

Gianluigi Brogginì Camilla Loro
Giovanni Palmisano

Chimica organica

800 esercizi con soluzione



CHIMICA **ZANICHELLI**

Gianluigi Brogгинi Camilla Loro
Giovanni Palmisano

Chimica organica

800 esercizi con soluzione

Se vuoi accedere alle risorse online riservate

1. Vai su **my.zanichelli.it**
2. Clicca su *Registrati*.
3. Scegli *Studente*.
4. Segui i passaggi richiesti per la registrazione.
5. Riceverai un'email: clicca sul link per completare la registrazione.
6. Cerca il tuo codice di attivazione stampato in verticale sul bollino argentato in questa pagina.
7. Inseriscilo nella tua area personale su **my.zanichelli.it**

Se sei già registrato, per accedere ai contenuti riservati ti serve solo il codice di attivazione.

Diritti riservati

I diritti di pubblicazione, riproduzione, comunicazione, distribuzione, trascrizione, traduzione, noleggio, prestito, esecuzione, elaborazione in qualsiasi forma o opera, di memorizzazione anche digitale e di adattamento totale o parziale su supporti di qualsiasi tipo e con qualsiasi mezzo (comprese le copie digitali e fotostatiche), sono riservati per tutti i paesi. L'acquisto della presente copia dell'opera non implica il trasferimento dei suddetti diritti né li esaurisce.

Fotocopie e permessi di riproduzione

Le fotocopie per uso personale (cioè privato e individuale, con esclusione quindi di strumenti di uso collettivo) possono essere effettuate, nei limiti del 15% di ciascun volume, dietro pagamento alla S.I.A.E. del compenso previsto dall'art. 68, commi 4 e 5, della legge 22 aprile 1941 n. 633.

Tali fotocopie possono essere effettuate negli esercizi commerciali convenzionati S.I.A.E. o con altre modalità indicate da S.I.A.E.

Per le riproduzioni ad uso non personale (ad esempio: professionale, economico, commerciale, strumenti di studio collettivi, come dispense e simili) l'editore potrà concedere a pagamento l'autorizzazione a riprodurre un numero di pagine non superiore al 15% delle pagine del presente volume.

Le richieste vanno inoltrate a:

Centro Licenze e Autorizzazioni per le Riproduzioni Editoriali (CLEARedi),

Corso di Porta Romana 108, 20122 Milano

e-mail: autorizzazioni@clearedi.org e sito web: www.clearedi.org

L'autorizzazione non è concessa per un limitato numero di opere di carattere didattico riprodotte nell'elenco che si trova all'indirizzo

www.zanichelli.it/chi-siamo/fotocopie-e-permessi

L'editore, per quanto di propria spettanza, considera rare le opere fuori del proprio catalogo editoriale. La loro fotocopia per i soli esemplari esistenti nelle biblioteche è consentita, anche oltre il limite del 15%, non essendo concorrenziale all'opera. Non possono considerarsi rare le opere di cui esiste, nel catalogo dell'editore, una successiva edizione, né le opere presenti in cataloghi di altri editori o le opere antologiche. Nei contratti di cessione è esclusa, per biblioteche, istituti di istruzione, musei e archivi, la facoltà di cui all'art. 71-ter legge diritto d'autore. Per permessi di riproduzione, diversi dalle fotocopie, rivolgersi a ufficiocontratti@zanichelli.it

Licenze per riassunto, citazione e riproduzione parziale a uso didattico con mezzi digitali

La citazione, la riproduzione e il riassunto, se fatti con mezzi digitali, sono consentiti (art. 70 bis legge sul diritto d'autore), limitatamente a brani o parti di opera, a) esclusivamente per finalità illustrative a uso didattico, nei limiti di quanto giustificato dallo scopo non commerciale perseguito. (La finalità illustrativa si consegue con esempi, chiarimenti, commenti, spiegazioni, domande, nel corso di una lezione); b) sotto la responsabilità di un istituto di istruzione, nei suoi locali o in altro luogo o in un ambiente elettronico sicuro, accessibili solo al personale docente di tale istituto e agli alunni o studenti iscritti al corso di studi in cui le parti di opere sono utilizzate;

c) a condizione che, per i materiali educativi, non siano disponibili sul mercato licenze volontarie che autorizzano tali usi. Zanichelli offre al mercato due tipi di licenze di durata limitata all'anno accademico in cui le licenze sono concesse:

A) licenze gratuite per la riproduzione, citazione o riassunto di una parte di opera non superiore al 5%. Non è consentito superare tale limite del 5% attraverso una pluralità di licenze gratuite,

B) licenze a pagamento per la riproduzione, citazione, riassunto parziale ma superiore al 5% e comunque inferiore al 40% dell'opera. Per usufruire di tali licenze occorre seguire le istruzioni su www.zanichelli.it/licenzeeducative

L'autorizzazione è strettamente riservata all'istituto educativo licenziatario e non è trasferibile in alcun modo e a qualsiasi titolo.

Garanzie relative alle risorse digitali

Le risorse digitali di questo volume sono riservate a chi acquista un volume nuovo: vedi anche al sito www.zanichelli.it/contatti/acquisti-e-recesso le voci

Informazioni generali su risorse collegate a libri cartacei e Risorse digitali e libri non nuovi.

Zanichelli garantisce direttamente all'acquirente la piena funzionalità di tali risorse. In caso di malfunzionamento rivolgersi a assistenza@zanichelli.it

La garanzia di aggiornamento è limitata alla correzione degli errori e all'eliminazione di malfunzionamenti presenti al momento della creazione dell'opera.

Zanichelli garantisce inoltre che le risorse digitali di questo volume sotto il suo controllo saranno accessibili, a partire dall'acquisto, per tutta la durata della normale utilizzazione didattica dell'opera. Passato questo periodo, alcune o tutte le risorse potrebbero non essere più accessibili o disponibili: per maggiori informazioni, leggi my.zanichelli.it/fuoricatalogo

Soluzioni degli esercizi e altri svolgimenti di compiti assegnati

Le soluzioni degli esercizi, compresi i passaggi che portano ai risultati e gli altri svolgimenti di compiti assegnati, sono tutelate dalla legge sul diritto d'autore in quanto elaborazioni di esercizi a loro volta considerati opere creative tutelate, e pertanto non possono essere diffuse, comunicate a terzi e/o utilizzate economicamente, se non a fini esclusivi di attività didattica.

