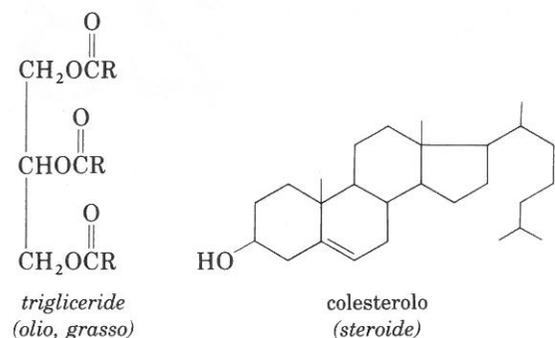


Lipidi

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.

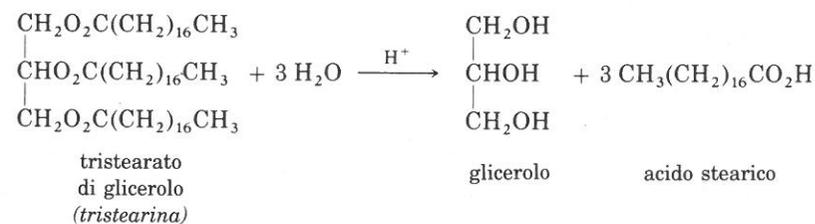


SEZIONE 23.1

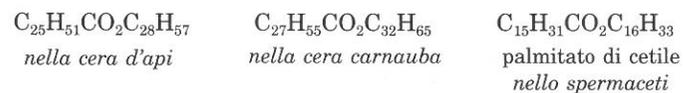
Grassi ed oli

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.

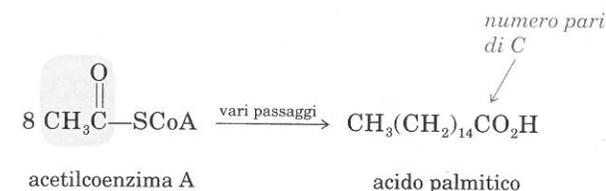
TABELLA 23.1 Origine naturale di alcuni acidi grassi

Acido	Struttura	Origine
Saturo:		
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
Insaturo^a:		
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 ^b	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$	vegetale
linolenico ^b	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$	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

^aNegli acidi grassi insaturi presenti in natura, i doppi legami carbonio-carbonio sono *cis*.

^bAcidi 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

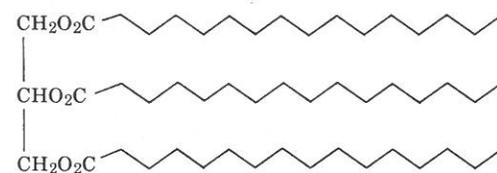
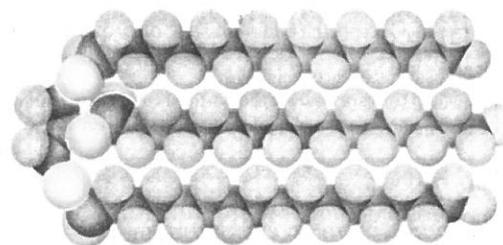
Origine	Acidi presenti (%) ^a			
	Palmitico	Stearico	Oleico	Linoleico
olio di mais	10	5	45	38
olio di soia	10	—	25	55
lardo	30	15	45	5
burro	25	10	35	—
grasso umano	25	8	46	10

^aAltri 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.

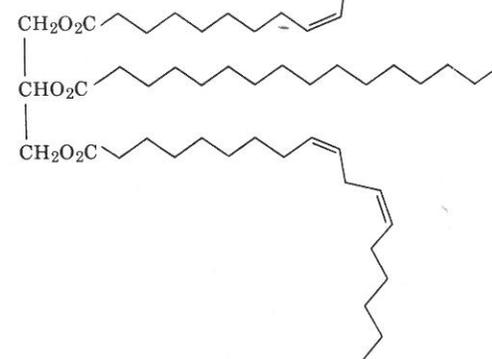
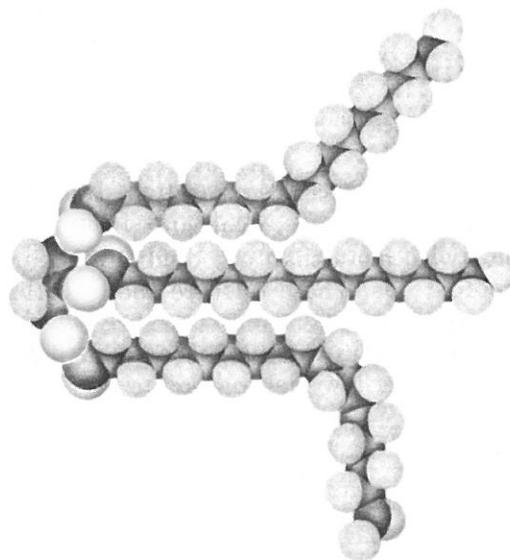
Nelle membrane cellulari, il rapporto tra grassi saturi ed insaturi mantiene costante la fluidità, al variare dell'ambiente esterno. Per esempio, le membrane cellulari di batteri cresciuti a temperature elevate contengono più acidi grassi saturi delle membrane di batteri cresciuti a temperature più basse.

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

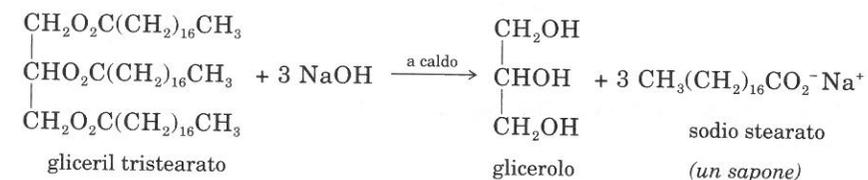
Saponi e detergenti

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 K_2CO_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.

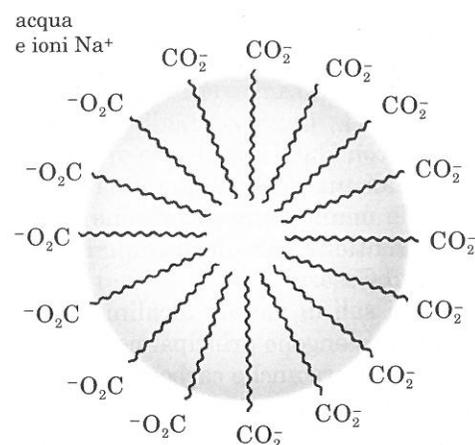
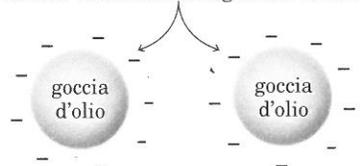
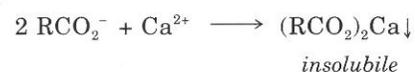


FIGURA 23.2 Micella di ioni alchilcarbossilato di un sapone.

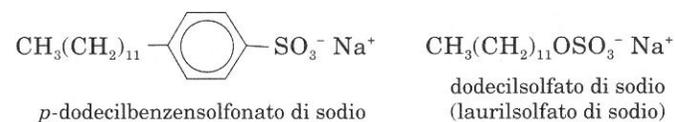
goccioline oleose si respingono perchè hanno cariche simili dovute agli ioni carbossilato



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.

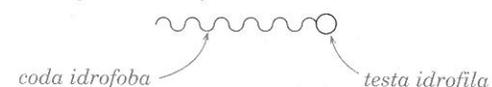


PROBLEMA PER LO STUDIO

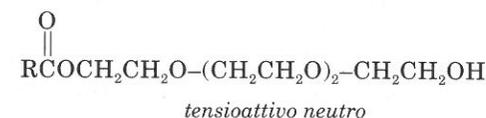
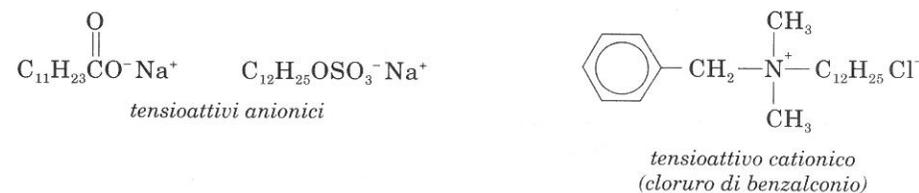
23.1 Proponete una serie di reazioni per trasformare il gliceril trioleato in un detergente del tipo alchilsolfato.

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.

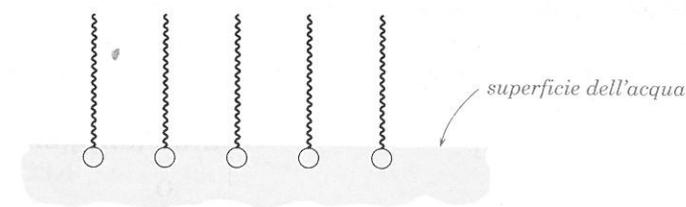
Simbologia di un surfattante:



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.



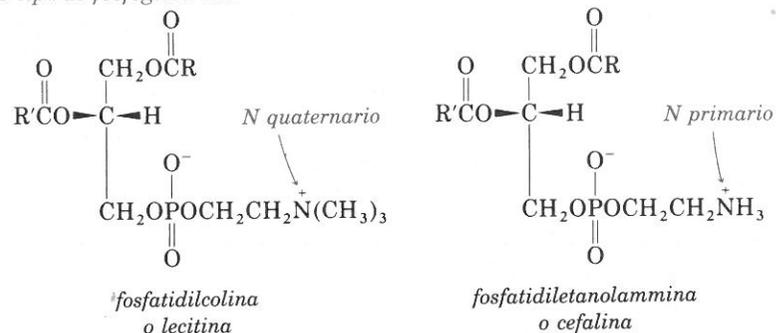
SEZIONE 23.3

Fosfolipidi

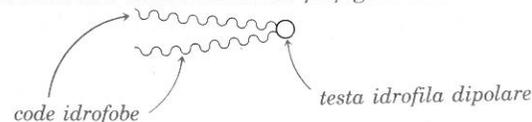
I **fosfolipidi** contengono gruppi alcolici esterificati con acido fosforico. I **fosfogliceridi** sono i più simili ai grassi e agli oli: due ossidrili del glicerolo sono

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:

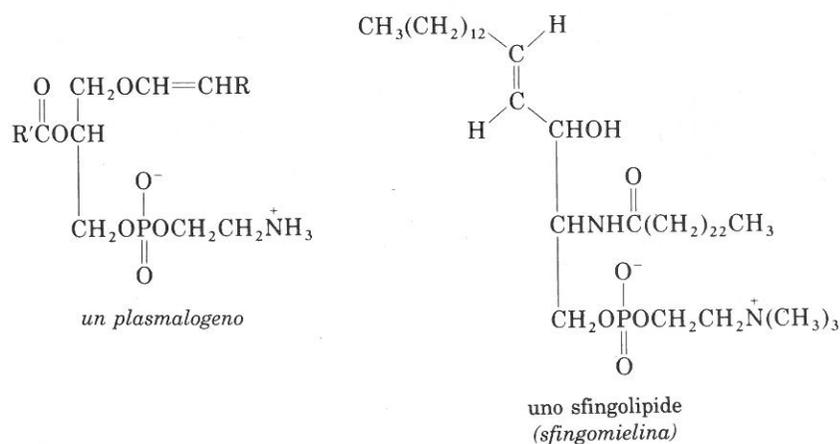


Rappresentazione simbolica di un fosfogliceride:



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 **sfolipidi**: tra questi vi è la sfingomielina la cui struttura è riportata qui sotto.



La sfingomielina 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.

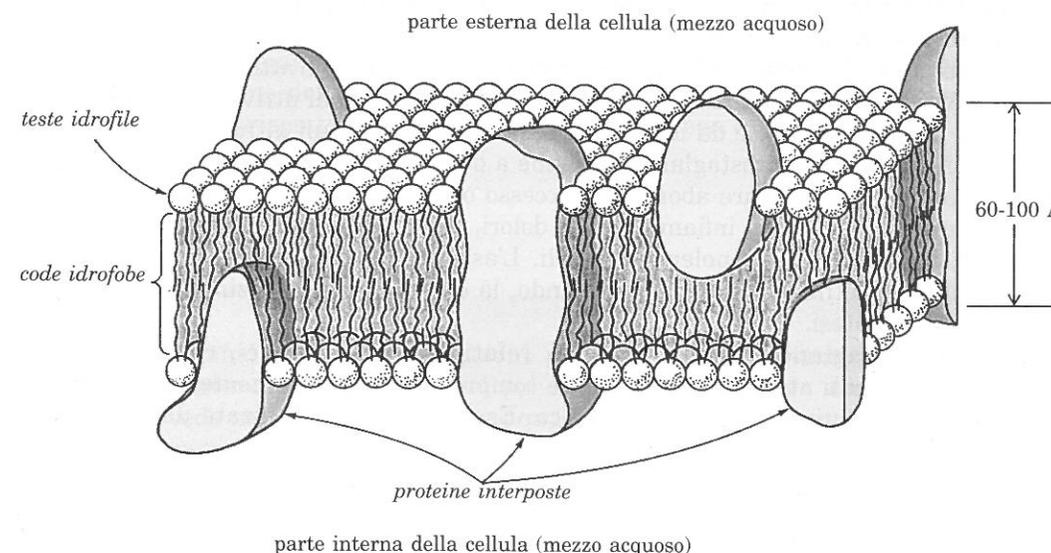


FIGURA 23.3 Doppio strato di fosfolipidi in una membrana cellulare.

PROBLEMA PER LO STUDIO

23.2 Per idrolisi della sfingomielina si ottiene H_3PO_4 , colina, un acido grasso C_{24} e *sfingosina*. Scrivete la struttura della sfingosina.

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 sfingolipidi del tipo della sfingomielina 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

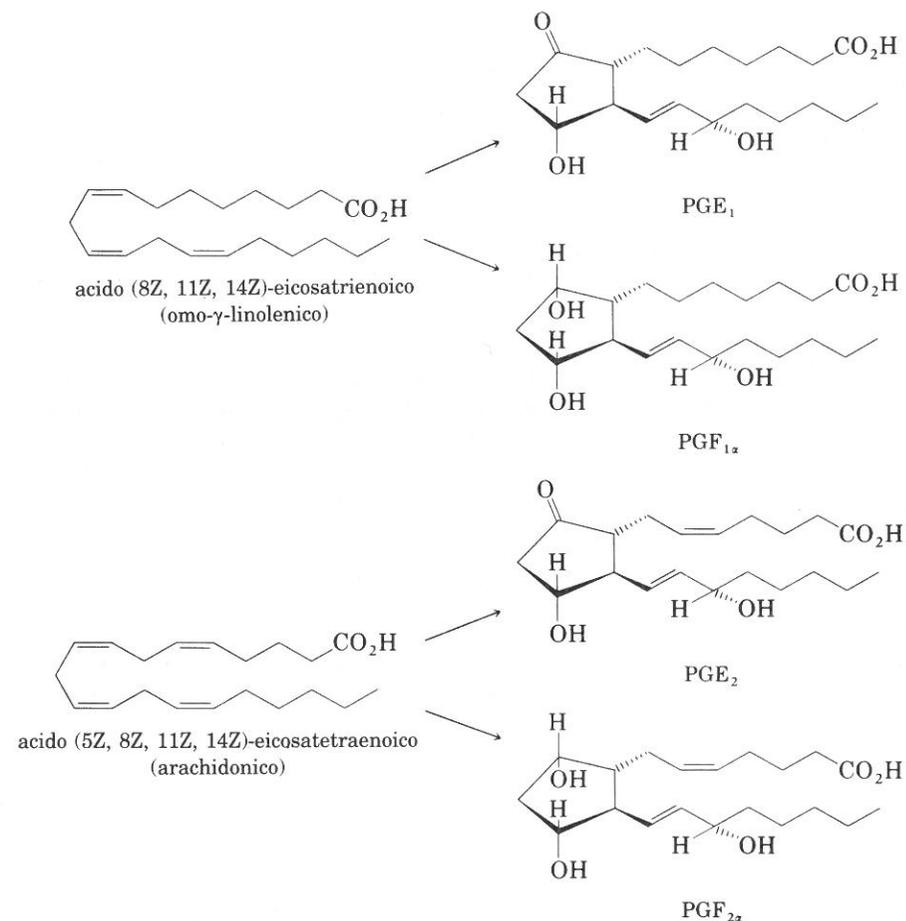
Un campo di ricerca biochimica che è stato oggetto, recentemente, di enorme interesse, riguarda le **prostaglandine**. Questi composti sono stati isolati e studiati da due scienziati svedesi, S. Bergstrom e B. Samuelsson, che ricevettero il premio Nobel nel 1982 per i loro lavori sull'argomento.

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} .



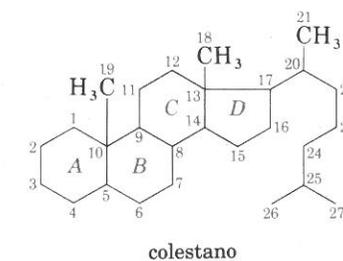
Le equazioni qui sopra riportate schematizzano la formazione delle quattro prostaglandine più comuni. Malgrado vi siano notevoli analogie strutturali, notiamo anche varie differenze relative al numero dei doppi legami ed alla presenza di due ossidrilici o di un ossidrilico e di un gruppo chetonico nel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

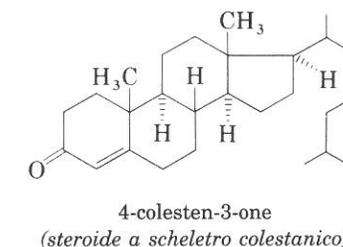
SEZIONE 23.5

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.



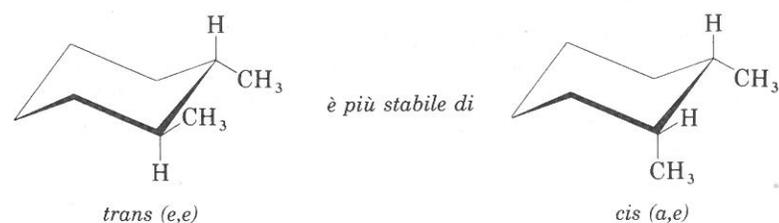
La nomenclatura di molti steroidi fa riferimento al **colestano**. (Esistono steroidi con catene diverse da quelle del colestano, con altri nomi, cui può riferirsi la nomenclatura.)



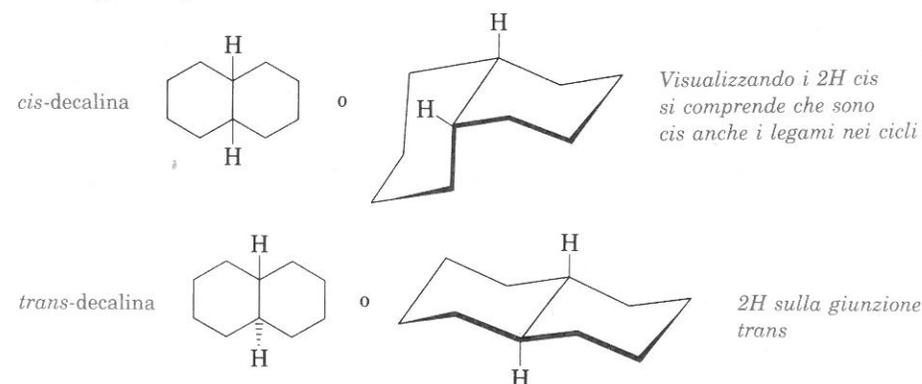
Gli steroidi sono presenti in quasi tutti gli organismi viventi. Negli animali, molti steroidi hanno azione ormonale. Gli steroidi, naturali e di sintesi, hanno largo impiego in medicina. Descriviamo qui alcuni importanti steroidi, la loro conformazione e, di alcuni, la biosintesi.

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*.

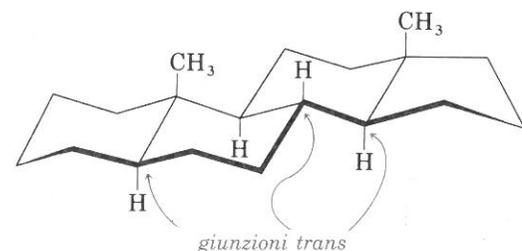


Due cicli condensati in 1,2 possono essere *cis* o *trans*, come indicato con le formule seguenti per la *cis*-decalina e la *trans*-decalina.

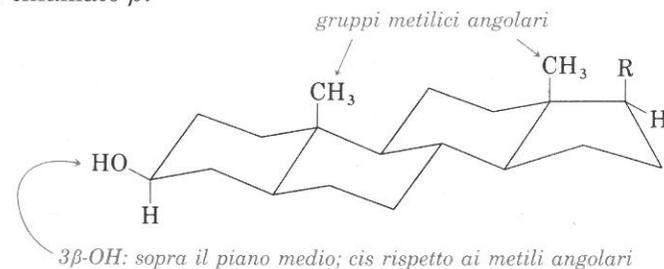


Osservando le formule delle due decaline (*cis* e *trans*) notiamo che la giunzione *trans* è *diequatoriale*, la *cis* è *assiale-equatoriale*. L'isomero *trans* (*e,e*) è più stabile di circa 3 kcal/mole dell'isomero *cis*.

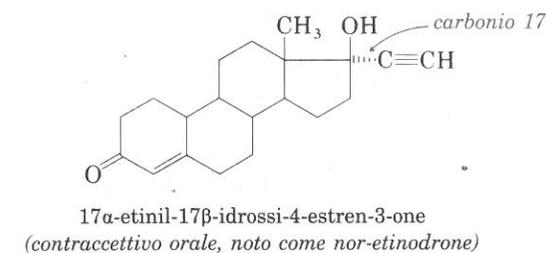
Il sistema steroideo comprende tre giunzioni di cicli (A/B, B/C, C/D). In natura si trovano generalmente composti con giunzioni *trans* (con qualche eccezione, come vedremo più avanti).



Rispetto alla rappresentazione più comune del sistema steroideo, 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 α , mentre un gruppo che si trova sopra (*cis* rispetto ai metili angolari) è chiamato β .



Nella nomenclatura degli steroidi, α e β possono indicare la stereochimica dei sostituenti; questi simboli si pongono subito dopo il numero che indica la posizione del sostituente.



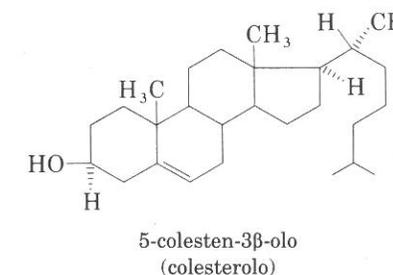
PROBLEMI PER LO STUDIO

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

23.4 Ritenete più stabile il 3 α -colestanolo o il 3 β -colestanolo? Perché?

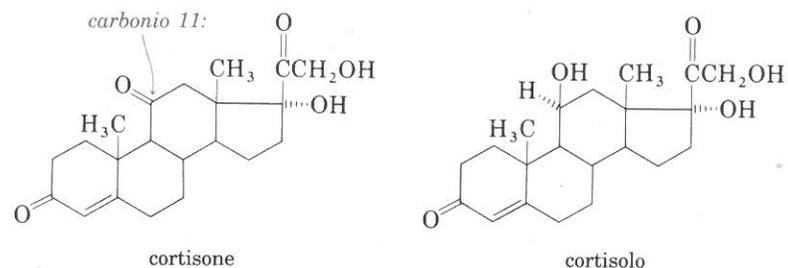
B. Alcuni importanti steroidi

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.

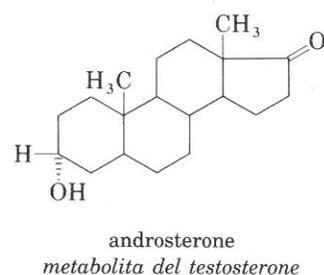
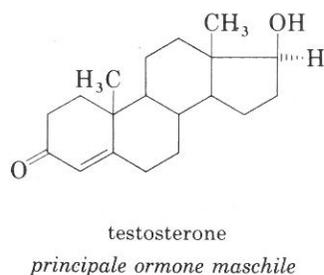
Cortisone e cortisolo (idrocortisone) sono due dei molti ormoni secreti dalla corteccia surrenale: sono largamente usati come anti-infiammatori, specie nelle allergie e nell'artrite reumatica. Analoghe proprietà biologiche si ritrovano in altri steroidi aventi un gruppo ossidrilico o carbonilico in posizione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



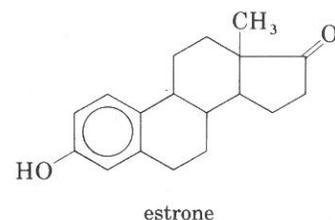
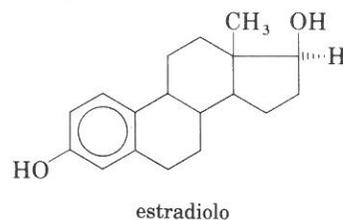
Gli **ormoni sessuali** sono prodotti principalmente nei testicoli e nelle ovaie, sotto il controllo degli ormoni pituitari. Essi regolano le funzioni sessuali e la riproduzione, e impartiscono i caratteri sessuali secondari. Gli ormoni maschili sono chiamati **androgeni**, gli ormoni femminili **estrogeni**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

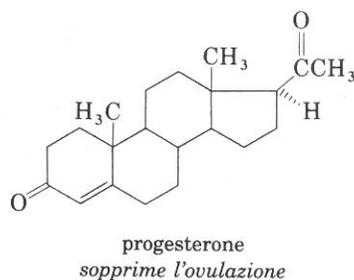
Androgeni:



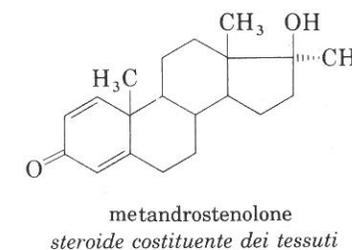
Estrogeni:



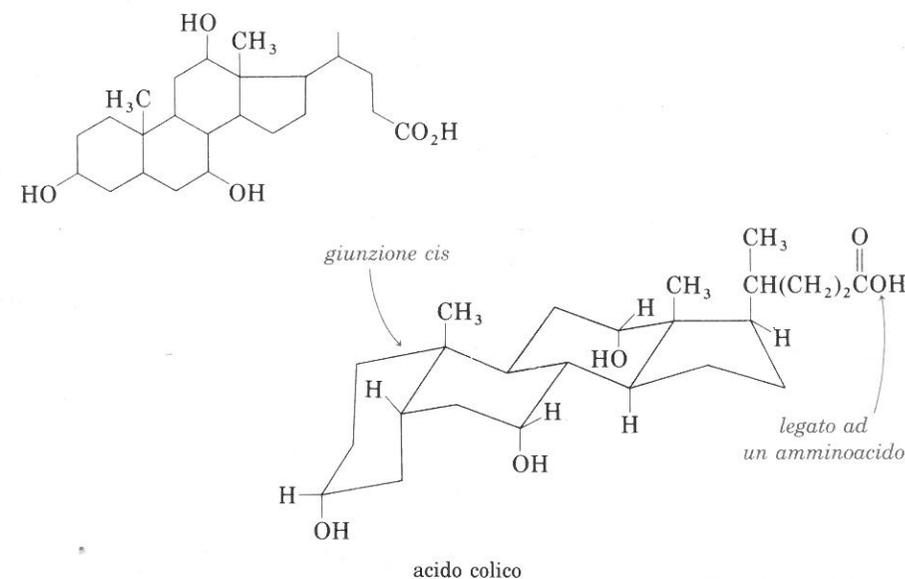
Progestinici:



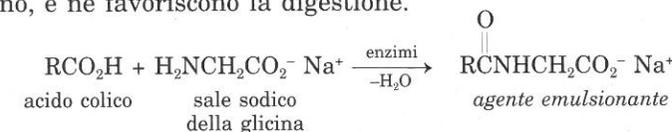
Gli steroidi che costituiscono i tessuti sono strettamente correlati agli androgeni, come si può notare confrontando il metandrostenolone con il testosterone.



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.

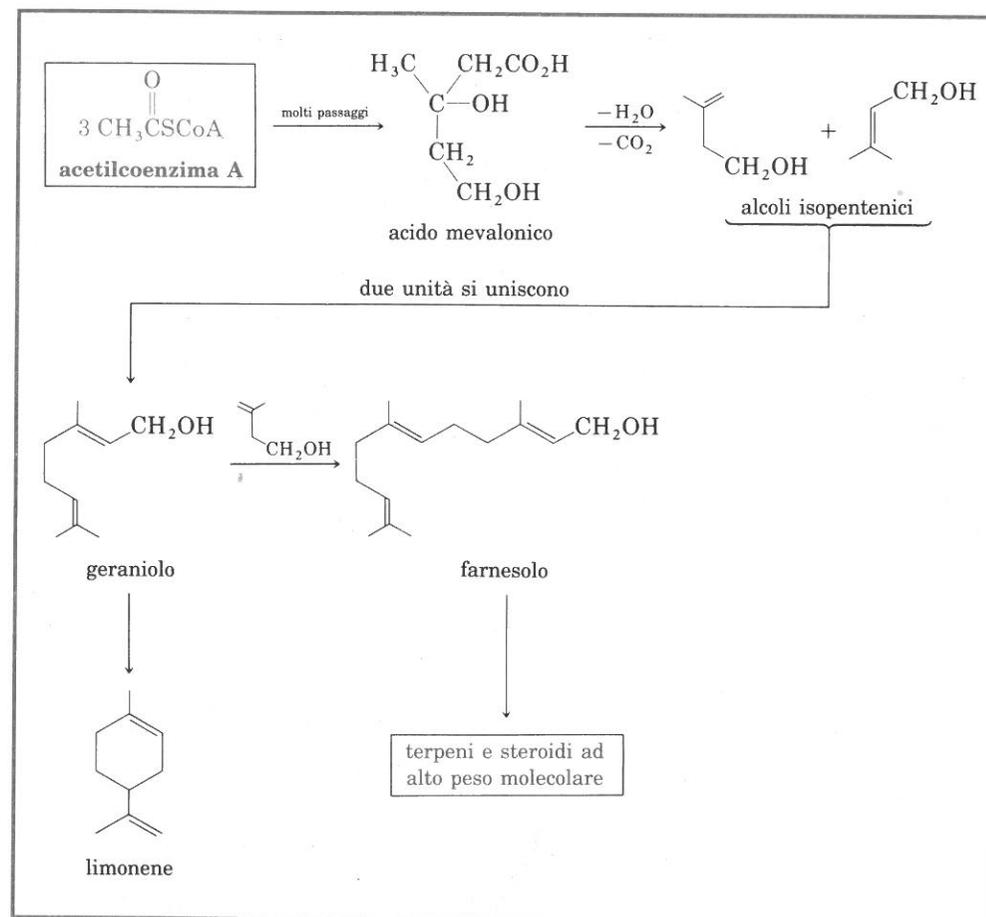


FIGURA 23.4 Via biosintetica generalizzata che porta ai terpeni. (Per evidenziare la parte terpenica di questi composti, sono omessi i gruppi pirofosforici.)

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*.

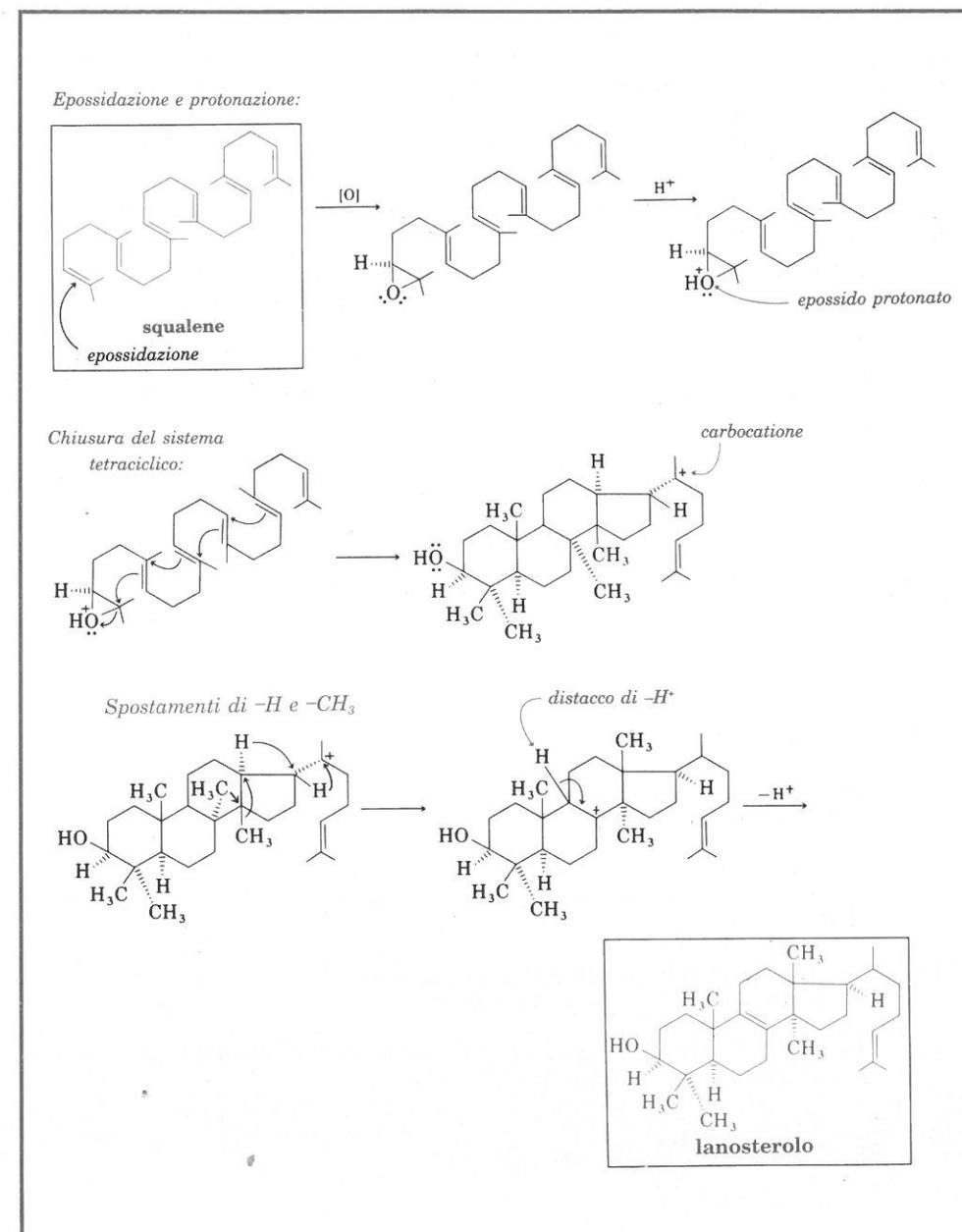


FIGURA 23.5 Trasformazione dello squalene in lanosterolo.

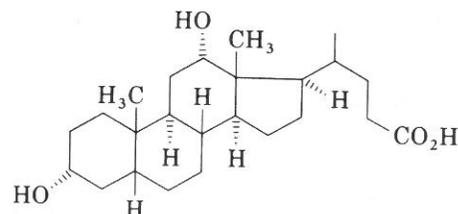
Sommarlo

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*.

23.12 Disegnate la formula di ciascuno dei seguenti steroidi:

- (a) 5-colesten-3 α -olo
 (b) 1-colesten-3-one
 (c) 4,6-colestadien-3 β -olo
 (d) 3 β -acetossi-6 α , 7 β -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) H_2 , catalizzatore a base di cromito di rame, a caldo e sotto pressione;
 (c) bromo in tetracloruro di carbonio.

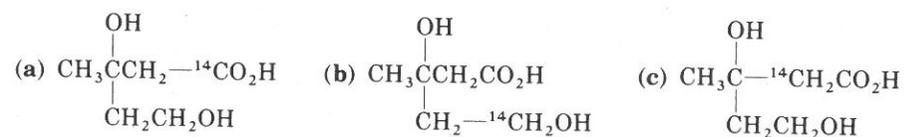
23.16 Prevedete i principali prodotti ottenibili dai seguenti acidi grassi mediante ozonolisi seguita da reazioni di ossidazione: (a) acido palmitico; (b) acido palmitoleico; (c) acido linoleico; (d) acido linolenico.

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.

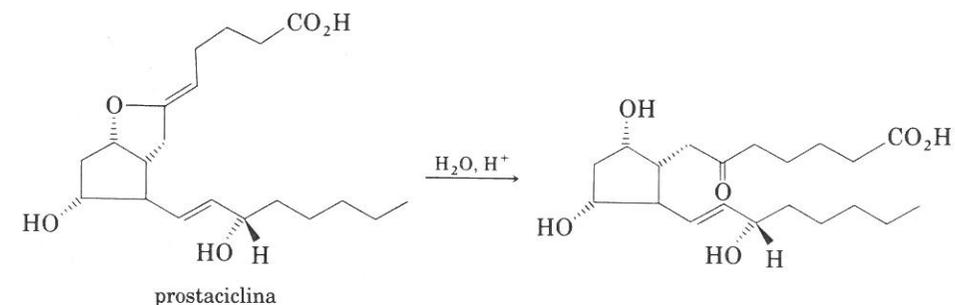
23.19 Per reazione dell'acido colico con anidride acetica, si forma preferenzialmente un mono-acetato. Suggeste la sua struttura e il perché della regioselettività.

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?



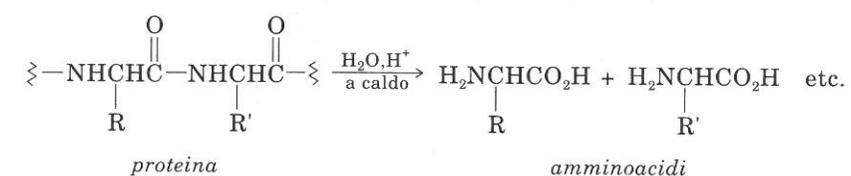
23.21 Due molecole di alcol isopentenilico si combinano in una pianta producendo geraniolo (Figura 23.4). Indicate in quale posizione si trova il carbonio-14 nel geraniolo se il precursore è l'acido mevalonico marcato del Problema 23.20 (b).

23.22 La prostaciclina, chiamata anche prostaglandina 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*.

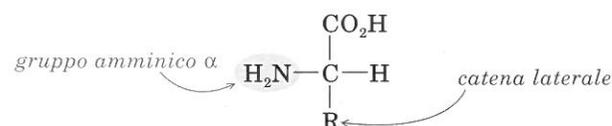


Solo venti amminoacidi sono i comuni costituenti delle proteine vegetali e animali, ma la varietà delle loro combinazioni è così grande, che essi formano muscoli, tendini, cute, unghie, piume, seta, emoglobina, enzimi, anticorpi, ormoni. Prendiamo dapprima in considerazione i singoli amminoacidi e, successivamente,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

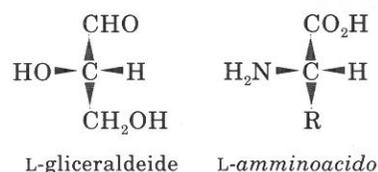
SEZIONE 24.1

Struttura degli amminoacidi

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



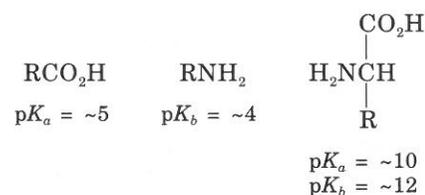
L'amminoacido più semplice è l'acido amminoacetico o *glicina* ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}_2\text{H}$) che non contiene un centro chirale. Gli altri α -amminoacidi hanno il C_α chirale. Gli amminoacidi naturali, per convenzione, si considerano appartenere alla **serie L**, perché i gruppi legati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



PROBLEMA PER LO STUDIO

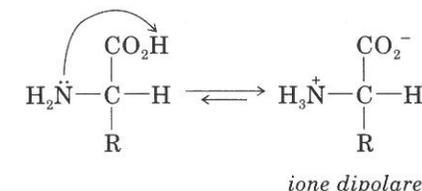
24.1 Gli amminoacidi naturali appartengono alla serie L, anche se non tutti hanno configurazione (S). Sapreste riconoscere un L-amminoacido di configurazione (R) nella Tabella 24.1?

