) leucina; (d) lisina; (e) serina.

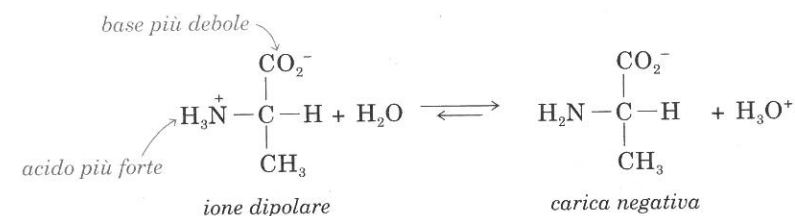
24.4 Il mono-sodio glutammato (MSG) è molto usato per esaltare il sapore dei cibi. Scrivete la struttura più probabile. (Si tratta di evidenziare il carbossile più acido).

24.5 Scrivete i prodotti di reazione con HCl diluito e con NaOH diluito di: (a) prolina; (b) tirosina.

**Punto isoelettrico.** Ci si potrebbe attendere che la soluzione acquosa di un amminoacido «neutro» fosse neutra; invece, è debolmente acida, perché il gruppo  $-\text{NH}_3^+$ , come acido, è più forte del gruppo  $-\text{CO}_2^-$ , come base.

Questa differenza tra acidità e basicità fa sì che una soluzione acquosa di alanina contenga più anioni che cationi dell'amminoacido; possiamo dire che l'alanina, in soluzione acquosa, ha una *netta carica negativa*.

A pH 7, l'alanina ha netta carica negativa:



Aggiungendo alla soluzione di alanina una piccola quantità di HCl o di un altro acido, spostiamo l'equilibrio acido-base e la carica netta degli ioni di alanina può diventare uguale a zero. Il **punto isoelettrico** di un amminoacido è il pH al quale l'amminoacido non ha una netta carica ionica. Il punto isoelettrico dell'alanina è 6,0.





TABELLA 24.3 Punto isoelettrico di alcuni amminoacidi

Nome	Struttura	Punto isoelettrico
<b>Neutri:</b> alanina	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$	6.00
glutammina	$\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$	5.65
<b>Acidi:</b> acido glutammico	$\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$	3.22
acido aspartico	$\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$	2.77
<b>Basici:</b> lisina	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$	9.74
arginina	$\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{NH})-\text{NH}(\text{CH}_2)_3-\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$	10.76

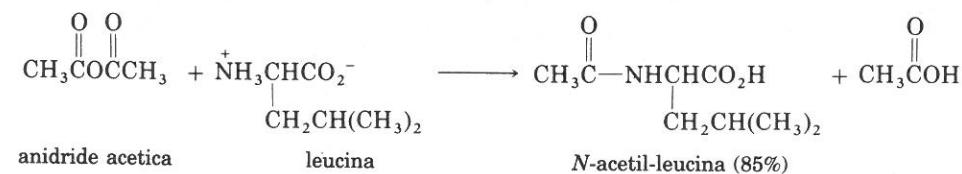
isoelettrico degli amminoacidi basici è quindi sopra pH 7, in generale tra 9 e 10. Nella Tabella 24.3 sono riportati i punti isoelettrici di alcuni amminoacidi.

## PROBLEMA PER LO STUDIO

**24.6** Il punto isoelettrico della lisina è 9,74 ed il punto isoelettrico del triptofano (Tabella 24.1) è 5,89. Spiegate la notevole differenza riferendovi alla scarsa basicità dell'azoto eterociclico.

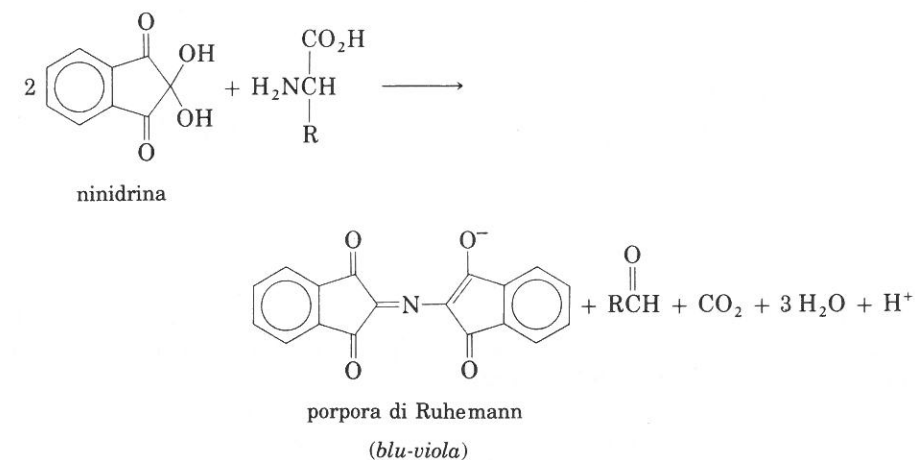
## B. Acilazione

Il gruppo amminico di un amminoacido può essere facilmente acilato con un alogenuro acilico o un'anidride. Si ottiene così un gruppo ammidico. Poiché l'azoto ammidico non è basico, un N-acilamminoacido non forma uno ione dipolare. Gli N-acilamminoacidi hanno proprietà fisiche tipiche di composti organici, e non di sali. Nella Sezione 24.8 ritroveremo la reazione di N-acilazione come passaggio importante per la protezione del gruppo amminico nella sintesi peptidica.



## C. Reazione con ninidrina.

Gli  $\alpha$ -amminoacidi reagiscono con *ninidrina* per dare un composto blu-viola (**porpora di Ruhemann**). Questa reazione è usata moltissimo per la determinazione qualitativa e quantitativa degli amminoacidi. In particolare essa consente di determinare, in apparecchio di analisi automatica degli amminoacidi, la percentuale dei vari amminoacidi presenti in un campione.



## PROBLEMA PER LO STUDIO

**24.7** Spiegate perché la prolina, a differenza degli altri amminoacidi, non dà colorazione blu-viola con la ninidrina.

La Figura 24.2 riassume le reazioni degli amminoacidi.

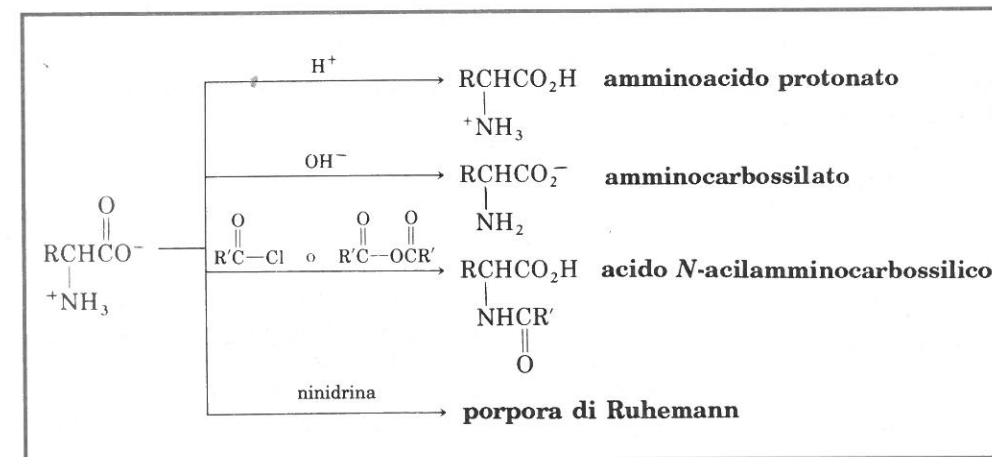
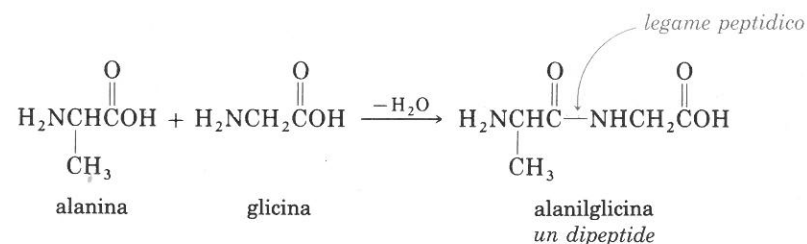


FIGURA 24.2 Sommario delle reazioni degli amminoacidi.

## SEZIONE 24.4

## Peptidi

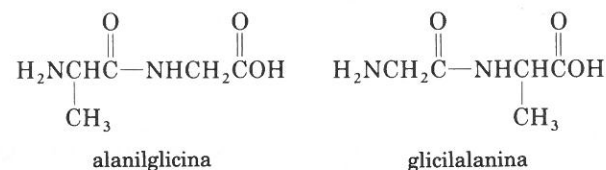
Un **peptide** è un ammido contenente due o più unità di amminoacidi. Il legame ammidico tra il gruppo amminico di un  $\alpha$ -amminoacido e il gruppo carbossilico di un altro amminoacido si chiama **legame peptidico**. Il seguente esempio illustra la relazione tra alanina, glicina, e il dipeptide *alanilglicina*.



Ogni amminoacido della molecola peptidica costituisce un'unità o **residuo**. In relazione al numero di unità, si hanno **dipeptidi**, **tripeptidi**, ecc. Un **polipeptide** è costituito da un notevole numero di residui amminoacidi. In pratica, non vi è differenza tra polipeptidi e proteine, nel senso che si tratta in ogni caso di poliammidi derivate da amminoacidi. Per convenzione, poliammidi con meno di 50 amminoacidi si considerano peptidi, con più di 50 amminoacidi si considerano proteine.

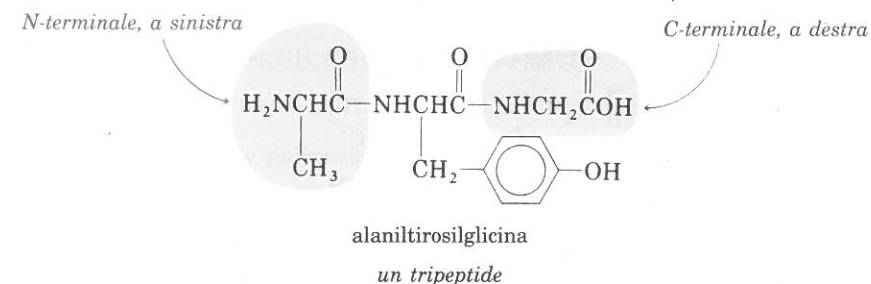
Nel dipeptide *alanilglicina*, il residuo dell'alanina ha un gruppo amminico libero, e il residuo della glicina ha il carbossile libero. Nel dipeptide *glicilalanina*, in cui alanina e glicina sono unite nell'altro modo possibile, la glicina ha un gruppo amminico libero, e l'alanina ha un carbossile libero.

Due diversi dipeptidi costituiti da alanina e glicina:



Quando si uniscono più amminoacidi, maggiore è il loro numero, maggiore è il numero di strutture possibili. Mentre glicina e alanina possono legarsi solo in due modi, tre amminoacidi possono legarsi in sei modi, e dieci amminoacidi potrebbero legarsi in modo da formare miliardi di decapeptidi.

A scopo di confronto, è necessario rappresentare i peptidi in modo sistematico. Per convenzione, si scrive a sinistra l'amminoacido avente il gruppo amminico libero, cioè l'**amminoacido N-terminale**, a destra l'amminoacido con il gruppo carbossilico libero, cioè l'**amminoacido C-terminale**. Il nome del peptide si forma dai nomi degli amminoacidi, cominciando dall'amminoacido N-terminale e proseguendo da sinistra a destra.

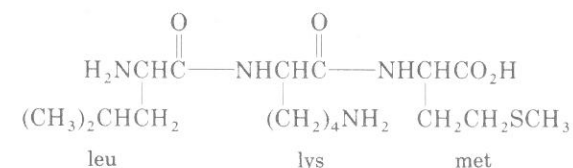


Usando le abbreviazioni presentate in Tabella 24.1 per i venti comuni amminoacidi, in accordo con le convenzioni internazionali, alaniltirosilglicina diventa *ala-tyr-gly*.

## PROBLEMA CAMPIONE

Scrivete la struttura di leu-lys-met.

Soluzione:



## PROBLEMA PER LO STUDIO

24.8 Indicate, con le abbreviazioni, i possibili tripeptidi di ala, gly, phe.

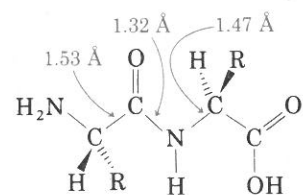
## SEZIONE 24.5

## Il legame peptidico

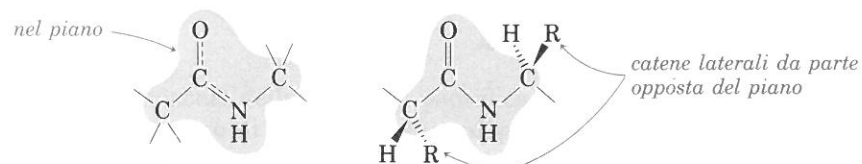
Abbiamo già accennato (Sezione 15.8C) che in un legame ammidico c'è un certo carattere di doppio legame C=N: esso è dovuto alla parziale sovrapposizione degli orbitali *p* del gruppo carbonilico con gli elettroni non condivisi dell'azoto, rappresentata dalle seguenti strutture di risonanza:



La misura delle lunghezze dei legami di un gruppo peptidico dà evidenza del carattere di doppio legame C=N. Il legame peptidico, infatti, è più corto di un normale legame semplice C-N; mentre il legame peptidico è di 1,32 Å, un tipico legame semplice C-N, in un'ammina, è di 1,47 Å.



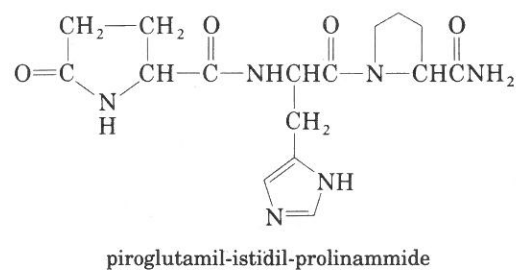
Il carattere di doppio legame del legame peptidico rende difficile la rotazione attorno al legame stesso e contribuisce a mantenere il gruppo carbonilico, l'azoto e gli atomi ad essi legati, su di un unico piano. L'analisi con i raggi X indica anche che le catene laterali hanno una relazione *trans* rispetto al piano del legame peptidico; questa stereochimica minimizza la repulsione tra le catene stesse.



SEZIONE 24.6

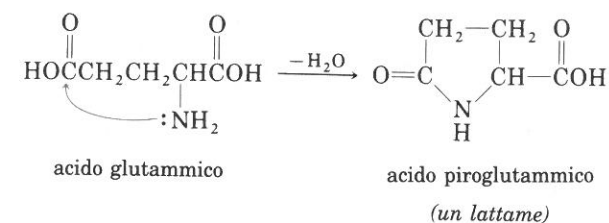
Peptidi di particolare interesse

Le molecole proteiche hanno, in generale, notevoli dimensioni, contenendo fino a migliaia di residui di amminoacidi. Tuttavia, vi sono peptidi piccolissimi dotati di attività biologica.



Questo tripeptide è un **fattore di distribuzione dell'ormone tireotropo (TRF)**, isolato dall'ipotalamo di vari animali. Somministrato all'uomo, stimola la secrezione di tireotropina. La tireotropina, a sua volta, stimola la secrezione degli ormoni tiroidei, regolatori del metabolismo.

Nella struttura del TRF troviamo alcune particolarità strutturali abbastanza diffuse nei peptidi e nelle proteine: l'amminoacido N-terminale è un derivato dell'acido glutammico in cui il carbossile della catena laterale è legato al gruppo amminico in modo da formare un'ammido ciclica (lattame).



Il residuo C-terminale del TRF è un'ammido della prolina. Nelle proteine naturali si incontrano spesso ammidi di acidi carbossilici. Nelle strutture abbreviate, esse vengono segnalate aggiungendo NH<sub>2</sub> alla sigla del residuo C-terminale: ad esempio, *gly* è la sigla di —NHCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H, *gly*-NH<sub>2</sub> è la sigla di —NHCH<sub>2</sub>C(=O)NH<sub>2</sub>.

PROBLEMA PER LO STUDIO

24.9 Scrivete la formula di struttura di pro-leu-ala-NH<sub>2</sub>.

Un altro importante peptide è l'**ossitocina**, ormone pituitario che provoca le contrazioni dell'utero durante il parto. L'ossitocina è un peptide ciclico, collegato da un legame S-S della cistina (Figura 24.3).

Le **enkefaline**, analgesici prodotti dall'organismo, sono peptidi di cinque o più amminoacidi, presenti nel cervello. Si ritiene che la morfina ed altri oppioidi

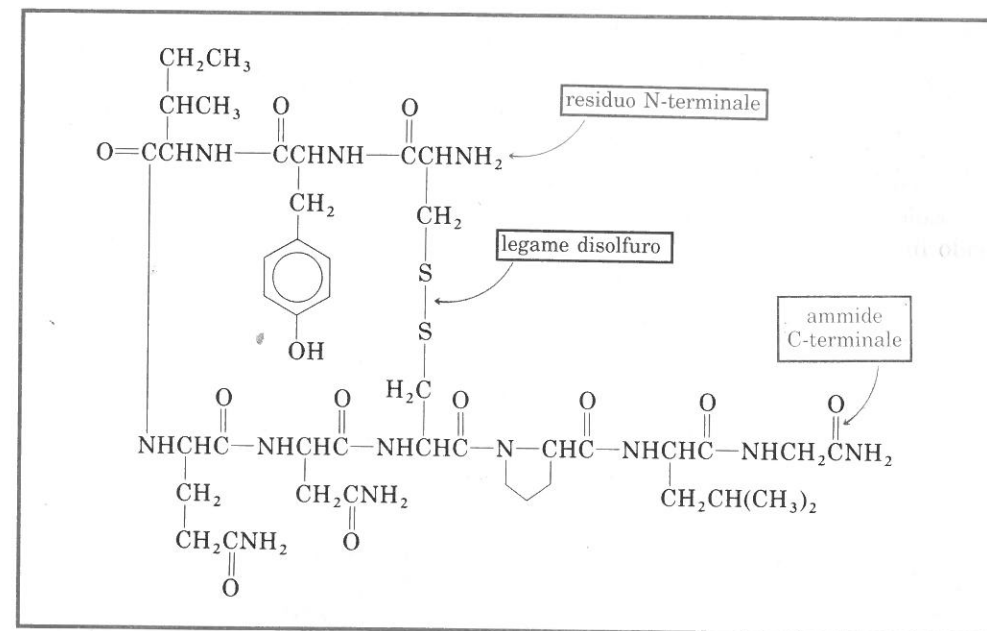


FIGURA 24.3 Struttura dell'ossitocina, ile-tyr-cyS-gln-asn-cyS-pro-leu-gly-NH<sub>2</sub>.

agiscono come analgesici, copiando la forma e la polarità delle enkefaline e attaccandosi ai recettori del cervello destinati alla soppressione del dolore. Forse lo stesso senso di benessere che si ha passeggiando o correndo, è provocato dal rilascio di enkefaline nel cervello.

Due enkefaline:



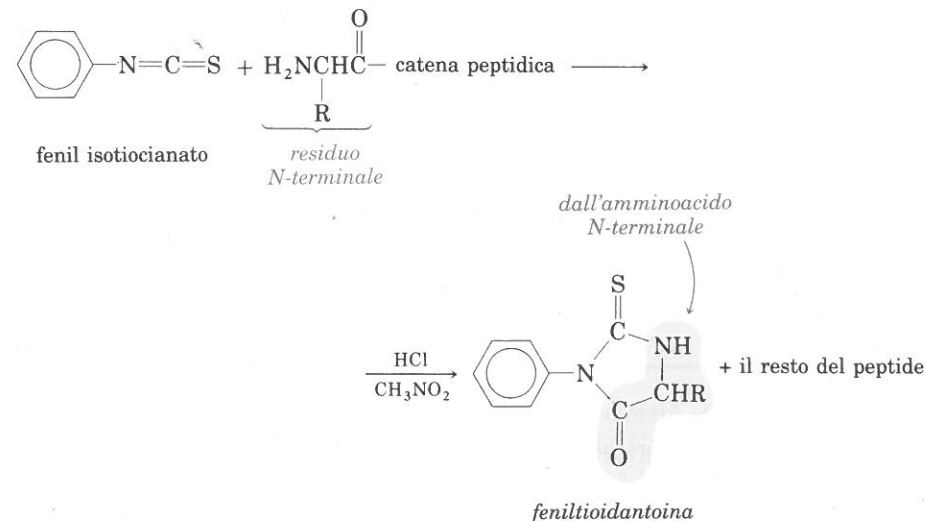
SEZIONE 24.7

Determinazione della struttura dei peptidi

La determinazione della struttura di un peptide non è facile. L'idrolisi acida completa dà i singoli amminoacidi. Questi si possono separare ed identificare mediante cromatografia o elettroforesi. Il peso molecolare del peptide si può determinare con metodi chimico-fisici. Con questi dati, si possono conoscere il numero dei residui, la loro identità, e il numero di residui di ciascun amminoacido. Tutte queste informazioni non ci dicono nulla sull'ordine nel quale i vari amminoacidi si susseguono nel peptide. Per determinare la sequenza degli amminoacidi in un peptide sono state messe a punto varie tecniche. È importante l'analisi del residuo terminale; accenneremo a due tecniche che permettono di determinare il residuo N-terminale, e ad una che riguarda il residuo C-terminale.

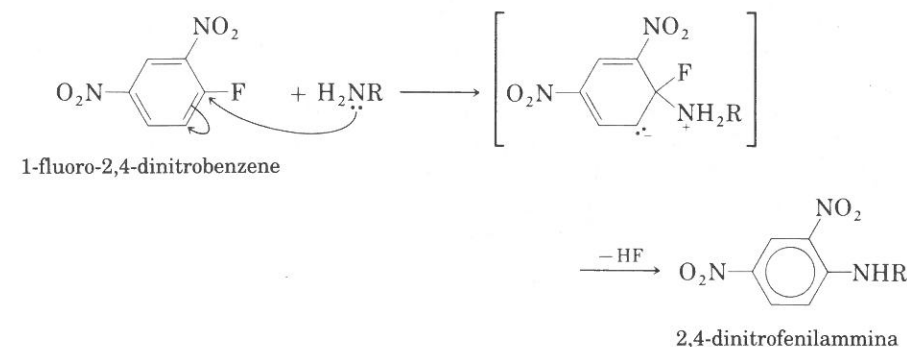
A. Analisi del residuo terminale

Il reagente di Edman. Il residuo N-terminale si può conoscere trattando il peptide con fenil isotiocianato, e sottoponendo il prodotto a idrolisi. Il nome del reagente ricorda il biochimico svedese P. Edman che ha sviluppato la metodologia. L'isotiocianato reagisce con il gruppo amminico libero in una serie di passaggi che permette di staccare il residuo terminale dal resto del peptide e genera un derivato eterociclico chiamato feniltioidantoina; il residuo N-terminale così modificato può essere isolato dalla miscela di reazione e identificato. La regioselettività della reazione si realizza riscaldando l'intermedio addotto con un acido in ambiente anidro. (Se fosse presente acqua, il peptide si idrolizzerebbe.)

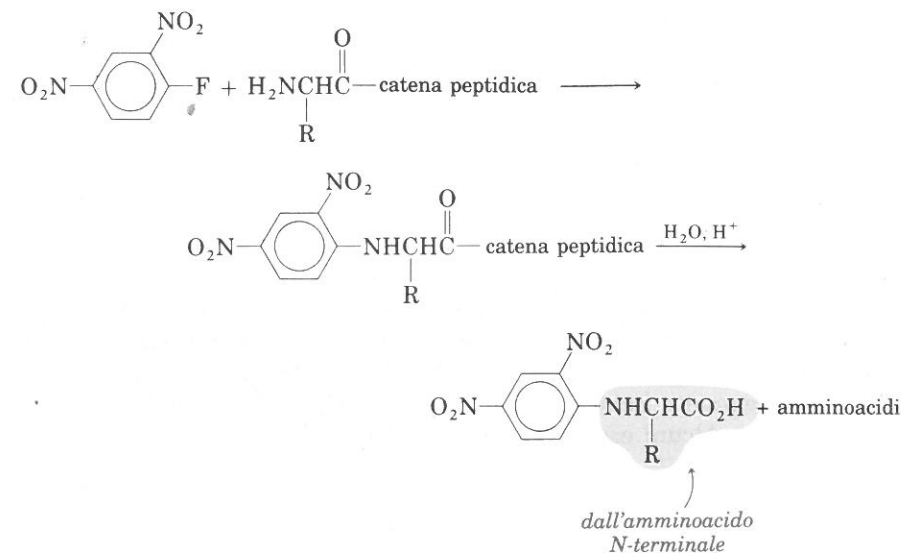


Idealmente, si potrebbe continuare a trattare il peptide con fenilisotiocianato, staccando il residuo N-terminale ad ogni passaggio, per degradare tutto il peptide e determinare la sequenza. Invece, ciò può realizzarsi solo fino a un certo punto. Infatti, ad ogni ciclo comprendente formazione di un intermedio tioureico e idrolisi, si ha parziale idrolisi del resto del peptide. Dopo numerosi cicli, l'idrolisi del peptide è sufficiente a far comparire molti peptidi corti, ciascuno con un residuo N-terminale; non si ha più una sola feniltioidantoina proveniente dal residuo terminale, ma una miscela di feniltioidantoina che provengono da vari terminali diversi tra di loro. Negli ultimi anni, sono stati costruiti ed usati analizzatori automatici di peptidi, capaci di degradare e analizzare peptidi di 20-60 residui di amminoacidi.

Il reagente di Sanger. La determinazione del residuo N-terminale di un peptide si può ottenere anche con il reagente di Sanger: 1-fluoro-2,4-dinitrobenzene. La sostituzione nucleofila aromatica del fluoro da parte del gruppo amminico è favorita dalla stabilizzazione dell'intermedio carbanionico operata dai nitrogruppi (Sezione 12.4).

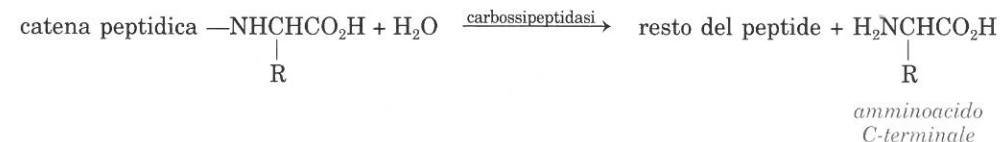


Il fluorodinitrobenzene reagisce rapidamente con il gruppo amminico dell'amminoacido N-terminale di un peptide e lo trasforma in un gruppo arilamminico. Il peptide modificato viene sottoposto a completa idrolisi, e il dinitrofenilamminoacido può essere separato dagli altri amminoacidi, e identificato. Il reagente fu sviluppato da F. Sanger, che ebbe il premio Nobel nel 1958 per



aver determinato la prima sequenza completa di una proteina (insulina). Anche questo reagente presenta alcuni inconvenienti.

Il residuo C-terminale si può determinare con un metodo enzimatico. La *carbossipeptidasi* è un enzima pancreatico, che catalizza in modo specifico l'idrolisi di un amminoacido C-terminale, lasciando intatti gli altri legami peptidici.



Anche questo metodo enzimatico presenta un grosso inconveniente. Dopo che l'originale amminoacido C-terminale è stato rimosso, la parte rimanente del peptide ha un nuovo residuo C-terminale, che a sua volta può subire scissione. Un lavoro sperimentale molto attento permette di stabilire l'esatta struttura del residuo C-terminale del peptide originale.

### B. Sequenza interna degli amminoacidi

Una tecnica utile per determinare la sequenza della parte interna di una lunga catena peptidica è l'**idrolisi parziale** a di-, tri-, tetra-peptidi. La miscela ottenuta per idrolisi viene separata e si determina, in ogni frammento, l'ordine degli amminoacidi (per esempio, con l'analisi del residuo terminale). La struttura dell'intero peptide viene chiarita a poco a poco, mettendo insieme i vari pezzi del mosaico.

#### PROBLEMA CAMPIONE

Identificate la struttura del pentapeptide che dà, per idrolisi parziale, i seguenti tripeptidi:

gly-glu-arg, glu-arg-gly, arg-gly-phe

**Soluzione:** Troviamo le parti che si corrispondono:

gly-glu-arg

glu-arg-gly

arg-gly-phe

Il pentapeptide è gly-glu-arg-gly-phe.

Teoricamente, l'idrolisi parziale potrebbe ottenersi riscaldando il polipeptide in acqua contenente un acido o una base. In pratica, si opera, invece, con l'impiego di enzimi proteolitici o di specifici reagenti chimici. Enzimi e reagenti sono scelti al fine di promuovere la scissione dei polipeptidi in corrispondenza a specifici legami peptidici. Alcuni esempi sono riportati in Figura 24.4.

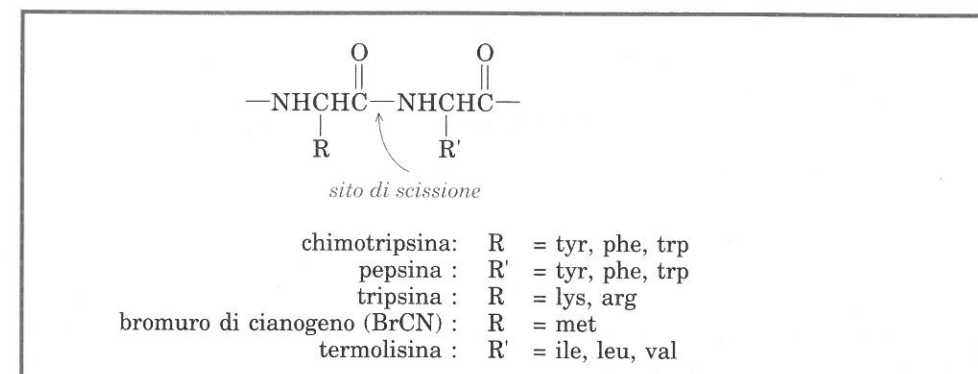


FIGURA 24.4 Specificità di enzimi e reagenti nella scissione di legami peptidici interni.

Esiste anche un nuovo metodo di determinazione *indiretta* della sequenza degli amminoacidi di una proteina: si isola il frammento di molecola di DNA responsabile della biosintesi della proteina, e si determina la sequenza delle basi nel frammento stesso (Capitolo 25).

#### PROBLEMA CAMPIONE

Identifichiamo amminoacidi e peptidi risultanti dal trattamento con chimotripsina del seguente peptide:

tyr-ala-leu-tyr

**Soluzione:** la chimotripsina scinde il legame ammidico dalla parte carbossilica della tirosina:



#### PROBLEMA PER LO STUDIO

**24.10** Identificate amminoacidi e peptidi risultanti dal trattamento del seguente polipeptide con: (a) tripsina; (b) chimotripsina; (c) pepsina.

trp-met-gly-gly-phe-trp-val-lys-ala-gly-ser

## SEZIONE 24.8

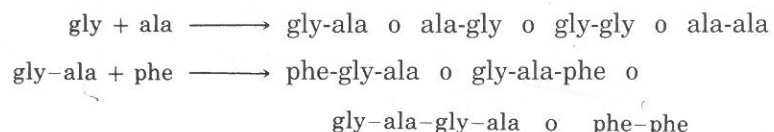
### Sintesi peptidica

La sintesi peptidica permette di ottenere peptidi aventi una sequenza desiderata, eventualmente per controllare un'ipotesi di struttura. E. Fischer scoprì la struttura poliammidica delle proteine (1902) e sintetizzò per primo un peptide.

La reazione di un cloruro acilico con un'ammina, dà una sola ammido (Sezione 15.3C):



Molto più complessa è la sintesi di peptidi e proteine, soprattutto per il fatto che gli amminoacidi possono legarsi in vari modi.



Per impedire le reazioni indesiderate, uno dei due gruppi reattivi e i gruppi funzionali delle catene laterali devono essere *protetti*. Lasciando liberi solo il gruppo amminico e il carbossile che si desidera reagiscano tra loro, si può controllare la reazione. (Vedi Figura 24.5.)

Un buon **gruppo protettore** dev'essere: 1) inerte in condizioni adatte alla formazione del legame ammidico desiderato; 2) eliminabile facilmente quando la sintesi è completa. Possiede tali caratteristiche il *gruppo uretanico*, inerte nella reazione di formazione di un gruppo ammidico, e rimovibile successivamente senza alterazione del peptide formato. Questo schema di sintesi peptidica è largamente seguito dal 1932.

Protezione del gruppo amminico via uretano (carbammato):

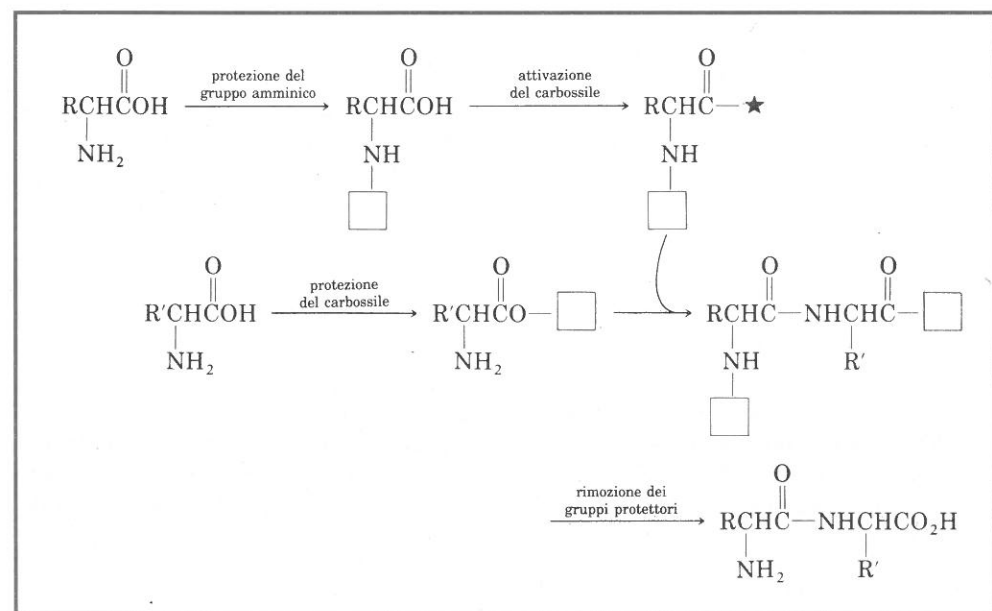
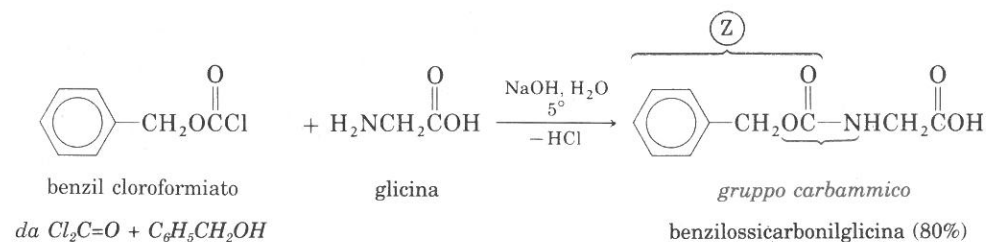
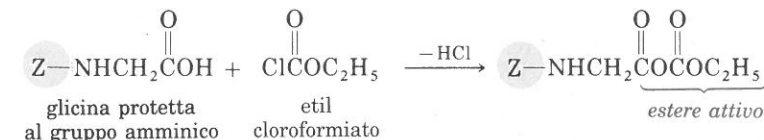
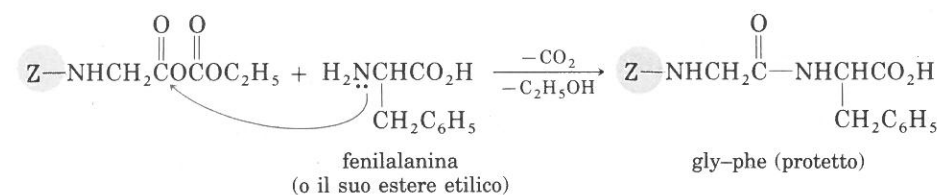


FIGURA 24.5 Sintesi peptidica: metodo generale di laboratorio

La glicina protetta al suo gruppo amminico potrebbe essere trasformata in cloruro acilico (con  $\text{SOCl}_2$ ) e, successivamente, trattata con un amminoacido per dare un'amide. Poiché gli alogenuri acilici sono molto reattivi e possono provocare reazioni secondarie, si preferisce ricorrere ad intermedi **esteri attivi**; questi si ottengono per reazione tra un amminoacido protetto al gruppo amminico ed il cloroformiato d'etile.

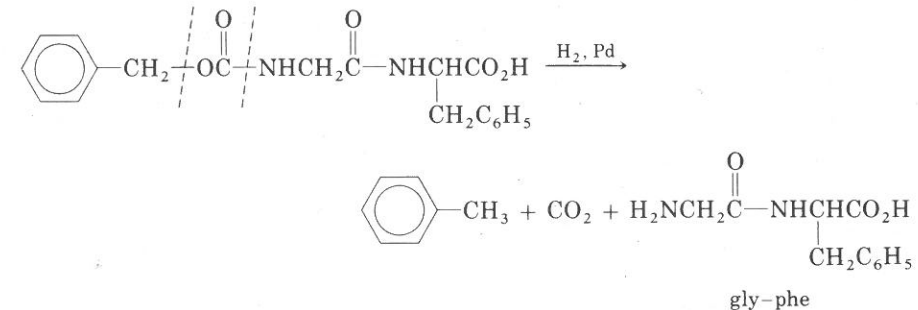


L'estere attivo reagisce con il gruppo amminico di un altro amminoacido per dare il dipeptide desiderato.



A questo punto, la sequenza può essere ripetuta, in modo da allungare la catena. Quando il peptide è completo, il protettore uretanico si demolisce mediante riduzione.

Rimozione del gruppo uretanico:



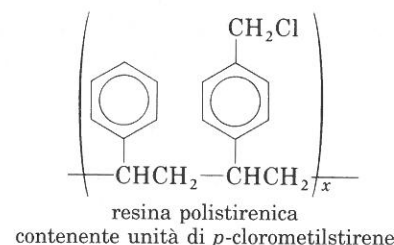
PROBLEMA PER LO STUDIO

24.11 Scrivete le equazioni che illustrano la formazione di un tripeptide da alanina e gly-phe protetto al gruppo amminico.

A. Sintesi peptidica in fase solida.

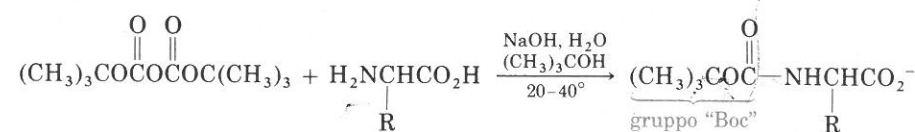
La straordinaria importanza dei peptidi promuove strategie sempre migliori di sintesi peptidica. Ricordiamo la **sintesi in fase solida**, detta anche **sintesi peptidica di Merrifield** (da B. Merrifield, dell'Università Rockefeller, che ebbe il premio Nobel nel 1984 per il suo lavoro in questo campo.) Nella sintesi in fase solida, il carbossile dell'amminoacido C-terminale è ancorato ad una resina,

mentre la sintesi viene attuata dalla parte del gruppo amminico. La resina è polistirene con circa 1% di unità *p*-clorometiliche.

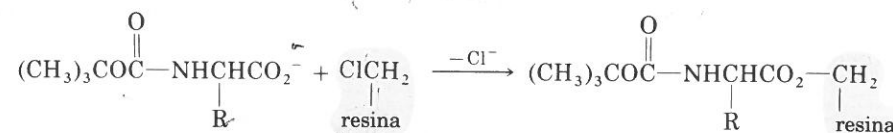


L'amminoacido C-terminale, spesso protetto al gruppo amminico come *t*-butilcarbammato, reagisce come anione carbossilato con i gruppi benzil cloruro della resina: si formano gruppi esterei (come in una normale reazione di sostituzione tra un carbossilato e un alogenuro benzilico).

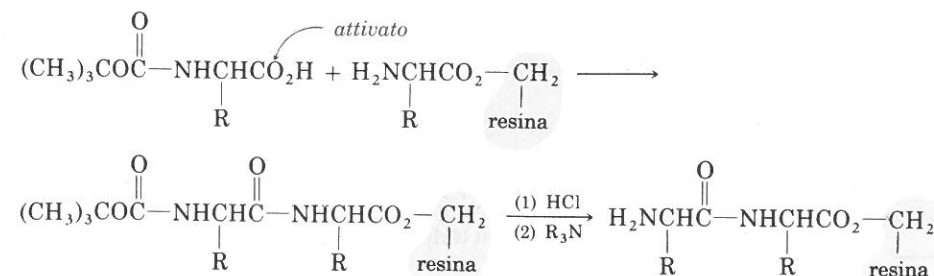
1° Passaggio (formazione del derivato "Boc"):



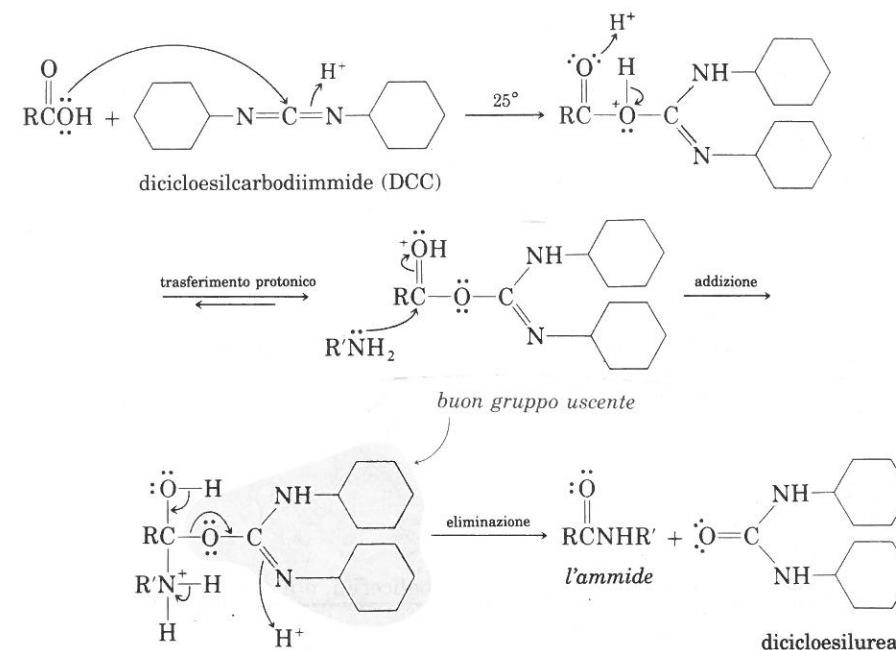
2° Passaggio (reazione con il gruppo benzil cloruro della resina):



Il gruppo protettore legato al gruppo amminico si può rimuovere con un acido anidro, quale HCl in acido acetico; a questo punto si introduce una seconda molecola di amminoacido, con un gruppo amminico protetto e un gruppo carbossilico attivato.



Per poter reagire con il gruppo amminico, il carbossile deve essere **attivato**; ciò si può realizzare mediante reazione con dicicloesil-carbodiimmide. Si forma un intermedio caratterizzato da un gruppo uscente che viene sostituito rapidamente per attacco da parte di un gruppo amminico, in una tipica sostituzione nucleofila acilica: il prodotto è un'ammide.



Se si compie la sintesi in fase solida, a questo punto si ha un dipeptide N-protetto, ancorato alla resina con il carbossile terminale; si rimuove il gruppo protettore dal gruppo amminico e si ripete il processo fino a che la sintesi è completa. Per reazione con HF anidro si può infine rompere selettivamente il legame estereo con la resina e allontanare il gruppo protettore del gruppo amminico terminale.

La sintesi peptidica classica (in soluzione) impone minuziosi passaggi di isolamento e purificazione; con la sintesi in fase solida, molte impurezze si possono facilmente lavare via dalla resina, e questa tecnica viene oggi utilizzata anche con **sintetizzatori automatici di peptidi**.

La sintesi in fase solida non permette però di ottenere grandi molecole proteiche allo stato puro e con resa elevata: la resina può trattenere dei frammenti, che provocano la formazione di prodotti indesiderati. Le recenti scoperte di ingegneria genetica offrono metodologie alternative di sintesi di peptidi e proteine.

## SEZIONE 24.9

### Classificazione delle proteine

Le proteine si dividono in grandi classi, a seconda delle funzioni cui adempiono (Tabella 24.4). Le **proteine fibrose** (dette anche **strutturali**) formano la cute, i muscoli, la parete delle arterie, i capelli: sono costituite da lunghe molecole filiformi, dure e insolubili.

Le **proteine globulari** hanno molecole relativamente piccole, di forma sferica, per il ripiegamento della catena proteica su se stessa. Sono idrosolubili, e svolgono



TABELLA 24.4 Classificazione delle proteine

Classe	Osservazioni
<b>Fibrose o strutturali (Insolubili):</b>	
collageni	formano il tessuto connettivo; costituiscono il 30% delle proteine dei mammiferi; prive di cisteina e di triptofano; ricche di idrossiprolina
elastine	formano tendini e arterie
cheratine	formano capelli, piume, unghie; ricche di cisteina e cistina
<b>Globulari (Solubili):</b>	
albumine	ad esempio: ovalbumina e seralbumina
globuline	ad esempio: sieroglobulina
istoni	presenti nel tessuto glandolare; accompagnano gli acidi nucleici; ricche di lisina e di arginina
protammine	associate agli acidi nucleici; ricche di arginina; non contengono cisteina, metionina, tirosina, triptofano
<b>Coniugate:</b>	
nucleoproteine	legate agli acidi nucleici
mucoproteine	legate ai carboidrati (>4%)
glicoproteine	legate ai carboidrati (<4%)
lipoproteine	legate ai lipidi, quali i fosfogliceridi, o il colesterolo

nell'organismo importanti funzioni. Ad esempio, l'emoglobina trasporta l'ossigeno alle cellule; l'insulina partecipa al metabolismo dei carboidrati; gli anticorpi inattivano le proteine estranee; il fibrinogeno (solubile) può formare fibre insolubili che provocano la coagulazione del sangue; gli ormoni portano messaggi in tutto il corpo.

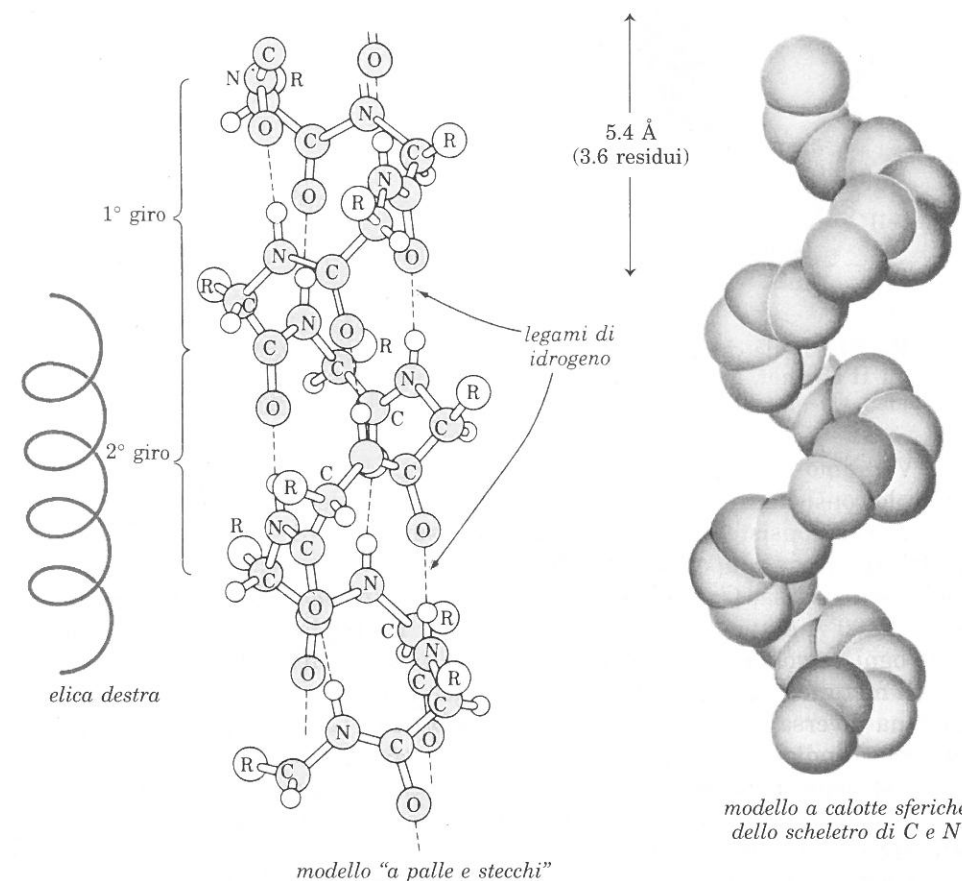
Le **proteine coniugate** sono legate ad una parte non proteica, ad esempio uno zucchero, e compiono varie funzioni nell'organismo. Nel legame tra proteina e parte non proteica è coinvolta una catena laterale della proteina; ad esempio, un carbossile della proteina può essere esterificato con un gruppo ossidrilico della molecola dello zucchero.

## SEZIONE 24.10

### Struttura delle proteine

L'ordine in cui gli amminoacidi si susseguono in una molecola proteica costituisce la **struttura primaria** della proteina. Alla struttura primaria si accompagnano aspetti strutturali molto più sofisticati. Molte proprietà di una proteina dipendono dalla sua conformazione complessiva. La **struttura secondaria** è la forma in cui si dispone lo scheletro della molecola proteica (ad esempio un'elica), mentre la **struttura terziaria** è la disposizione dovuta a particolari interazioni, ad esempio il ripiegamento dello scheletro su se stesso a formare una sfera. L'interazione di subunità proteiche, come tra globine dell'emoglobina, porta alla **struttura quaternaria**. Le strutture 2<sup>a</sup>, 3<sup>a</sup>, 4<sup>a</sup> costituiscono la **struttura superiore** di una proteina.

Una delle proteine più studiate riguardo la struttura secondaria è la **cheratina** del pelo e delle piume. Ogni molecola della cheratina è avvolta a formare una spirale, l' **$\alpha$ -elica destra** (Figura 24.6). Destra è la direzione dei giri di quest'elica, la cui immagine speculare è un'elica sinistra. Il prefisso  $\alpha$  fu usato per differenziare la struttura della cheratina, determinata con i raggi X, da quella di altre proteine.



**FIGURA 24.6** Le catene proteiche della cheratina formano  $\alpha$ -eliche destrorse. Il modello "a palle e stecchi" è adattato da C.B. Anfinsen, *The Molecular Basis of Evolution* (John Wiley and Sons, Inc., New York, 1964). Il modello pieno è adattato da W.H. Brown, *Introduction to Organic and Biochemistry*, Brooks/Cole Publish. Co., 4 ed, 1987).

Ogni giro dell'elica della cheratina contiene 3,6 residui di amminoacidi; la distanza tra due giri è di 5,4 Å. L'elica è tenuta in forma principalmente da ponti di idrogeno tra il carbonile di un gruppo ammidico ed un gruppo NH che si trova alla distanza di 3,6 unità di amminoacidi (Figura 24.7). La disposizione ad elica conferisce caratteristiche di rigidità, di fibrosità, di flessibilità.

Oltre ai ponti di idrogeno tra gruppi carbonilici e gruppi NH, contribuiscono a mantenere la forma della molecola proteica altre interazioni inter- ed intramolecolari: ad esempio, legami di idrogeno tra catene laterali, legami disolfuro, **ponti salini** (legami ionici tra gruppi  $-\text{CO}_2^-$  e  $-\text{NH}_3^+$  di catene laterali). La struttura secondaria o terziaria più stabile è quella avente le più importanti interazioni stabilizzanti. (Ogni ponte di idrogeno contribuisce con circa 5 kcal/mole di stabilità). Per ogni particolare struttura primaria, una proteina assume spontaneamente la struttura tridimensionale più stabile.

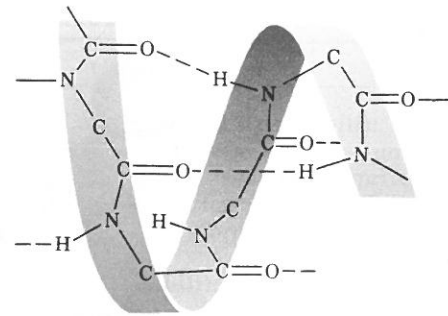


FIGURA 24.7 Nella cheratina l'elica è tenuta rigida dai ponti di idrogeno. (I gruppi e gli atomi di H che non partecipano ai ponti non sono indicati). da R.J. Fessenden e J.S. Fessenden, *Chemical Principles for the Life Sciences* (Allyn and Bacon, Inc., Boston, 1976).

Vediamo ora altri tipi di strutture proteiche. Il **collagene**, proteina di notevole consistenza, costituisce cartilagini, tendini, legamenti, cute. Il collagene deve la sua consistenza alla sua struttura superiore di «super elica»; si hanno infatti tre catene polipeptidiche ad  $\alpha$ -elica destrorsa, intrecciate a formare un'elica tripla, sinistrorsa. Ogni elica tripla costituisce una *molecola di tropocollagene*, lunga 2800 Å e avente un diametro di 15 Å. La tripla elica di tropocollagene, come ogni singola elica, è tenuta in forma da legami di idrogeno.

Il materiale organico contenente collagene dà, per ebollizione con acqua, una proteina diversa dal collagene stesso, la **gelatina**. La misura dei rispettivi pesi molecolari indica per la gelatina un terzo del peso molecolare del collagene. Ciò si può spiegare pensando che la molecola del tropocollagene si scinda e che ogni filo di elica formi legami di idrogeno con l'acqua, in modo da dare origine alla caratteristica formazione del gel.

Le strutture elicoidali non rappresentano l'unico tipo di struttura secondaria delle proteine. Un tipo diverso, noto come  $\beta$ -sheet o *pleated sheet*, quale si trova nella fibroina della seta, ha le molecole proteiche allineate lateralmente, con legami a idrogeno tra le varie catene: si originano così degli «strati ondulati» (Figura 24.8).

Le catene proteiche della *fibroina della seta* sono sequenze a zig-zag, con unità che si ripetono ogni 7 Å; l'analisi diffrattometrica con i raggi X ci fornisce questi dati e suggerisce che la ripetizione derivi da pieghettature delle catene che alleviano le interazioni steriche. La fibroina serica contiene 46% di glicina (priva di catena laterale) e 38% di alanina e serina (con piccole catene laterali). L'assenza di gruppi voluminosi in questi amminoacidi consente l'allineamento parallelo delle catene proteiche.

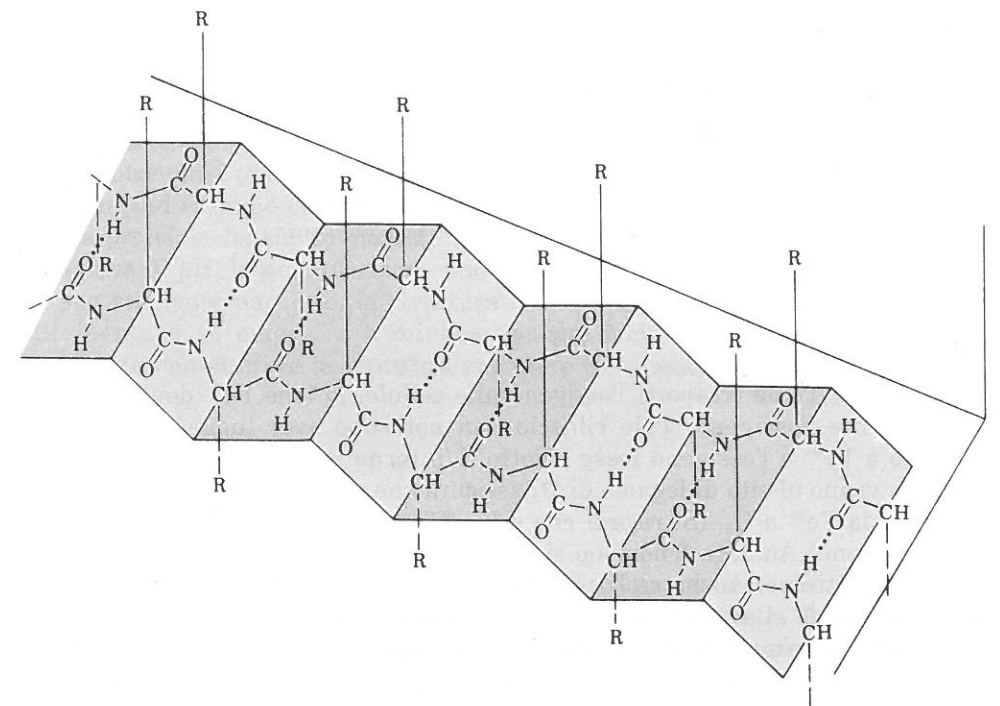
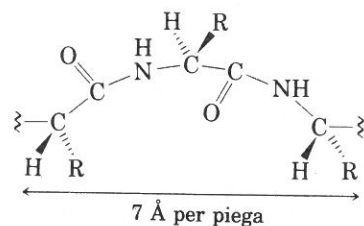
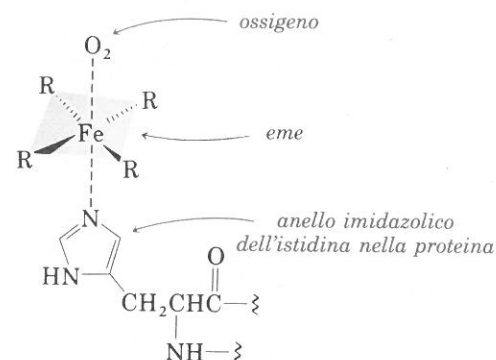


FIGURA 24.8 Struttura a strato ondulato della fibroina della seta. Da P. Karlson, *Introduction to Modern Biochemistry*, 3 ed. (Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1968).

Una *proteina globulare* deve alla sua struttura terziaria la sua forma ripetutamente ripiegata, globulare, necessaria per conferire la solubilità. In una proteina globulare, polare, le catene laterali idrofile sono situate all'esterno della sfera, per aumentare la solubilità in acqua, mentre le catene laterali idrofobe sono disposte all'interno, dove possono catalizzare specifiche reazioni. Le particolarità della superficie di ogni proteina globulare le consentono di «riconoscere» molecole organiche complementari, e questo riconoscimento fa sì che gli enzimi catalizzino reazioni di alcune molecole e non di altre.

L'*emoglobina* è una proteina globulare: è il costituente degli eritrociti (globuli rossi) responsabile del trasporto dell'ossigeno nel sangue. Un'unità di emoglobina ha un «peso molecolare» di circa 65.000 ed è costituita di quattro molecole proteiche, dette *globine*. Ogni globina è ripiegata in modo da adattarsi alle altre tre nell'entità emoglobinica, e da formare un interstizio di volume e forma tali da contenere un'unità di eme e una molecola di ossigeno.

L'*eme* è un **gruppo prostetico**, molecola organica non proteica (Sezione 18.9B), fermamente legata alla proteina. È composto dal sistema eterociclico porfirinico con uno ione ferroso chelato al centro. Ogni unità di eme è legata ad una globina mediante un legame coordinato, che unisce lo ione ferroso all'azoto dell'anello imidazolico dell'istidina, amminoacido componente della globina. Lo ione ferroso può formare anche un legame di coordinazione con una molecola di ossigeno.



Affinché l'eme trasporti l'ossigeno alle cellule, lo ione  $\text{Fe}^{2+}$  deve rilasciare prontamente l'ossigeno. Tale rilascio non potrebbe aver luogo se  $\text{Fe}^{2+}$  fosse ossidato a  $\text{Fe}^{3+}$  e l'ossigeno fosse ridotto. L'intorno non polare, idrofobo, della proteina vicino al sito di legame di  $\text{O}_2$  assicura che non si abbia trasferimento di elettroni da  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{O}_2$ . (Si ricordi che solventi non polari non possono tenere in soluzione ioni.) Analogo fenomeno si osserva, in laboratorio, per ioni  $\text{Fe}^{2+}$  in un letto di polistirene. Anche se l'ossigeno è attratto, non si ha reazione di ossidoriduzione, quale si avrebbe invece in un mezzo ionico.

L'avvelenamento da ossido di carbonio si ha quando molecole di CO prendono il posto di molecole di  $\text{O}_2$  nell'emoglobina. Le molecole di CO sono tenute fermamente dal ferro, invece di essere rilasciate prontamente, come succede per le molecole di ossigeno.

La Figura 24.9 riassume definizioni ed esempi riguardanti la struttura delle proteine.

#### SEZIONE 24.11

### Denaturazione delle proteine

La **denaturazione** è la perdita della struttura superiore di una proteina, in seguito alla rottura di ponti di idrogeno e di altri legami secondari. La denaturazione coinvolge la perdita di molte proprietà biologiche della proteina.

Uno dei fattori responsabili della denaturazione di una proteina è un *cambiamento di temperatura*. Chi non conosce la denaturazione irreversibile del bianco dell'uovo alla cottura? Il liquido incolore costituito di albumine (proteine glubulari solubili) si trasforma in un solido bianco, perché la cottura fa distendere le catene proteiche e fa precipitare le albumine.

<b>Struttura</b>	
<b>primaria:</b>	sequenza degli amminoacidi
<b>secondaria:</b>	forma dello scheletro
	<i>Esempi:</i> $\alpha$ -elica, $\beta$ -sheet (strato ondulato)
<b>terziaria:</b>	disposizione dell'elica
	<i>Esempio:</i> elica piegata in una proteina globulare
<b>quaternaria:</b>	interazione tra due o più molecole
	<i>Esempio:</i> associazione di quattro globine nell'emoglobina

FIGURA 24.9 Strutture delle proteine: definizioni ed esempi.

Un altro fattore denaturante è un *cambiamento di pH*. Quando il latte inacidisce, si ha formazione di acido lattico; la conseguente diminuzione di pH provoca *coagulazione*, cioè la precipitazione di proteine che erano in soluzione. Possono pure provocare denaturazione i detergenti, le radiazioni, gli agenti ossidanti o riducenti (che alterano legami S-S) e un cambiamento del tipo di solvente.

Mentre varie proteine sono suscettibili di denaturazione, altre sono molto più resistenti (ad esempio la cute e la mucosa che riveste il tratto gastrointestinale). Se una proteina ha subito modesta azione denaturante, per esempio una piccola variazione di pH, la denaturazione può essere reversibile; riportando la proteina nel suo ambiente naturale, la struttura originaria può reintegrarsi più o meno lentamente e in maggiore o minore misura. Nello studio delle proteine, è importante non alterare la struttura superiore con i metodi di ricerca.

#### SEZIONE 24.12

### Enzimi

La parola **enzima** significa "nel lievito". Senza sapere niente della loro struttura e della loro funzione, l'uomo ha utilizzato gli enzimi fin dalla preistoria, per produrre vino, aceto, formaggio. Anche se studiosi della grandezza del Pasteur hanno creduto che le cellule viventi dei lieviti fossero necessarie nei processi fermentativi, si è dimostrato che ciò non è vero: la reazione enzimatica richiede unicamente lo specifico enzima e condizioni non denaturanti.

Un enzima è un *catalizzatore biologico*. Gli animali superiori ne contengono alcune migliaia poiché, praticamente, ogni reazione biochimica è catalizzata da un enzima. Anche l'equilibrio  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$  è catalizzato enzimaticamente: l'equilibrio, in assenza di catalisi, non produce acido carbonico a velocità sufficiente alle necessità dell'organismo.

Gli enzimi sono catalizzatori più efficienti della maggior parte dei catalizzatori chimici usati in laboratorio o nell'industria (ad esempio, Pd per le reazioni di idrogenazione). Le reazioni biologiche, nell'uomo, avvengono in ambiente acquoso, a  $37^\circ\text{C}$ . L'organismo non dispone di alte temperature o di alta pressione, né di reattivi energici (come NaOH o  $\text{LiAlH}_4$ ). Gli enzimi permettono una selettività di azione e un controllo della velocità di reazione irrealizzabili con altri catalizzatori.

Tutti gli enzimi sono proteine. La struttura di alcuni è relativamente semplice, ma in genere è complessa, e per molti è ancora sconosciuta. Per svolgere la loro funzione biologica, molti enzimi necessitano di gruppi prostetici, o **cofattori**, di natura non proteica. Il cofattore può essere un semplice *ione metallico*; ad esempio, lo ione rame è il cofattore dell'enzima *acido ascorbico ossidasi*. Alcuni enzimi contengono come cofattori molecole organiche non proteiche, dette **coenzimi** (Coenzima A; Sezione 16.7B.)

Se un organismo è incapace di sintetizzare un cofattore necessario, questo deve essere presente nella dieta. Il centro attivo di molti cofattori è una vitamina. Alcuni cofattori e le relative vitamine sono riportati in Tabella 24.5.

#### A. Il nome degli enzimi

Molto spesso, il nome di un enzima indica la reazione che l'enzima catalizza; la terminazione più generale è **-asi**. Ci sono nomi *generali* che si riferiscono a una

TABELLA 24.5 Alcuni cofattori che contengono vitamine

Cofattore	Vitamina necessaria	Struttura della vitamina
Vitamina C (acido ascorbico)	vitamina C	
vitamina B <sub>1</sub> (tiamina)	vitamina B <sub>1</sub>	
biotina	biotina	
coenzima A	acido pantotenico	
NAD <sup>+</sup> <sup>a</sup>	acido nicotinico o nicotinammide	
piridossale fosfato	piridossina	

<sup>a</sup> Dinucleotide adenina-nicotinammide, agente ossidante biologico.

classe di enzimi che catalizzano un tipo generale di reazioni. Ad esempio, una **polimerasi** è un enzima che catalizza una reazione di polimerizzazione, ed una **reduttasi** è un enzima che catalizza una riduzione. Vi sono nomi di enzimi *specifici*, quali l'**ossidasi ascorbica** che catalizza l'ossidazione dell'acido ascorbico, e la **fosfoglucoisomerasi** che catalizza l'isomerizzazione del glucosio 6-fosfato in fruttosio 6-fosfato.

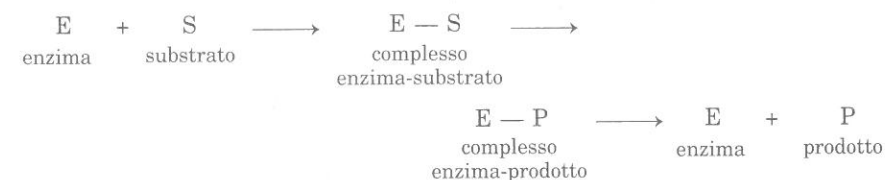
## PROBLEMA PER LO STUDIO

- 24.12 Suggestite la funzione dei seguenti enzimi: (a) un'acetiltransferasi; (b) fenilalanina-idrossilasi; (c) piruvato deidrogenasi.

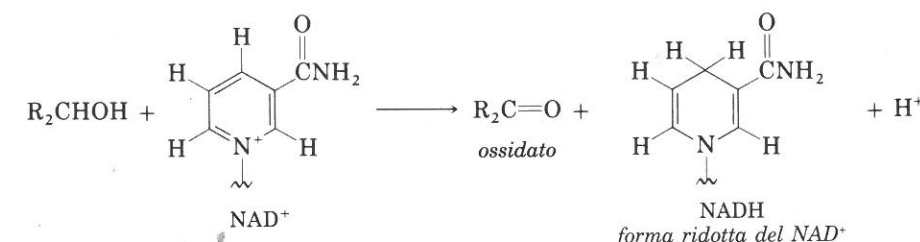
## B. Gli enzimi al lavoro

Alcuni enzimi sono stati studiati a fondo, ma resta ancora molto da scoprire, anche per gli enzimi più noti. Si ritiene che un enzima si adatti al substrato (la molecola su cui deve agire) formando un **complesso enzima-substrato**. L'attrazione tra enzima e substrato può generare tensione in alcuni legami del substrato, e poiché i legami in tensione hanno maggior contenuto energetico e si rompono più facilmente, la reazione desiderata procede facilmente, e dà un **complesso enzima-prodotto**.

Spesso la forma del prodotto è diversa da quella del substrato, per cui il prodotto non si adatta all'enzima altrettanto bene del substrato. Ciò favorisce la dissociazione del complesso, e la superficie dell'enzima ridiventa libera di accettare un'altra molecola di substrato. Questa teoria dell'attività enzimatica è nota come **teoria dell'adattamento indotto**.



Gli enzimi hanno pesi molecolari di 12.000-120.000 e oltre. I substrati (amminoacidi, glucosio) sono molecole molto più piccole. Si ritiene, pertanto, che la reazione avvenga in un punto specifico della struttura, il **sito attivo**, dove può trovarsi il gruppo prostetico. Nel NAD<sup>+</sup> il sito attivo è la nicotinammide. Il NAD<sup>+</sup> viene facilmente ridotto e quindi catalizza reazioni di ossidazione.



Il resto della molecola dell'enzima non è semplice eccesso di peso! Si ritiene che serva a riconoscere il substrato ed a trattenerlo. E. Fischer (1890) propose che gli enzimi sono molecole chirali e che i substrati devono complementare la loro chiralità per subire reazione. Fischer paragonò l'adattarsi della struttura del substrato a quella dell'enzima, all'adattarsi della chiave alla serratura (Vedi anche Figura 24.10).

L'identificazione può aver luogo mediante interazioni dipolo-dipolo, o mediante legami a idrogeno o covalenti; è indispensabile l'opportuna stereochimica. A volte, il resto dell'enzima si ripiega in modo da formare una tasca idrofoba che trattiene una parte non polare del substrato. (Ne abbiamo fatto cenno a proposito dell'emoglobina.) Se l'estremità non polare di un potenziale substrato

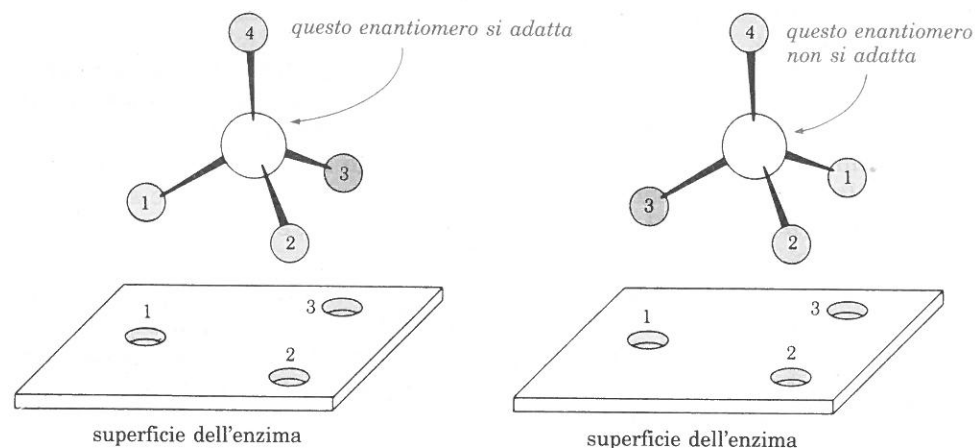
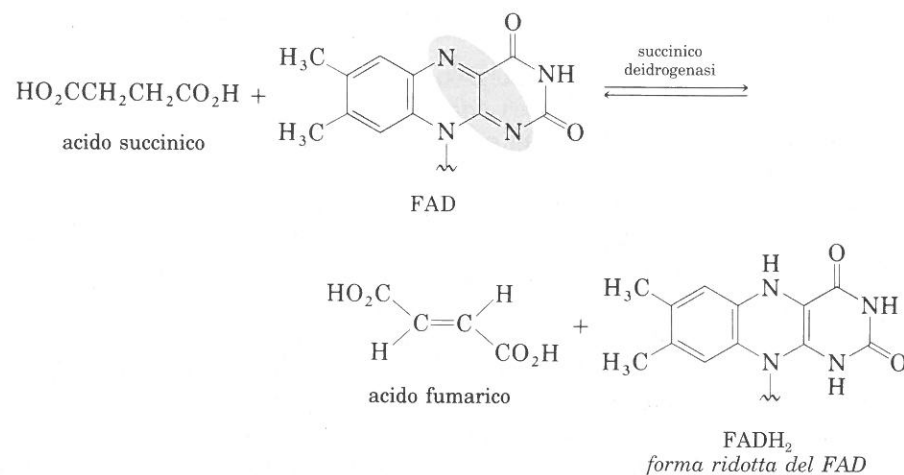


FIGURA 24.10 Solo uno dei due enantiomeri si adatta alla superficie dell'enzima.

non si adatta correttamente alla tasca, la catalisi enzimatica è povera o nulla. In conclusione, la reazione procede solo quando il gruppo funzionale che deve essere trasformato si adatta al sito attivo della molecola dell'enzima e il resto della molecola-substrato si adatta ad altre parti della molecola dell'enzima. Si ha una duplice identificazione, che è il fondamento della straordinaria specificità degli enzimi.

Anche se, per l'attività enzimatica, hanno importanza sia il sito attivo sia il resto dell'enzima, vi sono casi in cui il sito attivo sembra essere il fattore dominante per l'identificazione del substrato. L'enzima *succinico-deidrogenasi* catalizza la deidrogenazione dell'acido succinico ad acido fumarico. (Lo stereoisomero *cis*, acido malico, non si forma in questa reazione.) L'agente ossidante è il *dinucleotide flavina-adenina* (FAD), che viene ridotto per addizione 1,4 di due atomi di idrogeno (più due elettroni). (Indichiamo solo la parte funzionale del FAD.)



Alcuni acidi bicarbossilici (ossalico, malonico, glutarico) inibiscono la deidrogenazione dell'acido succinico.

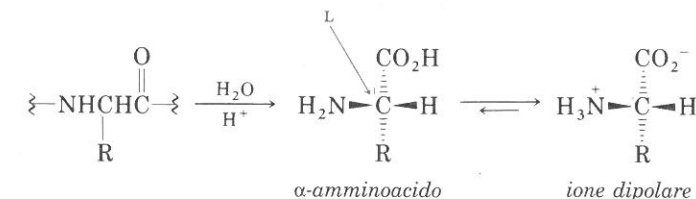
*Inibitori della deidrogenasi succinica:*



Di questi acidi, l'acido malonico ha il massimo effetto inibitore. La struttura dell'acido malonico è molto simile a quella dell'acido succinico, ma non consente deidrogenazione. È sufficiente la presenza di 2% di acido malonico per dimezzare la velocità di deidrogenazione enzimatica dell'acido succinico! È assai probabile che l'acido malonico competi con l'acido succinico per disporsi sul sito attivo, e che l'acido malonico sia attratto e tenuto là preferenzialmente. La presenza dell'acido malonico sul sito attivo inibisce così l'avvicinarsi dell'acido succinico.

