

PROGRAMMA DEL CORSO DI CHIMICA ORGANICA 1 VALIDA SINO AL 30 GIUGNO 2020*(Valido fino alla Coorte 2017–2018)***RIFERIMENTI****Lezioni:** martedì ore 10.00–12.00 e giovedì ore 11.00–13.00 (aula A) (valido per il primo semestre)**Docente:** Prof. Antonio Rescifina**Ufficio:** Dipartimento di Scienze Chimiche – Viale Andrea Doria, 6 – 95125 CATANIA**Telefono:** 095 738 50 17**E-mail:** arescifina@unict.it**Orario di ricevimento:** martedì e giovedì dalle 17:00 alle 18:00 – è necessaria la prenotazione via e-mail**METODOLOGIA**

Per permettere allo studente di seguire senza difficoltà gli argomenti trattati e di reperirli in modo rapido ed efficace è stato stilato un programma che segue pedissequamente l’indice generale del Bruice “Chimica Organica”, che verrà considerato come il testo principale di base, integrandolo, ove opportuno, con alcuni argomenti ritenuti pertinenti al Corso di Laurea. Integrazioni ed approfondimenti sono reperibili sul Clayden “Organic Chemistry”, che verrà considerato come testo di supporto. **Le parti aggiunte, evidenziate in rosso, sono riferite al Clayden.**

PREREQUISITI

Conoscenza dei concetti di base di Matematica, Fisica e Chimica Generale.

PROPEDEUTICITÀ

- Chimica generale

TESTI ADOTTATI

- Chimica Organica – P. Y. Bruice – 3^a Ed. EdiSES (include un kit di modelli molecolari).
- Organic Chemistry – J. Clayden, N. Greeves, and S. Warren – 2nd Ed. Oxford University Press.

SUPPORTI CONSIGLIATI

- Chimica Organica – a cura di B. Botta, AA. VV. – 2^a Ed. Edi-Ermes.
- Manuale Virtuale di Chimica Organica: <http://organicavirtuale.altervista.org/VirtualText/intro1.html>
- Reazioni che hanno un *Nome* di persona: <https://www.name-reaction.com/list>
- EXam Manager – Chimica Organica (disponibile per dispositivi mobili)

VALUTAZIONE

Per superare il corso l’allievo dovrà sostenere una prova scritta strutturata ed una prova orale; alla prova orale si accede totalizzando, nella prova scritta, un minimo di 18 punti su 30.

La prova scritta, della durata di 90 minuti, consiste di 30 quesiti a risposta multipla (5 possibili risposte di cui una sola esatta), reperiti dalla piattaforma online Exam Manager, che copriranno l’intero programma svolto. A ciascuna risposta esatta verrà attribuito un punto mentre per ciascuna risposta sbagliata sarà detratto un quarto di punto (–0,25); le risposte non date varranno zero punti. La prova scritta si riterrà superata con una votazione minima di 18/30.

Durante lo svolgimento dell’esame non è consentito consultare libri, appunti o dispositivi elettronici di alcun tipo.

La prova orale consiste in una discussione, della durata di circa 45–60 minuti, finalizzata ad accettare il livello di conoscenza e la capacità di comprensione raggiunti dallo studente sui contenuti teorici e metodologici indicati nel programma. La prova orale consentirà, inoltre, di verificare la capacità di comunicazione dell'allievo con proprietà di linguaggio ed organizzazione autonoma dell'esposizione sugli stessi argomenti a contenuto teorico.

Lo studente sarà chiamato ad esporre in modo dettagliato alcuni argomenti e a fare le analisi retrosintetiche di piccole molecole utilizzando i diversi approcci presentati durante le lezioni. Lo studente dovrà dimostrare di conoscere l'approccio generale alla risoluzione di un problema sintetico e di avere la capacità di progettare una sintesi adeguata tenendo conto delle questioni stereochimiche. I principi teorici saranno discussi e verrà valutata la capacità di applicazione razionale a problemi pratici. Verrà valutata la capacità dello studente di analizzare vie sintetiche diverse per l'ottenimento di uno stesso prodotto e lo spirito critico sviluppato grazie ad una robusta acquisizione dei principi teorici trattati durante il corso.

La prova orale termina con una valutazione in trentesimi alla cui formulazione numerica concorrono i seguenti elementi:

- preparazione sull'intero programma svolto;
- capacità e chiarezza espositiva;
- capacità di collegamento e di sintesi tra i vari argomenti.