Gli amminoacidi non hanno un comportamento tipico di composti organici. Ad esempio, i loro punti di fusione sono sopra i 200° , 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	$\text{CH}_3\text{CHCO}_2\text{H}$ NH_2
arginina*	arg	$\text{H}_2\text{NCNHC}_2\text{H}_4\text{CH}_2\text{CHCO}_2\text{H}$ NH NH_2
asparagina	asn	$\text{H}_2\text{NCCH}_2\text{CHCO}_2\text{H}$ O NH_2
acido aspartico	asp	$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CHCO}_2\text{H}$ NH_2
cisteina	cys	$\text{HSCH}_2\text{CHCO}_2\text{H}$ NH_2
acido glutammico	glu	$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CHCO}_2\text{H}$ NH_2
glutammina	gln	$\text{H}_2\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{CHCO}_2\text{H}$ O NH_2
glicina	gly	$\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ NH_2
istidina*	his	$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2-\text{CH}_2\text{CHCO}_2\text{H}$ NH_2

(continua)

TABELLA 24.1 (seguito) Amminoacidi presenti nelle proteine

Nome	Abbreviazione	Struttura
isoleucina*	ile	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCHCO}_2\text{H} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
leucina*	leu	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CHCO}_2\text{H} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
lisina*	lys	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCO}_2\text{H} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
metionina*	met	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CHCO}_2\text{H} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
fenilalanina*	phe	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CHCO}_2\text{H} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
prolina	pro	$\begin{array}{c} \text{C}_5\text{H}_9\text{N} \\ \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$
serina	ser	$\begin{array}{c} \text{HOCH}_2\text{CHCO}_2\text{H} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
treonina*	thr	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3\text{CHCHCO}_2\text{H} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
triptofano*	trp	$\begin{array}{c} \text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{CHCO}_2\text{H} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
tirosina	tyr	$\begin{array}{c} \text{HO-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CHCO}_2\text{H} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
valina*	val	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{CHCHCO}_2\text{H} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$

*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).

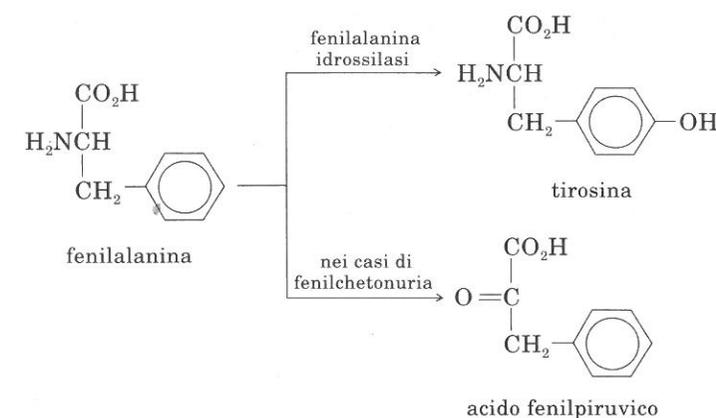
Schema della transaminazione:



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.

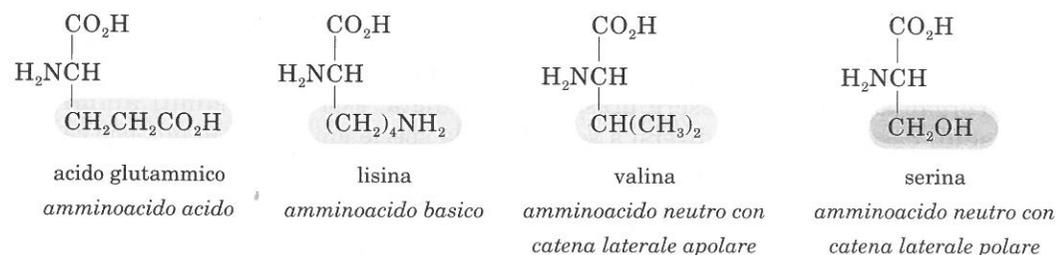


B. Importanza della catena laterale

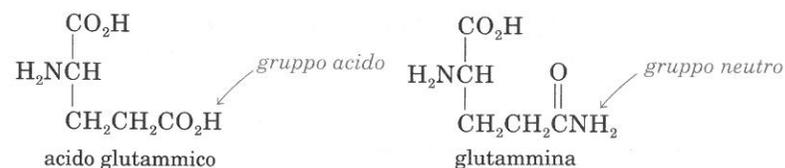
L'enorme differenza di proprietà di polimeri composti di amminoacidi simili tra loro, risiede in gran parte nella diversa natura delle catene laterali degli amminoacidi stessi. Come si vede in Tabella 24.1, alcune catene laterali contengono un gruppo carbossilico, ed i corrispondenti amminoacidi sono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

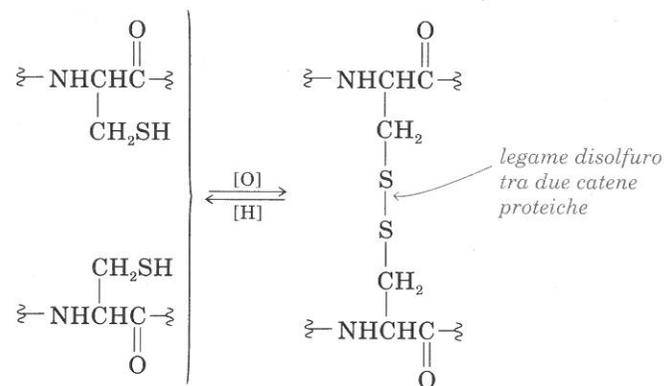
I rimanenti amminoacidi sono **amminoacidi neutri**; anche le loro catene laterali hanno la loro importanza: alcune contengono gruppi OH o SH o altri gruppi polari che possono partecipare a legami di idrogeno, con notevoli conseguenze sulla struttura proteica complessiva.



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.

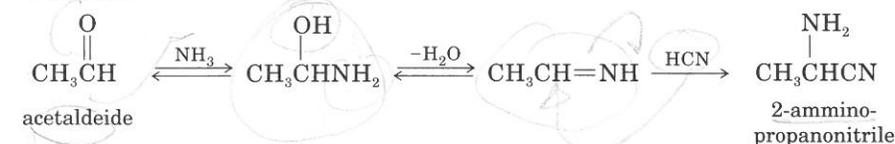
SEZIONE 24.2

Sintesi degli amminoacidi

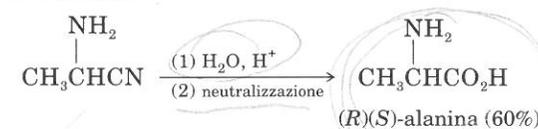
I comuni amminoacidi sono composti relativamente semplici, che possono essere ottenuti con tecniche di largo uso. Si ottengono miscele racemiche che possono essere risolte per dare i singoli enantiomeri.

La **sintesi di Strecker** (1850) è una sequenza di reazioni. Nel primo passaggio, un'aldeide reagisce con NH_3 e 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 α -alogenoacido**. Si usa un eccesso di NH_3 per neutralizzare l'acido e per evitare poli-alchilazione (Sezione 17.5A).



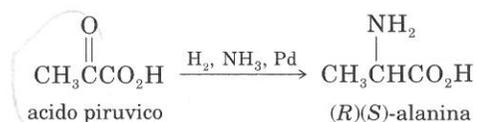
La **sintesi di Gabriel** (Sezione 17.5A) è migliore rispetto all'amminazione diretta, poiché, con l'uso della **ftalimide**, si impedisce la polialchilazione.

Anche l'**amminazione-riduzione** di un α -chetoacido permette di ottenere

TABELLA 24.2 Metodi di sintesi di α -amminoacidi

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

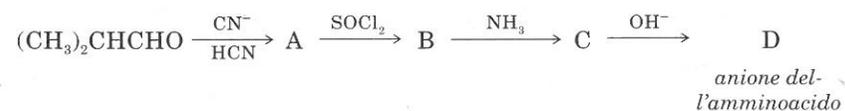
amminoacidi racemi. (Si ricordi che il gruppo carbossilico è resistente alla riduzione).



Le reazioni che portano ad α -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}C (semivita= 20 minuti) da $^{14}\text{CN}^-$. Individuate le strutture degli intermedi A, B, C e dell'amminoacido D.

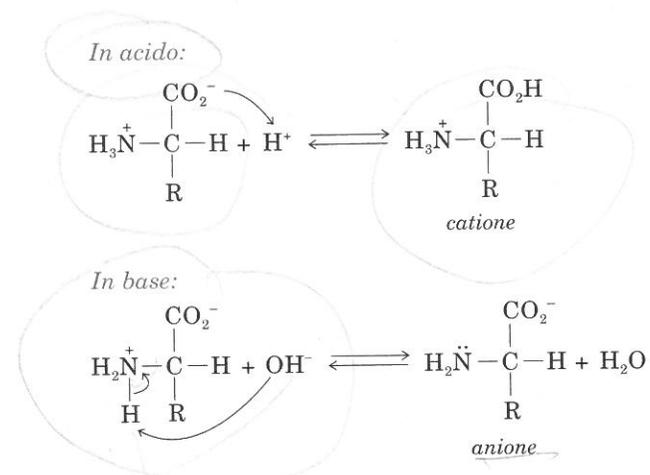


SEZIONE 24.3

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.

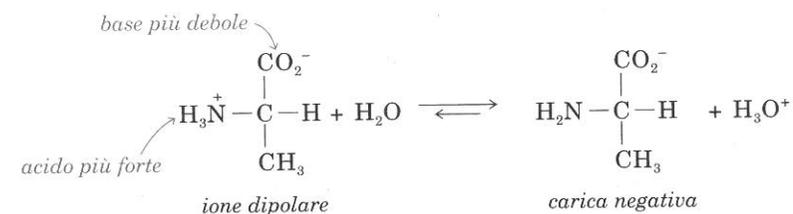
24.4 Il mono-sodio glutammato (MSG) è molto usato per esaltare il sapore dei cibi. Scrivete la struttura più probabile. (Si tratta di evidenziare il carbossile più acido).

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
Neutri: 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
Acidi: 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
Basici: 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

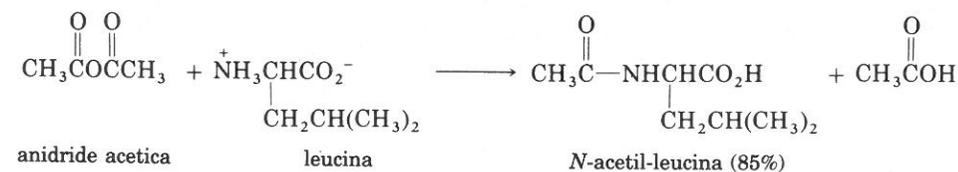
isoelettrico degli amminoacidi basici è quindi sopra pH 7, in generale tra 9 e 10. Nella Tabella 24.3 sono riportati i punti isoelettrici di alcuni amminoacidi.

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.

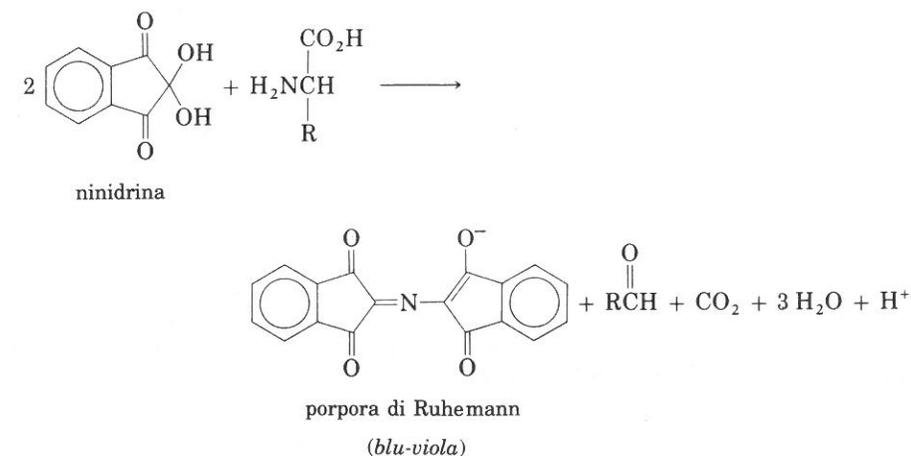
B. Acilazione

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 α -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.

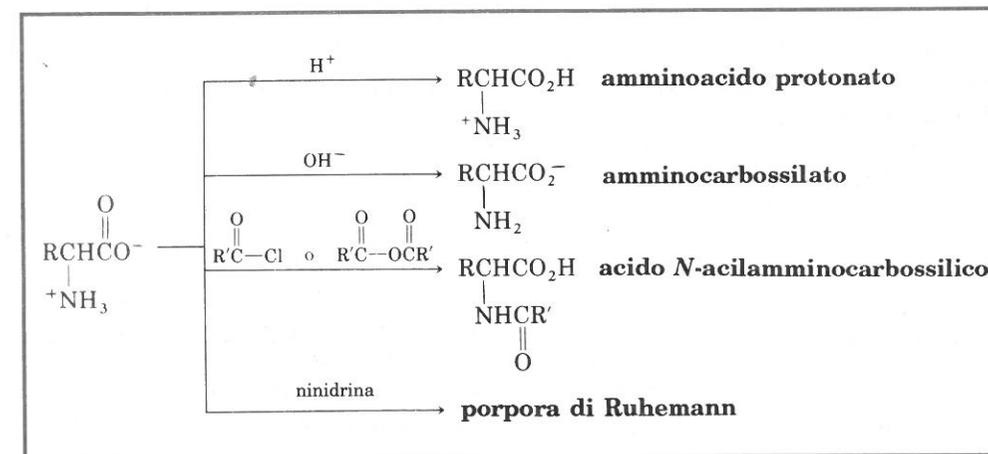
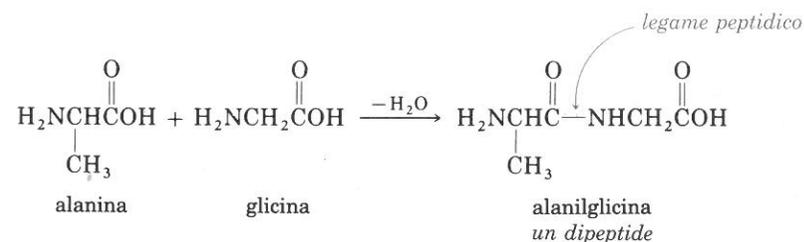


FIGURA 24.2 Sommario delle reazioni degli amminoacidi.

SEZIONE 24.4

Peptidi

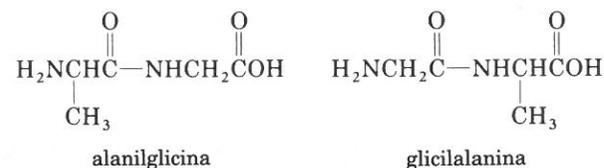
Un **peptide** è un ammido contenente due o più unità di amminoacidi. Il legame ammidico tra il gruppo amminico di un α -amminoacido e il gruppo carbossilico di un altro amminoacido si chiama **legame peptidico**. Il seguente esempio illustra la relazione tra alanina, glicina, e il dipeptide *alanilglicina*.



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.

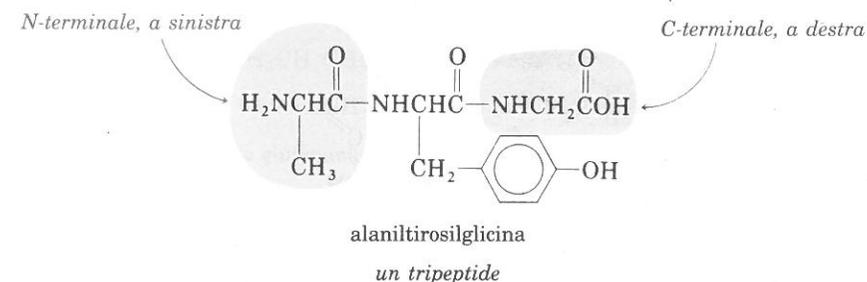
Nel dipeptide *alanilglicina*, il residuo dell'alanina ha un gruppo amminico libero, e il residuo della glicina ha il carbossile libero. Nel dipeptide *glicilalanina*, in cui alanina e glicina sono unite nell'altro modo possibile, la glicina ha un gruppo amminico libero, e l'alanina ha un carbossile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

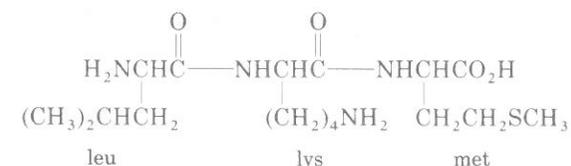


Usando le abbreviazioni presentate in Tabella 24.1 per i venti comuni amminoacidi, in accordo con le convenzioni internazionali, alaniltirosilglicina diventa *ala-tyr-gly*.

PROBLEMA CAMPIONE

Scrivete la struttura di leu-lys-met.

Soluzione:



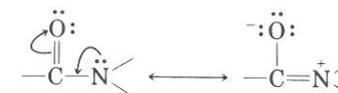
PROBLEMA PER LO STUDIO

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

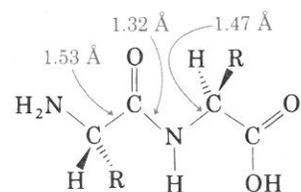
SEZIONE 24.5

Il legame peptidico

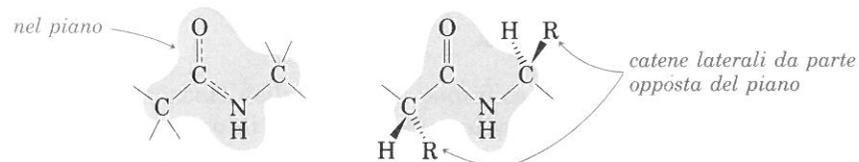
Abbiamo già accennato (Sezione 15.8C) che in un legame ammidico c'è un certo carattere di doppio legame C=N: esso è dovuto alla parziale sovrapposizione degli orbitali *p* del gruppo carbonilico con gli elettroni non condivisi dell'azoto, rappresentata dalle seguenti strutture di risonanza:



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.



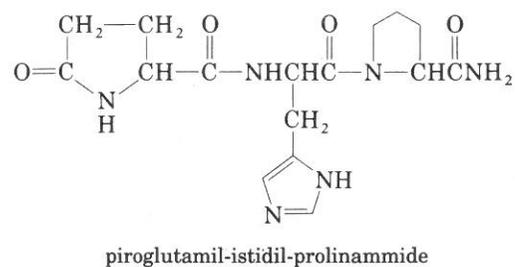
Il carattere di doppio legame del legame peptidico rende difficile la rotazione attorno al legame stesso e contribuisce a mantenere il gruppo carbonilico, l'azoto e gli atomi ad essi legati, su di un unico piano. L'analisi con i raggi X indica anche che le catene laterali hanno una relazione *trans*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



SEZIONE 24.6

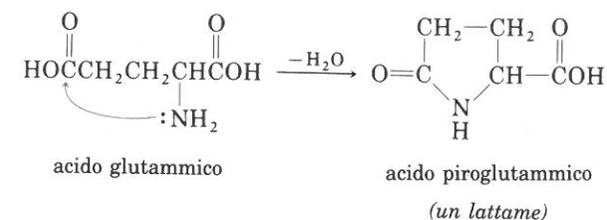
Peptidi di particolare interesse

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 NH₂ alla sigla del residuo C-terminale: ad esempio, *gly* è la sigla di —NHCH₂CO₂H, *gly*-NH₂ è la sigla di —NHCH₂C(=O)NH₂.

PROBLEMA PER LO STUDIO

24.9 Scrivete la formula di struttura di pro-leu-ala-NH₂.

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

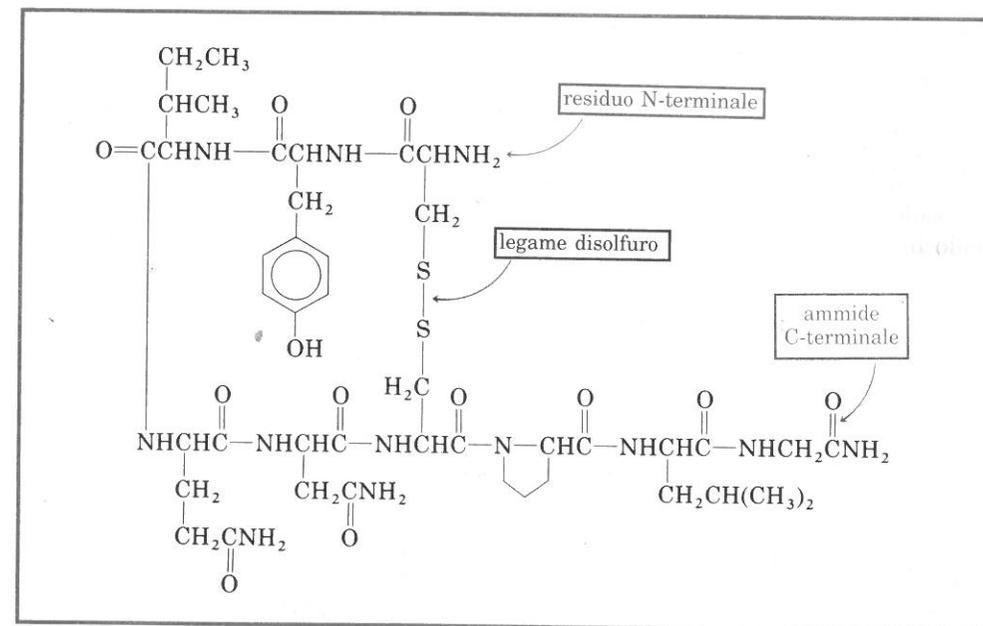


FIGURA 24.3 Struttura dell'ossitocina, ile-tyr-cyS-gln-asn-cyS-pro-leu-gly-NH₂.

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:



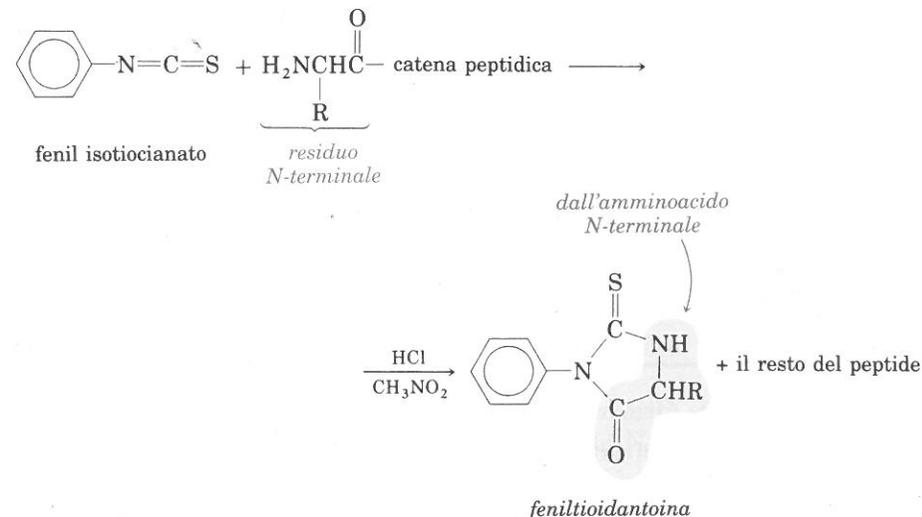
SEZIONE 24.7

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.

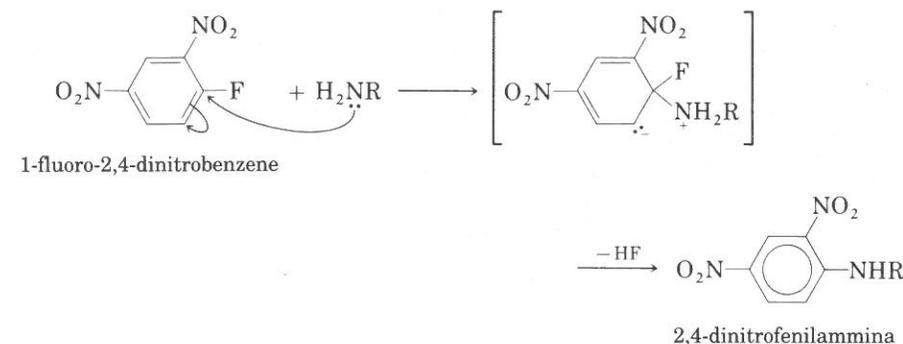
A. Analisi del residuo terminale

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.)

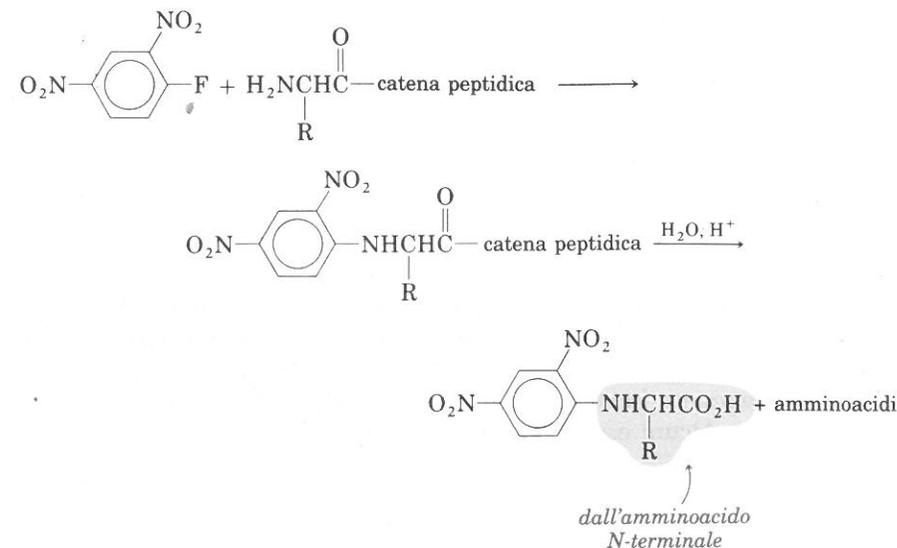


Idealmente, si potrebbe continuare a trattare il peptide con fenilisotiocianato, staccando il residuo N-terminale ad ogni passaggio, per degradare tutto il peptide e determinare la sequenza. Invece, ciò può realizzarsi solo fino a un certo punto. Infatti, ad ogni ciclo comprendente formazione di un intermedio 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).

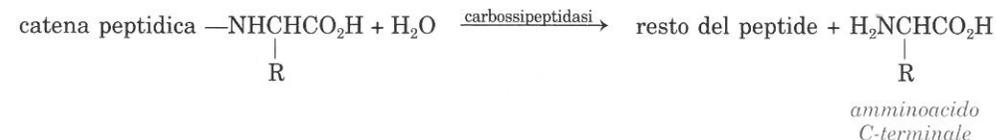


Il fluorodinitrobenzene reagisce rapidamente con il gruppo amminico dell'amminoacido N-terminale di un peptide e lo trasforma in un gruppo arilamminico. Il peptide modificato viene sottoposto a completa idrolisi, e il dinitrofenilamminoacido può essere separato dagli altri amminoacidi, e identificato. 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.

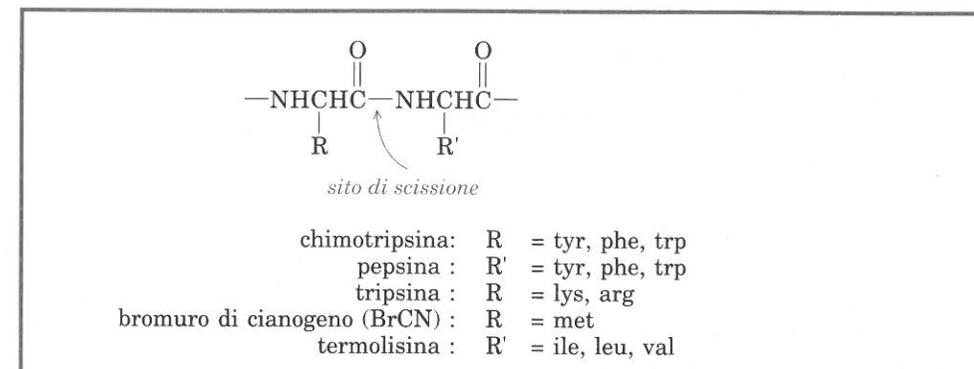


FIGURA 24.4 Specificità di enzimi e reagenti nella scissione di legami peptidici interni.

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

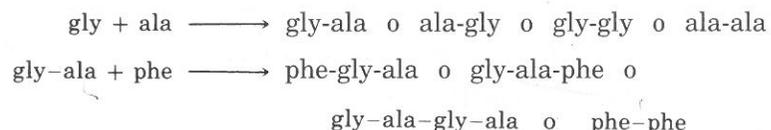
Sintesi peptidica

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):

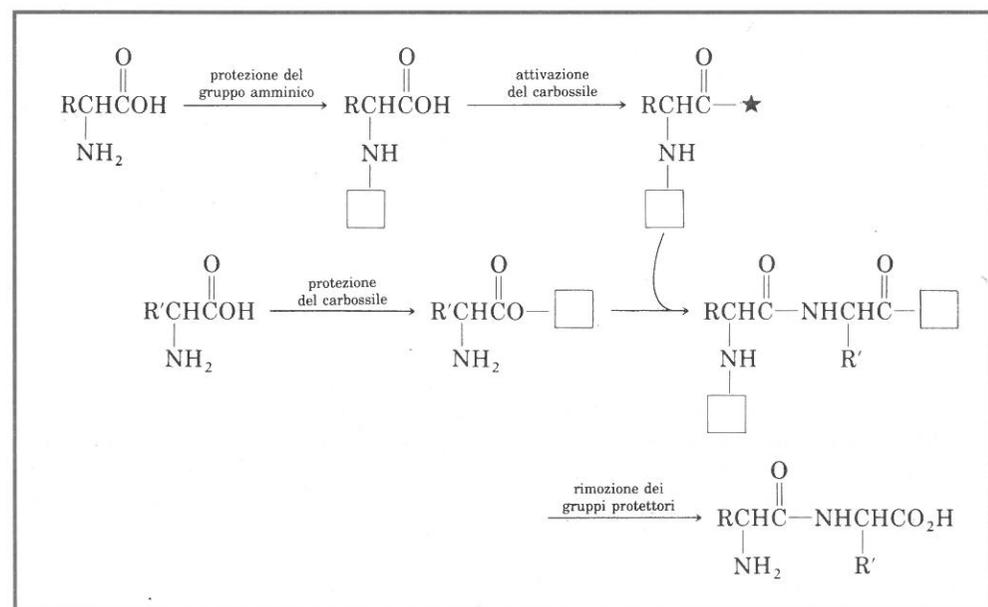
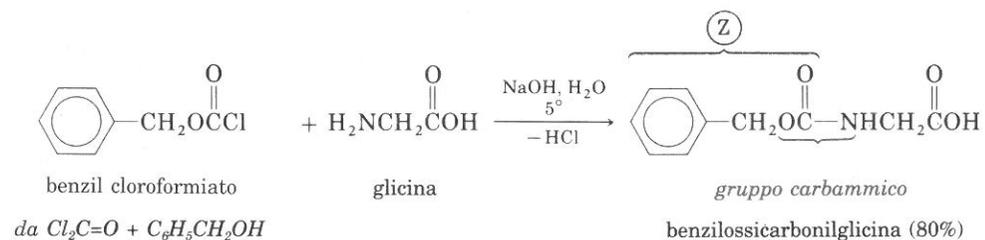
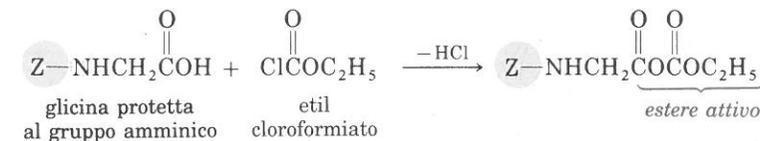
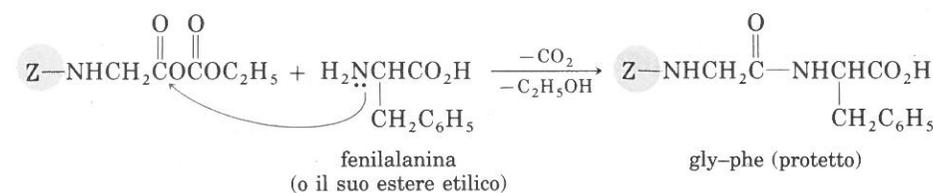


FIGURA 24.5 Sintesi peptidica: metodo generale di laboratorio

La glicina protetta al suo gruppo amminico potrebbe essere trasformata in cloruro acilico (con 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.

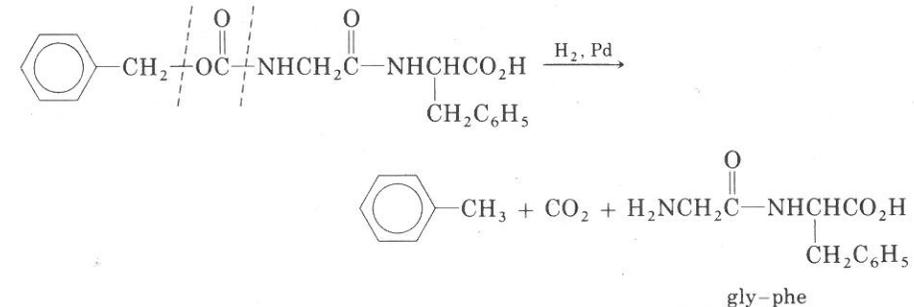


L'estere attivo reagisce con il gruppo amminico di un altro amminoacido per dare il dipeptide desiderato.



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:



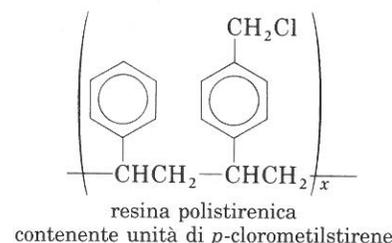
PROBLEMA PER LO STUDIO

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.

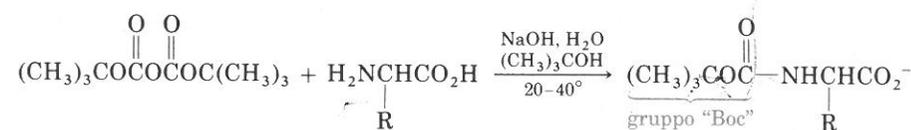
La straordinaria importanza dei peptidi promuove strategie sempre migliori di sintesi peptidica. Ricordiamo la **sintesi in fase solida**, detta anche **sintesi peptidica di Merrifield** (da B. Merrifield, dell'Università Rockefeller, che ebbe il premio Nobel nel 1984 per il suo lavoro in questo campo.) 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.

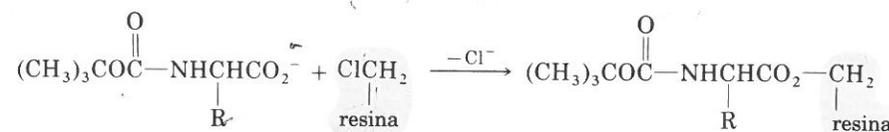


L'amminoacido C-terminale, spesso protetto al gruppo amminico come *t*-butilcarbammato, reagisce come anione carbossilato con i gruppi benzil cloruro della resina: si formano gruppi esterei (come in una normale reazione di sostituzione tra un carbossilato e un alogenuro benzilico).

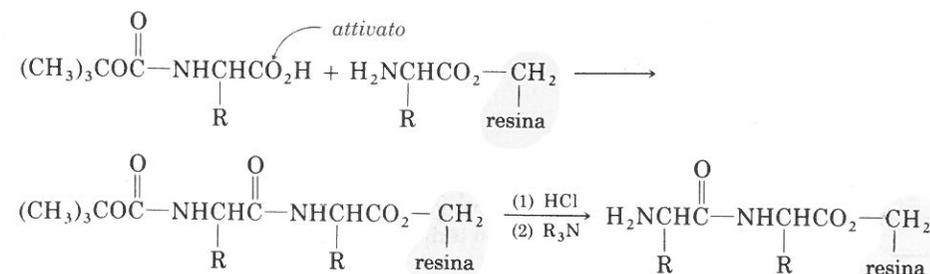
1° Passaggio (formazione del derivato "Boc"):



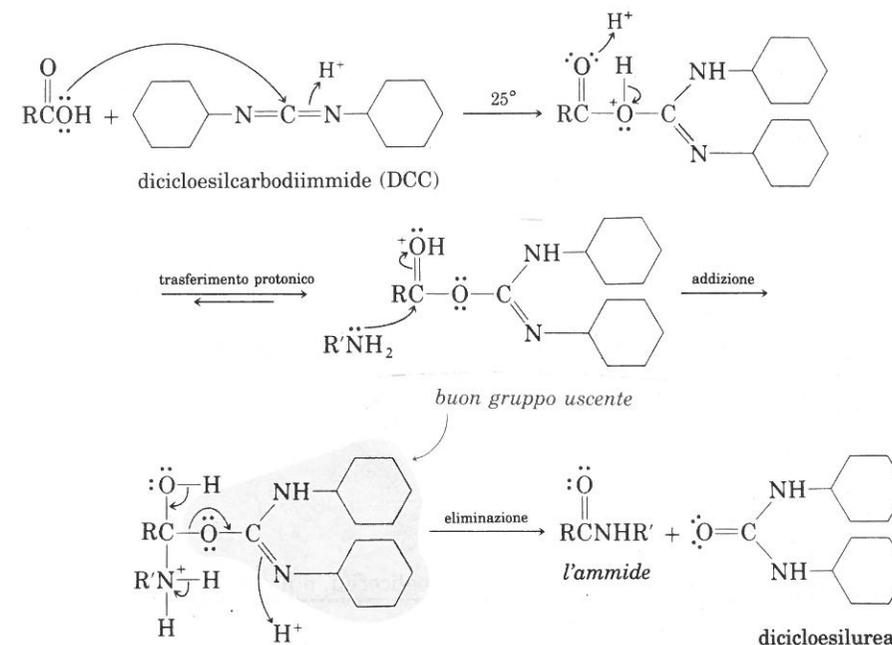
2° Passaggio (reazione con il gruppo benzil cloruro della resina):



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
Fibrose o strutturali (Insolubili):	
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
Globulari (Solubili):	
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
Coniugate:	
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^a, 3^a, 4^a 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' **α -elica destra** (Figura 24.6). Destra è la direzione dei giri di quest'elica, la cui immagine speculare è un'**elica sinistra**. Il prefisso α fu usato per differenziare la struttura della cheratina, determinata con i raggi X, da quella di altre proteine.

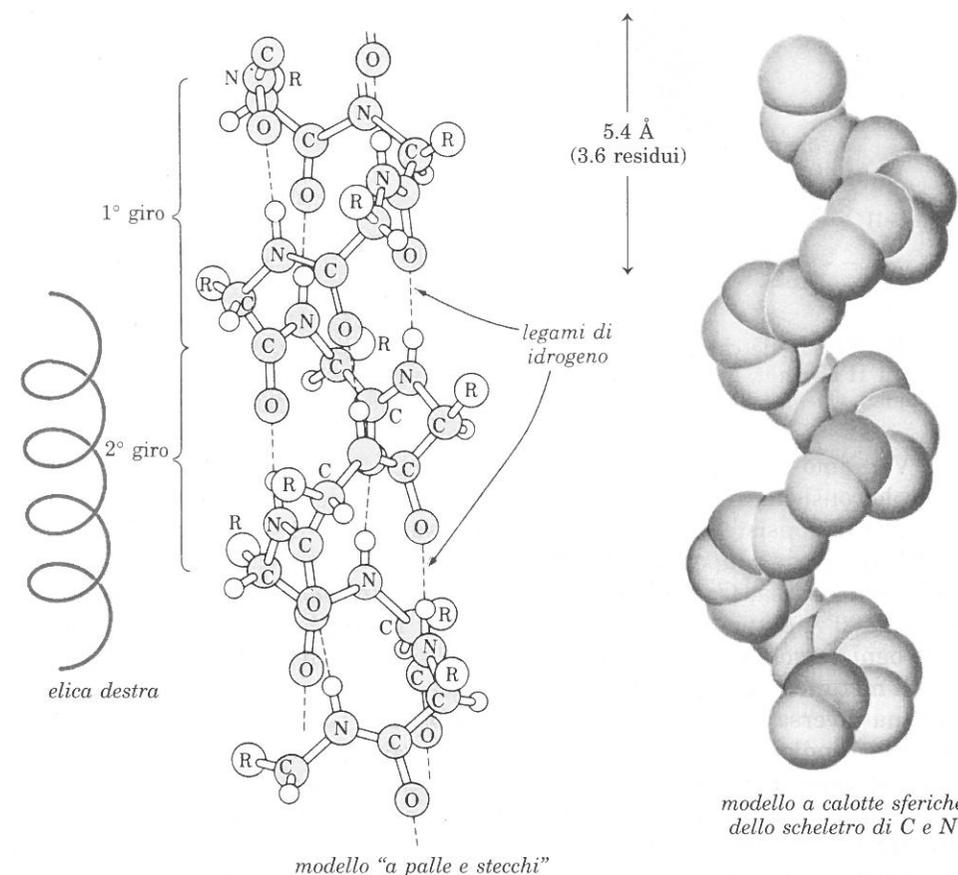


FIGURA 24.6 Le catene proteiche della cheratina formano α -eliche destrorse. Il modello "a palle e stecchi" è adattato da C.B. Anfinsen, *The Molecular Basis of Evolution* (John Wiley and Sons, Inc., New York, 1964). Il modello pieno è adattato da W.H. Brown, *Introduction to Organic and Biochemistry*,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

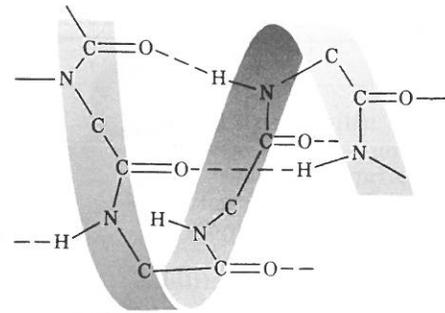


FIGURA 24.7 Nella cheratina l'elica è tenuta rigida dai ponti di idrogeno. (I gruppi e gli atomi di H che non partecipano ai ponti non sono indicati). da R.J. Fessenden e J.S. Fessenden, *Chemical Principles for the Life Sciences* (Allyn and Bacon, Inc., Boston, 1976).