### Sommario

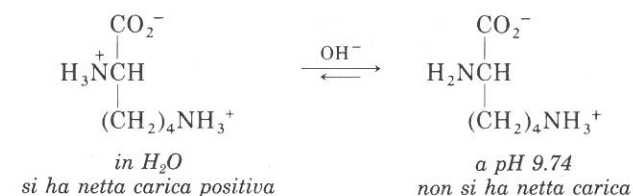
Una proteina è una poliammide: per idrolisi, dà  $\alpha$ -amminoacidi di configurazione (L-) al carbonio  $\alpha$ . Gli amminoacidi sono **ioni dipolari** per salificazione interna.



Gli **amminoacidi essenziali** non possono essere sintetizzati da un organismo, ma devono essere presenti nella dieta. Gli **amminoacidi acidi** hanno un gruppo carbossilico in catena laterale (R nelle formule precedenti). Gli **amminoacidi basici** hanno un gruppo amminico in catena laterale. Gli **amminoacidi neutri** non hanno né  $-\text{CO}_2\text{H}$  né  $-\text{NH}_2$  in catena laterale, ma possono avere altri gruppi polari, quali  $-\text{OH}$  o  $-\text{SH}$ . Due segmenti di una catena proteica possono legarsi con un **ponte disolfuro**, che si instaura quando due gruppi  $-\text{SH}$  di due molecole di cisteina si ossidano e si forma cistina.

Varie sintesi portano ad amminoacidi racemi: esse sono elencate in Tabella 24.2.

Il **punto isoelettrico** di un amminoacido è il pH al quale lo ione dipolare è elettricamente neutro e non migra né verso un anodo né verso un catodo. Il punto isoelettrico varia al variare della natura acida o basica della catena laterale.



Tra le reazioni degli amminoacidi, ricordiamo la reazione con un acido o con una base, l'N-acilazione e la reazione cromatica con ninidrina.

Un **peptide** è una poliammide costituita da meno di 50 *residui* di amminoacidi. L'**amminoacido N-terminale** è caratterizzato da un gruppo  $\alpha$ -amminico libero, mentre l'**amminoacido C-terminale** ha un gruppo carbossilico libero (il carbonio 1). La struttura peptidica si può determinare mediante **analisi del gruppo terminale**, che identifica i residui N- o C-terminale e mediante **idrolisi parziale**, con cui un peptide si trasforma in peptidi più corti. Si utilizzano i reagenti di Edman e di Sanger e l'idrolisi enzimatica.

Per sintetizzare un peptide si devono far reagire un gruppo amminico ed un carbossile attivato, e si devono proteggere altri gruppi presenti. Un gruppo amminico si può proteggere come derivato **carbammico**; il gruppo carbossilico si può ancorare su una resina e si può procedere con la **sintesi in fase solida**.

Le **proteine** sono poliammidi di più di 50 *residui* di amminoacidi. L'ordine degli amminoacidi nella catena proteica costituisce la **struttura primaria**; **struttura secondaria e terziaria** si configurano per l'interazione tra catene laterali, con ponti di idrogeno interni ed esterni, forze di van der Waals, ecc. La struttura superiore di una proteina le conferisce proprietà fisiche e chimiche adatte alla sua funzione. La **denaturazione** rompe i ponti di idrogeno ed altera la struttura superiore delle proteine.

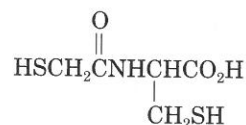
Gli **enzimi** sono proteine che catalizzano reazioni biochimiche con grande efficienza e specificità. La specificità è dovuta alla particolare conformazione molecolare ed ai gruppi polari e apolari presenti. Alcuni enzimi operano grazie a un **cofattore** non proteico, organico o inorganico.

## Problemi

24.13 Indicate i seguenti amminoacidi come *acido*, *basico* o *neutro*: (a) isoleucina; (b) acido aspartico; (c) asparagina; (d) serina; (e) istidina; (f) glutammina.

24.14 Quali amminoacidi hanno più di un carbonio chirale?

25.15 Indicate i prodotti che possono formarsi per accoppiamento ossidativo di un mol di cisteina ed un mol del seguente composto.

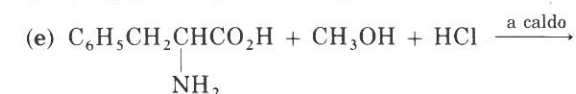
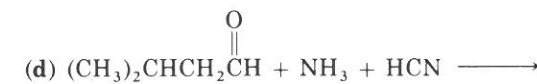
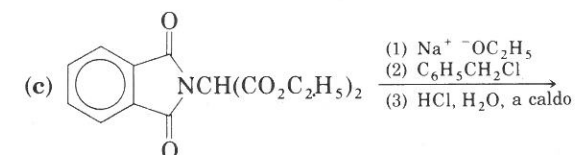
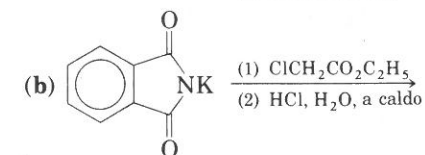


24.16 Delineate una sintesi di Strecker per: (a) fenilalanina; (b) isoleucina. Quale sarà la configurazione al carbonio chirale dei due prodotti?

24.17 Suggeste una sintesi della valina da acido 3-metilbutanoico; indicate la stereochimica del prodotto.

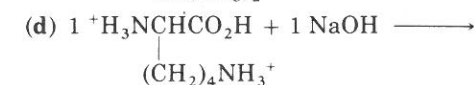
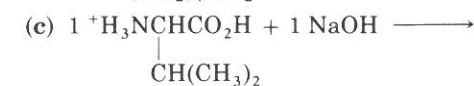
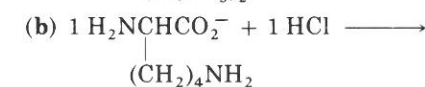
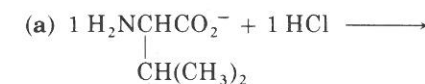
24.18 Suggeste i passaggi che permettono di ottenere alanina dall'acido (R)-lattico (2-idrossipropanoico), utilizzando l'amminazione-riduzione. Qual è la stereochimica del prodotto?

24.19 Prevedete i principali prodotti delle seguenti reazioni:



24.20 Scrivete le strutture che attendete per reazione dell'alanina con (a) HCl diluito acquoso; (b) KOH diluito acquoso; (c) metanolo +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a caldo; (d) quantità equimolecolare di anidride acetica.

24.21 Completate le seguenti equazioni, indicando il prodotto principale.



24.22 Rappresentate con formule appropriate: (a) l'istidina come ione dipolare; (b) gli equilibri tra istidina e acqua; (c) la reazione tra istidina e HCl diluito; (d) la reazione tra istidina e NaOH diluito.

24.23 Spiegate i seguenti dati sperimentali:

(a) Gli acidi carbossilici saturi assorbono nell'infrarosso a circa  $1720 \text{ cm}^{-1}$  ( $5,81 \mu\text{m}$ ); gli amminoacidi non assorbono in tale regione dello spettro.

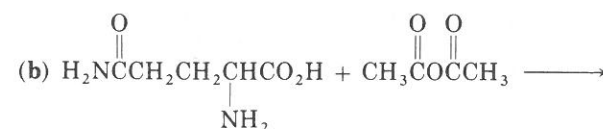
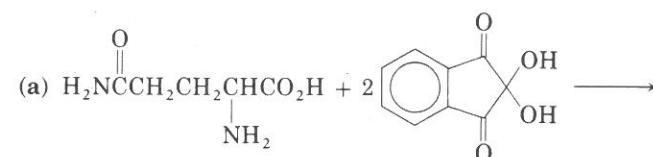
(b) Se acidifichiamo la soluzione neutra di un amminoacido, compare l'assorbimento a  $1720 \text{ cm}^{-1}$ .

24.24 Senza ricorrere al testo, assegnate ai seguenti amminoacidi il corrispondente punto isoelettrico:

- |                     |           |
|---------------------|-----------|
| (a) cisteina        | (1) 10.76 |
| (b) acido aspartico | (2) 6.30  |
| (c) prolina         | (3) 5.07  |
| (d) arginina        | (4) 2.77  |

24.25 Senza ricorrere al testo, prevedete approssimativamente il punto isoelettrico dei seguenti amminoacidi: (a) serina; (b) istidina; (c) acido glutammico; (d) glutamina; (e) lisina.

24.26 Completate le seguenti equazioni:

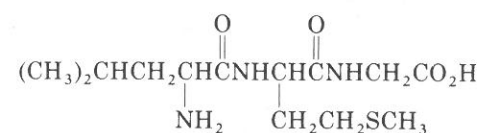


(c) tirosina + eccesso di anidride acetica  $\longrightarrow$

(d) serina + eccesso di anidride acetica  $\longrightarrow$

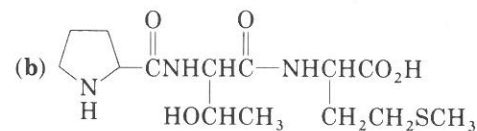
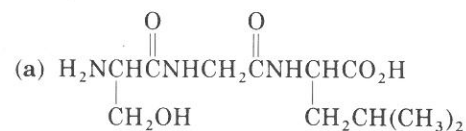
(e) alanina + ninidrina  $\longrightarrow$

24.27 Mettete in evidenza, nel seguente composto: (a) i legami peptidici; (b) l'amminoacido N-terminale; (c) l'amminoacido C-terminale. (d) È un di-, tri-, o tetrapeptide; (e) è un peptide acido, basico, o neutro?



24.28 Scrivete le strutture di (a) glicilglicina; (b) alanilleucilmetionina.

24.29 Indicate i nomi completi e nomi abbreviati dei seguenti peptidi:



24.30 Scrivete le strutture delle principali specie organiche ioniche presenti nelle seguenti soluzioni:

(a) glicillisina in HCl diluito

(b) acido glicilglutammico in NaOH diluito

(c) gliciltirosina in NaOH diluito

24.31 Per idrolisi acida di una proteina globulare si ottiene una soluzione che, per neutralizzazione, svolge ammoniacale. Che deduzione sulla struttura della proteina si può trarre?

24.32 Indicate le strutture dei prodotti che si ottengono trattando i seguenti peptidi con fenil isotiocianato in presenza di NaOH e, successivamente, per idrolisi acida.

(a) gly-ala (b) ala-gly (c) ser-phe-met

24.33 Scrivete la struttura dei prodotti che si ottengono per reazione di 1-fluoro-2,4-dinitrobenzene, seguita da idrolisi, con: (a) valina; (b) alanilvalina; (c) glutamilglicina.

24.34 Per azione della tripsina su di una proteina, si ottiene un pentapeptide costituito da arginina, acido aspartico, leucina, serina e tirosina. Per determinare la loro sequenza, il peptide viene trattato con il reagente di Edman, per tre volte. Dopo ciascun trattamento, la composizione del peptide accorciato era la seguente: (1) arginina, acido aspartico, leucina, serina; (2) arginina, acido aspartico, serina; (3) arginina, serina. Scoprite la sequenza degli amminoacidi del pentapeptide.

24.35 Indicate i frammenti che si formano per azione della tripsina sui seguenti peptidi.

(a) lys-asp-gly-ala-ala-glu-ser-gly

(b) trp-cys-lys-ala-arg-arg-gly

(c) ala-ala-his-arg-glu-lys-phe-ile-gly-glu-gly-glu

24.36 Elencate i prodotti di frammentazione ottenibili dal peptide del Problema 24.35(a) con 1-fluoro-2,4-dinitrobenzene, seguito da idrolisi.

24.37 Che prodotti si ottengono se si trattano i peptidi del Problema 24.32 con l'enzima carbossipeptidasi?

24.38 In risposta alle tossine della puntura di vespa, le globuline del plasma liberano il nonapeptide *bradikina* che provoca dolore. L'idrolisi parziale della bradikina dà i seguenti tripeptidi:

ser-pro-phe gly-phe-ser pro-phe-arg arg-pro-pro

pro-gly-phe pro-pro-gly phe-ser-pro

Indicate la sequenza degli amminoacidi della bradikina.

24.39 In un laboratorio, si tenta di preparare il dipeptide val-ala mediante la seguente serie di reazioni. Usando le formule di struttura, riscrivete i passaggi e scoprite quali prodotti si ottengono in realtà.

(a) val + SOCl<sub>2</sub>; (b) [prodotto(i) da(a)] + ala

24.40 Proponete un metodo di sintesi peptidica (non in fase solida) per ottenere ala-gly e phe-val dai singoli amminoacidi, e per ottenere ala-gly-phe-val dai due dipeptidi.

24.41 Quale delle seguenti particolarità strutturali contribuisce alla solubilità in acqua di una proteina?

(a) ricchezza in acido glutammico

(b) ricchezza in valina

(c) presenza di fasci di eliche

(d) formazione di un'elica ripiegata a sfera

(e) combinazione con glucosio

(f) combinazione con il colesterolo (Sezione 23.5B).

24.42 Indicate brevemente la costituzione dei seguenti tipi di legame e il ruolo di ciascuno nella struttura di una proteina: (a) legame peptidico; (b) legame disolfuro; (c) legame di idrogeno; (d) legame a ponte salino.

24.43 Alcuni cuochi fanno frollare la carne tenendola immersa per una notte in una salamoia di aceto, spezie e zucchero.

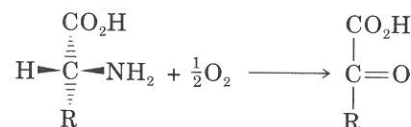
(a) Perché questo trattamento rende la carne più tenera?

(b) Pensate che si potrebbe conseguire lo stesso risultato con una semplice soluzione acquosa di saccarosio?

- 24.44 Assegnate ad ogni enzima o classe di enzimi la reazione che può essere catalizzata.
- |   |  |
|---|--|
| (a) una fosfatasi                           | (1) $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$            |
| (b) una glicosidasi                         | (2) distacco di un amminoacido N-terminale da una proteina |
| (c) $\alpha$ -1,4-glucan, 4-glucanoidrolasi | (3) saccarosio $\rightarrow$ fruttosio + glucosio          |
| (d) un'amminopeptidasi                      | (4) glucosio 6-fosfato $\rightarrow$ glucosio              |
| (e) un'ossidasi                             | (5) cellulosa $\rightarrow$ glucosio                       |
| (f) esosofosfato isomerasi                  | (6) amiloso $\rightarrow$ glucosio                         |
|   | (7) glucosio 6-fosfato $\rightarrow$ fruttosio 6-fosfato   |
- 24.45 Quale dei seguenti composti vi sembra più adatto ad inibire l'incorporazione enzimatica di acido nicotinico (3-piridincarbossilico) nel  $\text{NAD}^+$ ?
- |                      |                               |
|----------------------|-------------------------------|
| (a) piridina;        | (b) acido 3-piridinsolfonico; |
| (c) 3-metilpiridina; | (d) adenina;                  |
| (e) acido acetico;   | (f) acido malonico.           |

### Problemi di riepilogo

- 24.46 Il tripeptide piroglutammi-istidil-prolinammide (Sezione 24.6) viene idrolizzato completamente, con  $\text{HCl}$  in  $\text{H}_2\text{O}$ . Scrivete le strutture che si formano.
- 24.47 Uno degli ultimi amminoacidi scoperti negli idrolizzati acidi di proteine è l'acido  $\gamma$ -carbossigluttammico (gla). La sua presenza in proteine della coagulazione del sangue e in proteine da tessuti calcificati permette di chelare ioni metallici.
- (a) Indicate il destino che può subire gla durante l'idrolisi acida eseguita per determinare la composizione in amminoacidi di una proteina.
- (b) Indicate una probabile reazione di gla con una base a caldo
- $$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ | \\ (\text{HO}_2\text{C})_2\text{CHCH}_2\text{CHCO}_2\text{H} \end{array}$$
- acido  $\gamma$ -carbossigluttammico (gla)
- 24.48 Un peptide dà per idrolisi completa un equivalente di tyr, ile, gly, arg e cys; non presenta nè amminoacido C-terminale nè amminoacido N-terminale. Spiegate.
- 24.49 Suggeste una spiegazione della diversità di punto isolettrico tra: (a) lisina (9,74); istidina (7,59); (b) lisina (9,74); arginina (10,76).
- 24.50 (a) La reazione del tetrapeptide sottoriportato con 1-fluoro-2,4-dinitrobenzene, seguita da idrolisi, dà *due* dinitrofenilamminoacidi. Scrivete la loro struttura.
- (b) Ritenete che la presenza del secondo prodotto interferisca con la determinazione della struttura del peptide?
- ala-lys-ala-gly
- 24.51 Un amminoacido avente C- $\alpha$  di configurazione (*R*), o *D*, non viene incorporato enzimaticamente nelle proteine. Molti *D*-amminoacidi sono ossidati dalla **D-amminoacido ossidasi**, come indicato nella seguente reazione.



Questa catalisi enzimatica è molto lenta per L-amminoacidi, acido D-gluttammico, D-lisina, acido D-aspartico; è molto rapida per D-prolina, D-alanina, D-metionina, D-tirosina.

- (a) Attribuite la diversa velocità di reazione a impedimento sterico o a effetti elettronici?
- (b) Pensate che il sito di legame sull'enzima sia polare o apolare?
- (c) Pensate che l'ossidazione enzimatica avvenga più rapidamente per D-cisteina o per D-arginina?
- 24.52 L'idrolisi completa di un nonapeptide (aciclico) dà una miscela di ala, asp, glu, gly, leu, lys, phe, tyr e val. L'analisi del residuo N-terminale dimostra che è la valina, quella del C-terminale che è la glicina. L'idrolisi parziale con *chymotripsina*, che agisce preferenzialmente sul legame peptidico di phe o tyr, dà vari prodotti, tra cui predominano un penta- ed un tetra-peptide. Per idrolisi parziale del tetrapeptide si formano tre dipeptidi: uno contiene ala e gly; uno contiene asp e tyr; uno, infine, contiene asp e ala. L'idrolisi parziale del nonapeptide con *tripsina*, specifica per il legame della lisina, dà un penta- ed un tetra-peptide. Il tetrapeptide contiene glu, leu, lys e val. Quali sono le due possibili strutture del nonapeptide? Come si potrebbero differenziare?
- 24.53 Nei mammiferi l'arginina subisce idrolisi enzimatica con formazione di urea ( $\text{H}_2\text{N})_2\text{C}=\text{O}$ , che si elimina con l'urina, e di *ornitina*, un amminoacido basico. Qual è la struttura dell'ornitina?
- 24.54 L'ornitina (v. Problema 24.53) reagisce con  $\text{H}_2\text{N}-\text{CN}$  in ambiente basico dando arginina. Suggeste un meccanismo per questa reazione (partendo dall'assegnazione di cariche  $\delta^+$ ,  $\delta^-$ ).
- 24.55 Il *glutathione* è un tripeptide presente in quasi tutte le cellule viventi. Per idrolisi parziale dà cys, glu, gly, glu-cys, e cys-gly.
- (a) Scrivete la sequenza degli amminoacidi nel glutathione.
- (b) Si è dimostrato che, nel glutathione, l'acido glutammico forma un legame peptidico con il gruppo carbossilico della *catena laterale*, e non con quello adiacente al gruppo amminico. Scrivete la formula di struttura del glutathione.



## Acidi nucleici

Una delle aree di ricerca più affascinanti esplorate negli ultimi anni è quella degli **acidi nucleici**, che portano il codice genetico e sono responsabili della sua espressione con la sintesi proteica. Gli acidi nucleici sono polimeri di due tipi: **acidi deossiribonucleici (DNA)** ed **acidi ribonucleici (RNA)**. In tutte le cellule, il DNA porta il codice genetico, e l'RNA è coinvolto nella sintesi delle proteine. Nei virus, tuttavia, il codice genetico è presente nel DNA o nell'RNA, e le cellule dell'ospite infettato sono utilizzate per la sintesi delle proteine virali.

I componenti degli acidi nucleici si possono ottenere mediante idrolisi acida, basica, o enzimatica (Figura 25.1). Per idrolisi completa si ottengono: uno zucchero (ribosio da RNA; deossiribosio da DNA); basi eterocicliche puriniche o pirimidiniche; ioni fosfato inorganici. Per idrolisi parziale di un acido nucleico, si ottengono invece i **nucleotidi**, le unità monomeriche, costituite da uno zucchero legato ad una base e ad un gruppo fosfato. L'idrolisi dei nucleotidi li trasforma in **nucleosidi**, costituiti da uno zucchero legato ad una base.

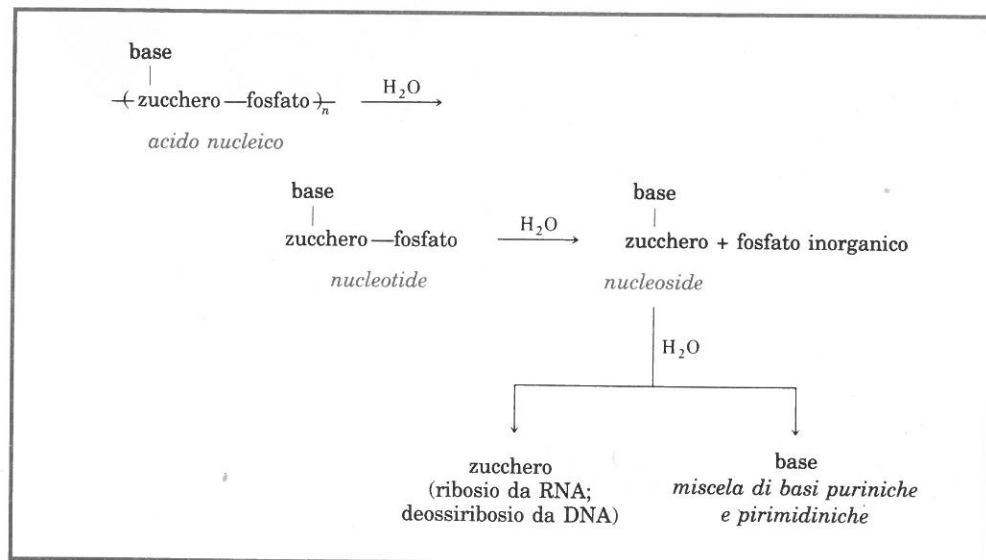


FIGURA 25.1 Idrolisi degli acidi nucleici

Ci occuperemo dapprima dei frammenti che si ottengono per idrolisi. Prenderemo poi in considerazione il DNA, con la struttura primaria e le strutture superiori, e alcuni argomenti ad esso collegati. Concluderemo il capitolo con una breve analisi del ruolo dell'RNA nella sintesi delle proteine.

SEZIONE 25.1

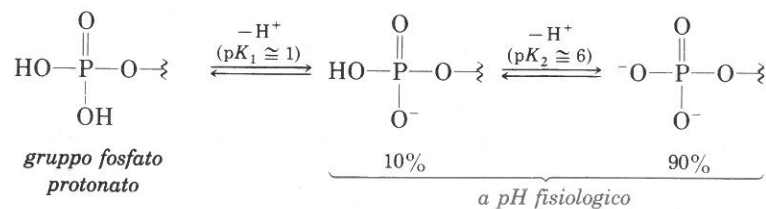
Prodotti di idrolisi degli acidi nucleici

In questa sezione descriveremo i prodotti di idrolisi completa degli acidi nucleici (fosfato, zuccheri, basi), i nucleosidi e, infine, i nucleotidi.

A. Il fosfato inorganico

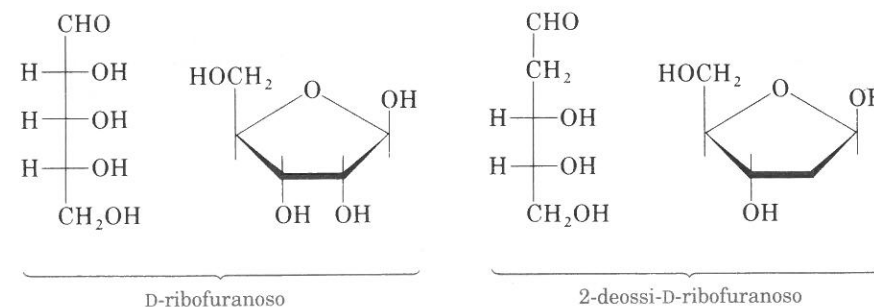
A seconda del pH e dell'ambiente in cui si fa avvenire l'idrolisi degli acidi nucleici, il fosfato, prodotto di idrolisi completa, è  $H_2PO_4^-$  o  $HPO_4^{2-}$ .

Nei nucleotidi, il gruppo fosfato è legato ad un gruppo ossidrilico di uno zucchero. Poiché il gruppo fosfato protonato è acido, i nucleotidi sono pure degli acidi.



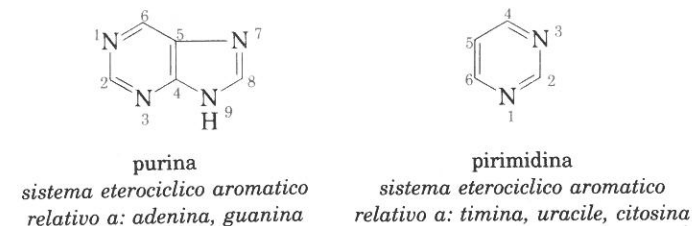
B. Gli zuccheri

Lo zucchero dell'RNA è il ribosio, come implica il nome ribonucleico: è il  $\beta$ -D-ribosio, in forma furanosa. Lo zucchero del DNA è il 2-deossi- $\beta$ -D-ribosio, pure in forma furanosa. Il suffisso 2-deossi indica la mancanza di un ossigeno in posizione 2.



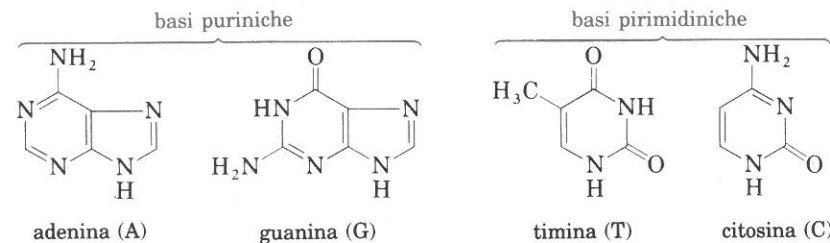
C. Le basi

L'idrolisi completa degli acidi nucleici dà vari composti eterociclici indicati con il nome generico di basi. Si tratta di derivati pirimidinici e purinici.



Le quattro principali basi presenti nel DNA sono: adenina, guanina, citosina, timina. Nelle formule abbreviate, sono indicate con le loro iniziali maiuscole (A, G, C, T).

Le quattro principali basi presenti nel DNA:



Le quattro principali basi presenti nell'RNA sono: adenina, guanina, citosina, uracile. Tre basi sono le stesse in DNA e RNA. Diverso è l'uracile (U) in RNA, invece della timina, in DNA.

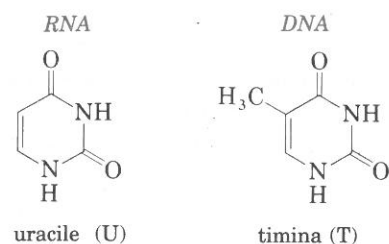
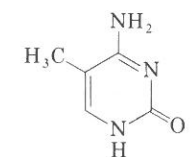
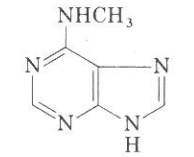
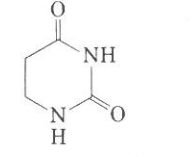
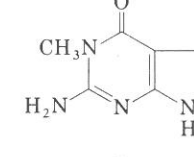
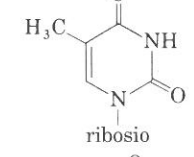
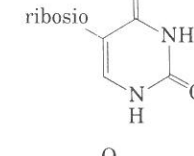
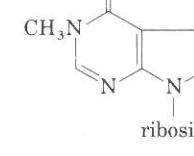


TABELLA 25.1 Esempi di basi e nucleosidi pure presenti negli acidi nucleici

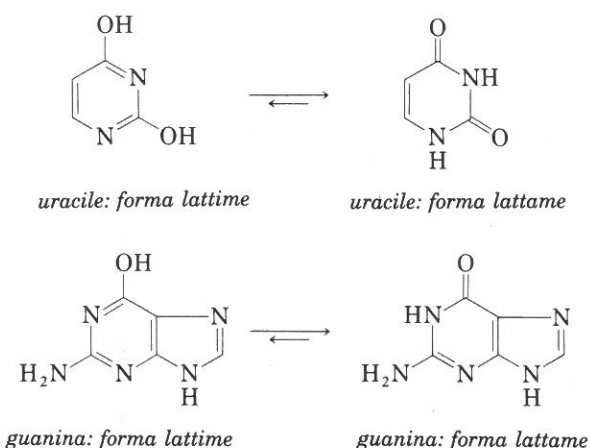
Nome	Formula	Origine
5-metilcitosina		molti tipi di DNA
N <sup>6</sup> -metiladenina		molti tipi di DNA e di RNA
diidrouracile		tRNA
1-metilguanina		tRNA
ribotimidina		tRNA
pseudouridina (Ψ-uridina)		tRNA
1-metilinosina		tRNA

Accanto alle quattro basi principali presenti nel DNA e nell'RNA, una grande varietà di basi, le cosiddette basi secondarie, sono state messe in evidenza. In alcuni casi la loro concentrazione è elevata; ad esempio, la 5-metilcitosina è presente fino al 7% nel DNA di alcune piante. Le basi secondarie provengono dalla trasformazione enzimatica di una base principale, dopo la biosintesi dell'acido nucleico, e non sono direttamente incorporate durante la biosintesi.

Nella Tabella 25.1 sono riportate alcune basi secondarie presenti nel DNA e nell'RNA. L'RNA transfer (tRNA) ne è particolarmente ricco.

**Tautomeri.** Le basi pirimidiniche e puriniche presentano tautomeria lattame-lattime, analoga alla tautomeria cheto-enolica. In ambiente neutro o acido, prevale la forma lattame.

Esempi di tautomeria lattame-lattime:



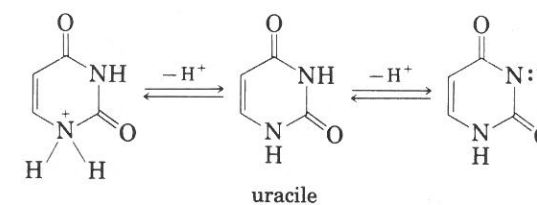
## PROBLEMI PER LO STUDIO

25.1 Scrivete le strutture di altri due tautomeri dell'uracile, da aggiungere a quelle sopra riportate.

25.2 Scrivete le strutture tautomere lattame-lattime della timina.

**Reazioni acido-base.** Alcune delle basi presenti negli acidi nucleici sono anfotere. Possono essere protonate e formare cationi, o deprotonate, e formare anioni. Per esempio,

Reazioni acido-base per l'uracile:



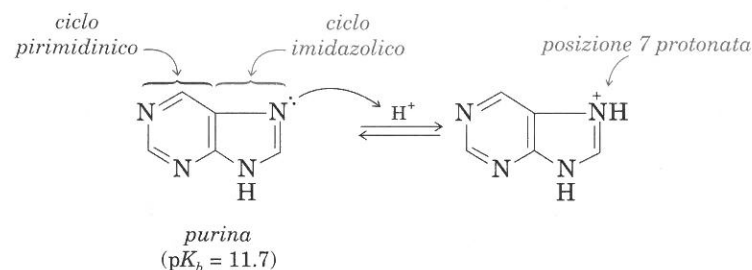
La posizione dell'equilibrio dipende dal pH della soluzione. A pH fisiologico (circa 7), tutte le basi sono in forma neutra, non ionica. Tuttavia, le forme ioniche partecipano in modo rilevante al processo di denaturazione degli acidi nucleici da parte di acidi o basi (Sezione 25.2D).

La pirimidina è una base debole ( $pK_b = 12,7$ ). Le basi pirimidiniche uracile e timina sono basi più deboli della pirimidina. Ciò si spiega con il fatto che gli atomi di azoto di uracile e timina fanno parte di gruppi ammidici in forma lat-tamica. La coppia di elettroni non condivisi di un azoto ammidico è delocalizzata dai gruppi carbonilici (Sezione 15.8C). Gli elettroni delocalizzati non sono disponibili per formare legami: pertanto, le cosiddette basi non sono basiche.

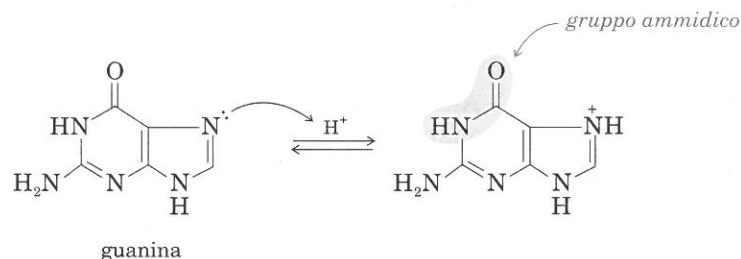
#### PROBLEMA PER LO STUDIO

**25.3** Scrivete formule adatte a spiegare perché la citosina è molto più basica dell'uracile e della timina. (Considerate la stabilizzazione per risonanza del catione.)

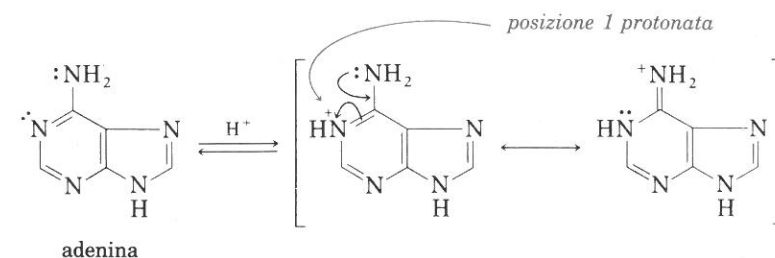
Il sistema ciclico della purina è costituito dai cicli dell'imidazolo e della pirimidina, condensati. L'anello penta-atomico dell'imidazolo è basico; l'anello esa-atomico della pirimidina è molto debolmente basico.



La guanina, come il sistema aromatico purina, viene protonata all'azoto in posizione 7. I due sistemi ciclici hanno  $pK_b$  molto vicini (guanina: 11,0; purina: 11,7). L'azoto 1 della guanina è ammidico, e quindi non basico.

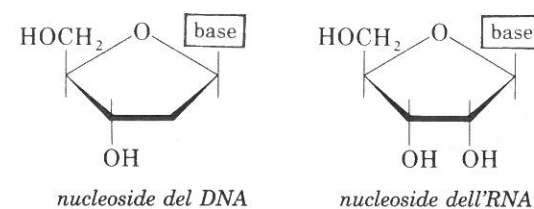


La presenza del gruppo amminico nell'adenina sposta il sito di protonazione del sistema purinico. L'adenina viene protonata in posizione 1, poiché il gruppo amminico adiacente stabilizza per risonanza la risultante carica positiva. (Non si potrebbe avere analoga stabilizzazione di una carica positiva all'azoto 7.)



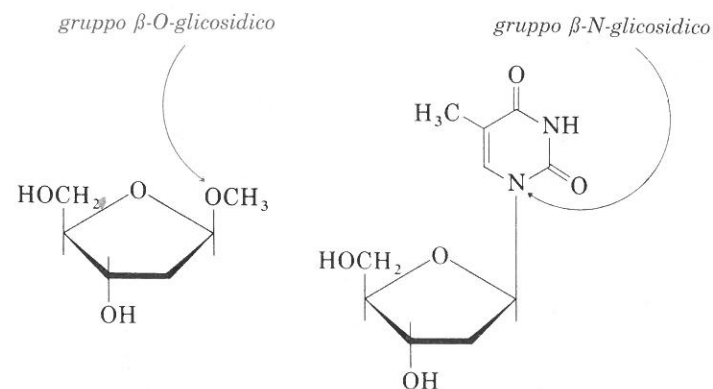
#### D. I nucleosidi

Un glicoside è costituito da una base purinica o pirimidinica e da uno zucchero, legati da un legame  $\beta$ -glicosidico.



Questi glicosidi vengono spesso chiamati **N-glicosidi** per differenziarli dai comuni O-glicosidi dei carboidrati. Le proprietà chimiche degli N- e degli O-glicosidi sono molto simili.

Il legame glicosidico coinvolge il carbonio anomero dello zucchero in una delle due possibili configurazioni, che è *beta* in tutti i nucleosidi conosciuti.



La struttura dei quattro più comuni nucleosidi isolabili per idrolisi del DNA è riportata in figura 25.2. I principali nucleosidi che si ottengono dall'RNA differiscono esclusivamente perché: c'è il ribosio invece del desossiribosio; c'è l'uracile invece della timina.

Nella numerazione dei due sistemi ciclici di un nucleoside, le posizioni dello zucchero sono indicate con 1', 2' ecc.

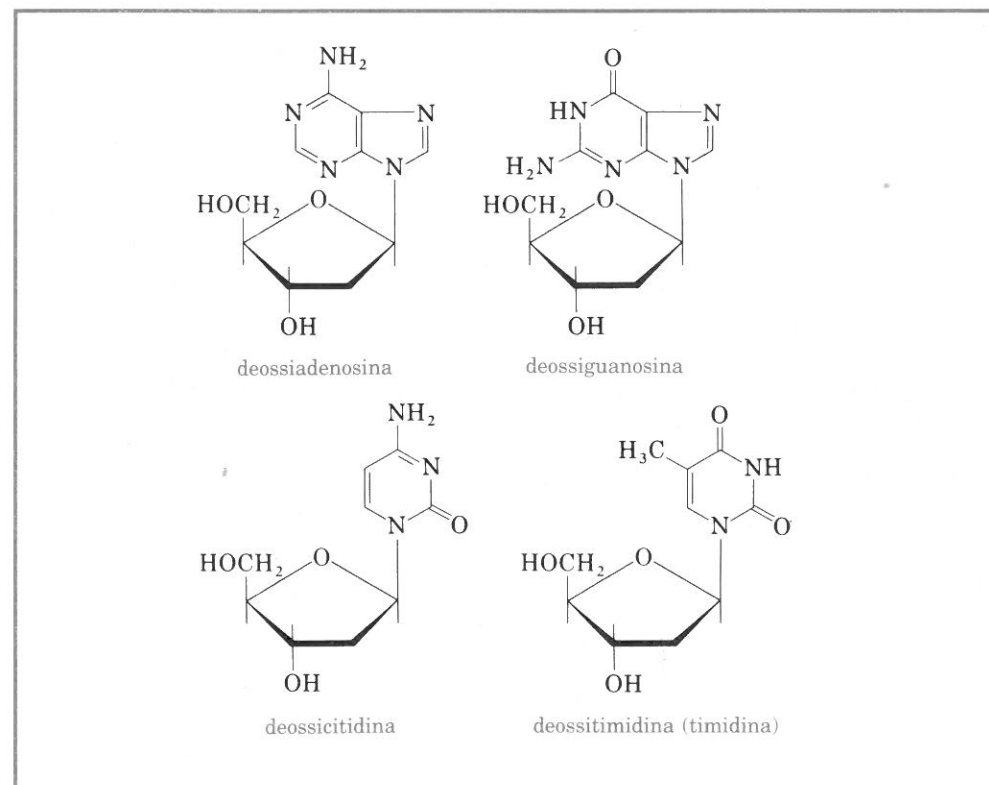
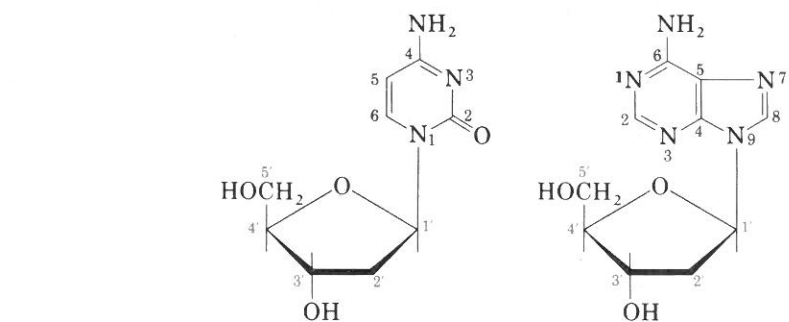


FIGURA 25.2 Principali nucleosidi che si ottengono per idrolisi del DNA (Timidina si usa come sinonimo di deossitimidina poiché essa è presente quasi esclusivamente nel DNA).



Il legame glicosidico degli N-glicosidi è stabile di fronte alle basi, ma viene rapidamente idrolizzato dagli acidi. La velocità dell'idrolisi acida dipende dalla struttura della base eterociclica. I nucleosidi *purinici* sono rapidamente idrolizzati a base eterociclica e zucchero, da un acido diluito. I nucleosidi *pirimidinici* sono idrolizzati solo per prolungato riscaldamento con un acido concentrato.

E. I nucleotidi

I nucleotidi costituiscono le unità monomeriche dei polimeri acidi nucleici. Ogni nucleotide è costituito da: base; zucchero; gruppo fosfato.



La struttura dei principali *deossiribonucleotidi* è riportata in Figura 25.3. I più comuni, sui quali verterà la nostra maggiore attenzione, hanno il gruppo fosfato in posizione 5'. Sono noti anche deossiribonucleotidi con il gruppo fosfato in posizione 3'.

In un *ribonucleoside*, *tre* sono le posizioni (2', 3', 5') dei gruppi ossidrilici del ribosio che possono formare esteri fosforici. L'idrolisi alcalina dell'RNA fornisce ribonucleotidi con un gruppo fosfato in posizione 2' o 3'. L'idrolisi enzimatica, invece, dà nucleotidi con un gruppo fosfato in 3' o 5', a seconda dell'enzima utilizzato. I 3'- e 5'-fosfati sono analoghi a quelli che si ottengono dal DNA; il 2'-fosfato si forma da un fosfato ciclico prodotto durante l'idrolisi basica.

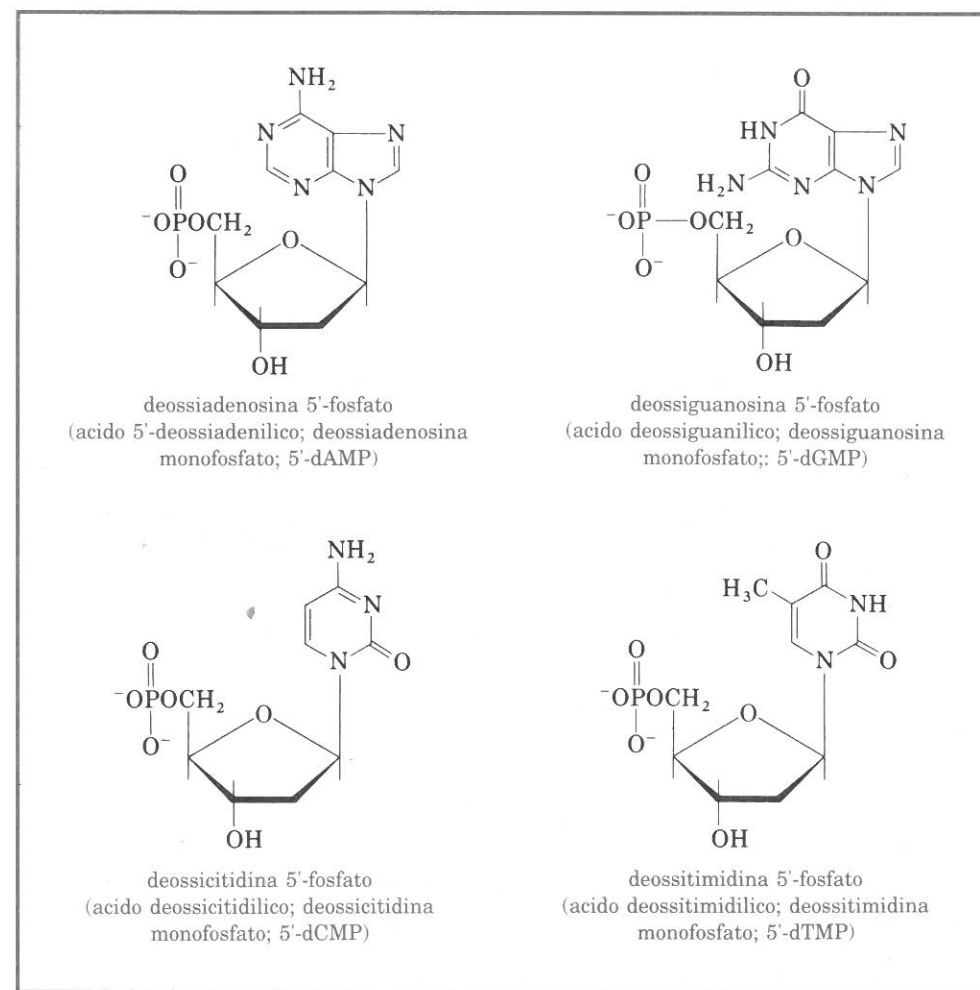
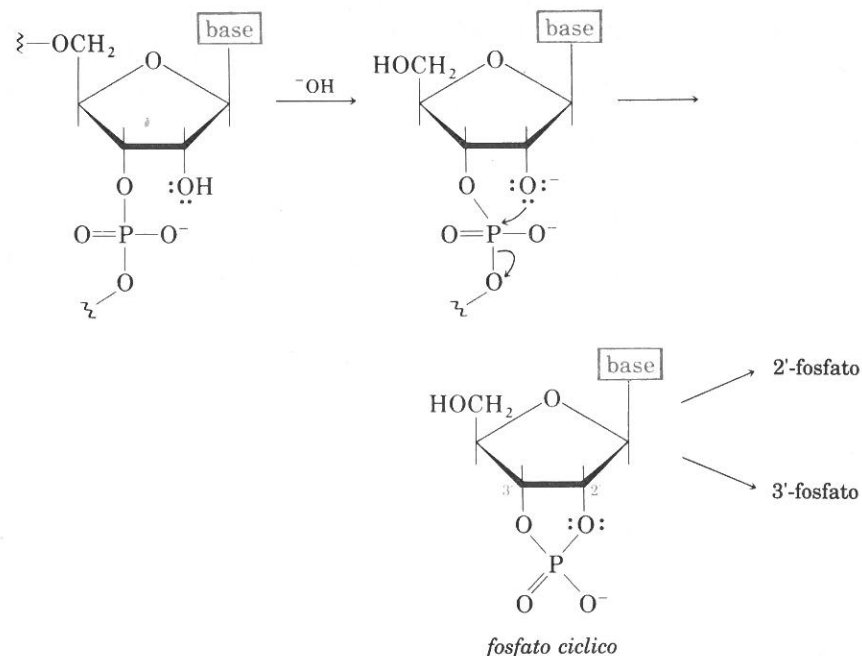


FIGURA 25.3 Formule e nomi dei principali deossiribonucleotidi.

TABELLA 25.2 Valori di  $pK_a$  dei principali ribonucleotidi

Nucleotide	Primo protone	Secondo protone	Base
adenosina 5'-fosfato	0.9	6.1	3.8
uridina 5'-fosfato	1.0	6.4	9.5
citidina 5'-fosfato	0.8	6.3	4.5
guanosina 5'-fosfato	0.7	6.1	2.4, 9.4



La struttura dei principali ribonucleotidi con un gruppo fosfato in posizione 5' corrisponde a quella dei deossiribonucleotidi, con queste differenze: c'è il ribosio come zucchero, e non il deossiribosio; c'è l'uracile come base, e non la timina.

I nucleotidi sono anfoteri, per la presenza del gruppo estereo dell'acido fosforico con due protoni acidi, e del sistema eterociclico azotato. La Tabella 25.2 elenca i valori di  $pK_a$  dei principali ribonucleotidi.

## SEZIONE 25.2

### Struttura e proprietà del DNA

Anche tra le macromolecole, il DNA è un gigante. È difficile isolarlo ed avere misure accurate della sua massa: molecole così grandi, infatti, si frammentano facilmente. Sono però disponibili stime della sua grandezza. Ad esempio, il DNA del cromosoma del batterio intestinale *Escherichia coli* (*E.coli*) ha un peso molecolare di circa  $2,6 \times 10^9$ . Il DNA degli animali superiori ha molecole più grandi e più complesse di quelle dei batteri.

### A. Struttura primaria del DNA

Il polimero DNA consiste di residui nucleosidici collegati da gruppi fosfato. Il fosfato costituisce una connessione esterea tra l'ossidrilico 3' di un residuo di zucchero e l'ossidrilico 5' dello zucchero successivo (Figura 25.4). Un polimero DNA lineare ha, quindi, un ossidrilico 5' libero ad un'estremità, ed un ossidrilico 3' libero all'altra estremità.

La macromolecola di DNA ha uno scheletro di residui zucchero-fosfato, che portano una serie di basi (A, G, C, T). L'ordine in cui si susseguono le basi è chiamato: **sequenza delle basi**. Numerose formule abbreviate sono state studiate per rappresentare la sequenza delle basi di una singola catena di DNA. Il metodo più semplice consiste nell'elencare le lettere che indicano la sequenza delle basi cominciando dall'estremità della catena che ha l'ossidrilico-5' libero (a "sinistra") e procedendo verso l'estremità che ha l'ossidrilico-3' libero ("a destra"); per esempio, A-C-A-.

### B. Struttura secondaria del DNA: la doppia elica

Nel 1953 J.D. Watson e F.H.C. Crick proposero un modello della struttura del DNA polimerico e della sequenza di basi, adatto a spiegare la trasmissione del codice genetico.

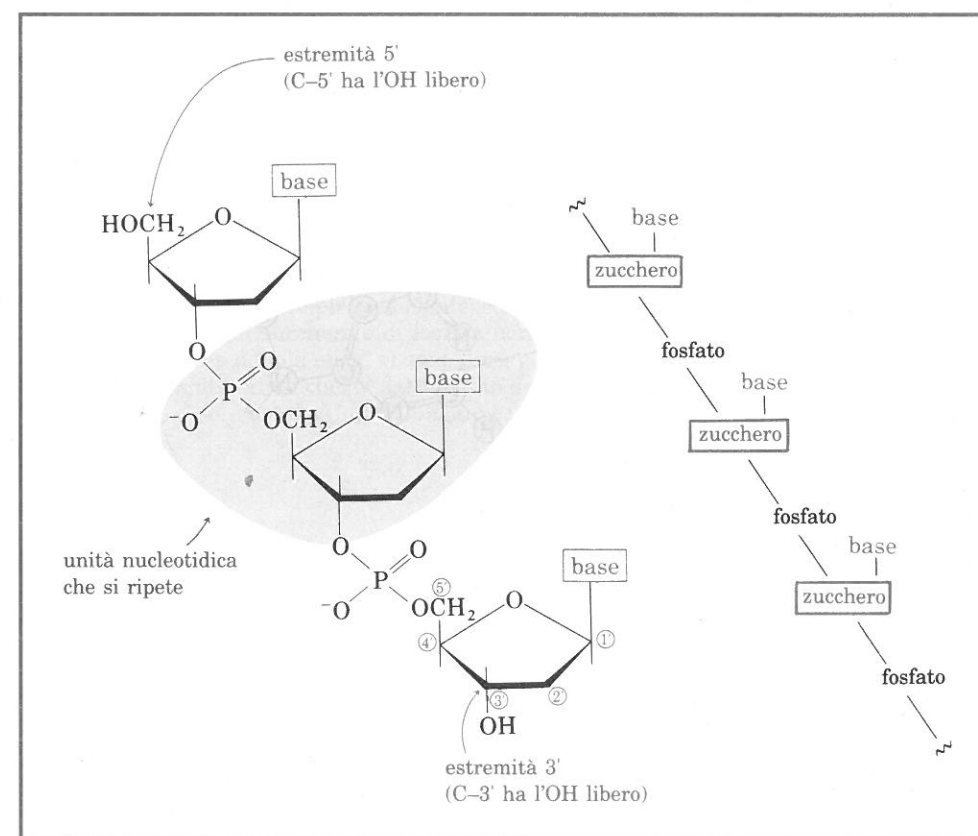
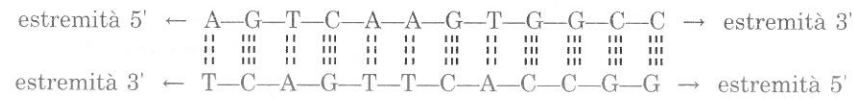


FIGURA 25.4 Struttura primaria del DNA. Ogni base è uno dei quattro sistemi eterociclici principali (citosina, timina, adenina, guanina).

Nel 1962, M. Wilkins dimostrò con i raggi X l'esattezza della struttura del modello proposto da Watson e Crick, ed i tre scienziati ricevettero il premio Nobel per il loro lavoro.

Il modello di Watson e Crick è una doppia elica di due lunghe molecole di DNA, antiparallele, tenute insieme da legami di idrogeno. Come nel semplice schema seguente, le due molecole sono parallele tra di loro, ma allineate in direzione opposta, cosicché ogni estremità della doppia elica consiste di una estremità 5' di una molecola e di una estremità 3' di un'altra molecola.



I legami di idrogeno tra le due molecole antiparallele non sono casuali, bensì specifici tra le seguenti coppie di basi: guanina-citosina; adenina-timina.

Perché nessun'altra combinazione, tranne guanina-citosina, adenina-timina, è presente? Adenina e timina possono essere collegate da *due* legami di idrogeno (approssimata energia totale = 10 kcal/mole); guanina e citosina possono essere collegate da *tre* legami di idrogeno (approssimata energia totale = 17 kcal/mole). Nessun altro accoppiamento delle quattro basi può portare a legami altrettanto forti. La Figura 25.5 riporta le strutture, le dimensioni, e i ponti di idrogeno delle basi.

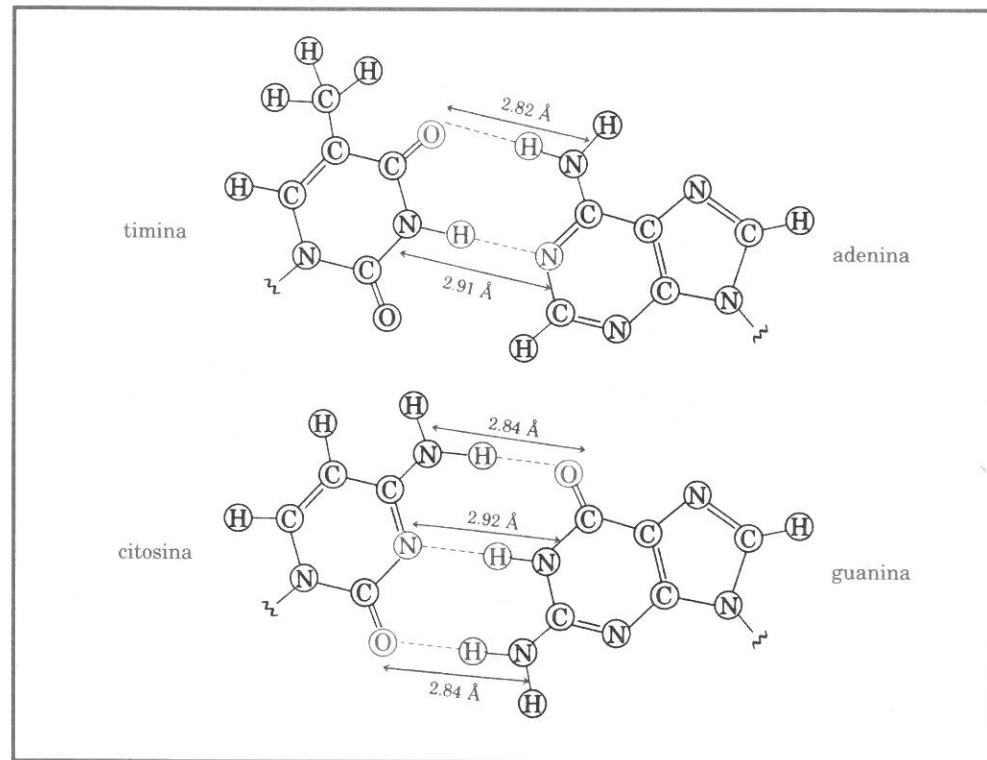


FIGURA 25.5 Legami di idrogeno e dimensioni nelle coppie di basi del DNA: timina-adenina; citosina-guanina.

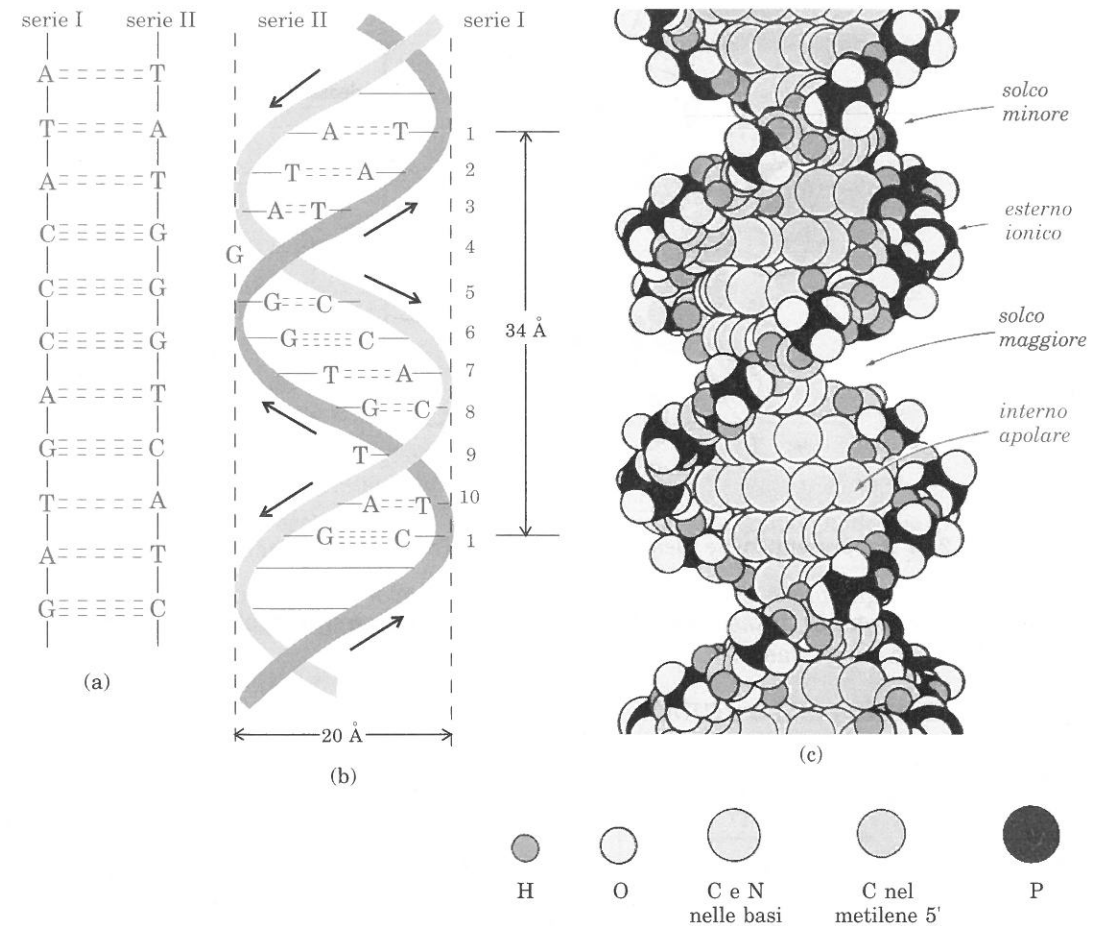


FIGURA 25.6 Tre rappresentazioni del modello a doppia elica del DNA. (a) Due molecole di DNA non avvolte a spirale, collegate da legami di idrogeno tra paia di basi complementari. (Le unità di zucchero e di fosfato non sono indicate.) (b) I due filamenti di DNA sono avvolti in una doppia elica: vi sono dieci paia di basi per ogni giro completo dell'elica. (c) Modello a calotte atomiche. (Adattamento da: W.H. Brown, *Introduction to Organic and Biochemistry*, 4 ed., Brooks/Cole Publishing Co., 1987.)

Esaminiamo dapprima la rappresentazione schematica del DNA (Figura 25.6a): la doppia elica stirata presenta le coppie di basi legate dai particolari legami a idrogeno. Ogni volta che un'adenina (A) appare in una catena, una timina (T) appare nella catena opposta. Le due serie (filamenti) sono completamente complementari, sotto questo aspetto. Nella Figura 25.6 (b) vediamo l'appaiamento delle basi in una doppia elica semplificata, e in (c), un modello di come può rappresentarsi il DNA con calotte atomiche a riempimento di spazio.

Nella doppia elica, le basi puriniche e pirimidiniche sono situate *all'interno*, e le unità deossiribosio e fosfato sono situate *all'esterno*. La struttura a due filamenti è tenuta assieme, oltre che dai legami di idrogeno tra le basi, anche da altre forze, quali le attrazioni tra dipoli indotti. L'energia totale delle attrazioni

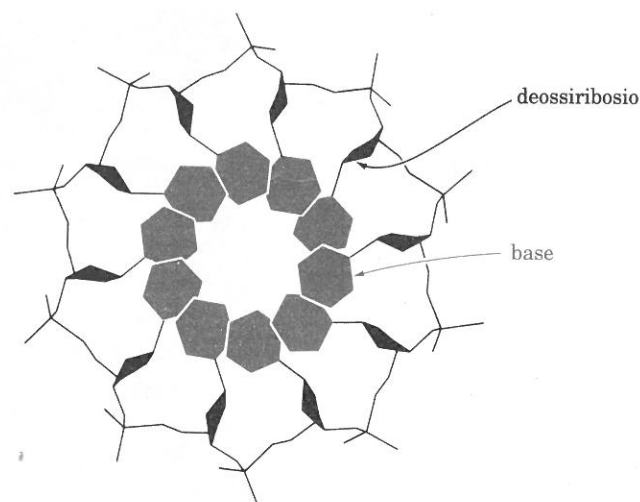


FIGURA 25.7 Rappresentazione ideale del DNA lungo l'asse dell'elica.

costituisce l'energia di allineamento. La Figura 25.7 rappresenta idealmente l'elica del DNA vista lungo l'asse.

#### PROBLEMA PER LO STUDIO

25.4 Rendetevi conto, con le formule, del perché timina e guanina non possono formare legami di idrogeno forti come quelli di timina e adenina.

#### C. Stato nativo e denaturazione

L'alterazione della struttura secondaria di un polimero è chiamata *denaturazione* (Sezione 24.11). Come le proteine, il DNA può essere denaturato da cambiamenti di pH, innalzamento di temperatura, sostanze chimiche. Quando i legami di idrogeno che appaiano le basi vengono a mancare, la doppia elica si stira e si disfa in due filamenti.

Le basi eterocicliche del DNA, normalmente neutre, acquistano cariche ioniche in presenza di acidi o di basi forti. Proprio queste cariche ostacolano la persistenza dei legami di idrogeno tra le basi stesse. Questi cambiamenti si possono facilmente scoprire con l'uso della spettroscopia nell'ultravioletto. Per la presenza dei sistemi elettronici  $\pi$ , tutte le basi assorbono radiazione  $u v$  di lunghezza d'onda e intensità caratteristiche. Quando le basi sono fortemente accoppiate dai ponti d'idrogeno, l'assorbanza è modesta. La denaturazione è accompagnata da un graduale aumento dell'assorbanza (Figura 25.8).

Il ritorno del DNA denaturato allo stato nativo può chiamarsi **rinaturazione**. La doppia elica si può riformare, ad esempio, quando il DNA denaturato viene riportato ad una temperatura leggermente inferiore a quella di denaturazione (temperatura di fusione).

Il ritorno del DNA allo stato nativo è un processo a due stadi. Si ha dapprima la **nucleazione**, riappaiamento di poche basi, che permette la ricongiunzione dei due filamenti. La nucleazione è lenta, perché è una reazione del tipo del secondo ordine. Il DNA nucleato, invece, completa il ricongiungimento dei filamenti più rapidamente: è come una reazione del primo ordine. (Dopo che i fi-

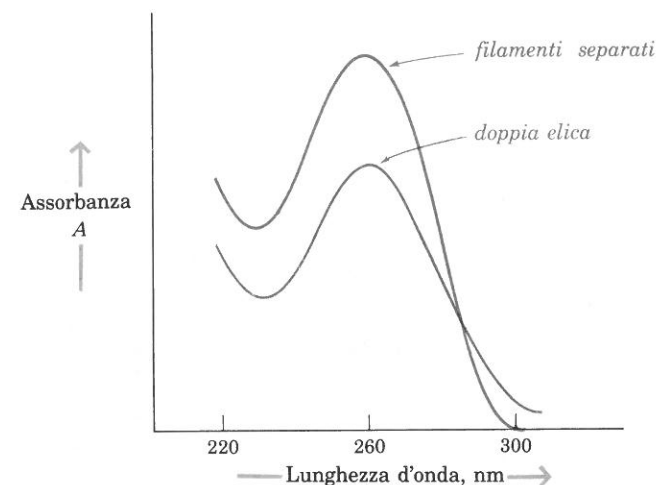
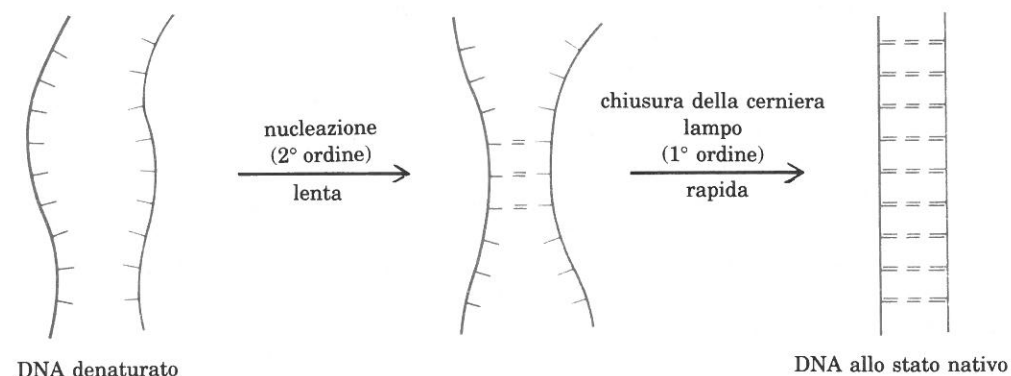


FIGURA 25.8 L'assorbanza del DNA (a 260 nm) aumenta quando la doppia elica si svolge in singoli filamenti

lamenti sono in parte legati, il resto dell'appaiamento è più rapido, come nella **chiusura di una cerniera lampo**.)



La velocità del ritorno allo stato nativo dipende dalla complessità del DNA, oltre che dalla concentrazione. Il DNA dei mammiferi, dopo la denaturazione, ritorna allo stato nativo molto lentamente, perché solo poche collisioni sono adatte all'accoppiamento tra basi. Acidi nucleici di sintesi, ad esempio poliadenina e poliuracile, dopo la denaturazione, possono rapidamente riformare doppie eliche perché quasi tutte le collisioni tra i due filamenti sono adatte all'appaiamento tra le basi.

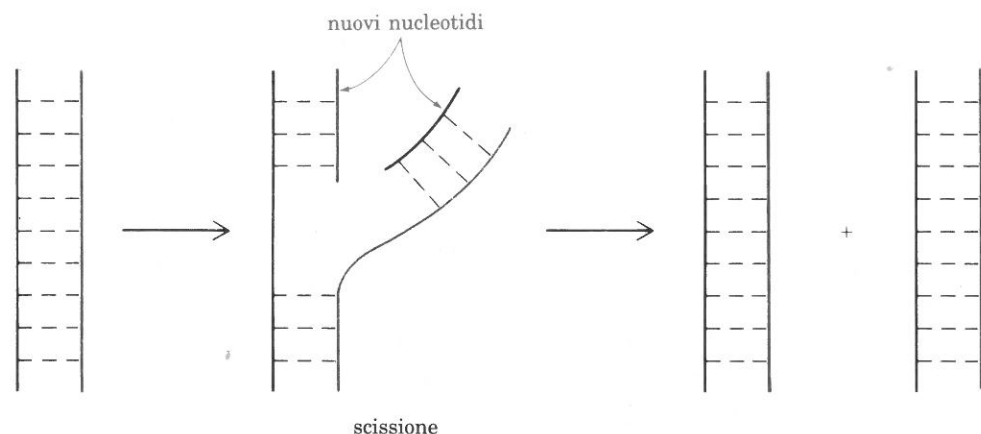
#### D. Replicazione

Nelle cellule viventi, il **codice genetico è presente nel DNA**; esso consiste di una **sequenza** particolare di basi, che è responsabile dell'incorporazione degli amminoacidi nella **sequenza** in cui devono comparire in ogni proteina (per esempio, in un enzima). Per trasmettere il codice genetico da una cellula ad un'altra (da cellula madre a cellula figlia) il DNA duplica esattamente se stesso: si tratta in questo caso della **replicazione**.

Nella replicazione, si ha la scissione enzimatica della doppia elica. Ciascun filamento serve come **templato**, o modello, per la sintesi di una nuova catena com-



plementare. Quando la sintesi è completa, due doppie eliche esistono al posto di una. E così, nella divisione cellulare, entrambe le cellule contengono lo stesso DNA.



La replicazione consiste di una serie complessa di reazioni, che richiedono enzimi diversi. Ad esempio, la DNA-polimerasi catalizza l'aggiunta di nuovi nucleotidi alla catena di DNA in crescita, e favorisce la sostituzione da parte di un nuovo nucleotide 5'-trifosfato su di un gruppo ossidrilico-3' libero, nella catena in crescita. Il gruppo uscente è uno ione difosfato, mentre un gruppo monofosfato entra a far parte della catena. La Figura 25.9 illustra l'aggiunta di un nucleotide.

Entrambe le catene del DNA sono sintetizzate in direzioni 5' → 3'. Poiché le primitive catene sono allineate in direzioni opposte, al bivio di replicazione una catena deve presentare libero un ossidrile-3', e l'altra deve presentare libero un ossidrile-5'. Il complementare del filamento 3' → 5' viene sintetizzato come un'unica catena continua, mentre l'altra nuova catena si origina discontinuamente, come serie di corte catene; queste vengono collegate da altri enzimi, e formano il nuovo filamento di DNA.

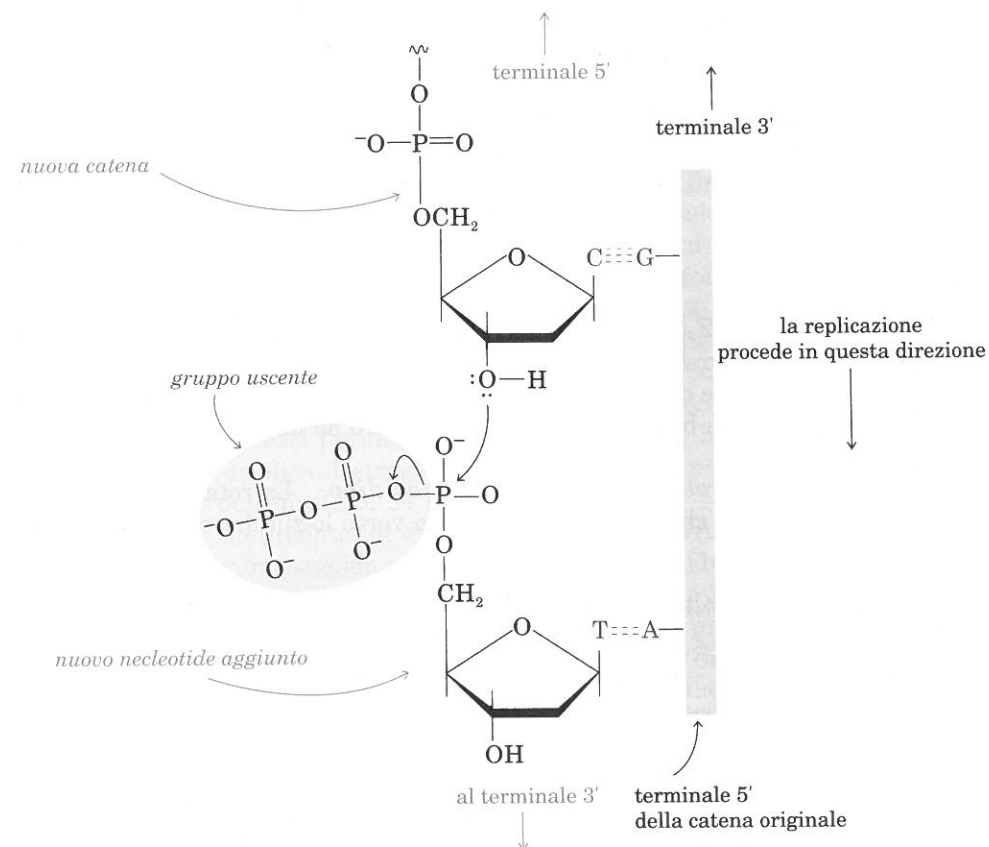
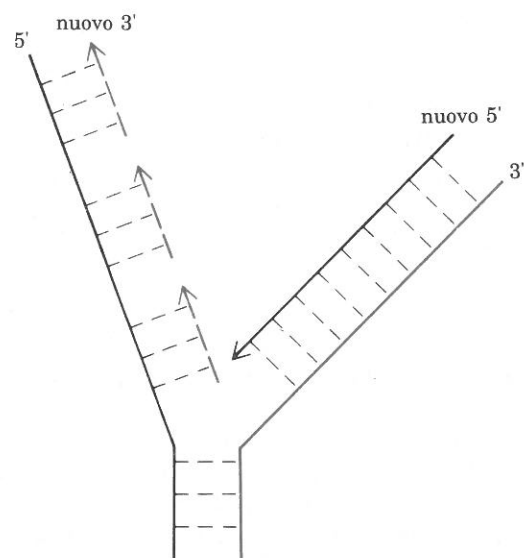


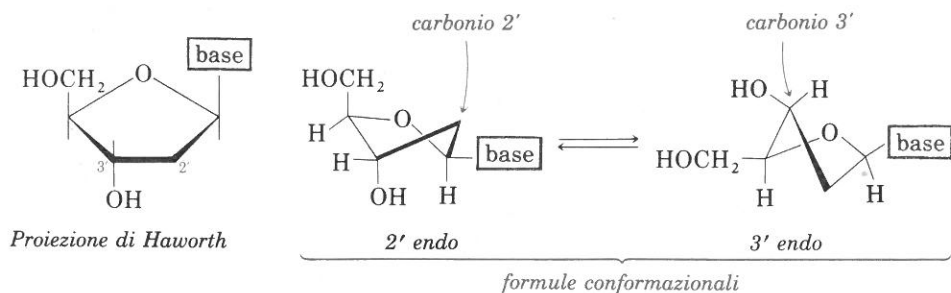
FIGURA 25.9 Aggiunta di un nucleotide ad una catena di DNA in crescita. Nella reazione enzimatica, il nucleotide trifosfato perde uno ione difosfato.

### E. Conformeri del DNA

La libertà conformazionale del DNA è principalmente dovuta alla presenza di legami semplici nello scheletro fosfato-estereo. I tre conformeri più importanti sono i seguenti: B-DNA, o forma B di Watson e Crick, la forma del DNA naturale; A-DNA, che si forma per disidratazione del B-DNA; Z-DNA, un conformero che si osserva solo quando le catene del DNA hanno specifiche sequenze di basi.