Il voto finale sarà stabilito tenendo conto dei punteggi conseguiti in entrambe le prove. È importante sottolineare che la prova orale non va intesa come finalizzata all'innalzamento del voto conseguito nello scritto ma, nel caso abbia esito negativo, il voto potrà abbassarsi fino anche a determinare la bocciatura.

Il superamento dell'esame con il minimo dei voti richiede una conoscenza sufficiente degli argomenti trattati nelle varie parti del programma. Per conseguire un punteggio pari a 30/30 e lode, lo studente deve invece dimostrare di aver acquisito una conoscenza eccellente di tutti gli argomenti trattati durante il corso e di essere in grado di raccordarli in modo logico e coerente.

PROGRAMMA DETTAGLIATO DEL CORSO DI CHIMICA ORGANICA 1 VALIDO SINO AL 30 GIUGNO 2020**MODULO 1. INTRODUZIONE ALLO STUDIO DELLA CHIMICA ORGANICA****1. ELEMENTI DI CHIMICA GENERALE: STRUTTURA ELETTRONICA E LEGAME**

Struttura dell'atomo – Distribuzione degli elettroni nell'atomo – Legami covalenti – Rappresentazioni della struttura di un composto – Orbitali atomici – Introduzione alla teoria degli orbitali molecolari – Formazione dei legami singoli nei composti organici – Formazione del doppio legame: i legami dell'etene – Formazione del triplo legame: i legami dell'etino – I legami del catione metile, del radicale metile e dell'anione metile – I legami dell'ammoniaca e dello ione ammonio – I legami dell'acqua – I legami degli acidi alogenidrici – Ibridazione e geometria molecolare – Riepilogo: ibridazione, lunghezza di legame, forza di legame e angoli di legame – Momenti dipolari delle molecole.

➤ *Paragrafi: 1.1–1.16*

2. ACIDI E BASI: CONCETTI FONDAMENTALI NELLA CHIMICA ORGANICA

Introduzione ad acidi e basi, pK e pH – Acidi e basi organici – Come prevedere l'esito di una reazione acido-base – Come determinare la posizione di un equilibrio – Influenza della struttura di un acido sul suo valore di pK – Influenza dei sostituenti sulla forza di un acido – Introduzione agli elettroni delocalizzati – Riepilogo dei fattori che determinano la forza di un acido – Influenza del pH sulla struttura di un composto organico – Soluzioni tampone – Acidi e basi di Lewis – Acidi e basi.

➤ *Paragrafi: 2.1–2.12; si consiglia la lettura del Capitolo 8*

3. INTRODUZIONE AI COMPOSTI ORGANICI: NOMENCLATURA, PROPRIETÀ FISICHE E STRUTTURA

I gruppi alchilici – Nomenclatura degli alcani – Nomenclatura dei cicloalcani – Nomenclatura degli alogenuri alchilici – Nomenclatura degli eteri – Nomenclatura degli alcoli – Nomenclatura delle ammine – La struttura di alogenuri alchilici, alcoli, eteri e ammine – Le interazioni non covalenti – Solubilità dei composti organici – Rotazione intorno al legame singolo carbonio-carbonio – Cicloalcani e tensione d'anello – Conformeri del cicloesano – Conformeri dei cicloesani monosostituiti – Conformeri dei cicloesani disostituiti – Cicloesani condensati.

➤ *Paragrafi: 3.1–3.16*

MODULO 2. REAZIONI DI ADDIZIONE ELETTROFILA, STEREOCHIMICA E DELOCALIZZAZIONE ELETTRONICA**4. ISOMERI: LA DISPOSIZIONE DEGLI ATOMI NELLO SPAZIO**

Isomeri *cis-trans* – Nomenclatura *E,Z* degli isomeri di un alchene – Chiralità – Un centro asimmetrico genera chiralità in una molecola – Isomeri con un centro asimmetrico – Centri asimmetrici e stereocentri – Rappresentazione degli enantiomeri – Denominazione degli enantiomeri con i descrittori *R,S* – Attività ottica dei composti chirali – Misura della rotazione specifica – Eccesso enantiomerico – Composti contenenti più di un centro asimmetrico – Stereoisomeri di composti ciclici – Composti meso – Nomenclatura dei composti contenenti più di un centro asimmetrico – Azoto e fosforo possono essere centri asimmetrici – Recettori – La separazione degli enantiomeri.