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 α -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 β -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.

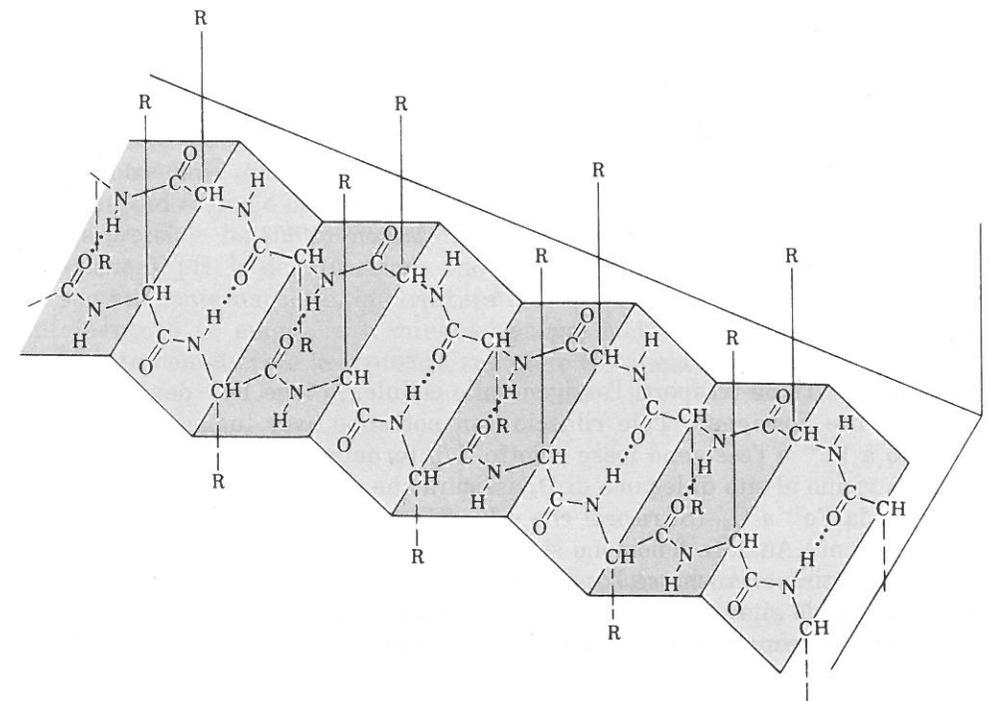
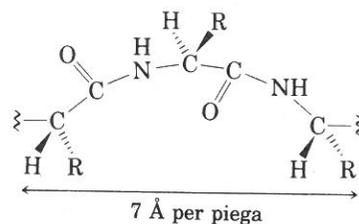
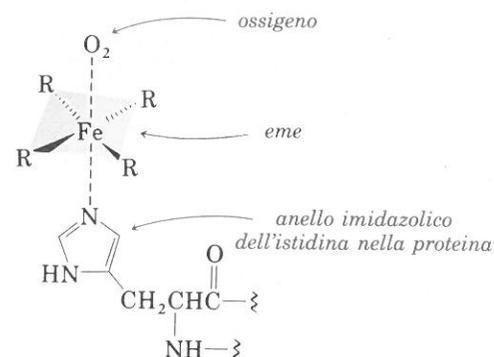


FIGURA 24.8 Struttura a strato ondulato della fibroina della seta. Da P. Karlson, *Introduction to Modern Biochemistry*, 3 ed. (Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1968).

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 Fe^{2+} deve rilasciare prontamente l'ossigeno. Tale rilascio non potrebbe aver luogo se Fe^{2+} fosse ossidato a Fe^{3+} e l'ossigeno fosse ridotto. L'intorno non polare, idrofobo, della proteina vicino al sito di legame di O_2 assicura che non si abbia trasferimento di elettroni da Fe^{2+} a O_2 . (Si ricordi che solventi non polari non possono tenere in soluzione ioni.) Analogo fenomeno si osserva, in laboratorio, per ioni Fe^{2+} in un letto di polistirene. Anche se l'ossigeno è attratto, non si ha reazione di ossidazione, 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 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.

Struttura	
primaria:	sequenza degli amminoacidi
secondaria:	forma dello scheletro
	<i>Esempi:</i> α -elica, β -sheet (strato ondolato)
terziaria:	disposizione dell'elica
	<i>Esempio:</i> elica piegata in una proteina globulare
quaternaria:	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°C . L'organismo non dispone di alte temperature o di alta pressione, né di reattivi energici (come NaOH o 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 ₁ (tiamina)	vitamina B ₁	
biotina	biotina	
coenzima A	acido pantotenico	
NAD ⁺ ^a	acido nicotinico o nicotinammide	
piridossale fosfato	piridossina	

^a 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.

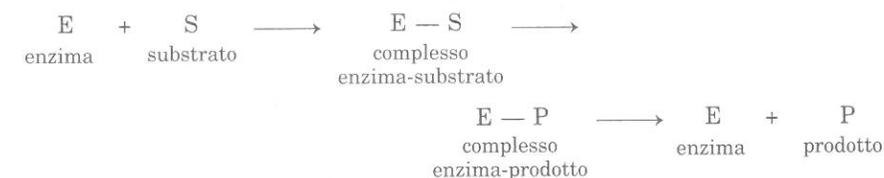
PROBLEMA PER LO STUDIO

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

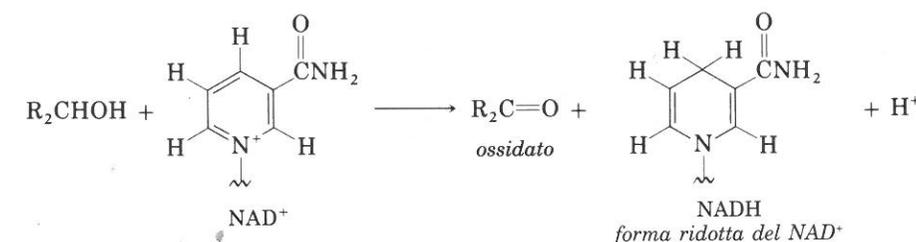
B. Gli enzimi al lavoro

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⁺ il sito attivo è la nicotinammide. Il NAD⁺ 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

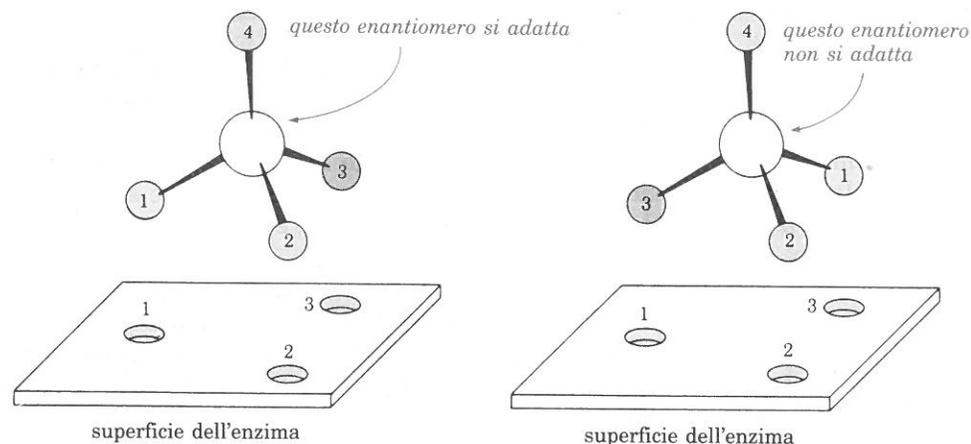
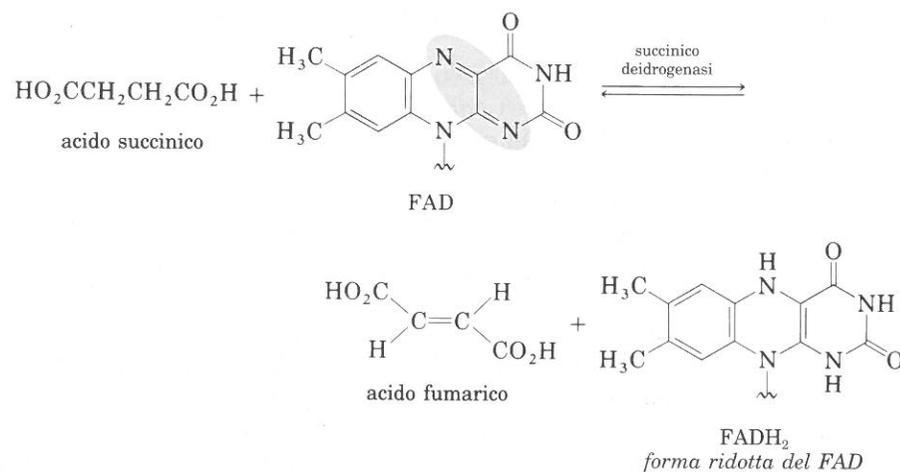


FIGURA 24.10 Solo uno dei due enantiomeri si adatta alla superficie dell'enzima.

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.

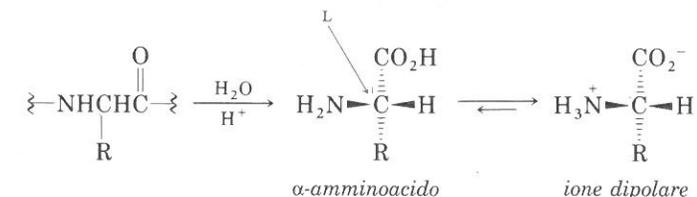
Inibitori della deidrogenasi succinica:



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

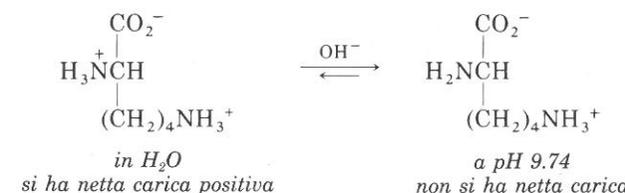
Una proteina è una poliammide: per idrolisi, dà α -amminoacidi di configurazione (L-) al carbonio α . Gli amminoacidi sono **ioni dipolari** per salificazione interna.



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 α -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.

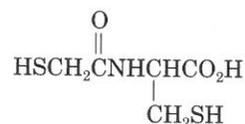
Gli **enzimi** sono proteine che catalizzano reazioni biochimiche con grande efficienza e specificità. La specificità è dovuta alla particolare conformazione molecolare ed ai gruppi polari e apolari presenti. Alcuni enzimi operano grazie a un **cofattore** non proteico, organico o inorganico.

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.

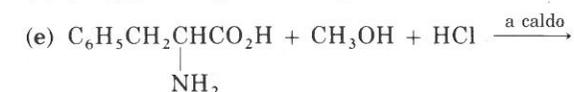
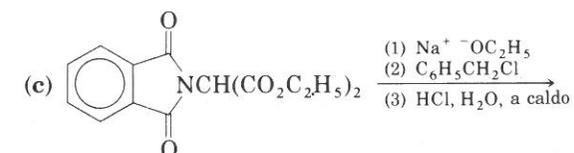
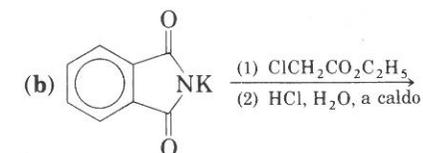


24.16 Delineate una sintesi di Strecker per: (a) fenilalanina; (b) isoleucina. Quale sarà la configurazione al carbonio chirale dei due prodotti?

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

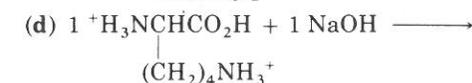
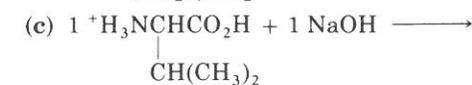
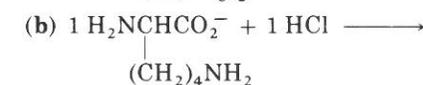
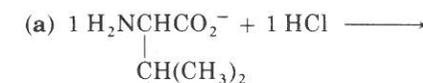
24.18 Suggeste i passaggi che permettono di ottenere alanina dall'acido (R)-lattico (2-idrossipropanoico), utilizzando l'amminazione-riduzione. Qual è la stereochimica del prodotto?

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 + H_2SO_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 cm^{-1} ($5,81 \mu\text{m}$); gli amminoacidi non assorbono in tale regione dello spettro.

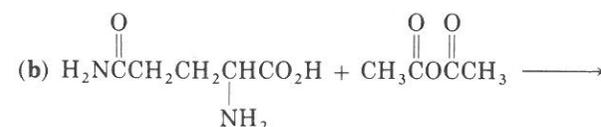
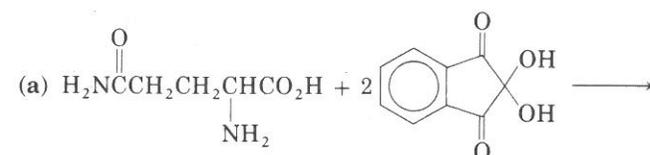
(b) Se acidifichiamo la soluzione neutra di un amminoacido, compare l'assorbimento a 1720 cm^{-1} .

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:

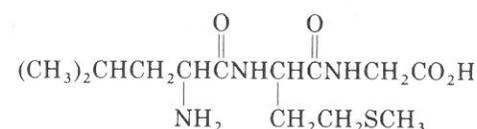


(c) tirosina + eccesso di anidride acetica \longrightarrow

(d) serina + eccesso di anidride acetica \longrightarrow

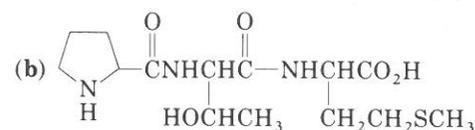
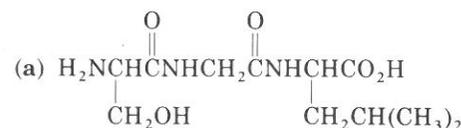
(e) alanina + ninidrina \longrightarrow

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-gly-gly-gly

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_2 ; (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.

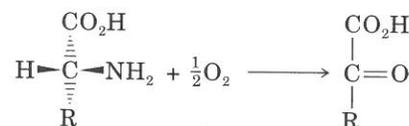
(a) Perché questo trattamento rende la carne più tenera?

(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) α -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 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 HCl in H_2O . Scrivete le strutture che si formano.
- 24.47 Uno degli ultimi amminoacidi scoperti negli idrolizzati acidi di proteine è l'acido γ -carbossiglutammino (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 γ -carbossiglutammino (gla)
- 24.48 Un peptide dà per idrolisi completa un equivalente di tyr, ile, gly, arg e cys; non presenta né amminoacido C-terminale né amminoacido N-terminale. Spiegate.
- 24.49 Suggeste una spiegazione della diversità di punto isoelettrico 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- α 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-glutammino, 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 δ^+ , δ^-).
- 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 glutammino 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.

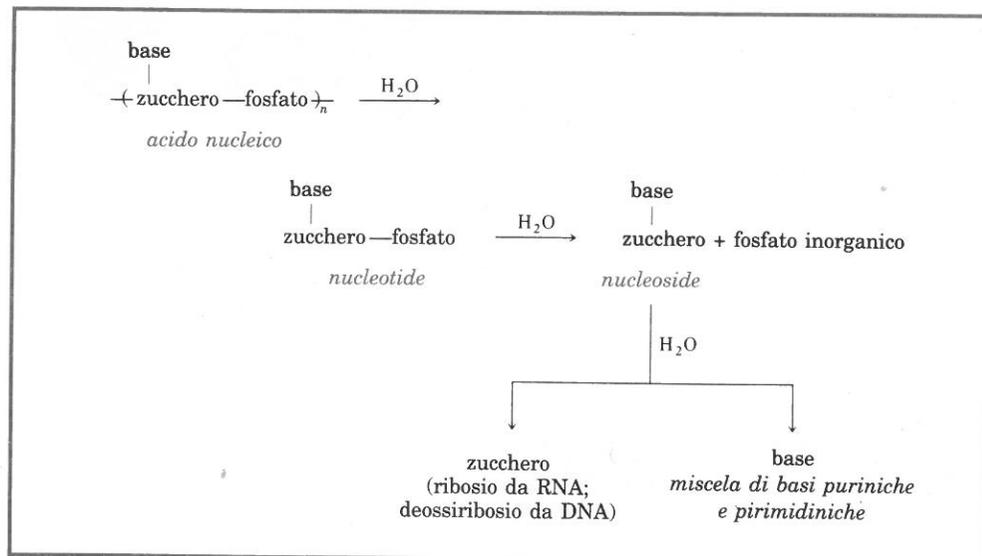


FIGURA 25.1 Idrolisi degli acidi nucleici

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

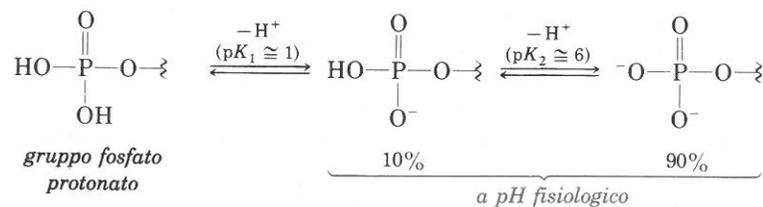
Prodotti di idrolisi degli acidi nucleici

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

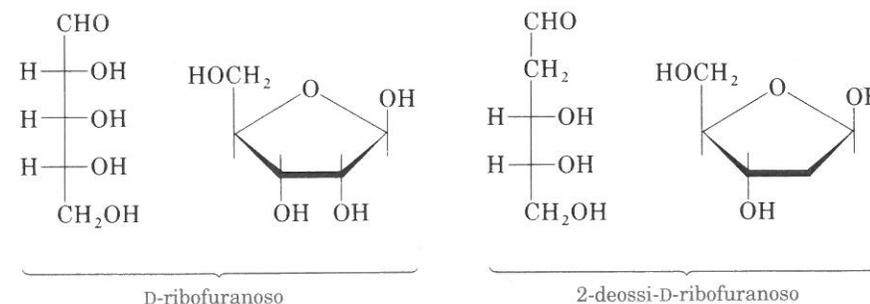
A seconda del pH e dell'ambiente in cui si fa avvenire l'idrolisi degli acidi nucleici, il fosfato, prodotto di idrolisi completa, è $H_2PO_4^-$ o HPO_4^{2-} .

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 β -D-ribosio, in forma furanosa. Lo zucchero del DNA è il 2-deossi- β -D-ribosio, pure in forma furanosa. Il suffisso 2-deossi indica la mancanza di un ossigeno in posizione 2.



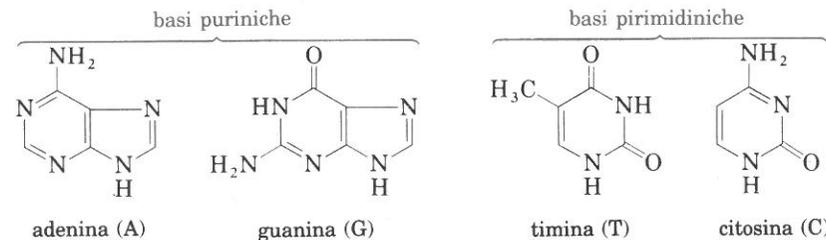
C. Le basi

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.

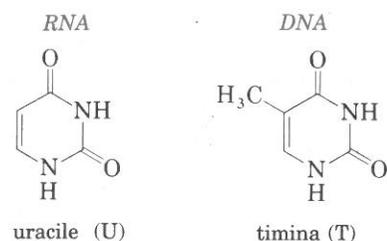
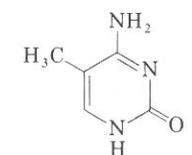
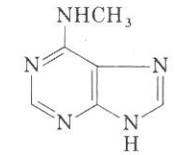
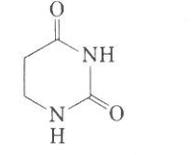
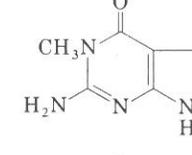
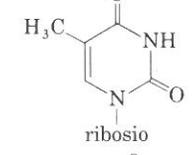
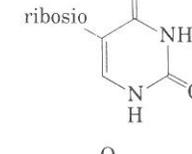
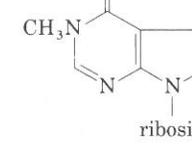


TABELLA 25.1 Esempi di basi e nucleosidi pure presenti negli acidi nucleici

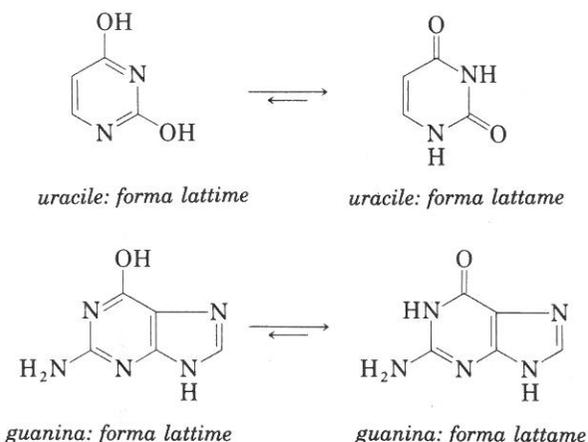
Nome	Formula	Origine
5-metilcitosina		molti tipi di DNA
N ⁶ -metiladenina		molti tipi di DNA e di RNA
diidrouracile		tRNA
1-metilguanina		tRNA
ribotimidina		tRNA
pseudouridina (Ψ-uridina)		tRNA
1-metilinosina		tRNA

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:



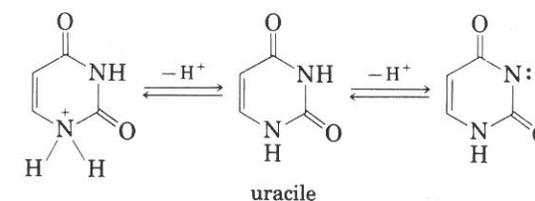
PROBLEMI PER LO STUDIO

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:



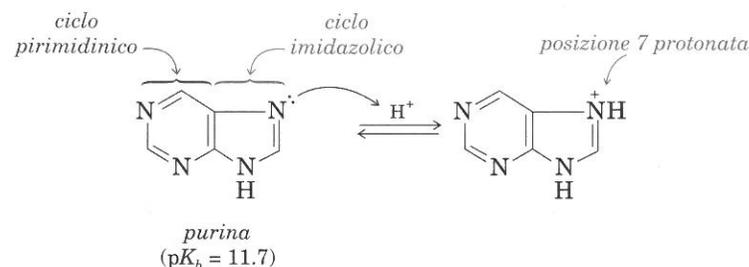
La posizione dell'equilibrio dipende dal pH della soluzione. A pH fisiologico (circa 7), tutte le basi sono in forma neutra, non ionica. Tuttavia, le forme ioniche partecipano in modo rilevante al processo di denaturazione degli acidi nucleici da parte di acidi o basi (Sezione 25.2D).

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.

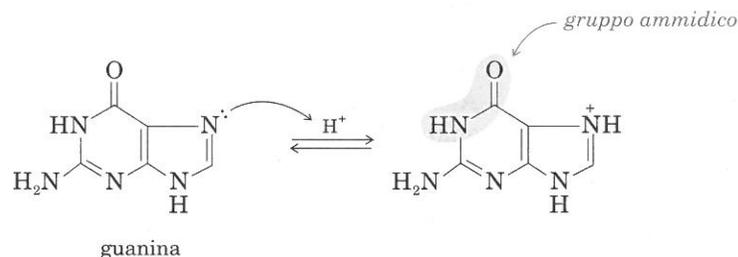
PROBLEMA PER LO STUDIO

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.)

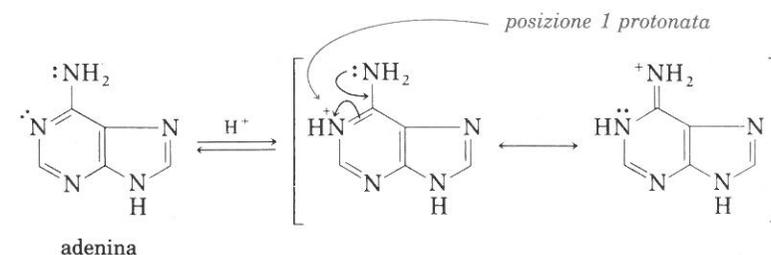
Il sistema ciclico della purina è costituito dai cicli dell'imidazolo e della pirimidina, condensati. L'anello penta-atomico dell'imidazolo è basico; l'anello esa-atomico della pirimidina è molto debolmente basico.



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.

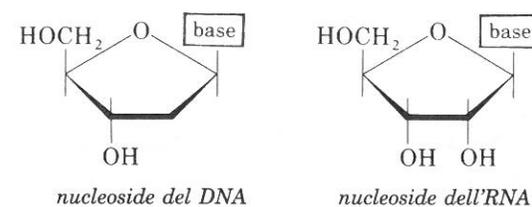


La presenza del gruppo amminico nell'adenina sposta il sito di protonazione del sistema purinico. L'adenina viene protonata in posizione 1, poiché il gruppo amminico adiacente stabilizza per risonanza la risultante carica positiva. (Non si potrebbe avere analoga stabilizzazione di una carica positiva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



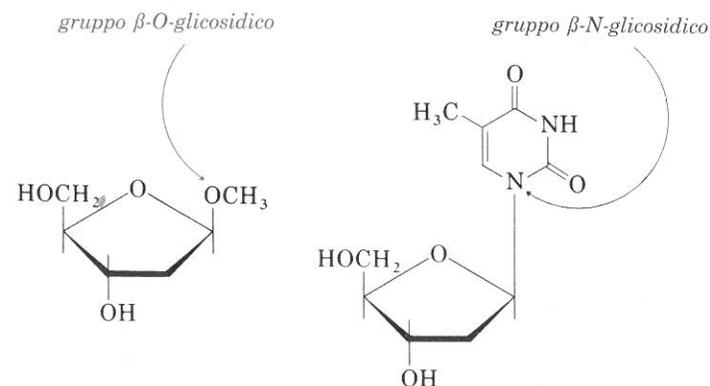
D. I nucleosidi

Un glicoside è costituito da una base purinica o pirimidinica e da uno zucchero, legati da un legame β -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.

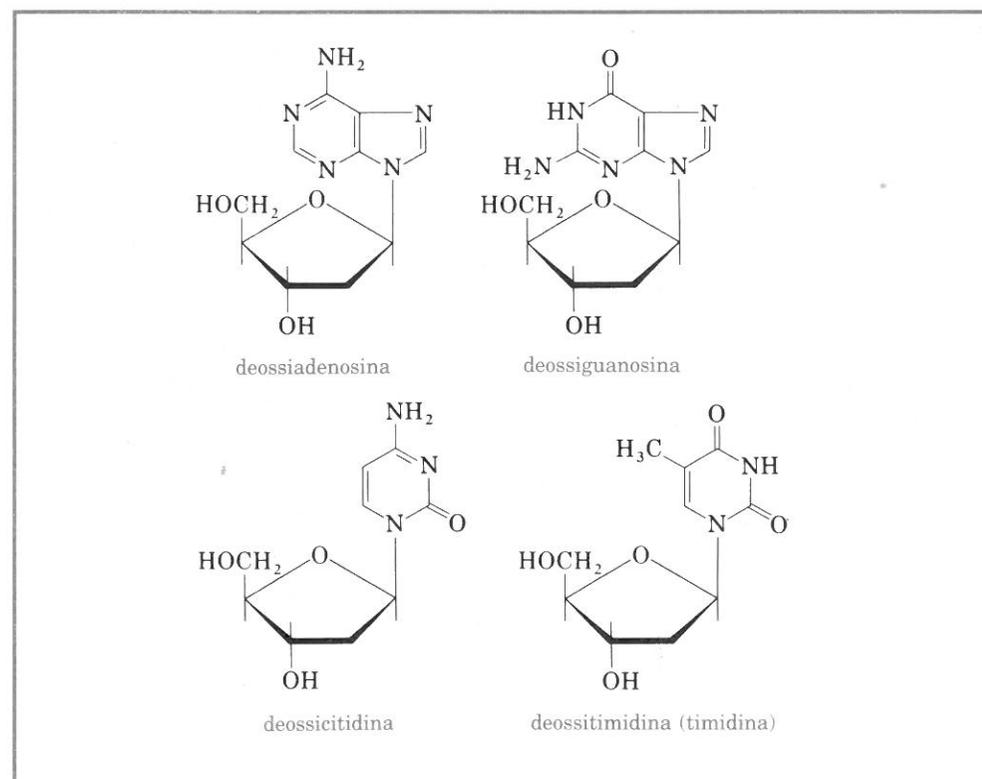
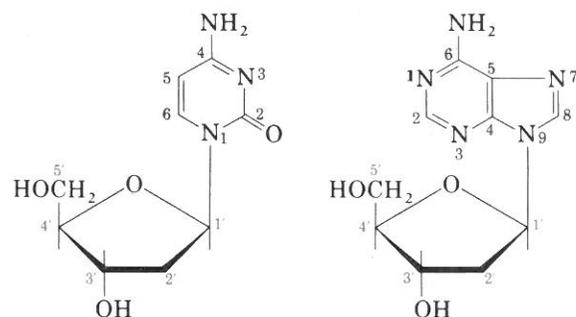


FIGURA 25.2 Principali nucleosidi che si ottengono per idrolisi del DNA (Timidina si usa come sinonimo di deossitimidina poiché essa è presente quasi esclusivamente nel DNA).



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.

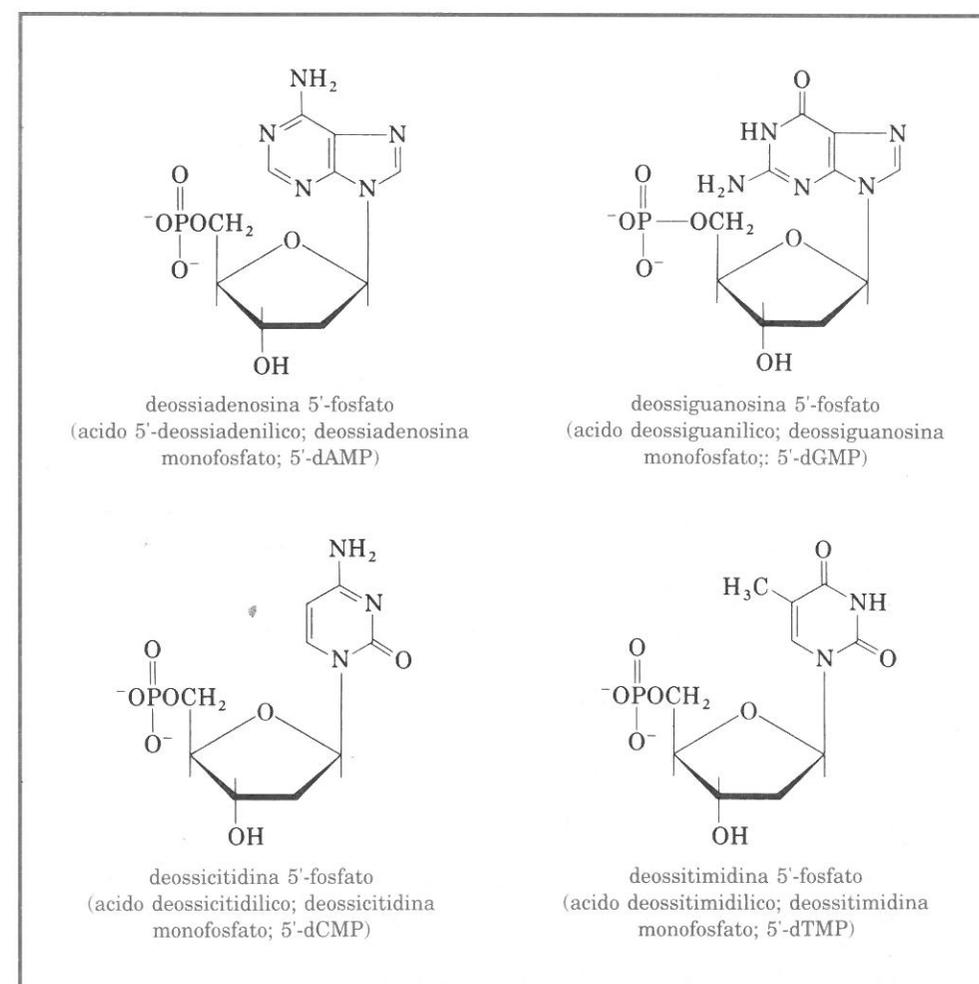
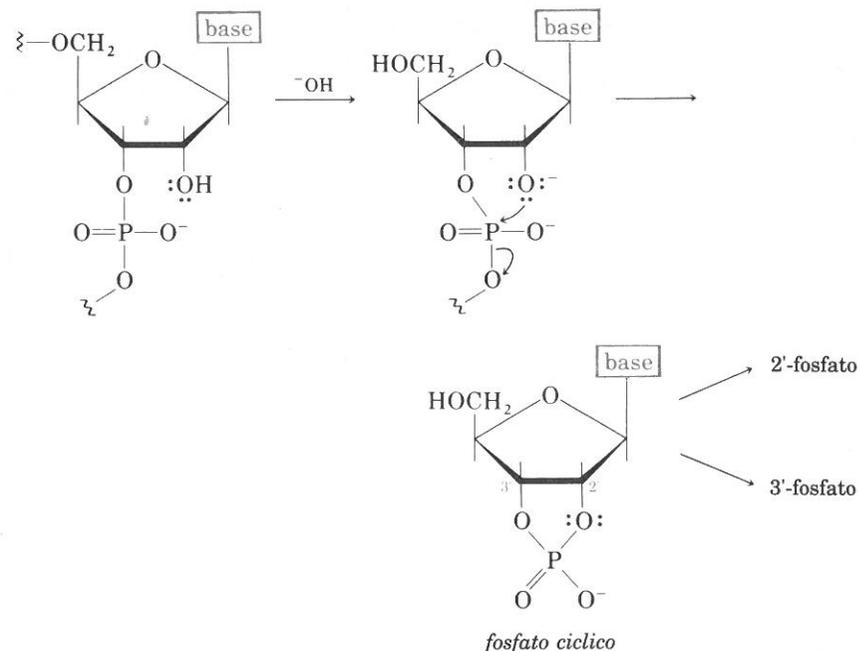


FIGURA 25.3 Formule e nomi dei principali deossiribonucleotidi.

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.

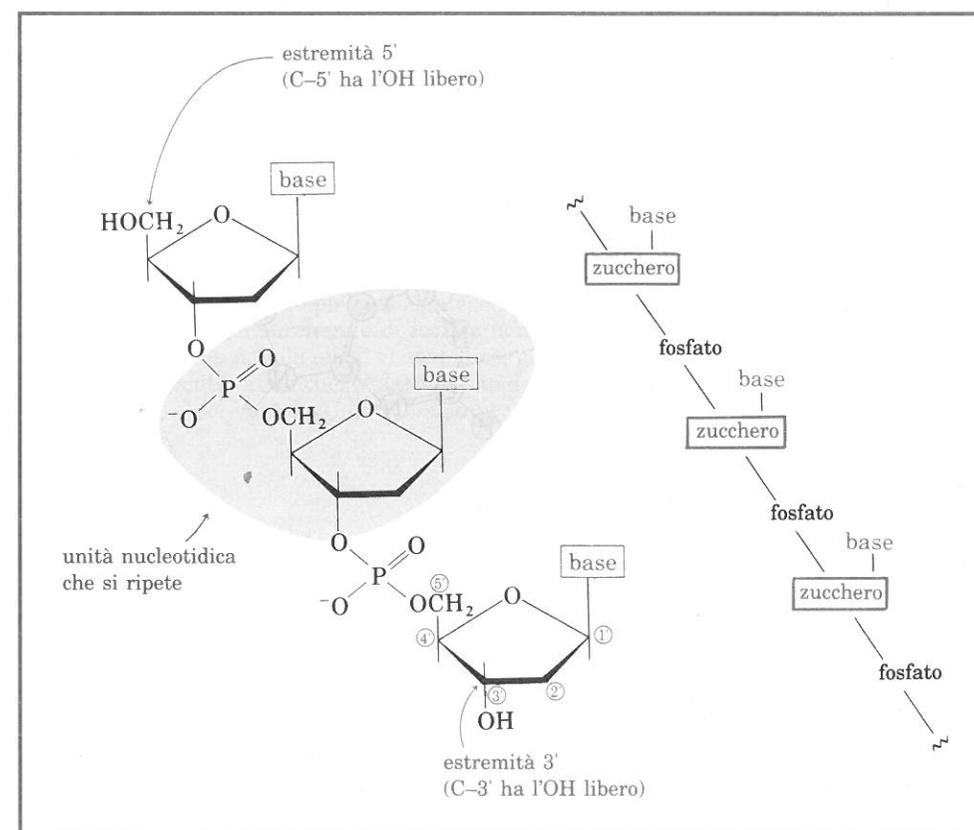
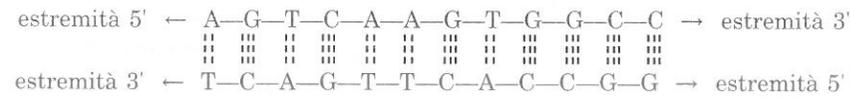


FIGURA 25.4 Struttura primaria del DNA. Ogni base è uno dei quattro sistemi eterociclici principali (citosina, timina, adenina, guanina).

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.

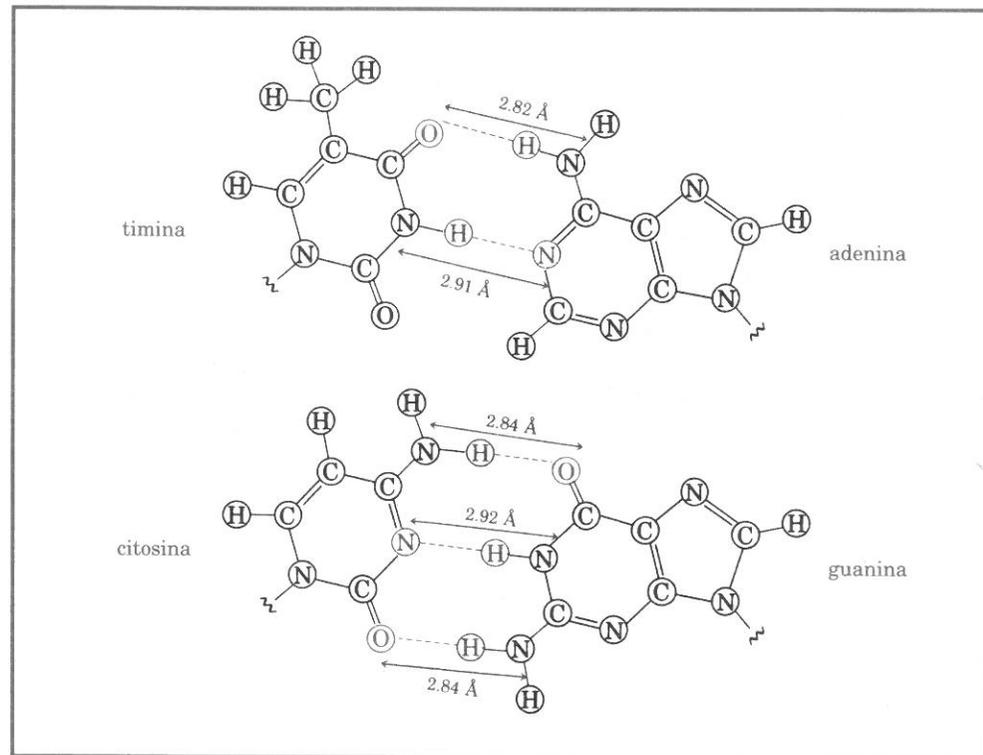


FIGURA 25.5 Legami di idrogeno e dimensioni nelle coppie di basi del DNA: timina-adenina; citosina-guanina.