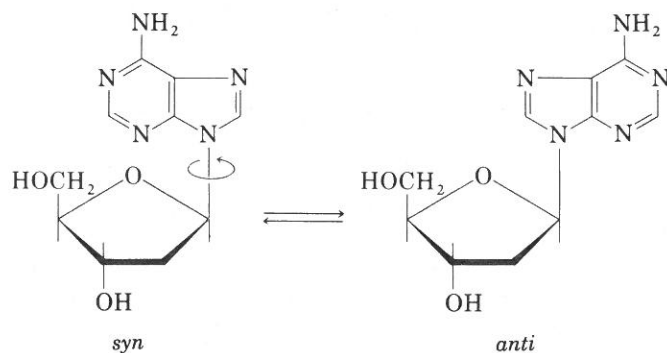
La conversione da una conformazione ad un'altra modifica il DNA per alcuni aspetti principali: (1) la conformazione dello zucchero; (2) la presentazione del piano della base rispetto al legame glicosidico; (3) l'angolo formato dal piano delle basi con l'asse dell'elica.

**Conformazione dello zucchero.** Il 2-deossiribosio si presenta prevalentemente nelle due conformazioni indicate come: conformero 2'-endo e conformero 3'-endo. Il conformero 2'-endo ha il carbonio-2' piegato verso la base, mentre il conformero 3'-endo ha il carbonio-3' piegato verso la base.



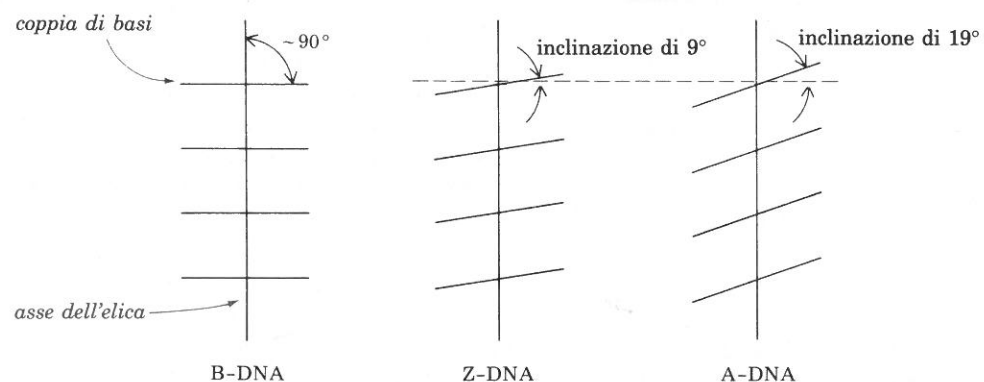
La conformazione 2'-endo del deossiribosio si trova nel B-DNA, mentre la conformazione 3'-endo si trova nell'A-DNA. Nello Z-DNA, la conformazione dello zucchero dipende dalla base cui è legato: se la base è la citosina, lo zucchero ha la conformazione 2'-endo; se la base è la guanina, lo zucchero ha la conformazione 3'-endo.

**Conformazioni relative al legame glicosidico.** La rotazione intorno al legame glicosidico fa sì che la base sia orientata verso lo zucchero (*syn*) o lontano da esso (*anti*).



Nel B-DNA e nell'A-DNA, tutte le basi hanno orientazione *anti*. Nello Z-DNA, le basi pirimidiniche sono *anti* e le basi puriniche sono *syn*.

**Angoli di allineamento.** Nel B-DNA, le basi sono disposte in modo che i loro piani sono quasi paralleli tra di loro, e approssimativamente perpendicolari all'asse longitudinale dell'elica. Nell'A-DNA, le basi sono inclinate di circa 19°



rispetto ad un piano perpendicolare all'asse. Infine, nello Z-DNA, l'inclinazione delle basi è intermedia tra quelle dell'A-DNA e del B-DNA (circa 9°).

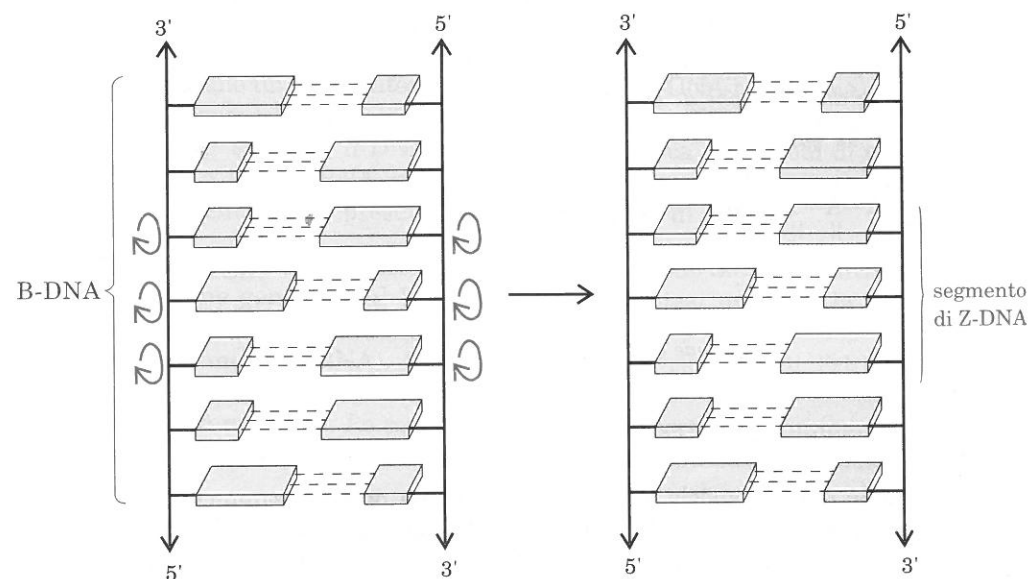
**Proprietà dei conformeri. B-DNA.** La forma naturale del DNA, la forma B, è caratterizzata da un esterno polare (zucchero-fosfato) e da un interno relativamente non polare (le basi). La spirale esterna dei gruppi anionici fosfati richiede la neutralizzazione da parte di cationi, rappresentati prevalentemente da siti proteici protonati. Le basi relativamente non polari escludono l'acqua dall'interno del DNA e, di conseguenza, formano coppie ben legate dai legami di idrogeno.

L'elica del B-DNA è caratterizzata da un solco maggiore e da un solco minore, che si ripetono nella spirale lungo la superficie (Figura 25.6). Malgrado l'irregolarità delle basi nella sequenza, il solco maggiore è costituito dagli atomi di carbonio 6 e 8 e di azoto 7 delle basi puriniche, e dagli atomi di carbonio 4-6 delle basi pirimidiniche. Il "pavimento" del solco minore è rappresentato, invece, dall'atomo di carbonio 2 e dall'azoto 3 delle basi puriniche e dal carbonio 2 delle basi pirimidiniche.

Il B-DNA è un'elica destrorsa. Il numero di basi per ogni giro dell'elica è 10-10,4; il passo dell'elica è di 34 Å.

**L'A-DNA** è un prodotto di disidratazione del B-DNA. La sua doppia elica è compressa, ed ha un maggior numero di basi per giro (10,7-11). Le basi hanno un'inclinazione diversa, e lo zucchero ha la configurazione 3'-endo. Anche l'A-DNA è un'elica destra, ma il solco maggiore è più largo e più profondo, mentre il solco minore è più stretto e più superficiale rispetto a quello del B-DNA.

Lo **Z-DNA** è un'elica levogira, ma non è una versione sinistra dell'A-DNA o del B-DNA. Lo Z-DNA può formarsi solo quando si ha un'alternanza di basi pirimidiniche e puriniche, e quindi o da polinucleotidi sintetici, o da segmenti di B-DNA naturale contenenti adatte sequenze di basi. Un segmento di Z-DNA può formarsi in una catena, quando un'appropriata sequenza alternante di basi subisce il relativo cambiamento di inclinazione, come schematizzato in Figura 25.10. La metilazione della citosina aumenta la tendenza di un segmento di B-DNA a formare un segmento di Z-DNA.



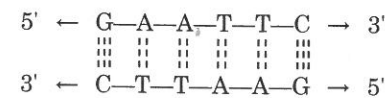
**FIGURA 25.10** Rappresentazione schematica della rotazione delle basi nella conversione di un segmento di B-DNA in un segmento di Z-DNA.

### F. Sequenza delle basi nel DNA

**Esoni e introni.** Non tutte le basi del DNA sono coinvolte nella trasmissione del codice genetico. Ad esempio, molti geni del DNA di eucarioti (DNA di cellule con nuclei ben definiti) sono segmentati in porzioni che contengono l'informazione-**esoni**- e porzioni che non contengono l'informazione-**introni**. La funzione degli introni non è nota.

**Palindromi.** Sono sequenze di basi appaiate aventi in entrambi i filamenti lo stesso ordine, procedendo in direzione 5' → 3'. Il termine **palindromi** indica una parola o una frase che si può leggere in un senso o nel senso opposto (per esempio, radar).

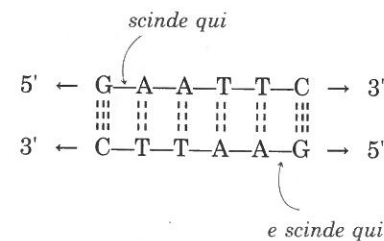
Una sequenza palindroma di basi:



**Endonucleasi di restrizione.** Le endonucleasi di restrizione, o **enzimi di restrizione**, catalizzano la scissione idrolitica del DNA in determinati punti. Sono enzimi batterici, che tagliano solo specifiche sequenze di basi, in particolare le sequenze palindrome. La loro funzione è di scindere il DNA estraneo che entra in una cellula batterica. Associati agli enzimi di restrizione, vi sono gli **enzimi di modificazione**, che modificano lo stesso DNA batterico in modo da prevenire la scissione da parte degli enzimi di restrizione. (Un esempio di alterazione si ha per metilazione di alcune basi).

Sono stati isolati più di 500 enzimi di restrizione. Essi si usano nell'*ingegneria genetica* per scindere il DNA in punti specifici, e nella mappatura genetica dei cromosomi; inoltre, nel determinare le "impronte digitali" del DNA, nei laboratori di criminologia, per accertare l'appartenenza di fluidi organici (sangue, liquido seminale) o per l'accertamento di paternità.

Scissione di una sequenza palindroma da parte di un enzima di restrizione di *E. coli*:



### G. I DNA nelle specie animali e vegetali

Il DNA delle diverse specie animali e vegetali ha diverse sequenze di basi, proprio perché la sequenza delle basi del DNA determina il tipo di proteine che caratterizza un organismo. Nei diversi organismi, il DNA differisce anche per grandezza e forma della macromolecola. In generale, la grandezza di una molecola di DNA è proporzionale alla quantità di informazione che essa contiene. I virus

hanno il DNA più piccolo (circa 5000 coppie di basi); l'uomo ha il DNA più grande (circa  $2,9 \times 10^9$  coppie di basi). Una molecola di DNA di *E. coli* contiene circa  $4,3 \times 10^6$  paia di basi, che contengono il codice per 2000-3000 proteine diverse.

Nelle cellule degli eucarioti, il DNA, con la lunga catena disposta in doppia elica, è nel nucleo cellulare, legato a proteine in modo da formare i *cromosomi*. Il nucleo di ciascuna cellula di un organismo contiene DNA di un'unica struttura, e quindi ogni cellula contiene tutta l'informazione genetica richiesta per l'intero organismo! Fanno eccezione le cellule che producono anticorpi: il loro DNA è costituito di molecole con regioni variabili, capaci di fabbricare "su misura" gli anticorpi adatti a combattere antigeni specifici (gli invasori). Fanno pure eccezione le cellule seminali, prodotte per meiosi e destinate alla riproduzione.

Nelle cellule dei procarioti (come batteri e alghe blu-verdi) prive di veri nuclei, il DNA forma nel liquido cellulare (citoplasma) molecole ripiegate in modo compatto, circolare. Alcuni batteri contengono, oltre alle loro principali molecole di DNA, piccole molecole circolari di DNA a doppio filamento, chiamate **plasmidi**. L'informazione genetica dei plasmidi è indipendente da quella del principale DNA batterico, ed è importante per lo sviluppo della resistenza batterica agli antibiotici. I plasmidi sono utili nelle ricerche e nell'ingegneria genetica, grazie alla grandezza modesta ed alla relativa semplicità.

I *virus* sono particelle composte di DNA o di RNA (non di entrambi), protette da un rivestimento proteico. La loro struttura può essere semplice, poiché essi utilizzano cellule di più elevate forme di vita, le *cellule ospiti*, per riprodurre gli acidi nucleici e le proteine virali.

## SEZIONE 25.3

### Struttura e proprietà dell'RNA

RNA e DNA hanno una struttura primaria simile, ma differiscono per alcune importanti caratteristiche. (1) Lo zucchero dell'RNA è il ribosio, mentre quello del DNA è il deossiribosio. (2) L'RNA contiene uracile invece di timina. (3) Le molecole dell'RNA hanno un'unica catena (mentre quelle del DNA hanno una catena doppia) e sono in forma A (Sezione 25.2E). (4) Le molecole di RNA sono più piccole di quelle del DNA. Per esempio, il DNA umano contiene circa 46 milioni di coppie di basi, mentre il più grande RNA conosciuto contiene solo circa 50.000 coppie.

Nelle cellule sono presenti tre tipi principali di RNA.

**RNA messaggero (mRNA).** Come implica il suo nome, l'mRNA trasporta l'informazione genetica dal DNA al sito della sintesi proteica, la porzione della cellula contenente i ribosomi.

**RNA ribosomiale (rRNA).** Assieme alle proteine ribosomiali, l'rRNA contiene il materiale strutturale dei ribosomi.

**RNA transfer (tRNA).** Le molecole di tRNA trasportano gli amminoacidi al ribosoma affinché essi possano essere incorporati nella catena polipeptidica in crescita.

Per brevità, limiteremo la discussione a questi tre principali tipi di RNA, anche se ne esistono numerosi altri tipi. Per esempio, nelle cellule esistono piccole molecole di RNA che svolgono funzioni specializzate, specie nei confronti di mRNA; in molti virus, il codice genetico è contenuto nell'RNA invece che nel DNA.

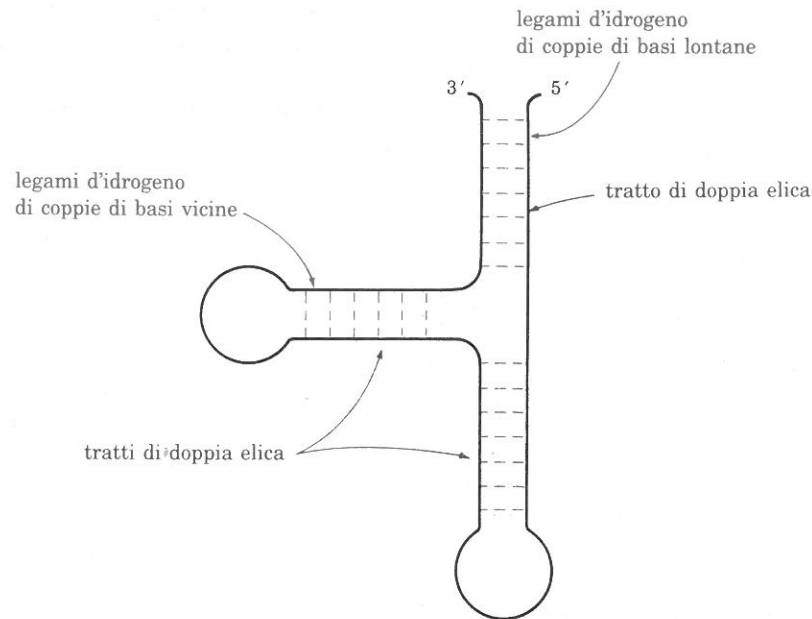


FIGURA 25.11 Rappresentazione schematica degli aspetti caratteristici della struttura dell'RNA.

### A. Struttura generale dell'RNA

La struttura primaria dell'RNA è simile a quella del DNA: una serie di unità di zucchero (in questo caso il *ribosio*) unite assieme da legami 5' → 3' fosfodiesterici. Ogni residuo di ribosio ha il carbonio anomero legato ad una base. Le principali basi di RNA sono: *adenina*, *guanina*, *citocina*, e *uracile* (che sostituisce la timina). L'uracile, come la timina, forma efficaci legami di idrogeno con l'adenina. Questi aspetti strutturali sono già stati discussi (Sezione 25.1.)

La molecola dell'RNA è costituita da un'unica catena, che non si dispone né in modo continuo né in modo disordinato. La sua struttura secondaria è quella di un'elica A. La catena presenta accoppiamento tra segmenti di basi lontane e di basi vicine dello stesso filamento, per cui si producono dei tratti di doppia elica e delle strutture a tornanti (Figura 25.11). La struttura terziaria dell'RNA coinvolge ripiegamento e accatastamento delle basi.

Malgrado che l'RNA si presenti in generale come un unico filamento, molecole a filamenti appaiati di RNA sono presenti in alcuni virus. In queste molecole, la presenza dell'ossidrile in posizione 2' del ribosio forza la catena ad assumere una conformazione simile a quella di A-DNA.

### B. RNA messaggero (mRNA)

L'RNA messaggero costituisce una piccola parte dell'RNA totale delle cellule. Ciò è dovuto, in parte, alla breve vita di mRNA, che è di 1-3 minuti nelle cellule dei procarioti, e di 2-24 ore negli eucarioti.

Le cellule sintetizzano vari tipi di proteine dal codice genetico presente nel DNA. La sintesi proteica si compie in due stadi. Dapprima una porzione di DNA

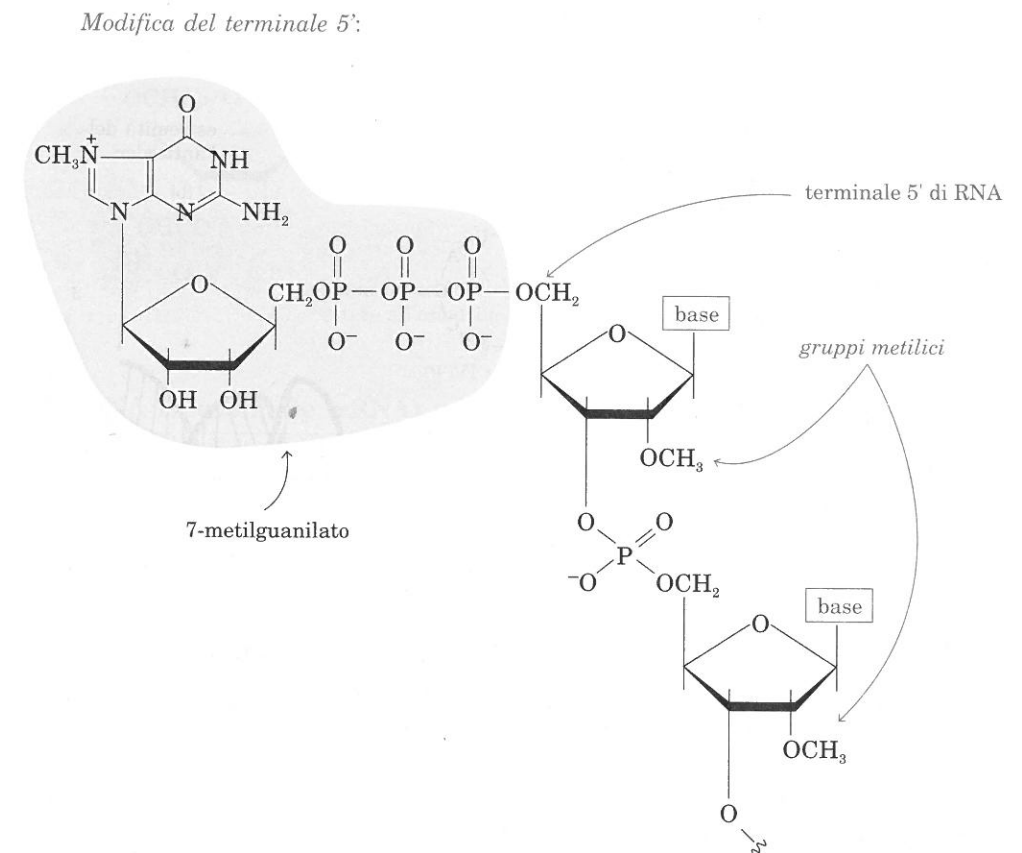
si svolge. Nelle cellule eucariotiche (nucleate), la sequenza di basi di un **gene**, cioè di quella porzione di DNA che codifica per un tipo di proteina, è usata come *templato* (stampo) per la sintesi dell'RNA messaggero (mRNA). Così, l'mRNA è complementare della porzione di DNA che lo ha sintetizzato. Questa sintesi di mRNA è chiamata **trascrizione**, dato che si ha trascrizione del codice genetico da DNA a RNA.

Nell'mRNA, una particolare serie di tre basi di una fila chiamata *codon*, specifica un particolare amminoacido. Per esempio, C-C-U specifica prolina (per i codon, vedi Sezione 25.4A).

Poiché ogni tipo di molecola di RNA porta informazioni per un gene dal DNA ai ribosomi, ogni mRNA contiene una diversa sequenza di basi. Conseguentemente, l'mRNA è un gruppo eterogeneo di composti, di difficile studio.

Nelle cellule degli eucarioti la sequenza di basi di DNA per un singolo gene, consistente di introni ed esoni (Sezione 25.2), è dapprima trascritta da una porzione di un filamento di DNA, sul nascente RNA (hnRNA, RNA eterogeneo nucleare); questo è poi modificato nel nucleo, e diventa mRNA. La modifica inizia con la rimozione degli introni e l'unificazione degli esoni. (Figura 25.12).

Prima che l'mRNA lasci il nucleo, si susseguono le altre modificazioni: «in testa», all'estremità 5', compare il gruppo 7-metilguanilato; gli ossidrili-2' dei primi due residui di ribosio vengono metilati; «in coda», all'estremità 3', si aggiungono fino a 200 residui di adenina.



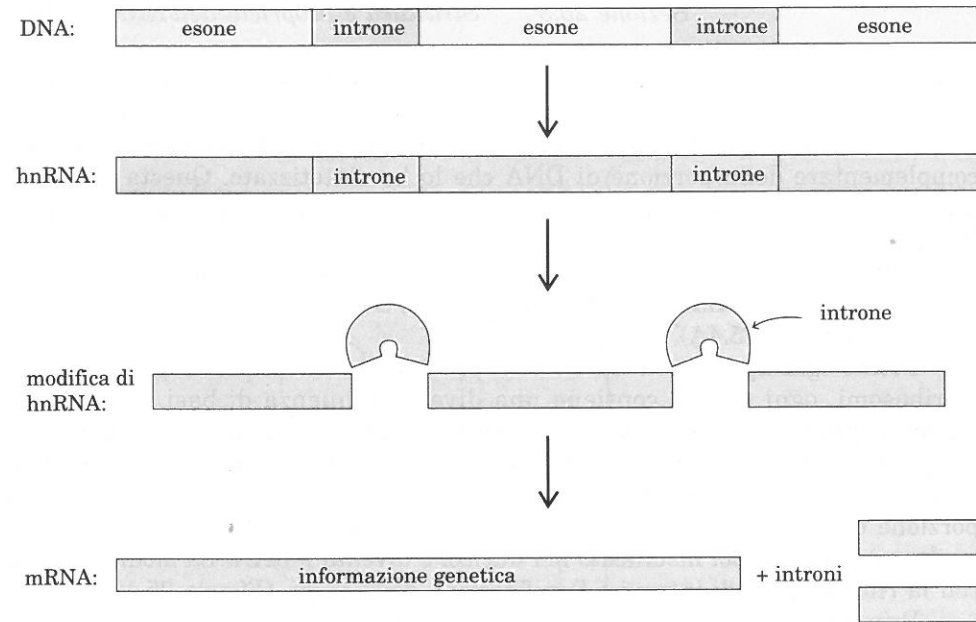


FIGURA 25.12 Diagramma della conversione di hnRNA in mRNA per rimozione enzimatica degli introni e unificazione degli esoni.

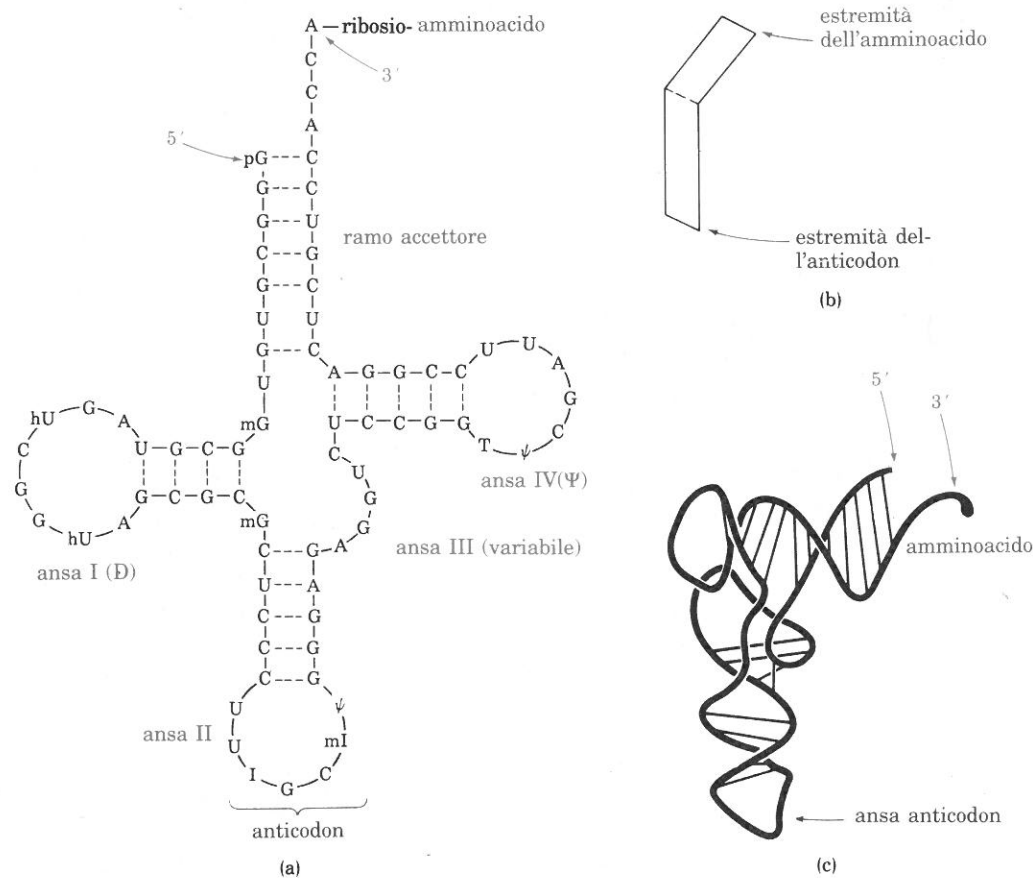


FIGURA 25.13 Rappresentazioni schematiche di una tipica molecola di tRNA: (a) diagramma che evidenzia la struttura a quadrifoglio; (b) diagramma che mostra una forma a L; (c) rappresentazione tridimensionale.

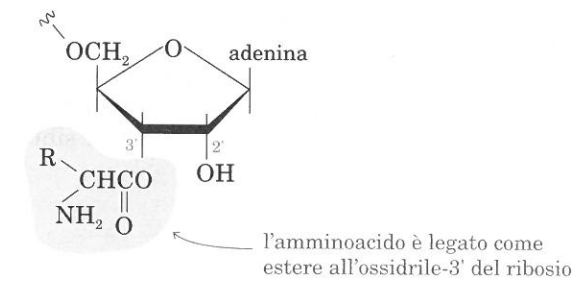
### C. RNA transfer (tRNA)

Le molecole di tRNA corrispondono circa al 10% del totale RNA di una cellula. In una cellula vi sono 50-60 diversi tipi di tRNA, con almeno un tRNA per codon (sequenza di tre basi nell'mRNA) di ogni amminoacido. Per convenienza, i vari tipi di tRNA sono indicati con l'abbreviazione dell'amminoacido che essi trasferiscono (tRNA<sup>ala</sup> è il tRNA che trasporta l'alanina).

I diversi tipi di tRNA hanno proprietà chimiche e fisiche simili. Ogni tRNA consiste di un unico filamento di RNA, ripiegato a formare una struttura a quadrifoglio. Le quattro anse sono contrassegnate da I a IV. La prima è anche chiamata *ansa diidro-U* o *D* perché contiene diidrouridina (Tabella 25.1). La seconda è chiamata *ansa anticodon* perché contiene una serie di tre basi (**anticodon**) complementare al codon presente nell'mRNA per il suo amminoacido. La terza è l'*ansa variabile*, che contiene da 3 a 21 basi. La quarta è l'ansa Ψ che contiene *pseudouridina* (Tabella 25.1).

Nella sua struttura terziaria, la molecola di tRNA si ripiega su se stessa formando una struttura a forma di L, avente ad un'estremità l'anticodon, e all'altra l'amminoacido. Questo ripiegamento permette alle basi presenti alle estremità 5' e 3' della molecola di appaiarsi e formare una regione chiamata **ramo accettore** (Figura 25.13). Le ultime tre basi all'estremità 3' di tutte le molecole di tRNA sono C-C-A; poi c'è il ribosio terminale, al cui OH-3' è legato l'amminoacido.

Estremità 3' della catena;  
l'amminoacido è legato all'adenosina.



### D. L'RNA ribosomiale (rRNA) e i ribosomi

Nel citoplasma, i ribosomi rappresentano il più abbondante materiale, costituito di ribonucleoproteine, cioè di complessi di acido nucleico ribosomiale (rRNA) con numerose proteine.

I ribosomi si possono isolare rompendo le cellule e centrifugando il materiale in un'ultracentrifuga, centrifuga analitica ad alta velocità. Le varie frazioni si possono separare grazie alla diversa velocità di sedimentazione, e vengono appunto indicate con le **Unità Svedberg (S)**: 1S = 10<sup>-13</sup> secondi.

Le cellule dei procarioti contengono ribosomi 70S, mentre le cellule degli eucarioti contengono ribosomi più grandi, 80S.

Il ribosoma 70S dell'*E. coli* è ben noto. Esso può dissociarsi in due sub-unità, 50S e 30S (Le unità S non sono additive, perché non rappresentano una caratteristica strutturale, ma una proprietà fisica.) La sub-unità 50S contiene 34 proteine e due molecole di RNA, 23S e 5S. L'RNA 23S contiene 2904 nucleotidi; l'RNA 5S

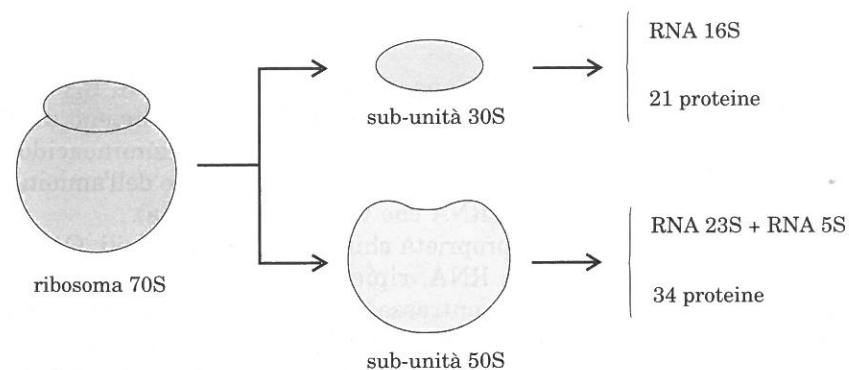


FIGURA 25.14 Rappresentazione schematica della dissociazione del ribosoma 70S del procarione *E. coli*, nei suoi componenti.

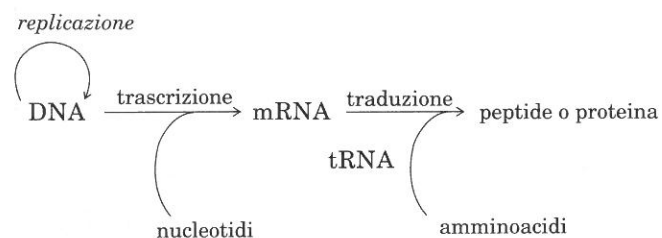
contiene 120 nucleotidi. La sub-unità 30S contiene 21 proteine ed una molecola di RNA, RNA 16S, che a sua volta contiene 1542 nucleotidi. Il ribosoma 70S, in conclusione, è costituito da 3 molecole di RNA e da 55 residui di proteine. (Figura 25.14).

## SEZIONE 25.4

### Ruolo dell'RNA nella biosintesi proteica

Dopo la *trascrizione* e la *modificazione*, si ha la **traduzione**. Nella traduzione, l'mRNA agisce come template per la sintesi proteica.

Si ha la traduzione del codice di un nucleotide in una sequenza di amminoacidi di una molecola proteica. Si ha l'azione integrata dell'RNA messaggero (mRNA), di molti tipi di RNA transfer (tRNA che distribuiscono amminoacidi appropriati a mRNA), dei ribosomi (particelle che forniscono la sede alla sintesi), e di molti enzimi.



#### A. Lettura dei codon

I ribosomi costituiscono la sede reale della sintesi proteica. Quando l'mRNA lascia il nucleo della cellula dell'eucariote, i ribosomi (che pur si formano in parte nel nucleo), si attaccano all'estremità 5' della sua molecola.

Dopo che la molecola di mRNA si è legata ai ribosomi, si ha la *lettura delle basi, tre alla volta*, mentre i ribosomi scorrono lungo la catena verso l'estremità 3'. Ogni *codon*, segmento di tre basi, dà il segnale per l'incorporazione di un singolo amminoacido nella catena peptidica in crescita. I *codon* degli amminoacidi

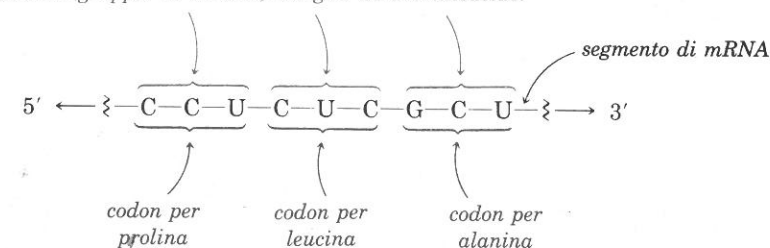
TABELLA 25.3 I codon per gli amminoacidi

Amminoacido	Codon <sup>a</sup>
fenilalanina (phe)	UUU, UUC
serina (ser)	UCU, UCC, UCA, UCG, AGU, AGC
tirosina (tyr)	UAU, UAC
cisteina (cys)	UGU, UGC
triptofano (trp)	UGG
leucina (leu)	CUU, CUC, CUA, CUG, UUA, UUG
prolina (pro)	CCU, CCC, CCA, CCG
istidina (his)	CAU, CAC
glutammina (gln)	CAA, CAG
arginina (arg)	CGU, CGC, CGA, CGG, AGA, AGG
lisina (lys)	AAA, AAG
asparagina (asn)	AAU, AAC
isoleucina (ile)	AUU, AUC, AUA
metionina (met) o N-formilmetionina (fmet)	AUG
treonina (thr)	ACU, ACC, ACA, ACG
valina (val)	GUU, GUC, GUA, GUG
alanina (ala)	GCU, GCC, GCA, GCG
acido aspartico (asp)	GAU, GAC
acido glutammico (glu)	GAA, GAG
glicina (gly)	GGU, GGC, GGA, GGG

<sup>a</sup> Il codon AUG (preceduto da una regione iniziatrice) dà il segnale «iniziate un nuovo peptide che comincia con fmet». I codon UAA, UAG e UGA danno il segnale di fine della sintesi.

sono uguali per tutte le forme di vita conosciute. Essi sono stati determinati sperimentalmente (Tabella 25.3).

Le basi sono lette a tre alla volta;  
ogni codon (gruppo di tre basi) designa un amminoacido.

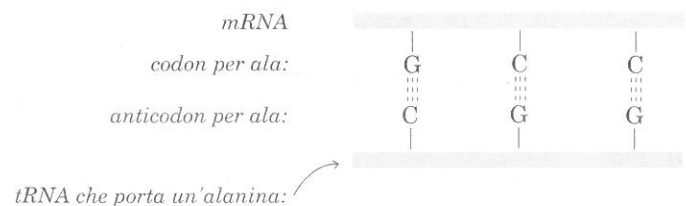


Più di un codon può dare il segnale affinché un particolare amminoacido sia incorporato in una proteina (Tabella 25.3). D'altra parte, qualche codon ha più di una funzione. Per esempio, il codon AUG funziona: (1) come codon che dà il segnale per l'inizio della sintesi di un peptide; (2) come codon per l'incorporazione della metionina nella catena peptidica in crescita. Altri codon con funzioni speciali sono UAA, UAG, UGA, che danno il segnale di STOP! Quando la sede di sintesi ribosomiale incontra un codon segnalatore di stop, la catena peptidica si stacca dal ribosoma ed assume la sua struttura secondaria e terziaria.

#### B. Anticodon del tRNA

Le molecole di tRNA portano gli amminoacidi all'insieme mRNA-ribosoma. Una caratteristica fondamentale del tRNA è il suo anticodon, serie di tre basi

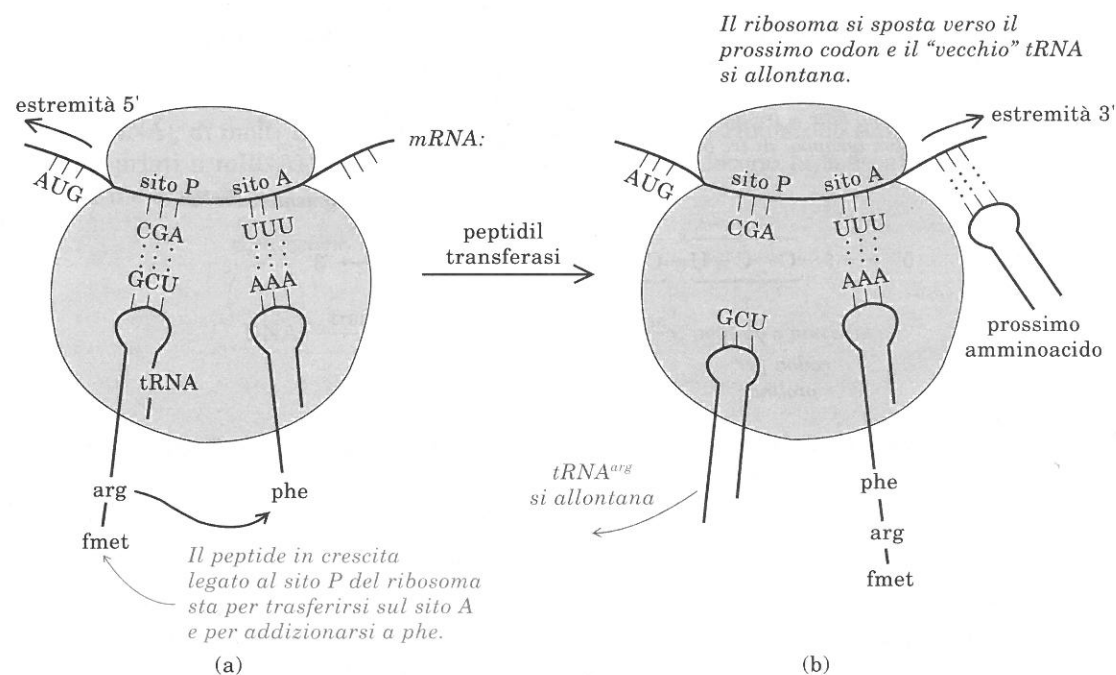
complementari ad un particolare codon. Ad esempio, se l'mRNA contiene il codon GCC (per l'alanina), il tRNA che porta l'alanina deve contenere l'anticodon CGG. L'anticodon permette ad un tRNA di riconoscere il posto giusto sulla molecola di mRNA.



### C. I momenti fondamentali della biosintesi proteica

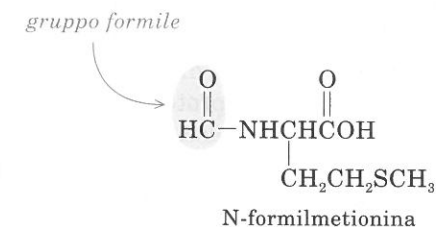
La Figura 25.15 rappresenta in modo schematico il processo complessivo della biosintesi proteica, che consiste di tre fasi principali: *inizio*, *allungamento della catena*, *terminazione*.

**Inizio.** In presenza di particolari fattori proteici iniziatori, una sequenza guida, prossima all'estremità 5' dell'RNA messaggero, lega l'mRNA stesso ad un ribosoma. Nelle cellule dei batteri, dopo la sequenza guida c'è, per dare il segnale



**FIGURA 25.15** Biosintesi di un peptide. (a) N-Formilmietionina (*fMet*), amminoacido iniziale a codon AUG, si è legata ad *arg* (codon CGA). Il successivo amminoacido sarà *phe* (codon UUU). (b) La catena peptidica in crescita si è trasferita su *phe*. Il ribosoma si sposta lungo la catena di mRNA (verso l'estremità 3') in modo che la catena peptidica possa trasferirsi al prossimo amminoacido.

di partenza, il codon AUG che richiede l'N-formilmietionina (*fmet*) come primo amminoacido del peptide da sintetizzare. Il gruppo formile e la metionina stessa verranno spesso eliminati mediante idrolisi selettiva della proteina completata. (Nell'*E. Coli*, tuttavia, la maggior parte delle proteine hanno la metionina come amminoacido N-terminale).



Il codon AUG che dà il segnale d'inizio per *fmet*, è lo stesso che incorpora la metionina nel peptide in crescita. Sono in funzione, però, due tRNA diversi, e il risultato diverso è anche affidato a diversi agenti iniziatori presenti nella catena dell'mRNA.

**Allungamento della catena.** (1) Il tRNA che porta il secondo amminoacido si lega con legami d'idrogeno al successivo codon dell'mRNA e posiziona il suo amminoacido **sul ribosoma**, nel **sito di legame per l'amminoacido** (sito A). (2) Si forma il legame peptidico tra *fmet* e l'amminoacido appena arrivato: ciò avviene per azione della peptidiltransferasi e corrisponde al trasferimento di *fmet* (o di un peptide) verso il sito A. (3) Il dipeptide è **traslocato al sito P** del ribosoma (**sito di legame del peptide**), mentre (4) il ribosoma si sposta lungo la catena di mRNA verso il terminale 3'; il tRNA con un nuovo amminoacido si colloca nel sito A e il processo si ripete per i prossimi amminoacidi.

**Terminazione.** Il peptide è completo quando il ribosoma incontra un codon che segnala lo STOP, perché questo codon non è complementare a nessun anticodon di tRNA. I fattori di rilascio delle proteine catalizzano l'idrolisi del peptide cosicché esso si trova libero, e così pure il ribosoma e l'mRNA.

Anche se una molecola di mRNA dirige la sintesi di una specifica proteina, di queste stesse molecole ne può produrre in gran numero. Mentre un ribosoma, nel quale sta crescendo un peptide, si muove lungo la catena dell'mRNA, altri ribosomi si attaccano uno dopo l'altro all'estremità 5' dello stesso mRNA. Essi si susseguono ordinatamente, e le varie molecole di un peptide vengono sintetizzate, una dopo l'altra, come in una catena di montaggio.

### Sommaro

Gli **acidi deossiribonucleici (DNA)**, portatori del codice genetico, e gli **acidi ribonucleici (RNA)**, che realizzano il codice, sono polimeri. Il loro scheletro è costituito di molecole di zucchero (deossiribosio nel DNA; ribosio nell'RNA) collegate da unità fosfato. Ogni unità dello zucchero è legata anche ad una base eterociclica. L'idrolisi graduale degli acidi nucleici dà **nucleotidi** (fosfato-zucchero-base) e **nucleosidi** (zucchero-base).

Le basi del DNA sono: adenina (A), guanina (G), timina (T), citosina (C). Nell'RNA, l'uracile (U) sostituisce la timina.

Legami d'idrogeno tra specifiche coppie di basi (G-C; T-A), assieme ad energia dovuta all'impaccamento, mantengono il DNA in una doppia elica antiparallela (il modello di Watson e Crick). Nella **replicazione** si ha formazione di due doppie eliche da una singola doppia elica. I tre principali conformeri del DNA sono le forme B, A, Z; il B-DNA è la forma naturale.

Un **gene** è una porzione del filamento di DNA, specifica per dare il codice della sequenza degli amminoacidi di una proteina. Nella **trascrizione**, il gene sintetizza un **mRNA** complementare che lascia il nucleo per dirigere la sintesi della molecola proteica (**traduzione**), con l'aiuto dei **ribosomi**.

Nella biosintesi proteica, ogni serie di tre basi dell'mRNA (**codon**) designa un particolare amminoacido che deve far parte della catena peptidica in crescita. Ogni serie viene letta dal **tRNA** che porta i singoli amminoacidi nel ribosoma riconoscendo il loro posto mediante l'**anticodon**.

### Problemi

- 25.5 Scrivete le formule di: (a) 2-deossi-β-D-ribosio-3-fosfato; (b) 2-deossi-β-D-ribosio-5-fosfato.
- 25.6 Scrivete la forma tautomera dell'uracile che lo collega alla pirimidina.
- 25.7 Usate le formule di uracile, β-D-ribosio, fosfato, per comporre: (a) un nucleoside; (b) un nucleotide.
- 25.8 Rappresentate le equazioni dell'idrolisi alcalina completa di: 2-deossicitidina-5'-fosfato.
- 25.9 Scrivete la struttura dell'adenosin-5'-trifosfato (ATP), importante in molti processi biologici.
- 25.10 Scrivete formule e legami d'idrogeno adatti a spiegare il fatto che guanina e citosina, ma non adenina e citosina, sono appaiate nell'elica del DNA.
- 25.11 Scrivete formule e legami d'idrogeno di nucleotidi contenenti le seguenti coppie:  
(a) uracile-adenina  
(b) uracile-guanina  
(c) uracile-citosina
- 25.12 Dite quali basi del Problema 25.11 sono effettivamente accoppiate negli acidi nucleici; spiegate.
- 25.13 Spiegate perché la temperatura di denaturazione (punto di fusione) del DNA aumenta con la percentuale di guanina-citosina.
- 25.14 Elencate i seguenti composti in ordine di crescente peso molecolare.  
(a) mRNA (b) tRNA (c) DNA
- 25.15 Definite i seguenti termini:  
(a) replicazione (b) trascrizione (c) traduzione.
- 25.16 (a) Parte di una molecola di DNA ha la seguente sequenza di basi. Qual è la sequenza di basi del filamento complementare?

estremità 5' ← A T T C G G T A T → estremità 3'

(b) Qual è la sequenza di basi nell'RNA sintetizzato dal DNA indicato?

25.17 L'isoleucina entra a far parte di una proteina per effetto di tre diversi codon dell'mRNA: AUU, AUC, AUA.

(a) Quali sequenze di basi del DNA danno origine a questi codon?

(b) Quali sono i corrispondenti anticodon nel tRNA?

### Problemi di riepilogo

- 25.18 (a) La *teofillina*, stimolante cardiaco, diuretico e miorilassante, si estrae dal tè e si sintetizza industrialmente. Contiene un sistema purinico (pag. 1003) con gruppi carbonilici in posizione 2 e 6 e gruppi metilici legati agli azoti 1 e 3. L'azoto in 7 è protonato. Scrivete la struttura.  
(b) La *caffèina* differisce dalla teofillina solo per un altro gruppo metilico legato all'azoto 7. Scrivete anche questa struttura.
- 25.19 Quali tripeptidi sono formati dalla sequenza di codon in (a) e dalla sequenza mutata in (b)?  
(a) mRNA: 5' ← UUU-UAU-AGU → 3'  
(b) mRNA: 5' ← UUU-UAC-AGU → 3'
- 25.20 Nell'anemia a cellule falciformi, la valina sostituisce un'unità di acido glutammico dell'emoglobina normale. Riferendovi alla Tabella 25.3, individuate il cambiamento che si ha nel codice genetico per l'emoglobina che provoca l'anemia.
- 25.21 Indicate con lettere tutte le possibili sequenze di basi nell'mRNA, che possono produrre il dipeptide glu-arg.



# ▼ Appendice

## Nomenclatura dei composti organici

N ↗ IUPAC  
↘ USO COMUNE

Riportiamo alcune delle più comuni regole di nomenclatura, sia del sistema IUPAC, sia di uso comune. Un trattamento completo delle regole definitive di nomenclatura organica richiederebbe un volume a parte. Le seguenti pubblicazioni contengono maggiori dettagli:

IUPAC *Nomenclature of Organic Chemistry, Sections A, B, & C, 2nd Ed.*, Butterworths, London, 1971. Disponibile anche presso Pergamon Press, Elmsford, New York [Riportata anche in *Pure Appl. Chem.* II (1-2) (1965).]

Chemical Abstracts Service\*, *Naming and Indexing of Chemical Substances for Chemical Abstracts during the Ninth Collective Period (1972-1976) (January-June, 1972)*, American Chemical Society, Columbus, Ohio, 1973.

\*Il *Chemical Abstracts* è un periodico a diffusione internazionale, che riporta brevi riassunti della letteratura chimica man mano che escono le pubblicazioni. Il C.A. ha un suo sistema di nomenclatura che viene spiegato anche nel periodico *Index Guide*, che lo accompagna.

Chemical Abstracts Service, *Combined Introductions to the Indexes to Volume 66 (January-June, 1967)*, American Chemical Society, Columbus, Ohio, 1968.

A.M. Patterson, L.T. Capell, and D.F. Walker, *The Ring Index, 2nd Ed.*, American Chemical Society, Washington D.C., 1960; *Supplement I (1957-1959)*, 1963; *Supplement II (1960-1961)*, 1964; *Supplement III (1962-1963)*, 1965.

R.S. Cahn and O.C. Dermer, *Introduction to Chemical Nomenclature, 5th Ed.*, Butterworths, London, 1979.

### Alcani

I nomi dei primi trenta **alcani a catena continua** sono riportati in Tabella A1.

**Alcani ramificati.** Il nome di un alcano a catena ramificata si fa derivare da quello dell'idrocarburo a catena più lunga individuabile nella molecola. Tale «progenitore» si numerava da un'estremità all'altra, in direzione tale da dare alle posizioni delle ramificazioni (sostituenti) i numeri più piccoli. Il nome si compone quindi con: le posizioni dei sostituenti; i nomi dei sostituenti; il nome del progenitore. A volte insorgono conflitti di nomenclatura, e possono essere preferite numerazioni diverse da quelle che danno la somma numerica più bassa.

**Gruppi alchilici.** I nomi dei gruppi alchilici (ramificazioni) si fanno derivare da quelli degli alcani aventi lo stesso numero di atomi di carbonio, cambiando la desinenza *-ano* in *-ile*. (Es.  $\text{CH}_3\text{CH}_2-$  *etile*, da etano). Se vi sono più ramificazioni, si pongono in ordine alfabetico; ciascuna è preceduta dal numero che indica la posizione; se ve ne sono di uguali, vengono raggruppate. Per alcuni gruppi alchilici ramificati si usano nomi comuni (Vedi Tabella A2).

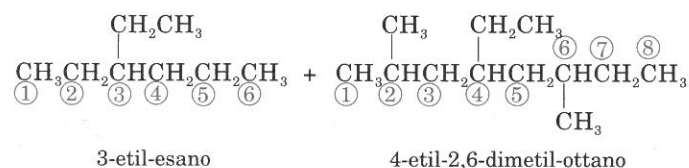


TABELLA A1 Nomi di alcani a catena continua

Formula molecolare	Nome	Formula molecolare	Nome
$\text{CH}_4$	metano	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	esadecano
$\text{C}_2\text{H}_6$	etano	$\text{C}_{17}\text{H}_{36}$	eptadecano
$\text{C}_3\text{H}_8$	propano	$\text{C}_{18}\text{H}_{38}$	ottadecano
$\text{C}_4\text{H}_{10}$	butano	$\text{C}_{19}\text{H}_{40}$	nonadecano
$\text{C}_5\text{H}_{12}$	pentano	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	eicosano
$\text{C}_6\text{H}_{14}$	esano	$\text{C}_{21}\text{H}_{44}$	eneicosano
$\text{C}_7\text{H}_{16}$	eptano	$\text{C}_{22}\text{H}_{46}$	docosano
$\text{C}_8\text{H}_{18}$	ottano	$\text{C}_{23}\text{H}_{48}$	tricosano
$\text{C}_9\text{H}_{20}$	nonano	$\text{C}_{24}\text{H}_{50}$	tetracosano
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	decano	$\text{C}_{25}\text{H}_{52}$	pentacosano
$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	undecano	$\text{C}_{26}\text{H}_{54}$	esacosano
$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	dodecano	$\text{C}_{27}\text{H}_{56}$	eptacosano
$\text{C}_{13}\text{H}_{28}$	tridecano	$\text{C}_{28}\text{H}_{58}$	ottacosano
$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$	tetradecano	$\text{C}_{29}\text{H}_{60}$	nonacosano
$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	pentadecano	$\text{C}_{30}\text{H}_{62}$	triacontano

TABELLA A2 Nomi comuni di alcuni gruppi alchilici

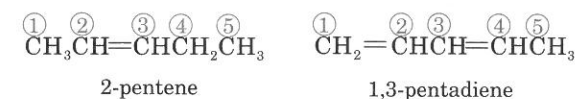
Struttura	Nome
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$	<i>n</i> -propile <sup>a</sup>
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$	isopropile
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	<i>n</i> -butile
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2-$	isobutile
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$	<i>sec</i> -butile ( <i>secondario</i> )
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-$	<i>t</i> -butile ( <i>terziario, terz-</i> )
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	<i>n</i> -pentile ( <i>n</i> -amile)
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2-$	isopentile (isoamile)
$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2-$	neopentile

<sup>a</sup>*n* (normale) denota la catena continua; il suo uso è opzionale

### Alcheni e alchini

Secondo il sistema IUPAC, il nome degli idrocarburi a catena continua aventi un doppio legame deriva da quello dei corrispondenti alcani, sostituendo la terminazione *-ano* in *-ene*. Se vi sono due o più doppi legami, la terminazione è *-adiene*, *-atriene*, ecc.

La catena si numerava in modo da dare alle insaturazioni i numeri più piccoli. (La posizione di un doppio legame è indicata dal numero *più piccolo* dei due che si riferiscono agli atomi di carbonio *sp*<sup>2</sup>.)



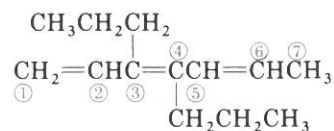
Gli idrocarburi a catena continua aventi un triplo legame sono chiamati sostituendo la terminazione *-ano* del corrispondente alcano con *-ino*; se vi sono più tripli legami, la terminazione è *-adi-ino*, *-atri-ino*. La catena si numerava in modo da dare al triplo legame il numero più piccolo; anche per gli alchini, il numero più basso possibile indica la posizione del triplo legame. Ad esempio,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$  è l'1-butino.

Il nome di un idrocarburo avente legami doppi e tripli deriva da quello del corrispondente alcano, cambiando *-ano* in *-en-ino*. Se necessario, si inseriscono i numeri che indicano la posizione. Il numero più basso spetta al doppio legame: ad esempio,  $\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CCH}_3$  è l'1-penten-3-ino. La Tabella A3 riporta alcuni nomi comuni di alcheni e alchini.

TABELLA A3 Nomi comuni di alcheni e alchini

Struttura	Nome
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	etilene
$\text{CH}\equiv\text{CH}$	acetilene
$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$	allene
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$	propilene
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$	metilacetilene
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	isobutilene
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$	isoprene

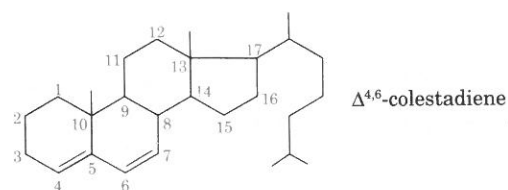
**Alcheni e alchini ramificati.** Per assegnare il nome IUPAC ad un alchene o alchino ramificato, si considera catena principale la catena più lunga che contiene il maggior numero di legami doppi o tripli. (Questa può anche non essere la catena continua più lunga presente nel composto.)



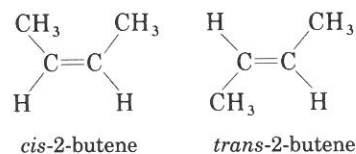
3,4-dipropil-1,3,5-eptatriene

Vari gruppi insaturi hanno nomi comuni; alcuni di questi sono elencati, assieme ai nomi IUPAC, in Tabella A4.

La posizione dei doppi legami di composti particolarmente complessi viene a volte indicata con il simbolo  $\Delta$ .

 $\Delta^{4,6}$ -colestadiene

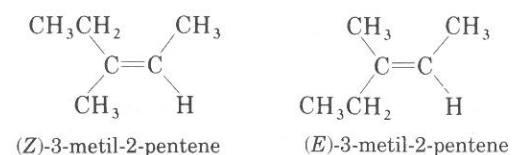
**Isomeri geometrici.** Vi sono due metodi per assegnare il nome agli isomeri geometrici. Un metodo distingue i due isomeri mediante i prefissi *cis* (dalla stessa parte) e *trans* (da parte opposta).

*cis*-2-butene*trans*-2-butene

L'altro metodo distingue i due isomeri mediante il prefisso (*E*) o (*Z*); (*E*) indica che i gruppi aventi la più alta priorità secondo le regole di Cahn, Ingold e Prelog, sono da parti opposte; (*Z*) indica che i gruppi a più alta priorità sono dalla stessa parte. Le regole di priorità sono in Sezione 4.1B.

TABELLA A4 Nomi IUPAC di alcuni gruppi insaturi

Struttura	Nome
$\text{CH}_2=$	metilene
$\text{CH}_2=\text{CH}-$	etenile (vinile) <sup>a</sup>
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-$	etilidene
$\text{CH}=\text{C}-$	etinile
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-$	2-propenile (allile) <sup>a</sup>
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-$	1-propenile
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-$	isopropilidene
	2-ciclopenten-1-ile

<sup>a</sup> I nomi tra parentesi sono comuni

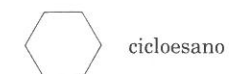
(Z)-3-metil-2-pentene

(E)-3-metil-2-pentene

l'etile precede il metile; il metile precede l'atomo di H

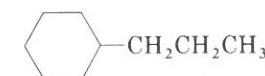
## Idrocarburi ciclici

**Cicloalcani e cicloalcheni.** I nomi degli idrocarburi monociclici saturi si formano premettendo il prefisso *ciclo-* al nome dell'alcano con lo stesso numero di atomi di carbonio.

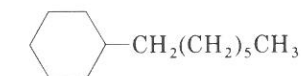


cicloesano

Un anello è considerato la parte principale finché la catena legata ad esso non lo superi per atomi di carbonio.

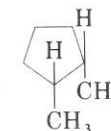


propilcicloesano

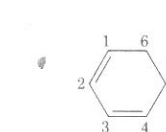


1-cicloesileptano

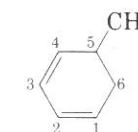
I gruppi alchilici legati al ciclo si nominano come prefissi, con i numeri più bassi possibile indicanti le posizioni.

*cis*-1,2-dimetilciclopentano

I nomi degli idrocarburi monociclici insaturi si formano cambiando la terminazione *-ano*, in *-ene*, *-adiene*, ecc. Il ciclo si numera in modo che i doppi legami ricevano numeri più bassi possibile. Se vi sono doppi legami e gruppi alchilici, i numeri più bassi spettano ancora ai doppi legami.

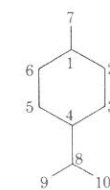


1,3-cicloesadiene

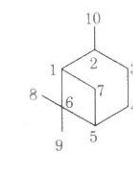


5-metil-1,3-cicloesadiene

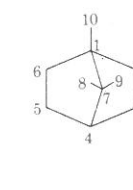
Vari cicloalcani di natura terpenica hanno nomi individuali.



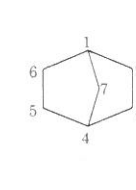
mentano



pinano


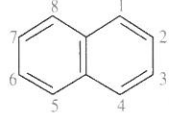
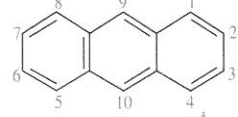

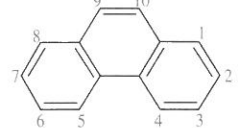
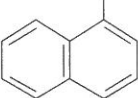
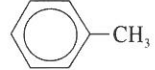
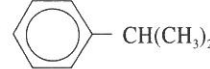
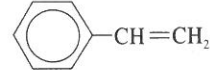
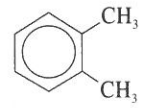
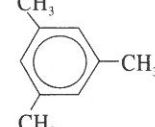


bornano

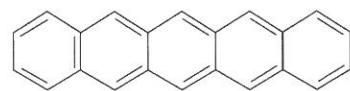


norbornano

TABELLA A5 Nomi di alcuni areni e di gruppi arilici

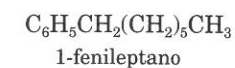
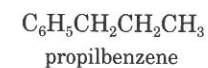
Struttura	Nome	Struttura	Nome
<b>Areni:</b> 	benzene	<b>Gruppi arilici:</b> $C_6H_5-$	fenile
	naftalene	$C_6H_5CH_2-$	benzile
	antracene	$CH_3-$ 	<i>p</i> -tolile
	fenantrene		1-naftile ( $\alpha$ -naftile)
	toluene	$C_6H_5CH=CHCH_2-$	cinnamnile
	cumene		
	stirene		
	<i>o</i> -xilene		
	mesitilene		

**Idrocarburi aromatici.** Per gli idrocarburi aromatici, in generale, si usano nomi comuni (Tabella A5). Il nome di sistemi policiclici formati dalla fusione di cinque o più anelli benzenici si forma premettendo il prefisso numerico greco alla desinenza *-cene*. (Il prefisso indica il numero di cicli condensati.)

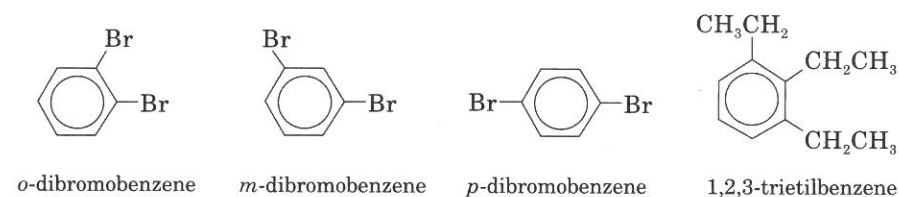


pentacene

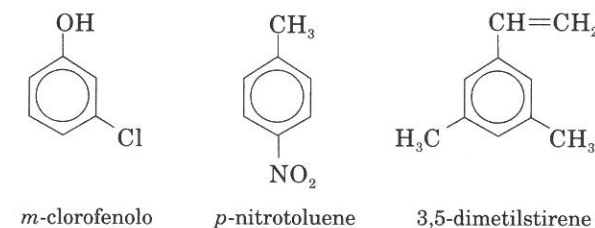
Il sistema aromatico è considerato «progenitore» finché esso non è legato ad una catena di notevole lunghezza.



Se in un anello aromatico vi sono due soli sostituenti, la loro posizione può essere indicata o con prefissi numerici o con i prefissi *orto*, *meta*, *para* (*o*, *m*, *p*). Se vi sono più di due sostituenti si devono usare i numeri.



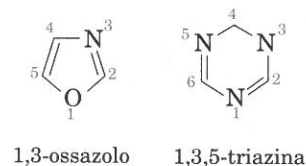
Il gruppo principale, o il gruppo che fa parte del composto cui spetta il nome (ad esempio, il  $CH_3$  del toluene) viene considerato in posizione 1 del ciclo. Agli altri sostituenti si assegnano i numeri più bassi possibile.



### Eterocicli

La Tabella A6 elenca alcuni tra i più comuni eterocicli. Il singolo eteroatomo di un eterociclo monociclico si considera in posizione 1. Le convenzioni riguardanti altri sistemi eterociclici sono indicate con vari esempi nella stessa Tabella.

La natura degli eteroatomi viene indicata da prefissi: *oxa*-(-O-), *aza*-(-NH-), *tia*-(-S-). La grandezza dei cicli aromatici è espressa da suffissi: *-olo* per il ciclo penta-atomico, *-ina* per il ciclo esa-atomico (usato quando l'azoto è presente tra gli eteroatomi). *Esempio*: un *ossazolo* è un eterociclo penta-atomico contenente O e N nel ciclo. Nella numerazione, ha la precedenza l'eteroatomo con maggiore numero atomico.



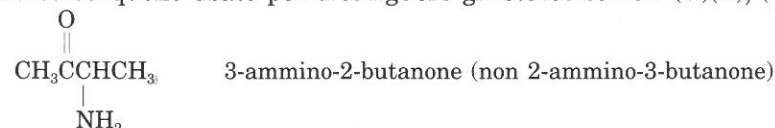
### Eteroatomi nelle catene

Il sistema *oxa*-, *aza*- fornisce una *nomenclatura sostitutiva* per formare i nomi dei composti alifatici aventi eteroatomi. Tutti gli atomi nella catena vengono numerati in modo che agli eteroatomi vadano i numeri più bassi. La nomenclatura

**Caduta di vocali.** I nomi composti si formano facendo seguire un nome ad un altro, spesso senza elidere la vocale terminale del primo nome. (In italiano si trova: acido indol-acetico.)

Quando vi sono due suffissi successivi, la vocale alla fine del primo suffisso cade (acido propenoico, non propeneico), a meno che il secondo suffisso non inizi con una consonante (IUPAC: propanediolo, anche propandiolo.)

**Ordine di priorità per la nomenclatura dei gruppi funzionali.** Ai vari gruppi funzionali è stato assegnato un ordine di priorità (Tabella A8) in base al quale si decide a quale gruppo si attribuisce maggiore importanza e quindi il nome terminale ed un numero di posizione più basso. Questo ordine di priorità è diverso da quello usato per distinguere gli stereoisomeri (*E*)(*Z*), (*R*)(*S*).



Il gruppo funzionale principale si troverà quindi alla fine del nome; si cercherà che un solo gruppo funzionale figuri come suffisso. Ad esempio,  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  è l'acido 3-idrossipropanoico. Quando sono inevitabili due desinenze, quella del gruppo funzionale principale va messa alla fine; ad esempio,  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{H}$  è l'acido 2-butenico.

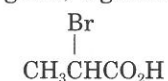
**Numerazione del componente principale.** Il "progenitore" si numerava, come detto più volte, in modo che il gruppo funzionale più importante abbia il numero più basso. I numeri appartengono al sistema IUPAC. Le lettere greche, usate per vari

TABELLA A8 Ordine di priorità per la nomenclatura<sup>a</sup>

Struttura	Nome
$-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ (come esempio)	ione onio
$-\text{CO}_2\text{H}$	acido carbossilico
$-\text{SO}_3\text{H}$	acido solfonico
$-\text{CO}_2\text{R}$	estere
$-\text{COX}$	alogenuro acilico
$-\text{CONR}_2$	ammide
$-\text{CN}$	nitrile
$-\text{CHO}$	aldeide
$-\text{CO}-$	chetone
$\text{ROH}$	alcol
$\text{ArOH}$	fenolo
$-\text{SH}$	tiolo
$-\text{NR}_2$	ammina
$-\text{O}-\text{O}-$	perossido
$-\text{MgX}$ (come esempio)	organometallico
$\text{C}=\text{C}$	alchene
$-\text{C}\equiv\text{C}-$	alchino
$\text{R}-, \text{X}-, \text{ecc.}$	altri gruppi

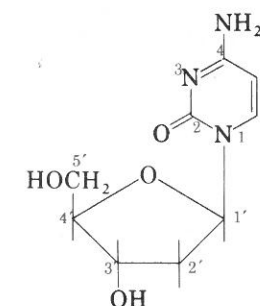
<sup>a</sup> La priorità diminuisce dall'alto al basso.

nomi comuni, non corrispondono sempre al sistema IUPAC. *Alfa* ( $\alpha$ , prima lettera dell'alfabeto greco) significa *sul carbonio più vicino* (che corrisponde spesso al C-2).

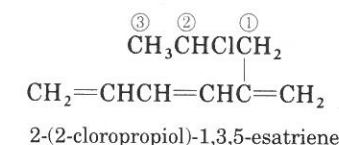
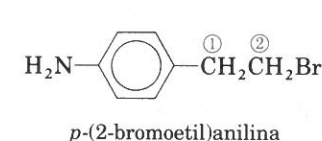


nome IUPAC: acido 2-bromopropanoico  
nome comune: acido  $\alpha$ -bromopropionico

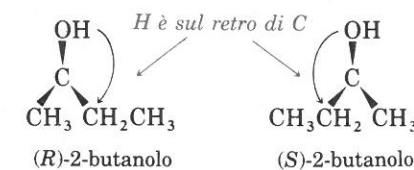
**Numerazione dei sostituenti e uso di parentesi.** Se due distinti sistemi di numerazione sono necessari per identificare tutti gli atomi presenti in una molecola, si può evitare la confusione ponendo degli apici (') ai numeri di un sistema.



Una catena alchilica presente come sostituente o come ramificazione di una catena principale, viene numerata separatamente, iniziando al punto di attacco. Invece di usare degli apici, il sostituente o la ramificazione ed i loro sostituenti si possono mettere tra parentesi.



**Configurazione del carbonio chirale.** Un atomo di carbonio chirale perché legato a quattro gruppi diversi può avere configurazione (*R*) o (*S*). Per assegnare la configurazione (*R*) o (*S*) al centro chirale, si dispone il modello della struttura (o il modello ideale) in modo che il gruppo di più bassa priorità sia eclissato dal centro chirale. (Nella Sezione 4.1B sono riportate le convenzioni di priorità, che non sono identiche a quelle usate per la nomenclatura). Si determina quindi in quale direzione si deve procedere per passare dal gruppo a priorità maggiore a quelli a priorità successiva: se la direzione è *oraria* il centro chirale è (*R*); se la direzione è *antioraria*, il centro è (*S*). Il prefisso (*R*) o (*S*) descrive la configurazione di un composto avente un singolo centro chirale. Se una molecola ha più di un centro chirale, il numero che indica la posizione di ogni centro chirale e la lettera che indica la sua configurazione vengono premessi, in parentesi, al nome; ad esempio: (*2R*, *3R*)-dibromopentano.

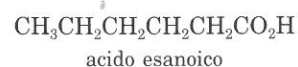


## Acidi carbossilici

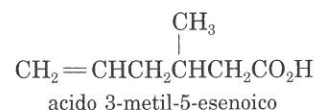
I nomi degli acidi carbossilici possono ricondursi a quattro tipi principali: comuni; IUPAC; con l'evidenziazione di "acido carbossilico"; combinati. In qualche caso, il gruppo carbossilico è indicato come prefisso.

**Nomi comuni.** I più usati si trovano in Tabella A9.

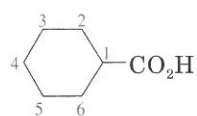
**Nomi IUPAC.** Il sistema IUPAC si usa per la maggior parte degli acidi monocarbossilici alifatici saturi e insaturi, con esclusione dei primi della serie e di alcuni acidi superiori. Il componente principale del nome è la catena più lunga comprendente il gruppo  $-\text{CO}_2\text{H}$ ; la catena si numerava cominciando col C del carbossile; al nome dell'alcano avente lo stesso numero di atomi di C, si fa precedere **acido** e si cambia la desinenza *-o* in **-oico**.



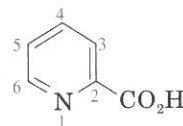
I sostituenti si indicano con prefissi e l'insaturazione come modifica della desinenza (enoico, inoico).



**"Acidi carbossilici".** Quando il gruppo  $-\text{CO}_2\text{H}$  è direttamente legato ad un anello, il nome può comporsi da quello dell'anello e dall'indicazione *acido carbossilico*. Si considera che il carbossile sia legato alla posizione 1 dell'anello, a meno che il sistema ciclico non abbia una numerazione particolare. (A differenza di quanto si ha nei nomi IUPAC, in questo caso il  $-\text{CO}_2\text{H}$  non viene numerato.)

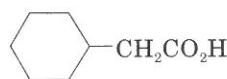


acido cicloesano-carbossilico

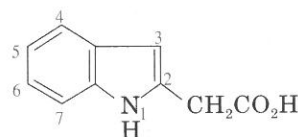


acido 2-piridin-carbossilico

**Nomi combinati.** Alcuni nomi di acidi si formano combinando il nome di un ciclo al nome di un acido alifatico.



acido cicloesano-acetico



acido 2-indol-acetico

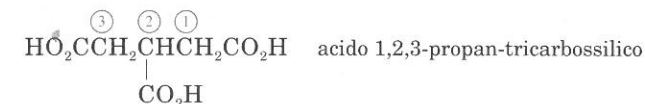
TABELLA A9 Nomi comuni di alcuni acidi monocarbossilici

Struttura	Nome dell'acido	Struttura	Nome dell'acido
<b>A catena satura:</b>		<b>Con un altro gruppo funzionale<sup>b</sup>:</b>	
$\text{HCO}_2\text{H}$	formico	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CO}_2\text{H}$	acetacetico
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	acetico	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$	lattico
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	propionico	$\text{CH}_3\text{COCO}_2\text{H}$	piruvico
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$	butirrico	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	levulinico
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{H}$	valerianico		
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}_2\text{H}$	laurico	<b>Ciclici:</b>	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CO}_2\text{H}$	miristico	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$	benzoico
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CO}_2\text{H}$	palmitico		salicilico
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2\text{H}$	stearico		
			2-naftoico
<b>A catena insatura<sup>a</sup>:</b>			nicotinico
$\text{CH}_2 = \text{CHCO}_2\text{H}$	acrilico		
$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$	metacrilico		
<i>trans</i> - $\text{CH}_3\text{CH} = \text{CHCO}_2\text{H}$	crotonico		

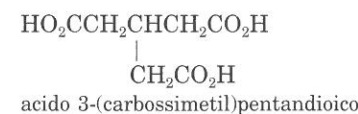
<sup>a</sup>Alcuni acidi grassi insaturi sono in Tabella 23.1

<sup>b</sup>Gli  $\alpha$ -amminoacidi sono in Tabella 24.1

**Acidi bicarbossilici e policarbossilici.** Secondo il sistema IUPAC, gli acidi bicarbossilici (diacidi), sono *acidi -dioici*: ad esempio,  $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{COOH}$  è l'acido propandioico. I nomi comuni, molto usati, sono in Tabella A10. Per gli acidi policarbossilici alifatici aventi più di due carbossili, si usa mettere in evidenza i gruppi carbossilici, riferendoli alla catena idrocarburica più lunga alla quale gli stessi sono legati: se vi è un doppio o un triplo legame, il nome della catena si modifica opportunamente.



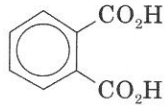
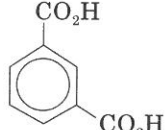
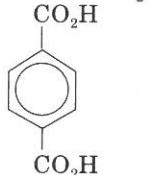
**Uso di prefisso.** Il seguente esempio illustra l'uso del prefisso *carbossi*. (Si noti che è impossibile usare la nomenclatura di acido trioico.)