➤ *Paragrafi: 4.1–4.18*

5. ALCHENI: STRUTTURA, NOMENCLATURA E INTRODUZIONE ALLA REATTIVITÀ • TERMODINAMICA E CINETICA

Formule molecolari e grado di insaturazione – Nomenclatura degli alcheni – Struttura degli alcheni – Reattività dei composti organici e gruppi funzionali – Reattività degli alcheni • Uso delle frecce curve – Termodinamica: quanto prodotto si forma? – Aumentare la quantità di prodotto in una reazione – Calcolare i valori di ΔH – Usare i valori di

ΔH per determinare le stabilità relative degli alcheni – Cinetica: quanto velocemente si formano i prodotti? – Velocità di una reazione chimica – Diagramma dell'energia libera in funzione della coordinata di reazione – Catalisi – Catalisi enzimatica.

➤ *Paragrafi: 5.1–5.14; si consiglia la lettura del Capitolo 12*

6. LE REAZIONI DEGLI ALCHENI • LA STEREOCHIMICA DELLE REAZIONI DI ADDIZIONE

Addizione di acido alogenidrico agli alcheni – Stabilità dei carbocationi – Struttura dello stato di transizione – Regioselettività delle reazioni di addizione elettrofila – Addizione di acqua agli alcheni – Addizione di alcol agli alcheni – Trasposizione dei carbocationi – **Ossimercuriazione-Demerkuriazione** – Addizione di borano agli alcheni: idroborazione–ossidazione – Addizione di alogeni agli alcheni – Addizione di un perossiacido agli alcheni – Addizione di ozono agli alcheni: l'ozonolisi – Reazioni regioselettive, stereoselettive e stereospecifiche – Stereochemica delle reazioni di addizione elettrofila – Alcheni ciclici – Stereochemica delle reazioni catalizzate da enzimi – Differenziazione degli enantiomeri mediante molecole biologiche – Catalizzatori chirali – Reazioni e sintesi – **Di-ossidrilazione sin – Scissione ossidativa**.

➤ *Paragrafi: 6.1–6.16; pagine 442–444; si consiglia la lettura del Capitolo 19*

7. LE REAZIONI DEGLI ALCHINI • INTRODUZIONE ALLE SINTESI MULTISTADIO

Nomenclatura degli alchini – Nomenclatura dei composti che contengono più di un gruppo funzionale – Struttura degli alchini – Proprietà fisiche degli idrocarburi insaturi – Reattività degli alchini – Addizione di acidi alogenidrici e di alogeni agli alchini – Addizione di acqua agli alchini – Idroborazione–ossidazione degli alchini – Addizione di idrogeno agli alchini – Acidità di un idrogeno legato a un carbonio *sp* – Uso degli ioni acetiluro nella sintesi organica – **STRATEGIA SINTETICA I:** Introduzione alla sintesi multistadio.

➤ *Paragrafi: 7.1–7.12*

8. DELOCALIZZAZIONE ELETTRONICA E SUO EFFETTO SU STABILITÀ, pK_a E PRODOTTI DI UNA REAZIONE • AROMATICITÀ, EFFETTI ELETTRONICI E INTRODUZIONE ALLE REAZIONI DEL BENZENE

Gli elettroni delocalizzati spiegano la struttura del benzene – I legami nel benzene – Strutture limite di risonanza e ibrido di risonanza – Come disegnare le strutture limite di risonanza – Predire la stabilità delle strutture limite di risonanza – Energia di risonanza – La delocalizzazione elettronica aumenta la stabilità – Stabilità secondo la teoria degli orbitali molecolari – Effetto della localizzazione elettronica sul pK_a – Effetti elettronici – La delocalizzazione elettronica può influenzare il prodotto di una reazione – Reazioni dei dieni – Controllo termodinamico e controllo cinetico – Reazione di *Diels–Alder*: una reazione di addizione 1,4 – Analisi retrosintetica della reazione di *Diels–Alder* – Il benzene è un composto aromatico – I due criteri per l'aromaticità – Applicazione dei criteri dell'aromaticità – Aromaticità secondo la teoria degli orbitali molecolari – Composti eterociclici aromatici – Reattività del benzene – Classificazione della reattività dei composti organici I.