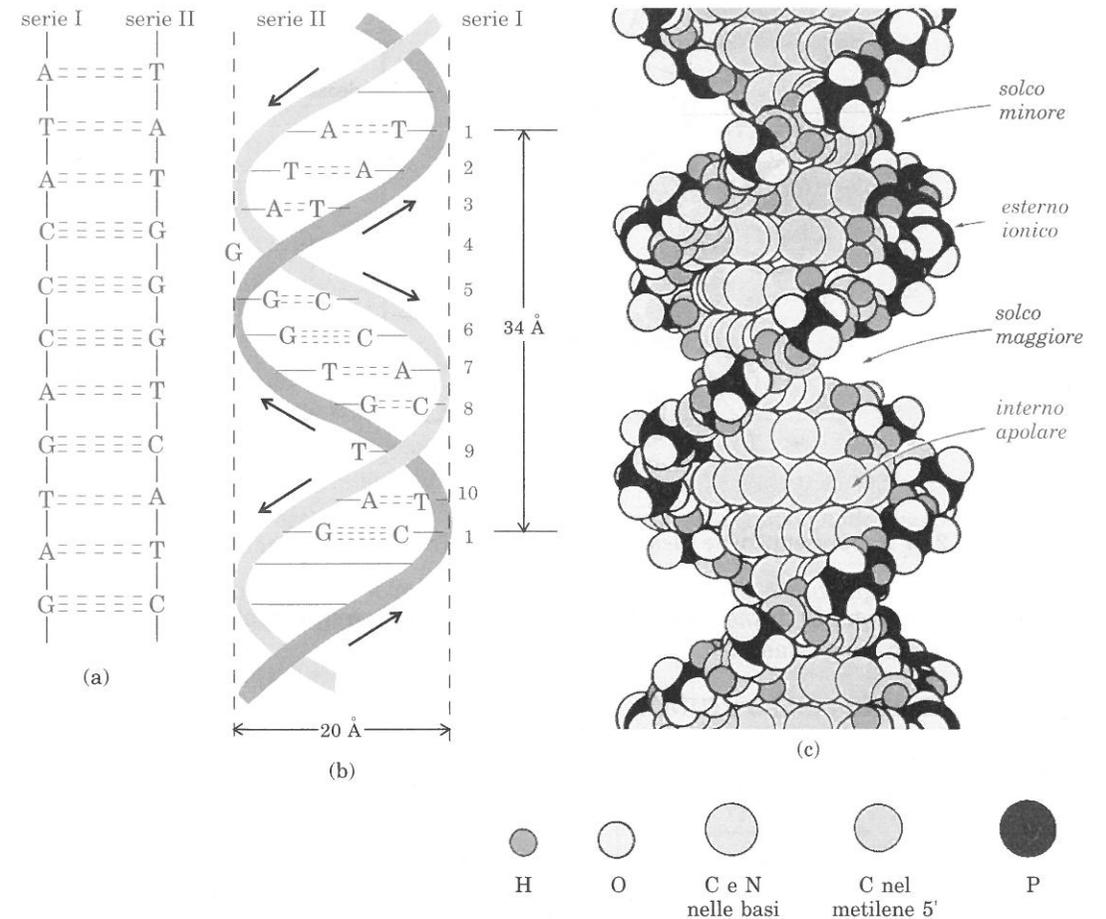


FIGURA 25.6 Tre rappresentazioni del modello a doppia elica del DNA. (a) Due molecole di DNA non avvolte a spira, collegate da legami di idrogeno tra paia di basi complementari. (Le unità di zucchero e di fosfato non sono indicate.) (b) I due filamenti di DNA sono avvolti in una doppia elica: vi sono 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

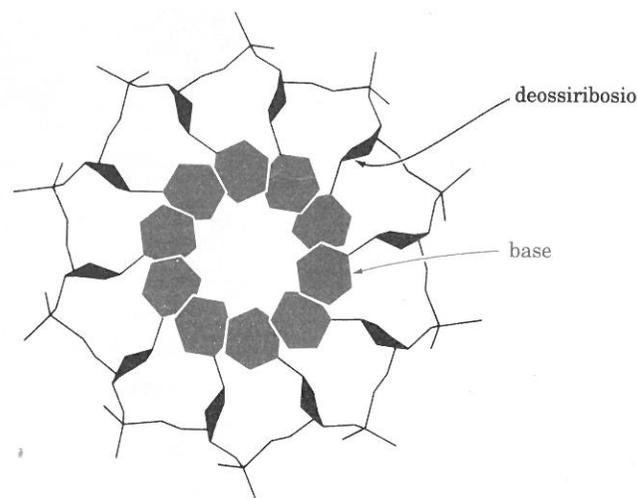


FIGURA 25.7 Rappresentazione ideale del DNA lungo l'asse dell'elica.

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 π , 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-

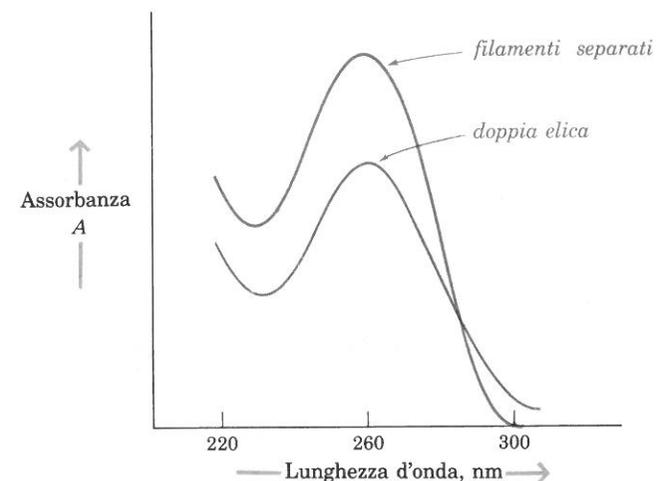
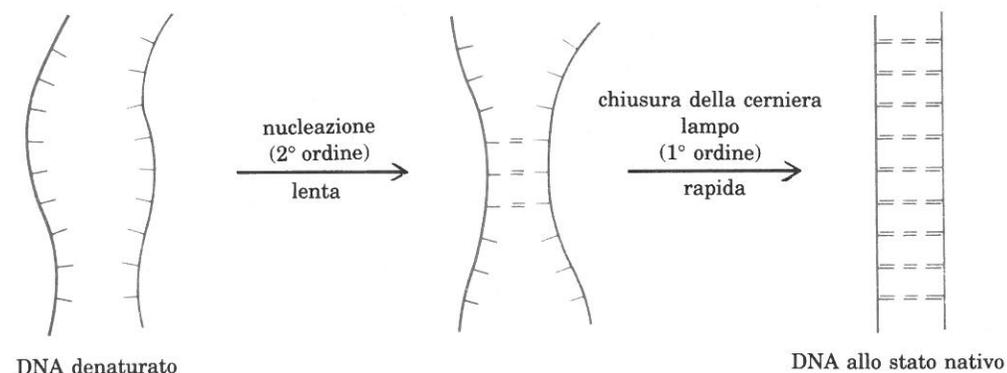


FIGURA 25.8 L'assorbanza del DNA (a 260 nm) aumenta quando la doppia elica si svolge in singoli filamenti

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



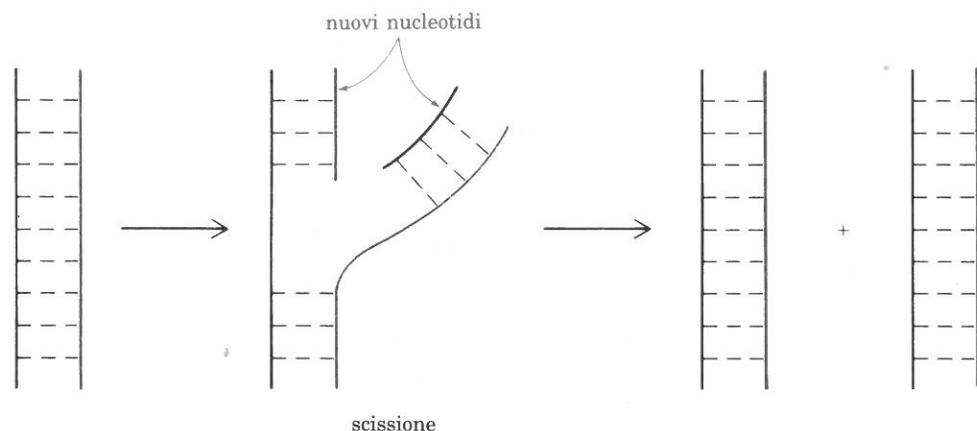
La velocità del ritorno allo stato nativo dipende dalla complessità del DNA, oltre che dalla concentrazione. Il DNA dei mammiferi, dopo la denaturazione, ritorna allo stato nativo molto lentamente, perché solo poche collisioni sono adatte all'accoppiamento tra basi. Acidi nucleici di sintesi, ad esempio 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 template, 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.

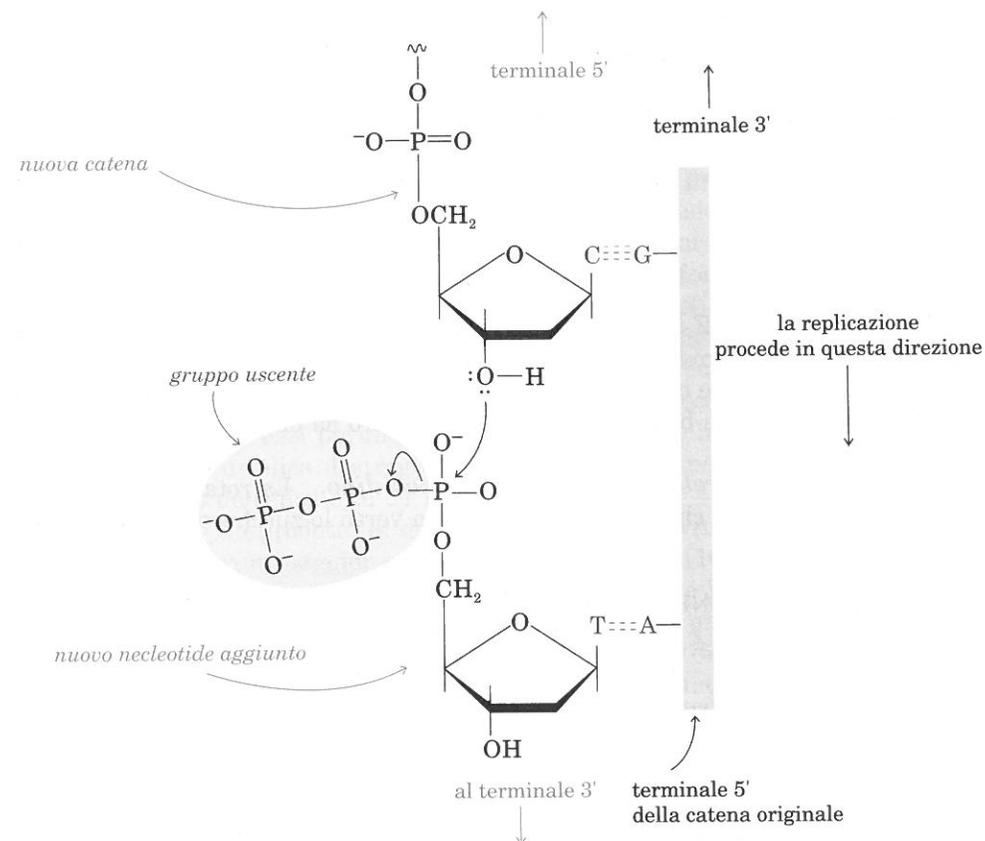
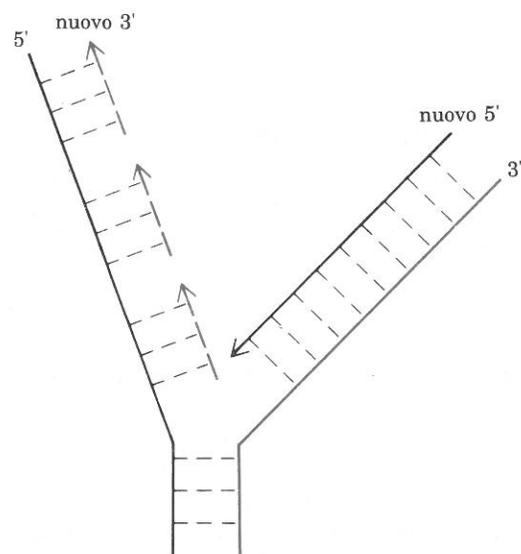


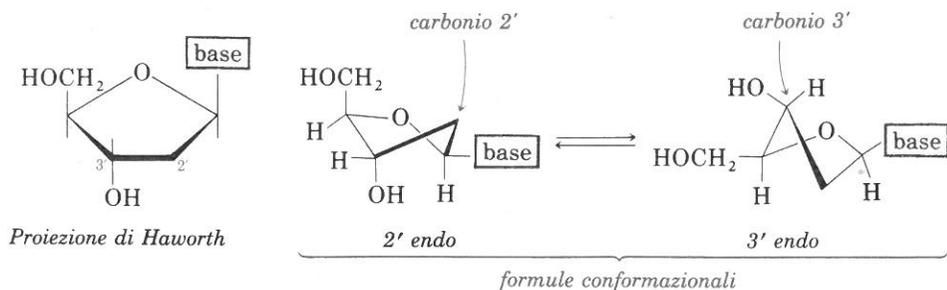
FIGURA 25.9 Aggiunta di un nucleotide ad una catena di DNA in crescita. Nella reazione enzimatica, il nucleotide trifosfato perde uno ione difosfato.

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.

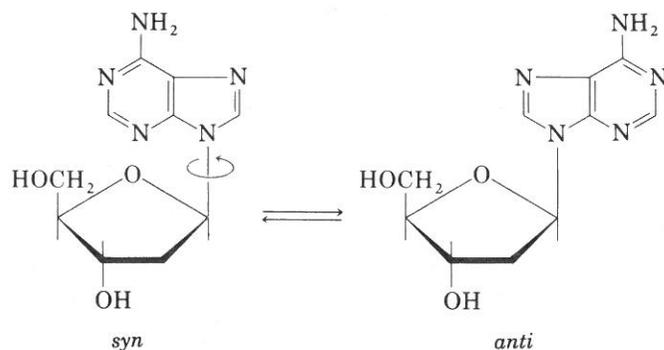
La conversione da una conformazione ad un'altra modifica il DNA per alcuni aspetti principali: (1) la conformazione dello zucchero; (2) la presentazione del piano della base rispetto al legame glicosidico; (3) l'angolo formato dal piano delle basi con l'asse dell'elica.

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.



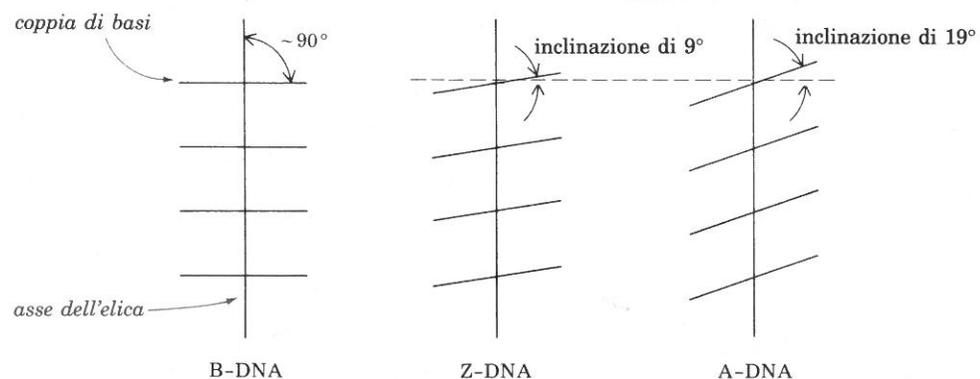
La conformazione 2'-endo del deossiribosio si trova nel B-DNA, mentre la conformazione 3'-endo si trova nell'A-DNA. Nello Z-DNA, la conformazione dello zucchero dipende dalla base cui è legato: se la base è la citosina, lo zucchero ha la conformazione 2'-endo; se la base è la guanina, lo zucchero ha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

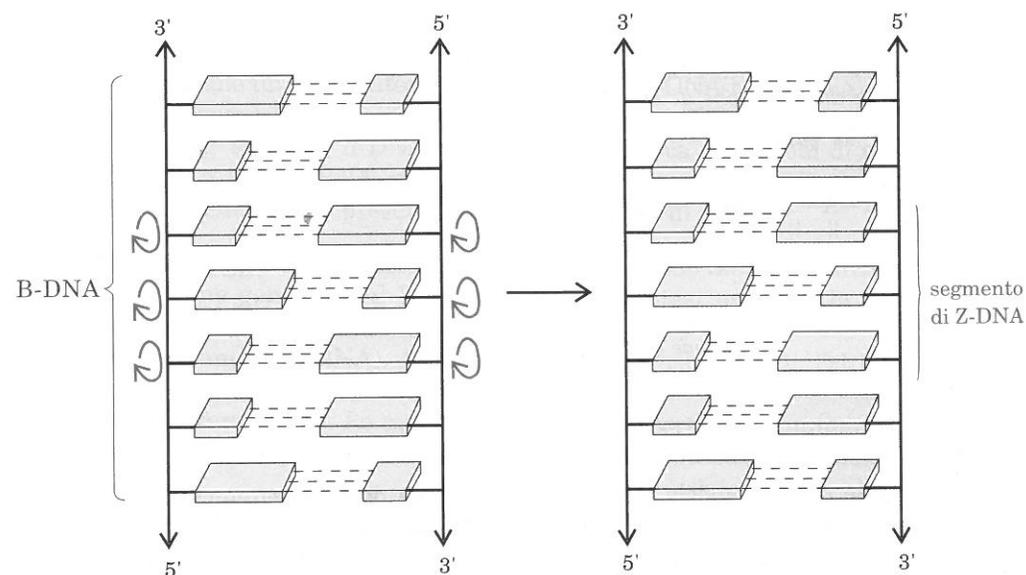


FIGURA 25.10 Rappresentazione schematica della rotazione delle basi nella conversione di un segmento di B-DNA in un segmento di Z-DNA.

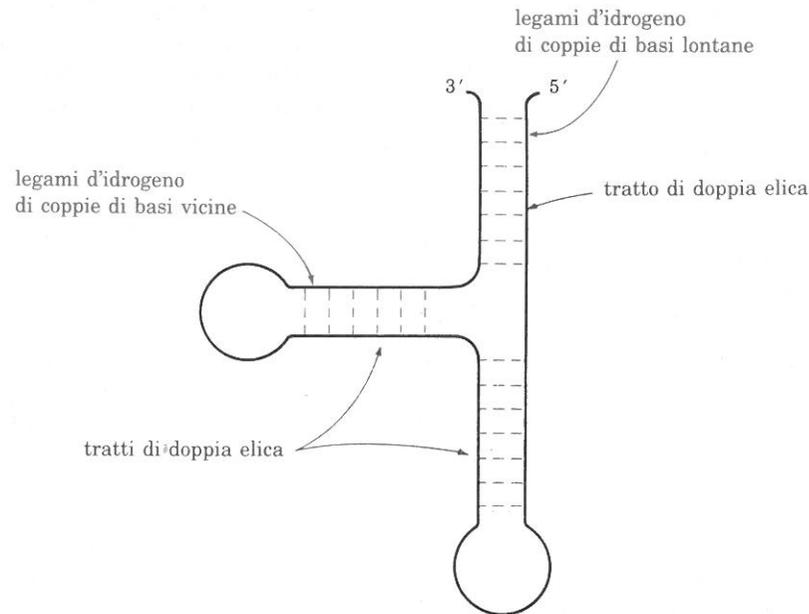


FIGURA 25.11 Rappresentazione schematica degli aspetti caratteristici della struttura dell'RNA.

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

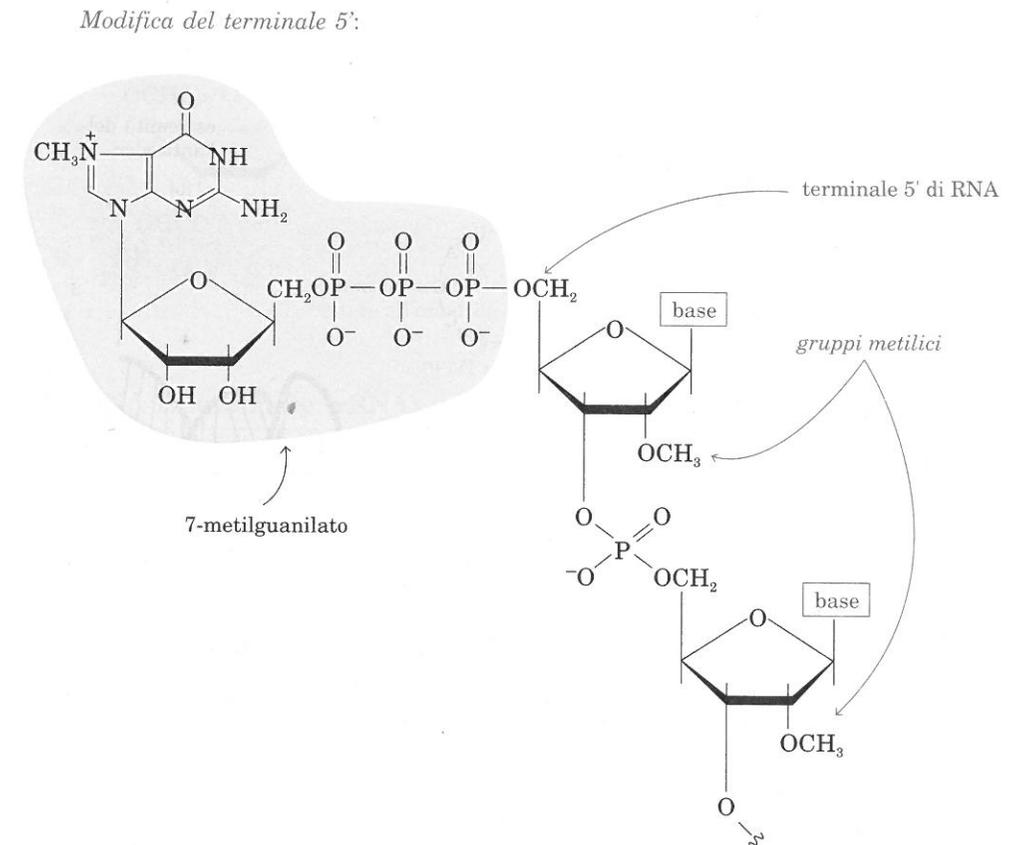
si svolge. Nelle cellule eucariotiche (nucleate), la sequenza di basi di un **gene**, cioè di quella porzione di DNA che codifica per un tipo di proteina, è usata come *templato* (stampo) per la sintesi dell'RNA messaggero (mRNA). Così, l'mRNA è complementare della porzione di DNA che lo ha sintetizzato.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



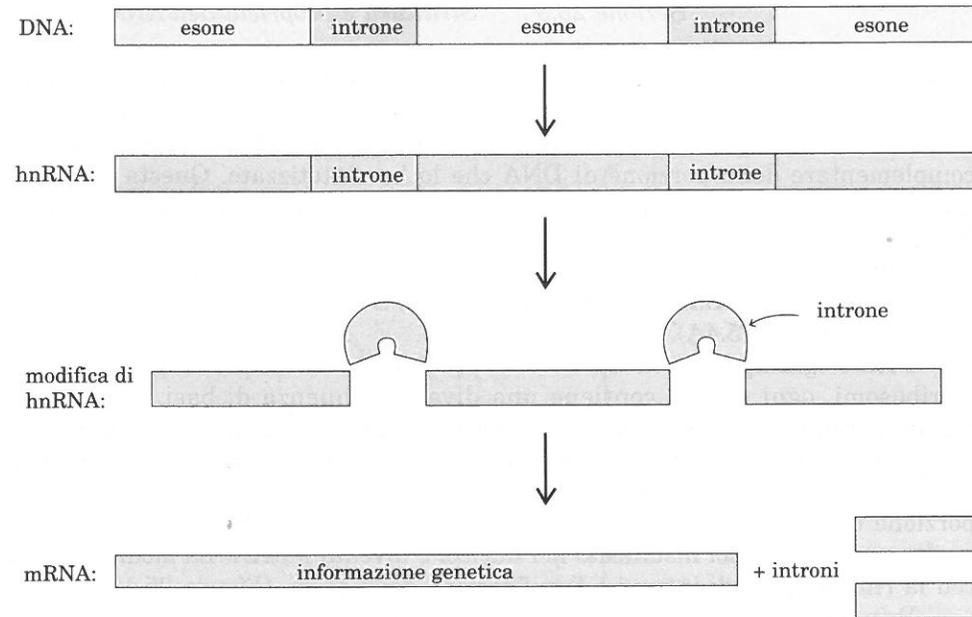


FIGURA 25.12 Diagramma della conversione di hnRNA in mRNA per rimozione enzimatica degli introni e unificazione degli esoni.

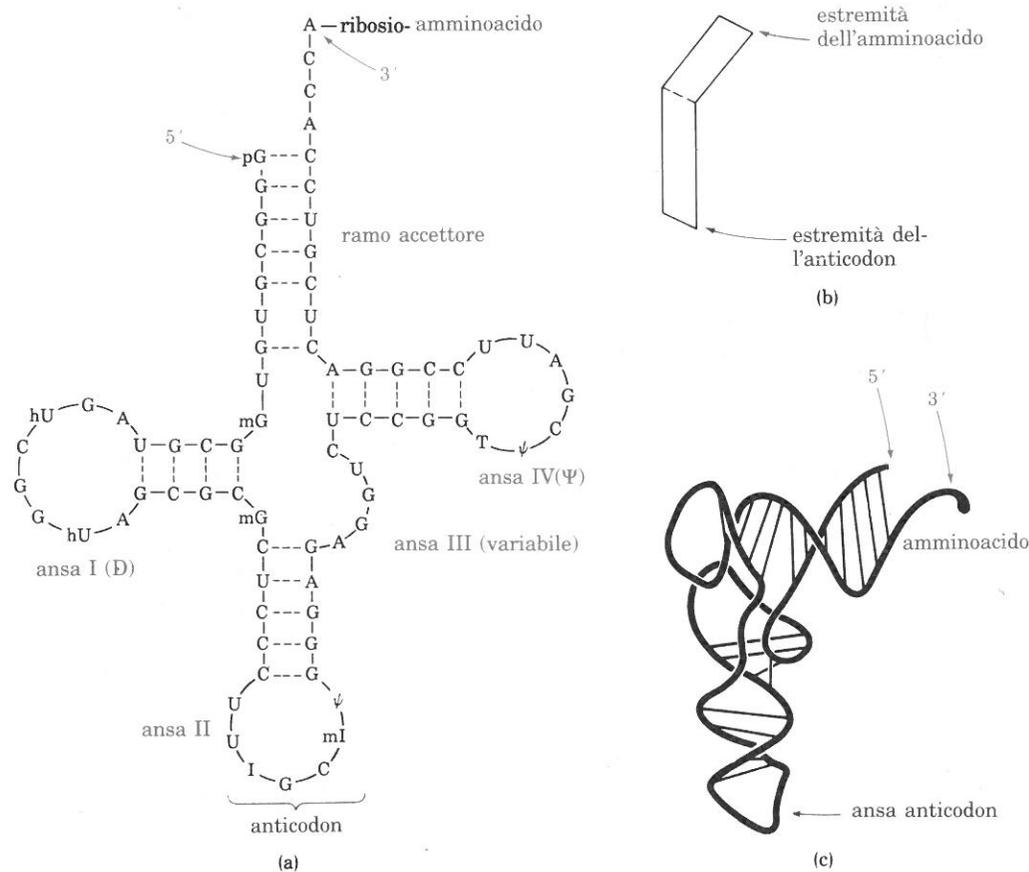


FIGURA 25.13 Rappresentazioni schematiche di una tipica molecola di tRNA: (a) diagramma che evidenzia la struttura a quadrifoglio; (b) diagramma che mostra una forma a L; (c) rappresentazione tridimensionale.

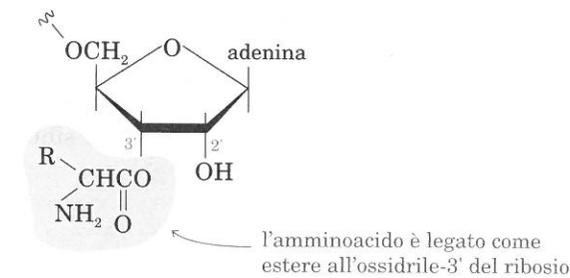
C. RNA transfer (tRNA)

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^{ala} 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 = 10⁻¹³ 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

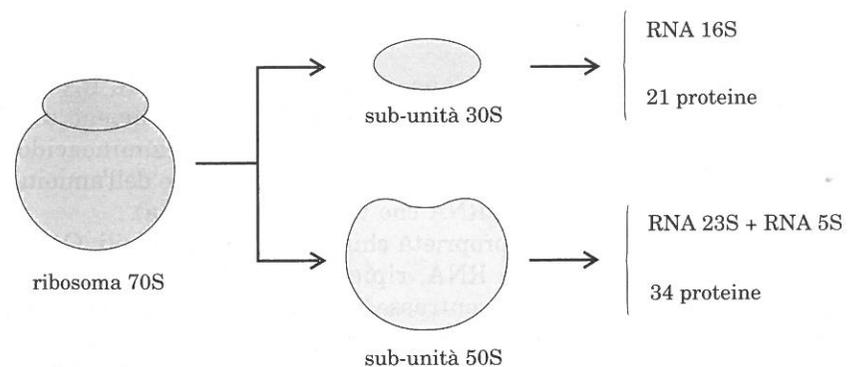


FIGURA 25.14 Rappresentazione schematica della dissociazione del ribosoma 70S del procarione *E. coli*, nei suoi componenti.

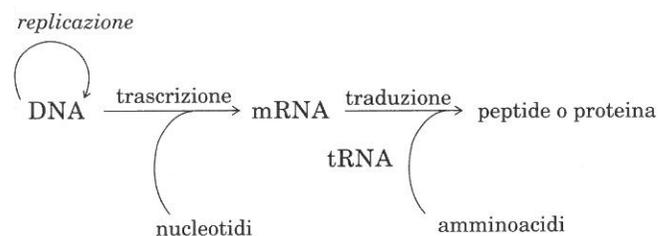
contiene 120 nucleotidi. La sub-unità 30S contiene 21 proteine ed una molecola di RNA, RNA 16S, che a sua volta contiene 1542 nucleotidi. Il ribosoma 70S, in conclusione, è costituito da 3 molecole di RNA e da 55 residui di proteine. (Figura 25.14).

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

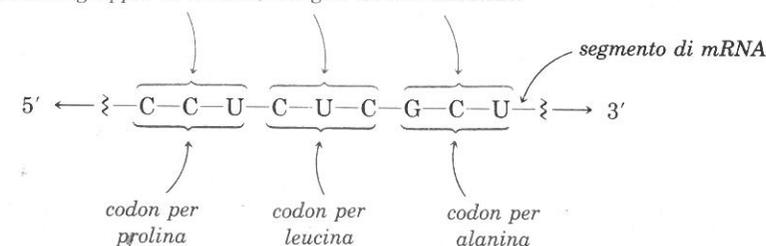
TABELLA 25.3 I codon per gli amminoacidi

Amminoacido	Codon ^a
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

^a 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.

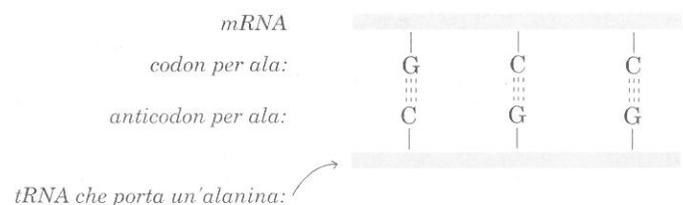


Più di un codon può dare il segnale affinché un particolare amminoacido sia incorporato in una proteina (Tabella 25.3). D'altra parte, qualche codon ha più di una funzione. Per esempio, il codon AUG funziona: (1) come codon che dà il segnale per l'inizio della sintesi di un peptide; (2) come codon per 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

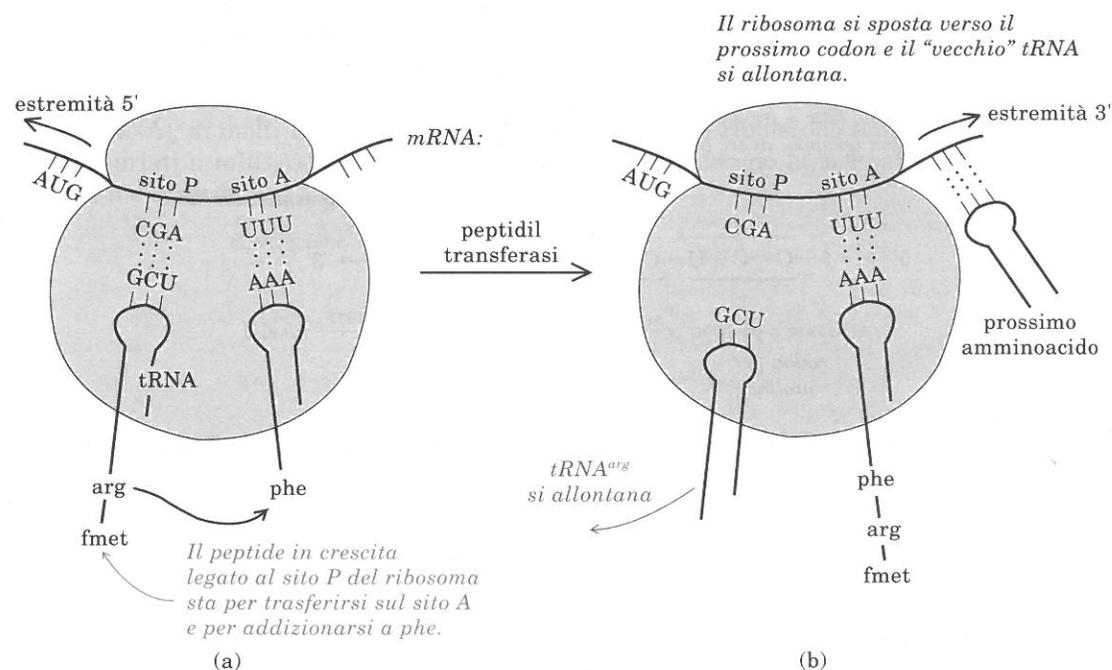
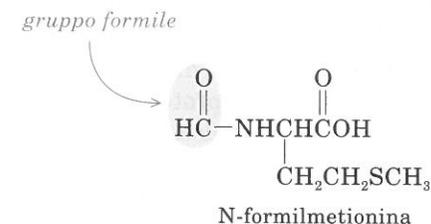


FIGURA 25.15 Biosintesi di un peptide. (a) N-Formilmietionina (*fMet*), amminoacido iniziale a codon AUG, si è legata ad *arg* (codon CGA). Il successivo amminoacido sarà *phe* (codon UUU). (b) La catena peptidica in crescita si è trasferita su *phe*. Il ribosoma si sposta lungo la catena di mRNA (verso 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' \leftarrow A T T C G G T A T \rightarrow 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' \leftarrow UUU-UAU-AGU \rightarrow 3'
(b) mRNA: 5' \leftarrow UUU-UAC-AGU \rightarrow 3'
- 25.20 Nell'anemia a cellule falciformi, la valina sostituisce un'unità di acido glutamico 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. CH_3CH_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).

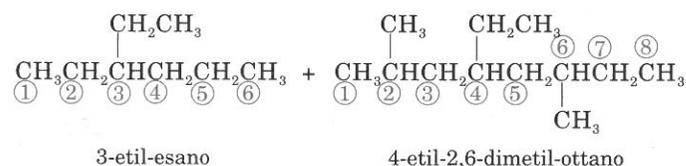


TABELLA A1 Nomi di alcani a catena continua

Formula molecolare	Nome	Formula molecolare	Nome
CH_4	metano	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	esadecano
C_2H_6	etano	$\text{C}_{17}\text{H}_{36}$	eptadecano
C_3H_8	propano	$\text{C}_{18}\text{H}_{38}$	ottadecano
C_4H_{10}	butano	$\text{C}_{19}\text{H}_{40}$	nonadecano
C_5H_{12}	pentano	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	eicosano
C_6H_{14}	esano	$\text{C}_{21}\text{H}_{44}$	eneicosano
C_7H_{16}	eptano	$\text{C}_{22}\text{H}_{46}$	docosano
C_8H_{18}	ottano	$\text{C}_{23}\text{H}_{48}$	tricosano
C_9H_{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

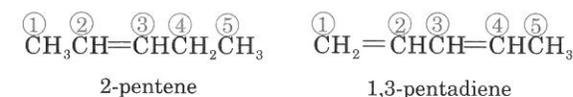
Struttura	Nome
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$	<i>n</i> -propile ^a
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$	isopropile
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	<i>n</i> -butile
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2-$	isobutile
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$	<i>sec</i> -butile (<i>secondario</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

^a*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*².)



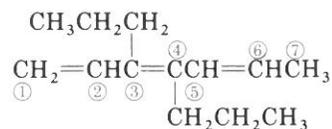
Gli idrocarburi a catena continua aventi un triplo legame sono chiamati sostituendo la terminazione *-ano* del corrispondente alcano con *-ino*; se vi sono più tripli legami, la terminazione è *-adi-ino*, *-atri-ino*. La catena si numerava in modo da dare al triplo legame il numero più piccolo; anche 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

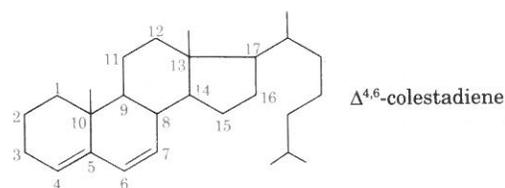
Alcheni e alchini ramificati. Per assegnare il nome IUPAC ad un alchene o alchino ramificato, si considera catena principale la catena più lunga che contiene il maggior numero di legami doppi o tripli. (Questa può anche non essere la catena continua più lunga presente nel composto.)



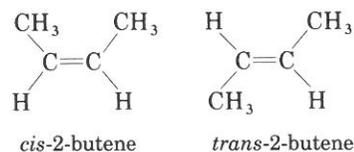
3,4-dipropil-1,3,5-eptatriene

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 Δ .

 $\Delta^{4,6}$ -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).



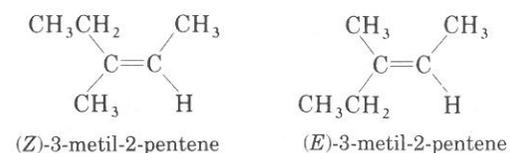
cis-2-butene

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) ^a
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-$	etilidene
$\text{CH}=\text{C}-$	etinile
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-$	2-propenile (allile) ^a
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-$	1-propenile
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-$	isopropilidene
	2-ciclopenten-1-ile

^a I nomi tra parentesi sono comuni

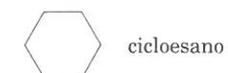
(Z)-3-metil-2-pentene

(E)-3-metil-2-pentene

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

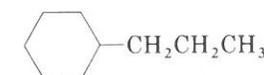
Idrocarburi ciclici

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.

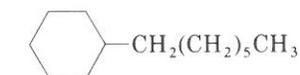


cicloesano

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

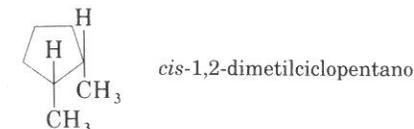


propilcicloesano



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

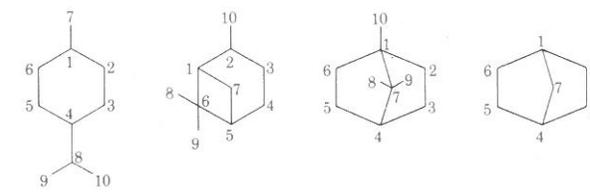
I nomi degli idrocarburi monociclici insaturi si formano cambiando la terminazione *-ano*, in *-ene*, *-adiene*, ecc. Il ciclo si numera in modo che i doppi legami ricevano numeri più bassi possibile. Se vi sono doppi legami e gruppi alchilici, i numeri più bassi spettano ancora ai doppi legami.