**Acidi solfonici.** Il nome di un acido solfonico si forma aggiungendo *-solfonico* al rimanente della struttura, come nei seguenti esempi:

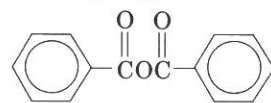


TABELLA A10 Nomi comuni di alcuni acidi bicarbossilici

Struttura	Nome del diacido
<b>Alifatici:</b>	
$\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H}$	ossalico
$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2\text{H}$	malonico
$\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$	succinico
$\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{H}$	glutarico
$\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{H}$	adipico
$\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_5\text{CO}_2\text{H}$	pimelico
$\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_6\text{CO}_2\text{H}$	suberico
$\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$	azelaico
$\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_8\text{CO}_2\text{H}$	sebacico
<i>cis</i> - $\text{HO}_2\text{CCH}=\text{CHCO}_2\text{H}$	maleico
<i>trans</i> - $\text{HO}_2\text{CCH}=\text{CHCO}_2\text{H}$	fumarico
$\text{HO}_2\text{CCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$	tartarico
<b>Aromatici:</b>	
	ftalico
	isofталico
	tereftalico

**Anidridi**

Il nome di un'anidride si forma da quello dell'acido o dei due acidi da cui l'anidride deriva, usando per gli acidi stessi il nome IUPAC o quello comune.

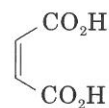


anidride benzoica

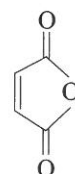


anidride acetico-propionica

Il nome delle anidridi cicliche si forma da quello del corrispondente acido bicarbossilico.



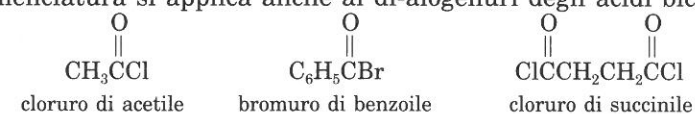
acido maleico



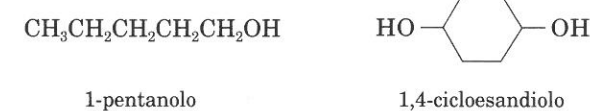
anidride maleica

**Alogenuri acilici**

Il nome di un alogenuro acilico si forma premettendo l'indicazione *cloruro*, *bromuro*, ecc. al nome del residuo dell'acido, cui si dà la desinenza *ile*. Questa nomenclatura si applica anche ai di-alogenuri degli acidi bicarbossilici.

**Alcoli**

Gli alcoli hanno nomi IUPAC o nomi comuni o, qualche volta, combinati. I nomi IUPAC si formano da quelli degli alcani, cambiando la desinenza *-o* in *-olo*; per i polioli, il prefisso *di-*, *tri-*, precede la desinenza, mentre i numeri che indicano la posizione precedono, se possibile, il nome del componente principale.



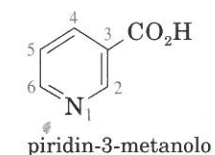
Ove è possibile una confusione, il numero si avvicina alla desinenza cui esso si riferisce. Ad esempio:  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$  è il 2-buten-1-olo.

Se in una molecola sono presenti un gruppo alcolico ed un gruppo a priorità maggiore, il gruppo alcolico diventa prefisso (*idrossi-*). Esempio:  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$  è l'acido 3-idrossibutanoico.

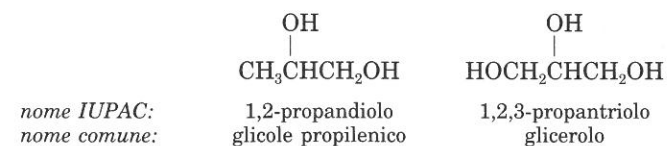
I nomi comuni si riferiscono generalmente al gruppo alchilico presente.



Se in un alcol alifatico è presente un sistema aciclico, si ricorre spesso a nomi combinati.

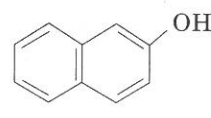
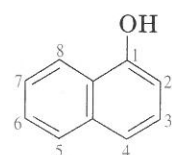
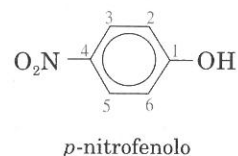


**Polioli.** Ai composti aventi due ossidrili su atomi di carbonio adiacenti spetta il nome di *1,2-dioli*; più spesso vengono chiamati *glicoli*. Il loro nome comune viene formato facendo seguire alla parola glicole il riferimento all'*alchene* (e non all'alcano) corrispondente. Un importante 1,2,3-triolo è il glicerolo.



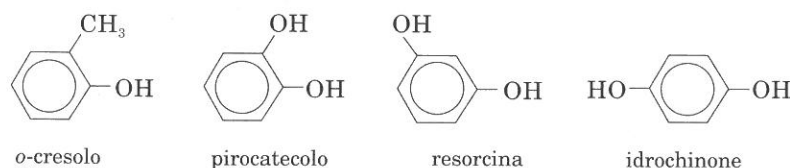
## Fenoli

I fenoli sono composti in cui un gruppo —OH è legato direttamente ad un ciclo aromatico. Il nome fenolo (o naftolo, ecc.) è usato come progenitore.



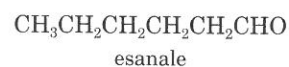
nome IUPAC:  
nome comune:

Molti fenoli e loro derivati hanno nomi comuni:

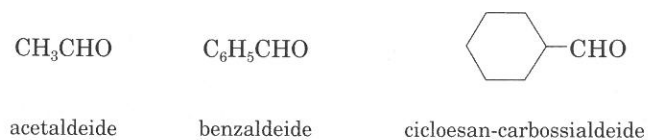


## Aldeidi

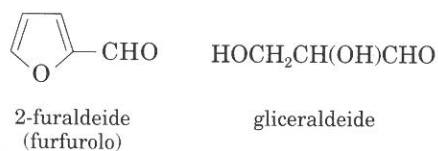
Secondo il sistema IUPAC, il nome di un'aldeide si forma da quello del corrispondente acido, cambiando *-oico* in *-ale*.



I nomi comuni delle aldeidi si riferiscono più direttamente a quelli degli acidi e usano *aldeide* come terminazione.



Alcune aldeidi hanno nomi particolari:

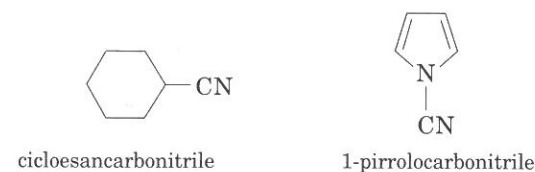


## Nitrili

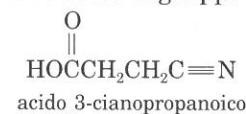
Il gruppo funzionale di un nitrile è il gruppo *ciano*, —C≡N. Nel sistema IUPAC, i nitrili prendono il nome del progenitore alcano con lo stesso numero di atomi di carbonio (incluso quello del gruppo —C≡N), accompagnato dal suffisso *nitrile* che denota ≡N.



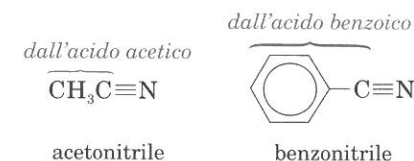
Quando il gruppo ciano è legato ad un anello, si applica la terminazione *-carbonitrile* per indicare tutto il gruppo —C≡N.



In presenza di gruppi di maggiore priorità, si usa il prefisso *ciano* per indicare tutto il gruppo —C≡N.



Nei nomi comuni, le parti *acido -ico*, o *acido -oico* del corrispondente acido carbossilico sono sostituite da *-onitrile*.



Occasionalmente, i nitrili sono chiamati *cianuri*, pure come nomi comuni: ad esempio, fenilcianuro per  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{N}$ .

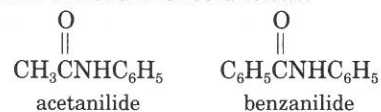
## Ammidi

Il nome di un'ammide si forma sempre riferendolo a quello del corrispondente acido: la terminazione *-oico* o *-ico* del nome IUPAC o comune si cambia in *ammide*.

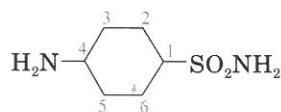




I gruppi legati all'azoto ammidico si nominano come prefissi, a loro volta preceduti da N-, o N,N- come nei seguenti esempi:  $C_6H_5CONHCH_3$  è l'N-metilbenzammide;  $C_6H_5CON(CH_3)_2$  è l'N,N-dimetilbenzammide. Le N-fenilammidi si chiamano abitualmente *anilidi*.



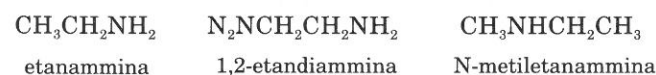
Il nome di una *solfonammide* si forma attaccando la desinenza *-solfonammide* al nome che descrive il resto della molecola. Ad esempio,  $C_6H_5SO_2NH_2$  è la benzensolfonammide.



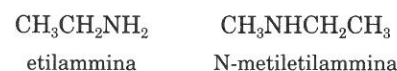
*p*-aminobenzensolfonammide  
(solfanilammide)

### Ammine

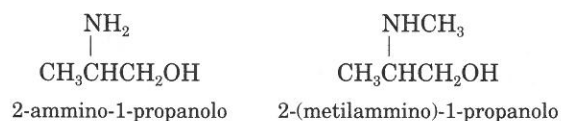
Il nome IUPAC di semplici ammine è composto dalla parte idrocarburica e dalla desinenza *-ammina*. Se i gruppi legati all'azoto sono diversi tra di loro, il più grande si considera "progenitore" o parte principale dell'ammina.



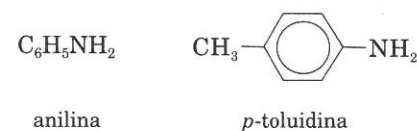
Per le ammine più comuni si possono elencare i gruppi alchilici invece degli alcani, prima della terminazione *-ammina*.



Se è presente un gruppo di maggiore priorità si usa, invece, il prefisso *ammino-*.

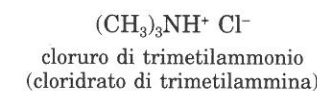


Varie arilammine hanno nomi individuali.

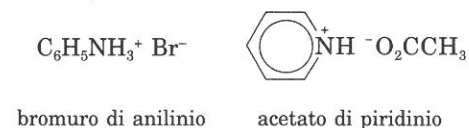


Come accennato precedentemente, la presenza di un atomo di N in una catena o in un anello si può indicare con il prefisso *aza-*.

**Sali delle ammine.** Un sale di ammina si indica come sale di alchil-, dialchil-, trialchil-ammonio; nei casi più semplici, come sale dell'ammina.

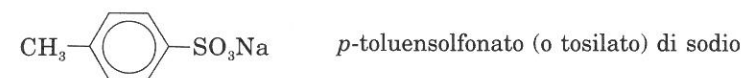
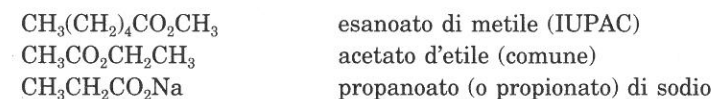


I sali di ammine cicliche terminano spesso in *-inio*.



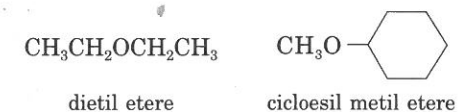
### Esteri e sali di acidi carbossilici

Nomi IUPAC e nomi comuni di esteri e sali sono composti di due parti. Una parte del nome deriva da quella dell'acido, cambiando la desinenza *-oico* o *ico* in *-ato*; l'altra parte nomina il gruppo legato all'ossigeno. Ecco alcuni esempi:

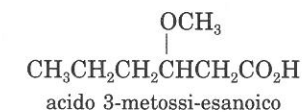


### Eteri

I nomi comuni degli eteri si formano dai gruppi alchilici o arilici seguiti dalla parola *etere*.



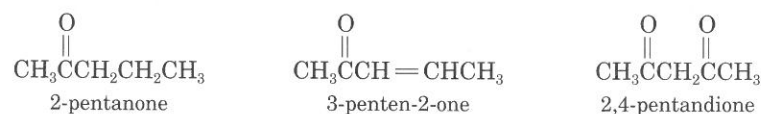
Il sistema IUPAC, che si usa nei casi più complessi, individua un gruppo RO— con il prefisso *alcossi-* appropriato a R.



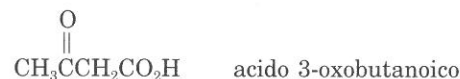
Abbiamo già accennato all'uso del prefisso *oxa-*.

## Chetoni

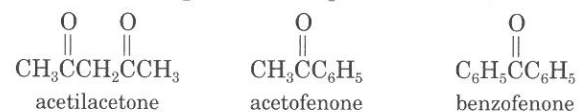
Il nome IUPAC di un chetone deriva da quello del corrispondente idrocarburo, cambiando la desinenza *-o*, *-e* in *-one*: un prefisso numerico si usa se necessario.



Se un gruppo carbonilico si trova in una struttura complessa, il sistema IUPAC permette di indicarlo con il prefisso *oxo-*; (qualche volta si trova *cheto*.) Si noti la differenza tra *oxo-* per il gruppo chetonico e *oxa* per l'ossigeno etero.



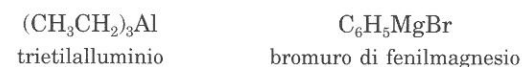
Il nome comune del chetone è formato dai nomi dei gruppi alchilici legati al C=O, seguiti dalla parola *chetone*; ad esempio, CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> è il metil etil chetone. Il gruppo CH<sub>3</sub>CO— è indicato a volte come *aceto-* o *acetile*, e C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO— come *benzo-* o *benzoile*; le desinenze *-fenone*, *-naftone*, *-acetone* si trovano in casi del tipo riportato con i seguenti esempi.



Un nome comune individuale è pure quello dell'acetone CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>.

## Composti organometallici e alcossidi metallici

I composti organometallici sono quelli in cui un metallo è legato al carbonio: il loro nome si forma facendo seguire al nome o ai nomi dei gruppi alchilici o arilici il nome del metallo.



I composti organici del silicio e del bromo si considerano spesso come derivati dei corrispondenti idruri: (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Si tetrametilsilano; (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>B trietilborano.

Il nome degli alcossidi è simile a quello dei sali; il nome dell'alcol e del fenolo si fa terminare in *-ossido* (o in *-ato*) e lo si collega a quello del metallo presente come catione.



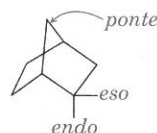
## Glossario dei simboli IUPAC usati come prefissi

- (+) destrorotatorio  
 (-) levorotatorio  
 (±) racemo  
 α- alfa: (1) sul carbonio adiacente; (2) configurazione del carbonio 1 negli zuccheri; (3) configurazione relativa in sistemi steroidei  
 aldo- aldeide  
 allo- in stretta correlazione  
 andro- collegato al maschio  
 anidro- denota eliminazione di acqua  
 anto- in relazione con i fiori  
 antra- in relazione con il carbone o con l'antracene  
 anti- su facce o lati opposti  
 β- beta: (1) sul carbonio successivo a quello adiacente; (2) di configurazione opposta a quella indicata con α  
 bi- due volte o doppio  
 bisnor indica la rimozione di due atomi di carbonio  
 cromo- attinente al colore  
 cis- dalla stessa parte rispetto a un legame o a un anello  
 ciclo- ciclico  
 Δ- doppio legame  
 D- a destra in una proiezione di Fischer (Sezione 22.3A)  
 d- destrorotatorio  
 de- denota rimozione (*deidro-*, di idrogeno; *deossi-*, di ossigeno)  
 destro- verso destra (destrorotatorio)  
 dl- racemo  
 (E)- da parte opposta rispetto a un doppio legame

(continua)

## Glossario dei simboli IUPAC usati come prefissi (continuazione)

**endo-** (1) in anello e non in catena laterale; (2) da parte opposta rispetto al ponte di un sistema ciclico:



(3) legato come ponte in un anello (ad esempio, 1,4-*endo*-metilen-antracene)

**epi-** (1) epimero; (2) collegamento a ponte in un ciclo (ad esempio, 9,10-*epi*-diosiantracene)

**eritro-** di configurazione correlabile a quella dell'eritrosio

**eso-** (1) sulla catena laterale di un ciclo; (2) dalla parte del ponte di un sistema ciclico (opposto di *endo*-)

**gem-** legati allo stesso atomo

**emi-** metà

**idro-** (1) indica la presenza di H; (2) ha relazione con l'acqua

**ipo-** denota uno stato di ossidazione basso (più basso, minimo)

**i-, iso-** (1) ramificazione (gruppo metilico) al C(2) di una catena; (2) isomero; (3) *i-* può indicare otticamente inattivo.

**L-** a sinistra in una proiezione di Fischer (Sezione 22.3A)

**l-** levorotatorio

**leuco-** incolore

**levo-** a sinistra (levorotatorio)

**m-, meta-** (1) in posizione 1,3 nel benzene; (2) composto che ha relazione con quello nominato (es. metaldeide).

**meso-** (1) avente un piano di simmetria, e quindi otticamente inattivo; (2) posizione mediana in strutture cicliche

**n-** normale: a catena continua

**neo-** presenta un C legato a quattro C

**nor-** (1) indica la rimozione di uno o più C o gruppi metilici; (2) isomero di una struttura di riferimento (norleucina)

**o-, orto-** in posizione 1,2 nel benzene

**oligo-** di poche unità

(continua)

## Glossario dei simboli IUPAC usati come prefissi (continuazione)

**p-, para-** (1) posizione 1,4 nel benzene; (2) entità polimerica (paraformaldeide)

**per-** saturo di (*peridro-* *perossi-*)

**peri-** (1) 1,8 nel naftalene; (2) fusione di un anello a due o più cicli adiacenti

**feno-** avente relazione con il benzene o il fenile

**poli-** di molte unità

**Ψ-, pseudo-** somigliante

**piro-** formato a caldo

**(R)-** configurazione destrorsa di un centro chirale

**(R)(S)-** racemo

**s-** secondario o simmetrico

**(S)-** configurazione sinistrorsa di un centro chirale

**seco-** proveniente da rottura di un ciclo

**sec-** secondario

**sim-** simmetrico

**syn (sin)** dalla stessa parte

**t-, ter-** terziario

**treo-** di configurazione correlabile a quella del treosio

**trans-** da parte opposta rispetto a un doppio legame o un ciclo

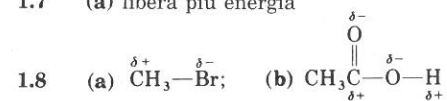
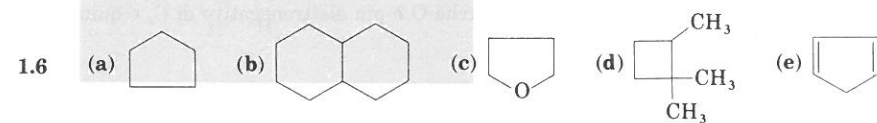
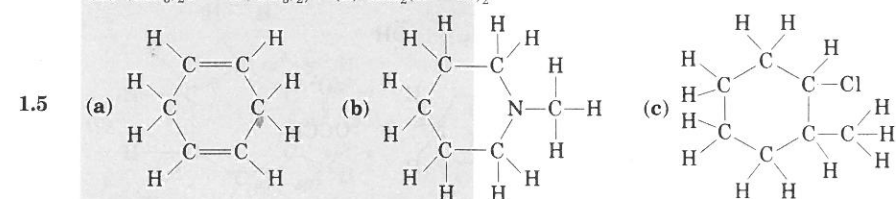
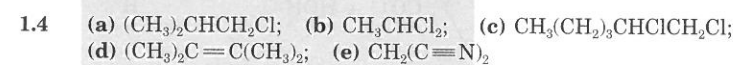
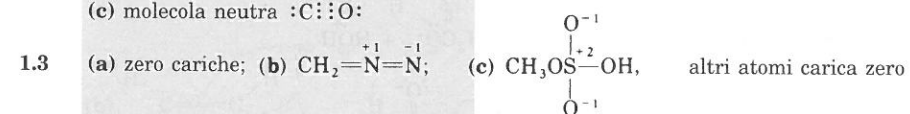
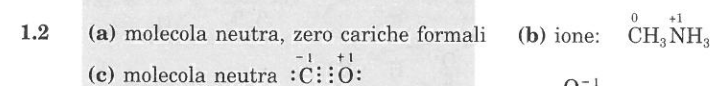
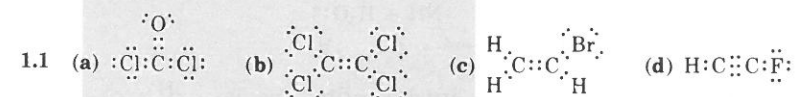
**v-, vic-** vicinale; su due C adiacenti

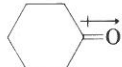
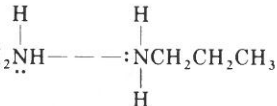
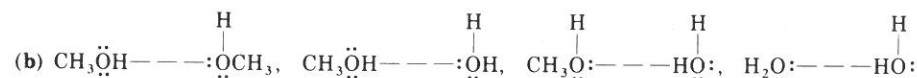
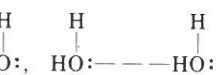
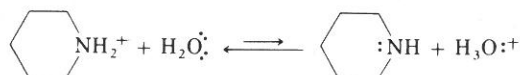

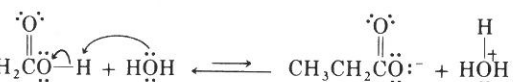

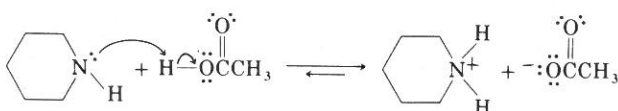
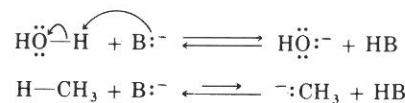
**(Z)-** dalla stessa parte rispetto ad un doppio legame

## ▼ Soluzione dei problemi

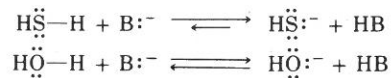
Sono riportate solo le soluzioni dei "Problemi per lo studio" posti all'interno dei vari capitoli. (Le soluzioni dei "Problemi" posti alla fine dei capitoli sono in un volume a parte)

### ▼ Capitolo 1



1.9 (a) CH<sub>3</sub>OH; (b) CH<sub>3</sub>O—H; (c) CH<sub>3</sub>Cl1.10 (a) CH<sub>3</sub>C≡N; (b) CH<sub>3</sub>C(=O)CH<sub>3</sub>; (c) nessuno; (d) 1.11 (a) (b) (c) nessuno; (d) 1.12 (a) base:  $\text{:NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{:NH}_3 + \text{:OH}^-$ (b) acido:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ (c) base:  $\text{:OCH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HOCH}_2\text{CH}_3 + \text{:OH}^-$ (d) acido: (e) base: 1.13 (a) (b) (c)  $(\text{CH}_3)_2\text{NH} + \text{H}^+ \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+ + \text{:OH}^-$ (d) 1.14 (a) HO—H è un acido più forte di H—CH<sub>3</sub>, perché O è più elettronegativo di C, e quindi più capace di portare una carica ionica negativa.(b) H—NH<sub>2</sub> è un acido più forte di H—CH<sub>3</sub> perché N è più elettronegativo di C.

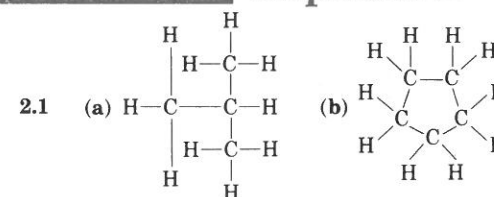
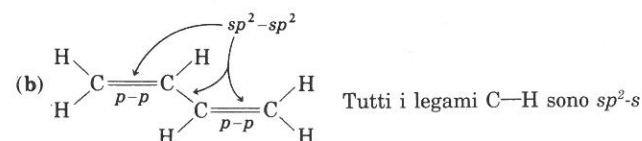
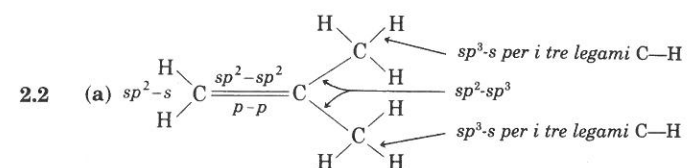
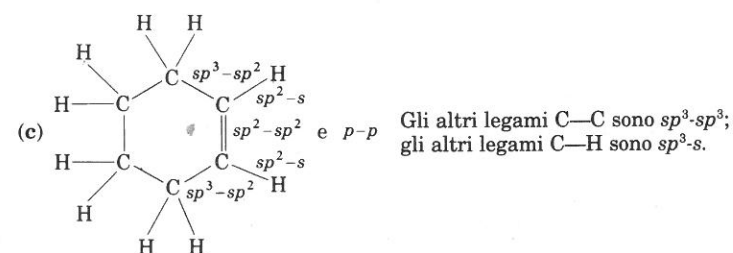
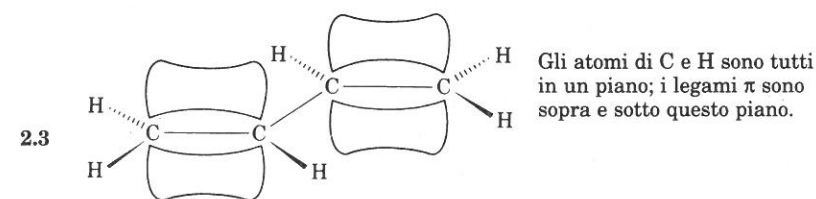
(c) HS—H è un acido più forte di HO—H perché S segue O nel sistema periodico: S contiene un guscio di elettroni in più di O, è più grande di O, e porta meglio una carica negativa.

1.15 (a) CH<sub>3</sub>C(=O)CH<sub>3</sub>, base di Lewis; H<sup>+</sup>, acido di Lewis  
(b) (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sup>+</sup>, acido di Lewis; Cl<sup>-</sup>, base di Lewis(c) CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>, acido di Lewis; <sup>-</sup>OCH<sub>3</sub>, base di Lewis1.16  $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$   
[A<sup>-</sup>] = [HA]  
pertanto, pH = pK<sub>a</sub> = 2.85

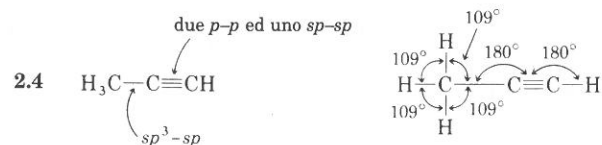
1.17 (a) &lt; (b) &lt; (c)

1.18 (c) &lt; (b) &lt; (a)

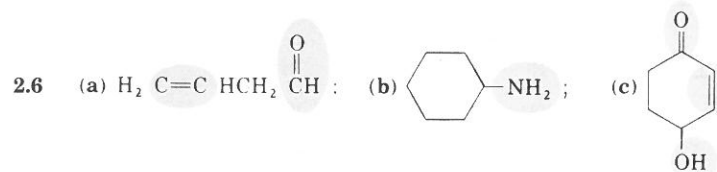
## Capitolo 2

Tutti i legami C—C sono sp<sup>3</sup>-sp<sup>3</sup>; e tutti i legami C—H sono sp<sup>3</sup>-s.Tutti i legami C—H sono sp<sup>2</sup>-s.Gli altri legami C—C sono sp<sup>3</sup>-sp<sup>3</sup>; gli altri legami C—H sono sp<sup>3</sup>-s.

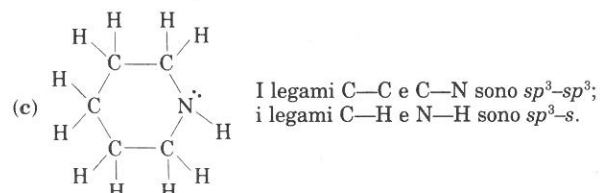
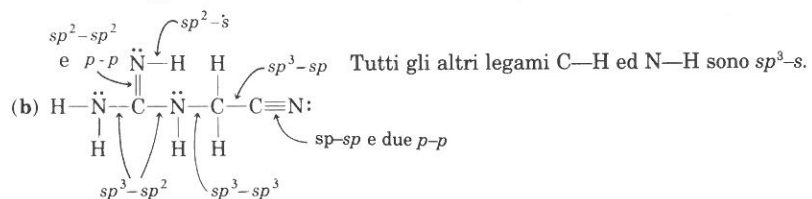
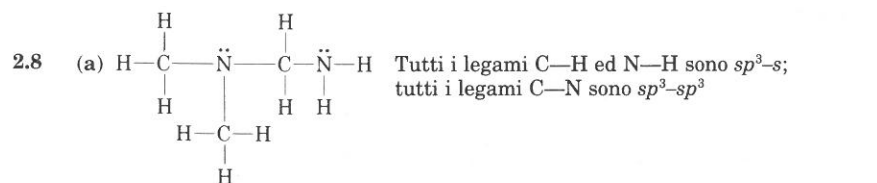
Gli atomi di C e H sono tutti in un piano; i legami π sono sopra e sotto questo piano.



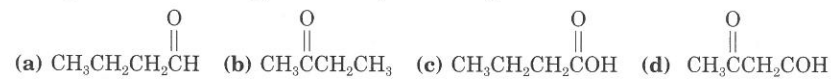
2.5 (a) (2),(1); (b) (2),(1); (c) (1),(2),(3)



2.7  $RCO_2H$

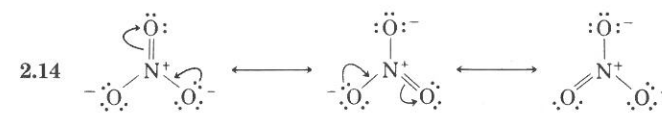
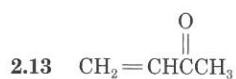
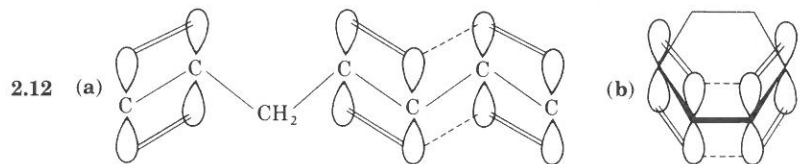


2.9 Le seguenti strutture rappresentano possibili risposte:



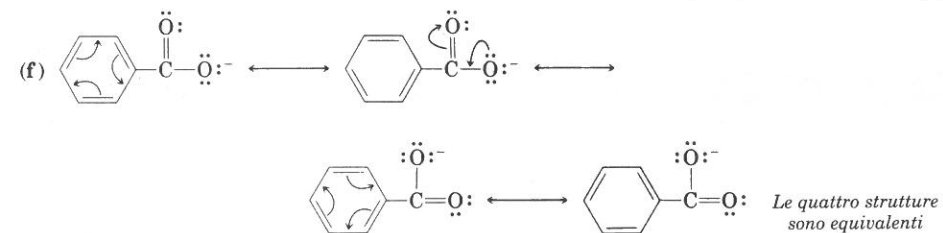
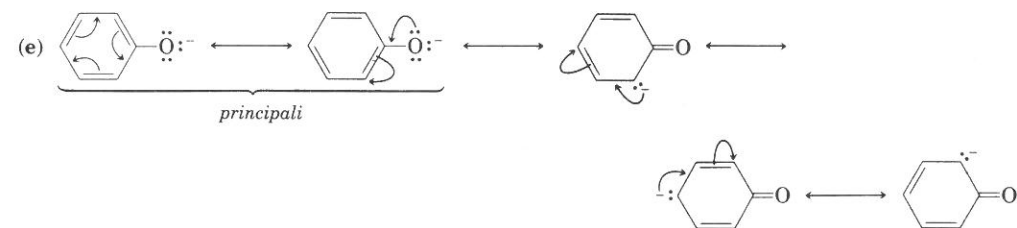
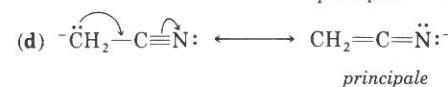
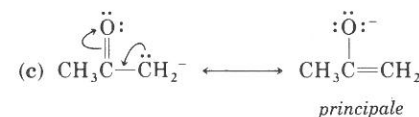
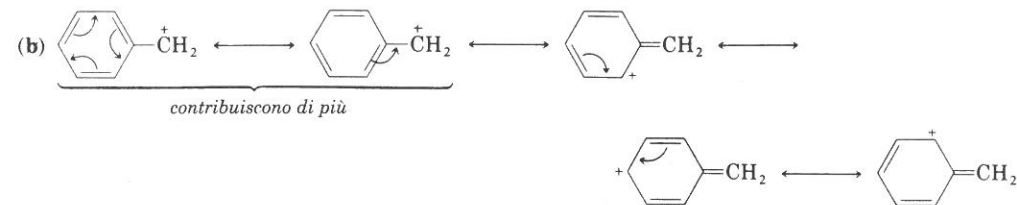
2.10 Cinque doppi legami coniugati, nessun doppio legame isolato.

2.11 (a)  $CH_3CH=CHCH=CHCH=CHCH_3$  (b)  $CH_2=CHCH_2CH=CHCH=CHCH_3$   
(c)  $CH_2=CHCH_2CH=CHCH_2CH=CH_2$

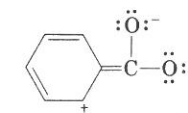


2.15 L'ultima struttura contribuisce di più perché ogni atomo ha un otetto.

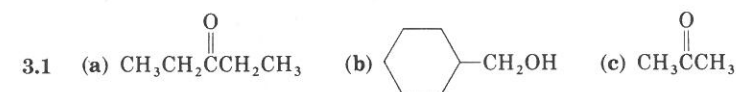
2.16 (a)  $CH_3CH=CH-CH^+CH_3 \longleftrightarrow CH_3\overset{+}{C}H-CH=CHCH_3$ ; equivalenti

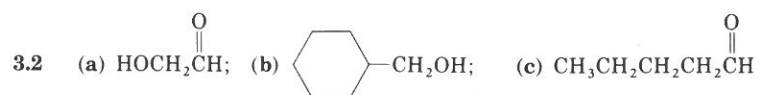


In (f) la carica negativa non è delocalizzata dall'anello benzenico. Minore contributo porterebbero dare strutture quali la seguente, in cui il gruppo carbossilato porta due cariche negative, e la stabilizzazione per risonanza tipica del benzene è perduta.

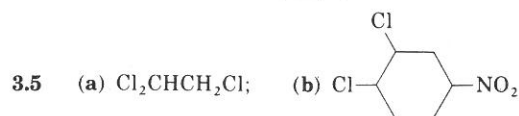
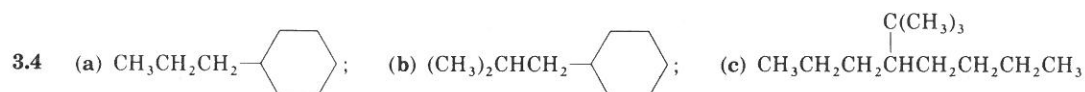


### Capitolo 3

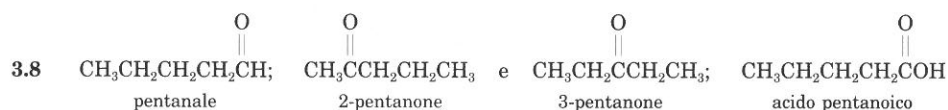
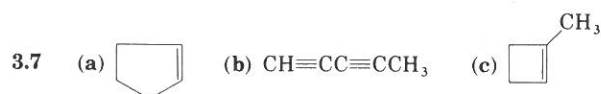




- 3.3 (a)  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  è un alcano aciclico  
 (b)  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  contiene un doppio legame o un ciclo  
 (c)  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$  contiene un triplo legame, un doppio legame e un ciclo, due doppi legami o due cicli.



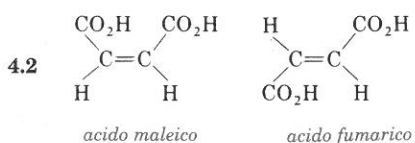
- 3.6 (a) propene; (b) cicloesene; (c) 1,3-cicloesadiene;  
 (d) 1-cloro-1-propene.



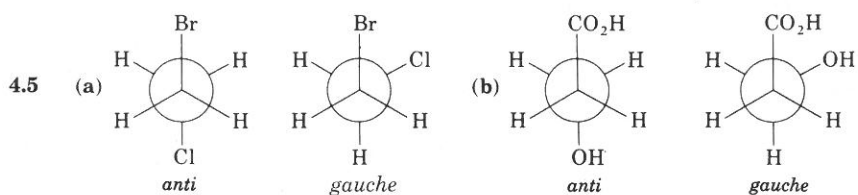
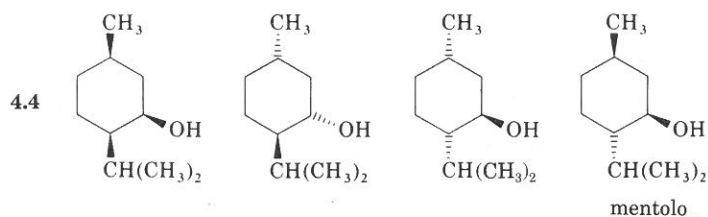
- 3.9 (a) 7-nitro-3-eptene; (b) 3-bromo-1-fenil-1-propanolo

## Capitolo 4

- 4.1 (a) (E)-2-Cloro-1-fluoro-1-butene; (b) (Z)-2,3-dicloro-2-butene

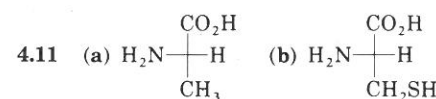
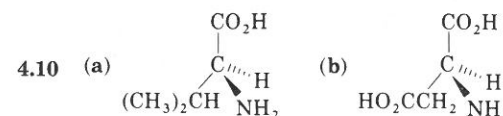
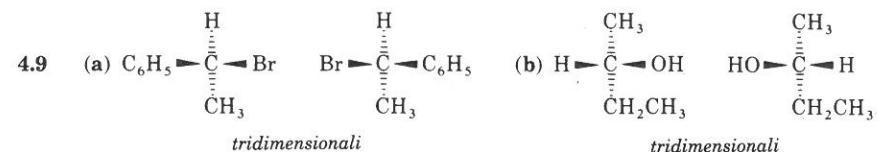
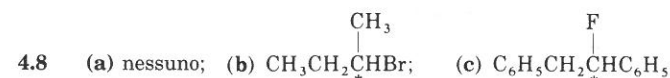


- 4.3 (a) (E): (b) (Z): (c) (E): (d) (Z):

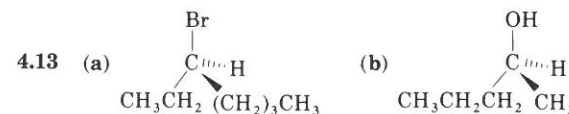


- 4.6 Solo (c) che contiene un ciclo a tre atomi; (a) e (b) contengono solo cicli a sei atomi.

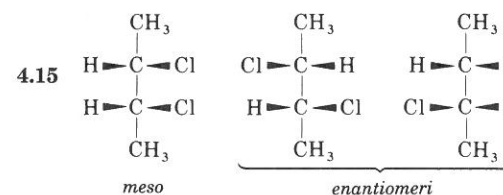
- 4.7 (a) trans e,e; (b) cis a,e; (c) trans e,e; (d) trans e,e



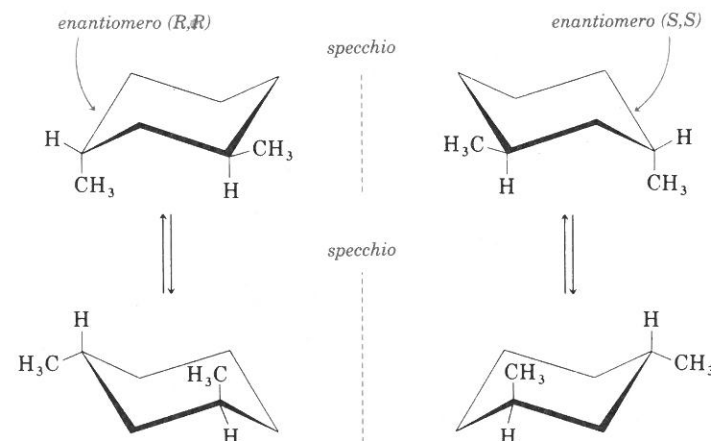
- 4.12 (a) (R); (b) (S); (c) (R); (d) (S)

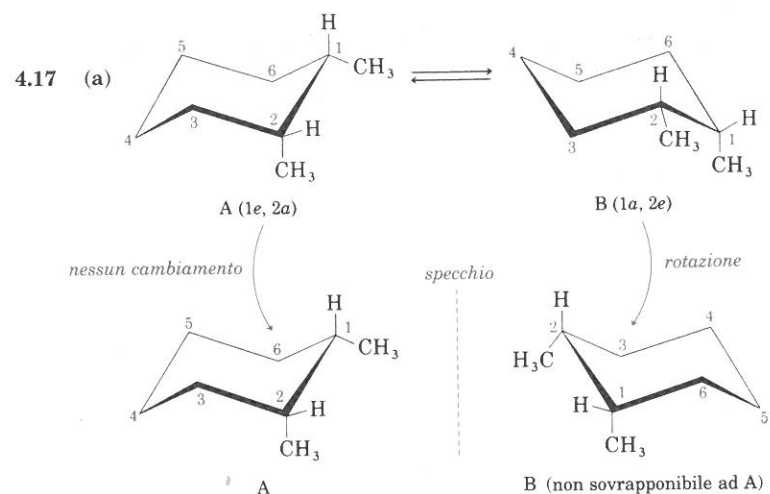


- 4.14 (a) quattro; (b) due; (c) otto

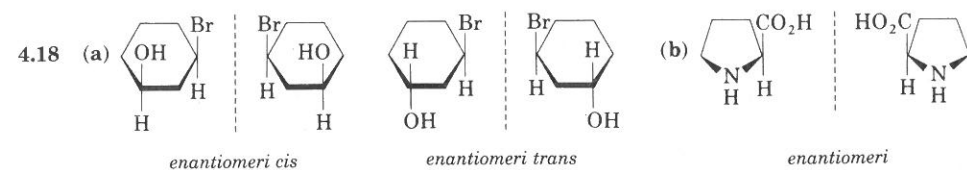
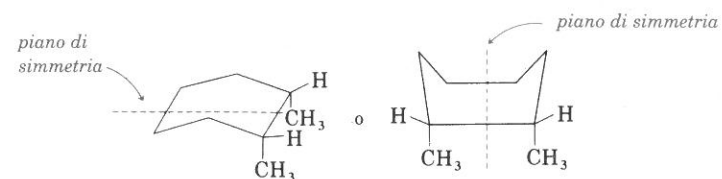


- 4.16 Costruite i modelli degli enantiomeri (R,R) ed (S,S) per verificare la relazione di specularità di conformeri e la non-sovrapponibilità degli enantiomeri.

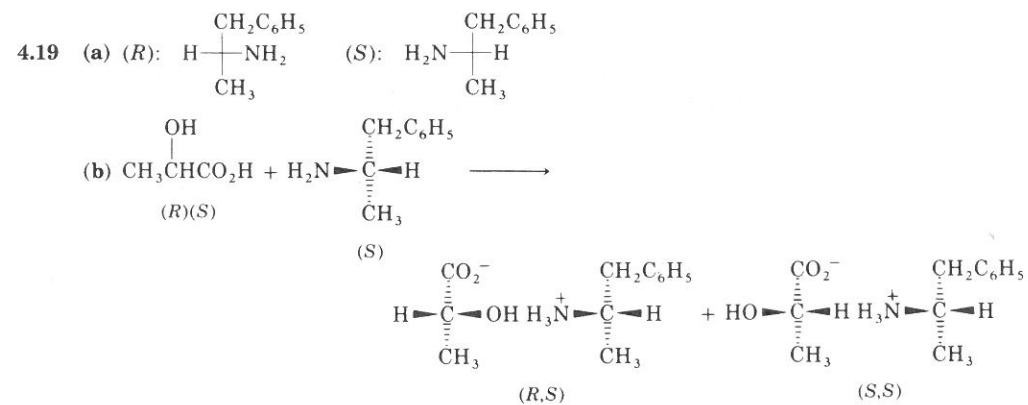




(b) una conformazione a barca (meso)

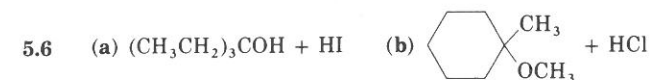
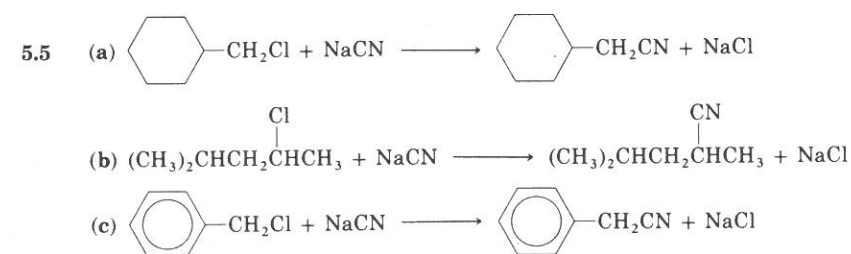
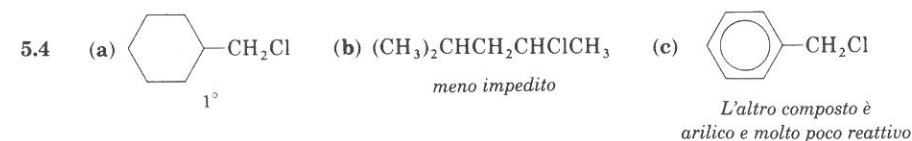
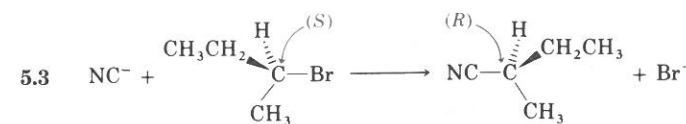


Nessuna struttura ha una forma meso.



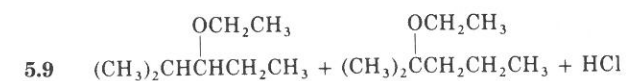
## Capitolo 5

- 5.1 (a) 2-iodo-2-metilpropano, ioduro di *t*-butile; (b) 2-cloropropano, cloruro di isopropile  
 (c) 1-iodo-2-metilpropano, ioduro d'isobutile
- 5.2 (a)  $\text{Br}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  (b)  $\text{CH}_3\text{CHClCH}=\text{CH}_2$  (c)  $\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

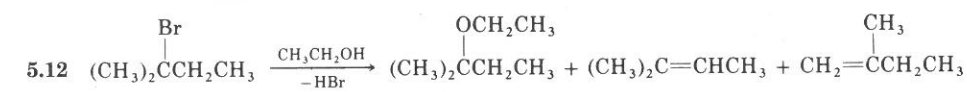
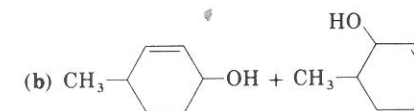
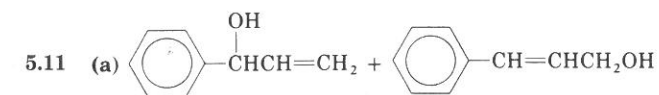


5.7 (b), (a), (c)

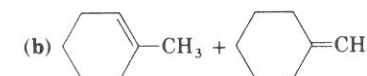
5.8 (a) non si osservano prodotti di trasposizione



5.10 (a) allilico; (b) vinilico; (c) arilico; (d) benzilico

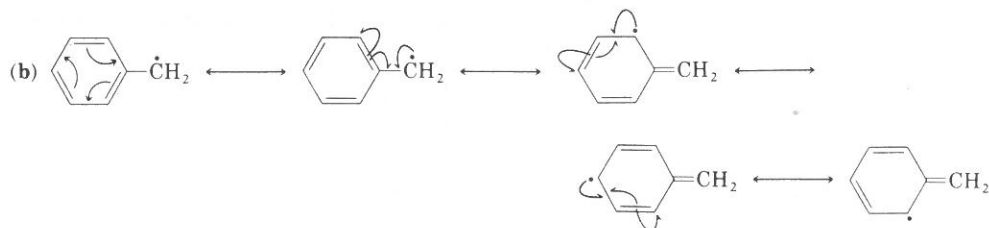
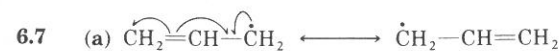


5.13 (a)  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$   
 cis e trans      cis e trans





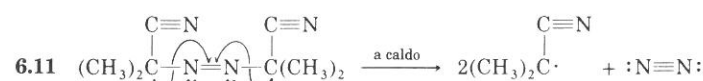
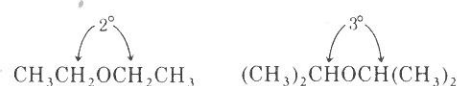




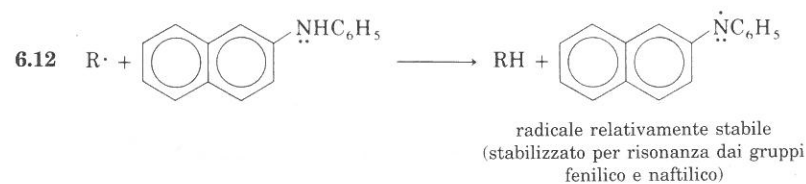
6.8 (b), (c), (a), (d)

6.9 (a)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHBrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ; (b)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Br}$  (coniugato)

6.10 La reazione è più rapida perché un idrogeno 3° viene strappato più facilmente di un idrogeno 2°.



Si formano un radicale 3° di tipo allilico, relativamente stabile, e azoto elementare, che si libera facilmente per la sua grande stabilità.

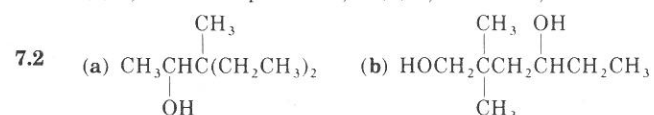


6.13  $\text{-(CF}_2\text{CF}_2\text{)}_x$

6.14  $\text{CH}_2=\text{CHCN}$

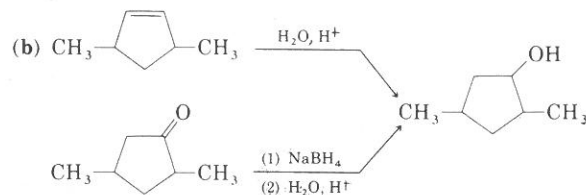
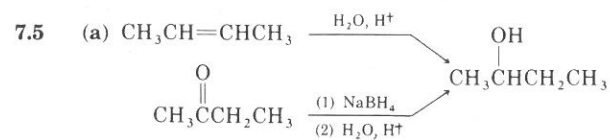
## Capitolo 7

7.1 (a) 2,4-dimetil-3-pentanol; (b) 2,3-dimetil-2,3-butandiol

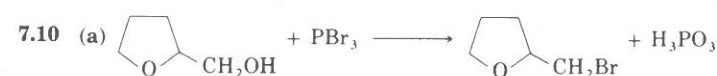
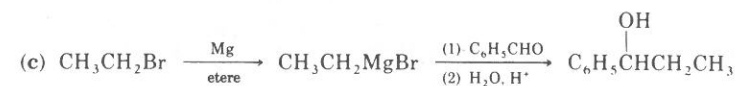
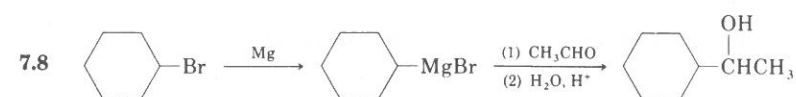
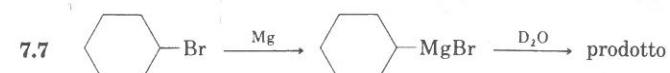


7.3 (a) 3-ciclopentenolo; (b) 4-bromo-cicloesanol; (c) 2-bromo-etanol

7.4 (a) 2°, benzilico; (b) 3°, non allilico; (c) 2°, allilico.



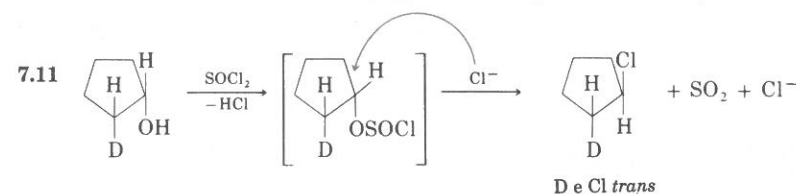
7.6 (a), (b) ed (f) contengono idrogeni acidi che distruggono il reagente di Grignard man mano che si forma.



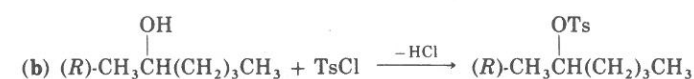
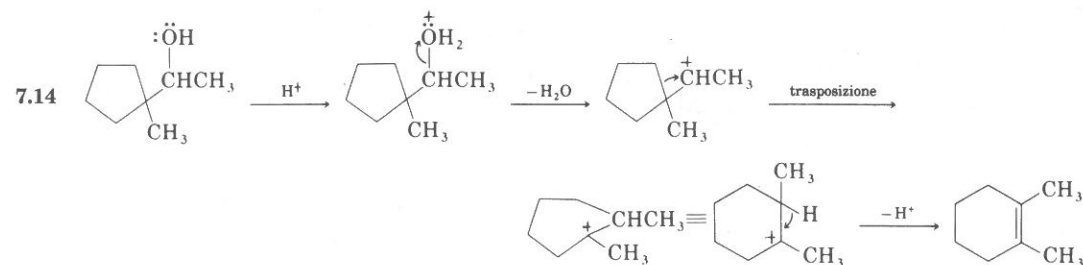
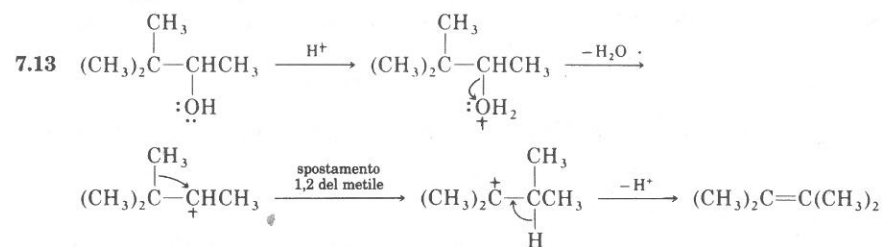
(Se si usasse HBr, potrebbe verificarsi parziale apertura del ciclo; vedi Sezione 8.4.)

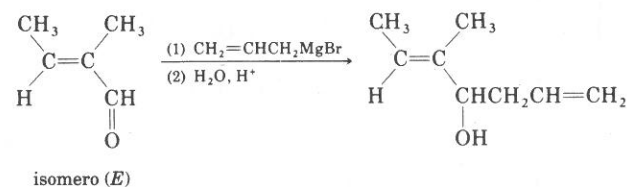
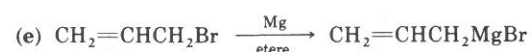
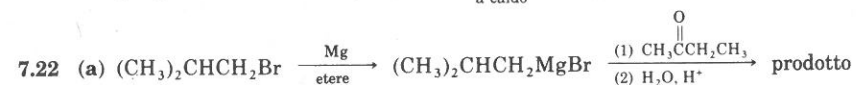
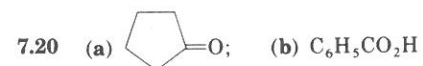
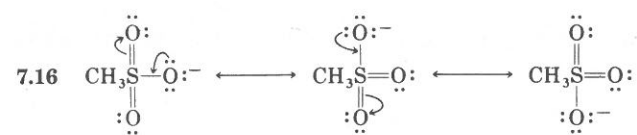


(Si potrebbe anche usare  $\text{PCl}_3$  oppure HCl in presenza di  $\text{ZnCl}_2$ .)

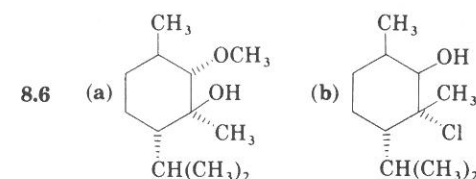
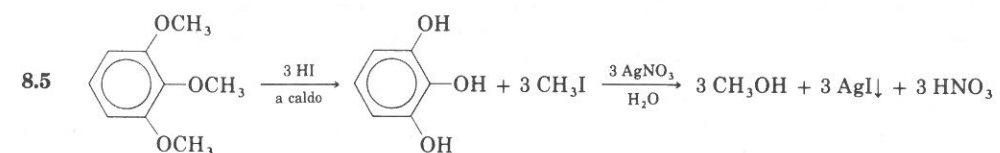
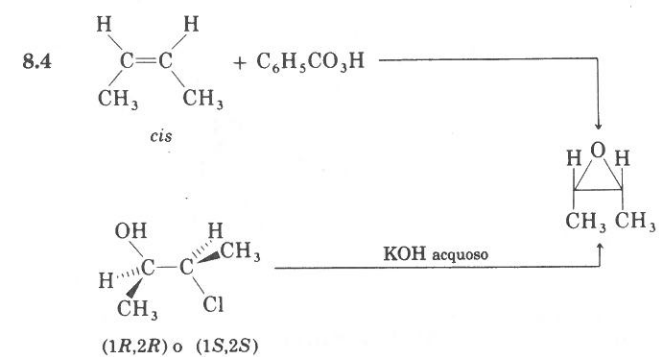
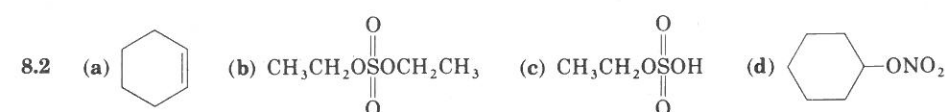
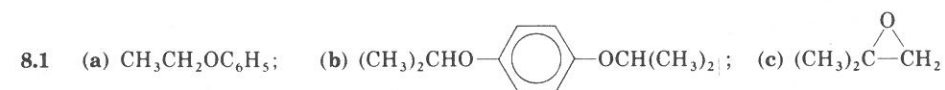


7.12 trans, perché è più stabile.

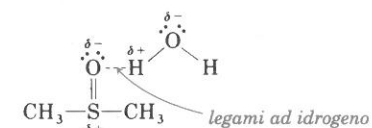




## Capitolo 8



8.7 Il dimetilsolfossido contiene solo due gruppi idrofobi metilici, ed il gruppo S=O molto polare, che può legarsi all'acqua con legami ad idrogeno



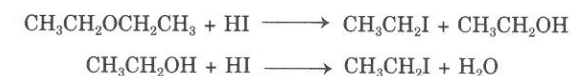
## Capitolo 9

9.1 (a) 1600 cm<sup>-1</sup>; (b) 200 nm; (c) 60,004 Hz

9.2 (a) 1667 cm<sup>-1</sup>; (b) 12.5 μm; (c) 1.5 μm

9.3 I (d); II (b)

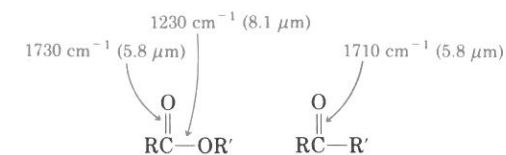
9.4 Il composto ha la struttura CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>.



Interpretazione dei segnali dello spettro infrarosso:

2850-2975 cm<sup>-1</sup> (3.4-3.5 μm): sp<sup>3</sup> C-H stiramento  
 1380 cm<sup>-1</sup> (7.25 μm): sp<sup>3</sup> C-C stiramento  
 1110 cm<sup>-1</sup> (9.0 μm): C-O stiramento

9.5 Il composto I è un estere; il composto II è un chetone. In entrambi gli spettri è evidente l'assorbimento di C=O; lo spettro del composto I presenta anche un forte assorbimento nella regione di 1230 cm<sup>-1</sup> (8,1 μm), per lo stiramento C-O.



9.6 Calcoliamo il rapporto dei protoni:

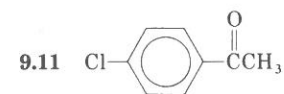
$$\frac{62.5 \text{ mm}}{20.8 \text{ mm}} = 3.00 \quad \frac{20.8 \text{ mm}}{20.8 \text{ mm}} = 1.00$$

Il rapporto dei protoni è 3:1: (a) presenterebbe solo un singoletto, quindi non è compatibile; (b) ha un rapporto dei protoni 6:2, cioè 3:1, quindi è compatibile; (c) ha un rapporto dei protoni 6:4, cioè 3:2, non è compatibile con lo spettro.

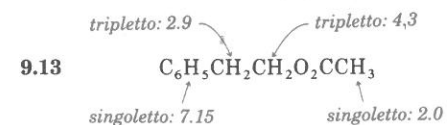
9.7 (a) sei protoni vicinali: 7 picchi (b) nove protoni vicinali: 10 picchi  
(c) un protone vicinale: 2 picchi (d) un protone vicinale: 2 picchi.

9.8 (a), (c), (d), (e) 9.9 (a) uno a temperatura ambiente; (b) uno

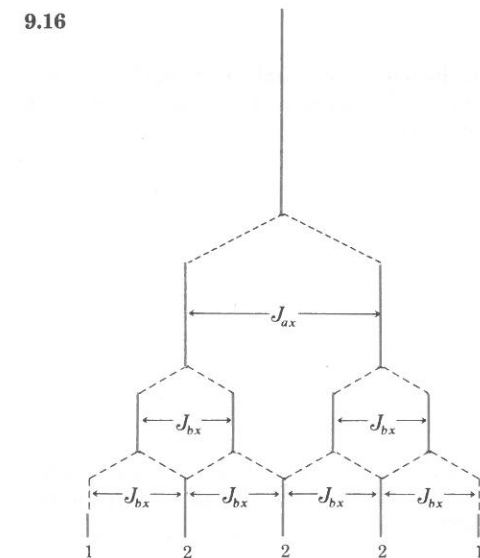
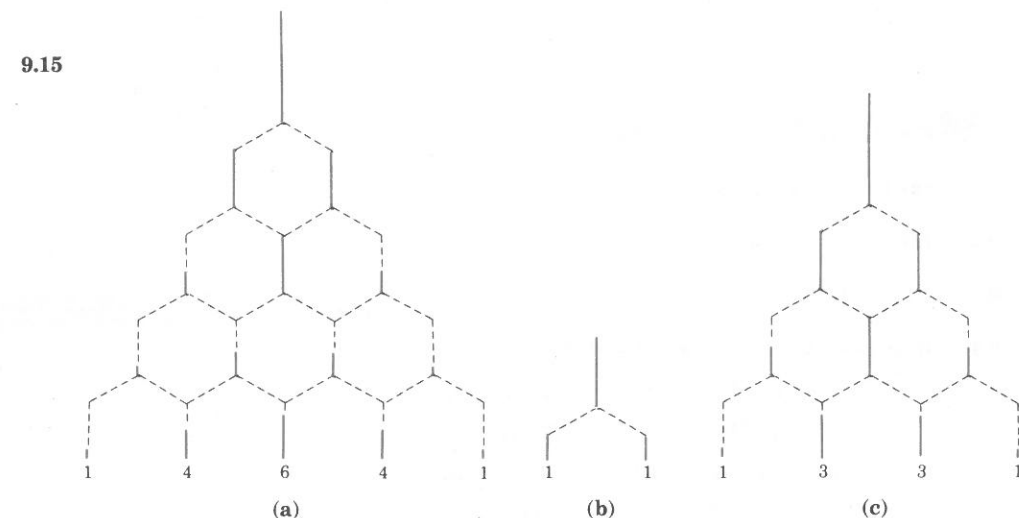
9.10 (a) due per ciascuno  
(b) due per il gruppo corrispondente a CH<sub>2</sub> e tre per il gruppo corrispondente a CH  
(c) due per il gruppo del CH<sub>3</sub> e quattro per il gruppo del CH.



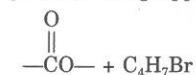
9.12 Due atomi di cloro hanno maggiore effetto elettron-attrattore di un solo atomo di cloro.



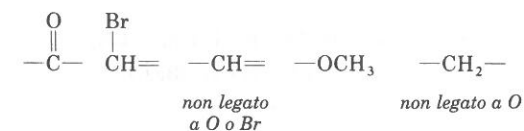
9.14 I (e); II (d); III (a)



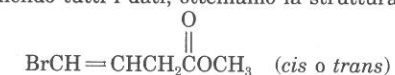
9.17 La presenza del gruppo estereo permette di distinguere la struttura parziale.



I gruppi alchilici saturi, aciclici, hanno formula generale C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> o, se è presente Br, C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>Br. Il gruppo C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>Br deve quindi contenere un doppio legame, o far parte di un ciclo. Dallo spettro di <sup>13</sup>C rnm, deduciamo la presenza dei seguenti gruppi, nell'ordine di comparsa:



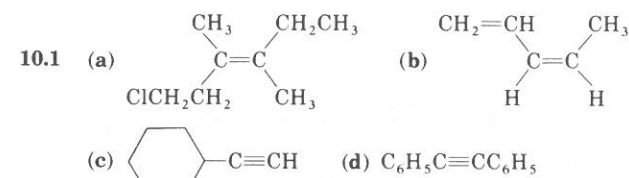
Riunendo tutti i dati, otteniamo la struttura:



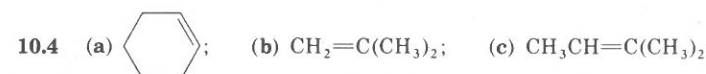
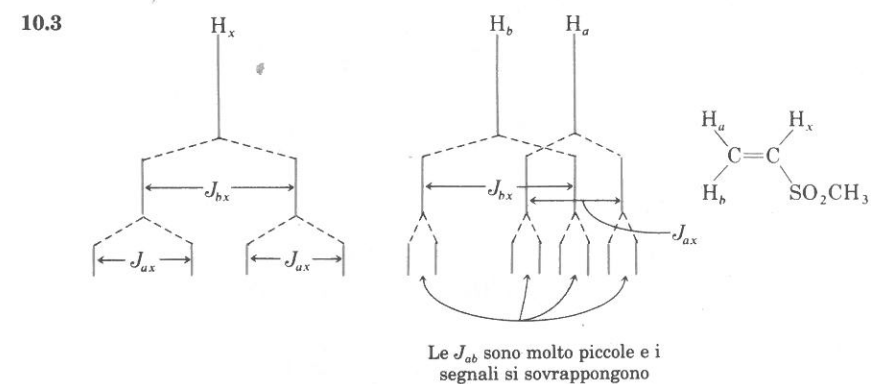
9.18 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH 9.19 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>OH



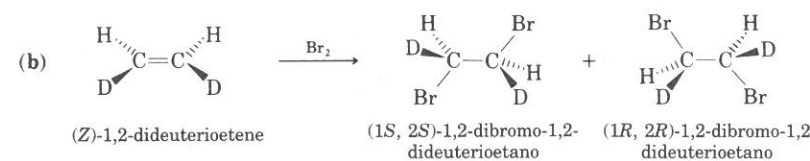
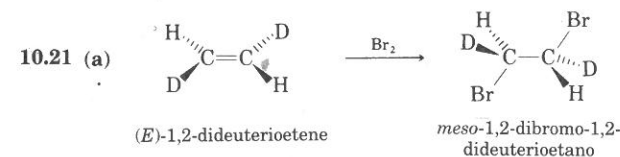
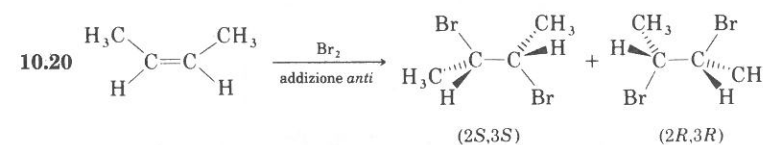
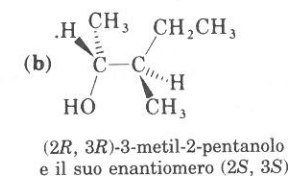
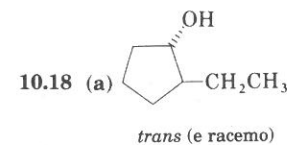
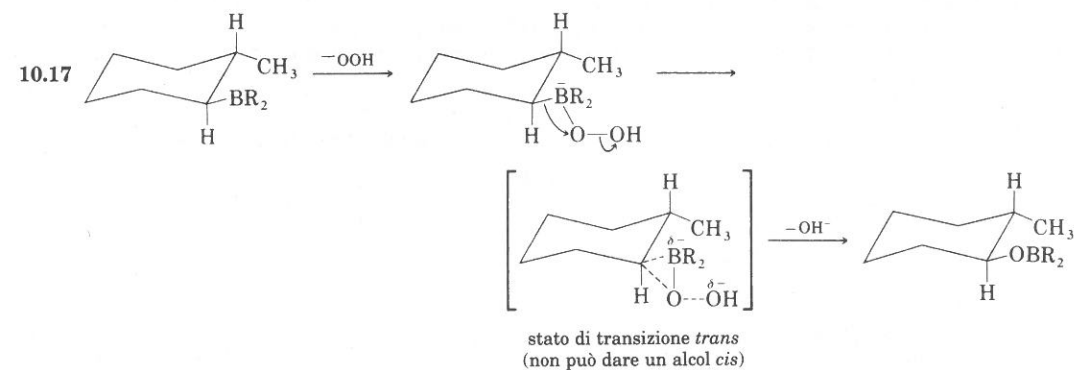
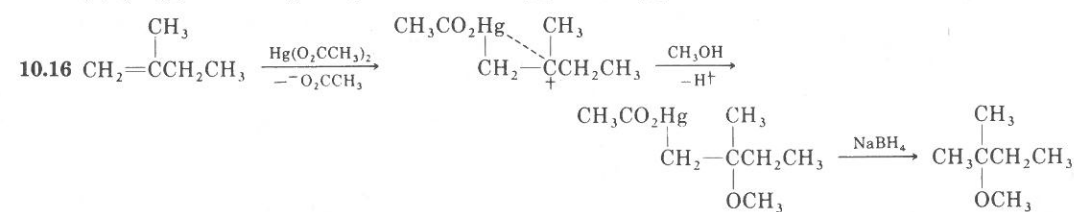
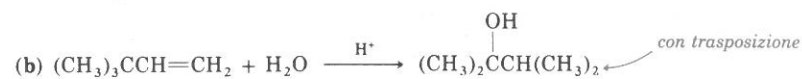
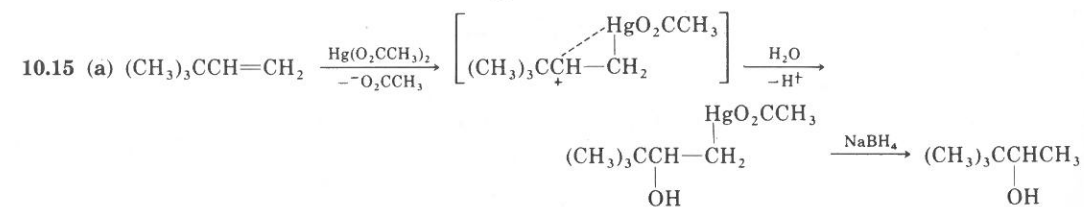
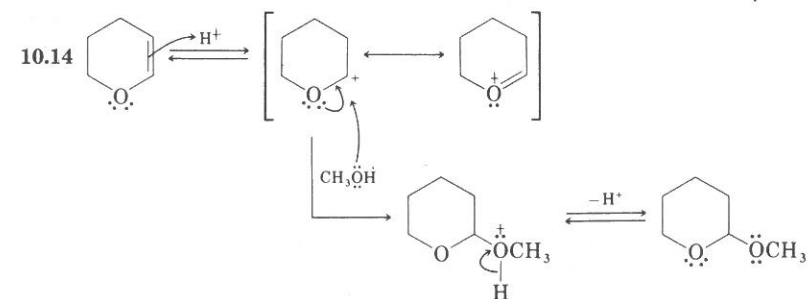
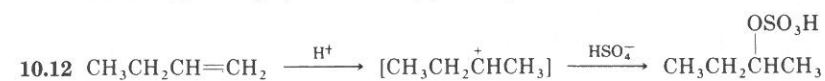
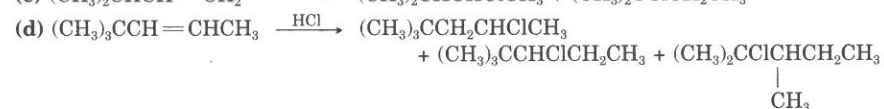
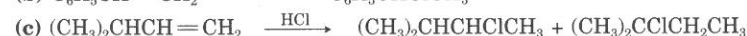
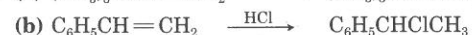
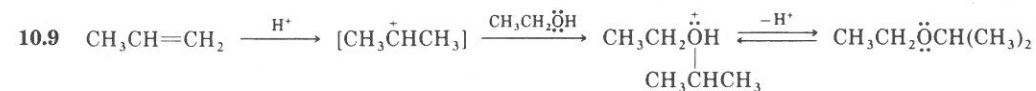
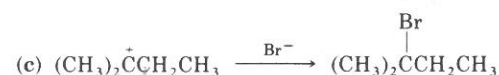
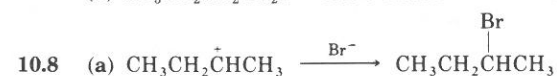
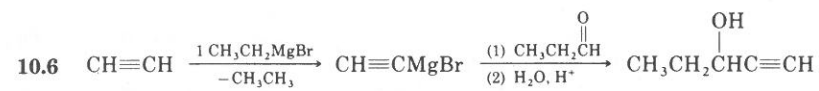
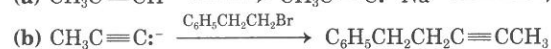
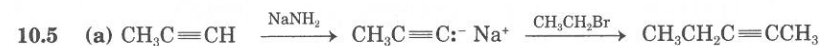
## Capitolo 10



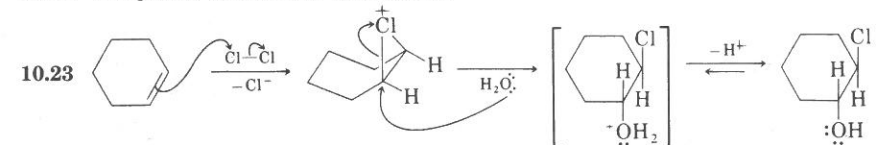
10.2 (a) 2-metil-1,4-pentadiene; (b) 2-propinolo o 2-propin-1-olo



1074 Soluzione dei problemi

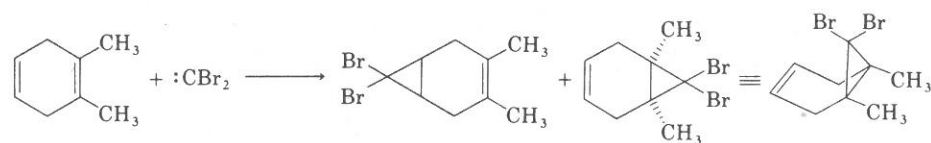


10.22 No, perché l'intermedio contiene Br.





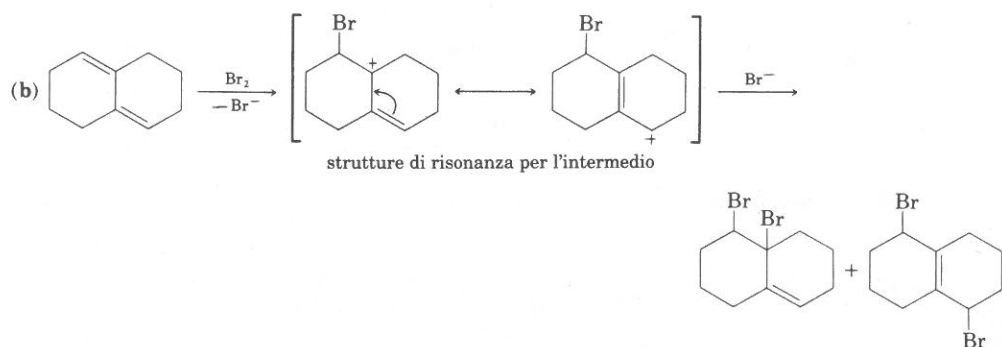
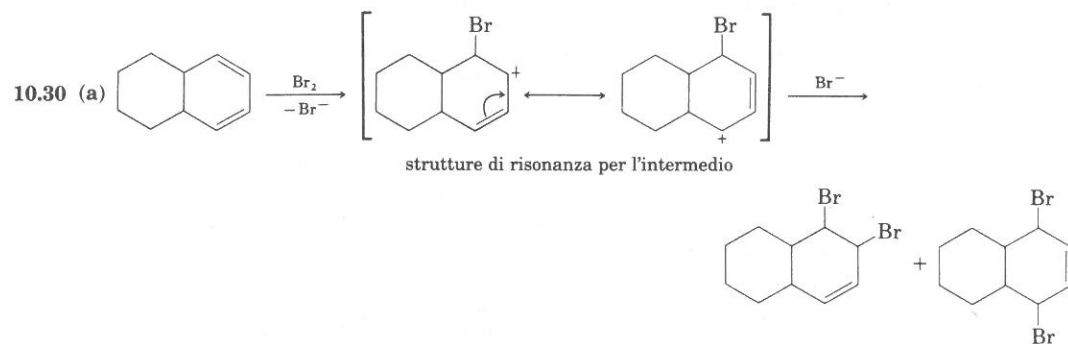
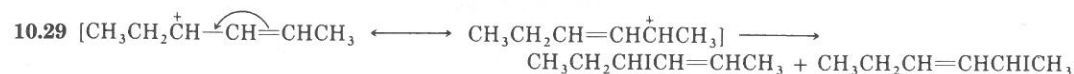
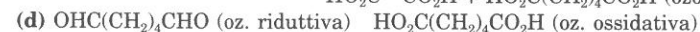
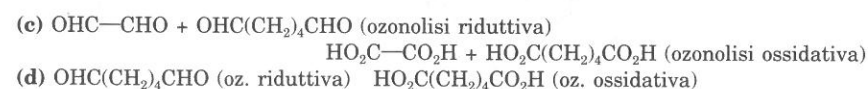
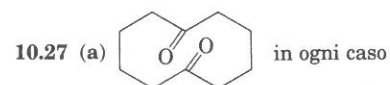
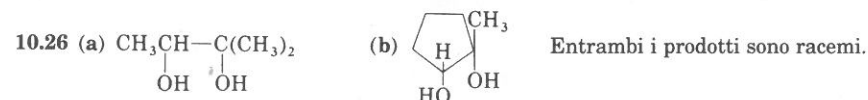
dibromocarbene



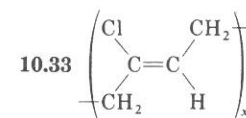
probabile prodotto secondario

(63%)

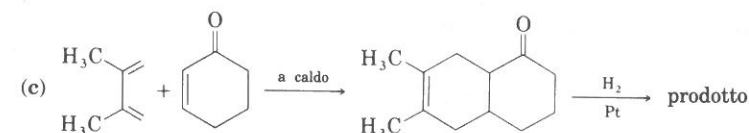
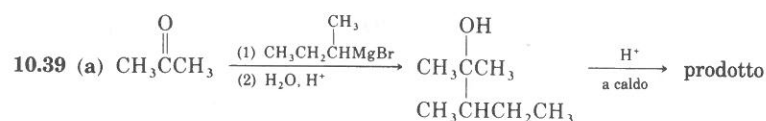
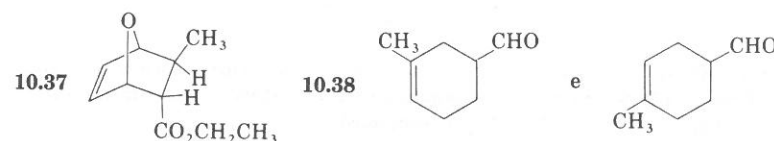
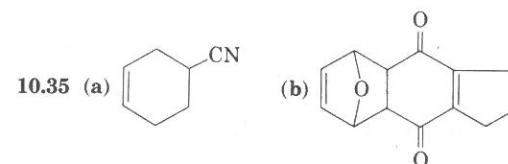
10.25 (a) Vi è maggiore differenza di energia tra *cis* e *trans*-( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>CCH=CHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> per maggiore impedimento sterico nell'isomero *cis*. (b) Vi è maggiore differenza di energia tra *cis* e *trans*-ClCH=CHCl perché l'isomero *cis* presenta maggiore repulsione dipolo-dipolo tra i due atomi di cloro.