Diritto di TDM

L'estrazione di dati da questa opera o da parti di essa e le attività connesse non sono consentite, salvi i casi di utilizzazioni libere ammessi dalla legge.

L'editore può concedere una licenza. La richiesta va indirizzata a tdm@zanichelli.it

Realizzazione editoriale: Compomat, Configni

Copertina:

– *Progetto grafico:* Falcinelli & Co., Roma

– *Immagine di copertina:* © Cebas/Istockphoto

Prima edizione: luglio 2022

Ristampa: **prima tiratura**

5 4 3 2 1 2022 2023 2024 2025 2026

Realizzare un libro è un'operazione complessa, che richiede numerosi controlli: sul testo, sulle immagini e sulle relazioni che si stabiliscono tra essi. L'esperienza suggerisce che è praticamente impossibile pubblicare un libro privo di errori.

Saremo quindi grati ai lettori che vorranno segnalarceli.

Per segnalazioni o suggerimenti relativi a questo libro scrivere al seguente indirizzo:

Zanichelli editore S.p.A. - Via Innerio 34 - 40126 Bologna - fax 051293322

e-mail: linea_universitaria@zanichelli.it

sito web: www.zanichelli.it

Prima di effettuare una segnalazione è possibile verificare se questa sia già stata inviata in precedenza, identificando il libro interessato all'interno del nostro catalogo online per l'Università. Per comunicazioni di tipo commerciale: universita@zanichelli.it

Stampa

per conto di Zanichelli editore S.p.A.
Via Innerio 34, 40126 Bologna

Indice generale

	Elenco acronimi	V
1	Sostituzioni nucleofile al carbonio saturo	1
	Esercizi	1
	Soluzioni	6
2	Eliminazioni	15
	Esercizi	15
	Soluzioni	22
3	Addizioni ai legami multipli C-C	33
	Esercizi	33
	Soluzioni	41
4	Addizioni ai legami multipli carbonio-eteroatomo	55
	Esercizi	55
	Soluzioni	64
5	Sostituzioni elettrofiliche aromatiche	80
	Esercizi	80
	Soluzioni	90
6	Sostituzioni nucleofile aromatiche	112
	Esercizi	112
	Soluzioni	116

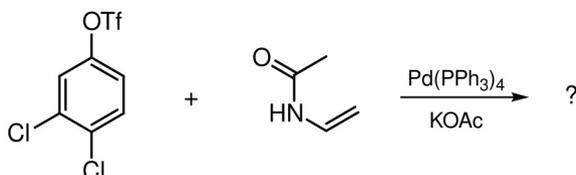
7	Riarrangiamenti	126
	Esercizi	126
	Soluzioni	132
8	Formazione di legami C-C	143
	Esercizi	143
	Soluzioni	149
9	Formazione di doppi e tripli legami C-C	163
	Esercizi	163
	Soluzioni	168
10	Reattività con composti organometallici	179
	Esercizi	179
	Soluzioni	185
11	Reazioni promosse da metalli di transizione	198
	Esercizi	198
	Soluzioni	207
12	Ossidazioni	227
	Esercizi	227
	Soluzioni	235
13	Riduzioni	253
	Esercizi	253
	Soluzioni	260
14	Reazioni radicaliche	276
	Esercizi	276
	Soluzioni	281
15	Esercizi riepilogativi	292
	Esercizi	292
	Soluzioni	318

CAPITOLO
11

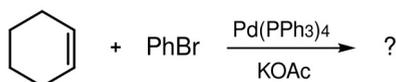
Reazioni promosse da metalli di transizione

ESERCIZI

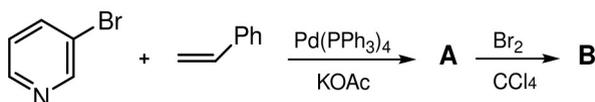
11.1 Scrivere la struttura del prodotto della reazione di Heck e il meccanismo della sua formazione:



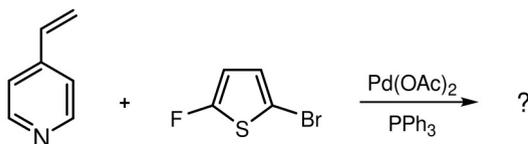
11.2 Scrivere la struttura del prodotto della reazione di Heck e il meccanismo della sua formazione:



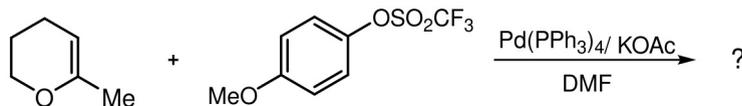
11.3 Scrivere la struttura dei composti A e B indicandone la stereochimica:



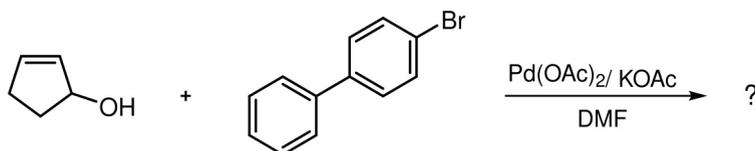
11.4 Scrivere la struttura del prodotto della reazione:



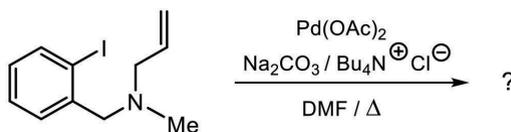
11.5 Scrivere la struttura del prodotto della reazione:



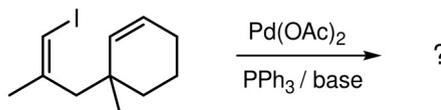
11.6 Scrivere la struttura del prodotto della reazione:



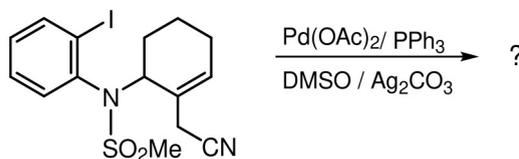
11.7 Scrivere la struttura del prodotto della reazione:



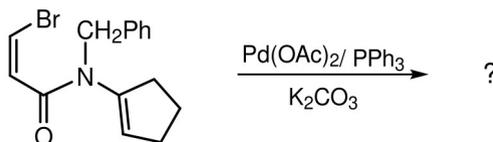
11.8 Scrivere la struttura del prodotto della reazione:



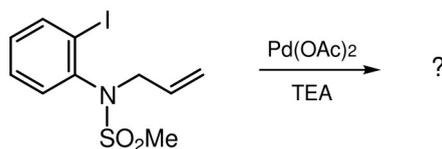
11.9 Scrivere la struttura del prodotto della reazione:



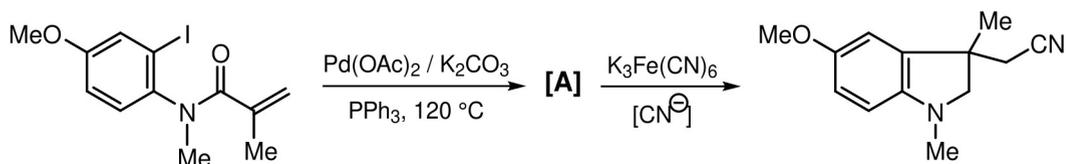
11.10 Scrivere la struttura del prodotto della reazione:



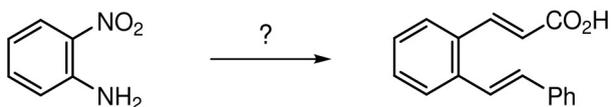
11.11 Scrivere la struttura del prodotto della reazione:



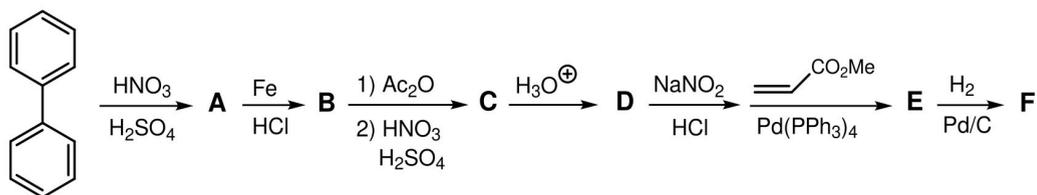
11.12 Indicare l'intermedio A e proporre un meccanismo per la formazione del prodotto finale:



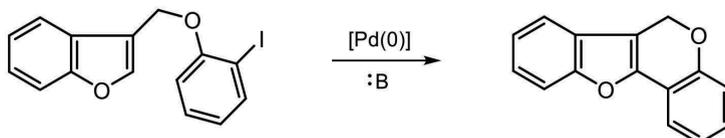
11.13 Scrivere una sequenza di reazioni per la seguente trasformazione:



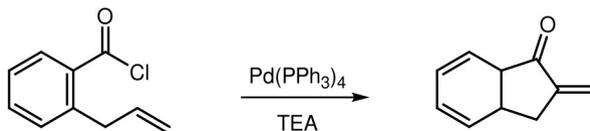
11.14 Scrivere la struttura dei composti A-F sapendo che F ha formula bruta $C_{15}H_{13}NO$:



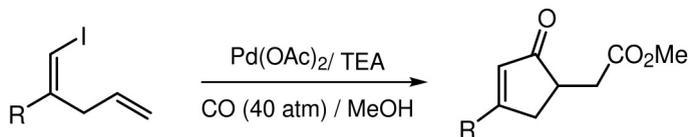
11.15 Proporre un meccanismo per la seguente reazione:



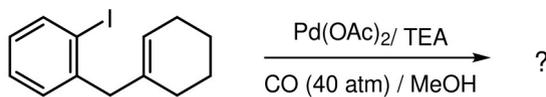
11.16 Proporre un meccanismo per la seguente reazione:



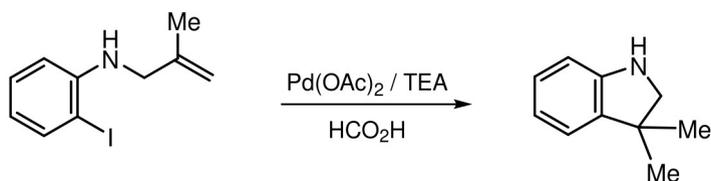
11.17 Proporre un meccanismo per la seguente reazione di Heck carbonilativa:



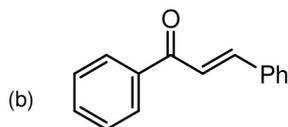
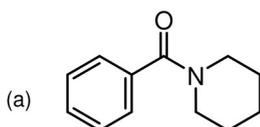
11.18 Indicare il prodotto della seguente reazione di Heck carbonilativa:



11.19 Proporre un meccanismo per la seguente reazione:



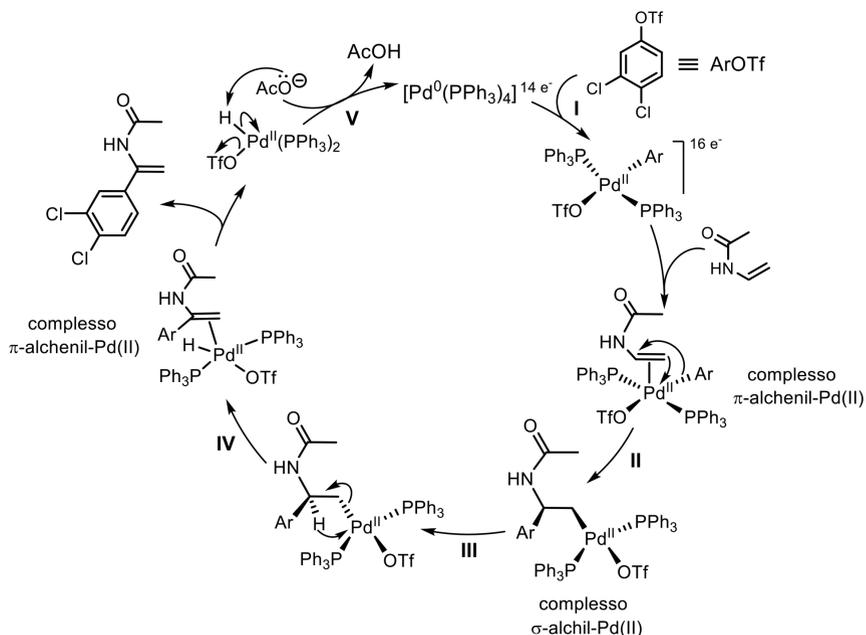
11.20 Sintetizzare i seguenti composti partendo da fenolo utilizzando reazioni catalizzate da $[\text{Pd}(0)]$:



SOLUZIONI

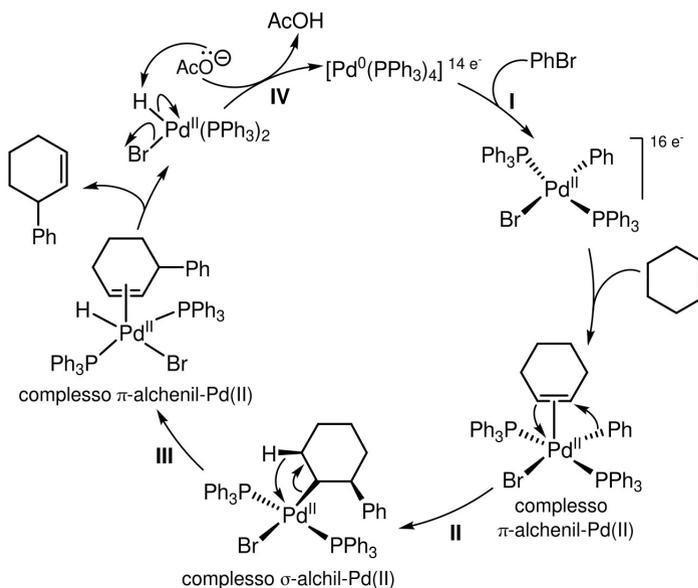
11.1

I: Addizione ossidativa; II: carbopalladazione tramite addizione *sin* (inserzione migratoria);
 III: rotazione intorno al legame C-C; IV: β -eliminazione (eliminazione *sin*); V: eliminazione riduttiva.

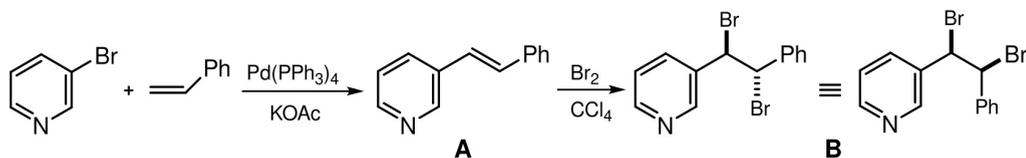


11.2

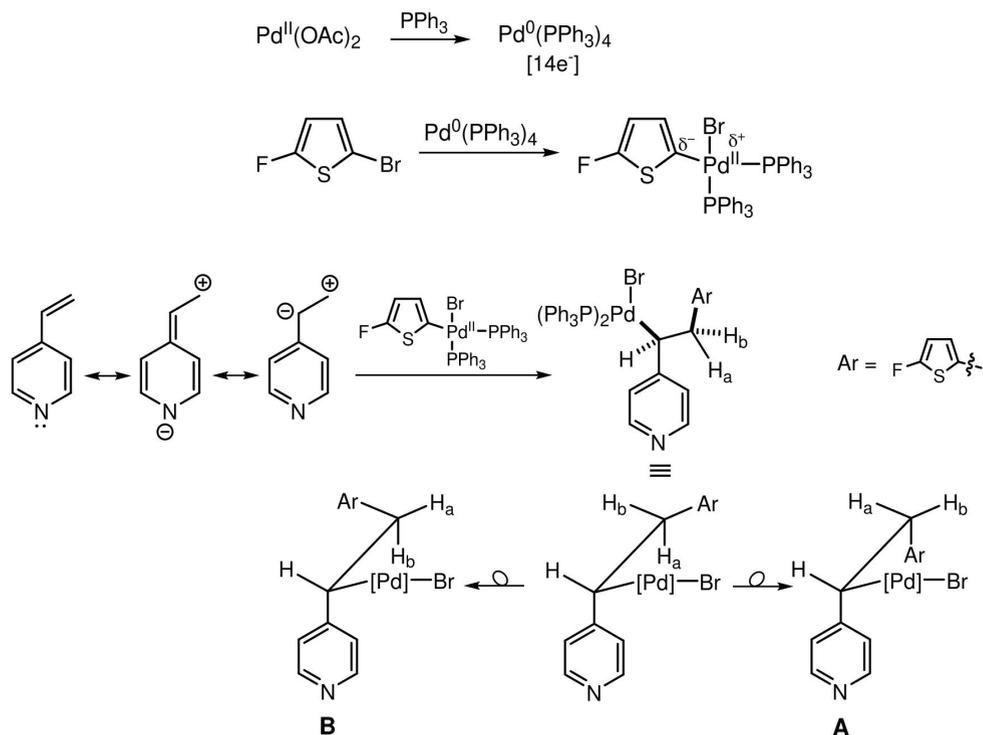
I: Addizione ossidativa; II: carbopalladazione tramite addizione *sin* (inserzione migratoria);
 III: β -eliminazione (eliminazione *sin*); IV: eliminazione riduttiva.



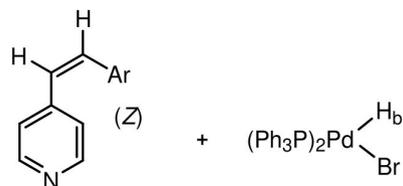
11.3



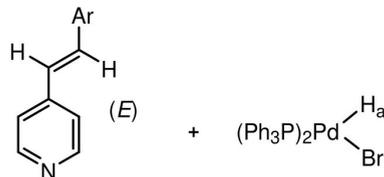
11.4



Dal conformero **A** per β -eliminazione si otterrebbero:



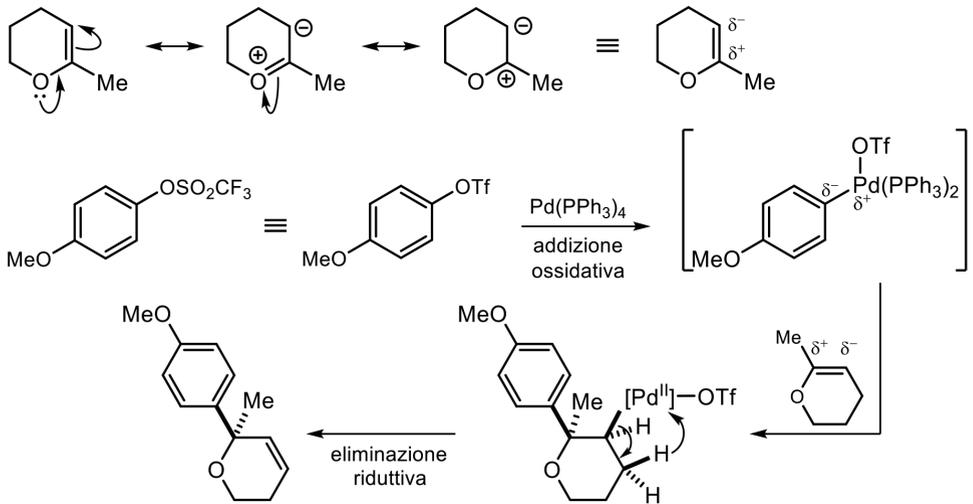
Dal conformero **B** per β -eliminazione si otterrebbero:



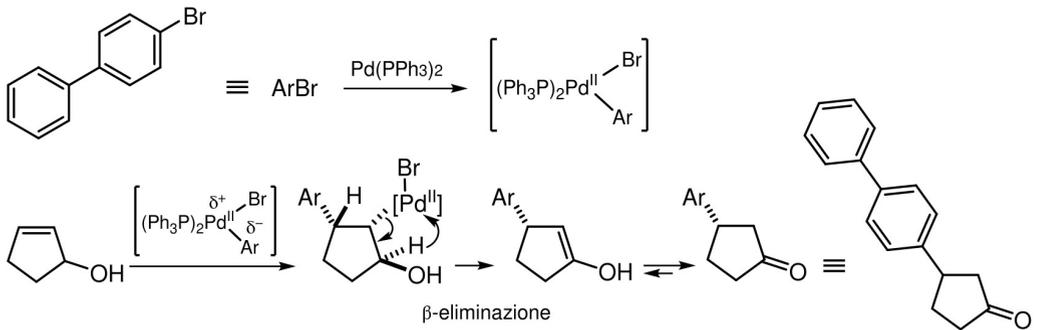
Il conformero **A** è meno stabile di **B** per l'eclissamento tiofene/piridina.

La reazione di carbopalladazione con complessi neutri è governata da fattori sterici e, in misura minore, da fattori elettronici.

11.5

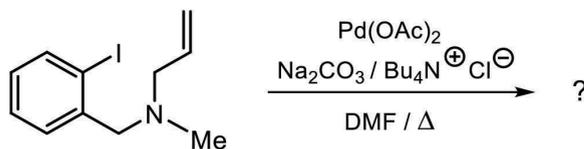


11.6



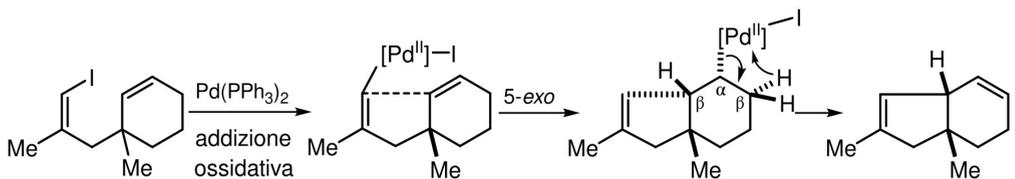
11.7

Si tratta di una reazione di Heck intramolecolare effettuata nelle condizioni di Jeffery, dove il legante fosfinico è sostituito da un sale quaternario di ammonio.

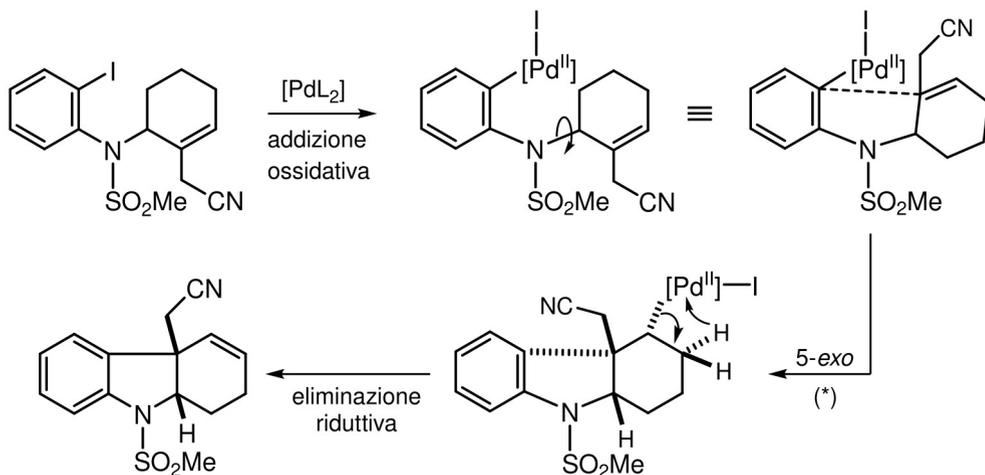


11.8

Si tratta di una reazione di Heck intramolecolare.

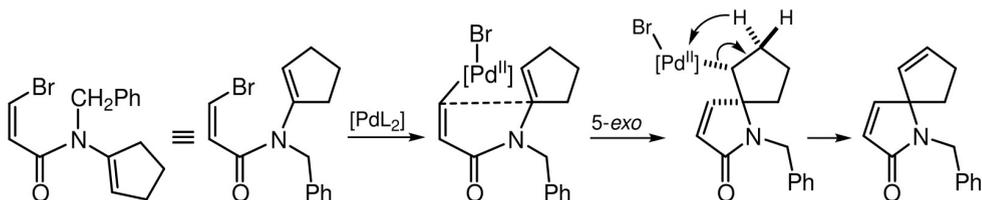


11.9

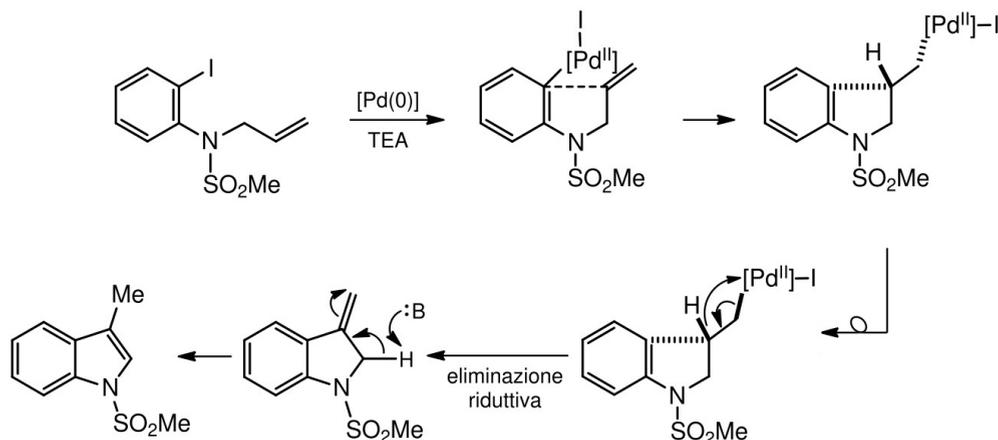


(*) Nelle carbopalladazioni intramolecolari che portano ad anelli a cinque termini le ciclizzazioni avvengono con modalità *exo*.