1,3-cicloesadiene

5-metil-1,3-cicloesadiene

Vari cicloalcani di natura terpenica hanno nomi individuali.



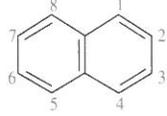
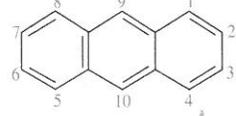
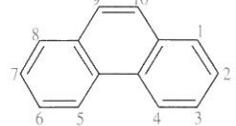
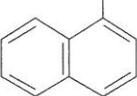
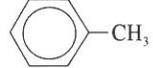
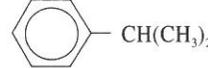
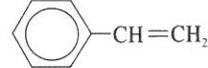
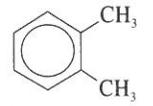
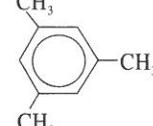
mentano

pinano

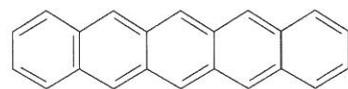
bornano

norbornano

TABELLA A5 Nomi di alcuni areni e di gruppi arilici

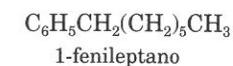
Struttura	Nome	Struttura	Nome
Areni: 	benzene	Gruppi arilici: C_6H_5-	fenile
	naftalene	$C_6H_5CH_2-$	benzile
	antracene	CH_3- 	<i>p</i> -tolile
	fenantrene		1-naftile (α -naftile)
	toluene	$C_6H_5CH=CHCH_2-$	cinnamnile
	cumene		
	stirene		
	<i>o</i> -xilene		
	mesitilene		

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.)

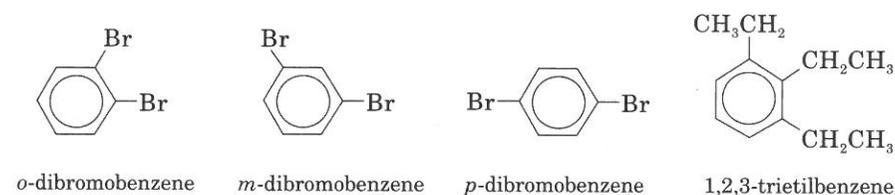


pentacene

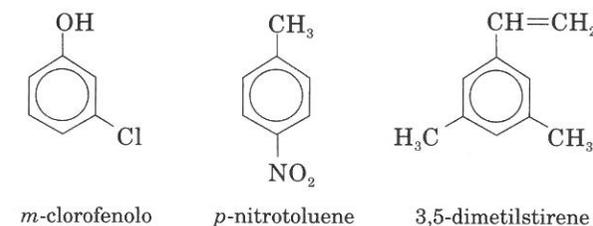
Il sistema aromatico è considerato «progenitore» finché esso non è legato ad una catena di notevole lunghezza.



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.



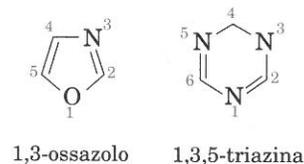
Il gruppo principale, o il gruppo che fa parte del composto cui spetta il nome (ad esempio, il CH_3 del toluene) viene considerato in posizione 1 del ciclo. Agli altri sostituenti si assegnano i numeri più bassi possibile.



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.



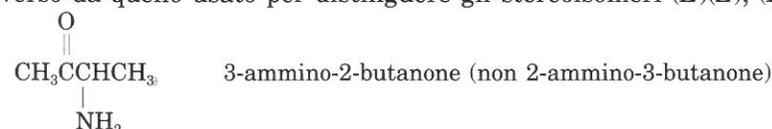
Eteroatomi nelle catene

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.

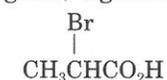
Numerazione del componente principale. Il "progenitore" si numerava, come detto più volte, in modo che il gruppo funzionale più importante abbia il numero più basso. I numeri appartengono al sistema IUPAC. Le lettere greche, usate per vari

TABELLA A8 Ordine di priorità per la nomenclatura^a

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
ROH	alcol
ArOH	fenolo
$-\text{SH}$	tiolo
$-\text{NR}_2$	ammina
$-\text{O}-\text{O}-$	perossido
$-\text{MgX}$ (come esempio)	organometallico
$\diagdown \text{C}=\text{C} \diagup$	alchene
$-\text{C}\equiv\text{C}-$	alchino
$\text{R}-, \text{X}-, \text{ecc.}$	altri gruppi

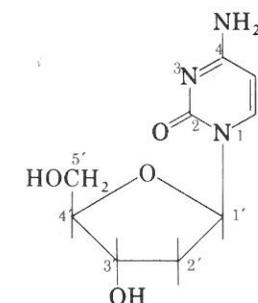
^a La priorità diminuisce dall'alto al basso.

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

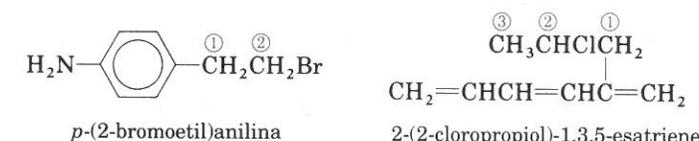


nome IUPAC: acido 2-bromopropanoico
nome comune: acido α -bromopropionico

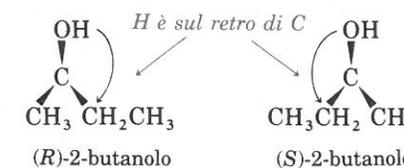
Numerazione dei sostituenti e uso di parentesi. Se due distinti sistemi di numerazione sono necessari per identificare tutti gli atomi presenti in una molecola, si può evitare la confusione ponendo degli apici (') ai numeri di un sistema.



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.

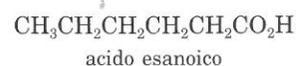


Acidi carbossilici

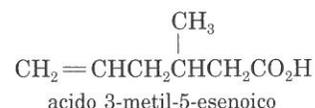
I nomi degli acidi carbossilici possono ricondursi a quattro tipi principali: comuni; IUPAC; con l'evidenziazione di "acido carbossilico"; combinati. In qualche caso, il gruppo carbossilico è indicato come prefisso.

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

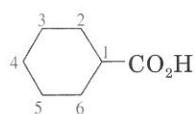
Nomi IUPAC. Il sistema IUPAC si usa per la maggior parte degli acidi monocarbossilici alifatici saturi e insaturi, con esclusione dei primi della serie e di alcuni acidi superiori. Il componente principale del nome è la catena più lunga comprendente il gruppo $-\text{CO}_2\text{H}$; la catena si numerava 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**.



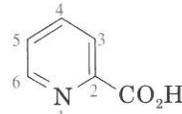
I sostituenti si indicano con prefissi e l'insaturazione come modifica della desinenza (enoico, inoico).



"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.)

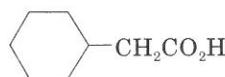


acido cicloesano-carbossilico

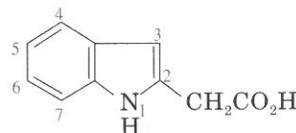


acido 2-piridin-carbossilico

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

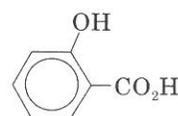
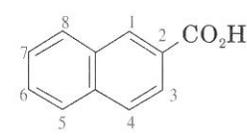
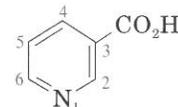


acido cicloesano-acetico



acido 2-indol-acetico

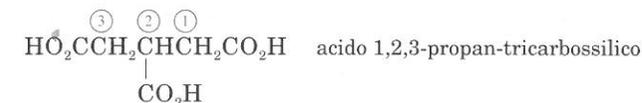
TABELLA A9 Nomi comuni di alcuni acidi monocarbossilici

Struttura	Nome dell'acido	Struttura	Nome dell'acido
A catena satura:		Con un altro gruppo funzionale^b:	
HCO_2H	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	Ciclici:	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CO}_2\text{H}$	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
A catena insatura^a:			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		

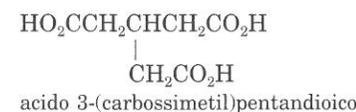
^aAlcuni acidi grassi insaturi sono in Tabella 23.1

^bGli α -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.



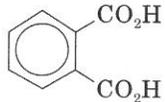
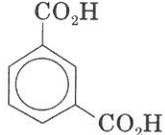
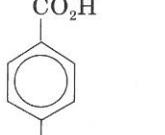
Uso di prefisso. Il seguente esempio illustra l'uso del prefisso *carbossi*. (Si noti che è impossibile usare la nomenclatura di acido trioico.)



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

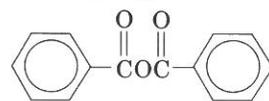


TABELLA A10 Nomi comuni di alcuni acidi bicarbossilici

Struttura	Nome del diacido
Alifatici:	
$\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H}$	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
Aromatici:	
	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.

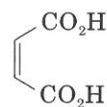


anidride benzoica

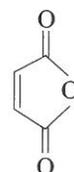


anidride acetico-propionica

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



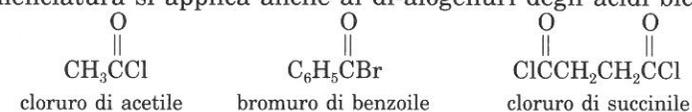
acido maleico



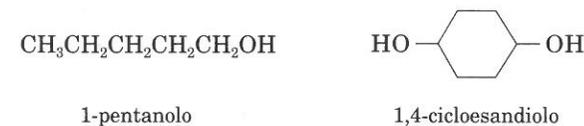
anidride maleica

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.



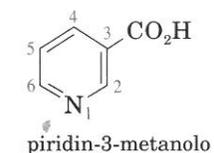
Ove è possibile una confusione, il numero si avvicina alla desinenza cui esso si riferisce. Ad esempio: $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$ è il 2-buten-1-olo.

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.

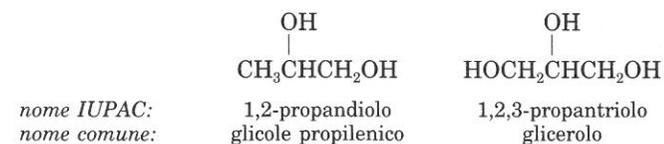
I nomi comuni si riferiscono generalmente al gruppo alchilico presente.



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

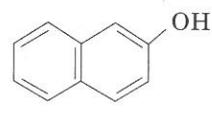
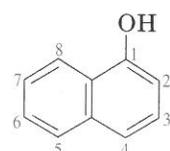
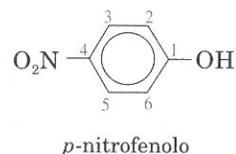


Polioli. Ai composti aventi due ossidrili su atomi di carbonio adiacenti spetta il nome di *1,2-dioli*; più spesso vengono chiamati *glicoli*. Il loro nome comune viene formato facendo seguire alla parola glicole il riferimento all'*alchene* (e non all'alcano) corrispondente. Un importante 1,2,3-triolo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



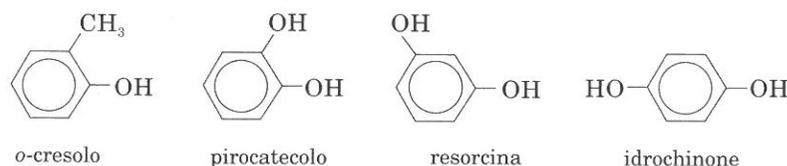
Fenoli

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.



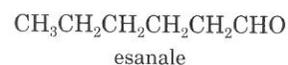
nome IUPAC:
nome comune:

Molti fenoli e loro derivati hanno nomi comuni:

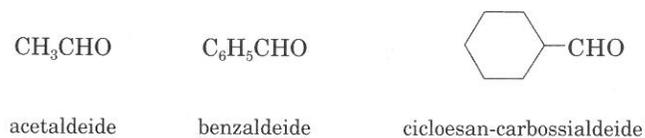


Aldeidi

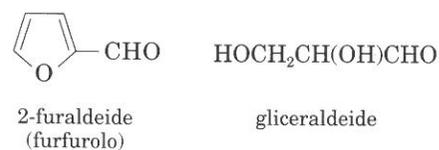
Secondo il sistema IUPAC, il nome di un'aldeide si forma da quello del corrispondente acido, cambiando *-oico* in *-ale*.



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



Alcune aldeidi hanno nomi particolari:

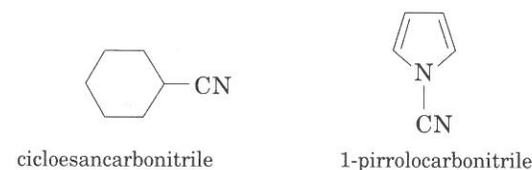


Nitrili

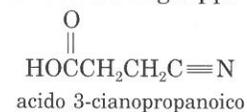
Il gruppo funzionale di un nitrile è il gruppo *ciano*, —C≡N. Nel sistema IUPAC, i nitrili prendono il nome del progenitore alcano con lo stesso numero di atomi di carbonio (incluso quello del gruppo —C≡N), accompagnato dal suffisso *nitrile* che denota ≡N.



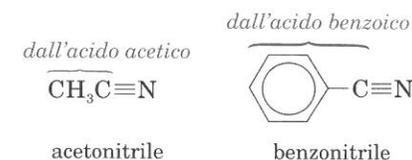
Quando il gruppo ciano è legato ad un anello, si applica la terminazione *-carbonitrile* per indicare tutto il gruppo —C≡N.



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



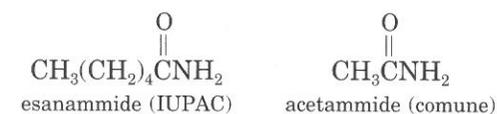
Nei nomi comuni, le parti *acido -ico*, o *acido -oico* del corrispondente acido carbossilico sono sostituite da *-onitrile*.



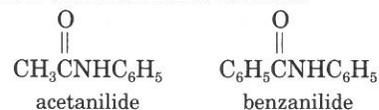
Occasionalmente, i nitrili sono chiamati *cianuri*, pure come nomi comuni: ad esempio, fenilcianuro per C₆H₅C≡N.

Ammidi

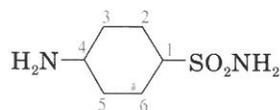
Il nome di un'ammide si forma sempre riferendolo a quello del corrispondente acido: la terminazione *-oico* o *-ico* del nome IUPAC o comune si cambia in *ammide*.



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*.



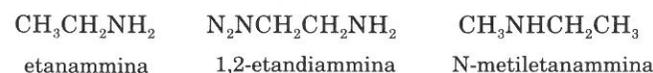
Il nome di una *solfonammide* si forma attaccando la desinenza *-solfonammide* al nome che descrive il resto della molecola. Ad esempio, $C_6H_5SO_2NH_2$ è la benzensolfonammide.



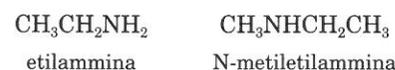
p-aminobenzensolfonammide
(solfanilammide)

Ammine

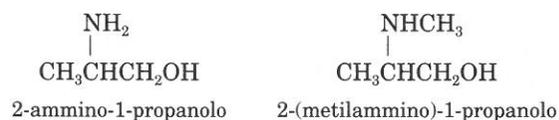
Il nome IUPAC di semplici ammine è composto dalla parte idrocarburica e dalla desinenza *-ammina*. Se i gruppi legati all'azoto sono diversi tra di loro, il più grande si considera "progenitore" o parte principale dell'ammina.



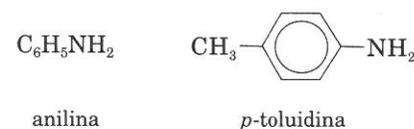
Per le ammine più comuni si possono elencare i gruppi alchilici invece degli alcani, prima della terminazione *-ammina*.



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

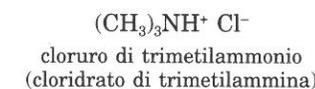


Varie arilammine hanno nomi individuali.

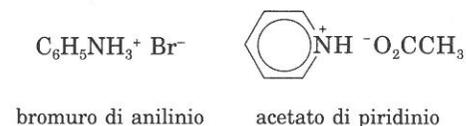


Come accennato precedentemente, la presenza di un atomo di N in una catena o in un anello si può indicare con il prefisso *aza-*.

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

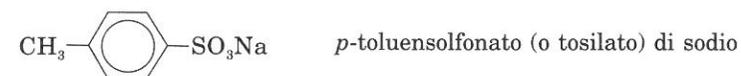
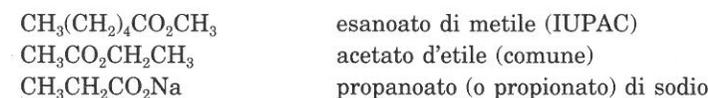


I sali di ammine cicliche terminano spesso in *-inio*.



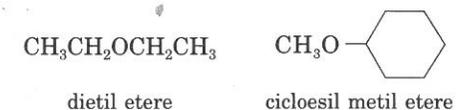
Esteri e sali di acidi carbossilici

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:

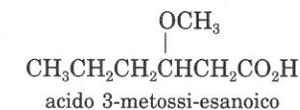


Eteri

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



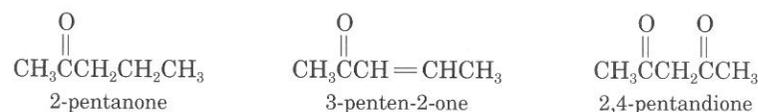
Il sistema IUPAC, che si usa nei casi più complessi, individua un gruppo RO— con il prefisso *alcossi-* appropriato a R.



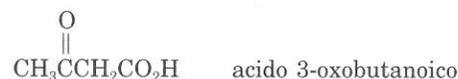
Abbiamo già accennato all'uso del prefisso *oxa-*.

Chetoni

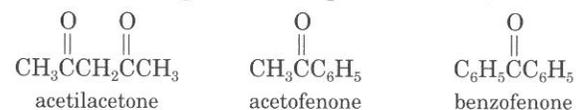
Il nome IUPAC di un chetone deriva da quello del corrispondente idrocarburo, cambiando la desinenza *-o*, *-e* in *-one*: un prefisso numerico si usa se necessario.



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.



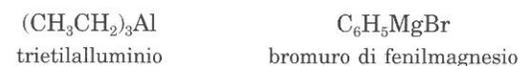
Il nome comune del chetone è formato dai nomi dei gruppi alchilici legati al C=O, seguiti dalla parola *chetone*; ad esempio, CH₃COCH₂CH₃ è il metil etil chetone. Il gruppo CH₃CO— è indicato a volte come *aceto-* o *acetile*, e C₆H₅CO— come *benzo-* o *benzoile*; le desinenze *-fenone*, *-naftone*, *-acetone* si trovano in casi del tipo riportato con i seguenti esempi.



Un nome comune individuale è pure quello dell'acetone CH₃COCH₃.

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 boro si considerano spesso come derivati dei corrispondenti idruri: (CH₃)₄Si tetrametilsilano; (CH₃CH₂)₃B 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.



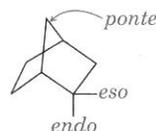
Glossario dei simboli IUPAC usati come prefissi

- (+) 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

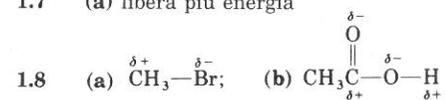
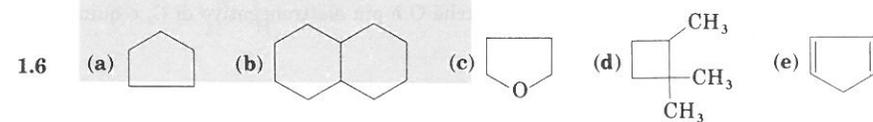
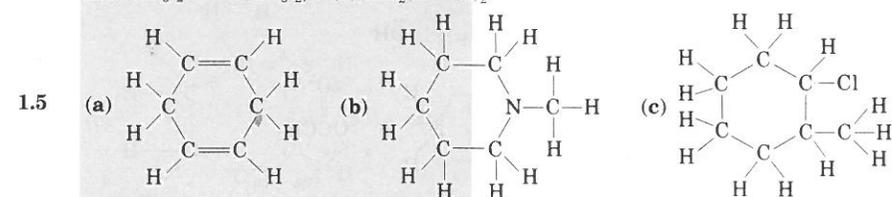
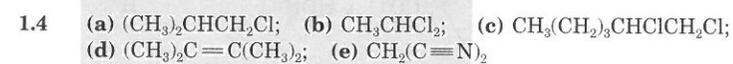
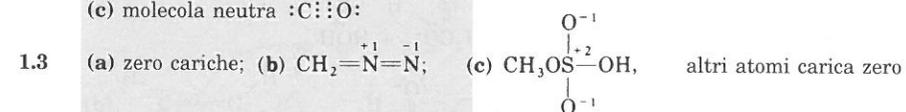
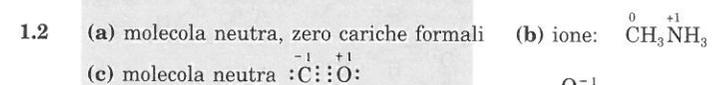
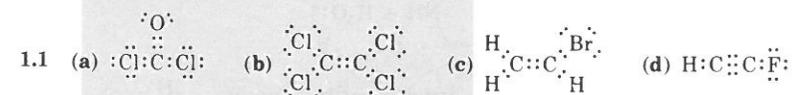
v-, vic- vicinale; su due C adiacenti

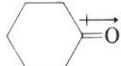
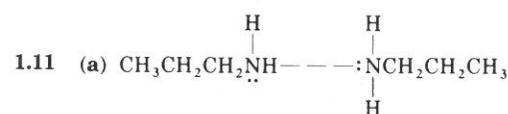
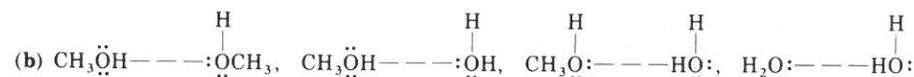
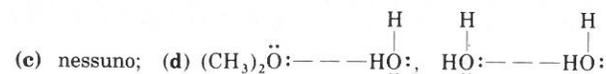
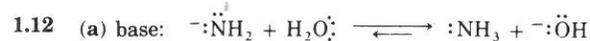
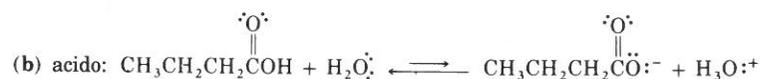
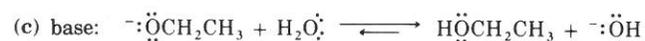
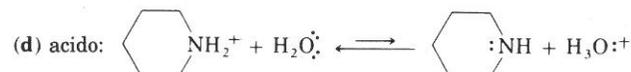
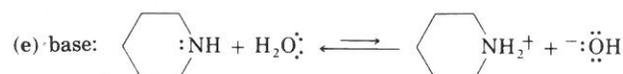
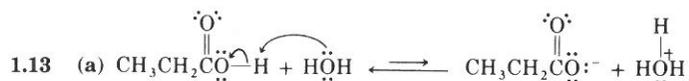
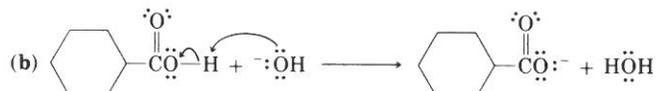
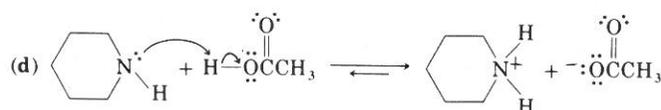
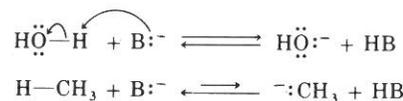
(Z)- dalla stessa parte rispetto ad un doppio legame

▼ Soluzione dei problemi

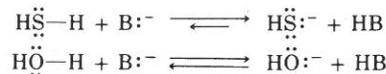
Sono riportate solo le soluzioni dei "Problemi per lo studio" posti all'interno dei vari capitoli. (Le soluzioni dei "Problemi" posti alla fine dei capitoli sono in un volume a parte)

▼ Capitolo 1



1.9 (a) CH₃OH; (b) CH₃O—H; (c) CH₃Cl1.10 (a) CH₃C≡N; (b) CH₃C(=O)CH₃; (c) nessuno; (d) 1.11 (a) (b) (c) nessuno; (d) 1.12 (a) base: (b) acido: (c) base: (d) acido: (e) base: 1.13 (a) (b) (c) (d) 1.14 (a) HO—H è un acido più forte di H—CH₃, perché O è più elettronegativo di C, e quindi più capace di portare una carica ionica negativa.(b) H—NH₂ è un acido più forte di H—CH₃ perché N è più elettronegativo di C.

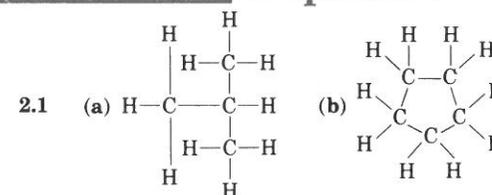
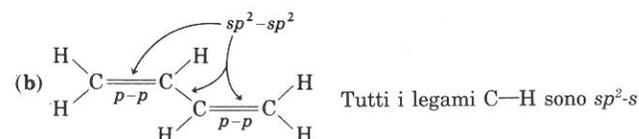
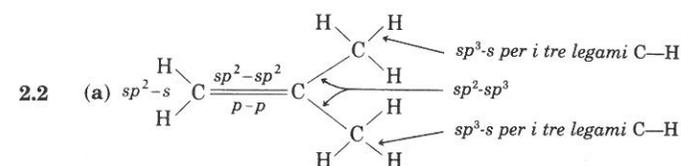
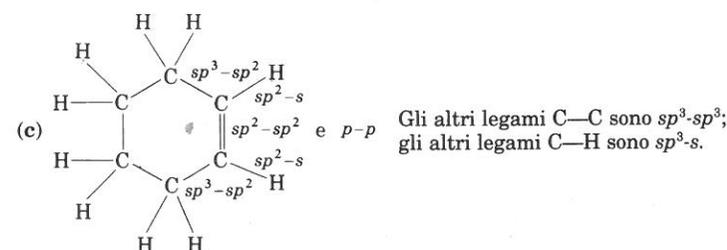
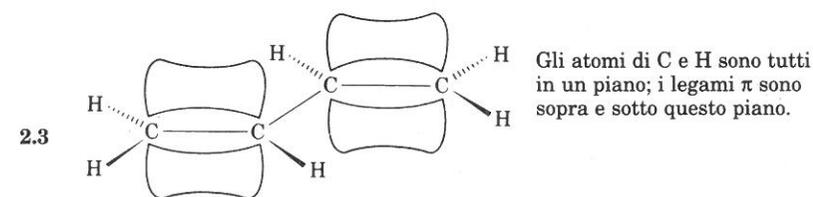
(c) HS—H è un acido più forte di HO—H perché S segue O nel sistema periodico: S contiene un guscio di elettroni in più di O, è più grande di O, e porta meglio una carica negativa.

1.15 (a) CH₃C(=O)CH₃, base di Lewis; H⁺, acido di Lewis
(b) (CH₃)₃C⁺, acido di Lewis; Cl⁻, base di Lewis(c) CH₃COCH₃, acido di Lewis; ⁻OCH₃, base di Lewis1.16 $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$
[A⁻] = [HA]
pertanto, $\text{pH} = \text{p}K_a = 2.85$

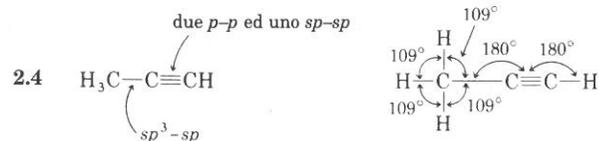
1.17 (a) < (b) < (c)

1.18 (c) < (b) < (a)

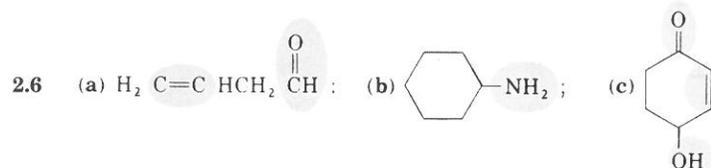
Capitolo 2

Tutti i legami C—C sono sp³-sp³; e tutti i legami C—H sono sp³-s.Tutti i legami C—H sono sp²-s.Gli altri legami C—C sono sp³-sp³; gli altri legami C—H sono sp³-s.

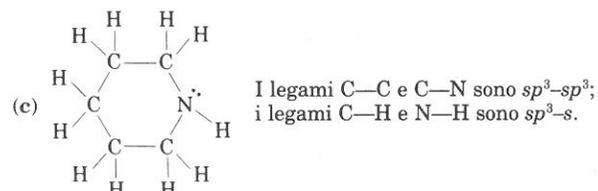
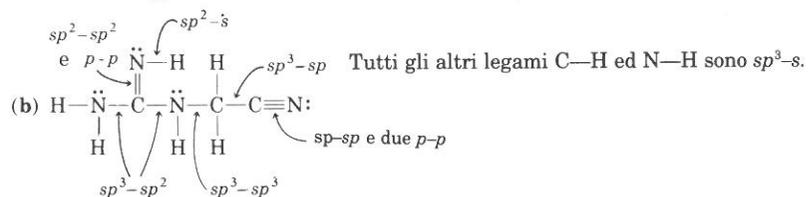
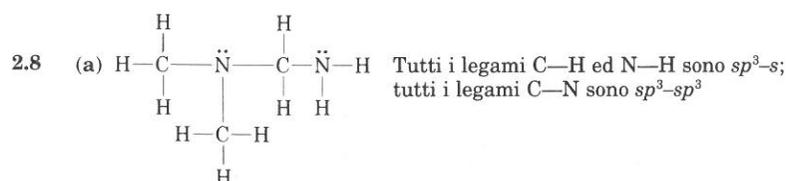
Gli atomi di C e H sono tutti in un piano; i legami π sono sopra e sotto questo piano.



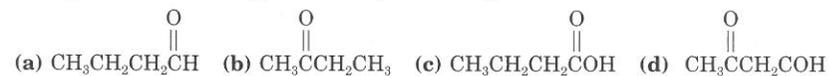
2.5 (a) (2),(1); (b) (2),(1); (c) (1),(2),(3)



2.7 RCO_2H

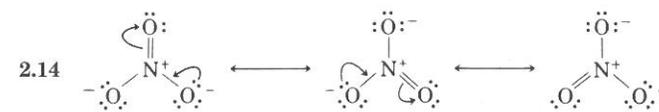
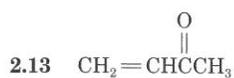
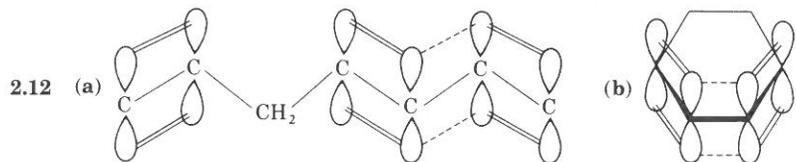


2.9 Le seguenti strutture rappresentano possibili risposte:



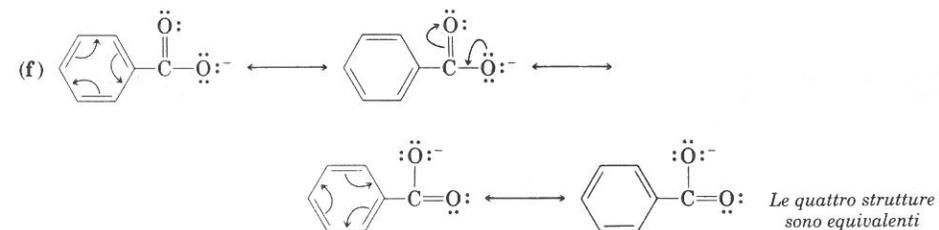
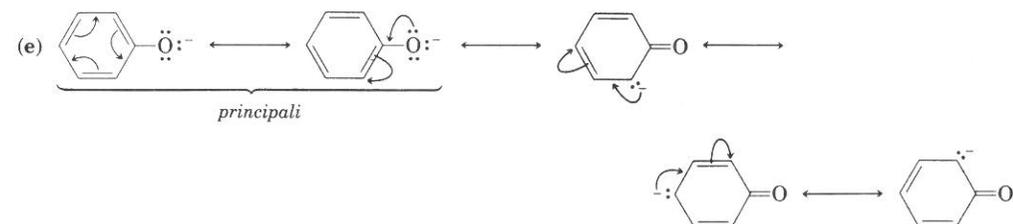
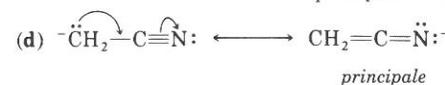
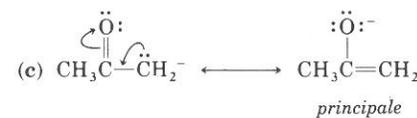
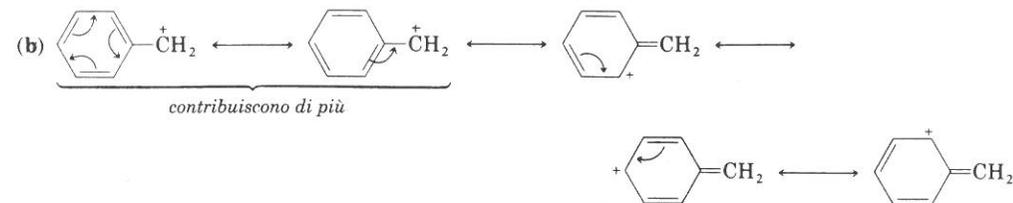
2.10 Cinque doppi legami coniugati, nessun doppio legame isolato.

2.11 (a) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}_3$ (b) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}_3$
(c) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$

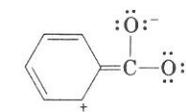


2.15 L'ultima struttura contribuisce di più perché ogni atomo ha un otetto.

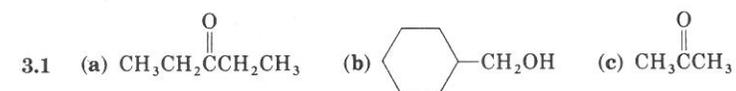
2.16 (a) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\overset{+}{\text{C}}\text{HCH}_3 \longleftrightarrow \text{CH}_3\overset{+}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\text{CHCH}_3$; equivalenti

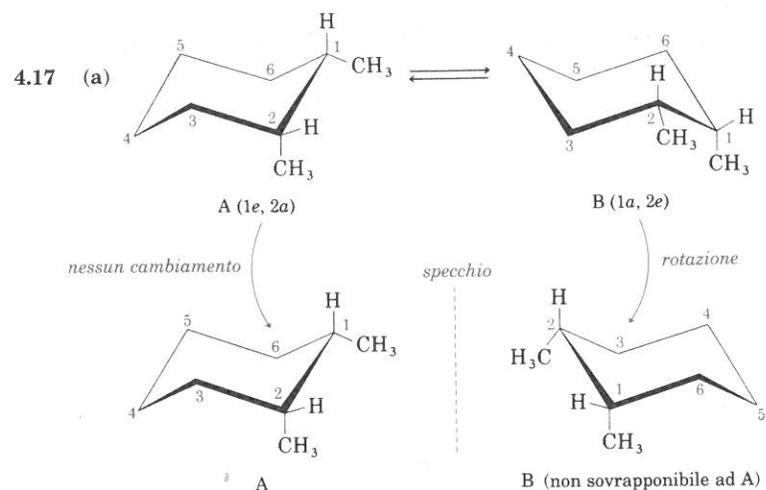


In (f) la carica negativa non è delocalizzata dall'anello benzenico. Minore contributo porterebbero dare strutture quali la seguente, in cui il gruppo carbossilato porta due cariche negative, e la stabilizzazione per risonanza tipica del benzene è perduta.

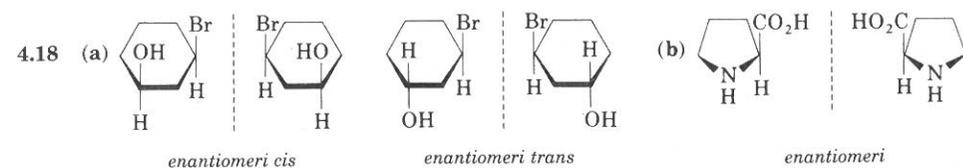
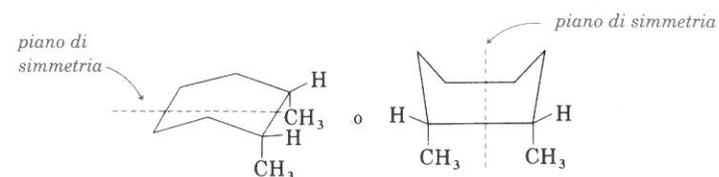


Capitolo 3

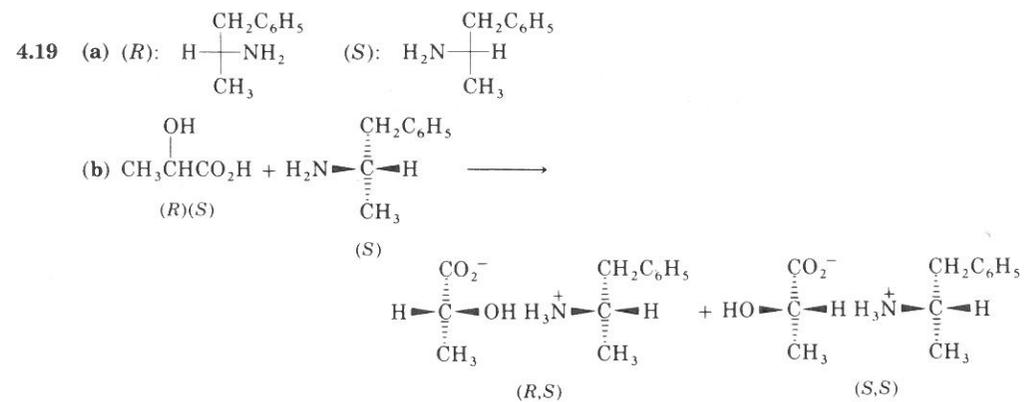




(b) una conformazione a barca (meso)

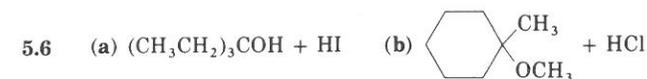
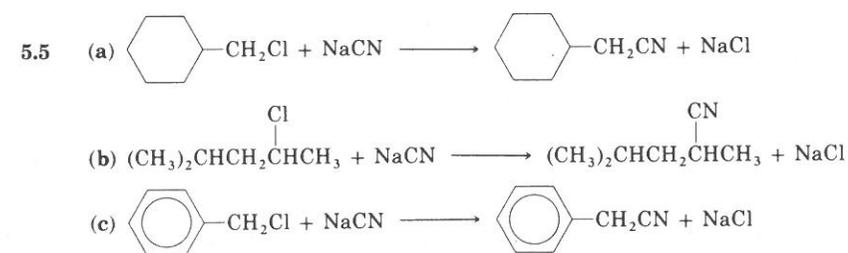
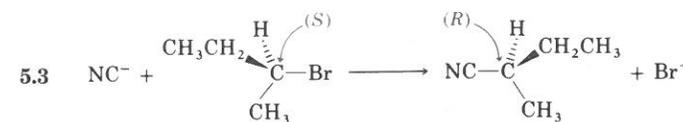


Nessuna struttura ha una forma meso.