➤ *Paragrafi: 8.1–8.22; si consiglia la lettura del Capitolo 7*

MODULO 3. REAZIONI DI SOSTITUZIONE E DI ELIMINAZIONE

9. REAZIONI DI SOSTITUZIONE E DI ELIMINAZIONE DEGLI ALOGENURI ALCHILICI

La reazione S_N2 – Fattori che influenzano le reazioni S_N2 – La reazione S_N1 – Fattori che influenzano le reazioni S_N1 – Competizione fra reazioni S_N2 e S_N1 – Reazioni di eliminazione degli alogenuri alchilici – La reazione $E2$ – La reazione $E1$ – Competizione fra reazioni $E1$ ed $E2$ – La regioselettività delle reazioni $E2$ ed $E1$ – Eliminazione da cicloesani sostituiti – Prevedere i prodotti di reazione di un alogenuro alchilico con un nucleofilo/base – Alogenuri benzilici, allilici, vinilici e arilici – Effetti del solvente – Le reazioni di sostituzione ed eliminazione nella sintesi

organica – Competizione tra reazioni intermolecolari e reazioni intramolecolari – **STRATEGIA SINTETICA II:** Come affrontare il problema.

➤ *Paragrafi: 9.1–9.17; si consiglia la lettura dei Capitoli 15 e 17*

10. REAZIONI DI ALCOLI, ETERI, EPOSSIDI, AMMINE E COMPOSTI CONTENENTI ZOLFO

Reazioni di sostituzione nucleofila degli alcoli: formazione di alogenuri alchilici – Il saggio di Lucas – Altri metodi usati per convertire gli alcoli in alogenuri alchilici – Conversione di un alcol in un estere solfonico – Reazione di eliminazione degli alcoli: disidratazione – Disidratazioni biologiche – Ossidazione degli alcoli – Reazioni di sostituzione nucleofila degli eteri – Reazioni di sostituzione nucleofila degli eossidi – Eteri corona: un altro esempio di riconoscimento molecolare – Gli eteri corona possono essere utilizzati per catalizzare le reazioni S_N2 – Le ammine non subiscono reazioni di sostituzione nucleofila o di eliminazione – Gli idrossidi di ammonio quaternario subiscono reazioni di eliminazione – Tioli, sulfuri e ioni solfonio – Classificazione delle reattività dei composti organici II.

➤ *Paragrafi: 10.1–10.13*

11. COMPOSTI ORGANOMETALLICI DEL LITIO, MAGNESIO E RAME

Composti organolitio e organomagnesio – Transmetallazione – Organocuprati.

➤ *Paragrafi: 11.1–11.3; si consiglia la lettura del Capitolo 9*

12. I RADICALI

Reattività degli alcani – Il gas naturale e il petrolio – I combustibili fossili: una fonte di energia problematica – Clorurazione e bromurazione degli alcani – Stabilità dei radicali – La distribuzione dei prodotti dipende dalla probabilità e dalla reattività – Il principio di reattività-selettività – Formazione di perossidi esplosivi – Addizione dei radicali agli alcheni – Stereochemica delle reazioni radicaliche di sostituzione e addizione – Sostituzione radicalica degli idrogeni allilici e benzilici – Il ciclopropano – **STRATEGIA SINTETICA III:** Esempi di sintesi a più stadi – Reazioni radicaliche nei sistemi biologici – I radicali e l'ozono stratosferico.

➤ *Paragrafi: 12.1–12.12*

MODULO 4. COMPOSTI CARBONILICI

15. REAZIONI DEGLI ACIDI CARBOSSILICI E DEI DERIVATI DEGLI ACIDI CARBOSSILICI

Nomenclatura degli acidi carbossilici e dei derivati degli acidi carbossilici – Struttura degli acidi carbossilici e dei derivati degli acidi carbossilici – Proprietà fisiche dei composti carbonilici – Come reagiscono gli acidi carbossilici e i derivati degli acidi carbossilici – Le reattività relative degli acidi carbossilici e dei derivati degli acidi carbossilici – Reazioni degli alogenuri acilici – Reazioni degli esteri – Idrolisi e transesterificazione degli esteri catalizzate da acidi – Idrolisi degli esteri favorita dallo ione idrossido – Reazioni degli acidi carbossilici – Reazioni delle ammidi – Idrolisi e alcolisi delle ammidi catalizzata da acidi – Idrolisi promossa da ioni idrossido delle ammidi – Idrolisi di un'immide: la sintesi di Gabriel delle ammine primarie – Nitrili – Anidridi degli acidi carbossilici – Acidi dicarbossilici – Attivazione chimica degli acidi carbossilici.

➤ *Paragrafi: 15.1–15.19; si consiglia la lettura del Capitolo 10*

22. LA CATALISI NELLE REAZIONI ORGANICHE

La catalisi nelle reazioni organiche – La catalisi acida – La catalisi basica – La catalisi nucleofila – La catalisi con ioni metallici – Le reazioni intramolecolari – La catalisi intramolecolare.