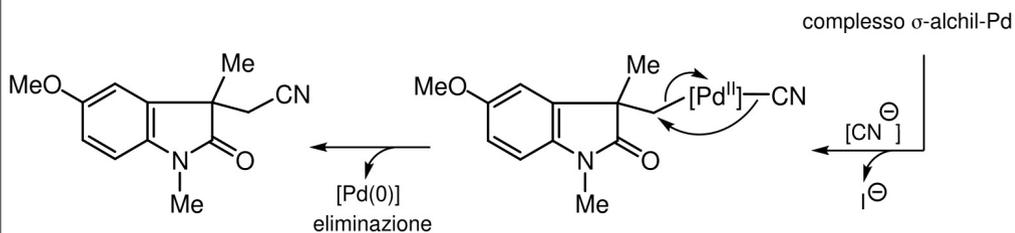
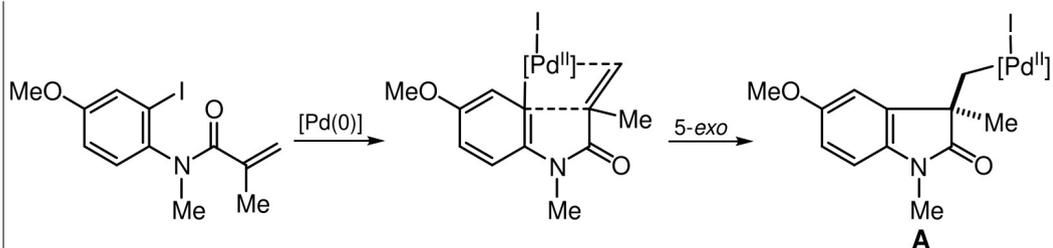
11.10



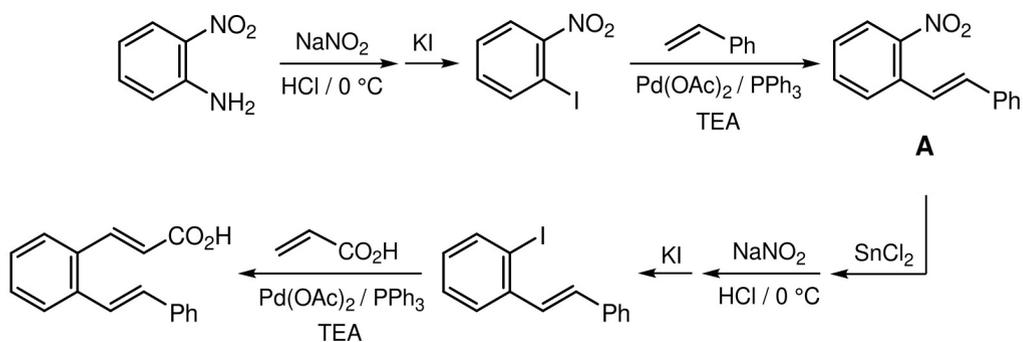
11.11



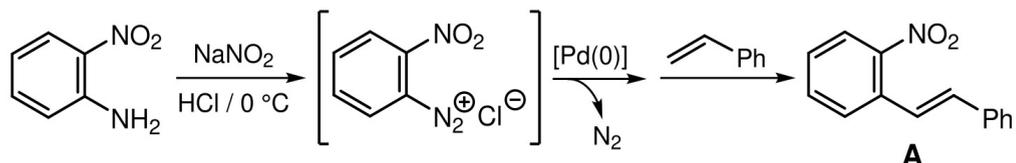
11.12



11.13

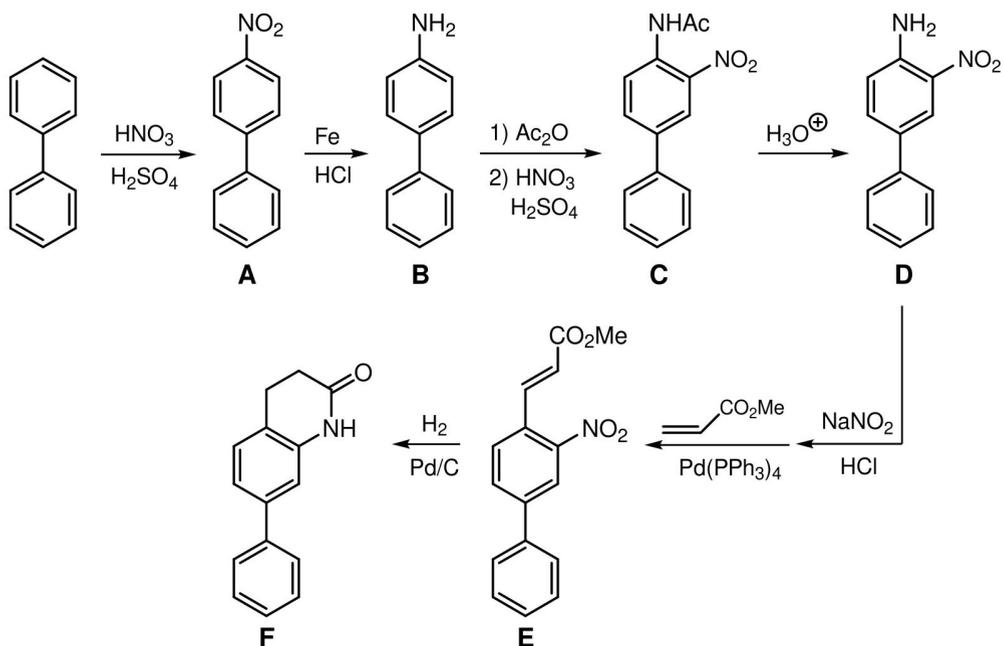


Alternativamente il composto **A** può essere preparato in questo modo:

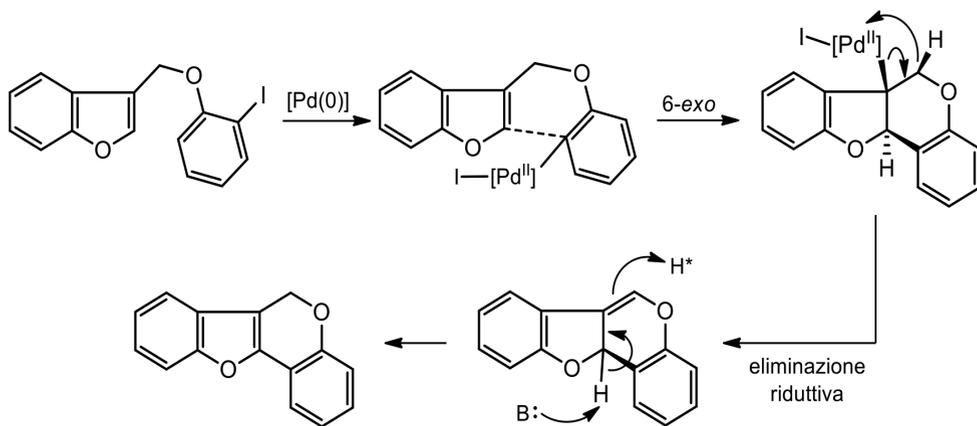


I sali di diazonio sono ottimi substrati per dare l'addizione ossidativa in presenza di $Pd(0)$ (reazione di Heck-Matsuda).

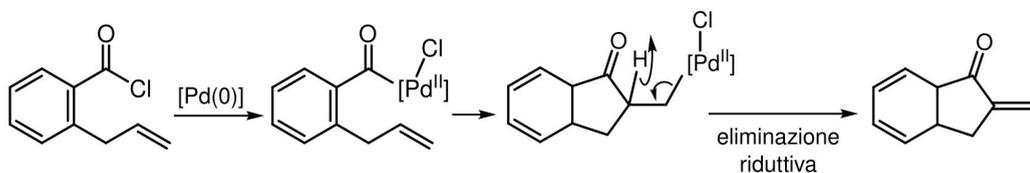
11.14 F è un lattame (ammide ciclica) e quindi insolubile sia in H^+ che in OH^- acquosi.



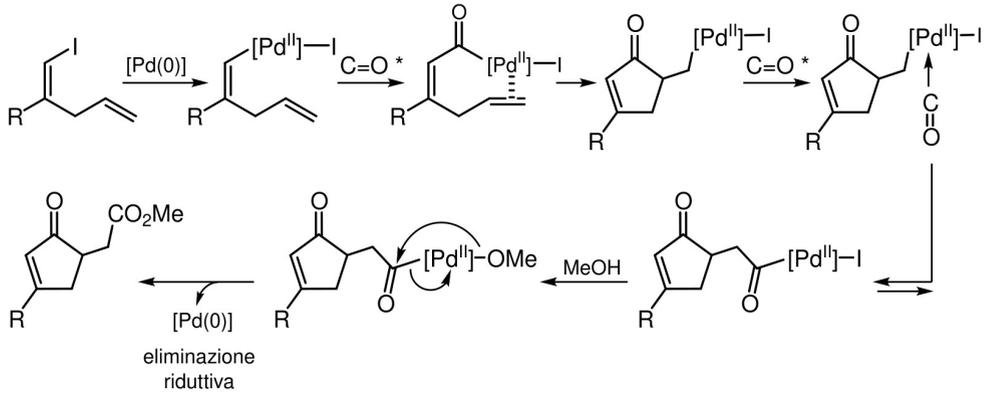
11.15



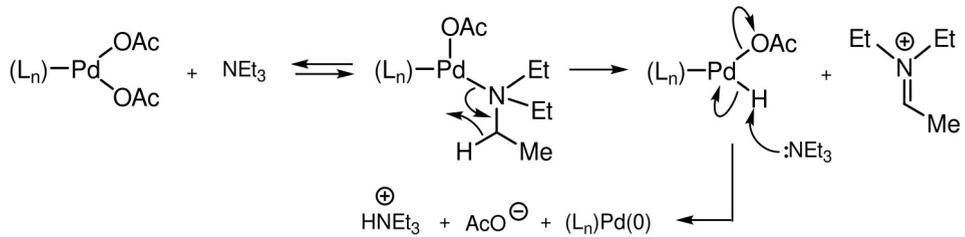
11.16



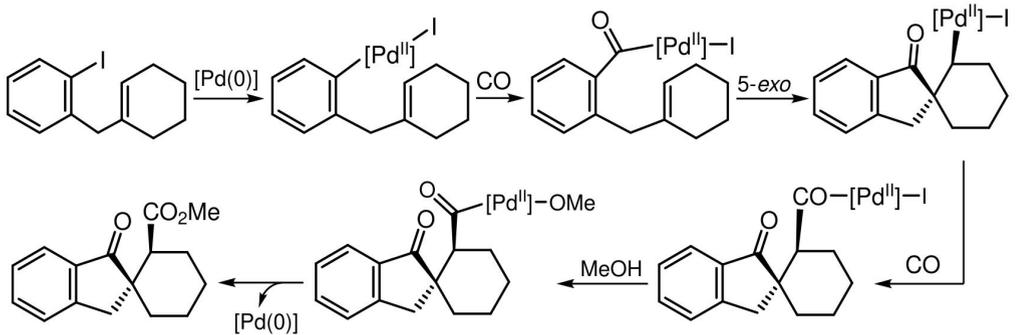
11.17



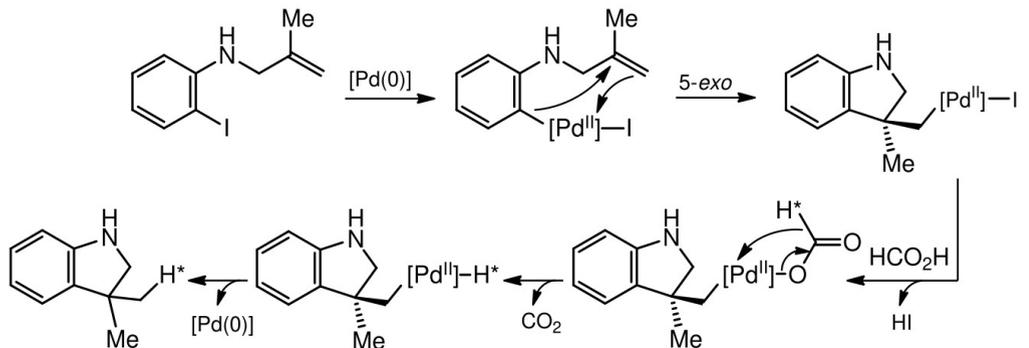
I sali di palladio(II) in presenza di TEA generano specie di palladio(0).