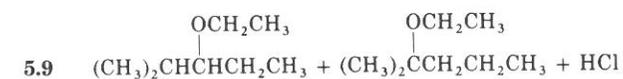
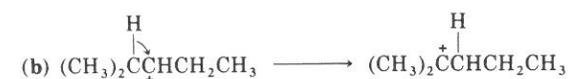
Capitolo 5

- 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) $\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

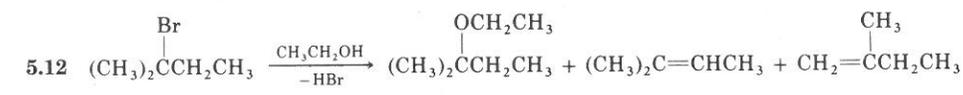
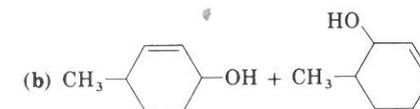
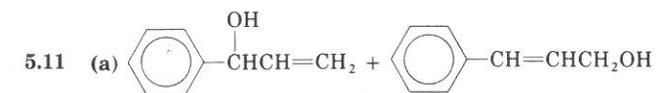


5.7 (b), (a), (c)

5.8 (a) non si osservano prodotti di trasposizione

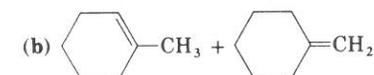


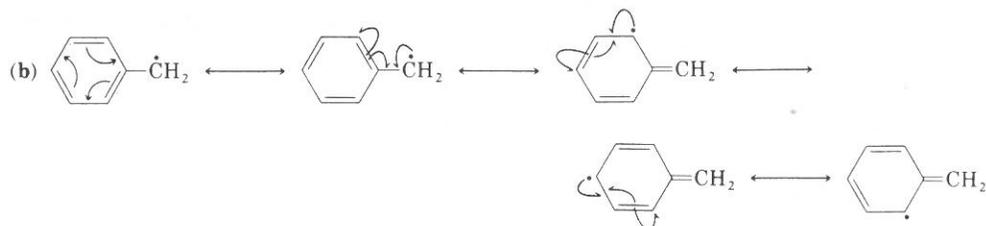
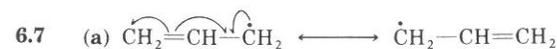
5.10 (a) allilico; (b) vinilico; (c) arilico; (d) benzilico



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

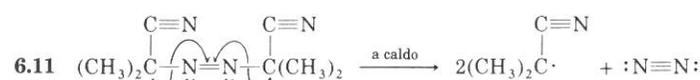
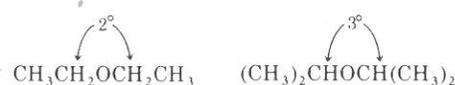




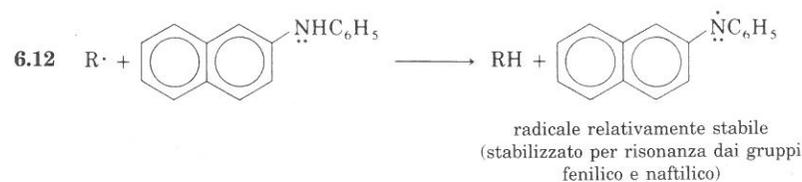
6.8 (b), (c), (a), (d)

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.

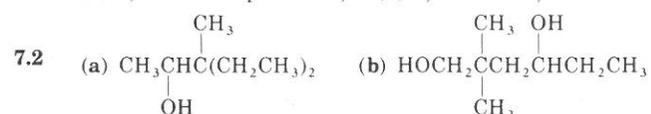


6.13 $\text{-(CF}_2\text{CF}_2\text{)}_x$

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

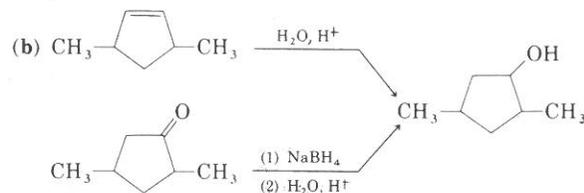
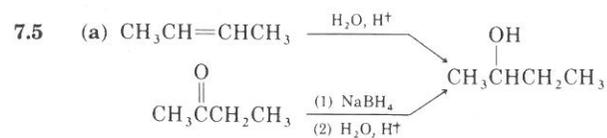
Capitolo 7

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

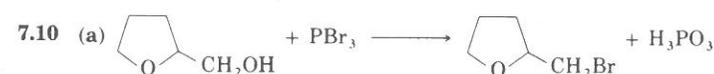
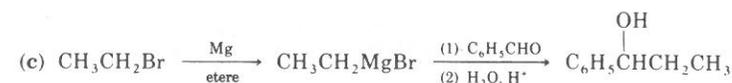
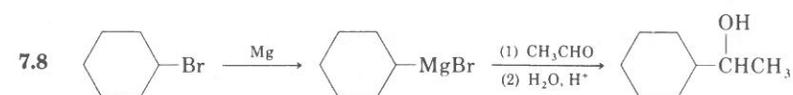
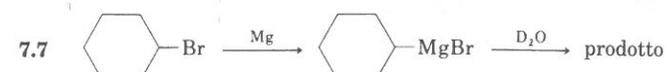


7.3 (a) 3-ciclopentenolo; (b) 4-bromo-cicloesanol; (c) 2-bromo-etanol

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



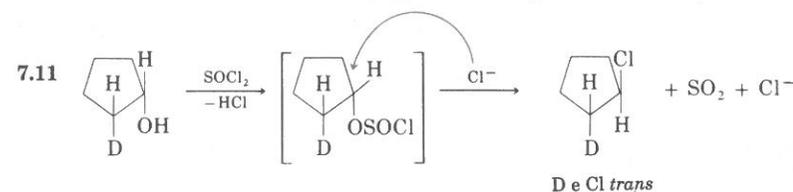
7.6 (a), (b) ed (f) contengono idrogeni acidi che distruggono il reagente di Grignard man mano che si forma.



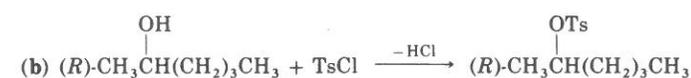
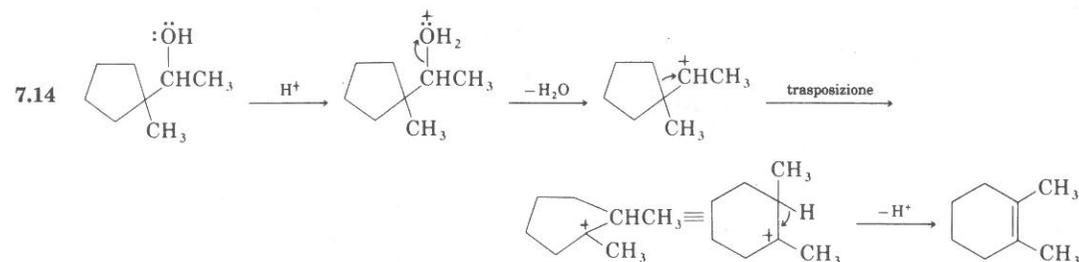
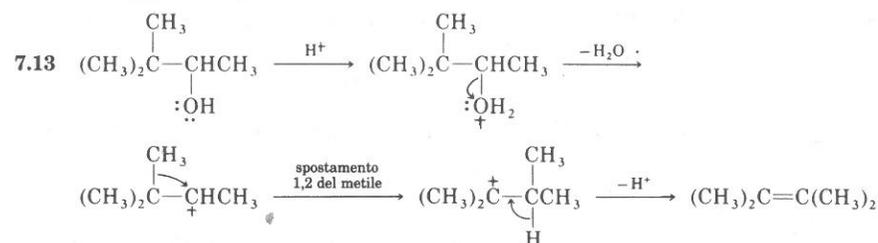
(Se si usasse HBr, potrebbe verificarsi parziale apertura del ciclo; vedi Sezione 8.4.)

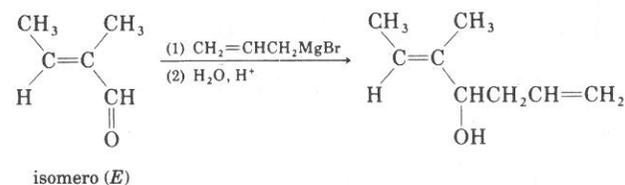
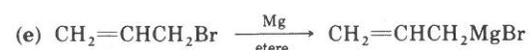
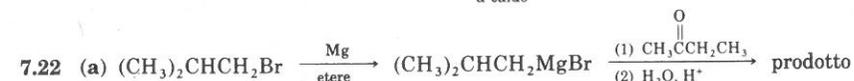
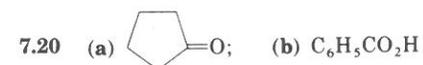
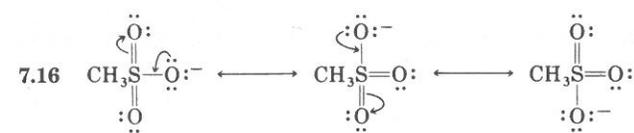


(Si potrebbe anche usare PCl_3 oppure HCl in presenza di ZnCl_2 .)

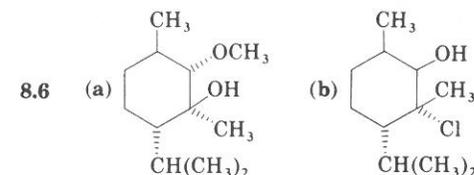
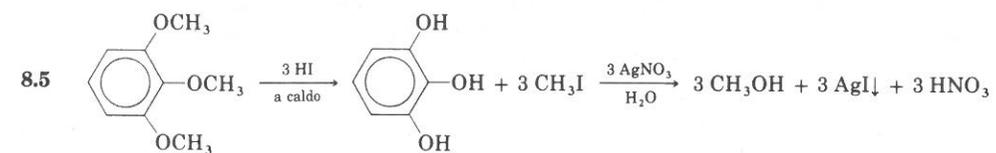
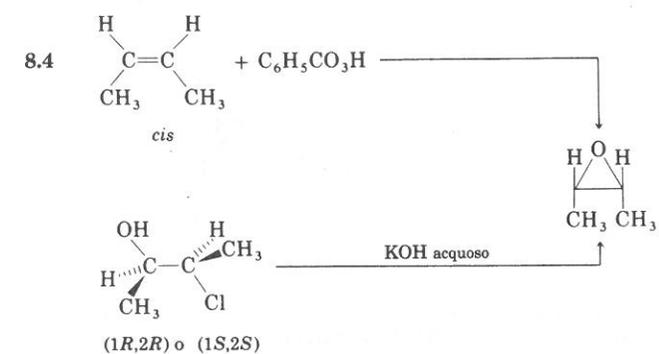
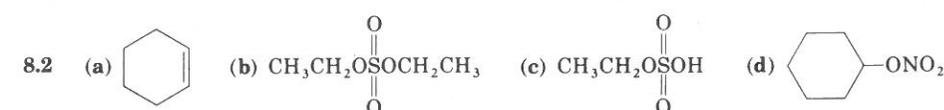
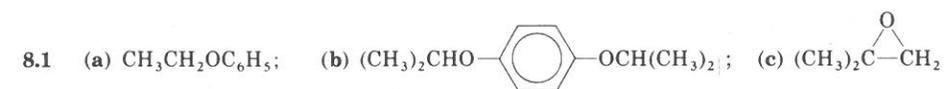


7.12 trans, perché è più stabile.

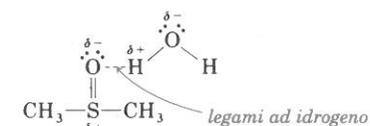




Capitolo 8



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



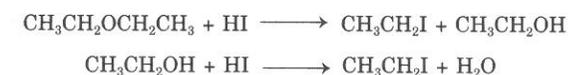
Capitolo 9

9.1 (a) 1600 cm⁻¹; (b) 200 nm; (c) 60,004 Hz

9.2 (a) 1667 cm⁻¹; (b) 12.5 μm; (c) 1.5 μm

9.3 I (d); II (b)

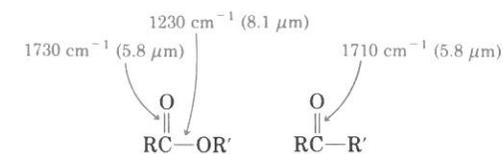
9.4 Il composto ha la struttura CH₃CH₂OCH₂CH₃.



Interpretazione dei segnali dello spettro infrarosso:

2850-2975 cm⁻¹ (3.4-3.5 μm): sp³ C—H stiramento
1380 cm⁻¹ (7.25 μm): sp³ C—C stiramento
1110 cm⁻¹ (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⁻¹ (8,1 μm), per lo stiramento C—O.



9.6 Calcoliamo il rapporto dei protoni:

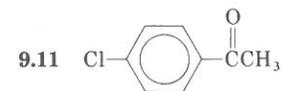
$$\frac{62.5 \text{ mm}}{20.8 \text{ mm}} = 3.00 \quad \frac{20.8 \text{ mm}}{20.8 \text{ mm}} = 1.00$$

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.

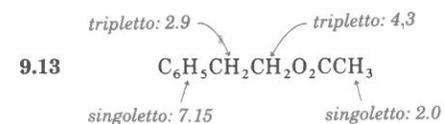
9.7 (a) sei protoni vicinali: 7 picchi (b) nove protoni vicinali: 10 picchi
(c) un protone vicinale: 2 picchi (d) un protone vicinale: 2 picchi.

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

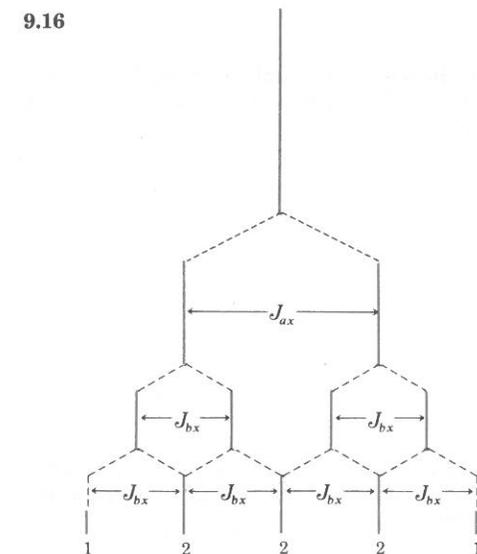
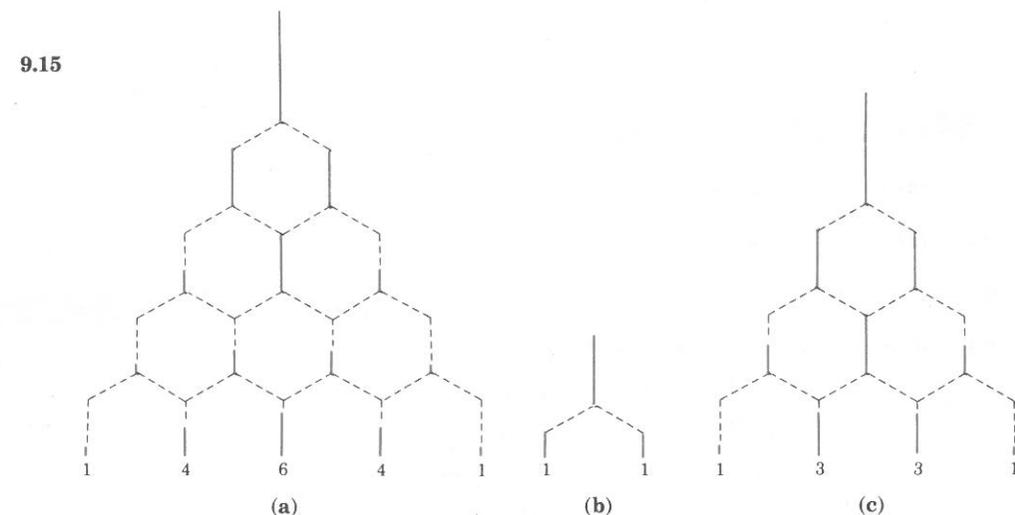
9.10 (a) due per ciascuno
(b) due per il gruppo corrispondente a CH₂ e tre per il gruppo corrispondente a CH
(c) due per il gruppo del CH₃ e quattro per il gruppo del CH.



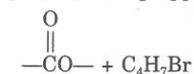
9.12 Due atomi di cloro hanno maggiore effetto elettron-attrattore di un solo atomo di cloro.



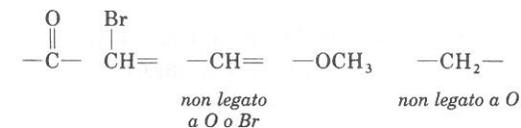
9.14 I (e); II (d); III (a)



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



I gruppi alchilici saturi, aciclici, hanno formula generale C_nH_{2n+1} o, se è presente Br, C_nH_{2n}Br. Il gruppo C₄H₇Br deve quindi contenere un doppio legame, o far parte di un ciclo. Dallo spettro di ¹³C rnm, deduciamo la presenza dei seguenti gruppi, nell'ordine di comparsa:



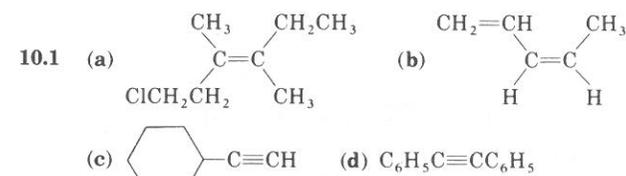
Riunendo tutti i dati, otteniamo la struttura:



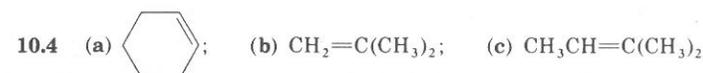
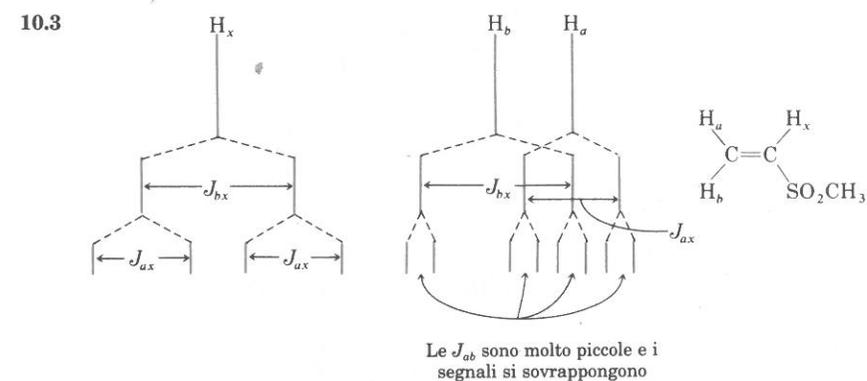
9.18 (CH₃)₂CHOH 9.19 C₆H₅CH₂OH



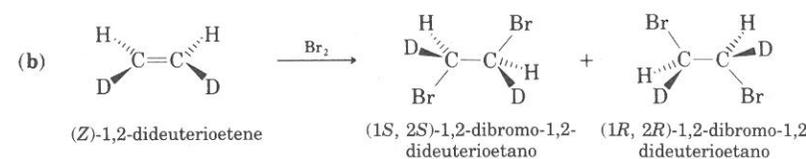
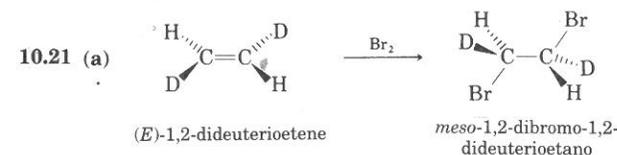
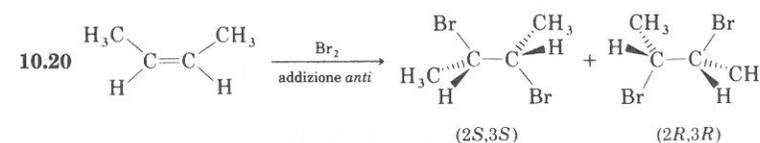
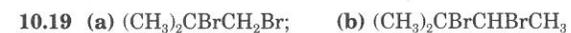
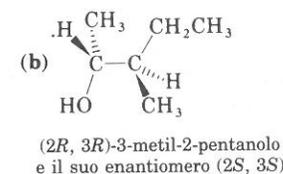
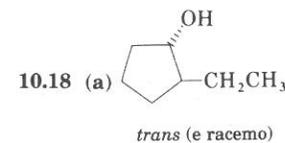
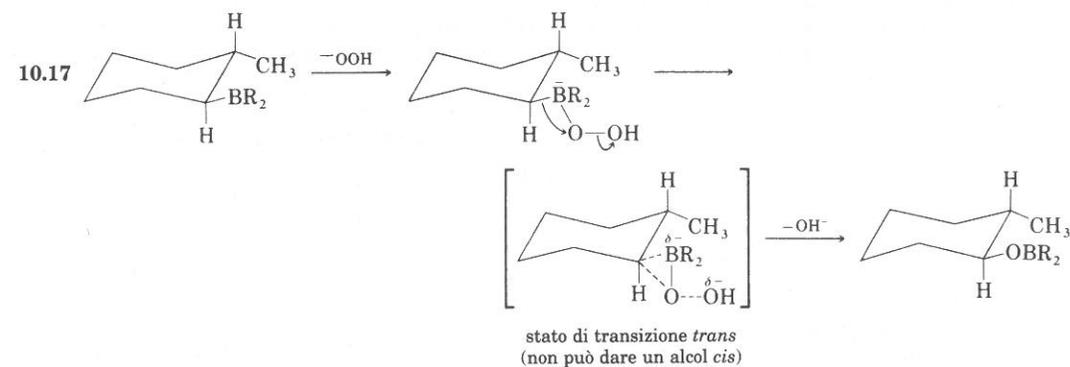
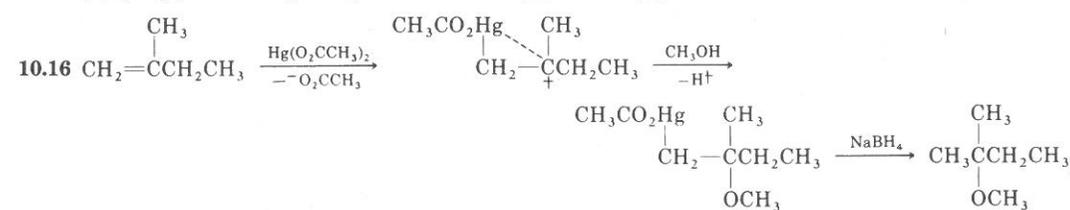
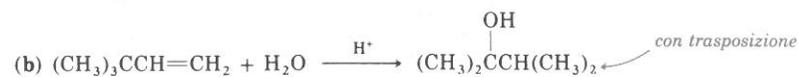
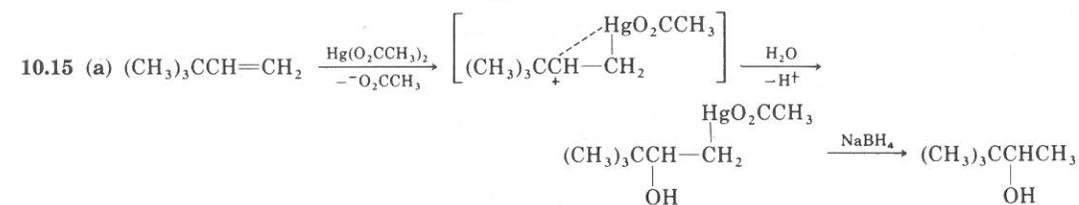
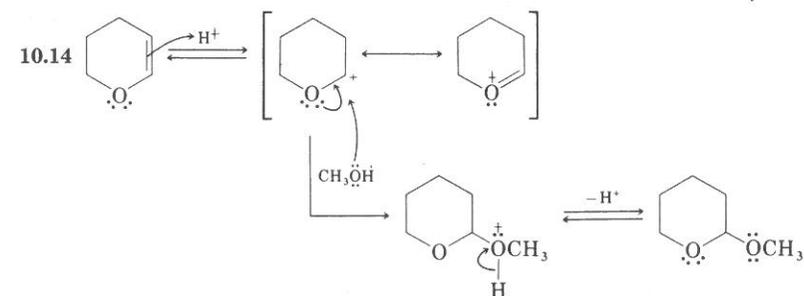
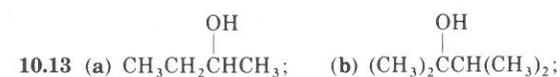
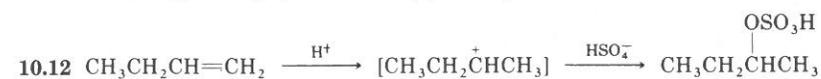
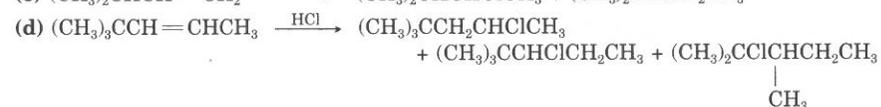
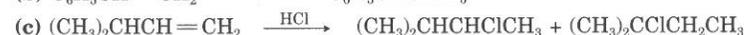
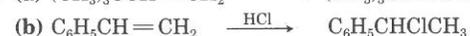
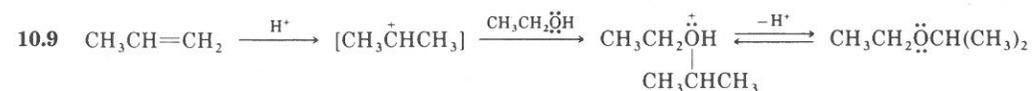
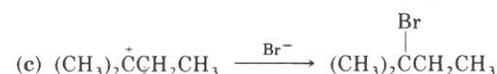
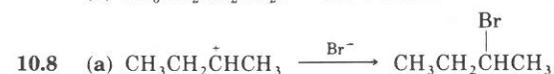
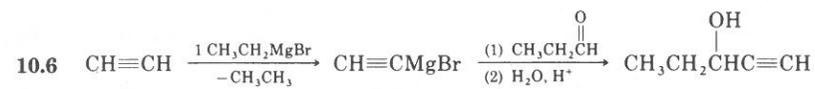
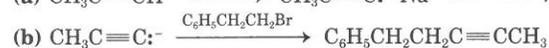
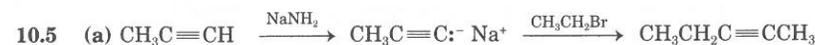
Capitolo 10



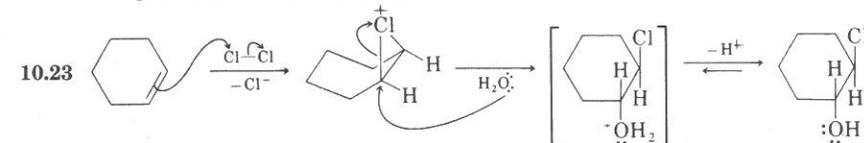
10.2 (a) 2-metil-1,4-pentadiene; (b) 2-propinolo o 2-propin-1-olo



1074 Soluzione dei problemi

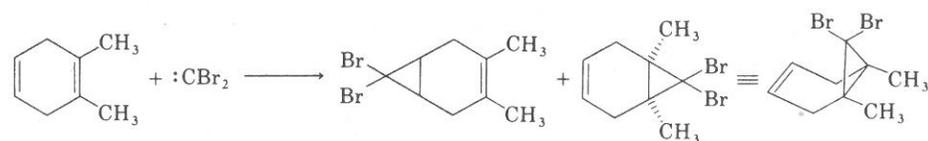


10.22 No, perché l'intermedio contiene Br.



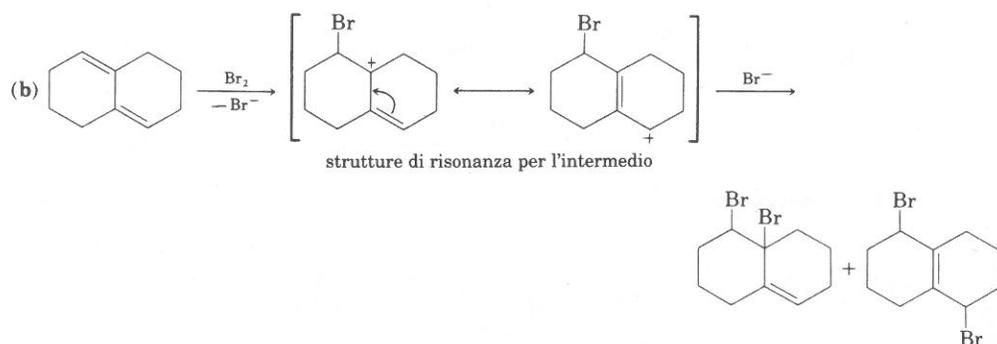
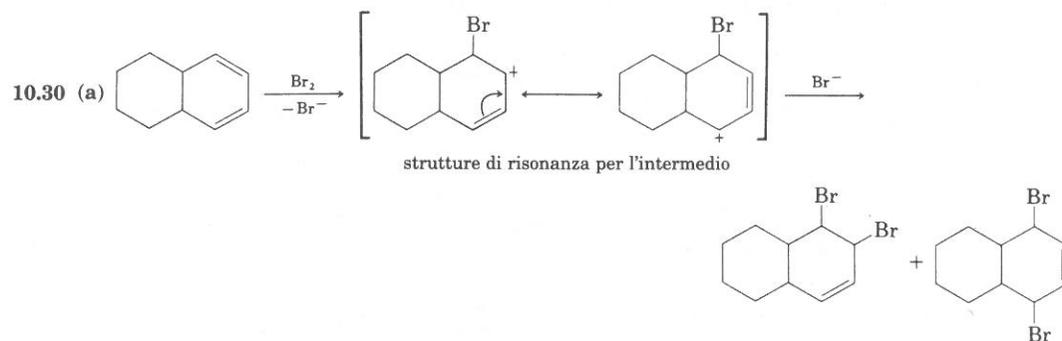
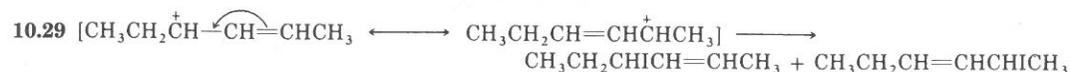
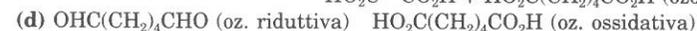
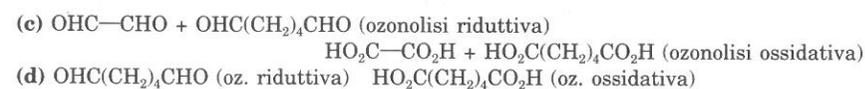
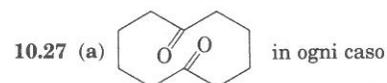
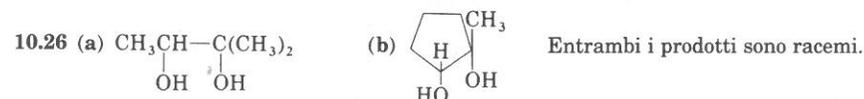


dibromocarbene

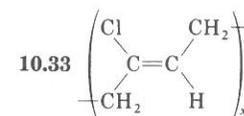


probabile prodotto secondario (63%)

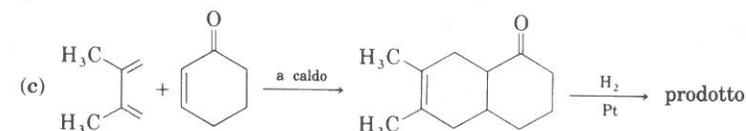
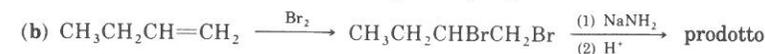
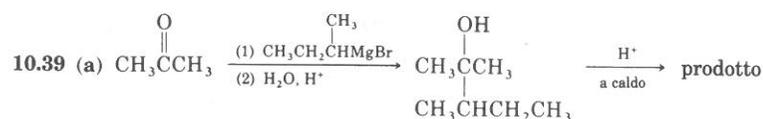
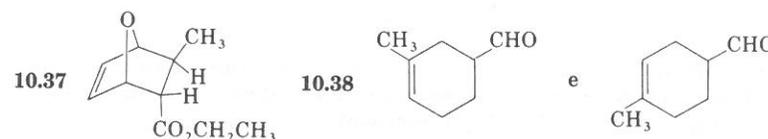
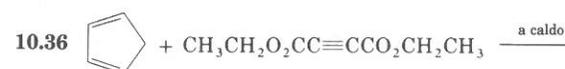
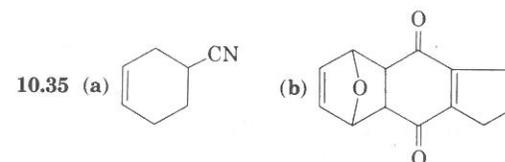
10.25 (a) Vi è maggiore differenza di energia tra *cis* e *trans*-(CH_3)₂CCH=CHCH₂CH₃ per maggiore impedimento sterico nell'isomero *cis*. (b) Vi è maggiore differenza di energia tra *cis* e *trans*-ClCH=CHCl perché l'isomero *cis* presenta maggiore repulsione dipolo-dipolo tra i due atomi di cloro.



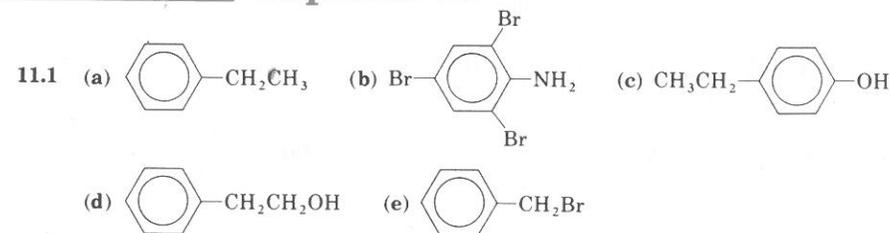
10.31 l'isomero *trans*, perché è più stabile.



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



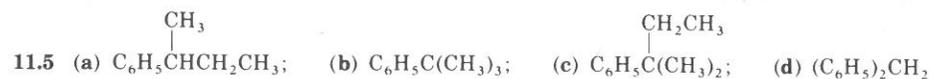
Capitolo 11

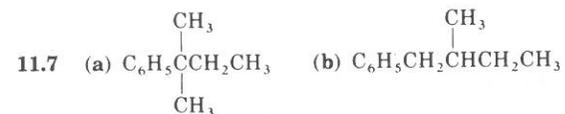
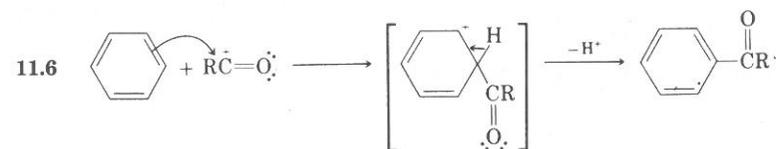


11.2 A, *p*-iodoanisolo; B, *p*-cloroanilina

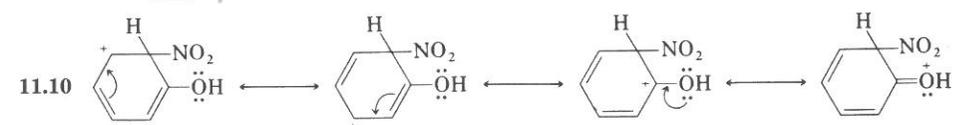
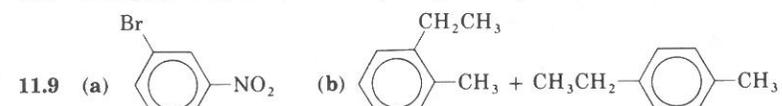
11.3 non aromatico

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 π , 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.

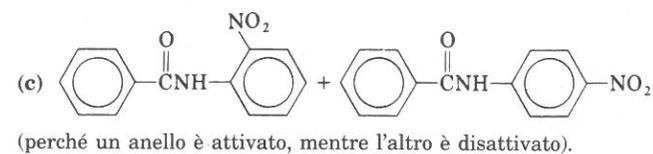
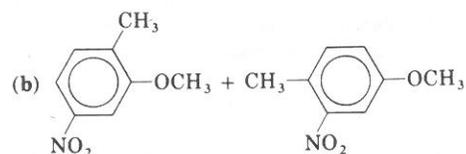
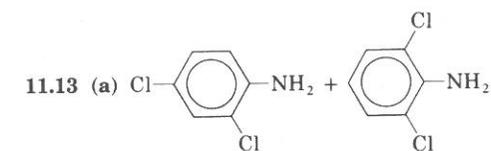
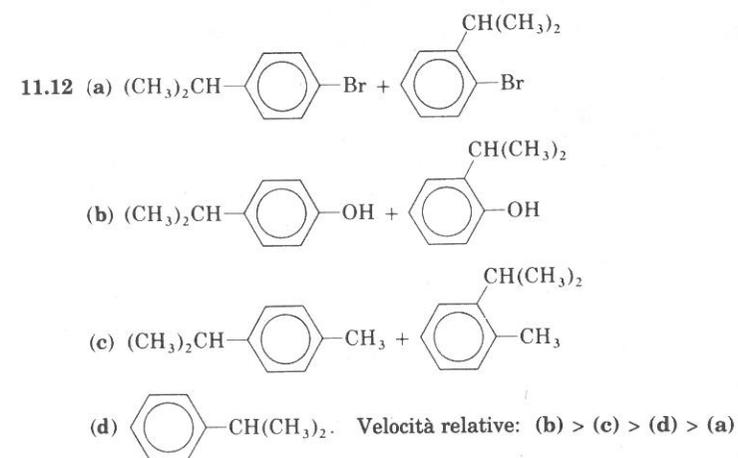
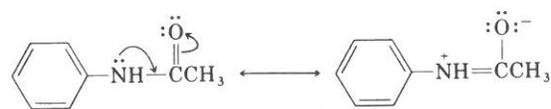




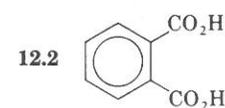
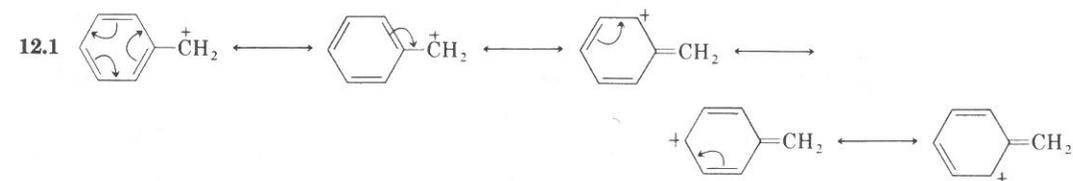
11.8 Due parti di *o*, due parti di *m*, una parte di *p*.



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.