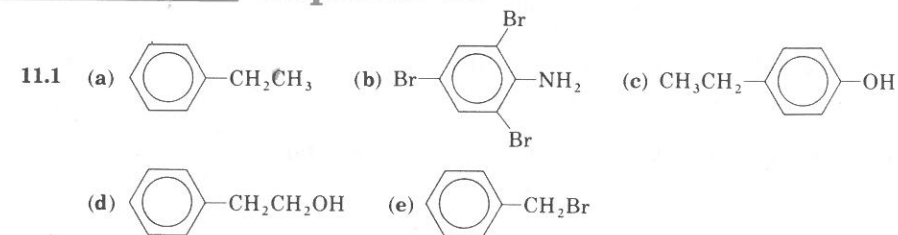
10.31 l'isomero *trans*, perché è più stabile.



10.34 (a) *s-trans*; (b) *s-cis*; (c) *s-trans*. Solo (a) è interconvertibile



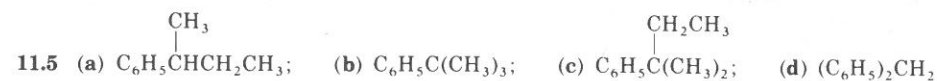
## Capitolo 11

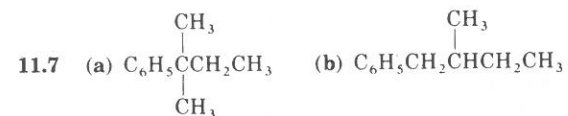
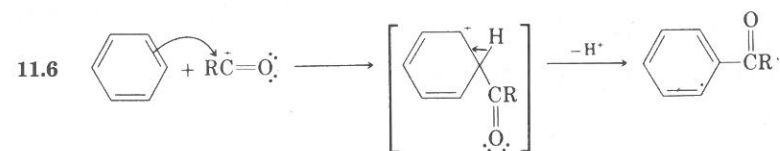


11.2 A, *p*-iodoanisolo; B, *p*-cloroanilina

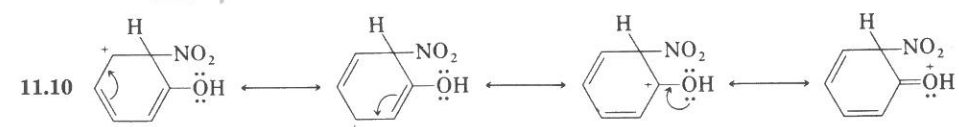
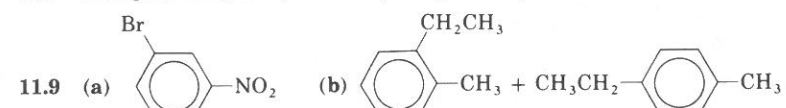
11.3 non aromatico

11.4 (a) Il cicloeptatriene non è aromatico perché uno degli atomi di carbonio dell'anello è ibridato  $sp^3$ . (b) L'anione ha tutti gli atomi di carbonio ibridati  $sp^2$ , ma ha otto ( $4n$ ) elettroni  $\pi$ , e quindi non è aromatico. (c) Il catione ha gli atomi di carbonio ibridati  $sp^2$ , e sei ( $4n + 2$ ) elettroni: il catione cicloeptatrienile è aromatico.

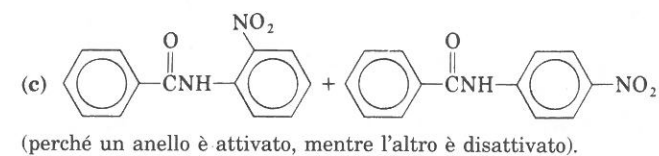
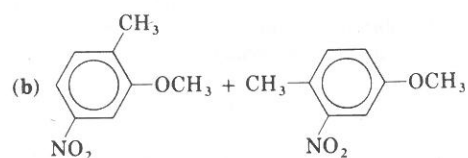
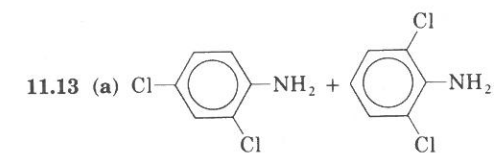
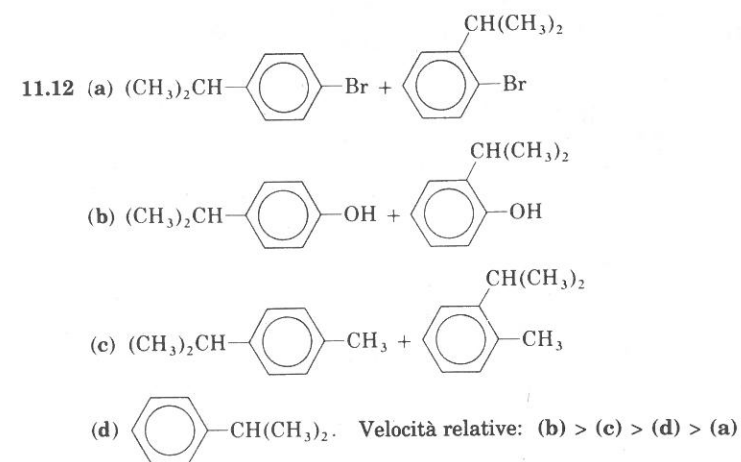




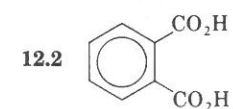
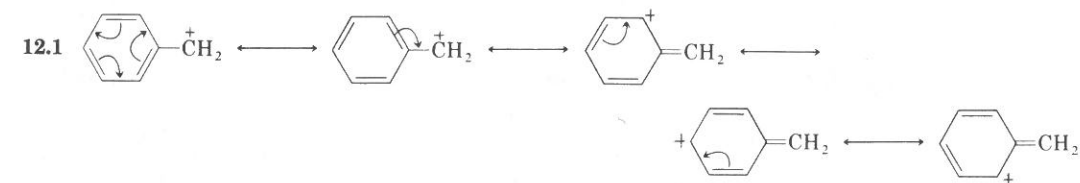
11.8 Due parti di *o*, due parti di *m*, una parte di *p*.



11.11 Gli elettroni non condivisi dell'azoto sono delocalizzati dal gruppo carbonilico e sono poco disponibili verso l'anello. L'azoto ammidico ha parziale carica positiva ed esercita un effetto elettrone-attrattore maggiore di quello di un azoto amminico.

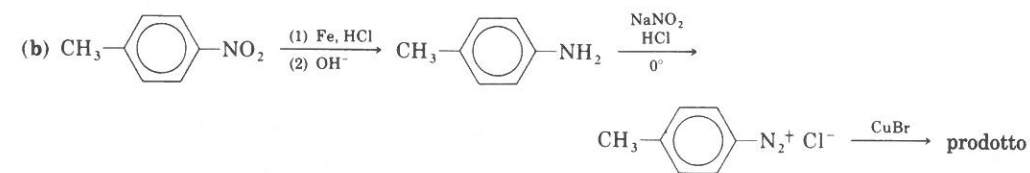
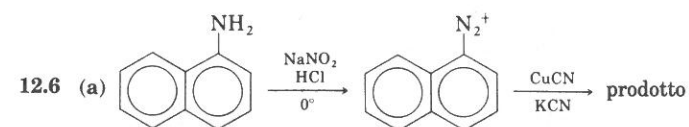
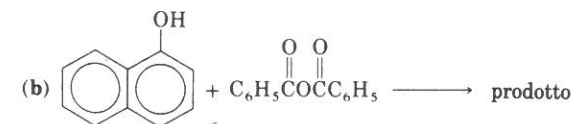
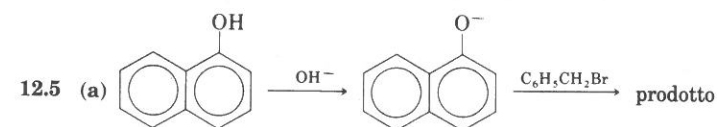
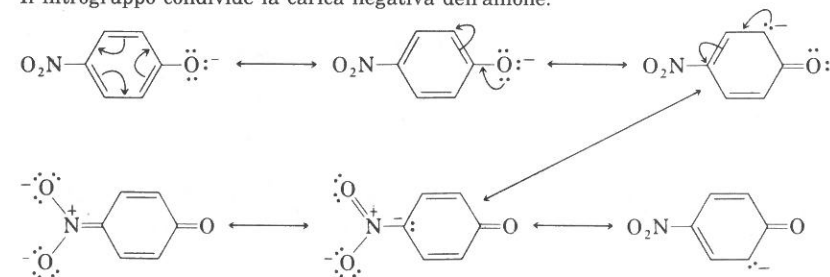


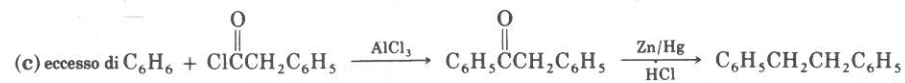
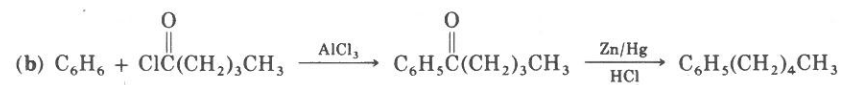
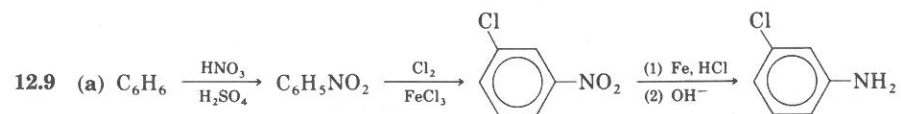
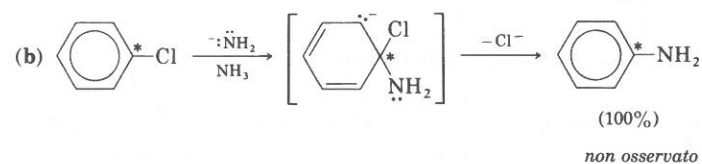
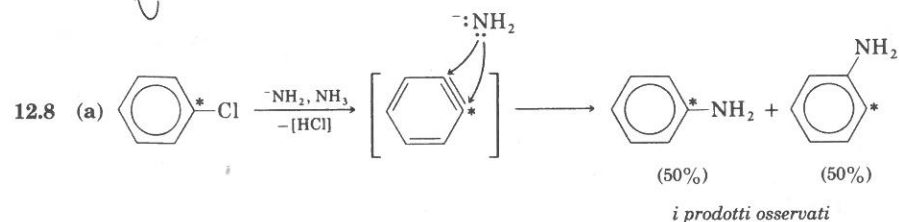
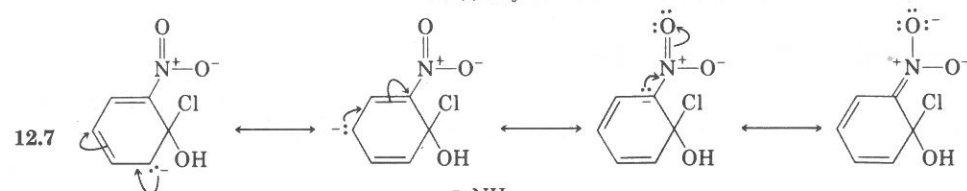
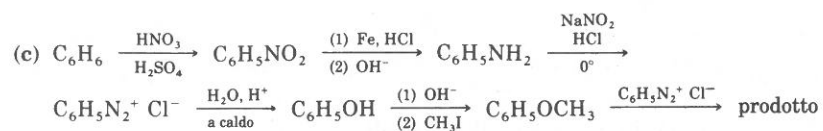
## Capitolo 12



12.3 (a) e (b),  $C_6H_5O^- + Na^+$

12.4 Il nitrogruppo condivide la carica negativa dell'anione.

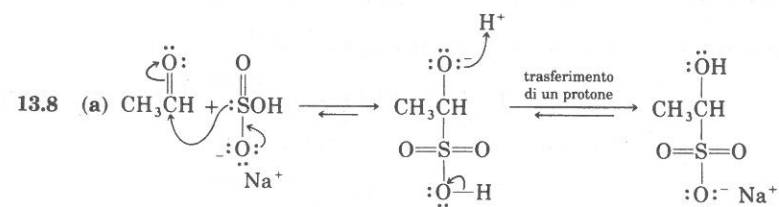
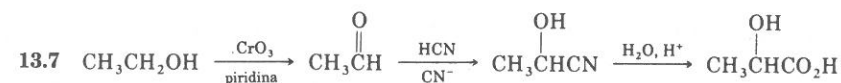
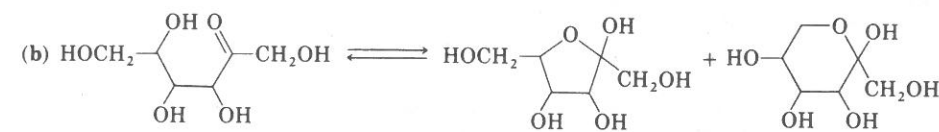
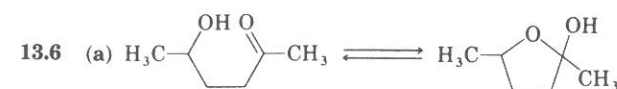
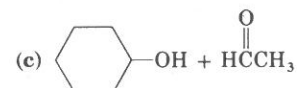
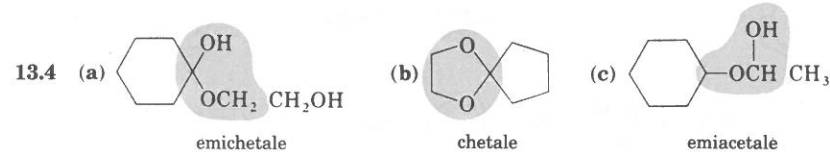




## Capitolo 13

13.1 (b) 13.2  $C_6H_5CHO$

13.3 (a), a causa dell'effetto elettron-attrattore degli atomi di Cl



(b) (1) Si estrae la soluzione eterea con soluzione acquosa alcalina, per rimuovere l'acido come  $RCO_2^- Na^+$ .

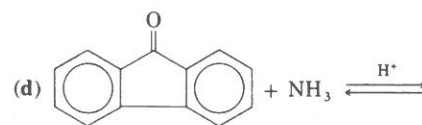
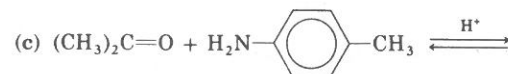
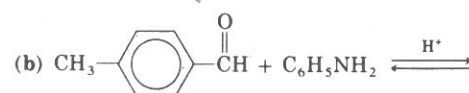
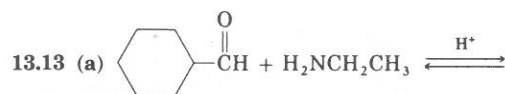
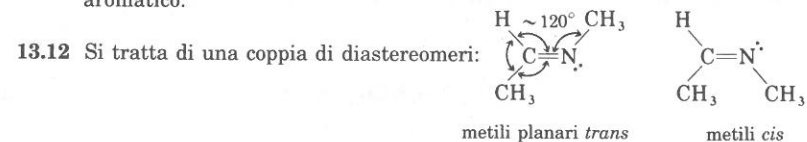
(2) Si estrae la soluzione eterea con soluzione acquosa di  $NaHSO_3$  per rimuovere l'aldeide come  $RCHSO_3^- Na^+$ .

(3) Si libera l'acido per acidificazione della prima soluzione acquosa. Si libera l'aldeide trattando con acido o base la seconda soluzione acquosa. Il chetone è rimasto nella soluzione eterea.

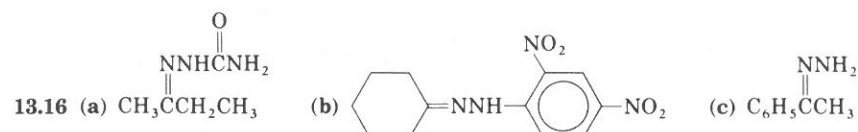
13.9 (a)  $C_6H_5MgBr$ ; (b)  $CH_3CH_2CH_2MgBr$

13.10 (a) e (b) contengono atomi di idrogeno acidi di fronte a  $RMgX$

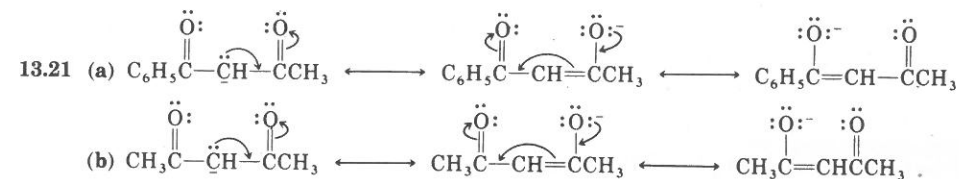
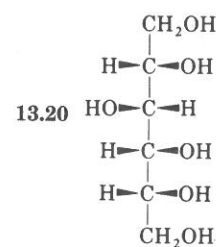
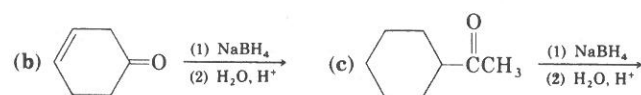
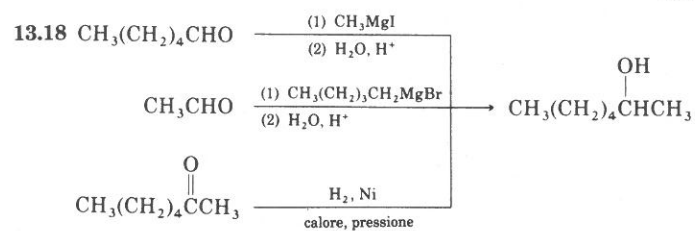
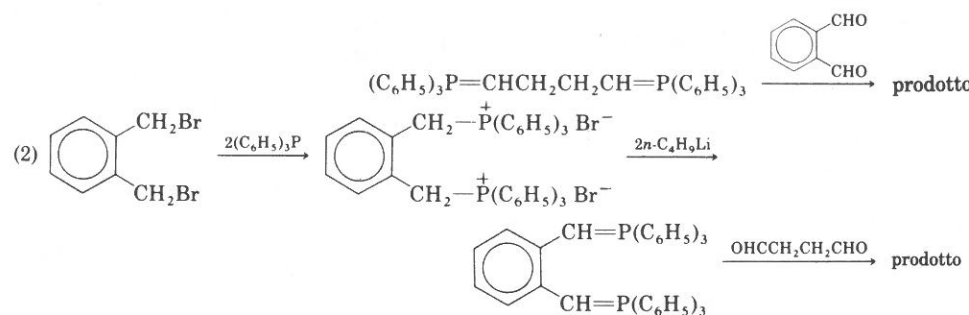
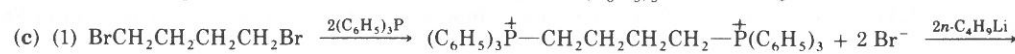
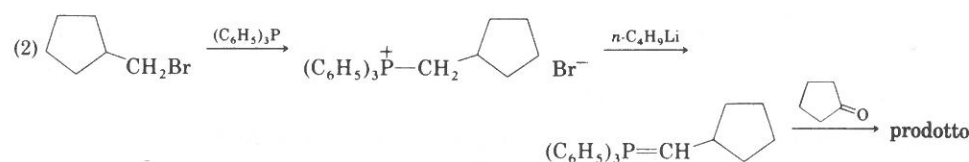
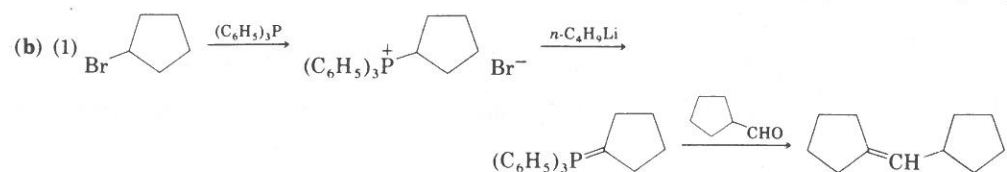
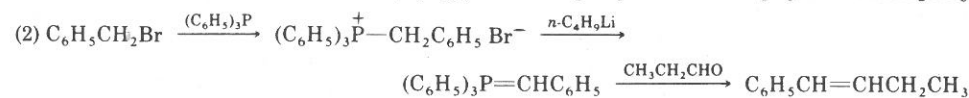
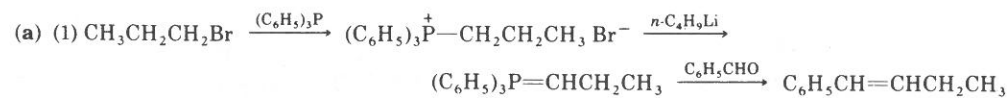
13.11 Nell'immina che si forma da un'arilammina, il legame  $C=N$  è coniugato con l'anello aromatico.



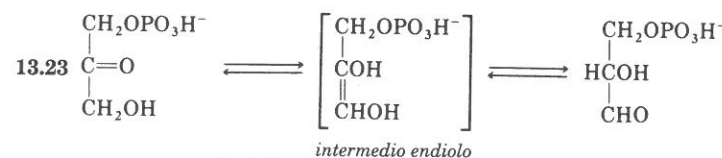
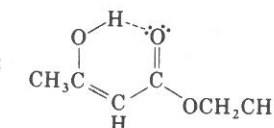




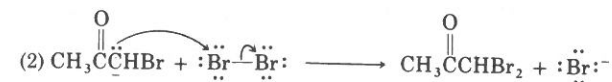
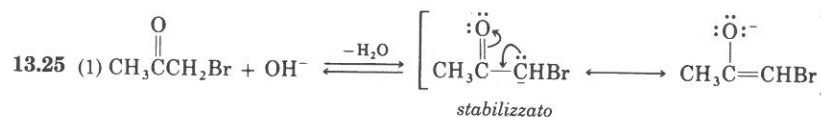
13.17 Ognuno dei tre composti si può ottenere con due sintesi di Wittig diverse.



13.22 Forma enolica dell'acetacetato d'etile:



13.24 La velocità dipende sia dalla concentrazione del chetone, sia da quella di OH<sup>-</sup>. Cinetica di secondo ordine.

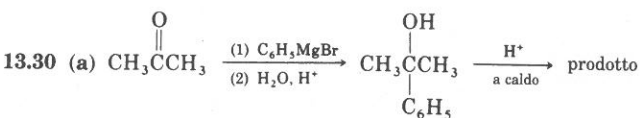
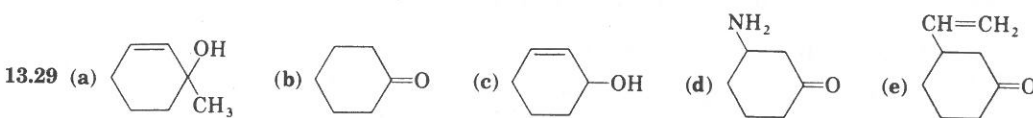
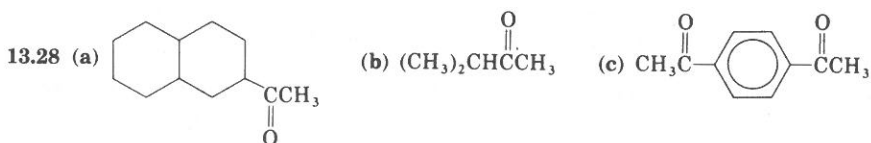


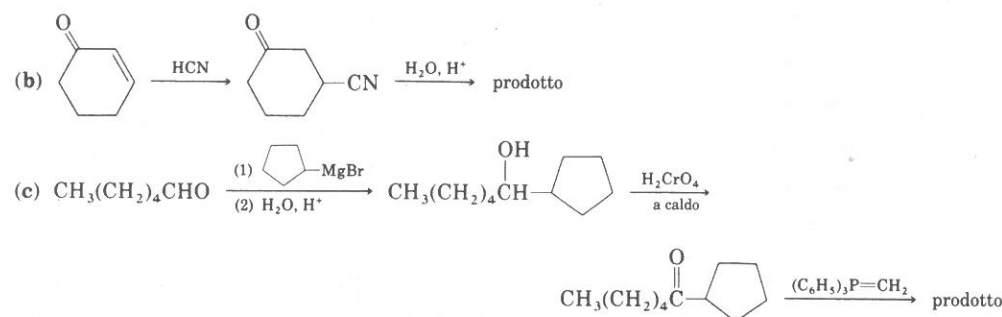
L'anione è stabilizzato dall'attrazione elettronica da parte dell'atomo di bromo elettronegativo.



(b) Le velocità relative sono uguali perché Br<sub>2</sub> e I<sub>2</sub> non sono coinvolti nel passaggio da cui dipende la velocità complessiva della reazione.

13.27 (a), (c)

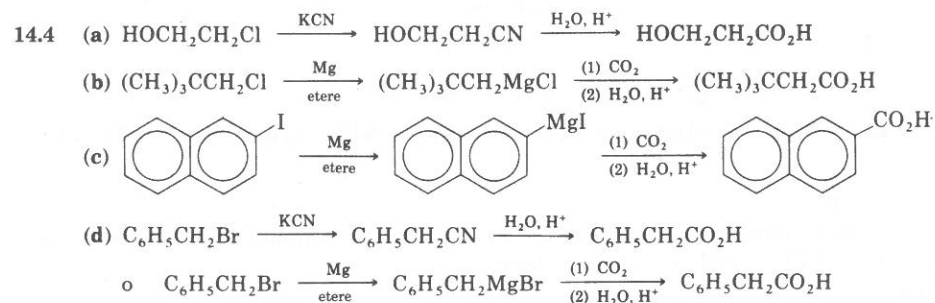
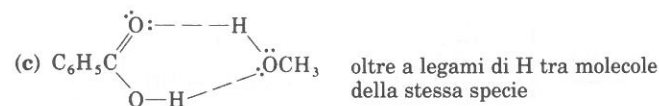
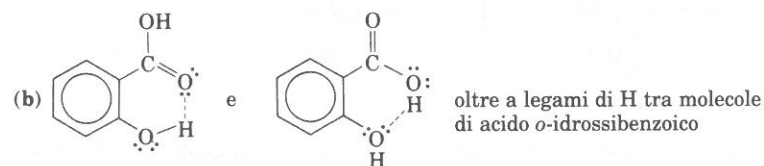
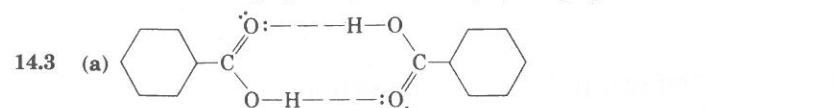




## Capitolo 14

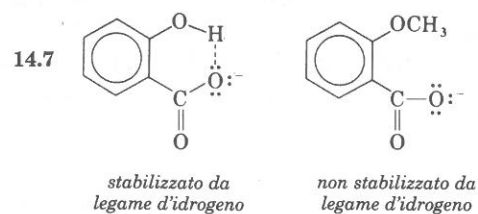
14.1 (a) acido propenoico; (b) acido pentandioico; (c) acido 2-bromopropanoico

14.2 (a) acido  $\alpha$ -bromopropionico; (b) acido  $\beta$ -idrossipropionico



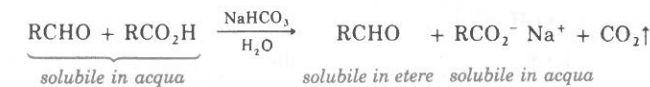
14.5 (a) Acido bromoacetico (Br è più elettrone-attrattore di un fenile);  
 (b) Acido dibromoacetico (due Br sono più elettrone-attrattori di uno);  
 (c) Acido 2-iodopropanoico (I, in posizione 2 rispetto al carbossile, manifesta un maggiore effetto induttivo).

14.6 (a) più debole; (b) l'acido 3,5-dinitrobenzoico



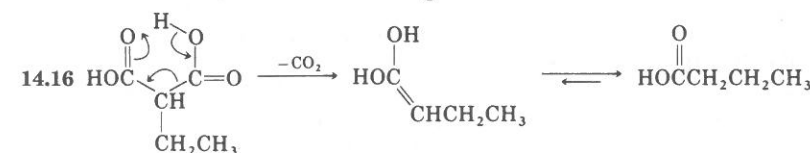
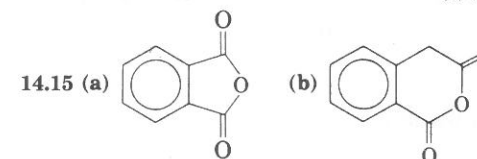
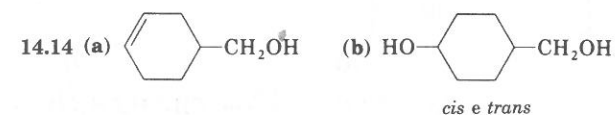
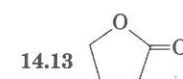
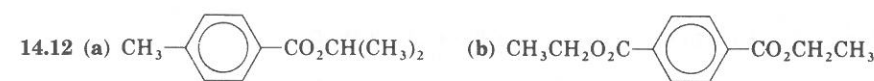
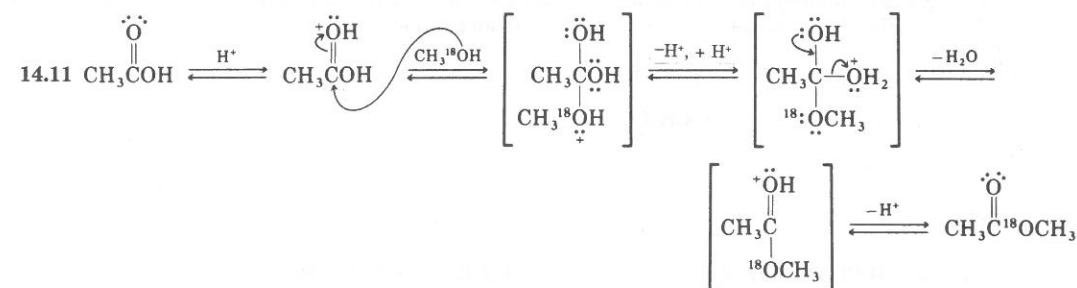
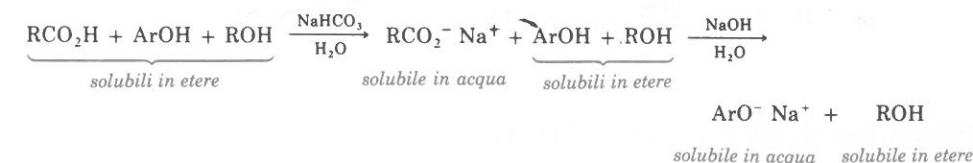
14.8 (d), (c), (a), (b)

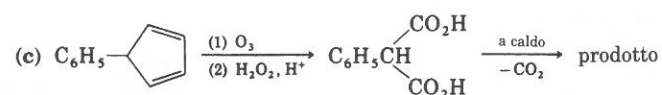
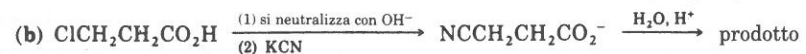
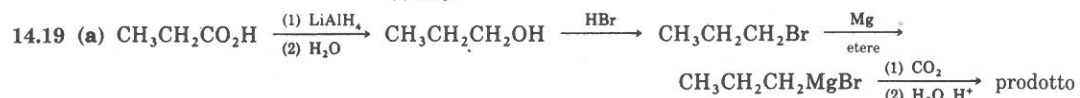
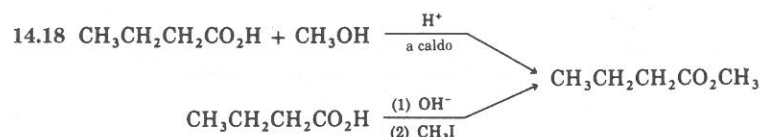
14.9 Si scioglie l'aldeide in etere dietilico; si estrae la soluzione eterea con soluzione acquosa diluita di  $\text{NaHCO}_3$  per allontanare l'acido; si evapora l'etere per riottenere l'aldeide.



Le due fasi si separano in un imbuto separatore

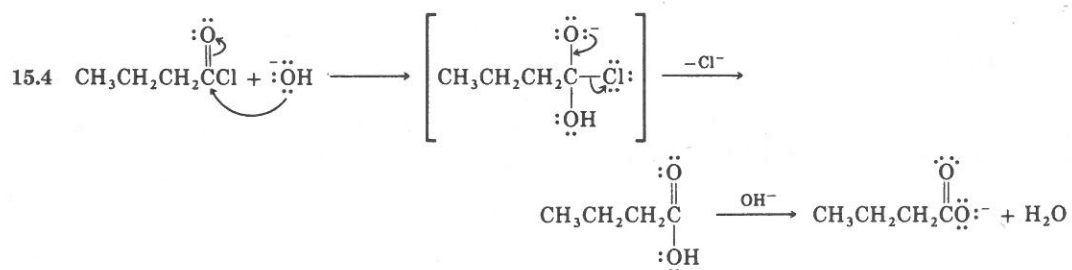
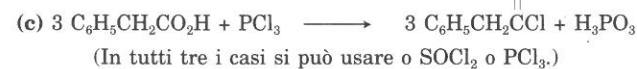
14.10 La soluzione eterea si lava con  $\text{NaHCO}_3$  acquoso che estrae l'acido e poi con  $\text{NaOH}$  acquoso che estrae il naftolo. L'ottanolo resta nell'etere. L'acido e il fenolo si liberano dalle due soluzioni acquose mediante acidificazione.



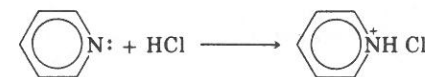
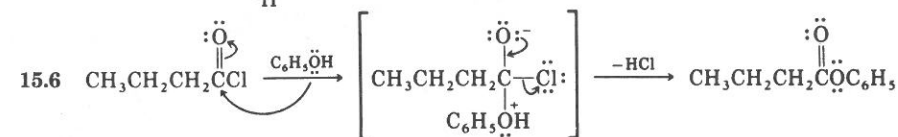
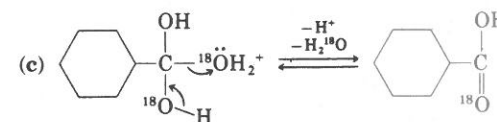
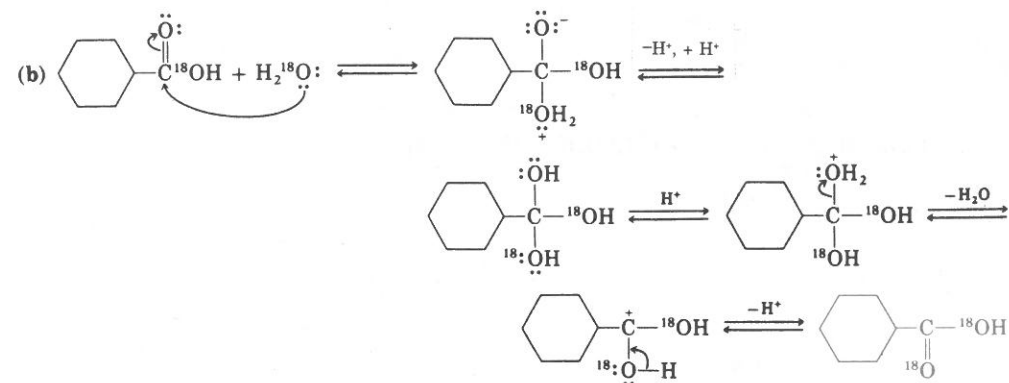
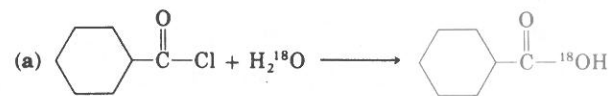


## Capitolo 15

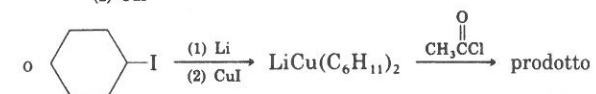
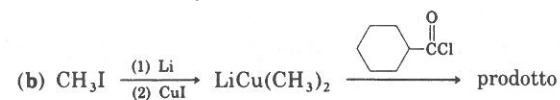
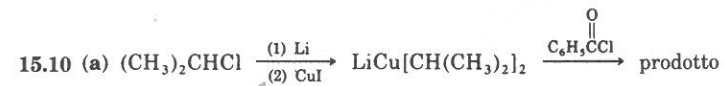
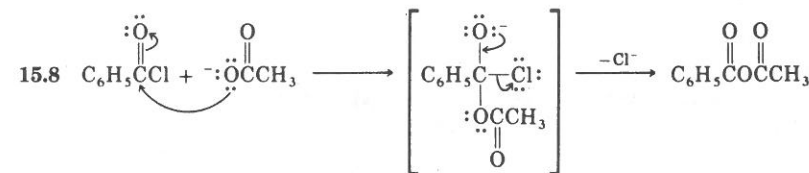
15.1 Sia per stabilizzazione di risonanza, sia per l'effetto induttivo dell'ossigeno piú elettronegativo, il carbonio carbonilico è piú positivo del carbonio vinilico.



15.5 In una o in entrambe le posizioni nel gruppo carbossilico:

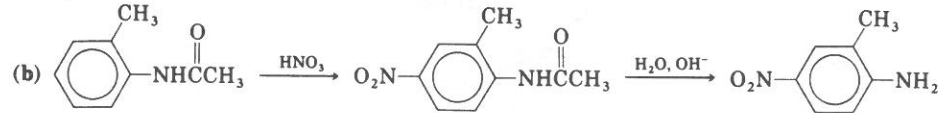
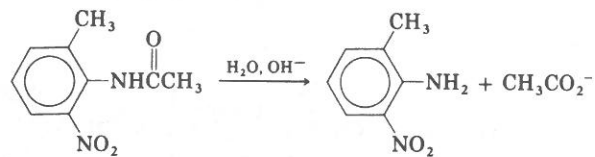
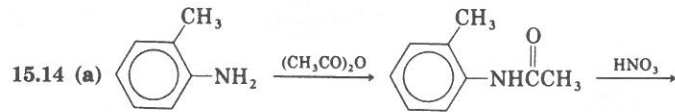
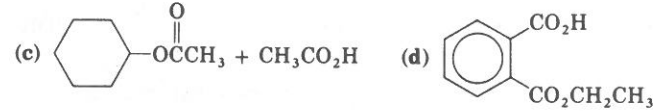
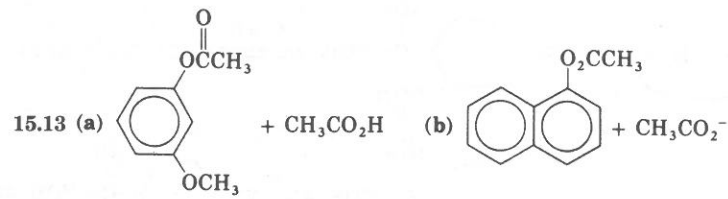


15.7  $\text{CH}_3\text{CO}_2^- \text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{NH}_2$  inalterata

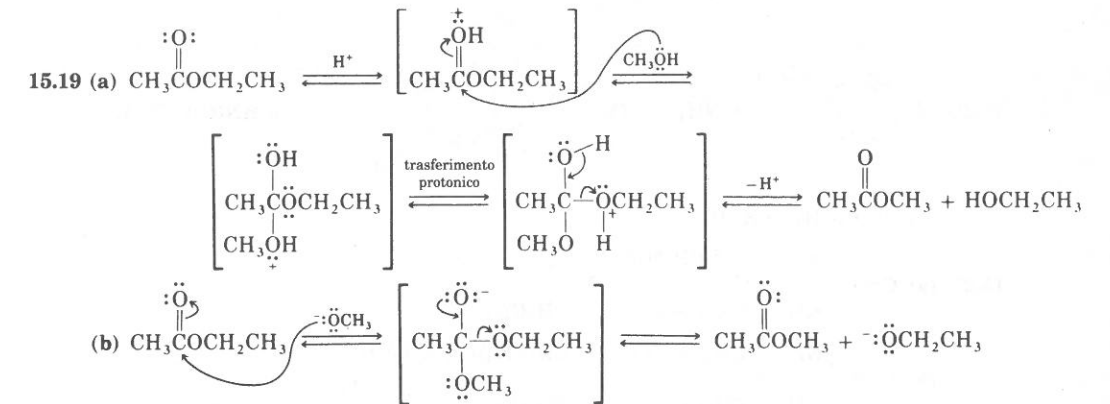
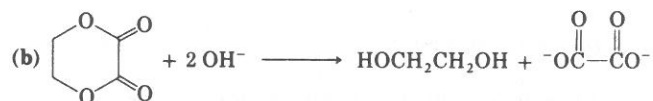
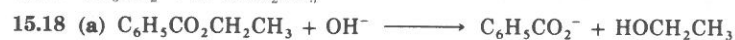
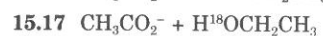
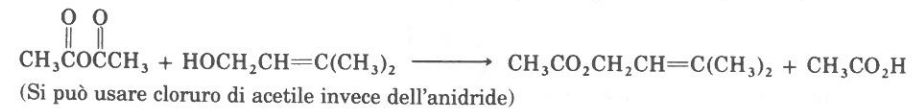
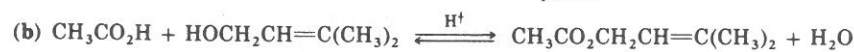
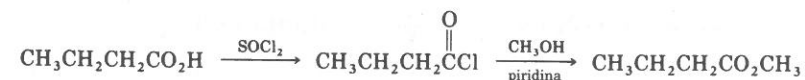
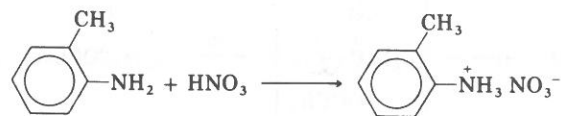


15.11 (a)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHBrCO}_2\text{H}$  (b)  $\text{ClCH}_2\text{CHClCO}_2\text{H}$

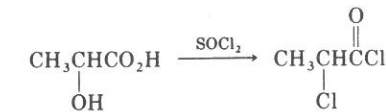
15.12 (a) anidride pentanoica (b) anidride acetico-benzoica o etanoico-benzoica



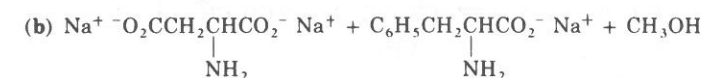
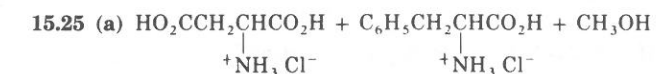
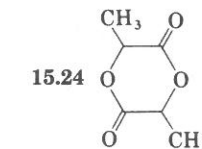
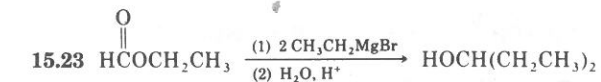
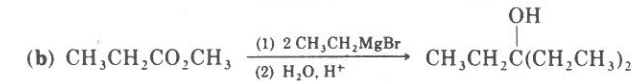
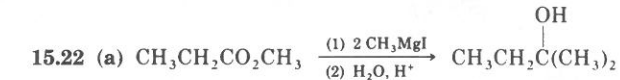
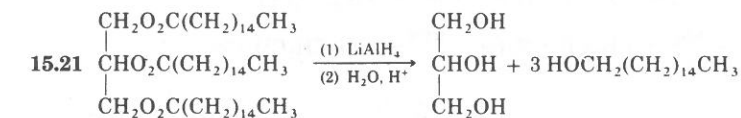
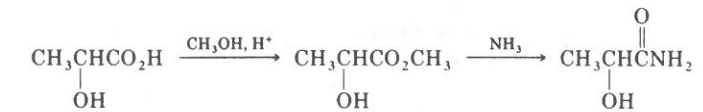
(c) L'acido nitrico salifica l'anilina e si forma il gruppo  $-\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3$ , fortemente disattivante. (In queste condizioni si osservano prodotti di ossidazione.)

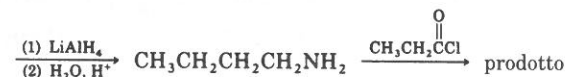
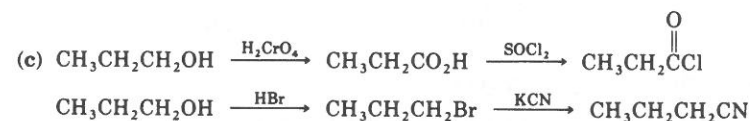
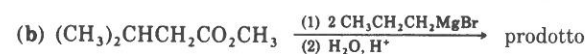
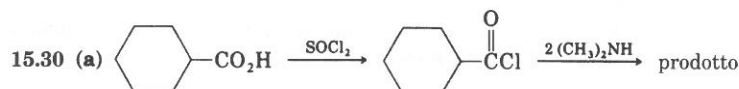
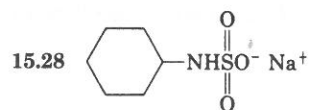
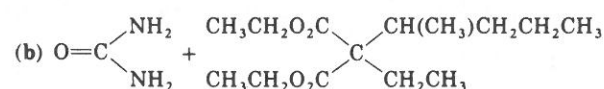
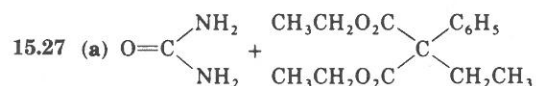
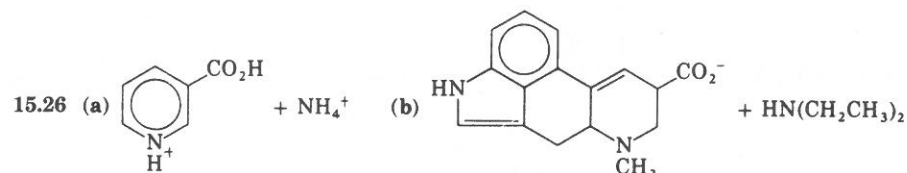


15.20 Nella reazione dell' $\alpha$ -ossiacido con l'agente clorurante, sia l'OH del carbossile sia l'OH in posizione 2 vengono sostituiti.



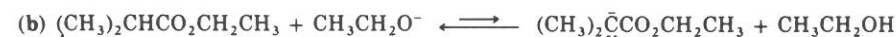
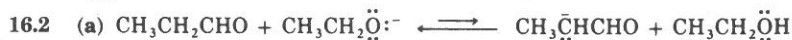
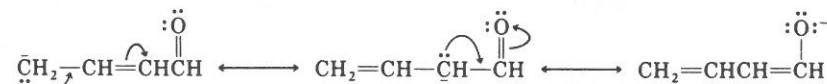
La trasformazione dell' $\alpha$ -ossiacido in estere metilico e la successiva reazione con  $\text{NH}_3$  danno l'attesa 2-ossipropanammide, perché  $\text{NH}_3$  reagisce solo con il gruppo estereo.



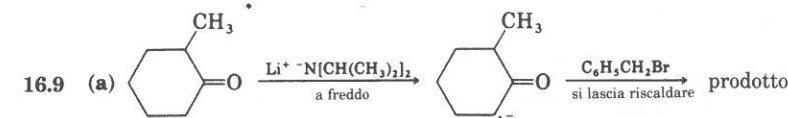
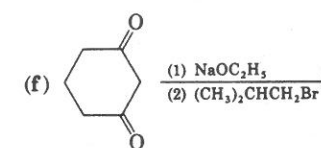
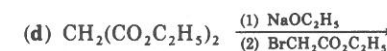
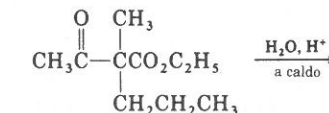
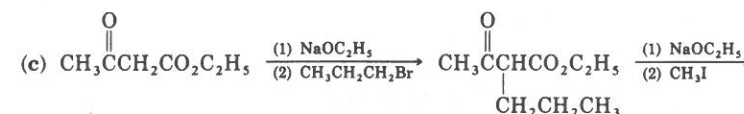
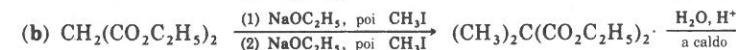
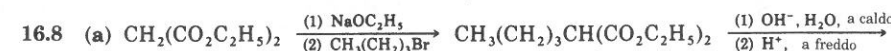
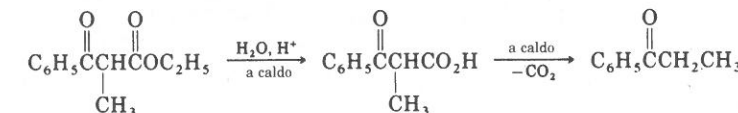
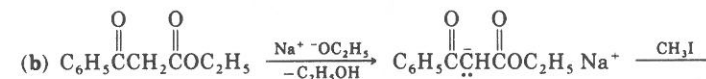
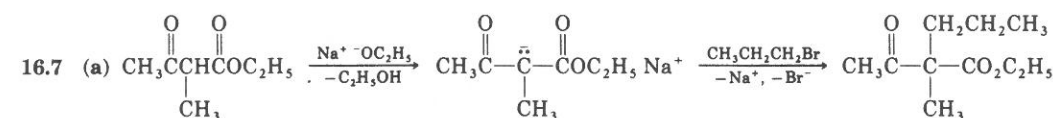
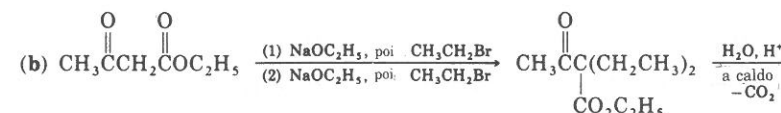
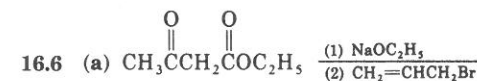
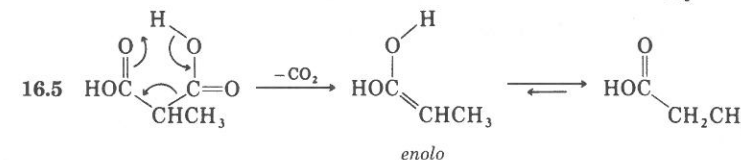
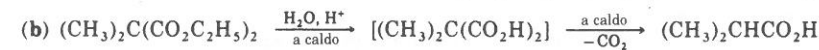
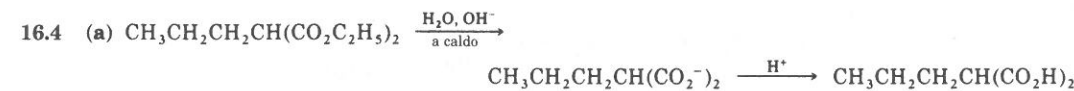
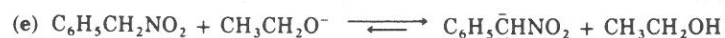
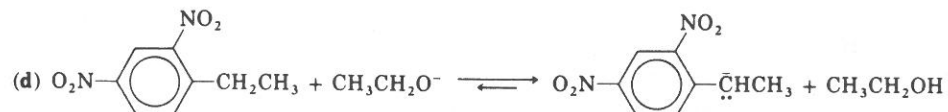


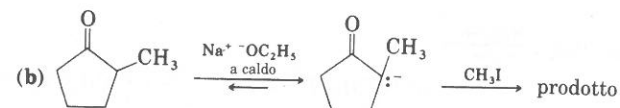
### Capitolo 16

16.1 (a), perché la sua base coniugata è stabilizzata per risonanza.



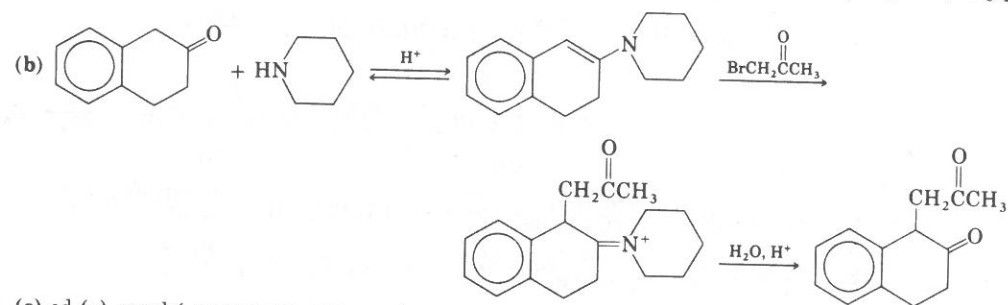
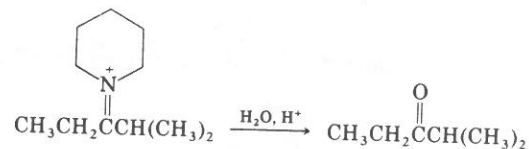
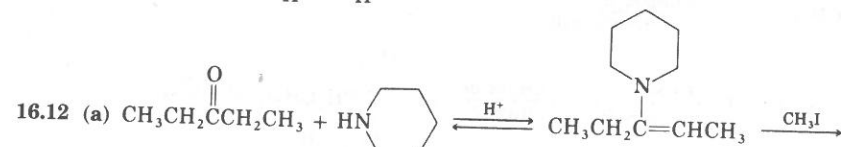
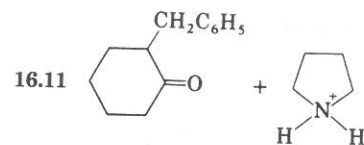
(c) nessuna reazione



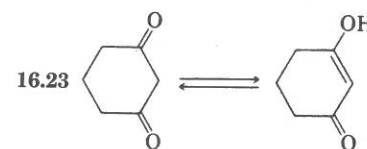
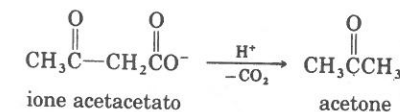
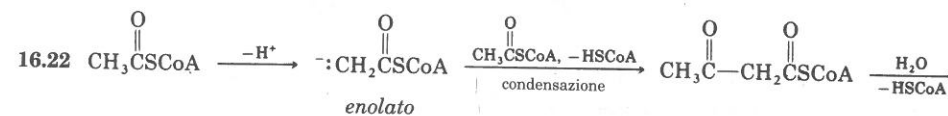
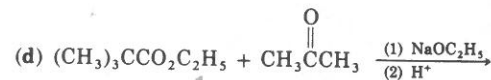
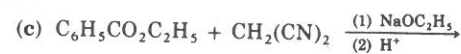
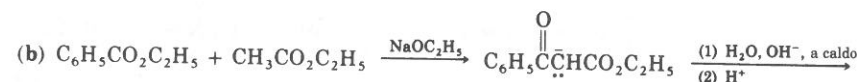
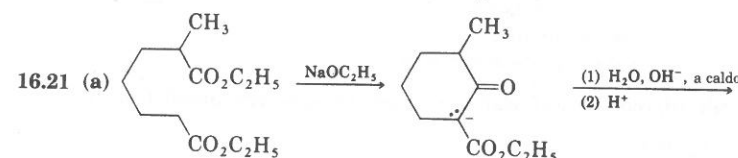
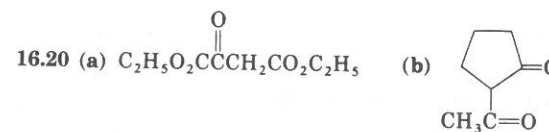
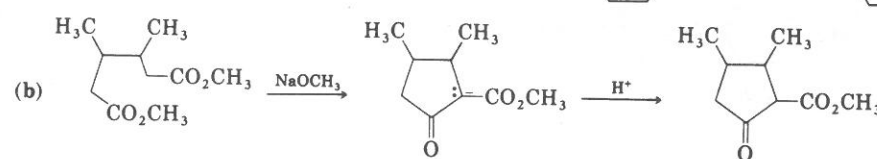
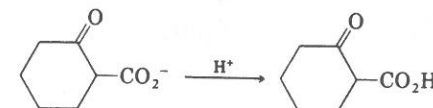
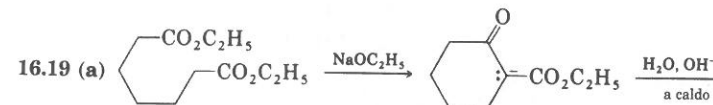
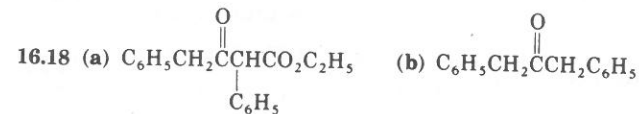
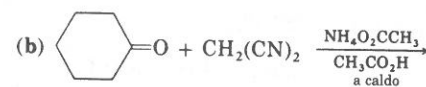
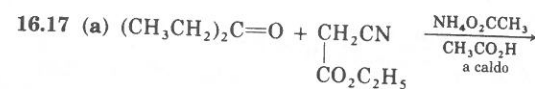
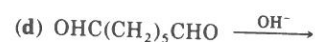
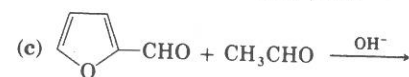
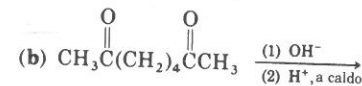
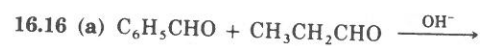
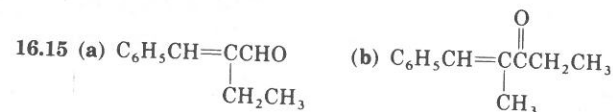
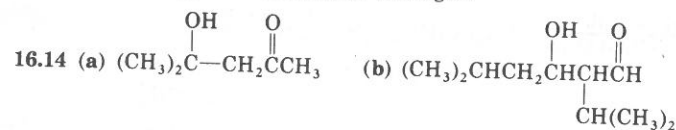


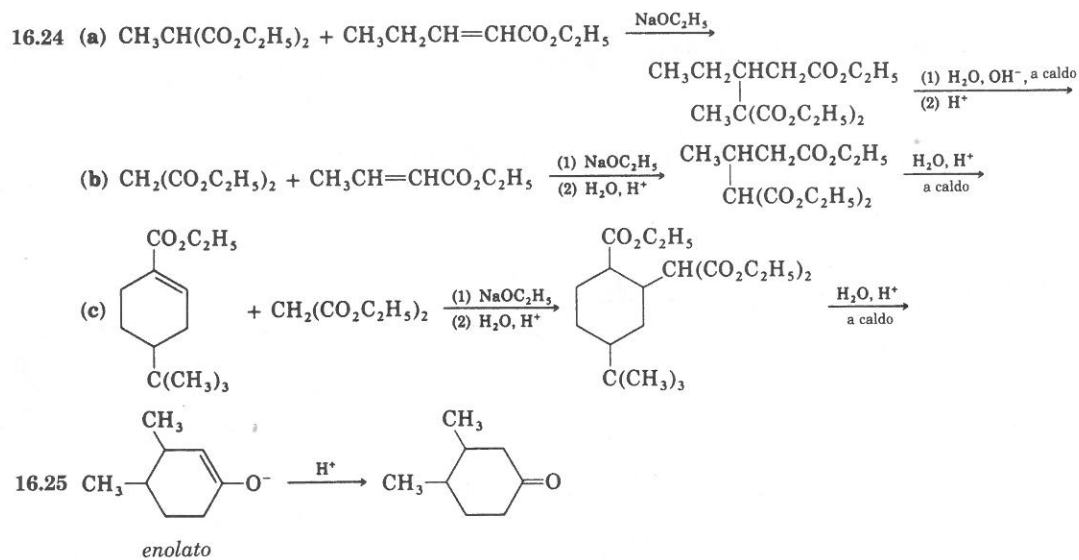
(a) è sotto controllo cinetico; (b) è sotto controllo termodinamico.

16.10 L'atomo di azoto di un'ammina ciclica è meno impedito stericamente dell'atomo di azoto di un'ammina aciclica.

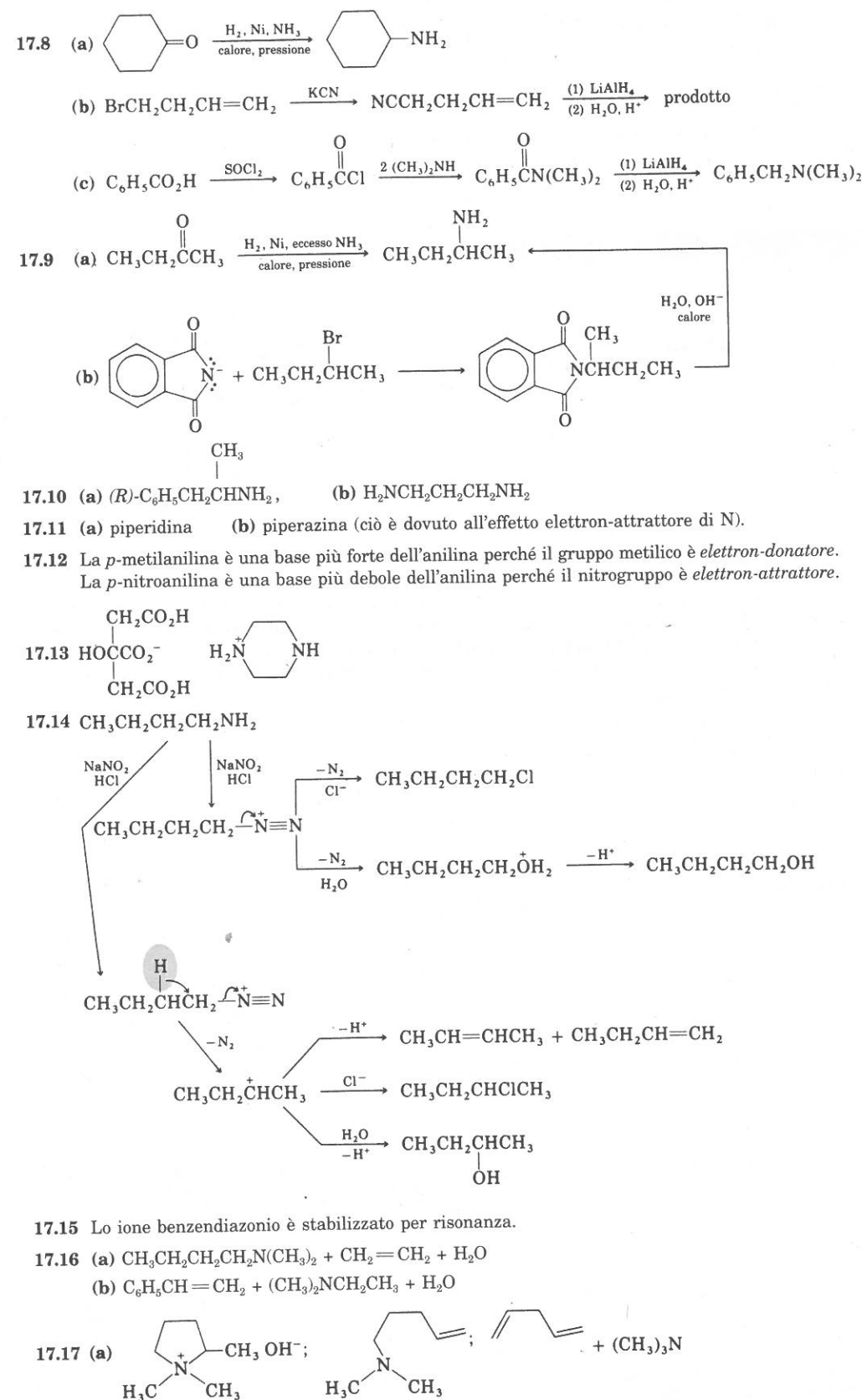
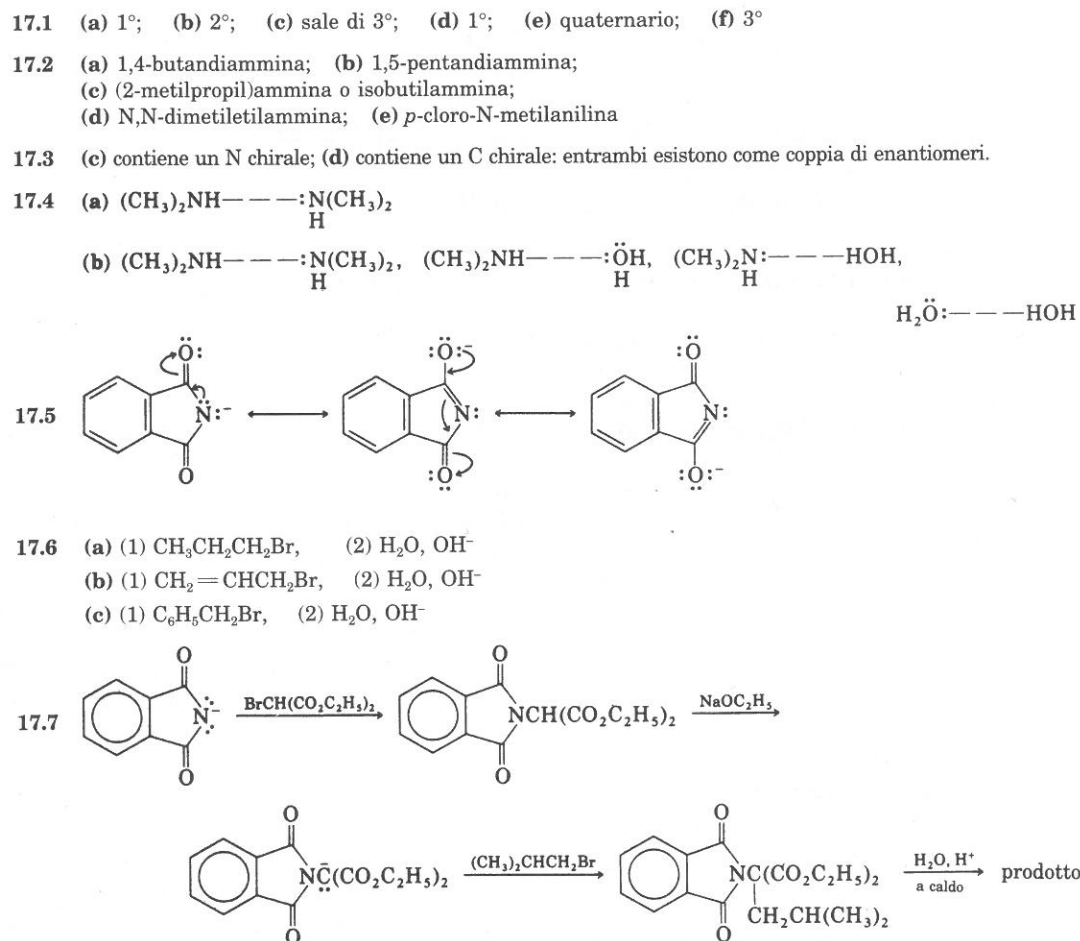


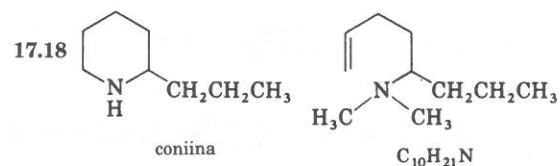
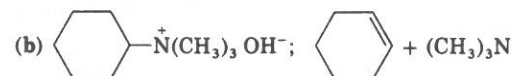
16.13 (c) ed (e), perché contengono  $\alpha$ -idrogeni



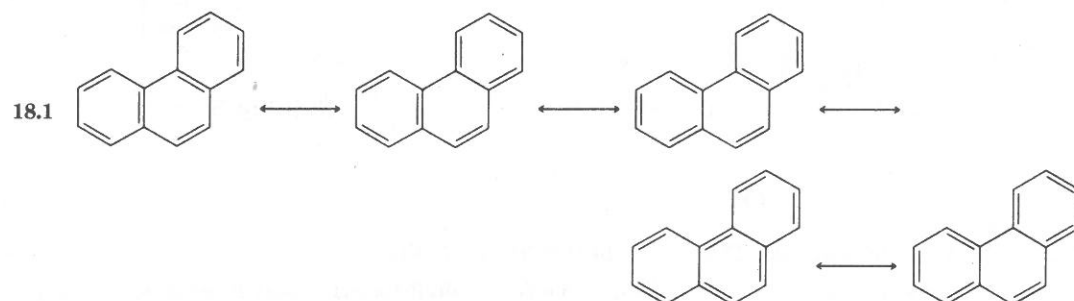


### Capitolo 17



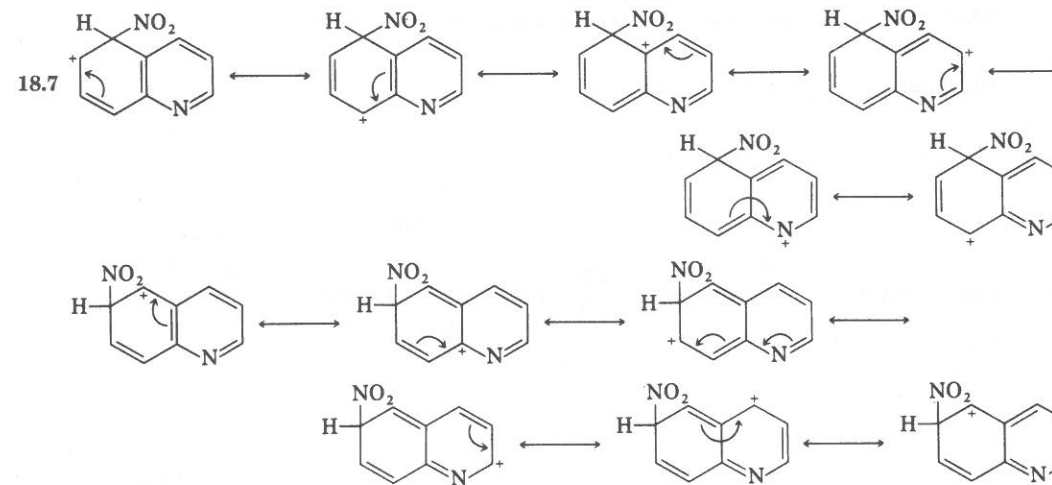
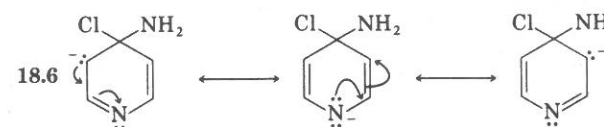
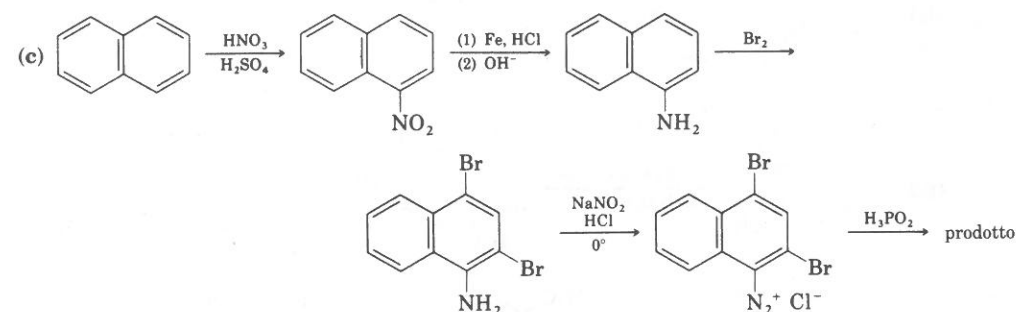
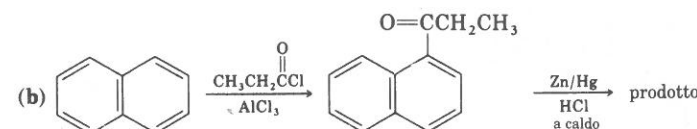
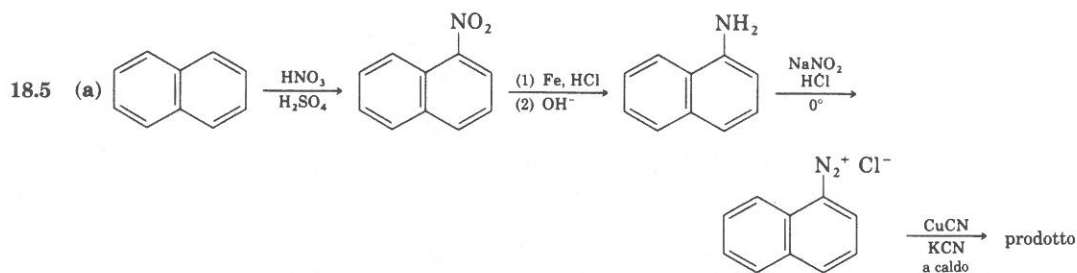
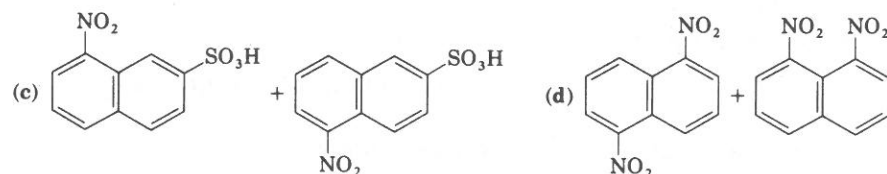
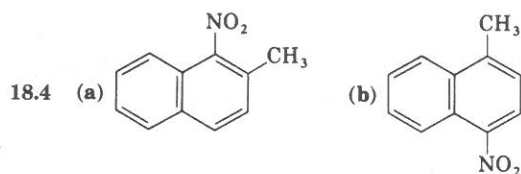
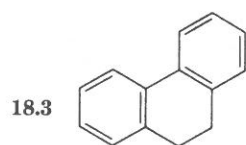


## Capitolo 18

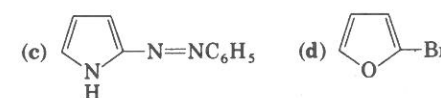
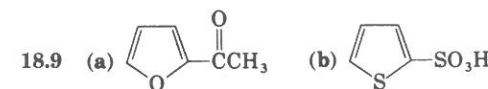
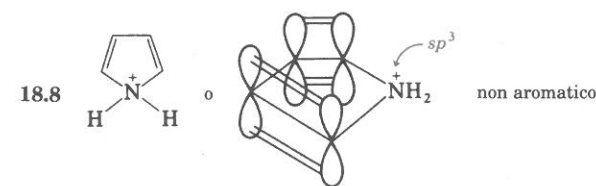


Delle cinque strutture di risonanza, quattro presentano un doppio legame C9-C10 e due anelli benzenoidi.