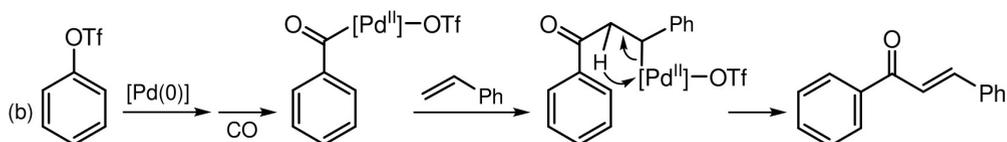
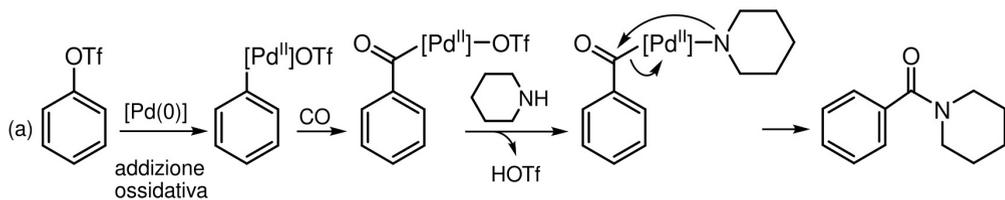
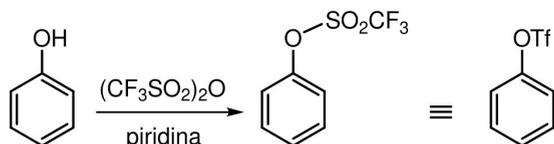
11.18



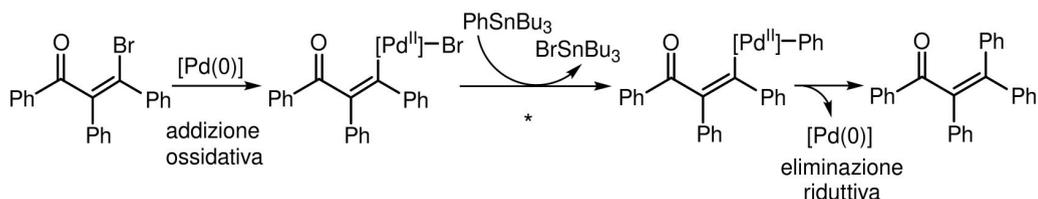
11.19



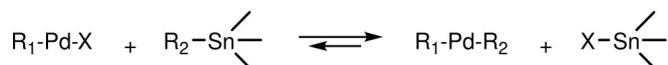
11.20



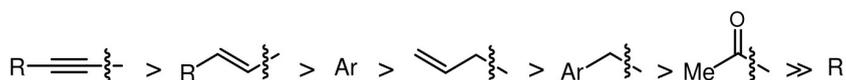
11.21



Nella reazione di transmetalazione (*) il gruppo fenile viene trasferito più velocemente del gruppo butile dallo stagno al palladio. L'ordine di trasferimento del gruppo R_2 nella reazione generale:



è il seguente:



Il processo di transmetalazione è termodinamicamente favorito per la formazione di $\text{R}_1\text{-Pd-R}_2$ perché l'elettronegatività del Pd (2.20) è maggiore di quella dello Sn (1.96). Si passa da un legame $\text{R}_2\text{-Sn}$ (ionicità 23%) a un legame $\text{R}_2\text{-Pd}$ (ionicità 14%).

Gianluigi Brogginì, Camilla Loro, Giovanni Palmisano

Chimica organica

800 esercizi con soluzione

Una delle maggiori difficoltà per chi studia chimica organica è applicare le conoscenze acquisite attraverso lo studio teorico e trasformarle in abilità nella risoluzione di problemi.

Chimica organica. 800 esercizi con soluzione è utile per superare questi ostacoli e fornisce competenze da impiegare per la progettazione di sintesi organiche, anche grazie al fatto che larga parte degli esercizi proposti è tratta dalla letteratura scientifica.

L'opera è organizzata in capitoli secondo la classificazione delle reazioni chimiche organiche e gli esercizi sono riportati in ordine di difficoltà

crescente nell'ambito di ciascun argomento. Il capitolo conclusivo comprende esercizi riepilogativi che mettono in gioco le competenze acquisite affrontando i problemi precedenti.

Una particolare attenzione è riservata ai meccanismi di reazione, per rafforzare un approccio ragionato e non mnemonico ai percorsi delle reazioni. Nel caso di reazioni poco frequenti è presente una spiegazione sintetica, per cogliere l'occasione di un approfondimento.

Al termine di ogni capitolo sono suggerite le soluzioni per ogni esercizio, da consultare per controllo o dopo aver fatto alcuni tentativi.

Gianluigi Brogginì è professore ordinario di Chimica Organica presso il Dipartimento di Scienza e Alta Tecnologia dell'Università degli Studi dell'Insubria. La sua ricerca si focalizza sullo studio di nuove metodologie sintetiche nell'ambito della chimica organica.

Camilla Loro svolge la propria attività di ricerca come dottoranda in Chimica presso l'Università dell'Insubria, sede di Como, dedicandosi allo studio di nuovi processi catalitici in sintesi organica.

Giovanni Palmisano è stato professore ordinario di Chimica Organica presso le Università degli Studi di Torino (1994-1997), del Piemonte Orientale (1997-1999), dell'Insubria (1999-2017) e professore senior (2017-2019) presso quest'ultima Università. I suoi interessi scientifici riguardano principalmente le sostanze organiche naturali e le metodologie di sintesi.

Le risorse digitali



online.universita.zanichelli.it/brogginì800es

A questo indirizzo sono disponibili le risorse multimediali di complemento al libro. Per accedere alle risorse protette è necessario registrarsi su **my.zanichelli.it** inserendo il codice di attivazione personale contenuto nel libro.

Libro con ebook



Chi acquista il libro nuovo può accedere gratuitamente all'**ebook**, seguendo le istruzioni presenti nel sito. L'ebook si legge con l'applicazione *Booktab*, che si scarica gratis da App Store (sistemi operativi Apple) o da Google Play (sistemi operativi Android).

L'accesso all'ebook e alle risorse digitali protette è personale, non condivisibile e non cedibile, né autonomamente né con la cessione del libro cartaceo.

BROGGINI*CHIM ORG 800 ES/SOLUZ LUM

ISBN 978-88-08-79993-7



9 788808 799937

3 4 5 6 7 8 9 0 1 (60G)