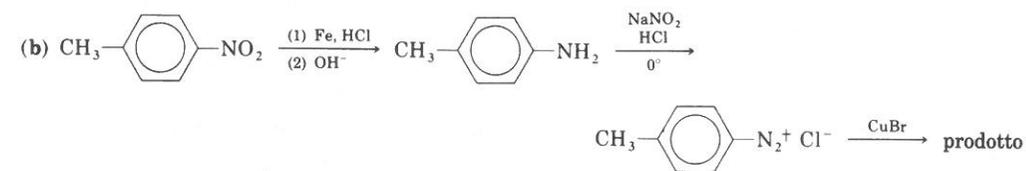
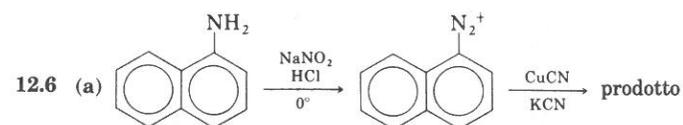
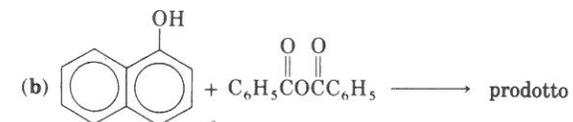
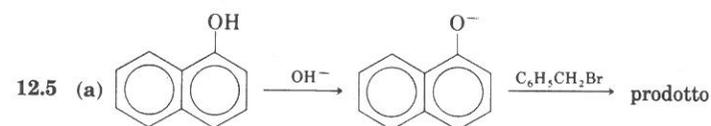
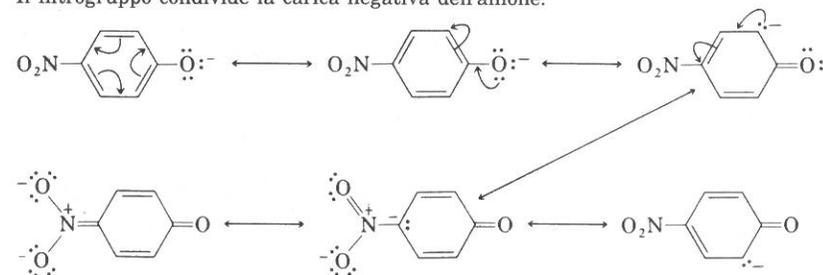


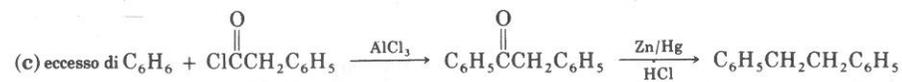
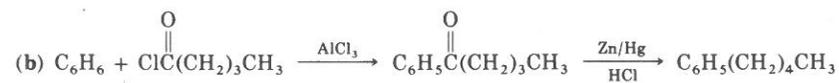
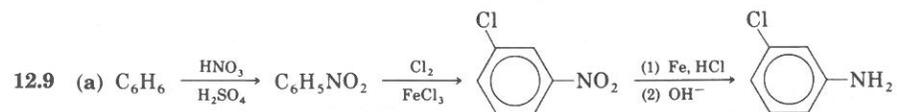
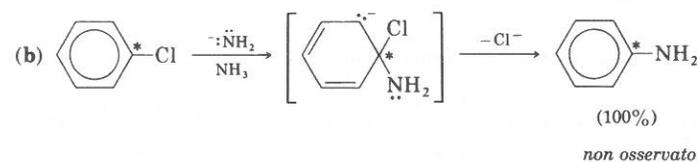
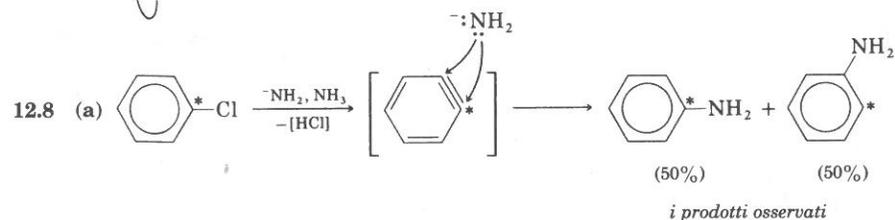
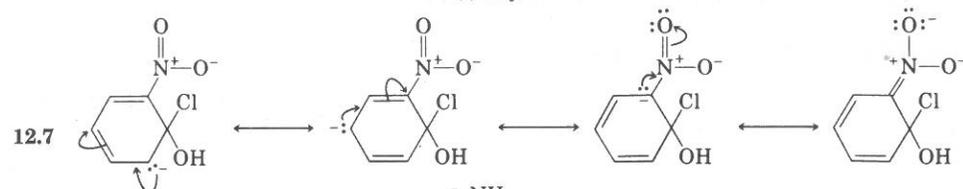
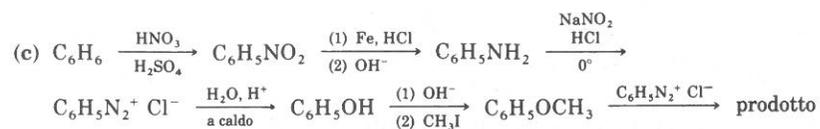
Capitolo 12



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

12.4 Il nitrogruppo condivide la carica negativa dell'anione.

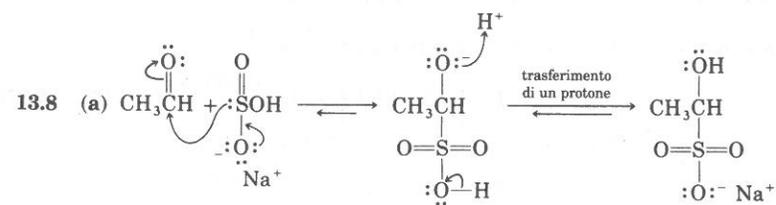
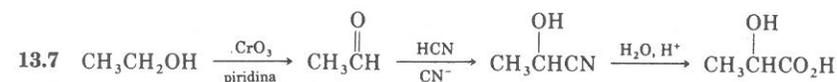
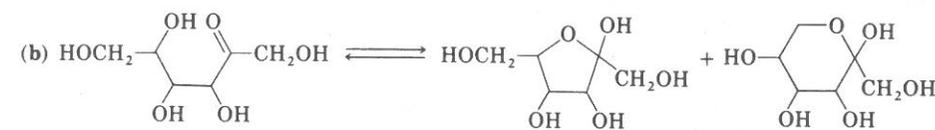
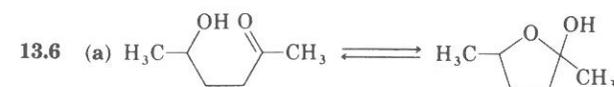
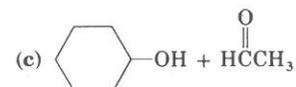
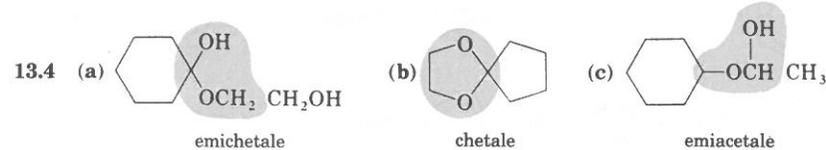




Capitolo 13

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 $RCO_2^- Na^+$.

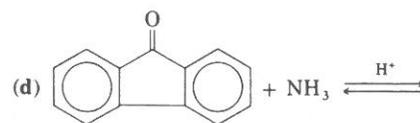
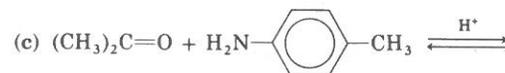
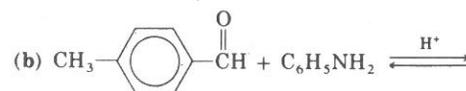
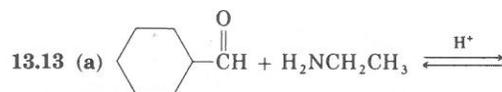
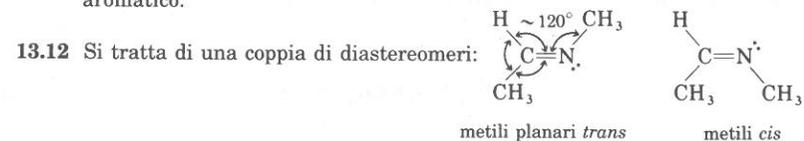
(2) Si estrae la soluzione eterea con soluzione acquosa di $NaHSO_3$ per rimuovere l'aldeide come $RCHSO_3^- Na^+$.

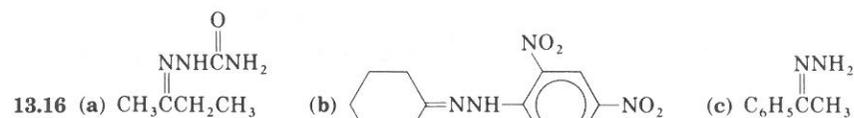
(3) Si libera l'acido per acidificazione della prima soluzione acquosa. Si libera l'aldeide trattando con acido o base la seconda soluzione acquosa. Il chetone è rimasto nella soluzione eterea.

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

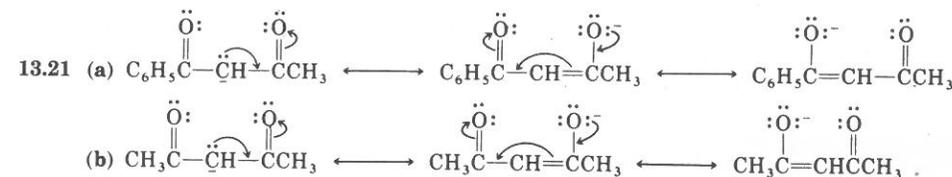
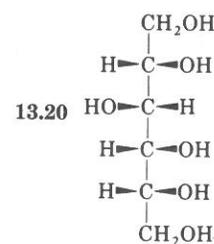
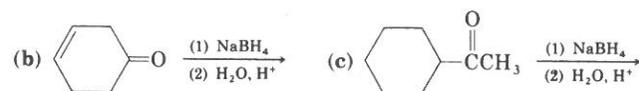
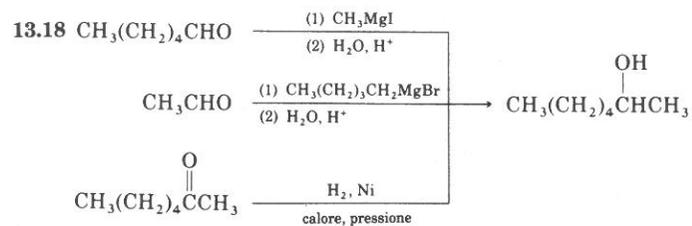
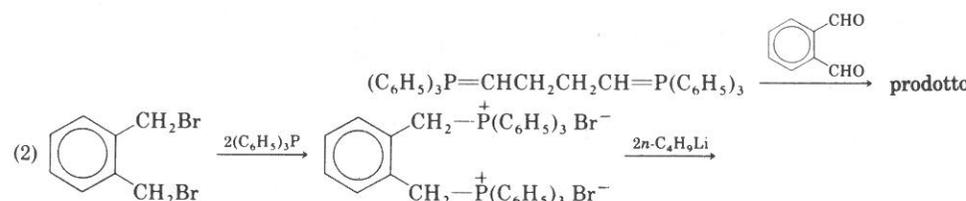
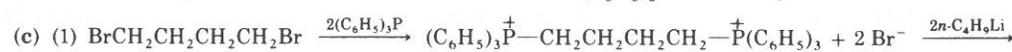
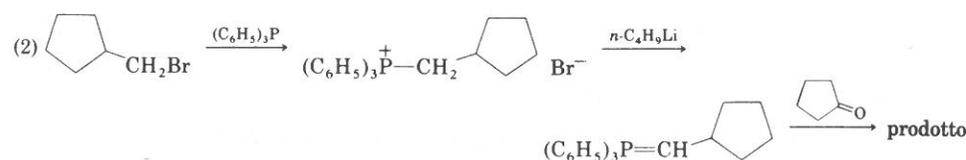
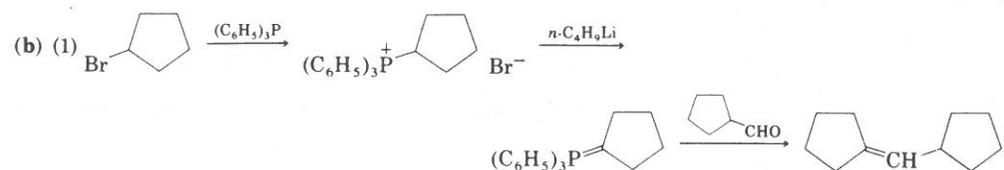
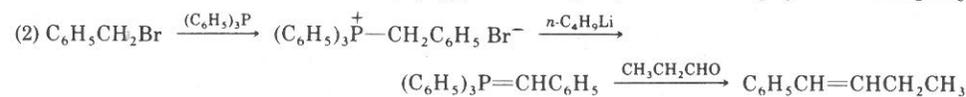
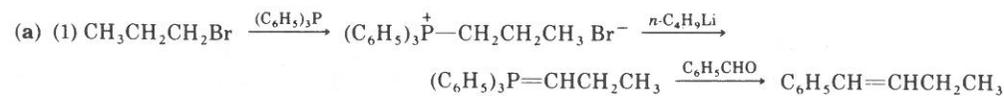
13.10 (a) e (b) contengono atomi di idrogeno acidi di fronte a $RMgX$

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

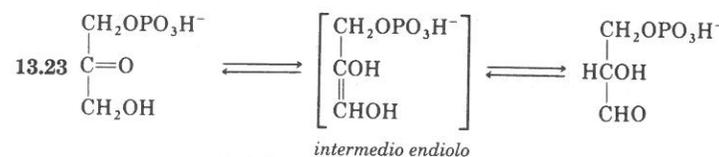
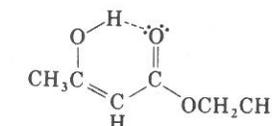




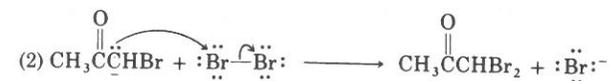
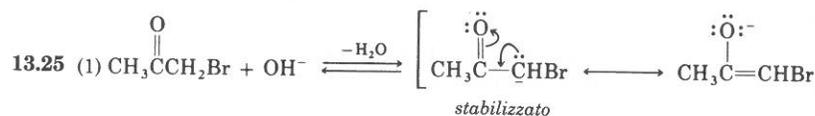
13.17 Ognuno dei tre composti si può ottenere con due sintesi di Wittig diverse.



13.22 Forma enolica dell'acetacetato d'etile:



13.24 La velocità dipende sia dalla concentrazione del chetone, sia da quella di OH⁻. Cinetica di secondo ordine.

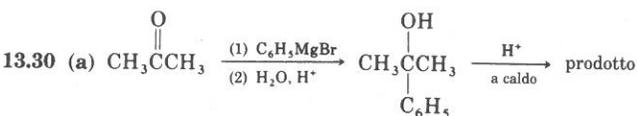
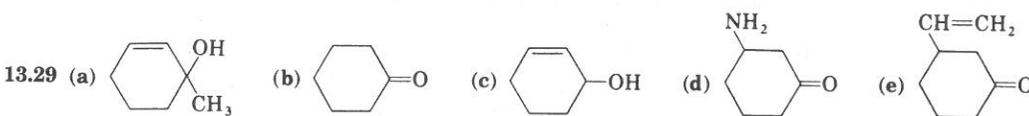
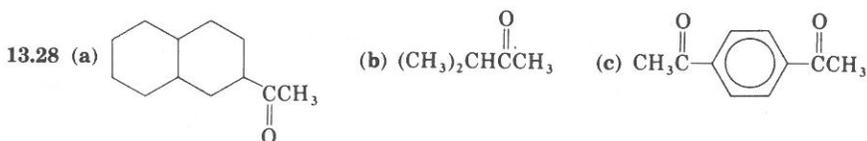


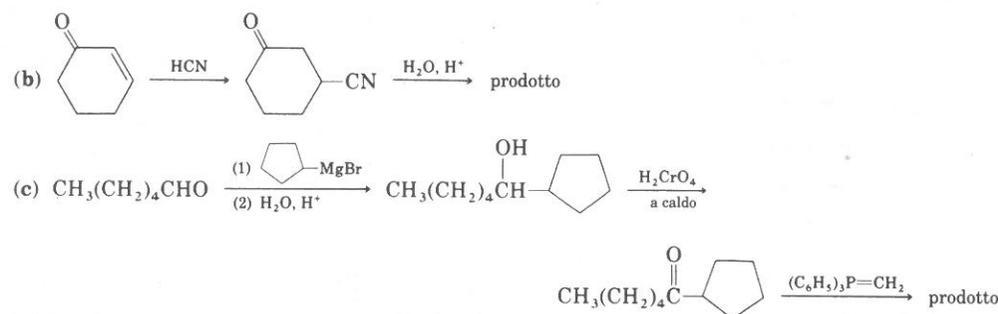
L'anione è stabilizzato dall'attrazione elettronica da parte dell'atomo di bromo elettronegativo.



(b) Le velocità relative sono uguali perché Br₂ e I₂ non sono coinvolti nel passaggio da cui dipende la velocità complessiva della reazione.

13.27 (a), (c)

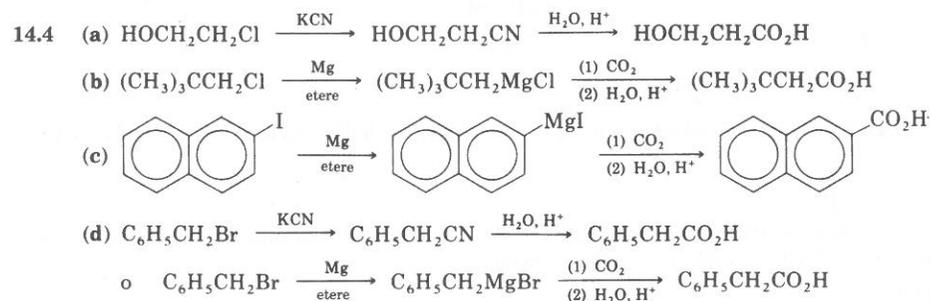
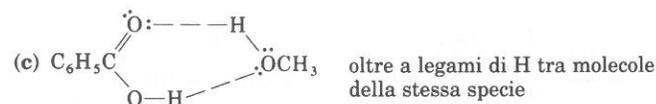
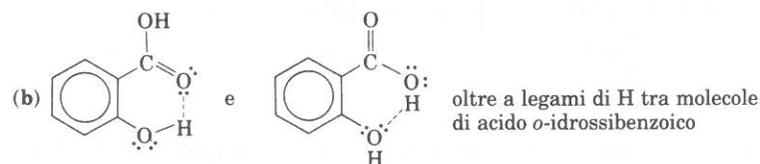
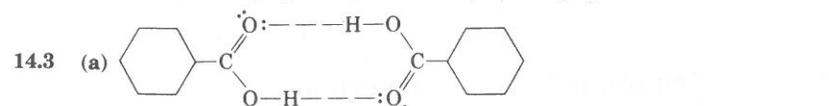




Capitolo 14

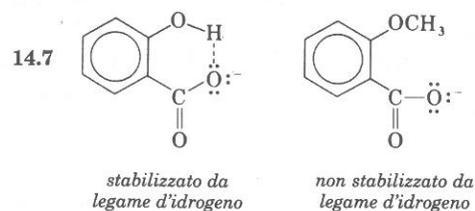
14.1 (a) acido propenoico; (b) acido pentandioico; (c) acido 2-bromopropanoico

14.2 (a) acido α -bromopropionico; (b) acido β -idrossipropionico



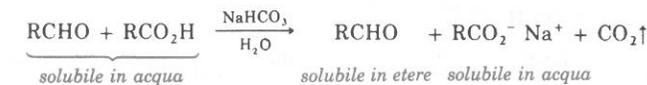
14.5 (a) Acido bromoacetico (Br è più elettrone-attrattore di un fenile);
 (b) Acido dibromoacetico (due Br sono più elettrone-attrattori di uno);
 (c) Acido 2-iodopropanoico (I, in posizione 2 rispetto al carbossile, manifesta un maggiore effetto induttivo).

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



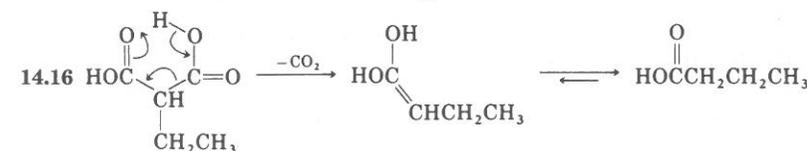
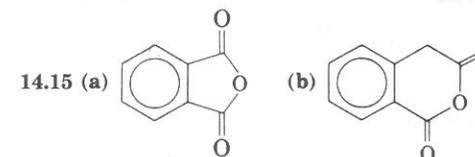
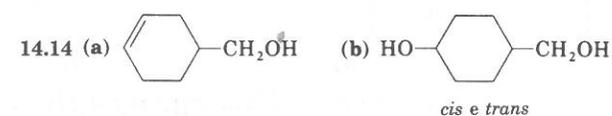
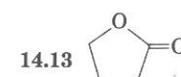
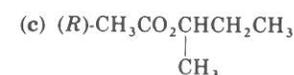
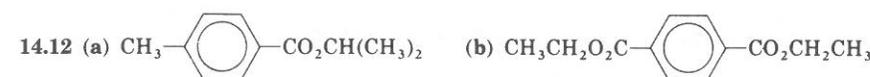
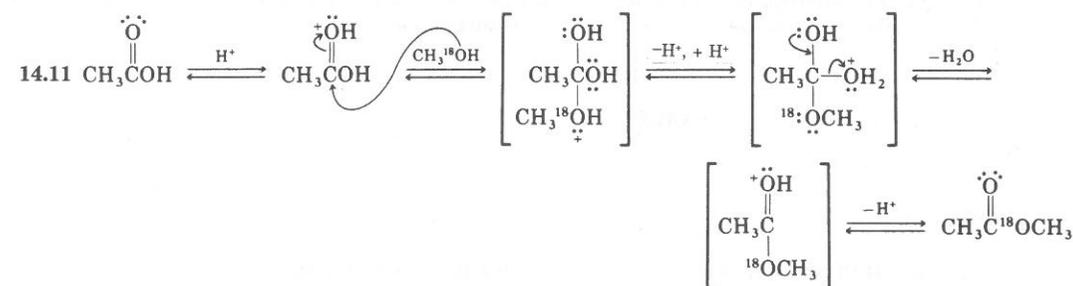
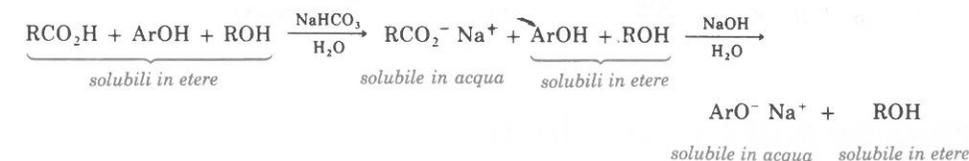
14.8 (d), (c), (a), (b)

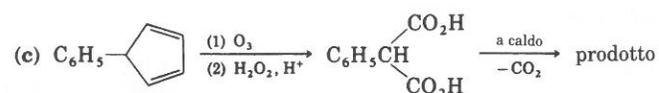
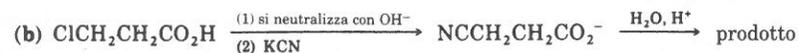
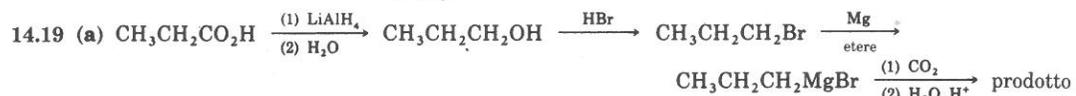
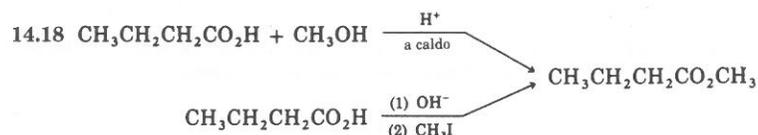
14.9 Si scioglie l'aldeide in etere dietilico; si estrae la soluzione eterea con soluzione acquosa diluita di NaHCO_3 per allontanare l'acido; si evapora l'etere per riottenere l'aldeide.



Le due fasi si separano in un imbuto separatore

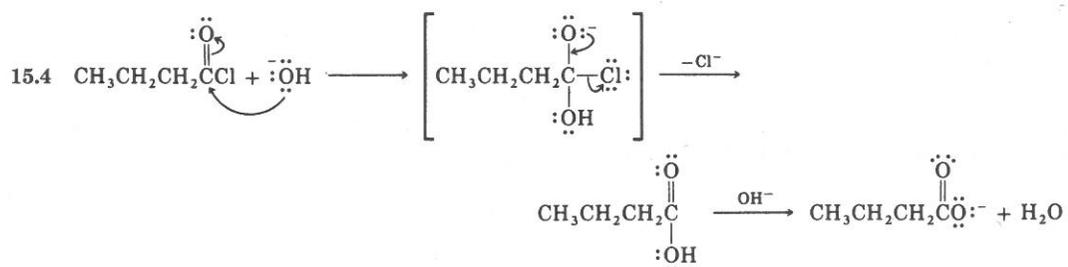
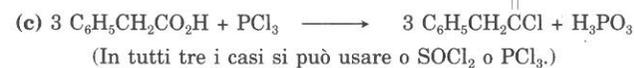
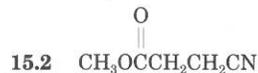
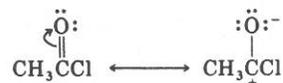
14.10 La soluzione eterea si lava con NaHCO_3 acquoso che estrae l'acido e poi con NaOH acquoso che estrae il naftolo. L'ottanolo resta nell'etere. L'acido e il fenolo si liberano dalle due soluzioni acquose mediante acidificazione.



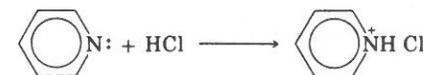
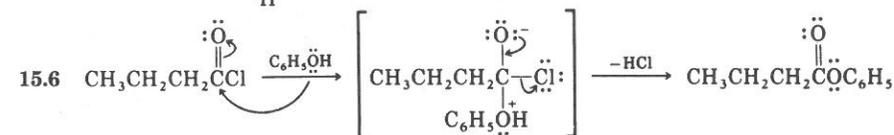
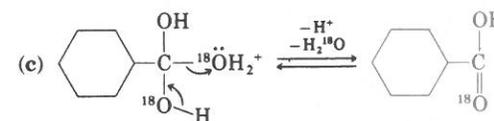
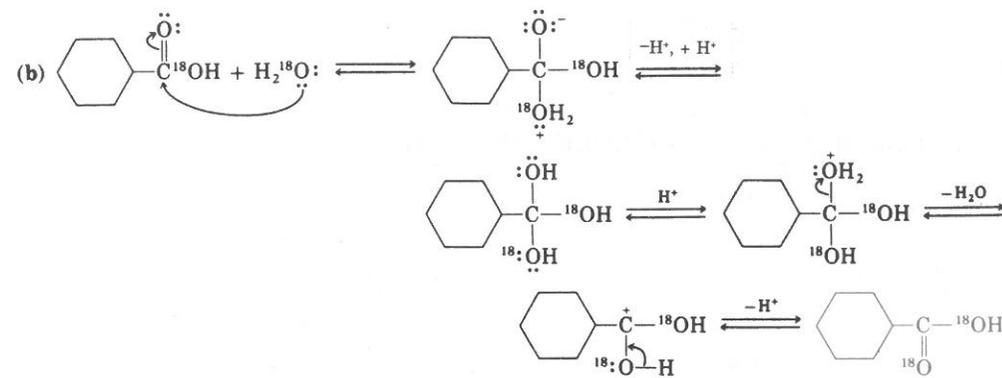
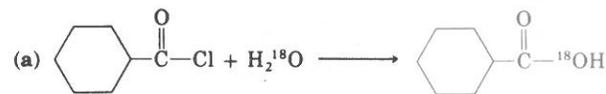


Capitolo 15

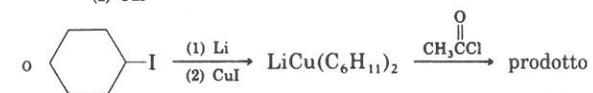
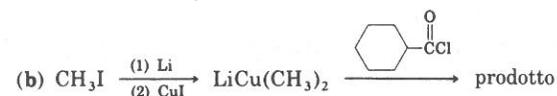
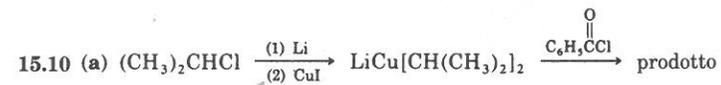
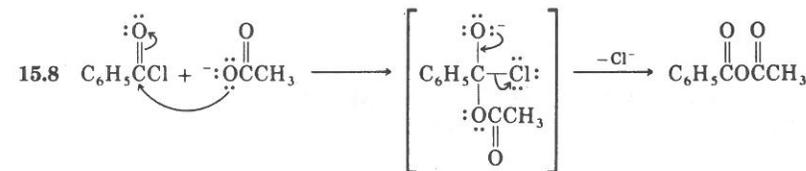
15.1 Sia per stabilizzazione di risonanza, sia per l'effetto induttivo dell'ossigeno più elettronegativo, il carbonio carbonilico è più positivo del carbonio vinilico.



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

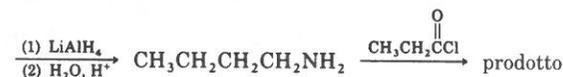
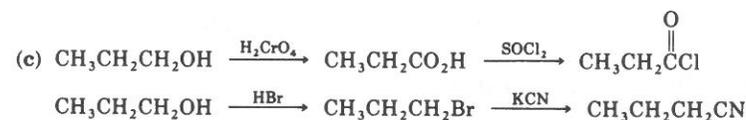
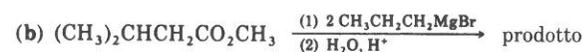
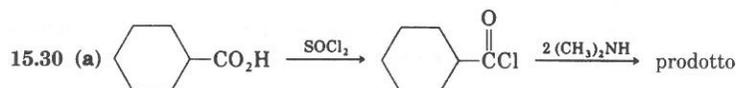
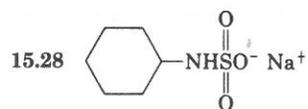
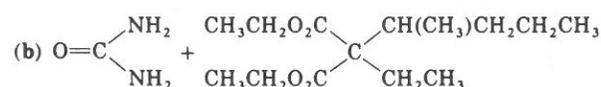
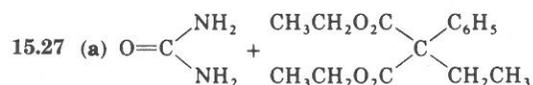
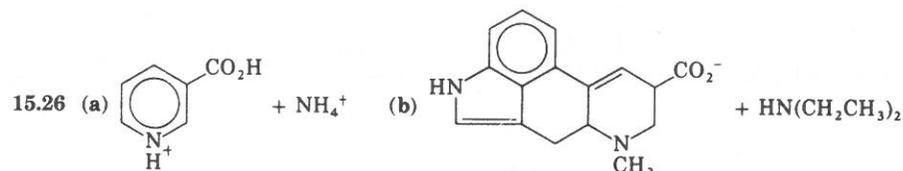


15.7 $\text{CH}_3\text{CO}_2^- \text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{NH}_2$ inalterata



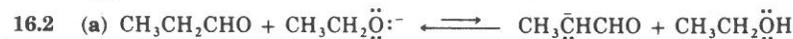
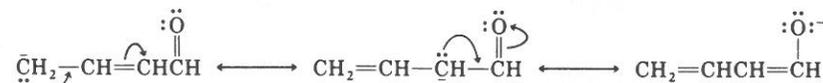
15.11 (a) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHBrCO}_2\text{H}$ (b) $\text{ClCH}_2\text{CHClCO}_2\text{H}$

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

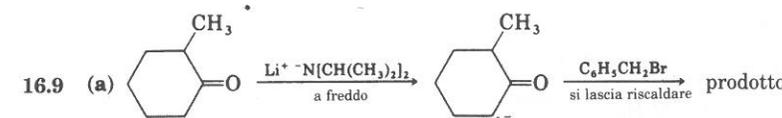
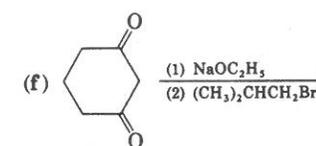
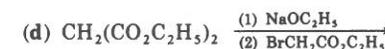
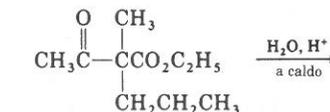
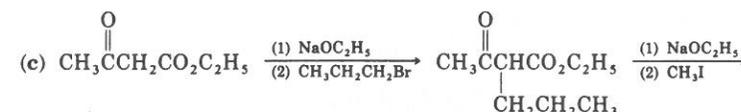
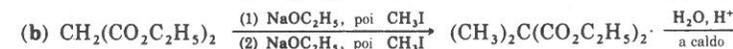
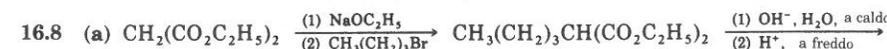
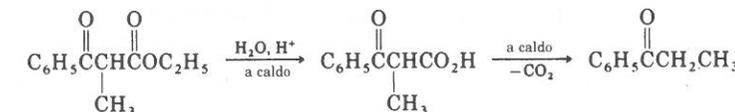
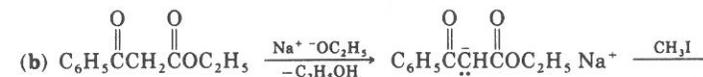
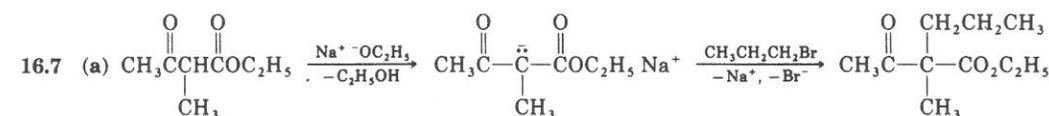
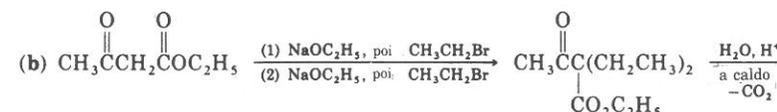
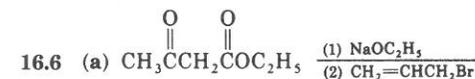
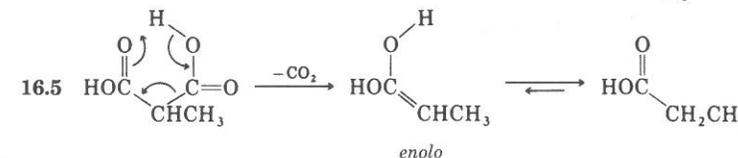
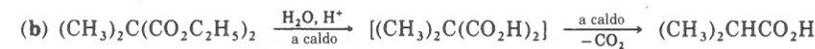
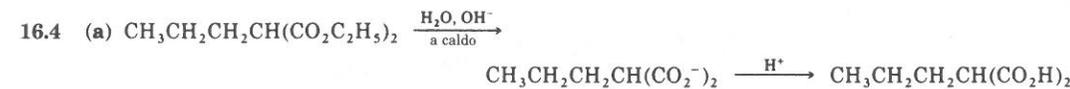
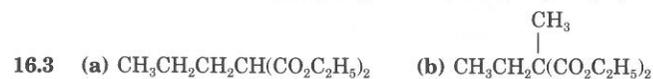
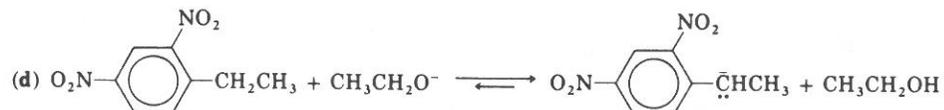


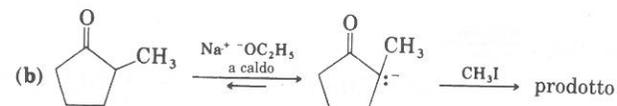
Capitolo 16

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



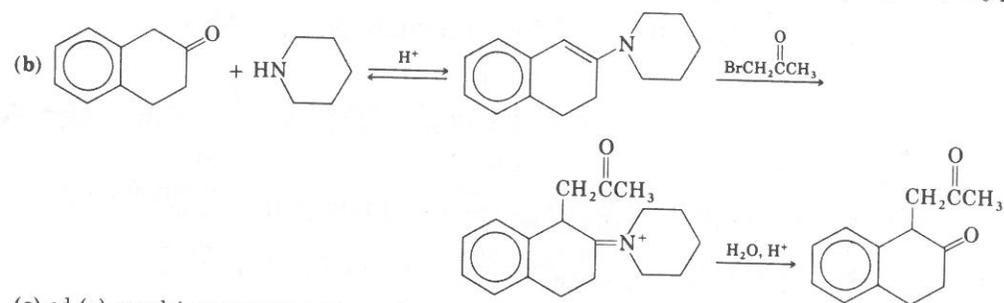
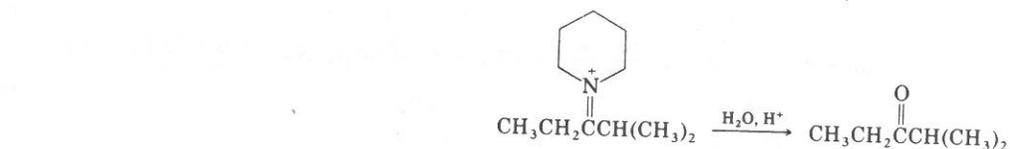
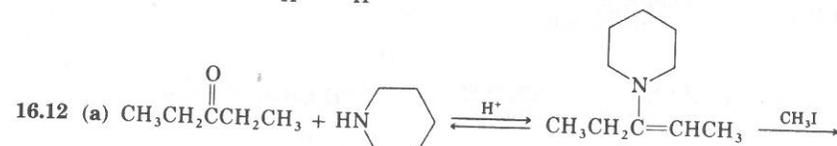
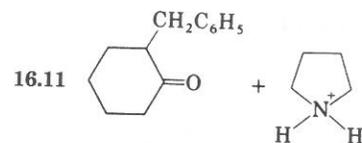
(c) nessuna reazione



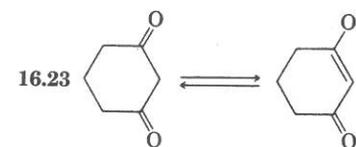
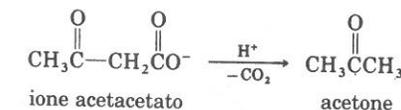
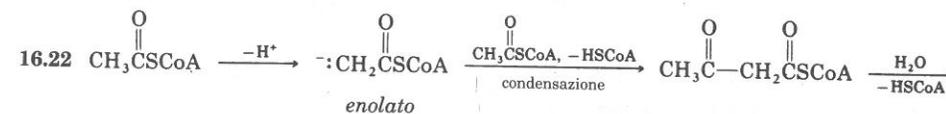
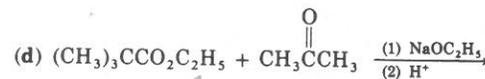
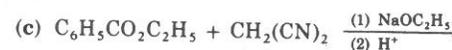
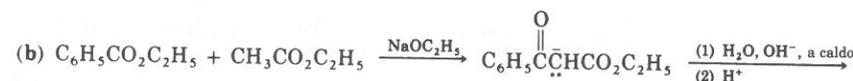
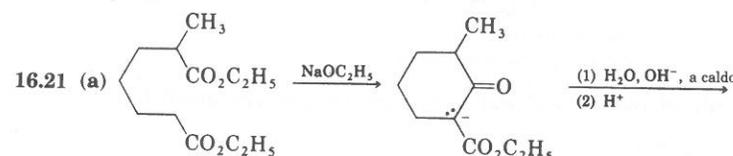
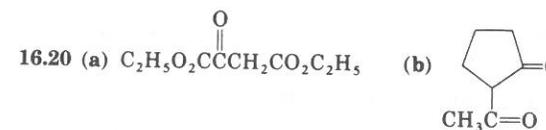
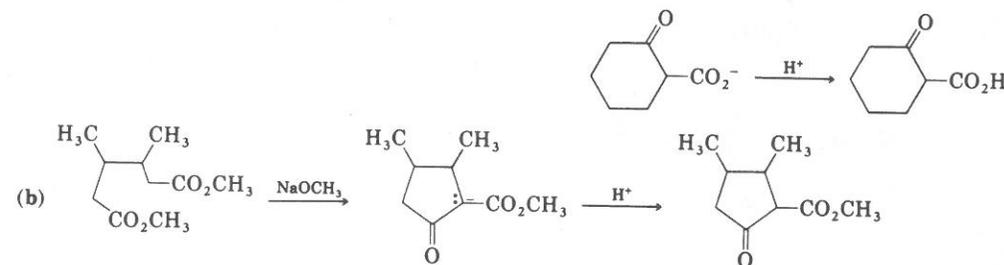
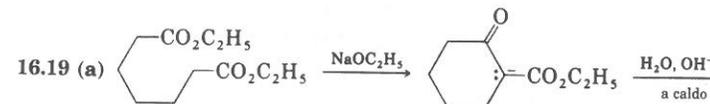
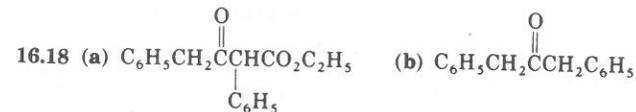
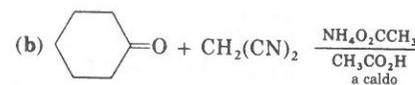
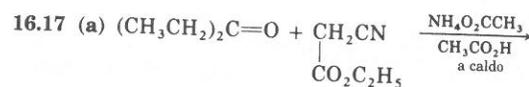
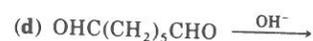
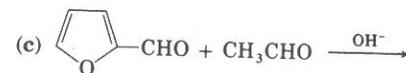
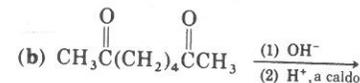
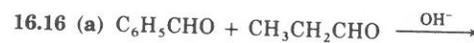
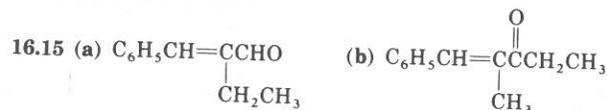
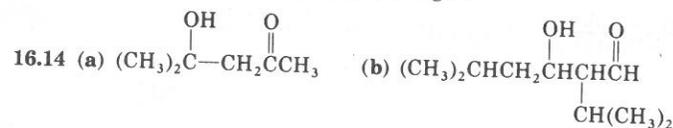


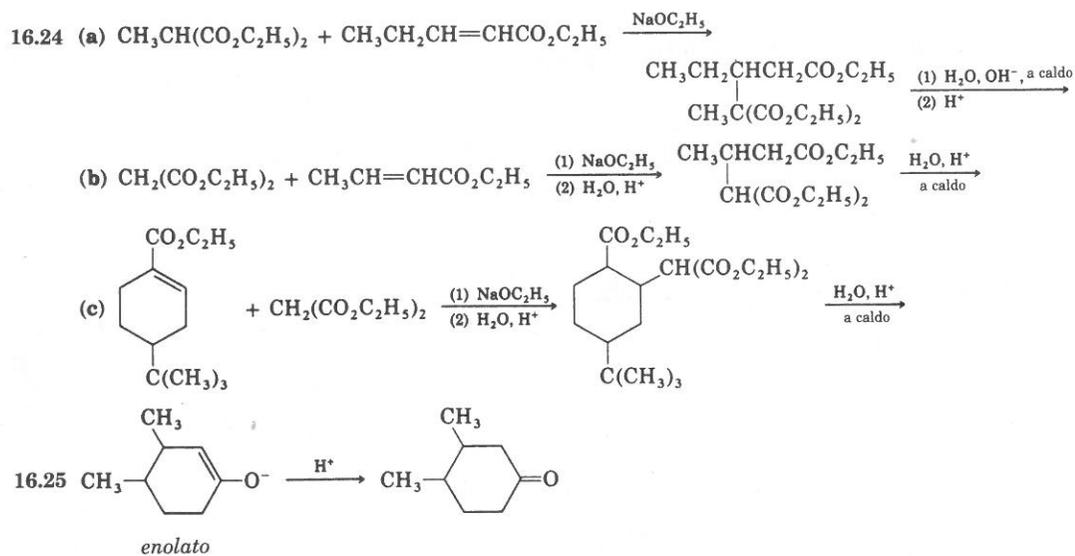
(a) è sotto controllo cinetico; (b) è sotto controllo termodinamico.