18.2 Il nitrogruppo sottrae densità elettronica per effetto induttivo. L'agente ossidante attacca l'anello non sostituito, meno positivo. Concludiamo che la prima reazione coinvolge un iniziale attacco elettrofilo. Il gruppo amminico cede elettroni per risonanza, e l'anello in cui esso è presente viene attaccato. Anche la seconda reazione appare coinvolgere un attacco elettrofilo.

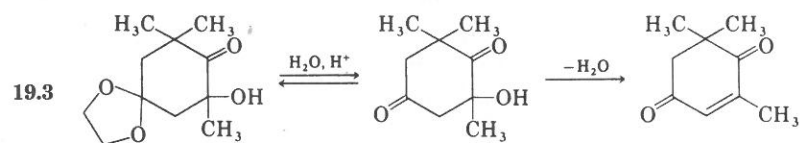
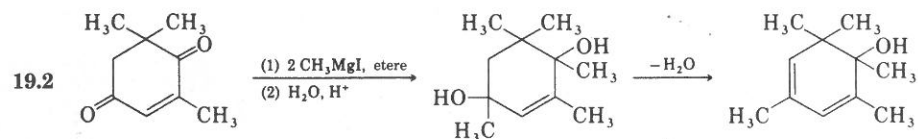
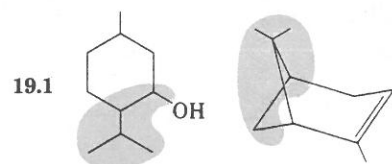


L'intermedio di sostituzione in posizione 5 ha tre strutture di risonanza aventi un anello aromatico, mentre l'intermedio di sostituzione in posizione 6 ne ha solo due.





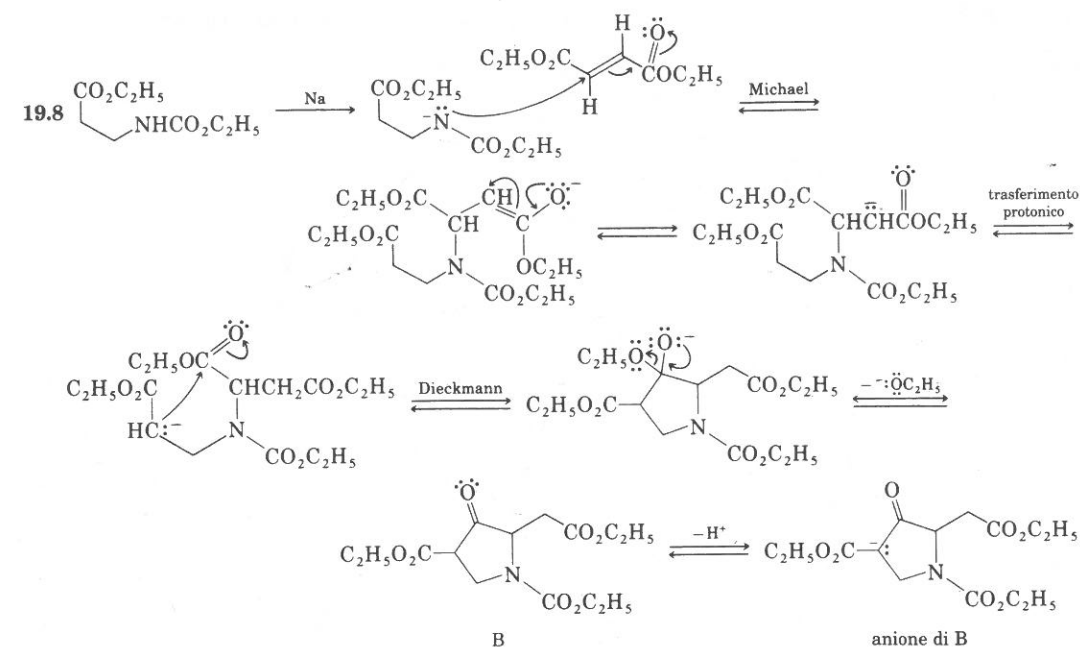
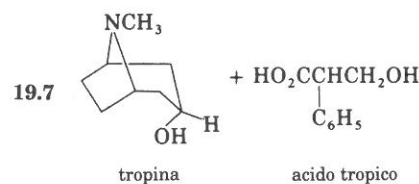
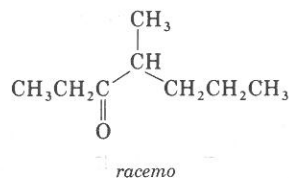
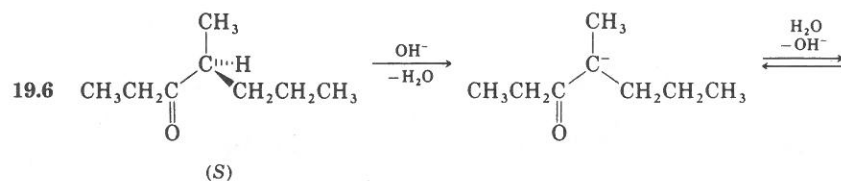
## ▼ Capitolo 19



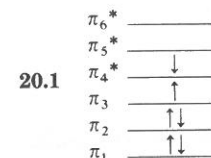
19.4 In soluzione acida si possono avere disidratazione e trasposizioni.

19.5 (a)  $\frac{120 - 20}{120 + 20} \times 100\% = 71\%$

(b)  $\frac{50 - 50}{50 + 50} \times 100\% = 0$



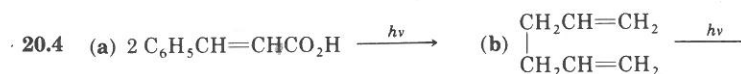
## ▼ Capitolo 20



20.2 I doppi legami dell'1,4-pentadiene non sono coniugati, e quindi i loro orbitali  $\pi$  sono indipendenti uno dall'altro.

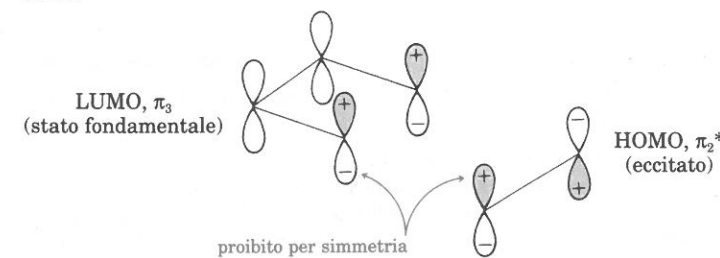


20.3 [6 + 4]

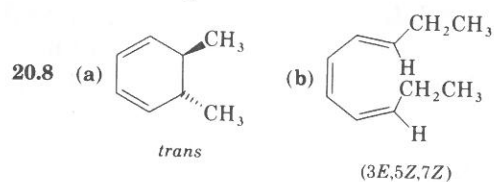
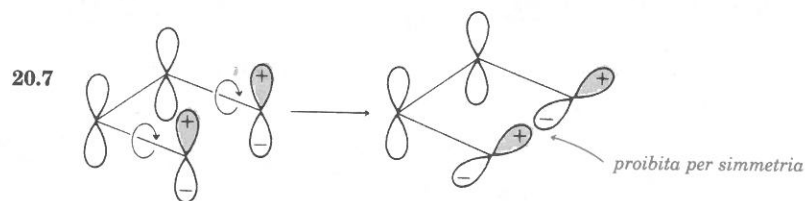
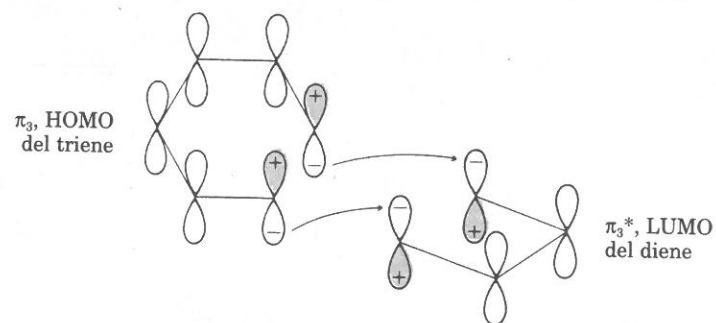


Per (a), si può usare acido cinammico (3-fenilpropenoico) *cis* o *trans*; è probabile che si ottengano anche isomeri e stereoisomeri del prodotto principale indicato.

20.5 Una cicloaddizione [4+2] fotoindotta non può aver luogo se viene eccitato il dienofilo oppure il diene.



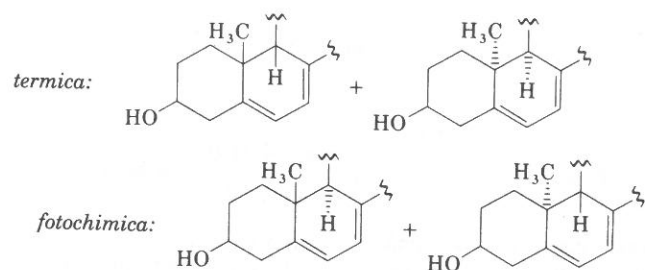
20.6 Una cicloadizione [6 + 4] è indotta dal calore perché è permessa per simmetria.



20.9 (a) [3,3]; (b) [1,5]

20.10 (a) può procedere come trasposizione sigmatropica [1,5] e (b) come trasposizione sigmatropica [3,3]. Entrambe sono reazioni rapide.

20.11 La previtamina D contiene un sistema  $\pi$  ( $4n + 2$ ). La reazione termica procede con un movimento disrotatorio; la reazione fotoindotta procede con movimento conrotatorio.



## Capitolo 21

21.1 La porpora di Tiro      21.2 (c), (b), (a)      21.3 (b) 446 nm; (c) 416 nm

21.4 Il sistema ciclico del coronene ha complessivamente 24 elettroni  $\pi$  ( $24 = 4n$ , non  $4n + 2$ ). Di conseguenza, non tutti gli elettroni  $\pi$  sono coinvolti nella nuvola aromatica. Si ritiene che vi partecipino solo quelli dei carboni periferici.

21.5 Un composto di colore violetto assorbe a una lunghezza d'onda più corta (circa 570 nm) di un composto verde-azzurro (circa 650 nm), ed è quindi quello che ha minore delocalizzazione. La struttura (b), con due soli gruppi  $-N(CH_3)_2$ , ha minore delocalizzazione e costituisce il composto violetto.

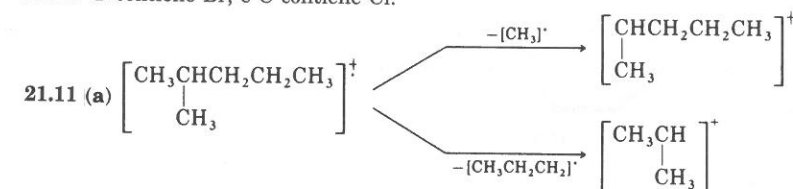
21.6 (a)  $[CH_4]^+$ , radicale ione; (b)  $[CH_3]^+$ , catione;  
(c)  $[CH_2CH_2]^+$ , radicale ione; (d)  $[CH_2CH_2]^+$ , catione

21.7 (a)  $[CH_4]^+$ ; (b)  $[CH_3CH_2CH_3]^+$

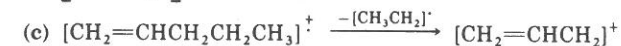
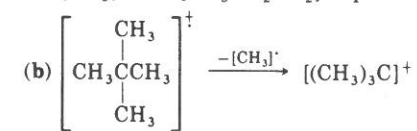
21.8 (a) 16; (b) 43; (c) 32; (d) 18

21.9 (a) 30; (b) 98; (c) 46; (d) 172

21.10 B contiene Br, e C contiene Cl.



$[CH_3]^+$  e  $[CH_3CH_2CH_2]^+$  possono essere presenti



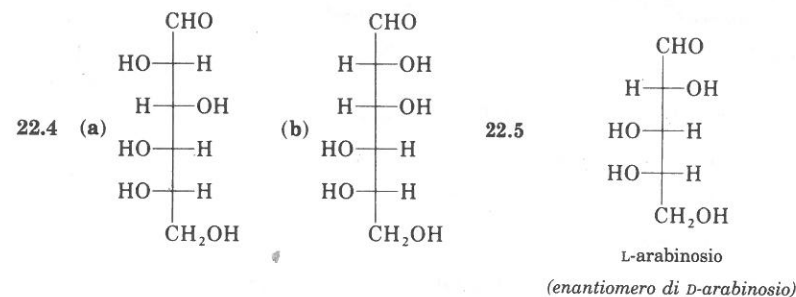
21.12  $CH_3OCH_2CH_2CH_3$       21.13 (a) 58; (b) 44; (c) 60; (d) 88 e 102

## Capitolo 22

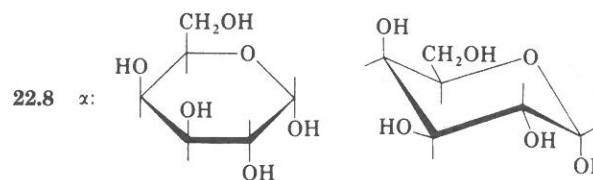
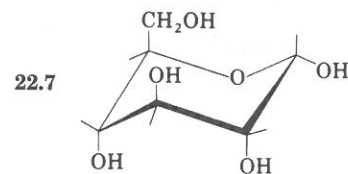
22.1 (a) aldotetroso; (b) chetopentoso o pentuloso; (c) aldoso.

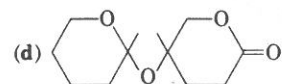
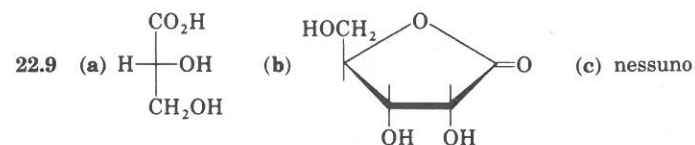
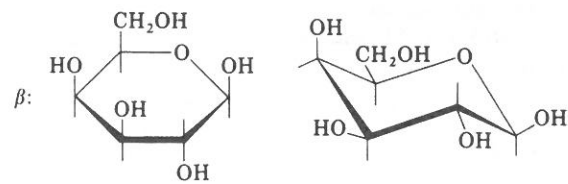
22.2 (a) (R) e D; (b) (S) e L; (c) (3S,4R) e D

22.3 acidi tartarici L-(+)- e meso

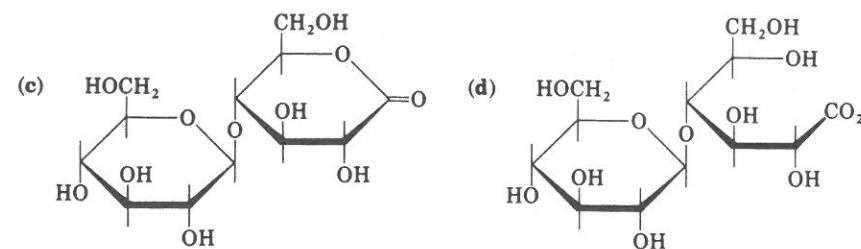
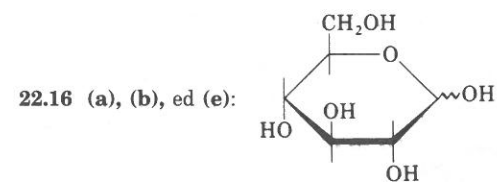
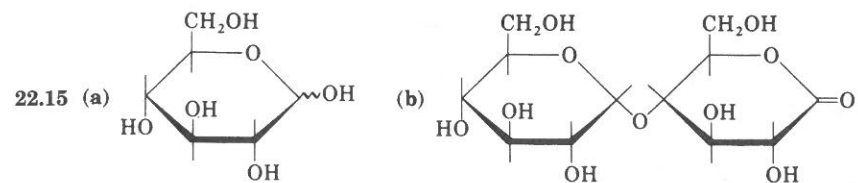
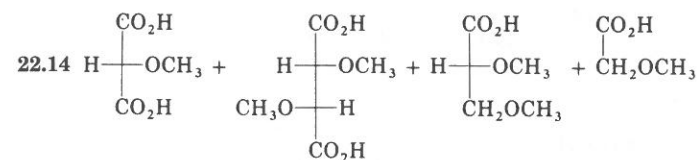
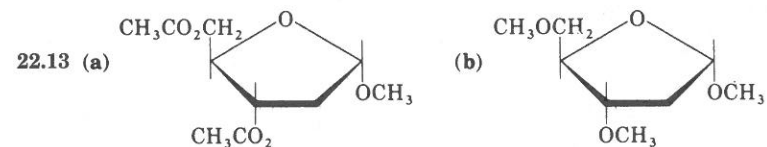
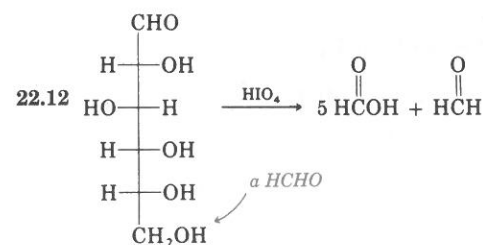
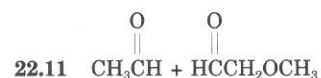


22.6 L-idosio

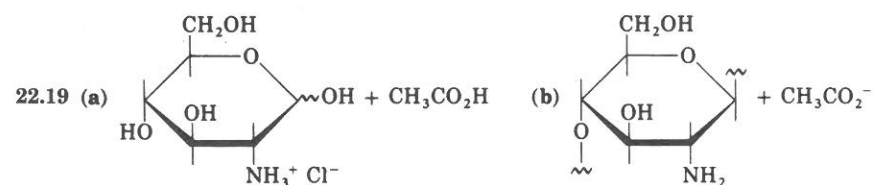
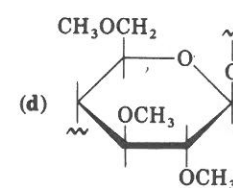
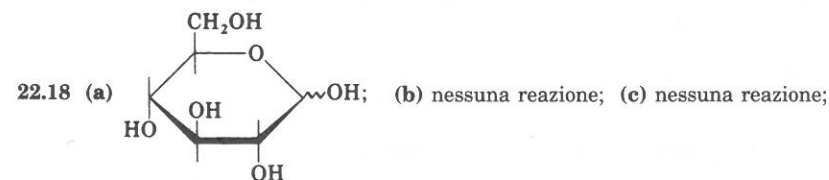




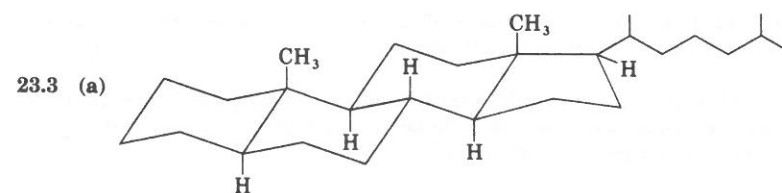
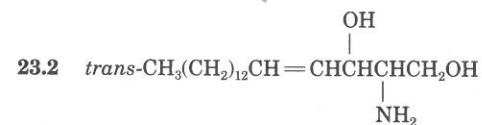
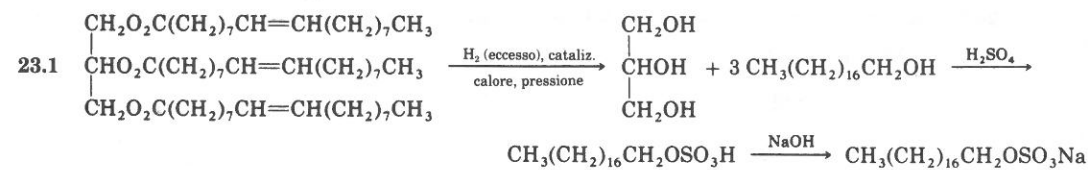
22.10 allosio e galattosio

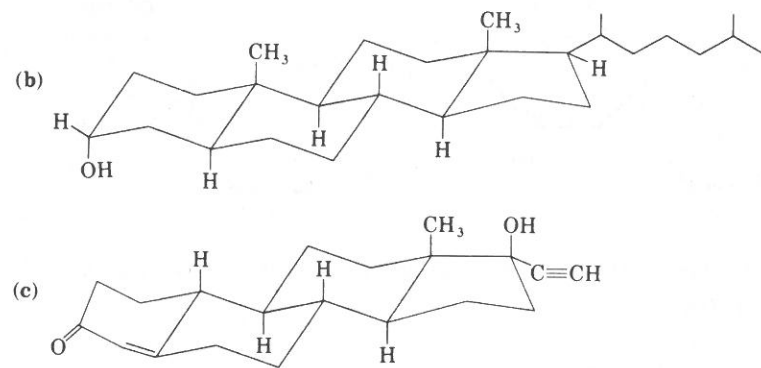


22.17 Il  $\beta$ -cellobiosio è più stabile perché ogni sostituente di ciascun anello è equatoriale.



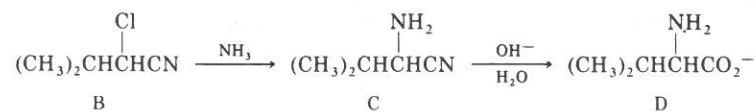
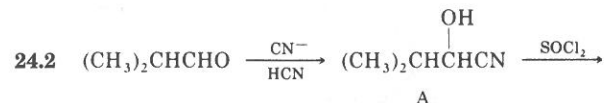
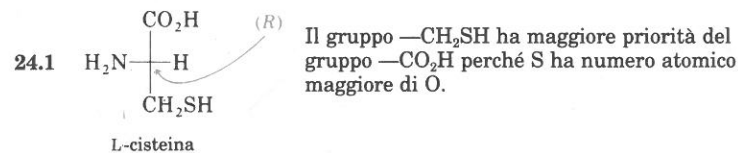
### Capitolo 23



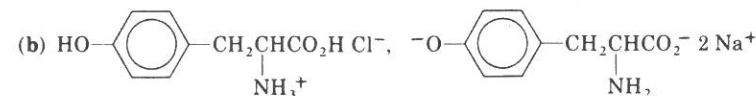
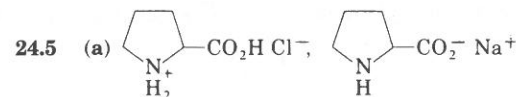
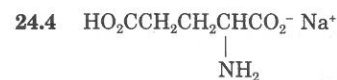


23.4 Il 3-β-colestanolo è più stabile perché l'OH è equatoriale.

## Capitolo 24



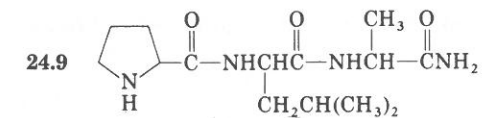
24.3 (a) acido; (b) quasi neutro; (c) quasi neutro; (d) basico; (e) quasi neutro



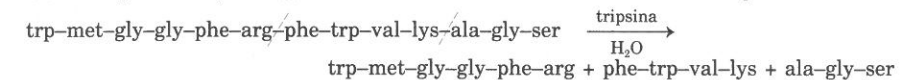
24.6 L'atomo di N nel triptofano (come nel pirrolo, Sezione 18.9) non ha coppie di elettroni non condivisi; perciò, il triptofano è un amminoacido neutro.

24.7 La maggior parte degli amminoacidi naturali è caratterizzata da un gruppo amminico primario, che forma il gruppo imminico nella porpora di Ruhemann. La prolina contiene un gruppo amminico secondario, che non può dare un'immina.

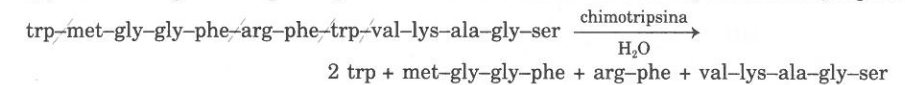
24.8 ala-gly-phe, ala-phe-gly, gly-phe-ala, gly-ala-phe, phe-ala-gly, phe-gly-ala



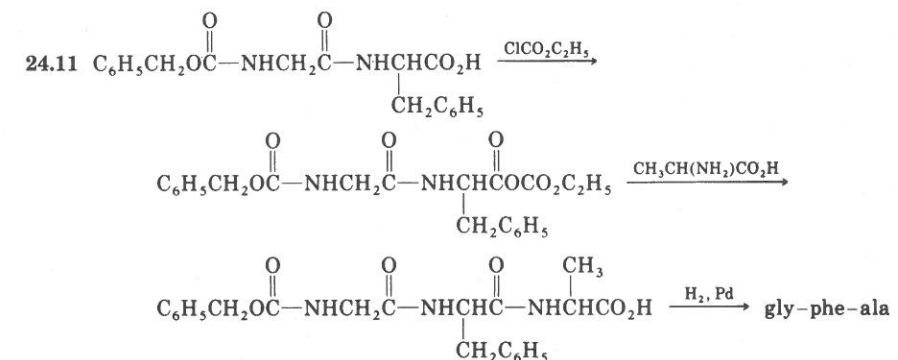
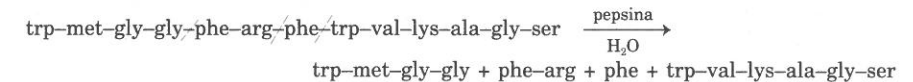
24.10 (a) La tripsina rompe il legame ammidico "a destra" della lisina e dell'arginina.



(b) La chimotripsina rompe il legame ammidico "a destra" di: tirosina, fenilalanina, triptofano.

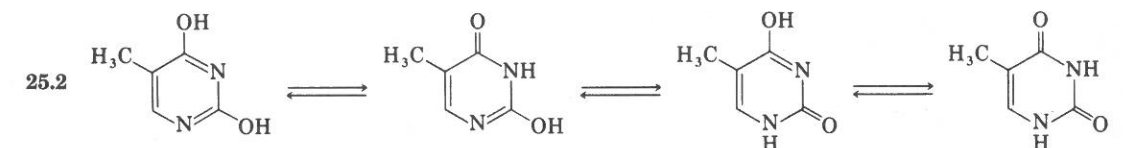
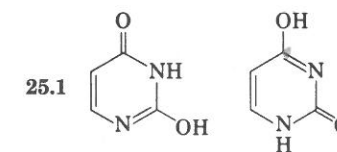


(c) La pepsina rompe il legame ammidico "a sinistra" di tyr, phe e trp.

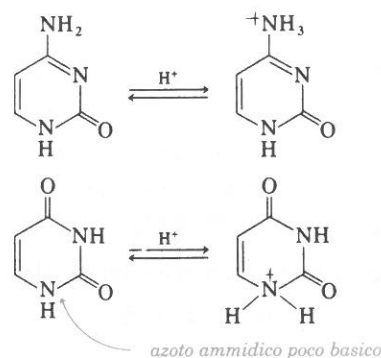


24.12 L'enzima catalizza: (a) il trasferimento di un gruppo acetilico da una molecola ad un'altra; (b) la conversione di phe a tyr mediante ossidrilazione dell'anello benzenico; (c) l'idrogenazione di un estere o di un sale dell'acido piruvico.

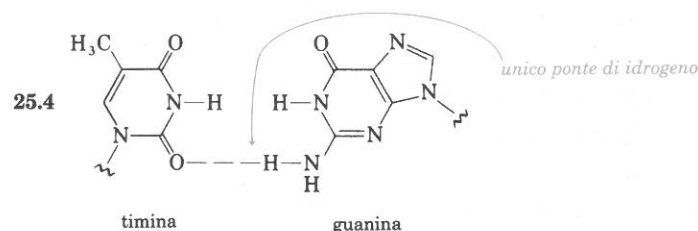
## Capitolo 25



25.3 La citosina è più basica perché ha un gruppo amminico libero (non coinvolto in un gruppo ammidico).



azoto ammidico poco basico



unico ponte di idrogeno

## Indice analitico alfabetico

### A

- a* (vedi Sostituenti assiali)
- $\alpha$ -Allilchetoni, 704
  - $\alpha$ -Benzilchetoni, 704
  - $\alpha$ -Bromopropanaldeide, 532
  - $\alpha$ -Elica, nelle proteine, 984-985
  - $\alpha$ -Irone, 112
  - $\alpha$ -Metil chetoni, 702-704
  - $\alpha$ -Naftilammina, 743
    - ossidazione, 778
  - $\alpha$ -Terpineolo, 167, 826
  - $\alpha$ -Tocoferolo, 245
  - Abbondanza, in spettroscopia di massa, 873
  - Accoppiamento di spin, 352-353 (diagrammi), 364-366
  - Acetaldeide (v. anche Aldeidi), 531, 533, 1048
    - acetali, 542
    - acidità, 706
    - autoossidazione, 243
    - cianidrina, 545
    - condensazione, 706-708
    - conversione ad alanina, 546, 965
    - da etanolo, 285
    - emiacetale, 542
    - reazione con HCN, 545-546
  - Acetaldoli, 706
  - Acetali, 542-545
    - come gruppi protettori, 544-545, 912-913
    - da dioli, 544, 912-913
    - di monosaccaridi, 544, 904, 912-913
  - Acetaminophen, 680
  - Acetammide (v. anche Ammidi), 627-628, 661, 1049
  - Acetammidi, 639, 647-648, 759
  - Acetanilide, 463, 1050
  - Acetati (v. anche Carbossilati; Esteri) di zuccheri, 911
  - Acetato d'etile (v. anche Esteri), 650
    - acidità, 690-692
    - condensazione, 713-714
    - da acido acetico, 279, 609
    - idrolisi, 597, 627
    - reazione con reattivi di Grignard, 268
    - di benzile, 651
    - ione (v. anche Carbossilati), 30
    - nucleofilia, 217
    - reazione con bromuro di benzile, 608
  - Acetilacetone, 1052
  - Acetilcoenzima A, 712, 893
    - metabolismo dell'etanolo, 285
    - sintesi
      - di acidi grassi, 939
      - di terpeni, 951-952
  - Acetilcolina, cloruro, 739
  - Acetile cloruro (v. anche Alogenuri acilici), 628, 636
  - $\alpha$ -alogenazione, 642
  - idrolisi, 637
  - reazioni con
    - alcoli, 638
    - ammine, 639, 759
  - Acetile, gruppo, 594, 1052
  - Acetilene (v. anche Alchini), 99
    - acidità, 392-393, 602
    - campo indotto, 399-400
    - legami, 61-62, 392
    - lunghezze di legame, 62
    - nomenclatura, 395
    - $pK_a$ , 393, 602
  - Acetiluri, 393, 402
  - Aceto, 264
    - gruppo, 1052
  - Acetoacetato d'etile (v. anche Estere acetacetico), 563-564, 692, 713-714
  - Acetoacetone (v. anche 2,4-Pentanedione)
    - acidità, 692
  - Acetofenone, 463, 483, 534, 1052
    - riduzione a etilbenzene, 561
  - Acetone (v. anche Chetoni), 531, 534
    - acidità, 564, 690, 692
    - anione, 690
    - bromurazione, 567-568
    - cianidrina, 546
    - condensazione
    - aldolica incrociata, 709
    - di Claisen incrociata, 716
    - costante dielettrica, 213
    - da cumene, 243-244
    - idrato, 541
    - idrazone, 533
    - momento dipolare, 534
    - $pK_a$ , 692
    - reazione con reattivi di Grignard, 267
    - riduzione, 265
    - solubilità di NaI in, 534
    - solvente, 213
    - sostituito, 696-699
    - tautomeria, 565
  - Acetonitrile (v. anche Nitrili), 628, 670
    - idrogenazione, 424
  - Acetossi gruppo, 594
  - Achiralità, 137
  - Acidi (v. anche A. carbossilici, ecc.)
    - $\alpha$ -alogenati, 643-644
    - alchilbenzoici, acidità, 606
    - alchini come acidi, 393, 602
    - alcoli come acidi, 315, 604-605, 608
    - aldarici, 908, 916-920
    - aldonici, 906-907
    - lattoni, 907, 915
    - aromatici, acidità, 605-607
    - benzoici alogenati, acidità, 605-606
    - biliari, 951
    - carbossilici (v. anche Diacidi; Acidi grassi; ecc.), 29, 68, 591
    - acidità, 29, 34, 78, 592, 600-601, 603-607, 613
    - alogenati, 603-604, 643-644
    - conversione ad
      - alogenuri acilici, 636
      - anidridi, 613, 645-646
    - da addizioni di Michael, 719-721
    - da alcheni, 430, 432-435, 598, 600
    - da alcoli, 284-286
    - da aldeidi, 243, 563, 597-598
    - da alogenuri acilici, 637-638
    - da ammidi, 663-664
    - da anidridi, 646
    - da areni, 502, 598-599
    - da  $\beta$ -diacidi, 614, 695
    - da chetoni, 566-570

- da estere malonico, 693-696, 698-699
- da esteri, 597, 651-654
- da grassi, 243, 654
- da nitrili, 599, 671-672
- da reazione di Grignard, 599
- decarbossilazione, 614-615
- derivati (*v. anche* Ammidi; Esteri; ecc.), 597, 627-628
- dibasici, 612-613
- dimeri, 337-338, 594
- esterificazione, 279, 609-611, 650-651
- formule, 69
- insaturi, 615
- legami ad idrogeno, 337-338, 594
- nomenclatura, 101, 592-594, 613, 1044-1046
- nomi d'uso, 531, 593, 1045
- odore, 595
- $pK_a$ , 592, 601, 603-604, 606, 612-613
- polifunzionali (*v. Diacidi; Ossiacidi; ecc.*)
- proprietà fisiche, 594-595
- reattività, 609
- reazioni (tabella), 616
  - con agenti alogenanti, 636, 643-644
  - con alcoli, 279, 609-611, 650
  - con basi, 29, 607
- riduzione, 611
- risoluzione, 158
- sali (*v. Carbossilati*)
- sintesi (tabella), 598
- spettro
  - infrarossi, 337-338, 595-597
  - rmn, 348, 596-597, 630
- uso nella sintesi, 615
- coniugati, 30, 31
- costanti di acidità, 34
- deboli, 28-29
- di Brønsted-Lowry, 28
- di Lewis, 32, 32
- reazioni
  - con ammine, 489
  - di alcoli, 273
  - di sostituzione aromatica, 478-479
- dibasici (*v. anche* Diacidi), 612
- diprotici (*v. anche* Diacidi), 612
- e basi coniugate, 30-31
- fenoli come acidi, 604-605, 608
- forti, 28
- grassi
  - da acetil coenzima A, 939
  - essenziali, 939
  - insaturi, 939-940
  - nei fosfolipidi, 944
  - nei trigliceridi, 938-940
  - nelle cere, 938
  - sintesi di prostaglandine, 946
- ionizzazione, 28
- metossibenzoici, 606
- naftalensolfonici, 779, 781-782
- nitrobenzoici, 606
- nucleici (*v. anche* DNA; RNA), 1001
- idrolisi, 1001-1002
- ossibenzoici (*v. anche* A. salicilico)
  - acidità, 606
  - solfonici, 600
  - arilici, 484, 518
- tioli come acidi, 315
- uronici, 908
- valori di  $pK_a$ , 34
- Acidità (*v. Acidi, A. carbossilici*), 28-29, 33-34
- controllo termodinamico, 31
- degli
  - acidi alchil-carbossilici (*v. A. carbossilici*)
  - acidi aril-carbossilici, 605-607
  - alcani, 602, 690
  - alcheni, 602
  - alchini, 393, 602
  - alcoli, 260-261, 604-605, 608, 690
  - alfa idrogeni, 563-564, 690-692
  - alogenuri di idrogeno, 272
  - amminoacidi, 960
- dei composti carbonilici, 563-564, 690-692
- dei diacidi, 612
- dei fenoli, 604-605, 608
- dei monosaccaridi, 912
- dei tioli, 315
- dell'acido acetico, 34
- dell'ammoniaca, 393
- delle classi di composti, 600
- fattori da cui dipende, 31, 600-607
- Acido 2,4,6-trinitrobenzoico, 599
- Acido 2,4-diclorofenossiacetico, 224
- Acido 2,2-(N-metilamino) propanoico, 740
- Acido 2,2-pirrolsolfonico, 791
- Acido 2,4-fenilbutanoico, 650
- Acido 2,7-idrossieptanoico, 659
- Acido
  - abscisico, 806
  - sintesi, 809-813
- acetacetico, 1045
- acetico (*v. anche* Acidi carbossilici), 593, 595
- acidità, 30, 601, 603
- da acetaldeide, 243
- da acetato di etile, 597, 627
- da anidride acetica, 646
- da cloruro di acetile, 637
- da reazione di idrolisi, 597
- etimologia, 593
- glaciale, 593
- $pK_a$ , 34
- reazione
  - con basi, 30
  - con etanolo, 279, 609
- sostituito, 603-604, 693, 695-696, 698-699
- acetilsalicilico, 506, 592
- acrilico, 593, 1045
- adipico, 613, 1046
- acidità, 613
- dal cicloesene, 596
- nel nylon, 665
- alchilsolfonico, 280
- arachidonico, 939, 946
- ascorbico, 658, 908-909, 913, 990
- aspartico (asp), 615, 961, 970
- azelaico, 1046
- $\beta$ -resorcilico, 520
- barbiturico, 92, 666
- benzensolfonico, 281
- da benzene, 484
- reazioni, 518
- benzoico (*v. anche* Acidi carbossilici), 463

- acidità, 605-606
- da alchilbenzeni, 502, 598-599
- da benzoato di metile, 652-653
- esterificazione, 279, 609-610, 651
- riduzione, 642
- butanoico (*v. anche* A. butirrico, A. carbossilici), 693
- butirrico (*v. anche* A. butanoico), 243, 531, 593, 595, 939
- origine del nome, 93, 593, 595
- caprico, 593
- caprilico, 593
- caproico, 593-595
- carbolico, 504
- carbonico, acidità, 600
- carminico, 864
- cianidrico (Cianuro di idrogeno), 545-546
- addizione
  - 1,4-, 572-574
  - al gruppo carbonilico, 545-546, 572-574
- $pK_a$ , 35
- reazione con zuccheri, 896-897, 915
- cicloansarcossilico, 593, 595
- reazione con basi, 607
- cinnamico, 160, 171
- citrico, 296, 757
- cloridrico,  $pK_a$ , 35
- cloroacetico, 603
- colico, 951
- cromico, 285-286
- crotonico, 1045
- decanoico, 286
- deossiribonucleico (*v. anche* DNA), 1001
- desossicolico, 956
- enantico, 593
- eptanoico, 563
- esandioico (*v. A. adipico*)
- esanoico,  $\alpha$ -alogenazione, 613
- etanoico (*v. anche* A. acetico), 101
- etilmalonico, decarbossilazione, 614
- fenilacetico, 671
- fenilpiruvico, 963
- fluoridrico,  $pK_a$ , 35
- folico (A. folici), 669
- formico (*v. anche* A. carbossilici), 92, 531, 593, 595
- costante dielettrica, 213
- da acido ossalico, 615
- da ossidazione con acido periodico, 910
- ossidazione, 433
- $pK_a$ , 35
- fosforico,  $pK_a$ , 35
- fosforoso, 275
- fumarico, 450, 1046
- conversione ad acido aspartico, 615
- da acido succinico, 992-993
- gamma-carbossiglutamminico (gla), 998
- gamma-linolenico, omo-, 946
- glicerico, 146, 896
- glucarico, 908
- gluconico, 907
- glucuronico, 908
- glutammico (glu), 607, 961, 964, 970
- nell'anemia mediterranea, 965
- glutarico, 1046
- acidità, 613
- come inibitore enzimatico, 993
- ibotenico, 163
- idrocianico (*v. Cianuro di idrogeno*)
- ipofosforoso, 510
- isoftalico, 1046
- lattico, 159, 262, 659, 989, 1045
- acidità, 601
- laurico, 1045
- levulinico, 1045
- linoleico, 939
- linolenico, 939
- *m*-cloroperossibenzoico, 307, 431
- maleico, 1046
- malonico, 1046
- acidità, 612-613
- condensazioni, 711
- decarbossilazione, 614, 695-696
- inibitore di enzimi, 993
- maltobionico, 923
- mannarico, 920
- *meso*-tartarico, 152-153, 896
- metacrilico, 1045
- metanoico (*v. anche* A. formico), 592
- mevalonico, 952
- miristico, 1045
- monocrotalico, 821
- naftoico, 1045
- necico, 821
- nicotinicco, 786, 990, 1045
- nitrico (*v. anche* Nitrazione)
- azione ossidante, 285, 566
- cariche formali, 11-12
- reazione con carboidrati, 908, 916-921
- nitroso reazione
  - con ammine, 760
  - con arilammine, 508
- *o*-ftalico, 593
- acidità, 613
- da composti del naftalene, 778
- dal naftalene, 777
- oleico, 592, 939
- ossalico, 1046
- acidità, 613
- decarbossilazione, 615
- inibitore di enzimi, 993
- ossalosuccinico, 621
- *p*-aminobenzoico, 669
- *p*-toluico, 509, 593
- palmitico, 939, 1045
- palmitoleico, 939
- pantotenico, 990
- pelargonico, 593
- periodico, 909-910
- perossiacetico, 243
- perossibenzoico, 244, 307, 431
- picrico, 512
- pimelico, 613, 1046
- piroglutamminico, 974-975
- piruvico, 615, 1045
- propandioico (*v. anche* A. malonico), 592
- propanoico (*v. anche* A. propionico), 593
- idrolisi di un'ammide, 663
- $pK_a$ , 35
- propionico (*v. anche* A. propanoico; A. carbossilici), 93, 531, 593, 595
- ribonucleico (*v. anche* RNA), 1001
- salicilico, 505, 1045
- sebacoico, 1046

- solforico
  - fumante, 484
  - $pK_a$ , 35
  - reazione
    - con alcheni e alchini, 409
    - con alcoli, 276-277, 280-305
    - con composti aromatici (*v. Solfonazione*)
  - squarico, 586
  - stearico, 939, 1045
  - suberico, 1046
  - succinico, 1046
  - acidità, 613
  - deidrogenazione, 992-993
  - tartarico, 1046
  - determinazione della configurazione, 896-897
  - *meso*, 152-153, 896-897
  - racemico, 145
  - stereoisomeri, 152-153
  - tereftalico, 620, 1046
  - tropico, 821
  - urico, 462
  - valerico, 593, 595, 1045
  - vulpinico, 731
- Acilazione
  - del benzene, 483, 532, 640-641
  - di ammine, 647-648, 655, 658, 661, 759
  - di amminoacidi, 970
  - di enammine, 704
- Acilioni, 483
- Acilossi, gruppo, 593
- Acqua (*v. anche* Idrolisi)
  - angolo di legame, 17
  - costante dielettrica, 213
  - legami, 67
  - lunghezze di legame, 17
  - momento polare, 23
  - nucleofilia, 212
  - $pK_a$ , 35, 261
  - reazione
    - con alcheni e alchini, 409, 420
    - con aldeidi, 540-541
    - con alogenuri
      - alchilici, 185-190
      - allilici e benzilici, 196-198
- Acrilonitrile, 110
- Acroleina, 545
- Adamantano, 130
- Adattamento indotto (teoria), 991
- Addizione
  - *anti*, 417-418
  - anti-Markovnicov, 408, 414
  - *cis* (*v. Addizione syn*)
  - coniugata (*v. anche* Reazioni di A. 1,4-), 435, 572
  - di Michael, 719-721
    - con enammine, 730
  - elettrofila
    - a composti carbonilici  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturi, 570-571, 615
    - ad alcheni, 404-405
    - al gruppo carbonilico, 539-540
    - *endo*, 442-443
    - *eso*, 442-443
    - non simmetrica, 405-406
    - nucleofila ad aldeidi e chetoni, 539-540, 549
    - insaturi, 572-574, 719-721

- *syn*
  - di borano ad alcheni, 414-415
  - di carbeni, 421
  - di idrogeno, 426
  - di ossidanti, 430
  - *trans* (*v. A. anti*)
- Addotto bisolfonico, 547
- Adenina, 1003
  - basicità, 1006-1007
- Adrenalina, 737-738
- Agenti di trasferimento di fase, 315, 758
- Aglicone, 905
- AIBN, 245
- Alanina (ala), 157, 961, 965-967, 970
- sintesi, 546
- Albumine, 984
- Alcaloidi, 757, 819-821
- sintesi, 821-823
- Alcan-tioli (*v. anche* Tioli), 315
- Alcani (*v. anche* Metano, ecc.), 87, 103-108
  - a catena continua (*v. anche* Alcani), 92 92-93
  - acidità, 600, 602, 690
  - alogenazione, 20, 105, 227-239
  - calore di combustione, 106
  - combustione, 105-106
  - conformazioni, 124-127
  - da alcheni, 403, 421, 424-427
  - da alcoli, 284
  - da alogenuri alchilici, 267
  - da chetoni, 561
  - da reattivi di Grignard, 267
  - dal carbone, 109
  - formula generale, 91
  - nomenclatura, 92-97, 1034-1035
  - pirolisi, 106, 240, 242
  - proprietà
    - chimiche, 105-106
    - nucleofilia, 212
    - fisiche, 104
  - ramificati, 94-97
  - reattività in reazioni radicaliche, 235-236
  - spettro
    - $^{13}C$  rmn, 368
    - di massa, 878-879
    - infrarossi, 330-331
    - rmn, 348, 363
- Alcheni (*v. anche* Etilene, Dieni, Polienucci, ecc.), 65, 391
- acidità, 602
- addizione
  - *anti*, 417
  - mista, 419-420
  - radicalica di HBr, 408
- attacco elettrofilo, 404-405
- calori di idrogenazione, 427-428
- conversione
  - in acidi carbossilici, 430, 432-435
  - in aldeidi, 430, 432, 434-435
  - in alogenuri alchilici, 404-409, 414
  - in alodrine, 420
  - in chetoni, 430, 432-435
  - in deutero-alcani, 414
  - in dialogo-alcani, 416-419
  - in dioli, 429-431, 435
  - in epossidi, 307, 429, 431
  - in eteri, 412
  - in metilchetoni, 431-432
  - da alchini, 424, 426-427

- da alcoli, 276-278, 400-401  
 da alogenuri alchilici, 175-176, 185, 200-211, 217, 400-401  
 da idrati d'ammonio quaternario, 761-763  
 da reazioni di Wittig, 554-555  
 formazione di carbocationi, 404-407, 409  
 formula generale, 91  
 formule lineari, 440  
 fotoisomerizzazione, 870  
 idratazione, 265, 409, 411, 414-415  
 idroborazione, 412-415  
 idrogenazione, 423-428, 470, 557  
 isomeria geometrica, 116-121, 205-207, 395, 1036-1037  
 legami, 55-60, 62, 392  
 nomenclatura, 99, 393-395, 1035-1037  
 nomi d'uso, 99, 394  
 ossidazione, 429-435, 598, 600  
 polimerizzazione, 228, 246  
 prodotti, 444  
 proprietà fisiche, 394-395  
 reattività, 416-417  
 reazioni (tabella), 444  
 - con  
 - acetato mercurico, 410-411  
 - acido solforico, 409  
 - alogeni, 416-420  
 - e acqua, 420  
 - alogenuri d'idrogeno, 404-408  
 - benzene, 483  
 - borano, 412-415  
 - carbeni, 420-422  
 - ozono, 433-435  
 - di addizione, 403-423  
 saggio  
 - con bromo, 416  
 - di Bayer, 431  
 sintesi, 403  
 spettri  
 - infrarossi, 330-331, 396-397  
 - rmn, 346-349, 396, 398-399  
 stabilità, 205, 427-428  
 trasposizioni, 409  
 uso nella sintesi, 443, 445-447  
**Alchil**  
 bisolfati, 280  
 bromuri (v. Alogenuri alchilici)  
 disolfuri, 316  
 fosfati, 280  
 ioduri (v. anche Alogenuri alchilici), 405, 416  
 - da altri alogenuri, 217  
 litio, 269  
 magnesio (V. Reattivi di Grignard)  
 nitrati, 280  
 nitriti, 280  
 solfati, 280, 280  
 - acidi, 280, 409  
 - acidità, 600  
 - come detergenti, 942-943  
 - da alcheni, 409  
 - proprietà detergenti, 942  
 - reazione con zuccheri, 912, 920-921  
 - reazioni con zuccheri, 912, 920  
 solfonati, 280-282  
 solfuri, 315, 315  
 - da alogenuri alchilici, 217, 315-316  
 - ossidazione, 316  
 tosiliati, 281-282  
**Alchilammine** (v. anche Ammine), 739  
**Alchilazione**,  
 del benzene, 481-482  
 di ammine, 217, 745-747, 758  
 di enammine, 702-704  
 di enolati, 693-697  
**Alchini** (v. anche Acetilene), 65, 391  
 acidità, 393, 600, 602  
 conversione ad alcheni, 424, 426-427  
 da acetiluri, 402  
 da dialogeno-alcanti, 401-402  
 formula generale, 91  
 idratazione, 410  
 idrogenazione, 423-424, 426-427  
 legami, 61-62, 392-393  
 nomenclatura, 99, 395, 1035-1036  
 proprietà fisiche, 394-395  
 reazioni  
 - con alogeni, 416  
 - con alogenuri di idrogeno, 404  
 - con sodio in ammoniacca, 426-427  
 - di Grignard, 393, 402  
 riduzione, 423-424, 426-427  
 sintesi (tabella), 403  
 spettri  
 - infrarossi, 330-331, 396-397  
 - rmn, 399-400  
**Alcol**  
 allilico, 263  
 benzilico (v. anche Alcoli), 196, 463  
 - da acido benzoico, 642  
 - da cloruro di benzile, 196-197  
 dal legno (v. anche Metanolo), 93, 242, 257  
 deidrogenasi, 285  
 denaturato, 264  
 etilico (v. Etanolo)  
 isopentenilico, 952  
 isopropilico (v. anche Alcoli; 2-Propanolo), 257, 259, 263  
 metilico (v. Metanolo)  
*t*-butilico (v. anche Alcoli), 260, 263  
 - acidità, 261  
 - additivo per benzine, 108  
 - disidratazione, 276  
 - reazione con alogenuri  
 - acilici, 638, 650  
 - di idrogeno, 271, 273  
 - solubilità, 259  
**Alcoli**, 64, 257  
 acidità, 260-261, 563, 600, 604-605, 608, 690  
 allilici, 196, 263  
 alogenati (v. Aloidrine)  
 basicità, 259  
 benzilici, 263, 277  
 combustione, 284-285  
 come nucleofili, 212  
 conversione ad eteri, 305  
 da acidi carbossilici, 611, 642  
 da alcheni, 265, 409-412, 414-415  
 da aldeidi, 265, 268, 547-548, 556-560  
 da alogenuri  
 - acilici, 641-642  
 - alchilici, 174, 178-179, 185, 217, 264  
 - allilici, 196-198  
 - benzilici, 196-198

- da chetoni, 265, 267-268, 424, 547-548, 556-560  
 da epossidi, 268, 310  
 da esteri, 268, 651-657  
 da litio-alchili, 269  
 da reazioni di Grignard, 267-268, 311, 547-548, 656-657  
 da disidratazione 276-279, 400-401  
 da esteri inorganici, 274-275, 280-282  
 legami, 67, 257-258  
 - ad (di) idrogeno, 24-27, 258, 332  
 metabolismo, 285  
 nitrato, 280  
 nomenclatura, 100, 261-263, 1047  
 ossidazione, 283-287, 532, 597-598  
 preparazione (tabella), 270  
 primari (v. anche Alcoli), 263  
 - ossidazione, 285-286  
 - reattività verso HX, 273  
 - reazione con acido solforico, 276  
 proprietà fisiche, 258-259  
 protonazione, 259-260, 272  
 reattività, 272-273, 276, 609  
 reazioni (tabella), 287  
 - con  
 - acidi carbossilici, 279, 609-611, 650  
 - acidi minerali, 271-273  
 - acido solforico, 276-280, 305  
 - aldeidi, 542-545  
 - alogenuri  
 - acilici, 638-639, 650  
 - alchilici, 185  
 - di idrogeno, 271-273  
 - anidridi, 646-647, 650  
 - basi, 260-261  
 - chetoni, 542  
 - cloruro di  
 - tionile, 274-275  
 - tosilico, 281  
 - epossidi, 310-312  
 - esteri, 655  
 - idruri metallici, 260  
 - metalli alcalini, 260  
 - reattivi di Grignard, 267-268  
 - tribromuro di fosforo, 274-275  
 - di sostituzione, 271-276  
 riduzione, 284  
 - acilici, 638, 650  
 sali (v. Alcolossidi)  
 secondari (v. anche Alcoli), 263  
 - disidratazione, 276-277  
 - ossidazione, 285-287  
 - reattività verso HX, 273  
 - reazioni con acido solforico, 276  
 sintesi, 264-265, 267-270  
 solubilità, 258-259  
 spettri  
 - di massa, 878, 880  
 - infrarossi, 328, 332, 334  
 - rmn, 342, 361, 363  
 terziari (v. anche Alcoli), 263  
 - disidratazione, 276  
 - ossidazione, 287  
 - reattività verso HX, 273  
 trasposizioni, 273, 278  
 uso nella sintesi, 288  
 vinilici (v. anche Enoli), 409, 565  
**Alcolici** (bevande), 264, 285  
**Alcolisi**, 638  
**Alcolosi** (prefisso), 303  
**Alcolossidi**, 260

- basicità, 212, 602  
 nomenclatura, 1052  
 nucleofilia, 212  
 preparazione, 260  
 reazioni con  
 -  $\alpha$  idrogeni, 563-564, 690-691, 693-694  
 - alogenuri alchilici, 174-176, 184, 201-206, 209, 211-212, 216-217, 306,  
 - epossidi, 311  
**Aldeide**  
 cinnamica, 530, 708  
 crotonica, 708  
 reazioni con idruri metallici, 558-560  
**Aldeidi**, 68, 529  
 $\alpha$ - $\beta$ -insature, 570-573, 708-709, 719  
 acidità degli  $\alpha$ -idrogeni, 563-564, 706  
 addotto bisolfatico, 547  
 auto-ossidazione, 243  
 $\beta$ -sostituite, 570-572  
 condensazioni, 706-711  
 conversione  
 - ad ammine, 562  
 - ad enammine, 552  
 da alcheni, 430, 432, 434-435  
 da alchini, 410  
 da alcoli, 284-286, 532  
 da alogenuri acilici, 642  
 idrogenazione, 556-558  
 legami, 68  
 - ad (di) idrogeno, 534-535  
 nella sintesi di Strecker, 965  
 nomenclatura, 101, 530-532, 1048  
 ossidazione, 541-542, 563, 597-598  
 proprietà fisiche, 533-534  
 reattività, 539-541  
 reazione  
 - di Cannizzaro, 730-731  
 - di Wittig, 554-555  
 reazioni (tabella), 575  
 - con  
 - acido cianidrico, 545-546  
 - acqua, 540-541  
 - alcoli, 542-545  
 - ammine, 549-552, 750  
 - ammoniacca, 549-550  
 - idrazine, 552-554  
 - reattivi di Grignard, 268, 547-548  
 - di  
 - addizione (sommario), 548  
 - amminazione-riduzione, 562, 750  
 - riduzione, 556-560, 562  
 sintesi, 532-533  
 spettri  
 - di massa, 880-881  
 - infrarossi, 336-337, 535-536  
 - rmn, 347, 355, 537-538  
 tautomeria, 565-567  
 uso nella sintesi, 574-576  
**Alder**, K., 439  
**Alditoli**, 911  
**Aldoesosi**, 894  
 conformazione, 901  
 struttura, 897-898  
**Aldoli**, 706-710  
**Aldopentosi**, 894, 898  
**Aldosi** (v. anche Monosaccaridi), 894, 897-898  
**Alfa** ( $\alpha$ )  
 negli

- eterocicli, 783  
 - steroidi, 948-949  
 nei  
 - carboidrati, 902  
 - composti policiclici, 775  
 nomenclatura dei composti carbonilici, 531, 1043  
 alogenazione di  
 - acidi carbossilici, 642, 644  
 - alogenuri acilici, 642-644  
 - chetoni, 567-568  
 eliminazione, 421-422  
 idrogeni, acidità, 563-564, 690-692  
**Alginati**, 933  
**Allene**, 85, 394, 1035  
**Allil**  
 bromuro (v. anche Alogenuri allilici), 240  
 cloruro (v. anche Alogenuri allilici), 196  
 - da propene, 237  
 - reazione con  
 - acqua, 196-197  
 - base, 198  
 - enammine, 704  
 fenil etere, 841  
**Alloso**, 898  
**Allucinogeni**, 661, 738, 774  
**Alogenazione**  
 alfa, 567-570, 642-644  
 allilica, 237, 240-241  
 benzilica, 237, 240, 502-503  
 con NBS, 240-241  
 del  
 - benzene, 478-480  
 - fenantrene, 777  
 - metano, 20, 105, 228-232, 234, 236  
 - naftalene, 779-781  
 - nitrobenzene, 492  
 - propano, 235, 238-239  
 dell'anilina, 486, 488  
 dell'etano, 227  
 dell'isobutano, 235  
 di  
 - acidi carbossilici, 643-644  
 - alcani, 20, 105, 227-239  
 - alcheni e alchini, 403, 416-420  
 - areni, 237, 240, 502-503  
 - chetoni, 567-570  
 - cloruri acilici, 642  
 - composti aromatici, 491-492  
 - derivati aromatici, 488  
 - dieni, 435  
 - eterocicli aromatici, 785  
 - metilchetoni, 569-570  
 elettrofila, 417-420, 478-480  
 radicalica, 20, 105, 227-240  
 - selettiva, 238, 240-241  
**Alogeni**  
 (v. anche Alogenazione)  
 abbondanza isotopica, 876  
 addizione mista ad alcheni, 420  
 come *o,p*-orientanti, 486-487, 489-490  
 energia di dissociazione di legami, 232  
 polarizzazione, 417, 478  
 reazioni radicaliche, 232, 238-240  
**Alogenoalcani** (v. Alogenuri alchilici)  
**Alogenoareni** (v. Alogenuri arilici)  
**Alogenobenzoni** (v. Alogenuri arilici)

- Alogenoderivati**  
 (v. anche Alogenuri alchilici; A. arilici; etc.)  
 legami, 171  
 proprietà fisiche, 172  
 spettri  
 - di massa, 876-877  
 - infrarossi, 331  
 tipi, 170  
 tossicità, 305  
**Alogenuri acilici**  
 -  $\alpha$ -alogenazione, 642-644  
 - da acidi carbossilici, 636  
 - idrolisi, 637-638  
 - nomenclatura, 636, 1047  
 - reattività, 629-630, 636-638  
 - reazioni (sommario), 644, 675  
 - con alcoli, 638-639, 650  
 - con ammine, 639-640, 661, 759  
 - con ammoniacca, 639  
 - con benzene, 483, 532, 640-641  
 - con carbossilati, 640-645  
 - con enammine, 704  
 - con organometallici, 641  
 - di Friedel-Crafts, 483, 532, 640-641  
 - riduzione, 642  
 - sintesi, 674  
 - spettri  
 - infrarossi, 630, 631  
 - rmn, 630  
 alchilici, 169-170  
 - azione anestetica, 170  
 - conversione ad  
 - alcani, 267  
 - alcheni, 175-176, 200-211, 217, 400-401  
 - alchini, 401-402  
 - alcoli, 174, 178-179, 196, 217, 264  
 - eteri, 174-175, 216-217, 306  
 - da alcani, 227-239  
 - da alcheni e alchini, 404-408, 414, 416-419  
 - da alcoli, 271-276  
 - da eteri, 308  
 - da reattivi di Grignard, 266  
 - impedimento sterico, 183-184, 209  
 - legami, 171  
 - nella reazione di Wittig, 554  
 - nella sintesi di Gabriel, 746-748  
 - nomenclatura, 98, 172, 1035-1036  
 - primari (v. anche A. alchilici), 173  
 - assenza di reazioni  $S_N1$ , 190  
 - reazioni  
 - E2, 202, 400  
 -  $S_N2$ , 177-184, 211-212, 217  
 - proprietà fisiche, 172  
 - punti di ebollizione, 258  
 - reattività, 175, 182-184, 189, 195, 198, 201-202, 211-212  
 - reazioni (sommario), 214, 217  
 - competitive, 175, 211-214  
 - con  
 - acidi di Lewis, 481  
 - acqua, 185-188  
 - alcoli, 185  
 - alcolossidi, 205, 216-217, 306  
 - basi, 200-211  
 - benzene, 481-482

- carbossilati, 217, 608, 651
- cianuro, 217, 670, 758
- enammine, 702-704
- enolati, 693-699
- fenossidi, 306
- ftalimide, 746-747
- ioni solfuro, 217, 315-316
- litio, 269
- magnesio, 266
- NH<sub>3</sub> e ammine, 217, 745-746, 758
- di eliminazione (sommario), 175-176, 200-214, 217, 400-402
- di sostituzione (sommario), 174-175, 177-189, 191, 193-194, 212-214, 216-217
- S<sub>N</sub>1, 185-195, 211-214
- S<sub>N</sub>2, 177-184, 198, 211-214, 216-217
- secondari, 173
- reazioni
  - competitive, 211-212
  - di eliminazione, 200, 202, 401
  - velocità di reazioni
    - S<sub>N</sub>1, 190
    - S<sub>N</sub>2, 183-184
- solvolisi, 185
- spettri
  - infrarossi, 331
  - rmn, 344-345, 352, 358
- terziari (v. anche A. alchilici), 173
- assenza di reazioni S<sub>N</sub>2, 183-184
- reazioni
  - di eliminazione, 175, 200-202, 211-212, 217, 401
  - S<sub>N</sub>1, 185-190, 192-193
- tossicità, 170, 305
- uso nella sintesi, 216
- alilici, 195
- da reazioni di alogenazione, 237, 240-241
- reattività, 196-198
- reazioni
  - con enammine, 704
  - di sostituzione, 195-198
- arilici, 170-171
- conversione
  - a-fenoli, 512
  - a-reattivi di Grignard, 266
  - ad arilammine, 513-514
- da benzene, 478-480
- da sali di diazonio, 508-509
- reattività, 171, 786
- sostituzione
  - elettrofila, 486, 489-490
  - nucleofila, 512-515, 786
- benzilici, 195, 240
- dal toluene, 240
- reattività, 196-199
- reazione con
  - acqua, 196-198
  - enammine, 704
  - carbossilati, 651
- di idrogeno
  - acidità, 32, 272, 602
  - reazione con
    - alcheni, 404-408
    - alchini, 404
    - alcoli, 271-273
    - composti carbonilici α,β insaturi, 571
- dieni, 435-438
- eteri, 308
- isopropilici, reazioni di Friedel-Crafts, 481-482
- metilici (v. anche A. alchilici), 172
- assenza di reazioni S<sub>N</sub>1, 190
- momento polare, 171
- proprietà fisiche, 172
- reazioni S<sub>N</sub>2, 183-184
- uso nella sintesi, 673
- vinilici, 171
- da alchini, 404
- polimerizzazione, 249
- reattivi di Grignard, 266
- reazione di eliminazione, 401-402
- spettri di rmn, 349
- Aloidrine
  - conversione ad epossidi, 307
  - da alcheni, 420
  - da epossidi, 310, 312
- Alotano, 170
- Altroso, 898
- Amalgama di zinco, riducente, 561
- Amfetamina, 158, 738
- Amido, 892, 927-929
- amilopeptina, 928-929
- amilosio, 927
- conversione a glucosio, 893
- saggio con iodio, 928
- Amigdalina, 546, 905
- Amilopeptina, 927-928
- Amiloso, 927-928
- Ammidi, 69, 628, 661
- basicità, 662
- conversione a nitrili, 671
- da alogenuri acilici, 639-640
- da ammine, 759
- da anidridi, 647-648
- da esteri, 655
- da nitrili, 671
- idrolisi, 663-664
- legami, 662-663
- nomenclatura, 661, 1049-1050
- reattività, 629-630, 662-663
- reazioni (sommario), 672, 676
- riduzione, 664-665, 745, 750, 759
- sintesi, 661, 673-674
- spettri
  - infrarossi, 630-631, 633-634
  - rmn, 630, 662-663
  - trasposizioni, 745, 750-752
- Ammidine, 85
- Ammiazione
  - di α-alogenoacidi, 965
  - riduttiva, 562
- Ammine, 65-66, 737-738
- acidità, 600
- acilazione, 647-648, 655, 658, 661, 759
- alchilammine, 739
- alchilazione, 745-747, 758
- arilammine, 245, 739, 749
- basicità, 29-30, 36, 66, 753-756
- chiralità, 741-742
- classificazione, 739
- come nucleofili, 217
- come sequestranti di HCl, 281
- conversione a
  - sali di diazonio, 508, 760
  - solfonammidi, 759
- da aldeidi, 562, 750
- da alogenuri alchilici, 745-747, 749-750, 752
- da ammidi, 663-664, 745, 750-753, 759
- da chetoni, 562, 750
- da N-alchil ftalimmidi, 746-747
- da nitrili, 424, 672, 745, 749-750
- da nitrocomposti, 508, 749
- da sali di ammine, 745-746, 757
- elettroni non condivisi, 29, 66, 741
- eliminazione di Hoffmann, 761-762
- eterocicliche, 740, 740
- formazione di immine, 549-550
- inversione, 741-742
- legami, 65-66, 741-742
- di idrogeno, 25-26, 332
- metilazione esauriente, 762-763
- nell'aggiunta 1,4-, 573
- nella formazione di enammine, 552
- nella risoluzione, 158
- nomenclatura, 739-740, 1050
- primarie, secondarie, terziarie, 739, 759
- proprietà, 742, 743
- reazioni (tabella), 764
- con acidi, 29-30, 757
  - di Lewis, 33, 489, 517-518
- acido nitroso, 508, 760
- aldeidi, 550-552, 760
- alogenuri
  - acilici, 639-640, 661, 759
  - alchilici, 217, 745-746, 758
  - anidridi, 647-648, 661
  - benzene-solfonilcloruro, 759
  - chetoni, 550-552, 760
  - esteri, 661
- saggio di Hinsberg, 759
- sali (v. anche Ammonio quaternario), 66, 739, 757
- chirali, 742
- da alogenuri alchilici, 745-746, 758
- da ammidi, 653
- da ammine, 757
- legami, 66, 742
- nomenclatura, 757, 1051
- proprietà, 743
- reazioni con basi, 745-746, 758
- scambio di protoni, 746
- stabilizzazione, 754-755
- simpatocommetiche, 737-738
- sintesi (sommario), 752-753
- spettri
  - di massa, 879
  - infrarossi, 332-333, 744-745
  - rmn, 363, 745
- Ammio (prefisso), 740
- Ammioacidi, 959-971
- acidi, 964, 969
- acidità, 960, 966-969
- acilazione, 970
- anfoteri, 966-967
- basici, 964-969
- biosintesi, 551-552
- C- ed N-terminali, 972-973
- codoni, 1027
- elettroforesi, 968
- essenziali, 962-963, 962-963
- ioni dipolari, 960-961
- nella biosintesi proteica, 1025-1029
- neutri, 964, 969
- proprietà, 966-970
- punto isoelettrico, 967-970
- reazioni (sommario), 971
- saggio della ninidrina, 971
- sintesi, 615, 748-749, 962-963, 965-966
- struttura, 960-964
- titolazione, 968-969
- Amminobenzene (v. Anilina)
- Amminochetoni, 573
- Amminopiridine, 786-788
- Amminosolfonammidi, 668
- Ammoniac
  - acidità, 691
  - basicità, 29, 36, 66, 753
  - lunghezze e angoli di legame, 17
  - orbitali, 66
  - reazioni con
    - alogenuri acilici, 639
    - alogenuri alchilici, 217, 745-746
    - anidridi, 647
    - cloruri arilici, 513
    - esteri, 655
    - gruppi carbonilici, 549-550
- Ammonio quaternario
  - chirali, 742
  - da alogenuri alchilici e ammine, 746
  - idrossidi, 761-763
  - sali, 739, 757-758, 761
- Ampiezza delle onde, 46
- Analisi
  - del residuo terminale, 976-978
  - di Zeisel, 309
  - in trasformata di Fourier, 367
  - retrosintetica, 290
- Androgeni, 950
- Androsterone, 950
- Anellazione (di Robinson), 720-721
- Anemia a cellule falciformi, 965
- Anestetici, 170, 305
- Anfoterismo (di amminoacidi), 966-970
- Angoli di legame, 17
- nei composti
  - ciclici, 127-128
  - con C
    - sp, 61, 392
    - sp<sup>2</sup>, 56, 392
    - sp<sup>3</sup>, 52-54
  - nell'acqua, 17
  - nell'ammoniac, 17
- Angstrom (unità Å), 5, 325
- Anidride (v. anche Anidridi), acetica, 628
- reazioni con
  - acidi carbossilici, 613, 646
  - acido salicilico, 506
  - acqua, 646
  - alcoli e fenoli, 505, 646-647
  - glucosio, 911
  - leucina, 970
- benzoica (v. anche Anidridi), 628, 646
- eptanoica, 640
- etanoica (v. anche A. acetica), 645
- ftalica
  - conversione a ftalimide, 666, 746
  - dal naftalene, 777
  - glyptal, 660
  - reazione con alcoli, 650
  - maleica, 1046
  - propanoica, 645
  - propionica (v. anche Anidridi), 645
  - succinica, 613
- Anidridi, 69, 645-648
- cicliche, 613, 646
- da acidi carbossilici, 613, 645-646
- da alogenuri acilici, 640, 645
- degli acidi carbossilici (v. Anidridi)
- idrolisi, 646
- nell'acilazione di Friedel-Crafts, 496
- nomenclatura, 645, 1046
- reattività, 629-630, 646
- reazioni (sommario), 648, 675
- con alcoli, 646-647, 650
- con ammine, 647-648, 661
- con amminoacidi, 970
- con ammoniac, 647
- con fenoli, 505, 646-647, 650
- con zuccheri, 911
- sintesi, 674
- spettri infrarossi, 630-632
- uso nella sintesi, 673
- Anilidi, 1050
- Anilina, 463
- basicità, 753, 755
- bromurazione, 485, 488
- conversione
  - a benzonitrile, 671
  - a sali di diazonio, 508
- da clorobenzene, 512, 514
- da nitrobenzene, 508
- proprietà, 743
- reazione di copolazione, 510
- reazioni con acidi di Lewis, 517-518
- strutture di risonanza, 755
- Anilino
  - bromuro, 1051
  - ione, 755
- Anione, 8
- ammide (v. Sodio ammidato)
- metile, 193
- Anioni alchilici (v. Carbanioni)
- Anisolo, 301, 308
- Anisotropia, 345-346
- Anomeri, 901-902
- Antibiotici, 668-669
- Anticodoni, 1025, 1027-1028
- Anticorpi, 984
- Antidetonanti, 108
- Antiossidanti, 244
- Antisettici, 504
- Antracene, 773
- legami, 775-776
- numerazione, 775
- ossidazione, 778
- reazioni
  - di Diels-Alder, 515
  - di sostituzione, 780
  - riduzione, 779
- spettro uv, 859
- Antrachinoni, 778, 864
- Antracite, 108
- Apertura di
  - ciclo alcheni, 434
  - ciclopropano, 129
  - epossidi, 310-313
- Arabinosio, 898, 915-918
- Aerosol (propellenti), 170
- Argento ossido, reazione con sali d'ammonio quaternario, 761-762
- Arginina (arg), 961, 970
- Argon, struttura elettronica, 8
- Arl
  - chetoni (v. Fenil chetoni)
- esteri, 638, 650
- eteri, 306, 503
- nitrili, 508-509
- Arilammine (v. anche Ammine), 245, 739
- conversione a sali di diazonio, 508, 760
- da alogenuri arilici, 513-514
- da nitroaromatici, 508
- nomenclatura, 1050
- sintesi, 749
- tossicità, 743
- Arildiazonio composti (v. Diazonio sali)
- Aromaticità
  - e rmn, 468, 790
  - nei composti eterociclici, 73, 784, 789-790
  - nei sistemi policiclici, 775-776
  - nel benzene, 71-72, 471-473
  - nell'anione ciclopentadienile, 475-476
  - nuvola π, 72, 471
  - requisiti, 474-475
- Asfalto, 107
- Asparagina (asn), 961
- Aspartame, 664
- Aspirina, 505-506, 592, 946
- Assorbanza (A), 326,856
- molare (ε), 856
- Atomi di carbonio
  - chirali, 140
  - in composti ciclici, 154-156
  - multipli, 149-151
  - nucleofili, 267, 702
- Atomo di carbonio tetraedrico, 53, 63
- Atropina, 821
- Attività
  - ionica, 34
  - ottica, 143
- Attrattivi sessuali (v. Feromoni)
- Ausiliari chirali, 816
- (S)-1-ammino-2-metossimetilpirrolidina, 816-817
- e sintesi dell'(S)-4-metil-3-pentanone, 816-819
- Auto-ossidazione, 242
- Auxocromi, 864
- Aza (prefisso), 1039, 1051
- Azeotropo, 264, 464
- Azo
  - coloranti, 865
  - composti, 511
  - gruppo, 1041
- Azobisisobutironitrile, 245
- Azoto
  - abbondanza isotopica, 876
  - come gruppo uscente, 508
- Azulene, 496

