

PROGRAMMA DEL CORSO DI CHIMICA ORGANICA 1
(valido sino al 30 giugno 2021)

TESTI UTILIZZATI

- 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.
- Chimica Organica – a cura di B. Botta, AA. VV. – 2^a Ed. Edi-Ermes.

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 ELETROFILA, 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 enantiomericco – Composti contenenti più di un centro asimmetrico – Stereoisomeri di composti ciclici – Composti meso – **Composti chirali senza stereocentri: Atropisomeri** – 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; *pagina 319*

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 eletrofila – 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 eletrofila – 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 stereoselettività 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 epossidi – Eteri corona: un altro esempio di riconoscimento molecolare – Gli eteri corona possono essere utilizzati per catalizzare le reazioni S_N2 – Ossidi di arene – Benzo[*a*]pirene e il cancro – Gli spazzacamini e il cancro – 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 – Il gas mostarda: un agente chimico bellico – Gli agenti alchilanti come farmaci contro il cancro – Agenti metilanti – Eliminare le termiti – *S*-adenosilmetionina: un antidrepresso – 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-seleattività – 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.

➤ *Paragrafi: 12.1–12.10*

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 – Attivazione biologica 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*

16/23. 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; Capitolo 23; si consiglia la lettura dei Capitoli 6 e 11*

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 – Reazioni al carbonio α nei sistemi biologici.

➤ *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 elettronofila 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 *ortho-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>

18/19/29/30. LA CHIMICA DEI COMPOSTI ETEROCICLICI E DEGLI ETEROCICLI AROMATICI

Classificazione degli eterocicli aromatici – Eteroaromaticità – Sostituzione elettrofila: aspetti generali – Sistemi elettronricchi: eterocicli pentatomici contenenti un solo eteroatomo – Preparazione: Sintesi di *Paal-Knorr* del furano, del pirrolo e del tiofene – Sintesi di *Knorr* del pirrolo – Sintesi di *Feist-Bernary* del furano e sintesi di *Hantzsch* del pirrolo – Reattività: Reazioni acido-base, di sostituzione elettrofila, di addizione e cicloaddizione, di ossidazione e di riduzione – Sistemi elettronricchi: eterocicli pentatomici benzocondensati contenenti un solo eteroatomo – Preparazione: Sintesi di *Fischer* dell’indolo – Reattività: Reazioni acido-base, di sostituzione elettrofila, di ossidazione e di riduzione – Sistemi elettronpoveri: eterocicli esatomici contenenti un solo eteroatomo – Preparazione: Sintesi di *Hantzsch* della piridina – Reattività: Reazioni acido-base, Reazioni dell’azoto con gli elettrofili, Reazioni di sostituzione elettrofila, di sostituzione nucleofila, di ossidazione e di riduzione – Piridina *N*-ossido e sostituzione elettrofila – Sistemi elettronpoveri: eterocicli esatomici benzocondensati contenenti un solo eteroatomo neutro – Preparazione: Sintesi di *Skraup* della chinolina, Sintesi di *Bischler-Napieralski* dell’isochinolina – Reattività: Reazioni principali.

- *Paragrafi: 19.5 e 19.6; Capitoli 29 and 30; 18.1–18.6*