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

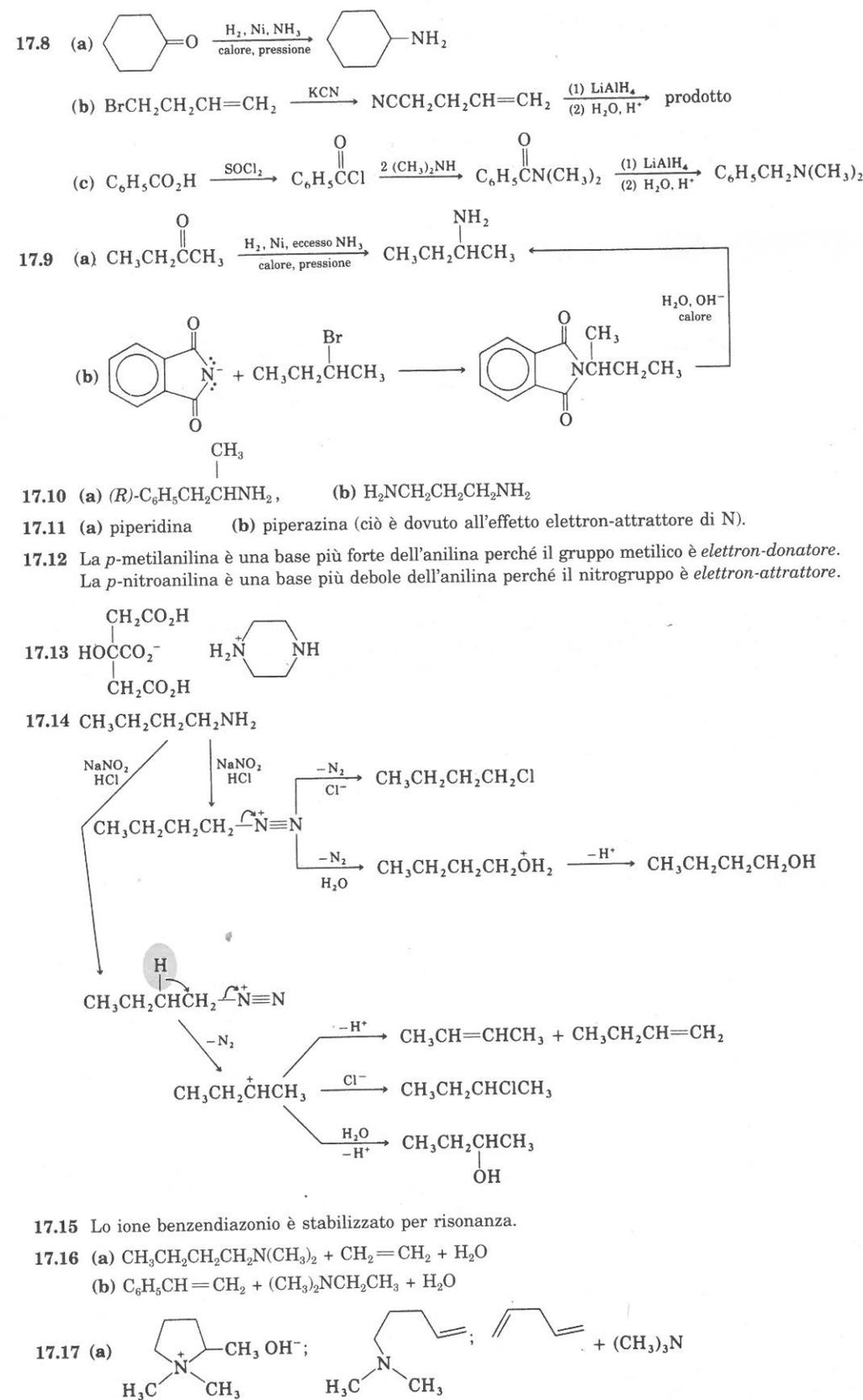
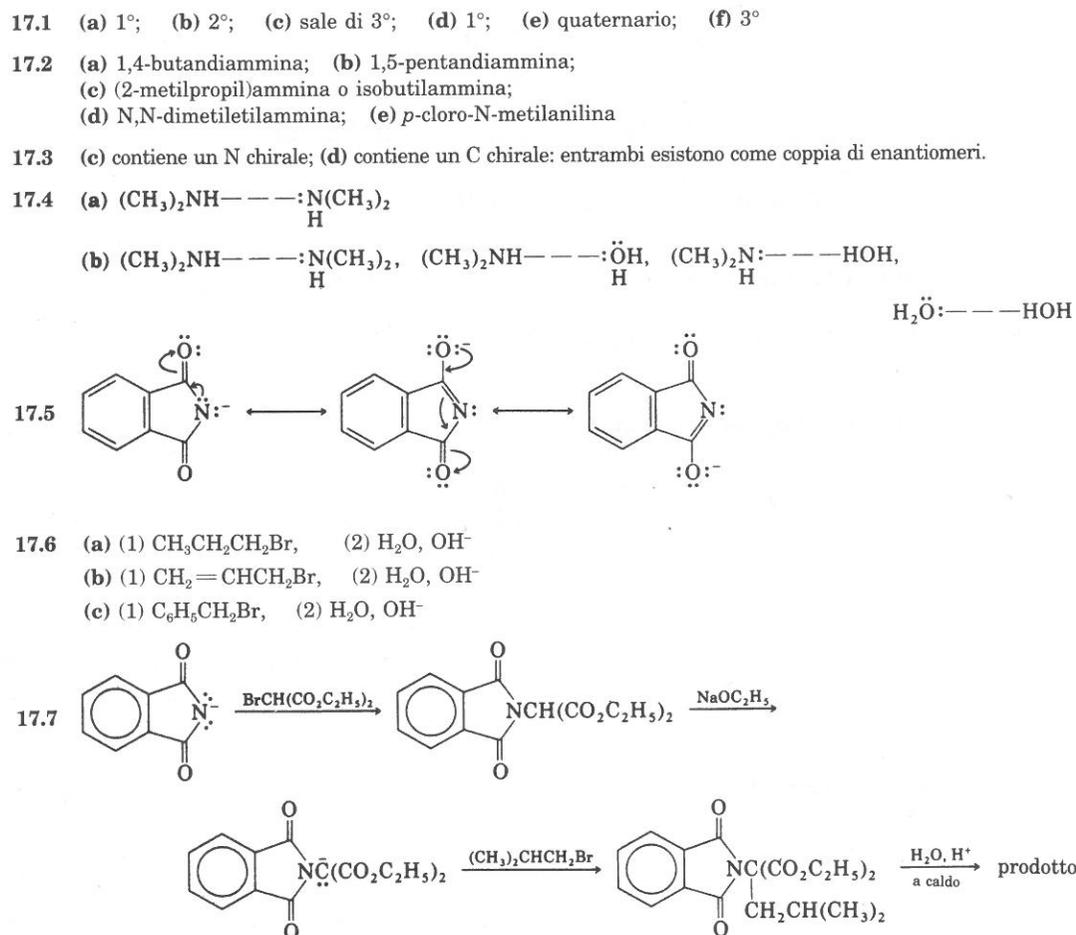


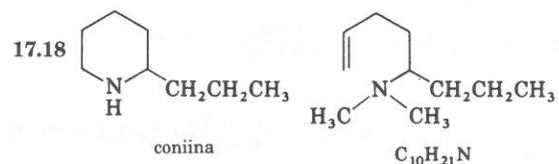
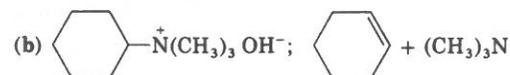
16.13 (c) ed (e), perché contengono α-idrogeni



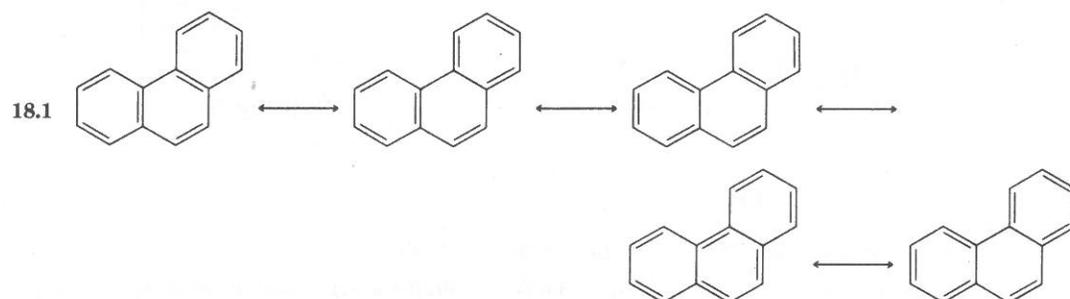


Capitolo 17



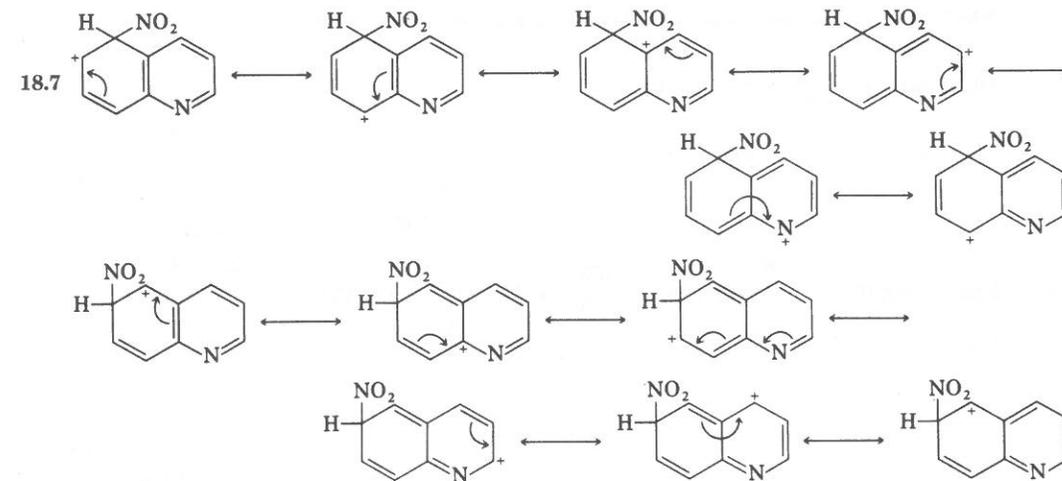
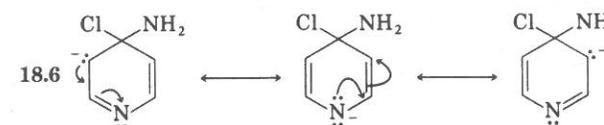
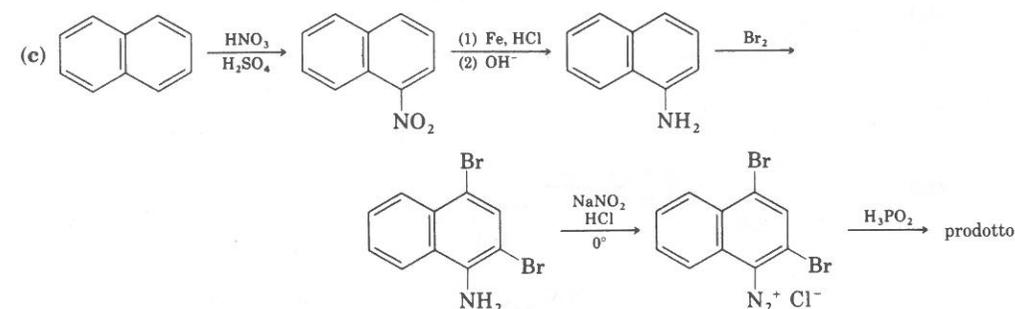
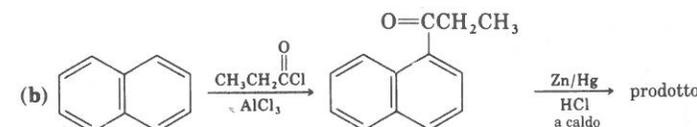
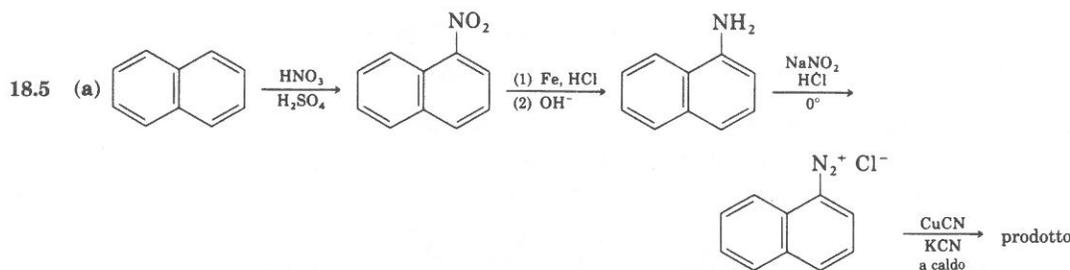
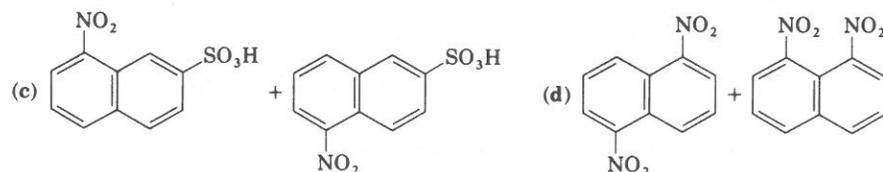
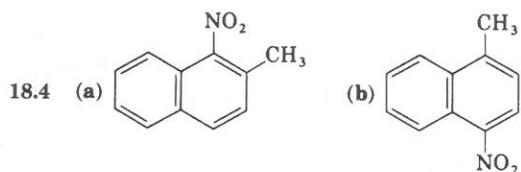
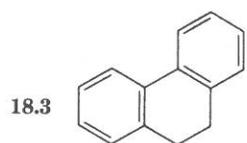


▼ Capitolo 18

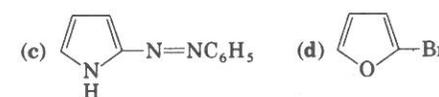
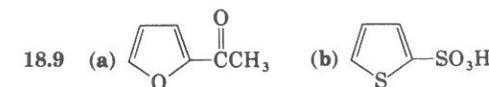
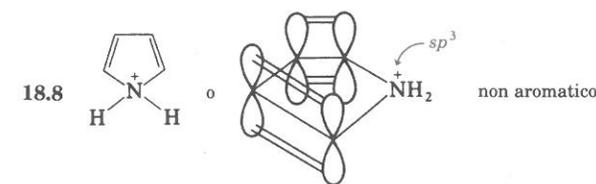


Delle cinque strutture di risonanza, quattro presentano un doppio legame C9-C10 e due anelli benzenoidi.

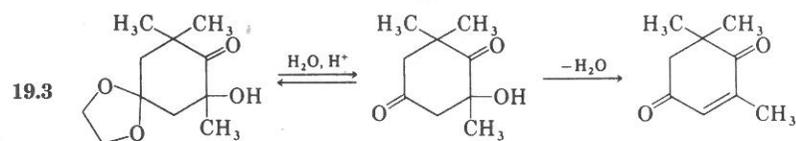
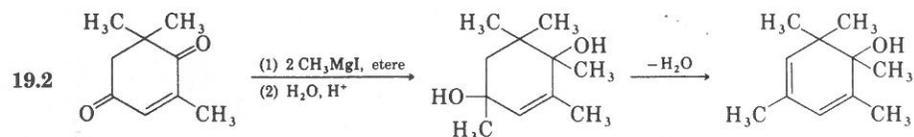
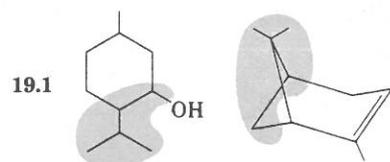
18.2 Il nitrogruppo sottrae densità elettronica per effetto induttivo. L'agente ossidante attacca l'anello non sostituito, meno positivo. Concludiamo che la prima reazione coinvolge un iniziale attacco elettrofilo. Il gruppo amminico cede elettroni per risonanza, e l'anello in cui esso è presente viene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



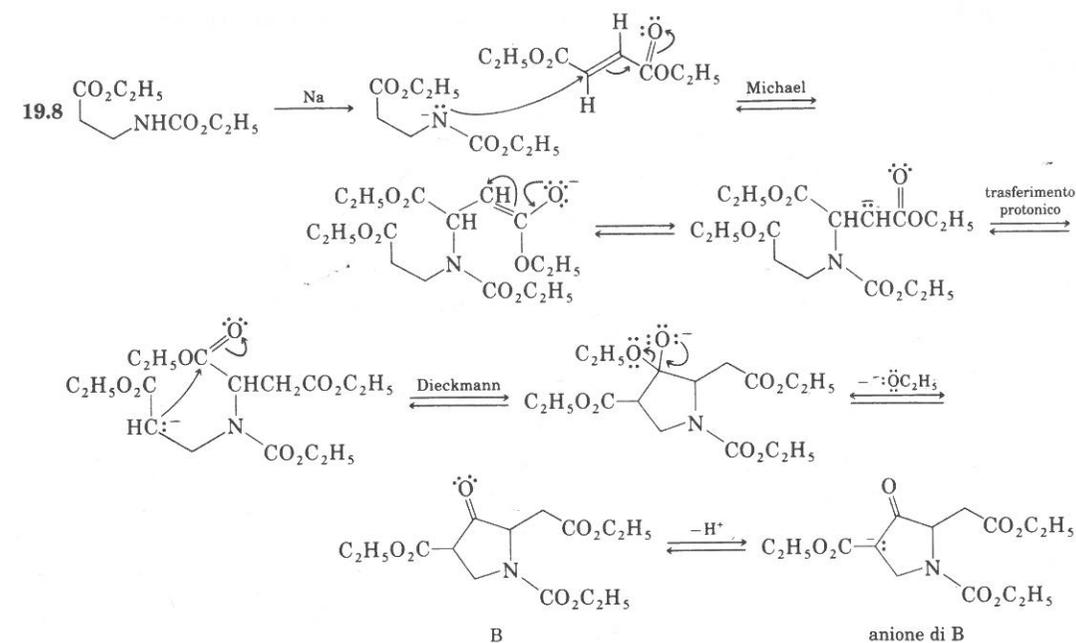
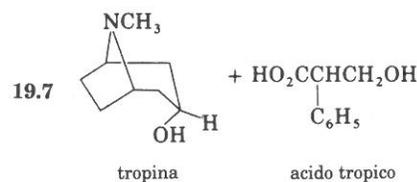
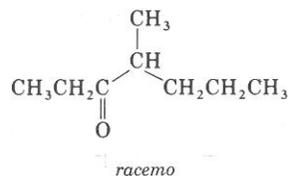
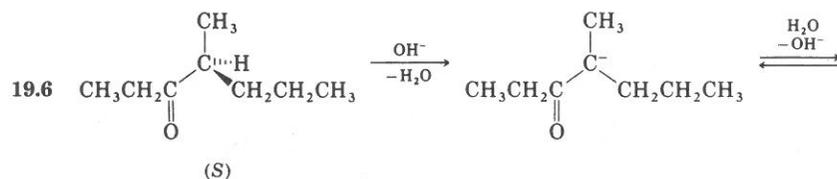
▼ Capitolo 19



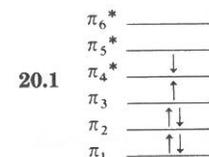
19.4 In soluzione acida si possono avere disidratazione e trasposizioni.

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

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



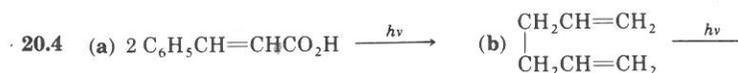
▼ Capitolo 20



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

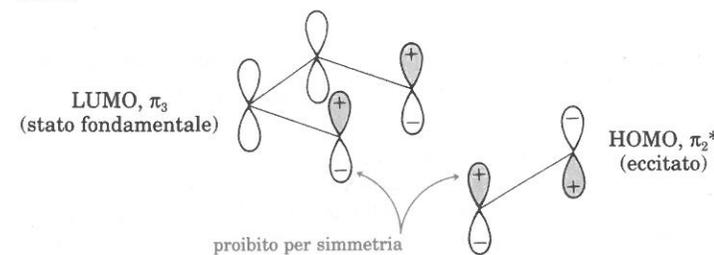


20.3 [6 + 4]

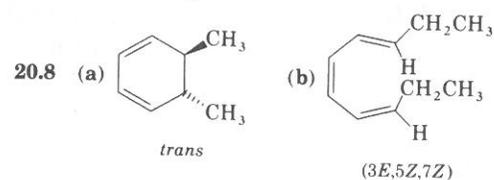
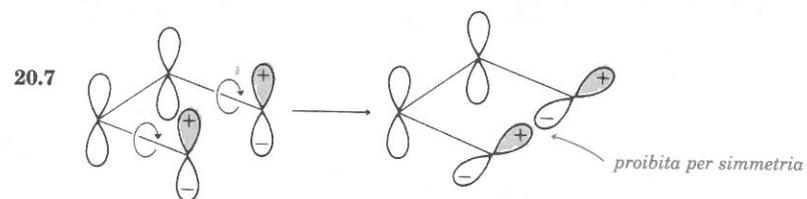
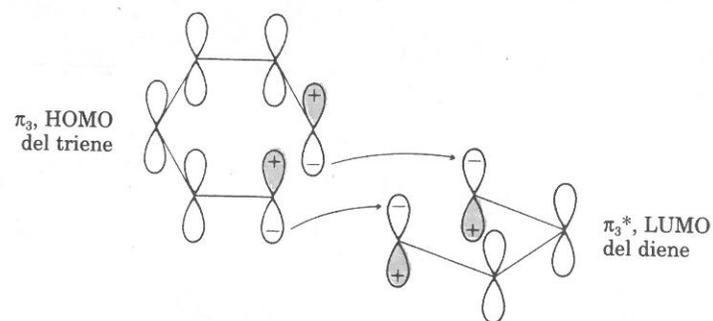


Per (a), si può usare acido cinammico (3-fenilpropenoico) *cis* o *trans*; è probabile che si ottengano anche isomeri e stereoisomeri del prodotto principale indicato.

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



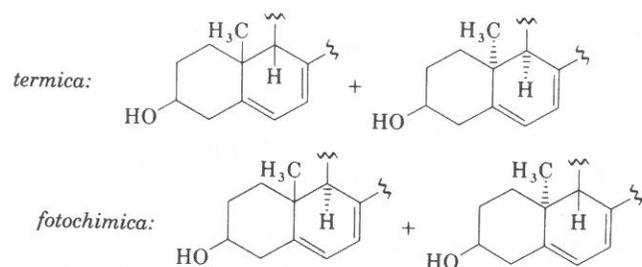
20.6 Una cicloadizione [6 + 4] è indotta dal calore perché è permessa per simmetria.



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 π ($4n + 2$). 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 π ($24 = 4n$, non $4n + 2$). Di conseguenza, non tutti gli elettroni π 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.

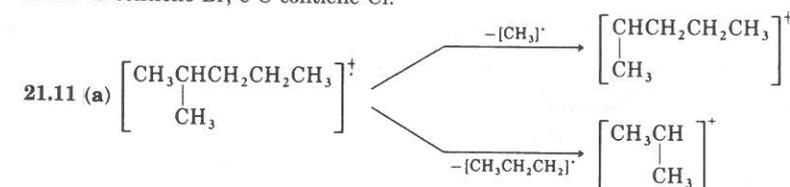
21.6 (a) $[CH_4]^+$, radicale ione; (b) $[CH_3]^+$, catione;
(c) $[CH_2CH_2]^+$, radicale ione; (d) $[CH_2CH_2]^+$, catione

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

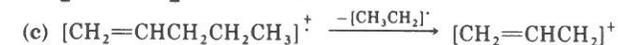
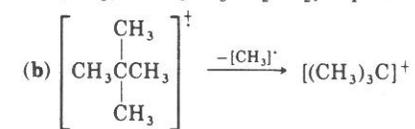
21.8 (a) 16; (b) 43; (c) 32; (d) 18

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



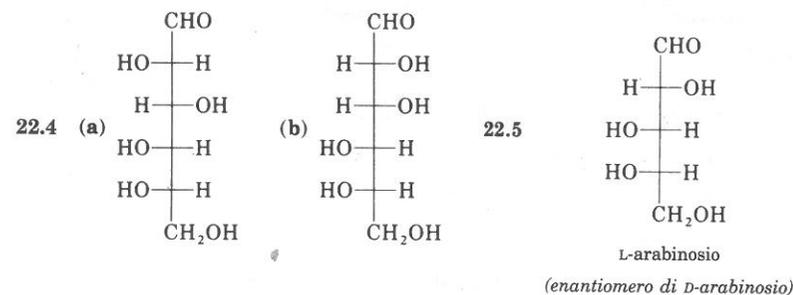
21.12 $CH_3OCH_2CH_2CH_3$ 21.13 (a) 58; (b) 44; (c) 60; (d) 88 e 102

Capitolo 22

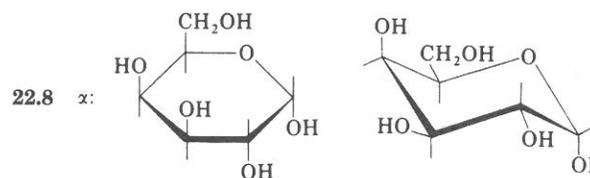
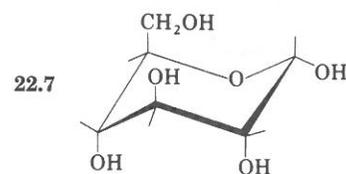
22.1 (a) aldotetroso; (b) chetopentoso o pentuloso; (c) aldoso.

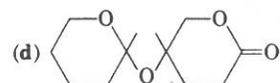
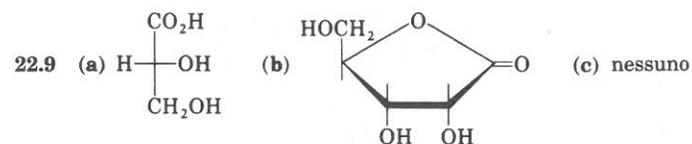
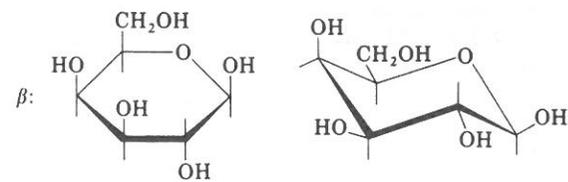
22.2 (a) (R) e D; (b) (S) e L; (c) (3S,4R) e D

22.3 acidi tartarici L-(+)- e meso

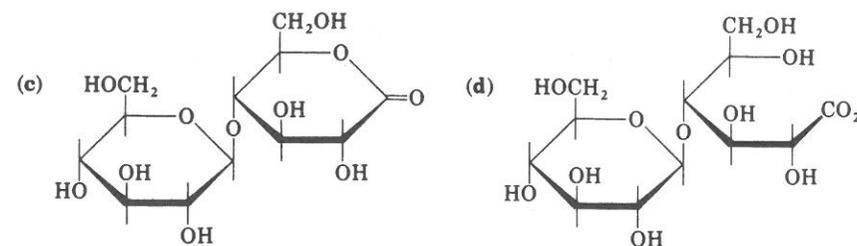
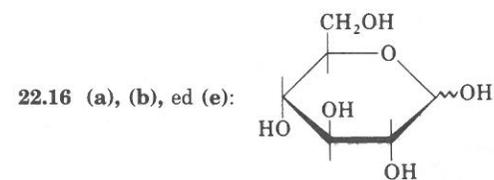
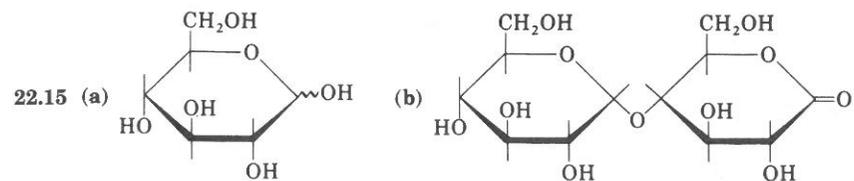
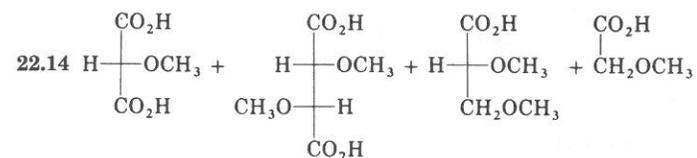
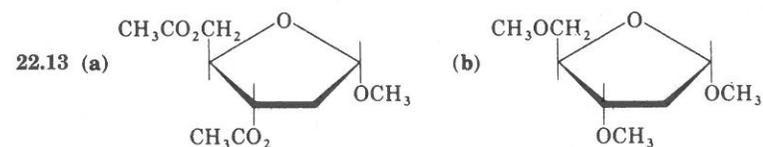
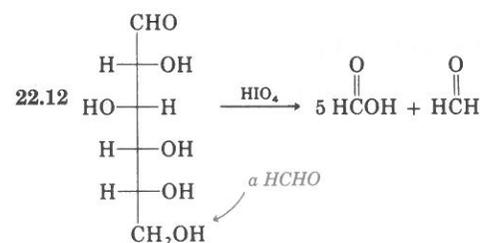
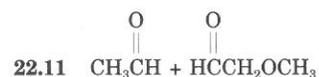


22.6 L-idosio

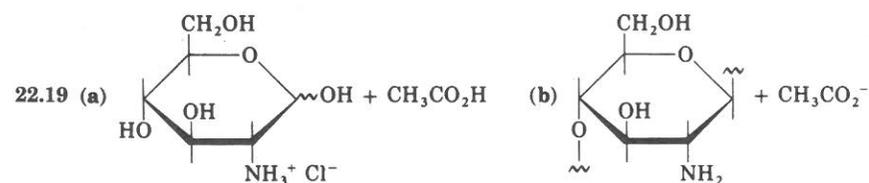
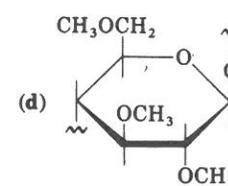
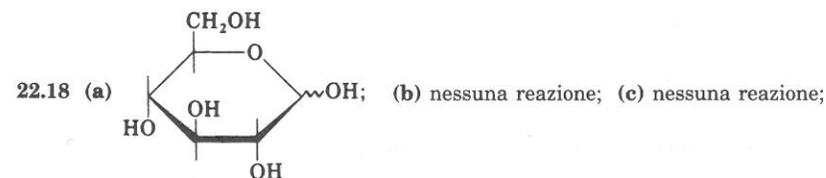




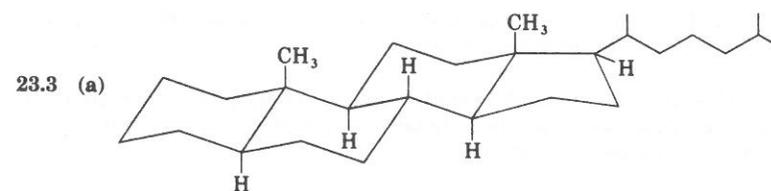
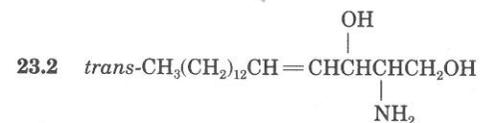
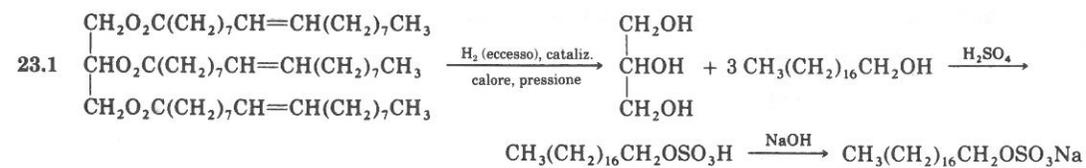
22.10 allosio e galattosio



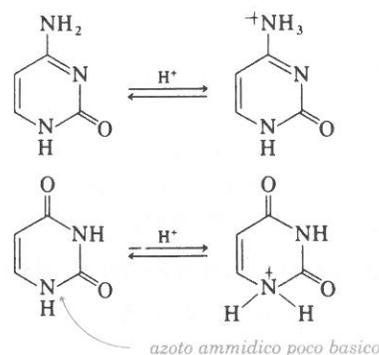
22.17 Il β -cellobiosio è più stabile perché ogni sostituente di ciascun anello è equatoriale.



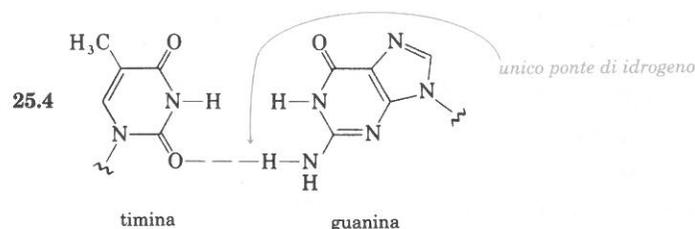
Capitolo 23



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



azoto ammidico poco basico



Indice analitico alfabetico

A

- a* (vedi Sostituenti assiali)
 α-Allichetoni, 704
 α-Benzilchetoni, 704
 α-Bromopropanaldeide, 532
 α-Elica, nelle proteine, 984-985
 α-Irone, 112
 α-Metil chetoni, 702-704
 α-Naftilammina, 743
 ossidazione, 778
 α-Terpeneolo, 167, 826
 α-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
 α-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-Pentane-
 dione)
 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.)
 α-alogenati, 643-644
 alchilbenzoici, acidità, 606
 alchini come acidi, 393, 602
 alcoli come acidi, 315, 604-605, 608
 aldarici, 908, 916-920
 aldonic, 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 β-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
- spettri
 - 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-metilammino) 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
- β -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, α -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-carbossiglutammino (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
- linolenico, 939
- 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
- piroglutammino, 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. Solfo-nazione*)
 - 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 α , β -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 bisolfittico, 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
 - spettri
 - ^{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 dialogeno-alcani, 416-419
 - in dioli, 429-431, 435
 - in epossidi, 307, 429, 431
 - in eteri, 412
 - in metilchetoni, 431-432
 - da alcheni, 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 ammoniaca, 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
 - α 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
 α - β -insature, 570-573, 708-709, 719
 acidità degli α -idrogeni, 563-564, 706
 addotto bisolfatico, 547
 auto-ossidazione, 243
 β -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
 - ammoniaca, 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 (α)
 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
Alogenuri
 (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
 - α -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 ammoniaca, 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
- NH₃ 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_N1, 185-195, 211-214
- S_N2, 177-184, 198, 211-214, 216-217
- secondari, 173
- reazioni
 - competitive, 211-212
 - di eliminazione, 200, 202, 401
 - velocità di reazioni
 - S_N1, 190
 - S_N2, 183-184
- solvolisi, 185
- spettri
 - infrarossi, 331
 - rmn, 344-345, 352, 358
- terziari (v. anche A. alchilici), 173
- assenza di reazioni S_N2, 183-184
- reazioni
 - di eliminazione, 175, 200-202, 211-212, 217, 401
 - S_N1, 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_N1, 190
- momento polare, 171
- proprietà fisiche, 172
- reazioni S_N2, 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 ftalimidi, 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'addizione 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
 - sp², 56, 392
 - sp³, 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
- Arlil
 - 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 cicloptadienile, 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-Chetoesteri (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
- α -idrogeni, 563-564, 690-691, 693, 696-697
- alogenuri
- allilici e benzilici, 198
- arilici, 512-514, 786-789
- RX (*v. anche* S_N1 , S_N2 , 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* Ammididi), 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
- rnm, 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
- π , 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
- rnm, 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*]acefenantrilene, 800
Bergstrom, S., 945
Beta (β)

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
Boroidruo (*v. Sodio boroidruo*)
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_N1 , 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
 γ -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 $LiAlH_4$, 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_N1 , 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 rnm, 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 ammididi, 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
Catone, 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
Celibiosio, 923
Cellule eucariote, 1020
Cellulosa, 892-893, 926-927
cellobiosio da cellulosa, 923
Cembrene A, 456
Centimetri reciproci, (cm⁻¹), 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
 α -alogenazione, 567-569

acidità di α -idrogeni, 563-564, 690-692
 addotto bisolfidico, 547
 arilici, 483, 532, 640-641
 β -ammino, 573
 β -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 β -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
 Cicloesanolo (*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.)
 - α , β -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
 - α -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.)
 - α , β -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
 - α -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
 β -chetoacidi, 614, 697
 β -diacidi, 614, 693-696
 chetoacidi, 714
 Decatetraene, ciclizzazione, 841
 Decomposizione termica, 241-242
 Deidrogenazione, 992-993
 ΔH , 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
 solfene, 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
 DMF, 213
 DMSO, 213, 316
 DNA, 1001
 basi, 1004-1005
 batterico, 1021

conformeri, 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

ϵ , 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
 π
 - 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 π , 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 π , 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
 - ¹³C 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
 Ftalimmide (*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 raffinio, 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 configurazione, 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
 α -D, 902-903
anomeri, 901-902
 β -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 raffinio, 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

ΔH , 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_N2, 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 dietilene, 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
 λ_{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
 π , 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 (σ), 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
 β -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

Metilamina (*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 (μ m), 325

Micron (μ), 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⁺, 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
 N⁶-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-Nitrosammide, 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⁺), 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⁻, 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
 - sp², 51, 55-58, 63
 - sp³, 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
 sp²
 - azoto, 66
 - carbonio, 51, 55-57
 sp³
 - 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_a , 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
 - cicizzazione, 835-836
 - cicloaddizione, 440, 831-835
 - colorati, 858
 - coniugati, cicizzazione (*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 enammiche, 705
- Pirrolizidina, 821
- Pirrolo, 784, 789, 1040
 - basicità, 790
 - legame, 790-791
 - momento polare, 791
 - reazioni
 - di sostituzione, 791-792
 - (tabella), 796
- pK_a , 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
 - cicizzazione, 835-836
 - cicloaddizione, 440, 831-835
 - colorati, 858
 - coniugati, cicizzazione (*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
- Poli-peptidi, 972
- Polipropilene, 250
- Polisaccaridi (*v. anche Amido*, *Celulosa*; 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
 - alilica, 195
 - β , 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
- Prismano, 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 Trasizioni e.*), 59-60
- Propanale (*v. anche Aldeidi*; *Propionaldeide*), 101
- Propano (*v. anche Alcani*), 93
 - alogenazine, 235, 238-239
- Propanoil 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
- Propilen 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 Propanoil 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^a, 3^a, 4^a), 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_N1 , 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
 - Radiale
 - 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
 - alilici, 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
 - Raffinazione, 934
 - Raggio
 - cosmici, 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
 - CO₂, 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
 - Sandmayer, 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 dialogoalcani, 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_N2; 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_N1; R. S_N2; 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_N1, 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_N2, 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 iodoformio, 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

- ¹H-rmn (*v. anche* Spettroscopia di ¹³C rnm)
 - 1,1,2-tricloroetano, 358
 - 1-bromo-2,4,6-trimetilbenzene, 351
 - 1-fenil-2-propanone, 538
 - 2-feniletile 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. ¹³C)
 - 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 δ , 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 (¹³C 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_N1, 186-187
 - S_N2, 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_N1, 188-189
 - S_N2, 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
 ondulo, 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
 γ -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
 Tetraidrofuran (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* Tetraidrofuran), 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
 π , 859-860
 sigma, 857, 859
 Transizioni
 elettroniche e
 - colore, 863-864
 - uv, 325
 - elettroni π , 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 π , 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

- δ -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 π , 830-831
 1,3,5-Tribromobenzene, 510
 1,3-Butadiene
 legami, 70, 829-830
 orbitali π , 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-butano, 275
da 2-butene, 405
2-Cloroetano, 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