- B
- β-Chetoestere (v. anche Estere acetico)
- acidità, 563-564, 692
- da esteri (condensazione), 713-718
- idrolisi, 714
- β-Dioni
  - acidità, 691-692
  - da condensazione di Claisen, 716-717



da sintesi enamminiche, 704  
tautomeria, 566-567  
Baeyer, A., 127  
Barbiturici, 666  
Base di Troger, 742  
Basi  
alcoli come basi, 259  
alcossidi, 212  
ammine, 29-30, 66, 753-756  
coniugate, 30-31  
coppie nel DNA, 1012-1013  
di Brønsted-Lowry, 28  
di Lewis, 32, 32  
di Schiff, 550  
forti e deboli, 29  
nel DNA, 1003-1005  
reazioni con  
-  $\alpha$ -idrogeni, 563-564, 690-691, 693, 696-697  
- alogenuri  
- allilici e benzilici, 198  
- arilici, 512-514, 786-789  
- RX (*v. anche* S<sub>N</sub>1, S<sub>N</sub>2, E1, E2), 174-214  
Basicità, 29, 36  
costanti, 36  
del pirrolo, 790  
dell'isochinolina, 789  
della chinolina, 789  
della piridina, 755, 786  
di ammine, 36, 753-756  
di aniline, 755  
di basi degli acidi nucleici, 1005-1007  
di carbanioni, 267, 602-603  
di ioni ammidici, 393, 691  
di nucleofili, 212  
di reattivi di Grignard, 267  
fattori influenti, 601-602, 754-756  
Basicità e nucleofilia, 176  
Batorodopsina, 862  
Benadryl, 292  
Benzalacetone, 709  
Benzaldeide (*v. anche* Aldeidi), 531, 534, 1048  
condensazione  
- aldolica incrociata, 708-709  
- di Knoevenagel, 710-711  
conversione a benzilammine, 562, 730  
da mandelonitrile, 546  
reazione con glucosio, 912  
reazione di Wittig, 555  
Benzammide (*v. anche* Ammidici), 628  
Benzanilide, 1050  
Benzantracene, 465  
Benzendiazonio, sali (*v. Sali di diazonio*)  
Benzene (*v. anche* Composti aromatici)  
acilazione, 483, 532, 640-641  
- di Friedel-Crafts, 483-484  
additivi per benzine, 108  
alchilazione, 481-482  
- di Friedel-Crafts, 481-482  
alogenazione, 477-480  
alogeno derivati, 477-480, 489-490, 512-515  
azeotropo, 464  
bromurazione, 478-480  
clorurazione, 477  
corrente d'anello, 346  
da acido benzensolfonico, 518

e analoghi (*v. anche* Composti aromatici, Areni, etc.)  
- da sali di diazonio, 508-510  
- nomenclatura, 101-102, 462-464, 1038-1039  
- ossidazione, 502, 598-599  
- proprietà fisiche, 595  
- reazioni (tabella), 516  
- di Friedel-Crafts, 517-518  
- di sostituzione, 485-493, 511-518  
- spettro  
- infrarossi, 466-468  
- rmn, 346-347, 468  
effetti isotopici cinetici, 480  
effetto dei sostituenti (sommario), 493  
energia di risonanza, 470, 473  
idrogenazione, 88, 470-471  
legami, 71-72, 471-473  
m-orientanti, 487, 491  
nitrazione, 477-478, 481  
o-p-orientanti, 487-491  
orbitali  
- molecolari, 471-473  
-  $\pi$ , 471-473  
origine, 461  
proprietà fisiche, 464-465  
reazioni di sostituzione elettrofila (sommario), 485  
riduzione, 88, 470  
seconda sostituzione, 485-492  
solfonazione, 484  
sostituenti  
- attivanti, 486-491, 512  
- disattivanti, 486-492  
sostituzione elettrofila, 477-486  
spettro  
- rmn, 473  
- uv, 859  
stabilità, 78, 470-471, 473  
storia, 461, 471  
strutture di  
- Kekulé, 72, 471  
- risonanza, 72, 471  
terza sostituzione, 492  
uso nella sintesi, 515-518  
Benzenecarbonitrile, 670  
Benzoesolfonil cloruro, 668  
reazioni con ammine, 759  
Benzilammine, 562, 743, 750  
Benzilpenicillinato sodico, 317  
Benzino, 514  
Benzo [a] pirene, 465  
Benzocaina, 685  
Benzochinoni, 507  
Benzofenone, 463, 534, 1052  
conversione a pinacoli, 872  
Benzoil cloruro (*v. anche* Alogenuri acilici), 628  
reazione  
- con etanolo, 639  
- con piperidina, 640  
- con reattivi di Grignard, 641  
riduzione, 642  
Benzonitrile (*v. anche* Nitrili), 509, 628, 670-671  
Benz[j]aceantrilene, 800  
Benz[k]acefantrilene, 800  
Bergstrom, S., 945  
Beta ( $\beta$ )

in carboidrati, 902  
in composti  
- carbonilici, 531  
- policiclici, 775  
in eterocicli, 783  
in steroidi, 948-949  
Beta-eliminazione, 202  
Betaine, 555  
BHA, BHT (conservanti), 245  
Biacetile, 579  
Bifenile, 1041  
Bijvoet, J.M., 146  
Biosintesi  
prostaglandine, 946  
proteine, 1026-1029  
steroidi, 951-953  
terpeni, 951-952  
Biossido (diossido) di carbonio  
da  
- combustione, 105  
- decarbossilazione, 614-615, 693-695  
- ossidazione di  
- alcheni, 433  
- alcoli, 285  
momento dipolare, 23  
reazione  
- con reattivi di Grignard, 599  
- di Kolbe, 505  
spettroscopia uv, 856  
Biot, J.B., 144  
Biotina, 990  
bis (prefisso), 1041  
Blankofer R., 870  
Bleomicina, 934  
Blu diretto, 865  
Borani, 412-414, 1052  
Bornano, 1037  
Boroidruro (*v. Sodio boroidruro*)  
Bradichinina, 997  
Brevicomina, 733  
Bromo (prefisso), 98  
abbondanza isotopica, 876  
elettronegatività, 7  
reattività, 232-233, 238-240  
Bromoacetone  
dall'acetone, 567-568  
reazione con enammine, 704  
Bromoalcani (*v. Bromuri alchilici*)  
Bromobenzene (*v. anche* Alogenuri arilici), 102, 479  
da sali di diazonio, 509  
Bromoetano (*v. anche* Alogenuri alchilici)  
reazione  
- con ammoniaca, 745  
- con estere malonico, 693-694  
- con fenossido, 306  
- con nucleofili, 174  
reazioni con basi, 178, 182  
Bromofornio, 570  
Bromometano (*v. Alogenuri metilici*)  
Bromopentano, reazioni con basi, 400-401  
Bromopiridina, 785  
Bromurazione (*v. anche* Alogenazione)  
allilica, 237, 240-241  
benzilica, 237, 240-241  
con NBS, 240-241  
del benzene, 478-480  
del metilpropano, 235

di acidi carbossilici, 643-644  
di alcani, 232-233, 238-239  
di alcheni, 416-420  
di areni, 240  
Bromuro  
di benzile reazione con ione acetato, 608  
di cianogeno, 979  
di idrogeno addizione anti-Markovnikov (*v. anche* Alogenuri di idrogeno), 408  
Brønsted-Lowry, acidi e basi, 28  
Brown, H.C., 413  
Butanammide, 661  
Butano (*v. anche* Alcani), 89, 93  
conformazioni, 126-127  
proprietà, 104  
Butanoil (butiril) cloruro, 636  
Butanone (*v. anche* Chetoni), 531  
conversione ad ammine, 562  
riduzione, 558  
Butanonitrile, 672  
Buteni  
calori di idrogenazione, 427-428  
da 2-bromobutano, 204-205, 209  
proprietà, 89  
Butenoli, 197  
t-Butilammia, 739  
t-Butilbenzene, 482  
t-Butilbromuro (*v. anche* Alogenuri alchilici)  
da isobutano, 235  
reazione con  
- acqua, 200  
- base, 184-187, 200  
- magnesio, 266  
reazioni  
- E1, 200-201  
- E2, 203  
- S<sub>N</sub>1, 186-187, 190  
t-Butilcicloesano, 134  
t-Butilcloruro (*v. anche* Alogenuri alchilici), 173  
da isobutano, 235  
da t-butanolo, 271, 273  
eliminazione, 175  
t-Butilmetilene (additivo per benzine), 108  
Butirraldeide, 531, 534  
Butirrammide, 661  
 $\gamma$ -Butirrolattone, 659

**C**

Cadaverina, 741  
Caffeina, 661, 1031  
Cahn-Ingold-Prelog  
regole di sequenza, 119-121  
sistema di nomenclatura, 146, 1036  
Calciferolo, 846  
Calcite, 143  
Calcofluor SD, 870  
Calcoli biliari, 949  
Calore di  
combustione di  
- alcani, 106  
- cicloalcani, 106, 128  
idrogenazione del  
- benzene, 470  
- cicloesene, 470

- di alcheni, 427-428  
- reazione, 20, 180  
Campo magnetico  
- esterno, 340  
- molecolare indotto, 342, 344-347  
Cancerogeni, nel catrame, 465  
Candeggianti ottici, 869-870  
Canestrene, 92  
Canfora, 808  
reazione con LiAlH<sub>4</sub>, 560  
Cantaridina, 628  
Capelli, ondulazione, 964  
Caprolattame, 665  
Carattere di doppio legame, 70, 204  
- parziale, 70  
ionico, 21  
p, 62  
s, 62  
Carbammati, 667-668, 980  
Carbanione benzilico, 502  
Carbanioni (*v. anche* Enolati), 267  
benzilici, 502  
da alchini, 393  
sostituzione nucleofila aromatica, 513  
Carbazolo, 1040  
Carbeni, 420-422, 506  
Carbenoidi, 422  
Carbocazioni, 186  
addizione ad alcheni, 404-407, 409, 436  
alchilazione di Friedel-Crafts, 481-482  
allilici, 196-197  
aromatici, 478  
da alcoli, 273, 277  
geometria, 188  
primari, secondari, terziari, 190  
reazioni  
- E1, 200-201  
- S<sub>N</sub>1, 186-194, 196-197  
spettrometria di massa, 878-879  
stabilità, 190-192, 196-198  
trasposizione (riarrangiamento), 192-193, 409  
Carboidrati (*v. anche* Glucosio; Monosaccaridi; etc.), 891  
fermentazione, 264  
Carbonati, 667  
Carbono, 108-109  
abbondanza isotopica, 876  
bituminoso, 109  
elettronegatività, 7  
legami, 9  
Carbonio 13  
spettri rmn, 367  
acetato di vinile, 369  
acido fenilacetico, 373  
N-etilformammide, 686  
n-ottano, 368  
Carbonio  
anomero, 901  
asimmetrico, 140  
orbitali ibridi  
stati di ossidazione, 283  
trigonale, 56, 63  
Carbossi (prefisso), 1045  
Carbossilati, 29  
come nucleofili, 217, 608  
come saponi, 941-943  
da ammidici, 663-664

da esteri, 653  
formazione, 29, 607  
legami, 592, 604-605  
nomenclatura, 607, 1051  
reazioni con alogenuri acilici, 640, 645  
reazioni con alogenuri alchilici, 608, 651  
strutture di risonanza, 78  
Carbossipeptidasi, 978  
Carburante per jet, 107  
Carica formale, 11-12  
Cariche parziali, 21  
Cariofillene, 824  
Carotene, 808  
Carvone, 163, 530  
Catalizzatore avvelenato, 108  
Catalizzatori  
avvelenati, 108, 424  
chirali (*v. anche* composti del Rodio), 425, 815  
di Ziegler-Natta, 250-251  
enzimi, 989  
idrogenazione, 424-425  
polimerizzazione, 247  
radicali liberi, 244-245  
sostituzione aromatica, 478-479  
trasferimento di fase, 758  
Catecolo, 507  
Catene laterali, 94, 1034  
Catene, 8  
allilico  
- nell'addizione 1,4-, 436  
- stabilizzazione per risonanza, 196  
benzilico, 502  
fenile, 508  
isopropile, 191  
metile, 191  
t-butile, stabilità, 191  
Cationi alchilici (*v. Carbocazioni*)  
Catrame  
di carbone, 109, 461, 465  
di sigaretta, 465  
Cefaline, 944  
Cellobiosio, 923  
Cellule eucariote, 1020  
Cellulosa, 892-893, 926-927  
cellobiosio da cellulosa, 923  
Cembrene A, 456  
Centimetri reciproci, (cm<sup>-1</sup>), 324-325  
Cera  
carnauba, 938  
d'api, 938  
paraffina, 107  
Cere, 938  
Cerebrosidi, 955  
Chelati, 314  
Chelazione, 792-793  
Cheratina, 984-985  
Cherosene, 107  
Chetali, 542  
di zuccheri, 912-913  
Chetoacidi  
ammminazione-riduzione, 965-966  
da esteri (condensazione), 714, 717-718  
decarbossilazione, 614-615, 697  
sintesi, 699  
Chetoesteri, 699  
Chetoni, 68, 529  
 $\alpha$ -alogenazione, 567-569

acidità di  $\alpha$ -idrogeni, 563-564, 690-692  
 addotto bisolfidico, 547  
 arilici, 483, 532, 640-641  
 $\beta$ -ammino, 573  
 $\beta$ -sostituiti, 570-574  
 condensazione, 707-711, 716-717  
 - aldolica, 707  
 - di Knoevenagel, 710-711  
 conversione  
 - a immine, 550-551, 760  
 - ad enammine, 552, 702-704, 760  
 da alcheni, 430, 432-435  
 da alchini, 410  
 da alcoli, 284-287, 532  
 da alogenuri acilici, 483, 532, 641  
 da  $\beta$ -chetocidi, 614, 697  
 da condensazioni di esteri, 714, 716-718  
 da estere acetacetico, 697-699  
 da reazioni di Friedel-Crafts, 483, 532, 640-641  
 da trasposizione pinacolica, 299  
 fotolisi, 871  
 idratazione, 541  
 idrogenazione, 424, 556-558  
 insaturi, addizione 1,4-, 570-574, 719-721  
 legami, 68  
 - di idrogeno, 534-535  
 metil, 431-432  
 nomenclatura, 101, 530-531, 1052  
 ossidazione, 563, 566, 570  
 proprietà fisiche, 533-534  
 reattività, 539-541  
 reazione  
 - aloformica, 569-570  
 - di Wittig, 554-555  
 reazioni  
 - (tabella), 575  
 - con  
 - acido cianidrico, 545-546  
 - acqua, 541  
 - alcoli, 542  
 - ammine, 550-552, 702-704, 760  
 - bisolfito, 547  
 - idrazine, 552-554  
 - idruri, 558-561  
 - litio-organici, 269  
 - reattivi di Grignard, 267-268, 547-548, 689-690  
 - di addizione (sommario), 548  
 riduzione, 265, 556-561  
 riduzione-amminazione, 562, 750  
 saggio dello iodoformio, 569-570  
 sintesi, 532-533  
 - enamminiche, 702-704  
 spettri  
 - di massa, 879-881  
 - infrarossi, 336, 535-536  
 - rmn, 371, 537-538  
 tautomeria, 565-566  
 uso nella sintesi, 574-576  
 Chetonitrili, 572-574  
 Chetoso, 894  
 Chimica organica, definizione, 1  
 Chimotripsina, 979  
 Chinolina, 784, 788, 1040  
 basicità, 789  
 come veleno di catalizzatori, 424  
 nomenclatura, 788

reazioni (tabella), 795  
 - di sostituzione, 789  
 sintesi di Skraup, 801  
 Chinoni (*v. anche* Antrachinoni; etc.)  
 colore, 864  
 da idrochinoni, 507  
 riduzione, 507  
 Chinucleidina, 224  
 Chiralità, 115, 137-140  
 determinazione, 137, 139-140  
 induzione, 557-558, 721, 814-815  
 Chitina, 929-930  
 Cianidrine, 545-546  
 della gliceraldeide, 896-897  
 Cianuri organici (*v. Nitrili*)  
 Ciclamati, 669  
 Ciclizzazione (*v. anche* Reazioni di  
 Cicloaddizione e R. Elettrocicliche)  
 anellazione di Robinson, 720-721  
 di diacidi, 613, 646  
 di Dieckmann, 715-716, 718  
 di monosaccaridi, 899-900  
 di ossiacidi, 659  
 reazioni pericicliche, 440-443, 831-840  
 Ciclo (prefisso), 93, 1037  
 Ciclo-ottatetraene, 474-475  
 Ciclo-ottene, *trans*, 168  
 Cicloalcani, 16-17, 87, 91  
 calore di combustione, 106, 128  
 chirali, 154-156  
 conformazione, 127-129, 131, 947-948  
 disostituiti, 134-135, 154-156  
 energia di tensione, 128  
 formule, 16-17  
 nomenclatura, 93, 1037  
 Cicloalcheni, 1037  
 apertura del ciclo, 835  
 da polieni, 835-840  
 da reazione di Diels-Alder, 439-443  
 Ciclobutano (*v. anche* Cicloalcani), 129  
 conformazione, 131  
 da etilene, 831-834  
 tensione di anello, 128  
 Ciclobutene, 836  
 Cicloeptatriene, 477  
 Cicloeptene, ossidazione, 431  
 Cicloesancarbaldeide, 707, 1048  
 Cicloesancarbonitrile, 1049  
 Cicloesano (*v. anche* Cicloalcani), 16, 122  
 conformazioni, 128, 130-131  
 da benzene, 424, 470-471  
 gruppi assiali ed equatoriali, 133-134  
 proiezioni di Newman, 132  
 solubilità, 27  
 Cicloesano (*v. anche* Alcoli), 265  
 Cicloesanone, 530  
 bromurazione, 567  
 conversione a cicloesilammina, 562  
 enammina, 702  
 idrogenazione, 557  
 reazione di Wittig, 555  
 Cicloesatriene, 470  
 Cicloesen-ossido, 313  
 Cicloesene (*v. anche* Alcheni)  
 da reazioni di Diels Alder, 439-443  
 calore di idrogenazione, 470  
 conversione a dioli, 430

ossidazione, 598  
 reazione con bromo, 418  
 Cicloesilammina, 740  
 basicità, 755  
 da cicloesanone, 562  
 Ciclopenta [*cd*] pirene, 801  
 Ciclopentadiene  
 acidità, 476  
 in reazioni di Diels-Alder, 442-443  
 ioni, 475-476  
 Ciclopentano (*v. anche* Cicloalcani), 128, 131  
 Ciclopentanone reazione con fenilidrazina, 554  
 Ciclopenten-ossido, 304  
 Ciclopentene, conversione a dioli, 431  
 Ciclopropano  
 (*v. anche* Cicloalcani)  
 da alcheni e carbeni, 421-422  
 energia, 128-129  
 idrogenazione, 129  
 Cinetica, 180  
 del primo ordine, 189  
 del secondo ordine, 181  
*cis* (prefisso), 116, 123  
*cis*-1,2-Dimetilcicloesano, 426  
*cis*-2-Pentene, 117  
*cis*-Jasmone, 735  
*cis*-Verbenolo, 814  
 Cisteina (cys), 961, 964  
 Cistina, 964  
 Citocromo C, 792-793  
 Citosina, 1003  
 Citrale, 808, 813  
 Citronellale, 83  
 Civetone, 587  
 Cloralio, 541  
 idrato, 541  
 Cloridrine (*v. Aloidrine*)  
 Cloro  
 (prefisso), 98  
 abbondanza isotopica, 876  
 elettronegatività, 7  
 reattività, 232-233, 235, 238-240  
 spettroscopia di massa, 876-877  
 Cloroalcani (*v. Alogenuri alchilici*)  
 Clorobenzene  
 (*v. anche* Alogenuri arilici)  
 conversione ad anilina, 514  
 da benzene, 477  
 da sali di diazonio, 509  
 nitrurazione, 477  
 Cloroetene, 171  
 Clorofilla, 792-793  
 Clorofluorocarburi, 170  
 Cloroformati, 980-981  
 Cloroformiato di benzile, 980  
 Cloroformio, 170-172  
 come anestetico, 305  
 conversione a carbene, 421-422  
 da metano, 228, 231  
 reazione  
 - aloformica, 570  
 - di Reimer-Tiemann, 506  
 Clorometano (*v. anche* Alogenuri metilici), 172, 228  
 Cloronitrobenzeni, 486, 512, 517  
 Cloropropani (*v. anche* Alogenuri alchilici), 235, 238, 405  
 Clorosolfito, 275  
 Cloroxina, 798

Clorurazione (*v. anche* Alogenazione)  
 del benzene, 477  
 del metano, 20, 105, 228-232, 234, 236  
 del metilpropano, 235-236  
 del propano, 235, 238-239  
 di acidi carbossilici, 636, 643  
 di alcani, 227-239  
 di areni, 240  
 radicalica, 227-240  
 Cloruri  
 alchilici (*v. Alogenuri alchilici*)  
 degli acidi (*v. Alogenuri acilici*)  
 Cloruro di  
 benzile (*v. anche* Alogenuri benzilici)  
 - reazione con acetato, 651  
 benzilmagnesio, 266  
 cloroacetile, 643  
 idrogeno (*v. Alogenuri di idrogeno*)  
 tionile reazione con  
 - acidi carbossilici, 636  
 - alcoli, 274-276  
 Cocaina, 820-821  
 Coccidi, 680  
 Cocciniglia, 864  
 Coda idrofoba (di tensioattivi), 943  
 Codeina, 820  
 Codice genetico, 1015, 1022-1023  
 Codoni, 1023, 1026-1027  
 (tabella), 1027  
 Coefficiente di estinzione molare, 856  
 Coenzima A, 712  
 acido pantotenico, 990  
 metabolismo dell'etanolo, 285  
 Coenzimi 989-990  
 Cofattori, 989-990  
 Coke, 109  
 di petrolio, 107  
 $\Delta^{4,6}$ Coolestadiene, 1036  
 Colestano, 947  
 Colesterolo (*v. anche* Steroidi), 938, 949  
 Colina, cloridrato, 944  
 Collagene, 984, 986  
 Coloranti, al tino, 864-865  
 Colore, 860-861, 863-864  
 Combinazione lineare di orbitali  
 atomici, 47  
 Combustibili, 107-109  
 di sintesi, 109  
 Diesel, 107  
 per auto, 107-109  
 Combustione  
 calore di combustione, 106  
 completa, 106  
 del legno, 105  
 di alcani, 105  
 di etanolo, 284-285  
 incompleta, 106  
 Complesso  
 attivato, 178  
 ossido di cromo-piridina, 286  
 Composti  
 a cicli condensati, 773  
 - conformazione, 947-948  
 aciclici, 91  
 alifatici, 104  
 aromatici (*v. anche* Aromaticità, Benzene, ecc.), 72, 461, 473  
 - carcinogeni, 465  
 - delocalizzazione elettronica, 470-471, 473

- energia di risonanza, 470, 473, 776  
 - eterociclici, 774, 783-792  
 - nel catrame, 109  
 - nomenclatura, 101-102, 462-464, 774-775, 783-784, 788, 1038-1040  
 - origine, 107, 109, 461, 465  
 - ossidazione, 471, 502, 507, 777-778  
 - policiclici, 773, 775-776  
 - proprietà fisiche, 464-465  
 - reazioni (tabella), 516  
 - riduzione, 470-471, 778-779  
 - spettri  
 - infrarossi, 330-331, 465-467  
 - rmn, 346-348, 350, 355, 359-360, 468, 538, 790  
 - ultravioletti uv, 859  
 - stabilità, 470-471, 473  
 azotati (*v. anche* Ammidi; Ammine; Nitrili; etc.)  
 - legami di idrogeno, 26-27  
 - orbitali, 65-66  
 carbonilici (*v. anche* Aldeidi; Chetoni; Esteri; ecc.)  
 -  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturi, 570-574, 615, 719-720  
 - addizione di Michael, 719-721  
 - addizioni-1,4, 570-574, 615, 719-721  
 - da condensazione  
 - aldolica, 708  
 - di Knoevenagel, 711  
 - fotodimerizzazione, 871  
 -  $\alpha$ -alogenati, 567-569  
 - acidità, 563-564, 690-692  
 - classi, 69, 628  
 - reazioni con enammine, 704  
 - sintesi, 567-569, 642-644  
 - tautomeria, 565-567  
 ciclici (*v. anche* C. aromatici; Cicloalcani)  
 - acetali e chetali, 912  
 - anelli condensati, 947-948  
 - anidridi, 613, 646  
 - chirali, 154-156  
 - con sostituzione *cis*, 123  
 - da anellazione di Robinson, 720-721  
 - da ciclizzazione di Dieckmann, 715-716, 718  
 - da polieni, 439-441, 831-841  
 - da reazione di Diels-Alder, 439-443  
 - emiacetali e acetali, 544-545, 899-900, 912  
 - formule, 16-17  
 - intermedi, 411, 417  
 - isomeri geometrici, 122-123  
 - monosaccaridi, 899-904  
 - reazioni E2, 208  
 colorati, 863-867  
 - coniugazione, 858  
 - cromofori e auxocromi, 864  
 del boro (*v. Borani*)  
 del silicio, 343  
 destrorotatori, 145  
 deuterati, 202, 234, 480  
 - da alcheni, 414  
 dicarbonilici, acidità, 563-564, 691-692  
 eterociclici (*v. anche* Piridina; Piperidina, etc.), 462, 774  
 - aromatici, 774, 783-792  
 - metilazione esauriente, 762-763

- nomenclatura, 740, 783-784, 1039-1040  
 insaturi, 87-88, 91  
 - nomenclatura, 101-102, 462-464, 774-775, 783-784, 788, 1038-1040  
 - origine, 107, 109, 461, 465  
 - ossidazione, 471, 502, 507, 777-778  
 - policiclici, 773, 775-776  
 - proprietà fisiche, 464-465  
 - reazioni (tabella), 516  
 - riduzione, 470-471, 778-779  
 - spettri  
 - infrarossi, 330-331, 465-467  
 - rmn, 346-348, 350, 355, 359-360, 468, 538, 790  
 - ultravioletti uv, 859  
 - stabilità, 470-471, 473  
 azotati (*v. anche* Ammidi; Ammine; Nitrili; etc.)  
 - legami di idrogeno, 26-27  
 - orbitali, 65-66  
 carbonilici (*v. anche* Aldeidi; Chetoni; Esteri; ecc.)  
 -  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturi, 570-574, 615, 719-720  
 - addizione di Michael, 719-721  
 - addizioni-1,4, 570-574, 615, 719-721  
 - da condensazione  
 - aldolica, 708  
 - di Knoevenagel, 711  
 - fotodimerizzazione, 871  
 -  $\alpha$ -alogenati, 567-569  
 - acidità, 563-564, 690-692  
 - classi, 69, 628  
 - reazioni con enammine, 704  
 - sintesi, 567-569, 642-644  
 - tautomeria, 565-567  
 ciclici (*v. anche* C. aromatici; Cicloalcani)  
 - acetali e chetali, 912  
 - anelli condensati, 947-948  
 - anidridi, 613, 646  
 - chirali, 154-156  
 - con sostituzione *cis*, 123  
 - da anellazione di Robinson, 720-721  
 - da ciclizzazione di Dieckmann, 715-716, 718  
 - da polieni, 439-441, 831-841  
 - da reazione di Diels-Alder, 439-443  
 - emiacetali e acetali, 544-545, 899-900, 912  
 - formule, 16-17  
 - intermedi, 411, 417  
 - isomeri geometrici, 122-123  
 - monosaccaridi, 899-904  
 - reazioni E2, 208  
 colorati, 863-867  
 - coniugazione, 858  
 - cromofori e auxocromi, 864  
 del boro (*v. Borani*)  
 del silicio, 343  
 destrorotatori, 145  
 deuterati, 202, 234, 480  
 - da alcheni, 414  
 dicarbonilici, acidità, 563-564, 691-692  
 eterociclici (*v. anche* Piridina; Piperidina, etc.), 462, 774  
 - aromatici, 774, 783-792  
 - metilazione esauriente, 762-763

catalitico, 107  
 Crafts, J., 481  
 Crick, F.H.C., 1011  
 Crisamina G, 884  
 Cromofori, 864  
 Cubano, 92  
 Cumene, 243-244, 481, 1038  
 Cuprati reazioni  
 con alogenuri acilici, 641  
 di addizione 1,4-, 574

**D**

*d* (prefisso), 145  
*D* (prefisso), 894-895  
 D (Debye), 21  
 D.L. (sistema), 894-895, 900  
 Dacron, 660  
 DBAH, 559  
 DDT, 170  
 De Broglie, L., 46  
 Debye, 21  
 Decalina, 130, 948  
 da naftalene, 779  
 Decano, 93  
 Decarbossilazione di  
 addotti di Michael, 720-721  
 $\beta$ -chetoacidi, 614, 697  
 $\beta$ -diacidi, 614, 693-696  
 chetoacidi, 714  
 Decatetraene, ciclizzazione, 841  
 Decomposizione termica, 241-242  
 Deidrogenazione, 992-993  
 $\Delta H$ , 19-20  
 calore di  
 - combustione, 106  
 - idrogenazione, 427  
 - reazione, 19, 180  
 Demercurazione, 411  
 Denaturazione, 988-989, 1014  
 Densità elettronica, 2  
 ed effetti induttivi, 191, 344-345  
 Deossi (prefisso), 893  
 Deossiadenosina, 1008  
 5'-fosfato, 1009  
 Deossicitidina, 1008  
 5'-fosfato, 1009  
 Deossiguanosina, 1008  
 5'-fosfato, 1009  
 Deossiribosio, 892-893  
 nel DNA, 1003  
 Deossitimidina, 1008  
 5'-fosfato, 1009  
 Derivati degli acidi carbossilici  
 - reazioni (tabella), 675-676  
 - sintesi (tabella), 674  
 Destrine, 929  
 Destrometorfano, 820  
 Destrosio, 893  
 Detergenti, 758, 942-943  
 Detonazione, 108  
 Di (prefisso), 97  
 Diacidi  
 acidità, 612-613  
 anidridi, 613, 646  
 decarbossilazione, 614, 693-696  
 nomenclatura, 613, 1045-1046  
 sintesi, 696, 698-699, 719-721  
 Diagrammi  
 ad albero, 364-366

di energia, 180  
 - addizione a dieni, 438  
 - alogenazione del metano, 233  
 - bromurazione  
 - del benzene, 489  
 - dell'anilina, 489  
 - idrogenazione  
 - del benzene, 470  
 - di alcheni, 425, 428  
 - protonazione di alcheni, 407  
 - reazione  
 - E2, 205  
 -  $S_N1$ , 187  
 -  $S_N2$ , 180, 184  
 - reazioni eso- ed endotermiche, 239  
 - solfonazione del  
 - benzene, 485  
 - naftalene, 782  
 orbitalici, 52  
 Dialogenoalcani  
 conversione ad alchini, 401-402  
 da alcheni, 416-419  
 da alchini, 404  
 Diamante, 130  
 Diammine (*v. Ammine*), 740  
 Dianione del ciclo-ottatetraene, 496  
 Diastereomeri, 151-152  
 separazione, 158  
 Diazometano, 421  
 Dibenzoleteni, 870  
 Diborano (*v. anche* Idroborazione), 412  
 Dibromoalcani (*v. Dialogenoalcani*)  
 Dicicloesilcarbodiimmide, 982-983  
 Dicicloesilurea, 983  
 Dicloroalcani (*v. Dialogenoalcani*)  
 Dicloroanisolo, 493  
 Diclorocarbene, 421-422, 506  
 Diclorometano, 172  
 da metano, 228, 231  
 schiume poliuretaniche, 668  
 Diels, O., 439  
 Dieni  
 (*v. anche* 1,3-Butadiene)  
 ciclizzazione, 835-839  
 coniugati  
 (*v. anche* Dieni), 69-70  
 da reazione di Wittig, 555  
 formule lineari, 440  
 nomenclatura, 99, 393, 1035  
 orbitali, 70, 829-830  
 polimerizzazione, 439  
 reazioni di  
 - addizione, 435-440  
 - cicloaddizione, 828, 831-832, 834-835  
 - Diels-Alder, 439-441  
*s-cis*, 440-441  
*s-trans*, 440-441  
 stabilità, 428  
 trasposizioni, 828, 841-842  
 Dienofili, 440  
 Dietil  
 adipato, 656, 716  
 etere (*v. anche* Eteri), 301  
 - perossidi, 243  
 - preparazione, 305  
 - proprietà, 302  
 - reazione con HI, 308

- solvente per reazioni di Grignard, 266  
 etilmalonato, 693-694  
 etilmilmalonato, 695  
 malonato, 692-693  
 Dietilammide dell'acido lisergico, 661  
 Dietilamina (*v. anche* Ammine), 740  
 basicità, 755  
 Dietilbromomalonato, 748  
 Difeniletino, 402  
 Diidroantracene, 779  
 Diidropirano, 410  
 Diidrossiacetone fosfato, 567  
 introni, 1020  
 Diidrossibenzene (*v. Idrochinoni*)  
 Diidrouracile, 1004  
 Diiodoalcani, instabilità, 416  
 Diiodometano, 422  
 Diisobutilalluminio idruro, 559  
 Dimedone, 732  
 Dimeri, 246  
 di acidi carbossilici, 337-338, 594  
 Dimetil  
 etere (*v. anche* Eteri), 27, 67, 88, 302  
 - momento polare, 302  
 solfato, 280  
 - reazione con zuccheri, 912, 920  
 solfone, 316  
 solfossido, 213, 316  
 solfuro, 316  
 tereftalato, 660  
 Dimetilammia (*v. anche* Ammine), 743  
 basicità, 29, 37, 753-754  
 da idrolisi di ammidi, 663  
 reazione con cloruro di acetile, 639  
 Dimetilammonio  
 cloruro, 740  
 ione, 663  
 Dimetilbenzeni (*v. Xileni*)  
 Dimetilbutanoli, disidratazione, 278  
 Dimetilcicloesani  
 chirali, 155-156  
 conformazioni, 134-136  
 Dimetilcicloottatriene, 841  
 Dioli (*v. anche* Glicoli), 261, 1047  
 nomenclatura, 261  
 Diossina, 523  
 Dipeptidi, 972  
 Dipoli, indotti, 24  
 Diradiale, ossigeno, 242  
 Disaccaridi, 892, 922-924  
 cellobiosio, 923  
 isomaltosio, 929  
 lattosio, 924-925  
 maltosio, 922-923  
 saccarosio, 892, 925-926  
 Disaccoppiamento (rmn), 367  
 Disidratazione di alcoli, 276-279  
 Disidratazione di aldoli, 708-709  
 Dismutazione, 242, 247-248  
 Disolfuri, 316  
 nelle proteine, 964  
 Distillazione  
 diretta, 107-108  
 distruttiva, 109  
 Diterpeni, 807  
 adipato, 656, 716  
 etere (*v. anche* Eteri), 301  
 DMF, 213  
 DMSO, 213, 316  
 DNA, 1001  
 basi, 1004-1005  
 batterico, 1021

conformer, 1017-1019  
 coppie di basi, 1012-1013  
 denaturazione, 1014  
 determinazione di strutture peptidiche, 979  
 elica, 1012-1014  
 energia di allineamento, 1014  
 esoni, 1020  
 forma  
 - A, 1017-1019  
 - B, 1017-1019  
 - Z, 1017-1019  
 idrolisi, 1001-1002  
 introni, 1020  
 nucleotidi, 1008-1010  
 palindromi, 1020  
 replicazione, 1015-1017  
 spettro uv, 1014-1015  
 struttura, 1010-1014  
 trascrizione, 1023  
 variazione nelle specie, 1020-1021  
 virale, 1020-1021  
 DNP, 553-554  
 Doppi legami  
 coniugati, 69-70  
 cumulati, 62  
 isolati, 59  
 non coniugati, 69  
 Doppietto (rmn), 355

**E**

$\epsilon$ , 856  
*e* (*v. Sostituenti equatoriali*)  
 $E^*$ , 174  
 (*E*), (prefisso), 118, 1036-1037  
 (*E*), (*Z*), (nomenclatura), 118-121, 1036-1037  
 $E_{att}$  (*v. Energia di attivazione*)  
 Eccesso enantiomerico, 815  
 Edera velenosa, 455  
 Edman, P., 976  
 Efedrina, 738  
 Effetto  
 anomero, 903  
 induttivo, 191  
 - composti aromatici, 490-491, 605-607  
 - di gruppi  
 - alchilici, 191, 490-491  
 - diversi, 603-605  
 - e acidità, 603-604, 606-607, 692-693  
 - e basicità, 754  
 - e stabilità di carbocationi, 191  
 - in nmr, 344-345  
 isotopico cinetico  
 - in reazioni  
 - E2, 202  
 - radicaliche, 234  
 - sostituzione aromatica, 480, 484  
*orto*-, 607  
 tetto, 356  
 Elastina, 984  
 Elastomeri, 246  
 Elementi elettropositivi, 7  
 Elettrofili, 174  
 Elettroforesi, 968  
 Elettrolisi di Kolbe, 254  
 Elettron-povero (carattere carbocationico), 190

Elettron-ricco (carattere carbanionico)  
 enammine, 702  
 enolati, 690  
 reattivi di Grignard, 267, 689-690  
 Elettronegatività, 6-7  
 e acidità, 31, 601-602  
 e legami, 9  
 - polari, 20  
 e orbitali ibridi, 392-393  
 Elettroni  
 appaiamento, 4  
 condivisione, 8  
 delocalizzati, 70  
 - benzene, 71, 78, 470-471, 473  
 - risonanza, 72-73, 78, 473  
 di valenza, 5, 5  
 in radicali liberi, 228  
 localizzati, 71  
 - e delocalizzati, 70  
 momento magnetico, 4  
 $\pi$   
 - delocalizzazione, 70-71, 78, 197-199, 470-471, 473  
 - in rmn, 346-347  
 - in uv, 857-859  
 - numero e aromaticità, 474  
 - transizioni, 59, 61, 857-860  
 trasferimento, 8  
 Eliminazione  
 anti (*v. anche* Reazioni E2), 206  
 bimolecolare (*v. anche* Reazioni E2), 201  
 di Cope, 769  
 di Hofmann, 761-763  
 Elio, 5, 107  
 Eme, 792-793, 987-988  
 Emiacetali, 542-544  
 di monosaccaridi, 899-904  
 Emichetali, 542  
 Emoglobina, 984, 987-988  
 e anemia mediterranea, 965  
 Emulsificanti  
 fosfolipidi, 944  
 sali di acidi biliari, 951  
 saponi, 941-943  
 Emulsina, 924, 927  
 Enammine  
 addizione 1,4-, 730  
 alchilazione, 702-704  
 reazione con composti alogenati, 702-704  
 sintesi, 552, 702, 760  
 strutture di risonanza, 702  
 Enantiomeri, 138-140  
 con più centri chirali, 149, 151-152  
 proiezioni di Fischer, 141  
 proprietà, 143, 157  
 risoluzione, 145  
 rotazione specifica, 144  
 Encefaline (Enkefaline), 975-976  
 Endiolo, metabolismo del glucosio, 566-567  
 Energia  
 cinetica, 179  
 da carboidrati, 893  
 di allineamento (impaccamento), DNA, 1014  
 di attivazione ( $E_{att}$ ), 180-182  
 di dissociazione  
 - di legami, 18-19  
 - carbonio-idrogeno, 52, 237

- degli alogeni, 232  
 - di idrogeno, 25-27  
 - sigma e  $\pi$ , 57  
 - tabella, 19  
 di diverse conformazioni, 126-127, 132, 134  
 di risonanza (*v. anche* Naftalene; Piridina, etc.)  
 - benzene, 470  
 - sistemi policiclici, 776  
 potenziale, 179  
 reazione  $S_N2$ , 179  
 relazioni con lunghezza d'onda, 325, 854  
 rotazione di un legame  $\pi$ , 58  
 Energie di tensione, 127-128  
 Enolati  
 addizione 1,4, 719-721  
 alfa alogenazione, 568  
 di litio, 701  
 reazione  
 - con alogenuri alchilici, 693-699  
 - con il gruppo carbonilico, 706, 708, 713-717  
 sintesi, 690-691, 693-694, 696-697, 706, 713  
 strutture di risonanza, 564, 690-691, 706, 713  
 Enoli, 565-566  
 idratazione di alchini, 410  
 legami di idrogeno, 410  
 nell'alfa alogenazione, 569  
 nell'ossidazione di chetoni, 566  
 Enovid, 950  
 Entalpia  
 (H), 19  
 cambiamento, 180  
 Enzimi, 157, 989-990  
 blocco del sito attivo, 993  
 chiralità, 991  
 cofattori, 989  
 di restrizione, 1020  
 effetto catalitico, 989  
 meccanismo d'azione, 991-993  
 nomenclatura, 989-990  
 proteolitici, 978-979, 978-979  
 sito attivo, 991  
 Eparina, 926  
 Epicloridrina, 318  
 Epimeri, 894  
 Epinefrina, 737-738  
 Epossidi, 302-303, 309-313  
 conversione a dioli, 310, 312-313, 431  
 da alcheni, 429, 431, 435  
 isomeria geometrica, 304  
 nomenclatura, 263  
 proprietà fisiche, 303  
 reazione con reattivi di Grignard, 268, 311  
 reazioni (tabella), 313  
 - di sostituzione, 309-313  
 sintesi, 307  
 Eptanale, 286  
 Eptano, 93  
 e numero d'ottano, 108  
 Eptanoil cloruro, 640  
 Equanil, 667  
 Equazione  
 della velocità, 181, 189  
 di Henderson-Hasselbach, 36  
 Equivalente di doppio legame, 91

- Erbicidi, 224, 523, 680  
 Ergosterolo, 846  
 Eritrosio, 141, 898  
 ossidazione con acido periodico, 910  
 stereoisomeri, 150-151  
 Eroina, 820  
 Esa (prefisso), 97  
 Esaclorofene, 504  
 Esaclorocene, 168  
 Esametildiammina, 665  
 Esametiltetrammina, 756  
 Esanammide, trasposizione di Hofmann, 751  
 Esano, 93  
 Escherichia coli, 1010  
 Esoni, 1020  
 Esosi, 894  
 Esplosivi, 280  
 Essenza  
 di Cannella, 530  
 di Coriandro, 434  
 di zafferano selvatico, 429  
 Estere  
 acetacetico  
 - acidità, 563-564, 692  
 - da acetato d'etile, 713-714  
 - reazioni con  
 - alogenuri alchilici, 696-699  
 - basi, 696-697  
 bromomalonico, 748  
 malonico  
 - acidità, 692  
 - addizione di Michael, 719-721  
 - alchilazione, 693-694, 696, 698-699  
 - enolato, 693-694  
 - idrolisi, 695-696  
 - reazione con  
 - base, 693-694, 696  
 - urea, 666  
 Esteri (*v. anche* Grassi; E. inorganici; Lattoni; E. malonico), 69, 628, 649-650  
 acidità, 690, 692  
 arilici, 638  
 attivi, 981  
 condensazioni, 713-718  
 da acidi carbossilici, 279, 609-611, 650  
 da addizione di Michael, 719-721  
 da alcoli, 279-280, 650  
 da alogenuri  
 - acilici, 638-639, 650, 673  
 - alchilici, 217  
 da anidridi 646-647, 650, 673  
 da carbossilati, 608, 651  
 fenilici, 505, 611, 638, 647, 650  
 fosforici, 280  
 idrolisi acida, 597, 651-652  
 inorganici, 275, 280-282  
 nomenclatura, 649-650, 1051  
 proprietà, 649-650  
 reattività, 629-630, 651  
 reazione con  
 - ammine, 655, 661  
 - ammoniacale, 655  
 - reattivi di Grignard, 268, 656-657  
 reazioni sommario, 658, 675  
 riduzione, 656  
 saponificazione, 653-654  
 sintesi, 674  
 spettri  
 - <sup>13</sup>C rmn, 369  
 - infrarossi, 336, 338, 630-632  
 - rmn, 359, 630  
 strutture di risonanza, 690  
 transesterificazione, 655  
 uso nella sintesi, 673  
 Esterificazione (*v. anche* Esteri), 279-280, 609-611  
 di fenoli, 505  
 di zuccheri, 911  
 Estradiolo, 950  
 Estrogeni, 950  
 Estrone, 462, 950  
 Esulosio, 894  
 Etanale (*v. anche* Acetaldeide), 530, 533  
 Etanammide (*v. anche* Acetammide), 661  
 Etano (*v. anche* Alcani), 54, 93  
 clorurazione, 236  
 conformazioni, 124-126  
 lunghezze di legame, 62  
 orbitali, 54, 62  
 Etanoil cloruro (*v. anche* Acetil cloruro), 636  
 Etanolammia, 750, 944  
 Etanolati, 1052  
 Etanolo (*v. anche* Alcoli), 88, 257  
 acidità, 261, 602  
 additivo per benzine, 108  
 azotropo con acqua, 264  
 combustione, 284-285  
 conversione a dietil etere, 305  
 costante dielettrica, 213  
 da bromoetano, 174, 178, 182  
 da fermentazione, 264  
 denaturato, 264  
 disidratazione, 276  
 legami di idrogeno, 27  
 ossidazione biologica, 285  
 preparazione commerciale, 264, 265  
 proprietà, 259  
 reazione  
 - con acido acetico, 279  
 - con sodio, 694  
 Etanonitrile (*v. anche* Aceto nitrile), 670  
 Etantiolo, 316  
 Etene (*v. anche* Etilene), 99, 393  
 Eteri (*v. anche* Dietil etere), 65, 67, 301  
 arilici, 306, 503  
 auto-ossidazione, 243  
 ciclici, 302, 304, 309, 311-315  
 come anestetici, 305  
 come solventi in reazioni di Grignard, 266  
 corona (crown), 302, 314-315  
 da alcheni, 412  
 da alogenuri alchilici, 174, 185, 216-217, 306  
 di zuccheri, 912-920  
 legami, 76, 301  
 momento dipolare, 302  
 nomenclatura, 303-304, 1051  
 perossidi, 243  
 preparazione, 305-306  
 proprietà fisiche, 302-303  
 protonazione, 308  
 reattività, 308  
 reazione con acidi, 308-309  
 reazioni di sostituzione, 308-309  
 scissione, 308-309  
 sintesi di Williamson, 306, 912

- solubilità, 302-303  
 spettri  
 - di massa, 879  
 - infrarossi, 335  
 - rmn, 355, 360  
 Etil  
 etere (*v. anche* Dietil etere), 303  
 fluido, 108  
 formammide, spettro rmn, 686  
 vinil etere, 305  
 Etilammia (*v. anche* Ammine), 743, 746  
 acetato, 757  
 sintesi di Gabriel, 746-747  
 Etilbenzene (*v. anche* Areni)  
 alogenazione, 237, 240, 503  
 da acetofenone, 561  
 ossidazione, 502  
 Etile  
 2-metil-3-oxopentanoato, 713  
 3-oxobutanoato (*v. anche* Estere acetico), 713  
 4-fenilbutanoato, 650  
 bromuro (*v. Bromoetano*)  
 butirrato, 650  
 cianoacetato, 711  
 cloroacetato, 655  
 cloroformiato, 980  
 cloruro (*v. Cloroetano*)  
 decanoato, 656  
 propanoato, 713  
 propenoato, da transesterificazione, 655  
 solfato acido, 305  
 Etilen  
 cloridina (*v. anche* Aloidine), 310  
 dibromuro, 108, 263  
 dicloruro, 108  
 glicole (*v. anche* 1,2-Etandiolo), 263, 430  
 ossido (*v. anche* Epossidi), 263, 303  
 - reazioni, 268, 310-312  
 Etilene (*v. anche* Alcheni), 99, 393  
 conversione  
 - a ciclobutano, 831-834  
 - a etanolo, 265, 410  
 da etanolo, 276  
 idrogenazione, 88, 403  
 legami, 55-62, 392  
 lunghezze di legame, 62  
 orbitali, 832  
 polimerizzazione, 228, 246  
 proprietà, 394  
 reazione di Diels-Alder, 835  
 reazioni di addizione, 403, 413, 419  
 stati eccitati, 59-60  
 Etino (*v. anche* Acetilene), 99  
 Etopabato, 680  
 Euforbiacee, 109
- F**
- FAD, 992  
 Faraday, M., 461  
 Farnesolo, 952  
 Fasi  
 di onde, 46  
 di orbitali, 46  
 Fattore di rilascio dell'ormone tireotropo (TRF), 974

- Fenacetina, 679  
 Fenantochinoni, 778  
 Fenantrene (*v. anche* Composti aromatici), 462, 773, 775-777  
 nomenclatura, 775  
 ossidazione, 778  
 reazioni, 777-778, 780  
 spettro uv, 859  
 Fenati, 1052  
 Fenil  
 chetoni  
 - conversione ad idrocarburi aromatici, 483, 561  
 - da reazione di Friedel-Crafts, 483, 532, 640-641  
 - fotoriduzione, 872  
 esteri, 611, 638, 647  
 eteri, 306, 308  
 - sostituzione elettrofila, 489  
 - trasposizione di Claisen, 841  
 etil chetone, 483  
 isocianato, 668  
 isotiocianato, 976  
 N-fenilcarbammato, 668  
 Fenilacetilene, 395  
 Fenilacetone, 671-672  
 Fenilalanina (phe), 962  
 nella fenilchetonuria (PKU), 963  
 sintesi, 748  
 Fenilchetonuria (PKU), 963  
 Fenilefrina, 110  
 Fenilidrazina, 553-554  
 Fenilmagnesio bromuro, 266  
 Fenilossirano, 307  
 Feniltioantoina, 976  
 Fenobarbital, 666  
 Fenoltaleina, 865-867  
 Fenoli (*v. anche* Fenolo), 503-507  
 acidità, 503, 600, 604-605, 608  
 da alogenuri arilici, 512  
 da sali di diazonio, 510  
 esterificazione, 505  
 inibizione di reazioni radicaliche, 244-245  
 legami, 503  
 nomenclatura, 1048  
 ossidazione, 507  
 reattività, 503  
 reazione  
 - di Kolbe, 505  
 - di Reimer-Tiemann, 506-507  
 reazioni di copulazione, 511  
 Fenolo (*v. anche* Fenoli), 463  
 attivazione dell'anello, 487, 490  
 da acido benzensolfonico, 518  
 da cumene, 243-244  
 da fenileteri, 308  
 esterificazione, 647  
 radicale libero, 245  
 reazione  
 - con anidridi, 647  
 - con isocianati, 667-668  
 sostituzione aromatica, 487  
 Fermentazione, 264  
 Feromone  
 dell'ape regina, 587  
 delle termiti, 392  
 di Afidi, 392  
 Feromoni, 391, 806, 813-814, 816  
 Ferro
- (II) ione, nell'emoglobina, 792-793, 987-988  
 (III), alogenuri, come acidi di Lewis, 478  
 alogenuri, acidi di Lewis, 32, 478-479  
 Fibrinogeno, 984  
 Fibroina della seta, 986-987  
 Fischer, E., 141  
 studi su  
 - enzimi, 991  
 - monosaccaridi, 913, 915-920  
 - proteine, 979  
 Fissione alfa, in spettroscopia di massa, 879  
 Flavina adenin dinucleotide, 992  
 Fluoresceina, 869  
 Fluorescenza, 868-870  
 Fluoro  
 (prefisso), 98  
 abbondanza isotopica, 876  
 elettronegatività, 7  
 legami di idrogeno, 24  
 reazione con  
 - alcani, 232  
 - alcheni, 416  
 Fluorobenzene, da sali di diazonio, 509  
 Fluoruro di idrogeno, acidità, 602  
 Formaldeide (*v. anche* Aldeidi), 55, 531-532, 534  
 da  
 - ossidazione con acido periodico, 910  
 - formalina, 532  
 idrato, 541  
 polimeri, 532  
 reattività, 540-541  
 reazione di Cannizzaro, 730-731  
 reazioni di Grignard, 268, 547  
 strutture di risonanza, 76  
 Formalina, 532, 541  
 Formazione di cicli (*v. Ciclizzazione*)  
 Formati (Esteri), reazione con reattivi di Grignard, 268, 657  
 Formula  
 empirica, 13  
 molecolare, 13  
 Formule  
 a sfere e segmenti, 124, 124  
 chimiche, 13-15  
 con legami a linee, 14  
 di alcani, 91  
 di alcheni, 91  
 di alchini, 91  
 di cicloalcani, 16-17, 91  
 di Haworth, 900-901  
 di Kekule, 72  
 - benzene, 72, 471  
 - sistemi policiclici, 776  
 di Lewis, 8, 10  
 di Newman, 124-125  
 di polimeri, 246  
 di struttura, 13-16, 13-16  
 - condensate, 15, 15  
 dimensionali, 124  
 - (tridimensionali), 18, 124  
 empiriche, 13  
 generali, 64, 91  
 lineari, 440  
 molecolari, 13  
 poligonali, 16-17  
 radicali liberi, 228

- uso di parentesi, 15  
 Forze  
 di London, 23  
 di van der Waals, 23, 104  
 intermolecolari, 23-25  
 Fosfatidilcolina, 944  
 Fosfatidiletanolammia, 944  
 Fosfogliceridi, 943-944  
 Fosfolipidi, 943-945  
 Fosfonio-ilidi (ilidi di fosfonio), 554-555  
 Fosforescenza, 884  
 Fosforo  
 trialogenuri reazione con acidi carbossilici, 636, 643-644  
 tribromuro reazione con alcoli, 274-275  
 Fosgene, 678  
 Fotochimica, 867-872  
 Fotodimerizzazione, 871  
 Fotografia, 507  
 Fotoinduzione, di reazioni pericicliche, 827, 832-833, 837-839  
 Fotoisomerizzazione, 870  
 Fotolisi, 871  
 Fotoni, 325  
 Fotoriduzione, 873  
 Frammentazione, in spettroscopia di massa, 877, 881  
 Freccie  
 a croce, per momenti dipolari, 21  
 a doppia punta, per risonanza, 73  
 ad amo, per shift mono-elettronico, 18  
 curve, per spostamenti elettronici, 18  
 doppie, per equilibri, 73  
 Freon, 170  
 Frequenza (*v.*), 324-325  
 Friedel, C., 481  
 Friedel-Crafts (reazioni)  
 acilazione con  
 - anidridi, 496  
 - cloruri acilici, 483, 518, 532, 640-641  
 alchilazioni ad areni, 481-483, 518  
 sintesi di arilchetoni, 483  
 Fruttofuranosio, 902  
 Fruttosio (*v. anche* Monosaccaridi), 892-893  
 6-fosfato, 566-567  
 ciclizzazione, 902  
 conversione a glucosio, 906  
 nel saccarosio, 892, 925-926  
 proprietà riducenti, 906  
 rotazione specifica, 926  
 Ftalato acido di 2-butile, 650  
 Ftalimide (*v. anche* Sintesi di Gabriel)  
 acidità, 747  
 da anidride ftalica, 666, 746  
 Fukui, K., 828  
 Furaldeide, 1048  
 Furano, 784, 900, 1040  
 aromaticità, 789-790  
 Furanoso, 900  
 Furfurale, 1048
- G**
- Galattosemia, 925  
 Galattosio (*v. anche* Monosaccaridi), 892-893, 898

in lattosio, 924  
in raffinosio, 934  
Gas  
di carbone, 109  
di marcita, 2  
di petrolio, 107  
esilarante, 305  
naturale, 2, 107  
Gasificazione del carbone, 109, 109  
Gasolina (benzina), 107-109  
additivi, 108  
Gasolio, 107  
Gauche (conformazione), 126-127  
Gelatina, 986  
gem-Dialogenociclopropani, 422  
gem-Dimetili, 331  
gem-Dioli, 540-541  
Geraniale, 808  
Geraniolo  
come feromone, 813  
nella rosa, 808  
sintesi di terpeni, 952  
Gliceraleide, 141  
(+), (-), 145, 894  
3-fosfato, 567  
conversione ad  
- acido glicerico, 896  
- acidi tartarici, 896-897  
D, L, 894  
enantiomeri, 145, 894  
nella determinazione di configura-  
zione, 146, 895-897  
Glicerile  
trinitrato, 280  
tripalmitato, 654  
tristearato, 938, 941  
Glicerina (*v. anche* Glicerolo), 1047  
Glicerolo, 1047  
da trigliceridi, 654, 938, 941  
nel glyptal, 660  
Glicilalanina, 972  
Glicina (gly), 961, 986  
negli acidi biliari, 951  
titolazione, 968-969  
Glicogeno, 893, 929  
Glicoli (*v. anche* Dioli), 263  
Glicolipidi, 926  
Glicoproteine, 926, 984  
Glicosidi, 904-905  
disaccaridi, 922  
idrolisi, 905  
naturali, 905  
non riducenti, 906  
Globine, 987  
Globuline, 984  
Glucitolo, 911  
Glucopiranosidi, 904  
Glucopiranosio, 900-902  
Glucosidi (*v. anche* Glicosidi), 904-905,  
912  
Glucosio (*v. anche* Monosaccaridi),  
892-893, 898  
6-fosfato, 566-567  
 $\alpha$ -D, 902-903  
anomeri, 901-902  
 $\beta$ -D-, 902-903  
ciclizzazione, 544, 899-901, 903  
configurazione  
- assoluta, 915  
- relativa, 915  
conformazione, 903

da amido, 927  
determinazione della  
- grandezza del ciclo, 920-921  
- struttura, 913, 915-921  
fermentazione, 264  
formula di Haworth, 900-901  
glucosidi, 904-905  
in amigdalina, 546  
metabolismo, 566-567, 893  
metilazione, 912, 920-921  
mutarotazione, 903  
nel cellobiosio, 923  
nel lattosio, 924  
nel maltosio, 923  
nel raffinosio, 934  
nel saccarosio, 925-926  
nella cellulosa, 926-927  
ossidazione, 906-908  
ossidazione-scissione, 920-921  
penta-acetato, 911  
proiezione di Fischer, 892  
proprietà riducenti, 906  
reazione  
- con anidridi, 911  
- con benzaldeide, 912  
reazioni, sommario, 914  
riduzione, 911  
rotazione specifica, 903  
solubilità, 27, 892  
Glucovanillina, 905  
Glucuronidi, 908  
Glutammato monosodico, 607, 967  
Glutammina (gln), 961, 964, 970  
Glutaraldeide, 586  
Glutazione, 999  
Glyme, 304  
Glyptal, 660  
Gomberg, M., 253  
Gomma, 246, 439  
antiossidanti, 245  
stirene-butadiene, 453  
Grado alcolico (percentuale), 285  
Grafite, 774  
Grassi (*v. anche* Trigliceridi), 103,  
937-940  
animali (*v. Grassi*)  
auto-ossidazione, 243  
da oli vegetali, 429  
saponificazione, 654, 941  
Grignard, V., 266  
Gruppi  
aciclici, 483, 593, 627-628  
aciclosi, 593  
alchenici, 103, 394, 1036  
alchilici, 64  
- a catena continua, 94  
- effetto induttivo, 191, 490-491  
- nomenclatura, 94-96, 1034  
- ramificati, 96-97, 96-97  
- regioinduzione *o, p*, 487, 490-491  
alcolossilici, 65, 303, 1041, 1051  
amminici, 65, 1041  
arilici, 171, 171  
attivanti, sost. elettrofila, 486-491  
butilici, 96  
disattivanti, 486-487, 489-492  
eclissati, 125-126  
fosfato  
- negli zuccheri, 567  
- nel DNA, 1002, 1008-1010  
funzionali, 64-65, 68

- nomi, 172  
metilici angolari, 948  
prostetici, 987, 989, 991  
protettori, 544-545, 980  
sfalsati, 125  
solfidrilici (*v. anche* Tioli), 315  
uscenti, 174  
- azoto come g.u., 508  
- basicità, 174, 271-272  
- esteri inorganici, 274, 282  
- negli  
- alcoli, 271-272  
- eteri, 308  
- nei composti carbonilici, 629  
Gruppo  
allilico, 195, 394, 1036  
amile, 1035  
benzile, 195, 464  
benzo, 1052  
benzoile, 594, 1052  
Boc, 982  
carbonilico, 67-68, 533, 539-540  
carbossilico, 29, 101, 591  
chetonico, 101  
ciano (*v. anche* Nitrili), 669  
cinnamile, 1038  
etenile, 1036  
etile, 94  
- spettro rmn, 360-361  
etilidene, 1036  
etinile, 1036  
etossile, analisi, 309  
fenile, 102, 464, 1038  
idrofobo, 258  
idrofobo, 258  
idrossile (o ossidrilico) (*v. anche* Alcoli;  
Fenoli; etc.), 64  
isoamile, 1035  
isobutile (*v. anche* Butile), 96,  
1035  
isopentile, 1035  
isopropile, 96, 1035  
isopropilidene, 1036  
metile, 94  
metilene, 394, 1036  
metossile, analisi, 309  
*n*-propile, 96  
neopentile, 1035  
nitro, 73-74, 98  
- *meta*-orientante, 486-487, 491-492  
- sostituzione nucleofila aromatica,  
512  
nitroso, 760, 1041  
pentile, 94  
propenile, 1036  
*sec*-butilico (*v. anche* Butile), 96,  
1035  
*t*-butossicarbonile, 982  
*ter*-Butilico (*v. anche* Butile), 96,  
1035  
tiolico, nella cisteina, 964  
tolile, 464, 1038  
vinile, 394, 1036  
Guanidina, 55, 666  
Guanina,  
basicità, 1006  
tautomeria, 1005  
Gulosio, 898  
determinazione della struttura,  
919-920  
Gusci elettronici, 2

Guttaperca, 439

**H**

$\Delta H$ , 19-20  
come calore di  
- combustione, 106  
- idrogenazione, 427  
- reazione, 19, 180  
*h v*, 228, 235  
Haworth, formule di, 900-901  
Henna, 864  
Hertz (Hz), 324-325  
Hoffmann, R., 828  
HOMO, 829-830  
e spettri uv, 857  
Huckel, E., 474  
Hz (Hertz), 324

**I**

Ibrido di risonanza, 72  
Idosio, 898  
Idratazione di  
alcheni, 265, 409-411, 414-415  
alchini, 410  
composti carbonilici, 540-541  
Idrati, 540-541  
Idrazina  
reazione con composti carbonilici,  
552-554  
riduzione di Wolff-Kishner, 561  
Idrazoni, 553-554, 561  
chirali, 816-817  
Idro (prefisso), 1041  
Idroborazione, 412-415  
Idrocarburi (*v. anche* Alcani; Benzene;  
etc.), 87  
come combustibile, 107-109  
saturi e insaturi, 87  
tipi, 87  
Idrochinone, 647  
diacetato, 647  
ossidazione, 507  
Idrochimoni, 1048  
Idrocortisone, 949-950  
Idrogenazione (*v. anche* Riduzione)  
asimmetrica, 557-558, 557-558  
calore di idrogenazione, 427-428, 470  
catalitica, 423-424  
catalizzatori, 424-425  
del benzene, 88, 424, 470-471  
del ciclopropano, 129  
del naftalene, 779  
dell'ossido di carbonio, 242  
della tetralina, 779  
di alcheni, 88, 423-429  
di alchini, 88, 423-424, 426-427  
di aldeidi, 556-557  
di chetoni, 265, 424, 556-557  
di composti carbonilici insaturi,  
557-558  
di esteri, 656  
di grassi e oli, 429  
di immine, 750  
di nitrili, 424, 672  
diagramma d'energia, 425, 428  
stereochemica, 426  
Idrogeno

abbondanza isotopica, 876  
gas (*v. anche* Idrogenazione), 423-424  
lunghezza di legame, 5  
nuclei in rmn, 339  
orbitale  
- atomico, 5  
- molecolare, 48-51  
strappo come radicale, 229, 233-234,  
236  
Idrogenolisi, 656  
Idrolisi (*v. anche* alle varie voci), 637  
acidi nucleici, 1001-1002  
alogenuri  
- acilici, 637-638  
- alchilici, 178, 182-190  
- allilici, 196-199  
- benzilici, 196-199  
ammidi, 663-664  
anidridi, 646  
carboidrati, 892-893  
cianidrine, 546  
enammine, 702-704  
epossidi, 310, 312-313  
esteri, 597, 651-654  
- malonici, 695-696  
nitrili, 599, 671-672  
prodotti di Grignard, 267-268  
proteine, 959, 978-979  
trigliceridi, 654, 938, 941  
Idroperossidi, 243  
Idrossi (o Ossi, prefisso), 262, 1047  
Idrossichetoni, ossidazione con acido  
periodico, 909-910  
Idrossilammina, 553  
Idruri (*v. Litio alluminio i.; Sodio boro*  
*i.; etc*)  
metallici (*v. anche* Litio alluminio i.;  
Sodio i.), 260, 558-561  
Iliidi, 554  
Imidazolo, 783-784, 1040  
nell'emoglobina, 987-988  
Immagine speculare, 137-139  
Immidi, 666-667  
Immine, 549-551, 760  
riduzione, 562, 750  
Impedimento sterico  
addizione 1,4-, 573  
esterificazione, 609-611  
reattività dei chetoni, 540  
reazioni  
- E2, 209  
- S<sub>N</sub>2, 183-184  
riduzione con idruri metallici,  
560-561  
Incrocio intersistema, 868  
Indaco, 864-865  
Indicatori, acido-base, 865-867  
Indofenol blu, 883  
Indolo, 784, 1040  
Indossile, 865  
Indumenti antipioiettile, 665  
Indurimento dei grassi, 429  
Induzione  
asimmetrica, 721, 815, 818  
termica, 827  
Inibitori  
radicali liberi, 243-244  
Iniziatori di reazioni radicaliche, 244  
Inizio, reazioni radicaliche, 229  
Inositolo, 165  
Insetticidi, 170

Insulina, 984  
Interazione diassiale, 133  
Interazioni  
assiali, 133  
dipolo-dipolo, 23-28  
Intermedi a ponte, 411, 417-418  
Intermedio (definizione), 187  
Introni, 1020  
Inversione di configurazione, di  
Walden, 179  
Invertasi, 925-926  
Iodio  
abbondanza isotopica, 876  
reazione con  
- alcani, 232  
- alcheni, 416  
- metil chetoni, 569-570  
saggio dell'amido, 928  
Iodo (prefisso), 98  
Iodoalcani (*v. anche* Ioduri alchilici),  
104  
Iodobenzene, da sali di diazonio, 509  
Iodocomposti (*v. anche* Alogenuri  
alchilici), 104, 416  
Iodoetano, da dietiletero, 308  
Iodometano (*v. anche* Alogenuri  
alchilici)  
metilazione esauriente, 762-763  
reazione con  
- enammine, 702-704  
- estere etilmalonico, 695  
Ione  
alonio, 417  
benzenonio, 478  
benzoato, stabilizzazione, 605-606  
bicarbonato, reazione con acidi,  
607-608  
bromonio  
- addizione *anti*, 417-418  
- sostituzione aromatica, 478  
carbonato, 74  
chelato (guest), 314  
cianuro  
- come nucleofilo, 212  
- reazioni con  
- aldeidi e chetoni insaturi,  
572-574  
- alogenuri alchilici, 217, 670,  
758  
citrato, 712  
cloronio, 417  
etossido (*v. anche* Alcolossidi)  
- da etanolo, 260  
- reazione con dietil malonato,  
693-694  
fenossido, 503  
- reazione  
- con alogenuri alchilici, 216, 306  
- con bromoetano, 306  
- di Kolbe, 505  
- di Reimer-Tiemann, 506  
- strutture di risonanza, 504  
idronio, 260  
idrossido (*v. anche* Basi; Idrolisi;  
Saponificazione; etc.)  
- nella condensazione aldolica, 706  
- reazione con  
- acidi carbossilici, 607-608  
- alogenuri alchilici, 174-179,  
182, 201, 204, 208, 217  
- fenoli, 608

- idruro, 413, 559  
molecolare, 873  
nitronio, 478  
ossaloacetato, 712  
ossonio, 260  
permanganato (benzene violetto), 314  
piridinio, 786  
potassio, chelazione, 314  
propossido (*v. anche* Alcolossidi), 306  
solfato, cariche formali, 13  
solfuro, 217, 315  
*t*-butossido (*v. anche* Alcolossidi)  
- come base, 217  
- reazione con iodometano, 306  
- reazioni di eliminazione, 209, 400
- Ioni**  
alogenici  
- come gruppi uscenti, 174-175, 629-637  
- come nucleofili, 212  
arenio, 478  
argento  
- fotografia, 507  
- reagente di Tollens, 563  
carbonio (*v. anche* Carbocazioni), 188  
dipolari, 960-961  
imminio, 552, 702
- Ionizzazione, di acidi deboli, 29-30, 33-34
- Iperconiugazione, 191, 237
- Ipo, 507
- Ipsdienolo, 814
- Ipsenolo, 814
- Iridomirmecina, 658
- Iso, prefisso, 96
- Isoamil acetato, 650, 813
- Isobutano (*v. anche* Metilpropano), 235
- Isobutil  
cloruro (*v. anche* Alogenuri alchilici), 235  
propionato, 650
- Isobutilene (*v. anche* Metilpropene), 394, 1035  
da *t*-butilcloruro, 175
- Isochinolina, 784, 788-789, 1040  
reazioni (tabella), 796
- Isocianati, 667-668, 751
- Kiliani, H., 915
- Isoforone, 810
- Isoleucina (ile), 962
- Isomaltosio, 929
- Isomeri, 88  
conformazionali, 125  
geometrici  
- *cis* e *trans*, 116, 1036  
- da epossidi, 313  
- da reazioni E2, 207  
- di alcheni, 116-121, 395, 1036-1037  
- diastereomeri, 151  
- di composti ciclici, 122-123, 134-136  
- di epossidi, 304  
- (*E*) e (*Z*), 118-121, 1036-1037  
- fotoisomerizzazione, 870  
- idroborazione, 415  
- reazioni pericicliche, 836, 838-839  
- requisiti, 116-117  
numero, 89  
ottici, 143
- Isomeria  
*cis*, *trans*, 117
- di struttura, 88-90, 88-90  
geometrica, 116-119, 123  
ottica, 143  
stereo, 117
- Isomerizzazione (*v. anche* Trasposizioni)  
3-bromo-1-butene, 437  
acidi naftalensolfonici, 781-782  
e visione, 861-863  
reazioni pericicliche, 836-846
- Isoottano, 108
- Isoprene, 394, 1035  
polimerizzazione, 439  
terpeni, 806-807
- Isoprenoidi, 806
- Isopropil  
bromuro (*v. anche* 2-Bromopropano), 175  
cloruro (*v. anche* 2-Cloropropano)  
- da propano, 235
- Isopropilammina, 760
- Isopropilbenzene (*v. anche* Cumene)  
da benzene, 481-482  
ossidazione, 502
- Isopropildiazonio cloruro, 760
- Isopropossido, ione (*v. Alcolossidi*)
- Isotopi  
abbondanza naturale, 876  
in spettroscopia di massa, 876-877  
velocità di reazione, 202
- Istidina (his), 961, 987
- Istoni, 984
- IUPAC, sistema di nomenclatura, 92, 1033-1034

**J**

Juglone, 864

**K**

$K_a$ , 34-35  
 $K_b$ , 36  
Kekule, F.A., 72, 90, 471  
Kiliani, H., 915  
Kodel, 683

**L**

L (prefisso), 145  
*l* (prefisso), 894-895  
Laetile, 546, 905  
LAH (*v. anche* Litio alluminio idruro), 558  
 $\lambda_{max}$ , 856  
Lanosterolo, 952-953  
Lattami, 661, 667  
nei peptidi, 974-975  
Lattidi, 659  
Lattini, 658  
di acidi aldonici, 907-915  
di ossiacidi, 659  
riduzione, 656  
Lattosio, 893, 924-925  
Lawson, 864  
Lecitine, 944

Legame  
ionico, 7-8

- ed elettronegatività, 9  
peptidico, 972

Legami  
a rete  
- disolfuri, 964  
- in polimeri, 660

ad (di) idrogeno, 24-27  
- e proprietà fisiche, 26-27  
- energia di dissociazione, 25-27  
- in  
- acidi carbossilici, 337-338, 594  
- alcoli, 26-27, 258, 332, 363  
- aldeidi e chetoni, 534-535  
- ammine, 25-26, 332, 363, 742-743  
- DNA, 1012-1013  
- enoli, 565  
- proteine, 985-987

covalenti (*v. anche* Orbitali molecolari), 7-9  
- energia di dissociazione, 18-19  
- numero, 9-10  
- polari e non polari, 20-22  
doppi (*v. anche* Alcheni; Chetoni; etc.), 8, 55-60, 62-63, 67, 392  
- coniugati ed isolati, 69-70  
- cumulati, 52  
elettronegatività, 9  
ionici, 7  
 $\pi$ , 56-57  
- acetilene, 61-62  
- coniugati, 69-70, 435, 570, 857-858  
- energia di dissociazione, 57  
- etilene, 56-59, 61  
- gruppo carbonilico, 67-68  
- impedimento della rotazione, 57, 116  
polari e non polari, 20  
semplici, 8, 51  
spettro, 324-325  
sigma ( $\sigma$ ), 49, 53  
- benzene, 71  
- di atomi di C  
-  $sp$ , 61-62  
-  $sp^2$ , 56  
-  $sp^3$ , 53-54  
- ed effetto induttivo, 191, 344  
- rotazione, 124-127  
singoli, 8, 51-54  
tripli, 8, 52, 61-62, 66  
vibrazioni, 327