➤ *Paragrafi: 22.1–22.7*

16. LE REAZIONI DI ALDEIDI E CHETONI • ULTERIORI REAZIONI DEI DERIVATI DEGLI ACIDI CARBOSSILICI

Nomenclatura delle aldeidi e dei chetoni – Reattività relative dei composti carbonilici – Reattività di aldeidi e chetoni – Reazioni dei composti carbonilici con i nucleofili al carbonio – Reazioni dei composti carbonilici con lo ione idruro – Approfondimento sulle reazioni di riduzione – Reazioni chemolettive – Reazioni di aldeidi e chetoni con i nucleofili all’azoto – Reazioni di aldeidi e chetoni con i nucleofili all’ossigeno – Gruppi protettori – Reazioni di aldeidi e chetoni con i nucleofili allo zolfo – Reazioni di aldeidi e chetoni con un perossiacido – Reazione di *Wittig* – **STRATEGIA SINTETICA IV:** Disconnessioni, sintoni ed equivalenti sintetici – Addizione nucleofila ad aldeidi e chetoni α,β -insaturi – Addizione nucleofila ai derivati degli acidi carbossilici α,β -insaturi – Reazioni di addizione coniugata nei sistemi biologici.

➤ *Paragrafi: 16.1–16.17*

17. LE REAZIONI AL CARBONIO α

Acidità dell’idrogeno α – Tautomeri cheto-enolici – Interconversione cheto-enolica – Alogenazione del carbonio α di aldeidi e chetoni – Alogenazione del carbonio α degli acidi carbossilici – Formazione di uno ione enolato – Alchilazione del carbonio α – Alchilazione e acilazione del carbonio α tramite un intermedio enamminico – Alchilazione del carbonio β – Un’addizione aldolica forma una β -idrossialdeide o un β -idrossichetone – La disidratazione di un prodotto di addizione aldolica forma aldeidi e chetoni α,β -insaturi – Addizione aldolica incrociata – Condensazione di Claisen: formazione di β -chetoesteri – Altre condensazioni incrociate – Reazioni di condensazione e di addizione aldolica intramolecolare – L’anellazione di *Robinson* – Decarbossilazione di β -chetoacidi – Sintesi malonica – Sintesi acetacetica – **STRATEGIA SINTETICA V:** Formazione di nuovi legami carbonio-carbonio.

➤ *Paragrafi: 17.1–17.22; si consiglia la lettura dei Capitoli 20, 25 e 26*

MODULO 5. I COMPOSTI AROMATICI**18. REAZIONI DEL BENZENE E DEI BENZENI SOSTITUITI**

Nomenclatura dei benzeni monosostituiti – Meccanismo generale delle reazioni di sostituzione elettrofila aromatica – Alogenazione del benzene – Nitrazione del benzene – Solfonazione del benzene – Acilazione di *Friedel-Crafts* del benzene – Alchilazione di *Friedel-Crafts* del benzene – Alchilazione del benzene mediante acilazione-riduzione – Uso delle reazioni di accoppiamento nell’alchilazione del benzene – Trasformazioni chimiche dei sostituenti sull’anello benzenico – Nomenclatura dei benzeni disostituiti e polisostituiti – Effetto dei sostituenti sulla reattività – Effetto dei sostituenti sull’orientamento – Il rapporto *orto-para* – Ulteriori considerazioni sugli effetti dei sostituenti – **STRATEGIA SINTETICA VI:** Sintesi dei benzeni mono e disostituiti – Sintesi dei benzeni trisostituiti – Uso dei sali di diazonio per la sintesi di benzeni sostituiti – Azobenzeni – Meccanismo della formazione di uno ione diazonio – Sostituzione nucleofila aromatica – **STRATEGIA SINTETICA VII:** Sintesi di composti ciclici.

➤ *Paragrafi: 18.1–18.22; si consiglia la lettura del Capitolo 21*

19. REAZIONI DELLE AMMINE

Nomenclatura – Proprietà acido-base delle ammine – Reattività delle ammine come basi e come nucleofili – Sintesi di ammine – **Trasposizione di Hofmann** – **Trasposizione di Curtius** – **Eliminazione di Cope** – **Sintesi di Mannich** – Ammine eterocicliche di importanza biologica.

➤ *Paragrafi: 19.1–19.4, 19.7; pagine 620, 1022,*

<http://organicavirtuale.altervista.org/VirtualText/amine2.html#amin10b>