Legno, combustione, 105

Leucina (leu), 962

Levulosio, 893

Licopene, 858

Lidocaina, 768

Lievito, 989  
di birra, 815

Lignite, 109

Limonene, 452, 808

Linustatina, 935

Lipidi, 937-938

Lipoproteine, 984

Liquefazione del carbone, 109

Lisina (lys), 962, 964, 970

Lister, J., 504

Litio  
alluminio idruro (LAH), 558  
- addizione 1,2- e 1,4-, 573  
- reazione con  
- acidi carbossilici, 611  
- aldeidi, 558-560

**M**

*m*, (prefisso), 462-463, 1039  
*m*-Bromoanalina, 517  
*m*-Cloroanisolo, 493  
*m*-CPBA, 431  
*m*-Dinitrobenzene, 486

Macromolecole, 246

Magnesio,  
alcolici da reazioni di Grignard, 267, 547

- alogenuri acilici, 642  
- ammidi, 664-665  
- chetoni, 558-561  
- composti carbonilici insaturi, 559  
- esteri, 656  
- nitrili,  
- *t*-butanolo, 642  
*n*-butile, 265-691  
composti (reagenti), 269  
- reazione con piridina, 788  
dialchilcuprati (*v. Cuprati*)  
diisopropilammide (LDA), 691, 701, 812, 818  
elettronegatività, 7  
enolati, 701  
reazione con alogenuri alchilici, 269  
riduzione di alchini, 426-427  
struttura elettronica, 5  
tri-*t*-butossialluminio idruro, 642

Litmus, 865

Livelli energetici (*v. anche* Orbitali atomici), 2  
e orbitali atomici, 4

Lixosio, 898

LSD, 661

Luce, 860  
diffrazione, 860  
e colore, 860-861  
e foto-induzione, 827, 833, 836-841  
e visione, 860-863  
emissione, 860  
energia, 854  
iniziatore di reazioni radicaliche, 228-229, 244  
interferenza, 860  
polarizzata, 143  
spettro, 324-325  
ultravioletta (uv), 324-325  
velocità, 324

Lucite, 249

Lumirodopsina, 862

LUMO, 830  
e spettri uv, 857

Lunghezza  
d'onda, 324-325, 853-854  
della catena in reazioni radicaliche, 230

Lunghezze di legame, 5, 17, 62  
effetti dell'ibridazione, 62  
nel benzene, 71  
nel naftalene, 776  
nell'acetilene, 62  
nell'acqua, 17  
nell'ammoniacca, 17  
nell'etano, 62  
nell'etilene, 62

organici (*v. anche* Reattivi di Grignard), 266

Malonil cloruro, 650

Maltosio, 922-923

Mandelonitrile, 546

Mannosio, (*v. anche* Monosaccaridi), 898  
determinazione della struttura, 915-920

Margarina, 429

Marijuana, 293

Meccanismi di reazione, 177

Membrane cellulari, 945, 945, 945

Mentano, 1037

Mentolo, 286, 808  
ossidazione, 532

Mentone, 286, 532

Meprobamato, 667

Mercaptani, 315

Mercuriazione (*v. Ossimercuriazione*)

Mercurio  
acetato (reazione con alcheni), 410-411  
ione, catalizzatore, 410

Merrifield, R.B., 981

Mescalina, 738

Mesitilene, 1038

*meta*- (prefisso), 462, 463, 1039  
*meta*-Orientanti, 487, 491-492  
*meta*-Sostituzione, 491-492

Metaldeide, 533

Metalli alcalini (*v. anche* Litio, ecc.)  
in reazioni di riduzione, 426-427  
legami ionici, 8  
reazioni con  
- alchini, 426-427  
- alcoli, 260

Metanale (*v. anche* Formaldeide), 532

Metano (*v. anche* Alcani), 93  
alogenazione, 20, 105, 228-232, 234, 236  
combustione, 105  
dal carbone, 109  
nel gas naturale, 107  
orbitali, 52-53

Metanolo (*v. anche* Alcoli), 257, 261  
acidità, 261  
da bromometano, 182  
da monossido di carbonio, 242  
dal legno, 93, 242  
reazione con acido benzoico, 610  
spettro  
- di massa, 873-874  
- rmn, 342  
tossicità, 285

Metantiolo, 315

Metarodopsina, 862

Metil  
 $\beta$ -D-glucopiranoside, 904  
benzoato  
- condensazione di Claisen, 716  
- da acido benzoico, 651  
- saponificazione, 653  
bromuro (*v. Alogenuri metilici*)  
chetoni, 431  
- ossidazione, 570  
- saggio dello idioformio, 569-570  
eteri, del glucosio, 912, 920-921  
etil chetone (*v. anche* Butanone), 531, 534  
fenil etere, 308

ioduro (*v. Iodometano*)  
metacrilato, 249, 546  
*n*-propil etere (*v. anche* Eteri), 174, 305  
propanoato (*v. anche* Esteri), 650  
propene (*v. anche* Alcheni; Isobutilene)  
- da alogenuri di *t*-butile, 175-176, 200  
- da *t*-butanolo, 276  
propenoato transesterificazione, 655  
salicilato, 650  
solfato (*v. Dimetil s.*)

Metilacetato, 650

Metilacetilene, 1035

Metilammina (*v. anche* Ammine), 743  
basicità, 29, 37, 753  
reazione con cloruro di acetile, 639, 759

Metilarancio, 865-866

Metilazione esauriente, 762-763

Metilbutano (*v. Alcani*)

Metile cloruro (*v. anche* Alogenuri metilici), 172, 228

Metilencicloesano, 394, 555

Metilenciclopentano, 433

Metilene, 420-421  
cloruro (*v. anche* Diclorometano), 172, 228  
singoletto, 420-421  
tripletto, 420

Metilossirano, 303, 307, 311-312

Metilpropano (*v. anche* Alcani), 89  
alogenazione, 235-236

Metionina (met), 962

Metossido, ione (*v. anche* Alcolossidi), 174

Metossiflurano, 170

Micelle, di sapone, 941-942

Micrometro ( $\mu$ m), 325

Micron ( $\mu$ ), 325

Microonde, 324

Mielina, 945

Migrazione  
antarafaciale, 844  
suprafaciale, 843

Millepiedi, 546

Millimicron ( $m\mu$ ), 325

Miltown, 667

Molecole gabbia, 834-835

Momenti polari (dipolari)  
del pirrolo, 791  
della piridina, 791  
di alogenuri metilici, 171  
di legami, 22  
molecolari, 22

Momento  
di legame, 21  
magnetico, 4, 339  
- nucleare, 339

Monomeri, 246

Monosaccaridi (*v. anche* Glucosio), 891, 898  
acetali e chetali, 912-913  
acidità, 912  
anomeri, 901-902  
ciclizzazione, 899-904  
classificazione, 893  
configurazione, 894-898  
conformazione, 903  
D.L., 894-895

- determinazione della struttura, 913, 915-921  
 effetto anomero, 903  
 emiacetali, 899-900  
 epimeri, 894  
 esteri, 911  
 eteri, 912, 915  
 - metilici, 912, 920-921  
 formule di Haworth, 900-902  
 furanosi, 900  
 glicosidi, 904-905  
 mutarotazione, 903-904  
 negli acidi nucleici, 1003  
 ossidazione, 905-910  
 piranosio, 900  
 presenza, 893  
 proiezioni di Fischer, 892, 895  
 reazione con anidridi, 911  
 reazioni, sommario, 914  
 riducenti, 905-906  
 riduzione, 911  
 saggio di Tollens, 905-906  
 sintesi di Kiliani-Fischer, 915
- Monossido di carbonio  
 avvelenamento da, 988  
 da combustione, 106  
 idrogenazione, 242
- Monoterpeni, 807-808  
 Monuron, 680  
 Morfina, 820, 975-976  
 Morfolina, 740, 1040  
 basicità, 756  
 sintesi enamminica, 705
- Mosca spagnola, 628
- Movimento  
 conrotatorio, 837  
 disrotatorio, 837
- MSG, 607, 967
- Mucoproteine, 984  
 Muscalure, 456  
 Muscone, 587  
 Mutarotazione, 903-904
- N**
- N-, prefisso, 740  
 n-, prefisso, 96, 1035  
 n + 1 (regola), 353  
 NAD<sup>+</sup>, 990  
 N-Dimetil-2-propilammina, 740  
 N-Dimetilformammide, 213, 661-662  
 N-Dimetilpiperidinio, idrossido, 761  
 N-Dimetilpropanammide, 663  
 N-Bromosuccinimide, 240-241  
 N-Formilmetionina, 1029  
 N-Glicosidi, 1007  
 N<sup>6</sup>-Metiladenina, 1004  
 N-Metil-2-propilammina, 740  
 N-Metilacetammide, 759  
 N-Metilalanina, 760  
 N-Metilbenzammide, 661  
 N-Metildodecanammide, 750  
 N-Metildodecilammide, 750  
 N-Metilpiperidinio bromuro, 740  
 N-Nitrosammine, 760  
 N-Propilammina (v. anche Ammine), 740  
 Naftacene, 859  
 Naftalene (v. anche Composti aromatici), 462, 773, 775, 1038
- energia di risonanza, 473, 776  
 legami, 73, 775-776  
 nomenclatura, 774-775  
 ossidazione, 777  
 reazioni  
 - (tabella), 795  
 - di sostituzione, 779-782  
 riduzione, 778-779  
 spettro uv, 859  
 spostamento chimico, 473  
 strutture di risonanza, 73, 776
- Naftochinoni e colore, 864  
 Naftoli, 1048  
 Nanometro (nm), 324-325, 853  
 Naproxene, 796  
 Natta, G., 250  
 NBS, 240, 244  
 Necina, 821  
 Nembutal, 666  
 Neocembrene, 392  
 Neon, struttura elettronica, 5, 8  
 Neopentil  
 alcol, 279  
 bromuro, reazione con alcossido, 184  
 cloruro, 173  
 Nepetalattone, 658  
 Nerofumo, 106, 106  
 Niacina, 990  
 Niacinammide, 661, 990  
 Nichel, catalizzatore di idrogenazione, 424  
 Nicotina, 462, 819-820  
 risoluzione, 157  
 Nicotinammide, 661, 990  
 adenina dinucleotide (NAD<sup>+</sup>), 990  
 Ninidrina, 971  
 Nitrati, 280  
 Nitrazione  
 del benzene, 477-478, 481  
 del naftalene, 779  
 di alcoli, 280  
 di composti aromatici, 486-487, 508  
 di eterocicli, 789, 791-792
- Nitrili 628  
 acidità, 711  
 β-cheto, 572-574  
 basicità, 670  
 da alogenuri alchilici, 217, 670, 758  
 da ammidi, 671  
 da arilammine, 509, 670-671  
 da sali di diazonio, 508-509, 670-671  
 idrolisi, 599, 671-672  
 legami, 670  
 nomenclatura, 669-670, 1048  
 reazioni, sommario, 672, 676  
 riduzione, 424, 672, 745, 749-750  
 sintesi, 674  
 spettri  
 - infrarossi, 630, 634  
 - rmn, 630  
 uso nella sintesi, 673
- Nitroareni, riduzione, 508, 749
- Nitrobenzene  
 dal benzene, 477, 481  
 disattivazione, 486, 491-492, 518  
 reazioni di sostituzione, 486-487, 491-492, 517-518  
 riduzione, 508
- Nitrochinoline, 789  
 Nitrofenoli, acidità, 608  
 Nitroglicerina, 280

- Nitroisochinoline, 789  
 Nitrometano, 73-74  
 Nitronaftaleni, 775  
 Nodi, 3, 46-47
- Nomenclatura  
 acidi carbossilici, 101, 531, 592-594, 1044-1046  
 acidi solfonici, 1045  
 alcani, 92-98, 1034-1035  
 alcheni, 99, 393-394, 1035-1037  
 alchini, 99, 395, 1035-1036  
 alcoli, 100, 261-263, 1047  
 alcossidi, 1052  
 aldeidi, 101, 530-532, 1048  
 alogenuri  
 - acilici, 636, 1047  
 - alchilici, 98, 172, 1041  
 ammidi, 661, 1049-1050  
 ammine, 739-740, 1050  
 anidridi, 645, 1046  
 bibliografia, 1033-1034  
 carbossilati, 607, 1051  
 cenni storici, 92-93  
 chetoni, 101, 530-531, 1052  
 cicloalcani, 93, 1037  
 combinata, 1042, 1044  
 composti  
 - alogenati, 98, 172, 1041  
 - aromatici, 101-102, 462-464, 774-775, 788, 1038-1039  
 - biciclici, 1041  
 - eterociclici, 740, 783-784, 788, 1039-1040  
 composto di riferimento, 94, 1034  
 diacidi, 613, 1045-1046  
 dieni, 99, 393, 1035  
 dioli, 261, 263, 1047  
 enzimi, 989-990  
 epossidi, 304  
 esteri, 649-650, 1051  
 eteri, 303-304, 1051  
 - corona (crown), 314  
 eteroatomi, 1039  
 eterocicli aromatici, 783-784, 788, 1040  
 fenoli, 1048  
 gruppi  
 - alchenilici, 394, 1036  
 - alchilici, 94, 96, 1034-1035  
 - funzionali, 172  
 nitrili, 669-670, 1049  
 nitrocomposti, 98  
 numerazione, 94, 99, 1043  
 ordine dei prefissi, 97, 102-103, 1041  
 organometallici, 1052  
 parentesi, 1043  
 peptidi, 972  
 prefissi, 94, 97-98, 1040-1041  
 - multipli, 97, 1041  
 priorità, 102-103, 262, 1042  
 radice, 94  
 regole di sequenza di Cahn-Ingold-Prelog, 119-121  
 sali di ammine, 757, 1051  
 sistema  
 - (E), (Z), 118-121, 1036-1037  
 - (R), (S), 146, 151, 1043  
 - cis, trans, 116, 1036  
 - D, L, 894-895  
 - IUPAC, 92, 1033-1034  
 - o, m, p, 462-463, 1039

- steroidi, 947-949  
 terpeni ciclici, 1037
- Nomi comuni (definizione), 92
- Nonano, 93  
 Nonanonitrile, 758  
 Norbornano, 1037  
 Norepinefrina, 737-738  
 Noretinodrel, 950  
 Noretinodrone, 949  
 normale (prefisso), 96, 1035  
 Novocaina, 757  
 Nu<sup>-</sup>, 174
- Nucleofili, 176-177  
 acetiluri, 402  
 alcossidi, 174, 212, 216-217  
 ammine, 217, 745-746  
 ammoniaci, 217  
 carbossilati, 217  
 e basicità, 176-177, 212  
 enammine, 702  
 enolati, 691-692  
 ione  
 - cianuro, 217  
 - idrossido, 174  
 reattivi di Grignard, 267-268, 689-690  
 reattività, 212-213  
 reazioni con alogenuri  
 - alchilici, 174, 176-184, 186-195, 211-214, 216-217  
 - allilici e benzilici, 195-198  
 tabella, 217
- Nucleofilia, 176-177, 212  
 e basicità, 176-177  
 effetto del solvente, 315
- Nucleoproteine, 984
- Nucleosidi, 1001-1002, 1007-1008
- Nucleotidi, 1001-1002, 1008-1010  
 acidità, 1010
- Numeri d'onda, 324-325
- Numero di ottano, 108
- Nuvola π, aromaticità, 72-73, 471
- Nylon, 665
- O**
- o (prefisso), 462-463, 1039
- o, p-Orientanti, 487
- o-Cresolo, 1048
- Odore di puzzola, 315
- Olefine, 391
- Oli  
 essenziali, 806  
 lubrificanti, 107  
 siccativi, 243  
 vegetali (v. anche Trigliceridi), 938, 940  
 auto-ossidazione, 243  
 poli-insaturi, 429, 939-940
- Oligosaccaridi, 892
- Olio (v. anche Oli vegetali; O. di lino; etc.)  
 bituminoso, 109  
 di arachidi, 429  
 di germe di grano, 245  
 di grano, 429  
 di menta, 530  
 di scisto (bitume), 109  
 di semi  
 - di Caraway, 530

- di lino, 243  
 grezzo, 107  
 lubrificante, 107  
 naturale (v. Petrolio), 107
- Omega (ω); prefisso, 531
- Omolisi, 241
- Omologhi, 93  
 del benzene, 502-503  
 - alogenazione radicalica, 237, 240, 502-503  
 - anelli attivati, 490-491  
 - da fenilchetoni, 483, 561  
 - dal benzene, 481-482  
 - ossidazione, 502, 598-599  
 - reazioni di sostituzione elettrofila, 490-491
- Onde, proprietà, 46-47, 324-326
- Oppio, 820
- Opsina, 862-863
- Orbitali  
 atomici  
 - combinazione lineare, 47  
 - come funzioni d'onda, 47  
 - degeneri, 4  
 - nodi, 47  
 - p, 3  
 - principio di Aufbau, 4  
 - rappresentazione, 3  
 - regola di Hund, 5  
 - riempimento, 4-5  
 - s, 2-3  
 degeneri, 4, 51  
 di frontiera, 828  
 ibridi (v. anche O. molecolari)  
 - del carbonio, 51-60, 62-64  
 - dell'azoto, 65-66  
 - dell'ossigeno, 67-68  
 - effetto  
 - sull'acidità, 392-393, 602  
 - sulla lunghezza del legame, 62  
 - sp, 52, 61-63  
 - sp<sup>2</sup>, 51, 55-58, 63  
 - sp<sup>3</sup>, 51-54, 63  
 molecolari  
 - degeneri, 51  
 - del metano, 52-53  
 - del radicale  
 - allile, 843  
 - pentadienile, 844-845  
 - dell'1,  
 - 3,5-esatriene, 830  
 - 3-butadiene, 830  
 - dell'acetilene, 61-63  
 - dell'etano, 54  
 - dell'etilene, 55-60, 62, 832-834  
 - dell'idrogeno, 48-51  
 - di ammoniaci e ammine, 65-66, 741  
 - di antilegame  
 - di composti  
 - aromatici, 471-476  
 - ossigenati, 67-68  
 - di frontiera, 828-830  
 - di idrogeno, 49-51  
 - di legame, 47-48  
 - di polieni, 829-831  
 - diagramma di energia, 49  
 - e transizioni elettroniche (v. Transizioni e.)  
 - leganti, 47-51, 59-60, 62  
 - π, 56-59  
 - π\*, 59-60
- nel benzene, 71-72, 471-472  
 - nel benzino, 514  
 - nodi, 49, 59-60  
 - non occupati più bassi (LUMO), 830  
 - occupati più alti (HOMO), 829-830  
 - polieni, 829-830  
 - sigma  
 - (σ\*), 49, 59  
 - (σ), 49, 53, 59-61  
 π (v. anche Legami π)  
 - acetilene, 61-62  
 - composti aromatici, 72, 471-476  
 - dieni, 829-830  
 - etilene, 55-60, 62, 832-834  
 - polieni, 830-831  
 - radicale  
 - allilico, 843  
 - pentadienile, 844-845  
 - sistemi coniugati, 69-70  
 - trieni, 830  
 π\*, 59, 471-473, 858-859  
 π (v. anche Orbitali π, Legami π), 3  
 - acetilene, 61-62  
 - composti aromatici, 71-72, 471-476  
 - doppi legami coniugati, 70, 829-831  
 - eterocicli aromatici, 784-785, 790-791  
 - etilene, 56-59  
 - fasi, 59  
 - sistemi allilici e benzilici, 197-199  
 s, 3  
 sp  
 - azoto, 66  
 - carbonio, 52, 61-62  
 sp<sup>2</sup>  
 - azoto, 66  
 - carbonio, 51, 55-57  
 sp<sup>3</sup>  
 - azoto, 65-66  
 - carbonio, 51-54  
 - ossigeno, 67
- Organo borani, 412-415
- Organomagnesiaci (v. Reattivi di Grignard)
- Organometallici (v. anche Reattivi di Grignard; R. di litio; etc.), nomenclatura, 1052
- Orlon, 249
- Ormone pituitario, 975
- Ormoni (v. anche Cortisone; etc.), 984  
 prostaglandine e, 946  
 sessuali, 462, 950  
 tiroidei, 169, 974
- Ornitina, 999
- Osmio tetrossido, 430, 435
- Ospite (etere corona), 314
- Ossazolo, 1039
- Ossiacidi  
 da cianidrine, 546  
 formazione di lattoni, 659, 907, 915
- Ossialdeidi  
 ciclizzazione, 544, 899-900  
 da condensazione, 706-707  
 disidratazione, 708-709  
 ossidazione con acido periodico, 909-910
- Ossidanti, 285-286, 430, 563, 905, 907-910
- Ossidazione (v. anche singoli composti), 284  
 biologica, 285  
 con

- acido periodico, 909-910  
 - aria, 242, 242  
 - ferricianuro, 316  
 - permanganato  
 - alcheni, 430, 432-433, 435  
 - alcoli, 286  
 - aldeidi, 563  
 - idrocarburi aromatici, 502  
 dell'etanolo, 285  
 di  
 - 1,2-Dioli, 909-910  
 - alcheni, 429-435, 600  
 - alcoli, 283-287, 532, 597-598  
 - aldeidi, 563, 597-598  
 - chetoni, 563, 566  
 - composti aromatici, 502, 598-599  
 - policiclici, 777-778  
 - idrossicarbonilici, 909-910  
 - solforati, 316  
 - eterocicli aromatici, 786  
 - idrati, 541-542  
 - idrochinoni, 507  
 - organoborani, 413  
 - zuccheri, 905-910  
 Ossidazioni cromatiche, 286  
 Ossidi (v. Epossidi)  
 di ammine, 769  
 Ossido  
 di mesitile, 732, 855  
 nitroso, 305  
 Ossigeno (v. anche Combustione)  
 abbondanza isotopica, 876  
 effetto sull'addizione di HBr, 408  
 orbitali, 67-68  
 reazioni radicaliche, 242-243  
 Ossime, 553  
 Ossimercuriazione, 410  
 Ossirani (v. anche Epossidi), 263, 303, 431, 435  
 Ossitocina, 975  
 Ottano, 93  
 spettro di rmn, 363, 368  
 Oxa (prefisso), 1039, 1051  
 Oxo (prefisso), 1052  
 Ozonidi, 433-434  
 Ozono, 433  
 Ozonolisi, 433-434
- P**  
*p* (*para*, prefisso), 462-463, 1039  
 PABA, 669  
 Palindromi, 1020  
 Palladio, catalizzatore di idrogenazione, 424  
 Palmitato di cetile, 938  
 Papaverina, 317  
 Para-aramid, 665  
 Paraffina, 107  
 Paraffine, 105  
 Paraformaldeide, 532  
 Paraldeide, 533  
 Paraquat, 224  
 Parassiti intestinali, 82, 757  
 Pasteur, L., 144, 157, 989  
 PCB, 170  
 PCC, 286  
 Penta, in nomenclatura, 94  
 Pentacene, 859, 1038  
 Pentaeritrolo tetranitrato, 280
- Pentano, 93, 243  
 Pentanonitrile, 670  
 Penteni da  
 2-pentanol, 277  
 bromopentani, 206, 401-402  
 Pentobarbital, 666  
 Pepsina, 979  
 Peptidi (v. anche Proteine), 972-975  
 biosintesi, 1026-1029  
 ciclici, 975  
 classificazione, 972  
 determinazione strutturale, 976-979  
 idrolisi parziale, 978-979  
 lunghezze di legami, 973-974  
 nomenclatura, 973  
 sintesi, 979-983  
 - in fase solida, 981-983  
 momento polare, 791  
 reazioni  
 - di sostituzione, 791-792  
 - (tabella), 796  
*pK<sub>a</sub>*, 34  
 PKU, 963  
 Plasmalogeni, 944-945  
 Plasmidi, 1021  
 Platino, catalizzatore di idrogenazione, 424  
 Plexiglass, 249  
 Polarimetro, 144  
 Polarizzabilità  
 atomi, 21  
 nucleofili, 212  
 Polarizzazione alogeni, 417, 418  
 Poliammidi (v. anche Peptidi; Proteine, etc.), 665  
 proteine, 959  
 Policicli aromatici (v. anche Naftalene; etc.), 773  
 Policlorobifenili, 170  
 Polieni  
 ciclizzazione, 835-836  
 cicloaddizione, 440, 831-835  
 colorati, 858  
 coniugati, ciclizzazione (v. Reazioni elettrocicliche)  
 formule lineari, 440  
 orbitali, 829-831  
 spettri uv, 857-858  
 trasposizione, 828, 841-845  
 Poliesteri, 659-660  
 Polietilene, 228, 246  
 Poligoni (formule poligonali), 16-17  
 Poliisoprene, 439  
 Polimerasi, 990  
 Polimeri, 246-247  
 a rete, 660  
 addizione, 246, 439  
 atattici, 250  
 cristallinità, 250  
 da oli siccativi, 243  
 da reazioni radicaliche, 247  
 gruppi terminali, 246-247  
 isotattici, 250  
 proprietà fisiche, 249-250  
 radicali liberi, 247  
 sindiotattici, 250  
 stereochimica, 249-250  
 struttura primaria e secondaria, 249  
 testa-coda, 248, 248  
 tipi, 246

- Piridinio  
 clorocromato, 286  
 cloruro, 638  
 Piridossale fosfato, 990  
 Piridossina, 990  
 Pirimidina, 784, 1003, 1040  
 Pirocatecolo, 1048  
 Pirolisi (v. anche Eliminazione di Hoffmann), 106, 241-242  
 Pirrolidina, 740  
 basicità, 755  
 sintesi enaminiche, 705  
 Pirrolidina, 821  
 Pirrolo, 784, 789, 1040  
 basicità, 790  
 legame, 790-791  
 momento polare, 791  
 reazioni  
 - di sostituzione, 791-792  
 - (tabella), 796  
*pK<sub>a</sub>*, 34  
 PKU, 963  
 Plasmalogeni, 944-945  
 Plasmidi, 1021  
 Platino, catalizzatore di idrogenazione, 424  
 Plexiglass, 249  
 Polarimetro, 144  
 Polarizzabilità  
 atomi, 21  
 nucleofili, 212  
 Polarizzazione alogeni, 417, 418  
 Poliammidi (v. anche Peptidi; Proteine, etc.), 665  
 proteine, 959  
 Policicli aromatici (v. anche Naftalene; etc.), 773  
 Policlorobifenili, 170  
 Polieni  
 ciclizzazione, 835-836  
 cicloaddizione, 440, 831-835  
 colorati, 858  
 coniugati, ciclizzazione (v. Reazioni elettrocicliche)  
 formule lineari, 440  
 orbitali, 829-831  
 spettri uv, 857-858  
 trasposizione, 828, 841-845  
 Poliesteri, 659-660  
 Polietilene, 228, 246  
 Poligoni (formule poligonali), 16-17  
 Poliisoprene, 439  
 Polimerasi, 990  
 Polimeri, 246-247  
 a rete, 660  
 addizione, 246, 439  
 atattici, 250  
 cristallinità, 250  
 da oli siccativi, 243  
 da reazioni radicaliche, 247  
 gruppi terminali, 246-247  
 isotattici, 250  
 proprietà fisiche, 249-250  
 radicali liberi, 247  
 sindiotattici, 250  
 stereochimica, 249-250  
 struttura primaria e secondaria, 249  
 testa-coda, 248, 248  
 tipi, 246
- Polimerizzazione  
 alcheni, 228, 246  
 amminoacidi, 979-981  
 anidride ftalica e glicerolo, 660  
 Dacron, 660  
 dieni, 439  
 formaldeide, 532  
 idrossiacidi, 659  
 Nylon, 665  
 Polimetilmetacrilato, 249  
 Polipeptidi, 972  
 Polipropilene, 250  
 Polisaccaridi (v. anche Amido, Cellulosa; etc.), 892, 926-930  
 Polistirene, 247-248  
 nella sintesi peptidica, 982  
 Poliuretani, 668  
 Polivinil cloruro (PVC), 171, 249  
 Ponti salini, 985  
 Porfirina, 792-793  
 Porpora di  
 Ruhemann, 971  
 Tiro, 169-170, 854, 864  
 visiva, 862  
 Posizione  
 alfa, 202, 531  
 allilica, 195  
 $\beta$ , 202, 531  
 benzilica, 195, 502  
 Postulato di Hammond, 239  
 Potassio  
 ftalimide (v. anche Ftalimide), 746  
 idruro, 260  
 permanganato (v. Ossidazione)  
 reazione con alcoli, 260  
 Potenziale di ionizzazione, 873  
 Principio di aufbau, 4  
 Priorità  
 in nomenclatura, 102-103, 262, 1042  
 regole di Cahn-Ingold-Prelog, 119-121  
 Prismario, 92  
 Procarioti, 1021  
 Processo Lurgi, 109  
 Prodotti naturali, 805  
 Prodotto di Hoffmann  
 da  
 - alogenuri alchilici, 209  
 - idrossidi d'ammonio quaternario, 762-763  
 Progesterone, 530, 950  
 Progestinici, 950  
 Proiezioni di  
 Fischer, 141-143, 895  
 Newman, 124-125  
 - del cicloesano, 132  
 Prolina (pro), 816-817, 962  
 Promozione di elettroni (v. anche Traslazioni e.), 59-60  
 Propanale (v. anche Aldeidi; Propionaldeide), 101  
 Propano (v. anche Alcani), 93  
 alogenazine, 235, 238-239  
 Propanoile cloruro (v. anche Alogenuri acilici), 636  
 reazione di Friedel-Crafts, 483, 641  
 Propanone (v. anche Acetone), 101, 531  
 Propenale, 545  
 reazione con HCl, 571  
 reazioni di Diels-Alder, 440-441  
 Propene (v. anche Alcheni; Propilene; etc.), 393
- addizione radicalica di HBr, 408  
 alogenazione, 237  
 da 2-bromopropano, 175, 201-202  
 da 2-propanolo, 276  
 polimerizzazione, 250  
 reazione con  
 - acqua, 409  
 - HCl, 405-406  
 - NBS, 241  
 reazione di Fridel-Crafts, 483  
 Propil acetato, 650  
 Propilene ossido (v. anche Epossidi), 303  
 Propilene (v. anche Propene; Alcheni), 175, 394  
 polimerizzazione, 250  
 Propino (v. anche Alchini)  
 reazioni con  
 - basi, 393  
 - idrogeno, 88  
 Propionaldeide (v. anche Aldeidi; Propanale), 531, 534  
 Propionil cloruro (v. anche Propanoile c.), 636  
 Prostaciclina, 957  
 Prostaglandine, 592, 945-947  
 Protammine, 984  
 Proteine (v. anche Peptidi; Enzimi), 959, 972  
 a rete (cross link), 964, 985  
 amminoacidi costituenti, 961-962  
 biosintesi, 1026-1029  
 classificazione, 983-984  
 collagene, 986  
 coniugate, 984  
 denaturazione, 988-989  
 disolfuri, 316, 964  
 elicoidali, 984-986  
 enzimi, 989-993  
 fibrose, 983-984  
 globulari, 983-984, 987  
 idrolisi, 959  
 legami ad idrogeno, 985-986  
 rinaturazione, 989  
 strati pieghettati, 986-987  
 struttura primaria e superiori (2<sup>a</sup>, 3<sup>a</sup>, 4<sup>a</sup>), 984-988  
 Protonazione  
 dell'acqua, 259  
 di alcheni, 404-406  
 di alcoli, 259, 272  
 di ammine, 29, 66  
 di gruppi carbonilici, 539  
 Protoni  
 deschermati, 343  
 equivalenti, 348-349  
 in rmn, 339  
 schermati, 343, 343  
 vicinali, 352  
 vinilici, spettri di rmn, 396, 398  
 Prunus, 546  
 Pseudouridina, 1004, 1025  
 Psilocina, 774  
 Pulegone, 734  
 Punti di ebollizione  
 e  
 - legami di idrogeno, 26-27, 258  
 - ramificazione, 24, 104, 395  
 Punto isoelettrico, 967-970  
 Purezza ottica, 815  
 Purina, 784, 1003, 1040  
 basicità, 1006

- Putrescina, 741  
 PVC, 171, 249
- Q**  
 Quanti, 325  
 Quartetto, in rmn, 359-360
- R**  
 (*R*), configurazione, 146-148, 1043  
 R, gruppo alchilico, 64  
 (*R*), (*S*), sistema, 146-148, 1043  
 per due centri chirali, 149-151  
 (*R*)-2-Metilbutanammide, trasposizione, 751  
 Racemizzazione  
 reazioni radicaliche, 233  
 reazioni S<sub>N</sub>1, 185, 188-189  
 Racemo (miscela r.), 145  
 modificazione, 145  
 risoluzione, 145, 156-158  
 Rachitismo, 846  
 Radiazione  
 elettromagnetica (v. anche R. infrarossa; Luce uv), 324-325  
 - emissione, 860  
 - energia, 325, 853, 857  
 - intensità, 326  
 infrarossa, 324-325  
 - vibrazione di legami, 327, 854  
 visibile, 324-325, 854  
 Radicale  
 benzilico, 237, 247, 502  
 iodio, 232  
 ione, 873  
 metile, 229, 237  
 pentadienile, 844-845  
*t*-butilico, 236-237  
 trifenilmetile, 253  
 Radicali liberi, 18-19, 228  
 alchilici, 233  
 allilici, 237  
 benzilici, 237  
 fenolici, 244-245  
 formule, 228  
 intrappolamento, 244  
 metilici, 233  
 primari, secondari, terziari, 237  
 stabilità, 236-238  
 tipi, 234  
 trasposizioni, 238  
 Radice (nomenclatura), 94  
 Radio onde, 324, 340  
 Raffinazione (petrolio), 107  
 Raffinosio, 934  
 Raggio  
 cosmico, 324  
 X, 324  
 Raggio  
 atomico, 5-6, 5-6  
 covalente, 5, 5  
 di van der Waals, 24  
 Reagente di  
 Edman, 976  
 Jone, 285  
 Sanger, 977  
 Tollens, 563  
 - reazione con zuccheri, 905-906



- Reattivi di Grignard, 266  
 addizione 1,2- e 1,4-, 573  
 alchilici, 393, 402  
 arilici, 266  
 carattere carbanionico, 267  
 come  
 - basi, 267  
 - nucleofili, 267  
 reattività, 267  
 reazione con  
 - acqua, 267  
 - alchini, 267, 393, 402  
 - alcoli, 267  
 - aldeidi, 268, 547-548  
 - alogenuri acilici, 641  
 - ammine, 267  
 - chetoni, 267-268, 547-548  
 - CO<sub>2</sub>, 599  
 - epossidi, 268, 311  
 - esteri, 268, 656-657  
 - formaldeide, 268  
 sintesi, 266  
 solventi, 266  
 tipi, 266
- Reazione  
 aloformica, 569-570  
 di  
 - Cannizzaro, 730-731  
 - Diels-Alder, 439-443, 828, 832  
 - meccanismo, 834-835  
 - sintesi del tripticine, 515  
 - stereochimica, 442-443  
 - Hell-Volhard-Zelinsky, 643-644  
 - Kolbe, 505  
 - Norrish  
 - I, 871  
 - II, 871-872  
 - Reimer-Tiemann, 506  
 - Sandmeyer, 509  
 - Schotten-Baumann, 640  
 - Simmons-Smith, 422  
 - Stork, enammine, 730  
 - terminazione, 230, 242  
 - Wittig, 554-555  
 endotermica, 20, 232  
 esotermica, 20  
 radicalica (*v. anche* Radicali, R. liberi), 18, 228
- Reazioni  
 Reazioni a catena, 229  
 Reazioni acido-base, 28-32  
 Reazioni competitive, 175-176  
 diagrammi di energia, 182  
 velocità, 181  
 Reazioni concertate, 178  
 Reazioni di accoppiamento, 230, 242, 247  
 con sali di diazonio, 510  
 Reazioni di addizione  
 1,4-  
 - ad acidi carbossilici insaturi, 615  
 - ad aldeidi e chetoni insaturi, 570-574  
 - a dieni coniugati, 435-438  
 - di Michael, 719-721  
 aldolica, 706  
*anti*-, 417  
 anti-MarKovnikov, 408, 413-414  
 asimmetrica, 405-406  
*cis*, 414, 421, 426

- di alcheni, 404-424  
 di aldeidi e chetoni, 539-546  
 di dieni coniugati, 435-443  
 elettrofila, 405  
 regioselettiva, 406  
 stereoselettiva, 418  
*syn*, 414, 421, 426  
*trans*, 417
- Reazioni di addizione-eliminazione, 549-555
- Reazioni di cicloaddizione, 828, 831-834  
 [2+2], 831-833, 871  
 [4+2], 832, 834-835  
 di Diels Alder, 832, 834-835  
 fotoindotte, 832  
 termoindotte, 834
- Reazioni di condensazione (*v. anche* C. aldolica; ecc.), 706
- Reazioni di deidroalogenazione, 175, 200-210, 400-402
- Reazioni di eliminazione (*v. anche* R. E1; R. E2), 175-176  
*α*, 421-422  
*anti*-, 206  
*β*, 202-204  
 bimolecolare, 201  
 competitività con sostituzione, 211-214  
 di alcoli, 276-278  
 di aldoli, 708-709  
 di alogenuri alchilici, 175-176, 200, 202-212  
 di alogenuri vinilici, 401  
 di Cope, 769  
 di dialogenoalcani, 401-402  
 di Hoffmann, 208-209, 761-763  
 di Saytzeff, 204-206  
 unimolecolare, 200
- Reazioni di scissione  
*α*, 421-422  
 di alcani, 241  
 di alcheni, 300, 332-335  
 di chetoni, 566  
 di dioli, 909-910  
 di epossidi, 310-313  
 di eteri, 308-309  
 di idrossichetoni, 909-910  
 eterolitica, 18  
 omolitica, 18
- Reazioni di sostituzione (*v. anche* R. di s. aromatica; R. S<sub>N</sub>2; ecc.), 174  
 addizione-eliminazione, 542  
 di alcoli, 271-276  
 di alogenuri alchilici, 174-175, 177-190, 192-195, 211-217  
 di alogenuri allilici e benzilici, 195-198  
 di composti aromatici (*v. singole voci*)  
 di epossidi, 310-313  
 di eteri, 308-309  
 elettrofila, 477-478  
 nucleofila (*v. anche* R. S<sub>N</sub>1; R. S<sub>N</sub>2; ecc.), 174, 177  
 nucleofila acilica, 637  
 spostamento, 174
- Reazioni di sostituzione aromatica di composti eterociclici, 785-792  
 di composti aromatici policiclici, 779-782
- elettrofila (*v. anche* Benzene), 477-493  
 nucleofila, 512-515, 786-789  
 uso nella sintesi, 515-518
- Reazioni di transaminazione, 551-552, 962-963
- Reazioni di transesterificazione, 655-660
- Reazioni E1, 199-200  
 di alcoli, 276-277, 400-401  
 di alogenuri alchilici, 200  
 fattori influenzanti, 211-214  
 meccanismo, 200, 276-277  
 stati di transizione, 200, 277
- Reazioni E2, 201-202  
 di 1-bromo-1,2-difenilpropano, 206  
 di alogenuri alchilici, 201-212, 600, 602  
 di composti ciclici, 208, 762-763  
 di idrossidi d'ammonio quaternario, 761-763  
 effetto isotopico cinetico, 202  
 fattori influenzanti, 212-214  
 impedimento sterico, 209  
 prodotto di Hoffmann, 209, 761-762  
 prodotto di Saytzeff, 204  
 stato di transizione, 201, 204  
 stereochimica, 207-208
- Reazioni elettrocicliche, 828, 835-841  
 conrotatorie e disrotatorie, 837-838  
 e vitamina D, 846  
 stereochimica, 838-840  
 tipi, 840
- Reazioni pericicliche, 440, 827-846
- Reazioni permesse dalla simmetria, 833-834
- Reazioni proibite dalla simmetria, 833-834
- Reazioni radicaliche, 227-245  
 alliliche e benziliche, 237, 240-241  
 di accoppiamento, 242  
 di alcheni e BHR, 408  
 di alogenazione (*v. Alogenazione*)  
 di autoossidazione, 242  
 di dismutazione, 242  
 effetto isotopico cinetico, 234  
 inizio, propagazione, terminazione, 228-230, 241-242  
 meccanismo, 229-239, 241-242  
 miscele di prodotti, 230-231, 238  
 pirolisi, 241-242  
 reattività di alcani, 236  
 selettive, 238-241  
 stati di transizione, 236, 239  
 stereochimica, 233-234  
 strappo di idrogeno, 234-236  
 uso di NBS, 240-241  
 velocità, 234-236
- Reazioni S<sub>N</sub>1, 185  
 diagramma di energia, 187  
 di alcoli, 273  
 di alogenuri alchilici, 185-195  
 di alogenuri allilici e benzilici, 195-197  
 di eteri, 309  
 fattori influenzanti, 211-214  
 racemizzazione, 188-189  
 stereochimica, 188-189  
 trasposizione, 192-193  
 velocità, 189-190
- Reazioni S<sub>N</sub>2, 177

- agenti di trasferimento di fase, 315, 758  
 diagramma di energia, 180  
 di alcoli, 273  
 di alogenuri alchilici, 177-184, 745-748, 758  
 di alogenuri allilici e benzilici, 198  
 di ammine, 745-746  
 di enammine, 702  
 di enolati, 694  
 di epossidi, 311-312  
 di eteri, 308  
 fattori influenzanti, 211-214  
 impedimento sterico, 183-184  
 stato di transizione, 178-179  
 stereochimica, 177-179  
 velocità, 180-181, 183-184  
 Reazioni stereospecifiche, 208
- Reduttasi, 990
- Reforming (ristrutturazione) catalitica del petrolio, 107
- Regioselettività, 406
- Regola  
 dell'ottetto, 8  
 di  
 - Huckel, 474, 775  
 - Hund, 5  
 - Markovnikov, 405  
 - Saytzeff disidratazione di alcoli, 277  
 - Saytzeff eliminazione in alogeno derivati, 204
- Regole di sequenza, 119-121
- Replicazione, 1015-1017
- Resorcina (resorcinolo), 520, 1048  
 alchil, 112
- Retinale, 862-863
- Retinolo, 863
- Retronecina, 806, 821-823
- Ribosio, 530, 892-893, 895, 898  
 in RNA, 1003, 1022  
 mutarotazione, 904
- Ribosomi, 1025-1029
- Ribotimidina, 1004
- Ribulosio, 894
- Riduzione (*v. anche* Idrogenazione), 283-284  
 acidi carbossilici, 611, 642  
 aldeidi, 556-560, 562  
 aldosi, 911  
 alogenuri acilici, 642  
 ammidati, 664-665, 745, 750  
 amminazione, 562, 750, 965-966  
 aromatici policiclici, 778-779  
 chetoni, 265, 483, 556-561  
 chinoni, 507  
 composti carbonilici insaturi, 557-558, 573-574  
 con  
 - idruri metallici, 558-561  
 - metalli in dissoluzione, 426-427, 426-427  
 di  
 - Clemmensen, 561, 561  
 - Wolff-Kishner, 561, 561  
 - esteri, 656  
 - nitrili, 672, 745, 749-750  
 - nitroareni, 749  
 - nitrobenzene, 508  
 - solfuri, 316  
 - zuccheri, 911
- Rilassamento, rmn, 367

- Rinaturazione, 989
- Risoluzione, 145, 156-158, 814
- Risonanza, 72-78  
 magnetica nucleare (*v. Spettroscopia di rmn*)
- Ritenzione di configurazione, 415
- RNA  
 7-metilguanilato, 1023  
 acidità, 1010  
 anticodoni, 1025, 1027-1028  
 basi, 1004-1005  
 eterogeneo, 1023  
 idrolisi, 1001-1002  
 messaggero, 1021-1024  
 ribosomiale, 1021, 1025-1029  
 struttura, 1022  
 traduzione, 1026  
 transfer, 1021, 1024-1025  
 trascrizione, 1023
- Rodio, composti, 425, 558, 814
- Rodopsina, 862-863
- Rosso  
 di metile, 511  
 di pirrolo, 801  
 fenolo, 883
- Rotazione  
 attorno a legami, 116, 122, 124-127  
 della luce polarizzata, 143-145  
 libera, 126  
 ottica, 143  
 specifica, 144, 144

## S

- (S), configurazione, 146-148, 1043
- Sabbie catramose, 109
- Saccaridi, 891-892
- Saccarosio, 892-893, 925-926
- Saggio  
 con bromo, 416  
 dello iodofornio, 569-570  
 dello specchio di argento, 563  
 di Bayer, 431  
 di Hinsberg, 759
- Sali (*v. Sali di ammine; Carbossilati; etc.*)  
 di  
 - acidi grassi, saponi, 941-943  
 - acilammonio, 639  
 - ammonio (*v. Ammine, sali; Ammonio quaternario*)  
 - benzalcolio, 943  
 - diazonio  
 - reazioni, 508-511, 670-671, 760  
 - sintesi, 508, 760  
 - di coloranti, 865  
 rameosi e reazioni con s. di diazonio, 509
- Salicilaldeide, 507
- SAMP, 816-817
- Samuelsson, B., 945
- Sanger, F., 978
- Saponi, 654, 941-943
- Saponificazione, 653-654, 941  
 estere malonico, 696
- Saran, 249
- Scala dell'elettronegatività di Pauling, 7
- Scambio chimico, 361, 363
- Scarafaggi bombardieri, 507
- Schiuma di polistirene, 247
- Scissione  
 con vapore, 107  
 eterolitica, 18  
 omolitica, 18, 229, 241
- Sclerosi multipla, 945
- Scopolamina, 161, 820-821
- sec (prefisso), 96
- sec-Butil cloruro (*v. anche* Alogenuri alchilici), 173
- Secondario (prefisso), 96
- Secreto pungente, 658
- Semicarbazide, 553
- Serie omologhe, 93
- Serina (ser), 962, 964
- Sesquiterpeni, 807
- Sevin, 667
- Sfingolipidi, 944-945
- Sfingomieline, 944-945
- Silano, 1052
- Simboli, prefissi (glossario), 1053-1055
- Simmetria  
 composti *meso*, 153-154  
 piano di s., 153-154
- Singoletto, rmn, 354
- Sintesi  
 di  
 - Fischer-Tropsch, 109  
 - Gabriel (con ftalimide), 746-748, 965  
 - Kiliani-Fischer, 915  
 - Skraup, 801  
 - Strecker, 965  
 - Williamson (eteri), 306  
 peptidica di Merrifield, 981-983  
 soluzione di problemi 288-290
- Sistema nervoso, 737-738  
 simpatico, 737-738
- Sito attivo, 991-992
- Sodio  
 acetato (*v. anche* Carbossilati), 607  
 ammonio tartrato, 144  
 bisolfito, 547  
 boroidruo  
 - demercuriazione, 411-412  
 - reazione con aldeidi e chetoni, 558-559  
 etossido (*v. anche* Ione e.), 260  
 formiato, 607  
 idruo, 260  
 - come base forte, 691  
 ioduro, 534  
 laurilsolfato, 942  
 linea D, 144  
 nitrito, sali di diazonio, 508  
 palmitato, 654  
 propionato, 650  
 propionato, 650  
 reazione con  
 - alcoli, 260  
 - composti aromatici, 778  
 - esteri, 656  
 riduzione di alchini, 426-427  
 tiosolfato, 507
- Sodioammide, 691  
 reazione con  
 - acetato d'etile, 691  
 - alchini, 393  
 - alogenuri aromatici, 514  
 - dialogeno alcani, 401-402  
 - eterocicli aromatici, 788-789

- Solfamerazina, 668  
 Solfametossipiridazina, 668  
 Solfamidici, 668-669  
 Solfamilammide, 668, 1050  
 Solfatiazolo, 668  
 Solfonammidi, 668-669, 759, 1050  
 Solfonati, 280-282, 942  
 Solfoazione  
 benzene, 484  
 naftalene, 779, 781-782  
 pirrolo, 791  
 Solfoni, 316  
 Solfossidi, 316  
 Solfuro d'idrogeno, 315  
 Solubilità  
 e attrazioni di van der Waals, 105  
 e legami di idrogeno, 27, 258-259  
 di proteine globulari, 987  
 Solvatazione e  
 acidità, 605  
 basicità, 754  
 nucleofilia, 213  
 Solventi (*v. anche* Agenti di trasferimento di fase)  
 costante dielettrica, 213  
 e legami di idrogeno, 27  
 reazioni di sostituzione, 213  
 Solvolisi, di alogenuri alchilici, 185  
 Solvomercuriazione, 412  
 Sorbitolo, 911  
 Sorbosio, 913  
 Sostanze plastiche, 246  
 Sostituenti  
 alogenici (*v. anche* Alogenuri alchilici;  
 A. arilici; etc.), 98, 170, 1041  
 assiali, 133  
 equatoriali, 133  
 Sostituzione  
 aromatica  
 - elettrofila (*v. anche* Benzene),  
 477-493  
 - in  
 - eterocicli, 785-792  
 - policicli, 779-782  
 - nucleofila, 512-515, 786-789  
 - uso nella sintesi, 515-518  
 elettrofila aromatica (*v. anche* S. aromatica), 477-493, 779-782, 785,  
 791-792  
 nucleofila  
 - acilica, 637  
 - aromatica, 512  
 - chinolina, 789  
 - derivati del benzene, 512-515  
 - isochinolina, 789  
 - piridina, 786-788  
 Spermacetici, 938  
 Spettri (*v. S. infrarossi; S. di massa; S. rnm; S. uv*)  
 di  
 - massa  
 - 1-butanolo, 880  
 - alcoli, 878, 880  
 - bromometano, 876  
 - composti carbonilici, 879-881  
 - effetto di  
 - eteroatomi, 879  
 - ramificazioni, 878-879  
 - metanolo, 873-874, 878  
 - N-etil-1-propilammide, 879

- <sup>1</sup>H-rmn (*v. anche* Spettroscopia di <sup>13</sup>C rnm)  
 - 1,1,2-tricloroetano, 358  
 - 1-bromo-2,4,6-trimetilbenzene, 351  
 - 1-fenil-2-propanone, 538  
 - 2-fenilettil acetato, 359  
 - 2-fenilpropene, 346  
 - acetaldeide, 347  
 - acetone, 371  
 - acidi carbossilici, 596-597  
 - acido 2-metilpropanoico, 596  
 - alcheni, 346, 396, 398-399  
 - alchini, 399-400  
 - alcoli, 361, 363  
 - aldeidi, 347, 537-538  
 - ammine, 363, 745  
 - butanale, 537  
 - chetoni, 537-538  
 - cloroetano, 352  
 - composti aromatici, 346, 468, 790  
 - derivati degli acidi carbossilici, 630  
 - gruppo etile, 360-361  
 - metanolo, 342  
 - metil vinil solfone, 399  
 - N,N-dimetilformammide, 662  
 - n-butilammide, 745  
 - n-ottano, 363  
 - p-bromoetossibenzene, 360  
 - p-clorostirene, 398  
 - p-metossibenzaldeide, 355  
 - pirrolo, 790  
 - toluene, 468  
 infrarossi  
 - 1-decino, 397  
 - 1-eptene, 397  
 - 1-esanolo, 328  
 - 2-metileptano, 330  
 - acetone, 371  
 - acidi carbossilici, 336-338, 595-597  
 - acido  
 - 2-metilbutanoico, 596  
 - propanoico, 337  
 - alcoli, 332, 334  
 - aldeidi, 336-337, 535-536  
 - alogenuri  
 - acilici, 631  
 - alchilici, 331  
 - ammidi, 630-631, 633-634  
 - ammine, 332-333, 744-745  
 - anidride propanoica, 632  
 - anidridi, 631-632  
 - butanale, 337, 536  
 - butanone, 336  
 - chetoni, 336, 535-536  
 - cicloesone, 536  
 - ciclopentano, 332  
 - clorobenzene, 466  
 - cloroformio, 331  
 - cloruro di decanoile, 631  
 - composti aromatici, 466-468  
 - derivati degli acidi carbossilici, 630-634  
 - di-n-propil etere, 335  
 - dipropilammide, 333  
 - eptano, 397  
 - esteri, 336, 338, 632  
 - eteri, 335  
 - etil pentanoato, 338  
 - N,N-dietilpropanammide, 633

- N-metilpropanammide, 633  
 - n-ottano, 330  
 - n-propilammide, 333  
 - nitrili, 634  
 - o-, m-, p-clorotoluene, 467  
 - ottanammide, 633  
 - pentanonitrile, 634  
 - sec-butil propanoato, 632  
 - tripropilammide, 333  
 nel visibile, 853-854  
 - colore, 860-861  
 - coniugazione, 858, 865-867  
 - energia, 854  
 - metilarancio, 866  
 ultravioletti  
 - aldeidi insature, 858  
 - composti aromatici, 859  
 - DNA, 1014-1015  
 - ossido di mesitile, 855  
 - polieni, 857-858  
 Spettro elettromagnetico, 324  
 Spettrometria di massa, 872-881  
 ione molecolare, 873  
 isotopi, 876-877  
 modi di frammentazione, 877-881  
 radicale ione, 873  
 rapporto massa:carica (*m/e*), 873  
 sommario (tabella), 882  
 trasposizione di McLafferty, 880-881  
 Spettrometro  
 di massa, 874-875  
 di rnm, 341  
 infrarosso, 327-328  
 ultravioletto, 854-855  
 Spettroscopia  
 (*v. S. infrarossa; etc.*), 323  
 di rnm (*v. anche* S. <sup>13</sup>C)  
 - accoppiamento di spin, 352  
 - allineamento parallelo e antip., 340  
 - area dei picchi, 350  
 - campi  
 - bassi e alti, 342-343  
 - indotti, 341, 344-346  
 - campo magnetico, 340  
 - carbonio-13, 367-370  
 - costanti di accoppiamento, 355-356  
 - diagrammi ad albero, 364, 366  
 - doppietto, 355  
 - effetti  
 - anisotropi, 345-346  
 - induttivi, 344-345  
 - effetto tetto, 356, 363  
 - identificazione strutturale, 370  
 - integrazione, 350  
 - inversione di spin, 340  
 - legami d'idrogeno, 363  
 - protoni  
 - arilici, 346-347, 468, 473, 790  
 - benzilici, 468  
 - equivalenti, 348-349  
 - quartetto, 359-360  
 - registrazione offset, 347  
 - regola n + 1, 353  
 - risonanza, 340  
 - scambio chimico, 361, 363  
 - schemi di accoppiamento, 354-366  
 - schermo e deschermo, 342

- singoletto, 354  
 - spin nucleare, 339  
 - spostamenti chimici (schema), 348  
 - spostamento chimico, 343  
 - tripletto, 357  
 - uso del TMS, 343  
 - valori  $\delta$ , 343  
 infrarossa  
 - assorbimento  
 - C-C e C-H arilici, 466  
 - C-C, 330-331  
 - C=C e C=CH, 330-331, 396  
 - C=C e C=CH, 396  
 - C-H, 331  
 - C-N, 332, 744-745  
 - C-O, 332, 335  
 - C=O, 336, 535, 631  
 - C-X, 331  
 - N-H, 332, 744-745  
 - O-H, 332  
 - carta di correlazione, 329  
 - descrizione degli spettri, 327-328  
 - identificazione strutturale, 370  
 - legami di idrogeno, 332, 595  
 - regione delle impronte digitali, 329  
 rnm di C-13 (<sup>13</sup>C rnm), 366, 368-370  
 - disaccoppiamento  
 - dai protoni, 367  
 - parziale, 368-369  
 - rilassamento, 367  
 - spostamenti chimici, 366-368  
 - suddivisione dei segnali, 368-369  
 - trasformata di Fourier, 367  
 ultravioletta, 853-857  
 - transizioni elettroniche, 855, 857-860  
 Spin elettronico, 4  
 Spostamenti chimici, 343, 348  
 Spostamento  
 1,2-, 192  
 del metile, 193  
 di  
 - elettroni, 74-75  
 - idrogeno, 193  
 - metile, 193  
 verso campi bassi (rnm), 342  
 Squalene, 952-953  
 Srilankenino, 166  
 Stabilizzazione per  
 effetto induttivo, 191  
 risonanza, 78, 473  
 - del benzene, 78, 470  
 - del catione allilico, 197  
 - del catione benzilico, 198  
 - dello ione fenossido, 604-605  
 - di ioni carbossilato, 78, 604-605  
 - di ioni enolato, 564, 690-691  
 - di radicali liberi, 237, 244-245  
 - e acidità, 604-605  
 - e basicità delle ammine, 755  
 - nella sostituzione aromatica, 480, 488, 490-492, 780-781, 787-788, 792  
 solvatazione, 213  
 Stadio  
 da cui dipende la velocità, 189  
 determinante la velocità, 189  
 Stati vibrazionali, 327

- Stato  
 di singoletto, 867-869  
 di transizione, 178-179  
 - addizione ad alcheni, 406-407  
 - clorurazione del metano, 236  
 - energia, 178, 180-184  
 - reazione  
 - E2, 201, 204  
 - eso-, endo-termica, 239  
 - radicalica, 236, 239-240  
 - S<sub>N</sub>1, 186-187  
 - S<sub>N</sub>2, 178-180, 198-199  
 - relazione con reagenti e prodotti, 239-240  
 di tripletto, 868-869  
 eccitato, 51  
 - dell'etilene, 59-60  
 - e spettri uv, 854-855  
 - vibrazionale, 327  
 fondamentale, 50, 867  
 Stereochimica, 115  
 addizione ad alcheni, 414-415, 418, 421  
 alogenazione radicalica, 233-234  
 idrogenazione, 426, 557-558  
 polimeri, 249-250  
 reazione di Diels-Alder, 442-443  
 reazioni  
 - di epossidi, 313  
 - E2, 206-208  
 - elettrocicliche, 838-841  
 - sigmatropiche, 843-844  
 - S<sub>N</sub>1, 188-189  
 - S<sub>N</sub>2, 177-179, 275  
 riduzione  
 - con idruri metallici, 560-561  
 - di alchini, 426-427  
 Stereoisomeri, 117  
 monosaccaridi, 897-898  
 numero massimo, 150  
 Stereoselettività, 418  
 Steroidi, 937-938, 947-953  
 biosintesi, 951-953  
 conformazione, 947-949  
 nomenclatura, 947-949  
 Stirene, 463, 1038  
 polimerizzazione, 247  
 Strappo di atomi di idrogeno, 229, 232, 234  
 Strato  
 dell'ozono, 170  
 ondulato, 986-987  
 Stricnina, 158, 738  
 Struttura  
 atomica (*v. anche* Orbitali a.), 2-5  
 elettronica (*v. anche* Orbitali atomici), 2-4, 6  
 - di gas nobile, 8  
 - e raggio atomico, 6  
 - primaria, 249, 984  
 - secondaria, 249  
 Strutture di risonanza, 72-77  
 regole di scrittura, 77  
 Succinil cloruro, 1047  
 Succinimide, 240  
 Sulcatol, 588

**T**  
*t*, prefisso, 96, 1035

- Taloso, 898  
 Taurina, 951  
 Tautomeri, 565-566  
 Tautomeria, 565-567  
 cheto-enolica, 565-567  
 Teflon, 249  
 Tensioattivi, 943-944  
 Tensione di anello, 128  
 Teofillina, 1031  
 Teoria  
 dei legami di valenza, 45  
 della repulsione degli elettroni di valenza, 45  
 LCAO, 47  
 O.M. (*v. Orbitali molecolari*)  
 quantistica, 2, 46  
 Termolisina, 979  
 Terpeni, 806-808  
 biosintesi, 951-952  
 classificazione, 807-808  
 nomenclatura, 1037  
 unità isopreniche, 806-807  
 Terpenoidi, 806  
 $\gamma$ -Terpinene, 434  
 terziario (prefisso), 96, 1035  
 Testa idrofila (di tensioattivi), 943  
 Testosterone, 950  
 Tetra (prefisso), 97  
 Tetra-alogeno alcani, da alchini, 416  
 Tetracloruro di carbonio, 170, 172, 228  
 momento dipolare, 22  
 Tetraidrocannabinolo, 293  
 Tetraidrofurano (THF), 302-303  
 costante dielettrica, 213  
 Tetraidropiran-2,3-diolo, 580  
 Tetrakis (prefisso), 1041  
 Tetralina, 502, 778-779  
 Tetrameri, 246  
 Tetrametilammonio cloruro, 739  
 Tetrametilsilano (TMS), 265, 343, 345  
 Tetraterpeni, 807-808  
 THF (*v. anche* Tetraidrofurano), 302  
 Tia (prefisso), 1039  
 Tiamina, 990  
 Tiazolo, 783-784  
 Timidina, 1008  
 Timina, 1003  
 basicità, 1006  
 Tioesteri, 712  
 Tioeteri, da alogenuri alchilici, 217  
 Tiofene, 784, 789-790, 1040  
 Tioli, 315  
 Tiroglobulina, 169  
 Tirosoina (tyr), 962  
 Tiroxina, 169  
 Titolazione, di amminoacidi, 968-969  
 TMS, 265, 343, 345  
 TNT, 464  
 Toluene (*v. anche* Alchilbenzeni, Composti aromatici), 463, 465  
 alogenazione, 240  
 ossidazione, 502  
 p-nitro, 593  
 Toluensolfonati (*para*), 281-282  
 Toluensolfonil cloruro (*para*), 281, 463  
 Toluidina (*para*), 509, 1050  
 Torba, 109  
 Tosil cloruro, 281, 463  
 Tosilati, 281-282  
*trans* (prefisso), 116, 123  
*trans*-1,2-Dibromocicloesano, 418

- trans*-2-Pentene, 117  
*trans*-Sostituzione, composti ciclici, 123  
 Transizione di elettroni  
 $\pi$ , 859-860  
 sigma, 857, 859  
 Transizioni  
 elettroniche e  
 - colore, 863-864  
 - uv, 325  
 - elettroni  $\pi$ , 59-60, 857-860, 864  
 - sigma, 857  
 - foto-induzione, 832, 867-868  
 - spettroscopia uv, 854-855, 857-860  
 Trascrizione, 1023  
 Trasmissione (radiazione), 326  
 Trasposizioni  
 alchilazione di Friedel-Crafts, 482  
 alliliche, 197, 436  
 in carbocationi, 192-193, 274, 409  
 di  
 - Claisen, 841  
 - Cope, 841  
 - Hoffmann, 750-752  
 - McLafferty, 880-881  
 disidratazione di alcoli, 278  
 elettrocicliche, 835-838, 841  
 pinacolica, 299  
 radicali liberi, 238  
 reazioni di  
 - alcheni, 409, 437-438  
 - alchini, 401  
 -  $S_N1$ , 192-193  
 sigmatropiche, 828, 841-846  
 - classificazione, 841-842  
 - stereochimica, 843-844  
 - vitamina D, 846  
 spettroscopia di massa, 880-881  
 Trealosio, 934  
 Trementina, 450, 806  
 Treonina (Thr), 962  
 Treosio, 898  
 TRF, 974  
 Tri (prefisso), 97  
 Triacilgliceroli, 938  
 Triazina, 1039  
 Triboluminescenza, 456  
 Triclorometano (*v. anche* Cloroformio),  
 228, 231  
 Trieni (*v. anche* Polieni), 393  
 orbitali  $\pi$ , 830-831  
 Trifenilfosfin-ossido, 554  
 Trigliceridi, 938-941  
 auto-ossidazione, 243  
 idrogenazione, 429  
 idrolisi, 938  
 presenza di acidi grassi, 939-940  
 proprietà, 938-940  
 saponificazione, 654, 941  
 Trimeri, 246  
 Trimetilammina (*v. anche* Ammine), 66,  
 743  
 basicità, 29, 37, 753-754  
 cloridrato, 757  
 da eliminazione di Hoffmann, 763  
 Trimetilammonio cloruro, 757  
 Trioso, 894  
 Triossano, 532  
 Triossido di cromo, 286  
 Triossolani, 433  
 Tripalmitina, 938  
 Tripletto, nmr, 357, 365  
 Triplo legame (*v. anche* Alchini; Nitrili),  
 8, 52, 61-63, 393  
 Tripsina, 979  
 Tripticene, 515  
 Triptofano (try), 774, 962  
 Tris (prefisso), 1041  
 Tristearina (*v. anche* Trigliceridi), 938  
 Triterpeni, 807  
 Tropano, 820  
 Tropina, 821  
 Tropocollagene, 986  
 Tujone, 130

## U

- Ubina, 768  
 Unione internazionale di Chimica Pura  
 e Applicata (IUPAC), 92  
 Unità Svedberg, 1025  
 Uracile, 1003-1004, 1022  
 carattere anfotero, 1005-1006  
 tautomeria, 1005  
 Urea, 666-667  
 Uretani, 667-668  
 Urina di volpi, odore, 320  
 Uruscioli, 455

## V

- $\delta$ -Valerolattone, 659  
 Valina (val), 962, 965  
 Vanillina, 253, 905  
 Vaselina, 107  
 Velocità  
 di reazione, 180  
 - del  
 - primo ordine, 189  
 - secondo ordine, 181  
 - effetto della  
 - concentrazione, 181  
 - struttura, 183-184  
 - radicalica, 236  
 - relativa, 182-183  
 -  $S_N1$ , 189  
 -  $S_N2$ , 181-183  
 - stabilità di carbocationi, 190  
 Vernice, 243  
 Vibrazione, modi, 327  
 Vibrazioni di  
 deformazione, 327  
 stiramento, 327  
 Vinil cloruro, 171, 249

- Vinilammine (*v. anche* Enammine), 552  
 Vinilidene cloruro, 249  
 Vinilmagnesio ioduro, 266  
 Virus, 1020-1021  
 Visione, 861-863  
 Vitamina  
 A  
 - da carotene, 808  
 - nella visione, 863  
 B (*v. anche* Nicotinammide; Ribo-  
 flavina; etc.), 661, 990  
 C, 658, 990  
 biosintesi, 908-909  
 sintesi, 913  
 D, 846  
 E, 245  
 Vitamine, coenzimi, 989-990  
 VSEPR, teoria, 45

## W

- Watson, J.D., 1011  
 Wilkins, M., 1012  
 Wittig, G., 554  
 Woodward, R.B., 828

## X

- X, Alogeno, 171  
 Xilene, 1038  
 Xileni (*v. anche* C. aromatici; Alchil-  
 benzeni), 463-465  
 Xilocaina, 380  
 Xilosio, 898

## Z

- Z (prefisso), 118, 1036-1037  
 Ziegler, K., 250  
 Ziegler-Natta, catalizzatori, 250  
 Zinco cloruro, acido di Lewis, 273  
 Zinco-rame, lega, 422  
 Zolfo,  
 abbondanza isotopica, 876  
 composti (*v. Tioli*; Solfuri; etc.)  
 Zuccheri  
 non riducenti, 906  
 riducenti, 905-906  
 Zucchero (*v. anche* Glucosio; Mono-,  
 Di-saccaridi; etc.)  
 di barbabietola, 925  
 di canna, 925  
 invertito, 925-926, 925-926  
 del latte, 893, 924  
 nel sangue, 893  
 riducente, 905-906  
 semplice, 891  
 tabella, 925  
 d'uva, 893  
 Zwitterione, 960

## Indice analitico per prefissi numerici

## 1

- 1,1-Cloridrina, 506  
 1,1-Dioli, 540-541  
 1,2-Cicloesandiolo, 313, 430  
 1,2-Cicloesandione, 566-567  
 1,2-Ciclopentandiolo, 431  
 1,2-Dibromoetano, 108  
 1,2-Dibromopropano, 418  
 1,2-Dicloroetano, 108  
 1,2-Dicloroeteni, 116  
 1,2-Dimetossietano, 304  
 1,2-Dioli  
 da alcheni, 429-431, 435  
 da epossidi, 310, 312-313  
 nomenclatura, 263, 1047  
 ossidazione con acido periodico,  
 909-910  
 reazione con aldeidi, 545  
 trasposizione pinacolica, 299  
 1,2-Etandiolo  
 (*v. anche* 1,2-Dioli), 263  
 da etilen-ossido, 310, 312  
 da etilene, 430  
 e poliuretano, 668  
 punto di ebollizione, 259  
 reazione con aldeidi, 545  
 sintesi del Dacron, 660  
 1,3,5-Esatriene, 393  
 ciclizzazione, 836, 839-840  
 orbitali  $\pi$ , 830-831  
 1,3,5-Tribromobenzene, 510  
 1,3-Butadiene  
 legami, 70, 829-830  
 orbitali  $\pi$ , 829-830  
 reazioni  
 - con HBr, 435-438  
 - di cicloaddizione, 834  
 - di Diels-Alder, 440-441, 834  
 - elettrocicliche, 835-838  
 1,3-Butandiolo, 261  
 1,3-Cicloesadiene, 836, 840  
 1,3-Propandiammina, 740  
 1,4-Diossano, 253, 302  
 1,4-Naftochinone, 777  
 1,4-Pentandiolo, 656  
 1,5-Eptadiene, 841  
 1,6-Esandiolo, 656  
 1-Acetilnaftalene, 778  
 1-Bromo-1,2-difenilpropano, 206  
 1-Bromobutano  
 (*v. anche* Alogenuri alchilici)  
 reazione  
 - con ammoniaca, 746  
 - con cianuro, 670  
 - con estere acetacetico, 697  
 1-Bromonaftalene, 779-781  
 1-Bromopropano (*v. anche* Alogenuri  
 alchilici), 238, 264, 408, 414  
 1-Butanolo (*v. anche* Alcoli), 259  
 1-Butene  
 (*v. anche* Alcheni, Buteni)  
 da eliminazione di Hoffmann, 762  
 1-Butilammina (*v. anche* Ammine), 746  
 1-Cloro-2-butene, 197  
 1-Cloropropene, 117  
 1-Decanolo, 656  
 1-Eptanolo, 286  
 1-Esadecino, 402  
 1-Esanolo, da 1-esene, 414  
 1-Esene, conversione ad 1-esanolo,  
 414  
 1-Etossi-2-propanolo, 311  
 1-Fenil-1,3-butandione, 716  
 1-Fenil-1-butene, 277  
 1-Fenil-1-propanone, 641  
 1-Fenil-2-butanolo, 277  
 1-Fluoro-2,4-dinitrobenzene, 977-978  
 1-Metilciclopentene, 414  
 1-Metilguanina, 1004  
 1-Metilinosina, 1004  
 1-Metilsochinolina, 789  
 1-Naftil-N-metilcarbammato, 667  
 1-Nitronaftalene  
 dal naftalene, 779  
 ossidazione, 778  
 1-Pentene, 411  
 1-Propanolo (*v. anche* Alcoli), 89, 259, 261  
 1H-Indene, 456

## 2

- 2,3,7,8-TCDD, 523

- 2,4,5-T, 523  
 2,4,6-Tribromoanilina, 486  
 2,4,6-Tribromofenolo, 518  
 2,4,6-Trinitrofenolo, 512  
 2,4,6-Trinitrotoluene, 464  
 2,4-D, 224  
 2,4-Diclorofenolo, 493  
 2,4-Dinitroanilina, 513, 749  
 2,4-Dinitrofenilidrazina, 553-554  
 2,4-Esadiene  
 ciclizzazione, 838-839  
 reazione con cloro, 435  
 2,4-Pentandione (*v. anche* Acetoe-  
 cetone), 530, 564  
 acidità, 691-692  
 2,4-Toluendiammina, 749  
 2-(N-Isopropilammino)etanolo, 750  
 2-Amminochinolina, 789  
 2-Amminoetanolo, 740, 944  
 2-Bromo-4-nitrotoluene, 492  
 2-Bromobutano  
 (*v. anche* Alogenuri alchilici)  
 reazione E2, 204, 209  
 2-Bromocicloesano, 567  
 2-Bromopentano, conversione a  
 penteni, 206, 401  
 2-Bromopropanale, 532  
 2-Bromopropano  
 (*v. anche* Alogenuri alchilici), 238,  
 408  
 deuteriato, 202  
 reazioni con basi, 175, 184, 201-202  
 2-Butanolo  
 (*v. anche* Alcoli)  
 da saponificazione, 654  
 da sintesi di Grignard, 548  
 dal butanone, 558  
 reazione  
 - con anidridi, 650  
 - con cloruro di  
 - tionile, 275  
 - tosile, 281  
 - con  $PBr_3$ , 275  
 2-Butenale, 708  
 2-Butene  
 (*v. anche* Alcheni, Buteni)  
*cis* e *trans*, 395

- reazione con HCl, 405  
2-Butilammina, 751  
2-Butilbenzoato, 654  
2-Butino (v. Alchini)  
2-Clorobutano  
(v. anche Alogenuri alchilici), 271  
da 2-butanolo, 275  
da 2-butene, 405  
2-Cloroetanolo, 310, 312  
2-Eptanone, 697  
2-Esino, 402  
2-Fenil-2-propanolo, 641  
2-Fenilacetammide, 671  
2-Fenilettil-ammina, 672  
2-Fenilpiridina, 788  
2-Metil-1,3-butadiene (v. Isoprene)  
2-Metilcicloesanioli, 123, 415  
2-Metilcicloesanone, 703  
2-Metilciclopentanolo, 414  
2-Metilpirrolidina, 740  
2-Metossietanolo, 310, 312  
2-Nitropirrololo, 791  
2-Ottanone, 286  
2-Pentanolo, 411  
disidratazione, 277
- 2-Pentanone, 530  
2-Pentino, 395  
2-Propanolo  
(v. anche Alcoli), 89, 259, 261  
da acetone, 265  
da propene, 409  
proprietà fisiche, 89  
reazione con HX, 273  
saggio dello iodoformio, 570
- 3**  
3,7-Dimetilottanolo, 189  
3-Cloro-1-propanolo, 125  
3-Cloro-1-propene, 195  
3-Cloropropanale, 571  
3-Esanone, 566  
3-Fenilpropanale, 532  
3-Idrossi-3-Fenilpropanale, 708  
3-Idrossibutanale (v. anche Aldoli), 706  
3-Metil-1,5-esadiene, 841  
3-Metilpiridina, 786  
3-Penten-2-one, reazione con acqua,  
571  
3-Pentenale, 557
- 4**  
4-Cloro-2-pentene, 195  
4-Fenil-3-buten-2-one, 709  
4-Idrossi-2-pentanone, 571
- 5**  
5-Metilcitosina, 1004-1005
- 7**  
7-Deidrocolesterolo, 846
- 15**  
15,16-Dimetilpirene, 381  
15-Crown-5, 314
- 18**  
18-Crown-6, 302, 314  
[18] Annulene, 381

Finito di stampare nel mese di ottobre 1993  
presso la GRAPHOS s.r.l.  
Città di Castello (Perugia)  
per conto di Piccin Nuova Libreria S.p.A. Padova