



# UNIVERSITÀ DI PISA

## CHIMICA ORGANICA

CHRISTIAN SILVIO POMELLI

Academic year	2019/20
Course	INGEGNERIA CHIMICA
Code	058II
Credits	6

Modules	Area	Type	Hours	Teacher(s)
FONDAMENTI CHIMICI DELLE TECNOLOGIE	CHIM/06	LEZIONI	60	FEDERICA BARONTINI CHRISTIAN SILVIO POMELLI

### Obiettivi di apprendimento

#### *Conoscenze*

Obiettivo del corso è fornire allo studente le conoscenze di base della chimica organica ed in particolare quelle relative alle caratteristiche chimico-fisiche più importanti e alla reattività dei principali gruppi funzionali caratterizzanti le molecole organiche.

#### *Modalità di verifica delle conoscenze*

La verifica delle conoscenze avverrà attraverso la valutazione dell'elaborato scritto (2 ore) e della prova orale. Lo studente deve dimostrare il grado di conoscenza della materiale e la sua capacità di discutere i contenuti del corso utilizzando la terminologia appropriata.

#### *Capacità*

Al termine del corso lo studente sarà in grado di progettare un percorso sintetico multi-step per la sintesi di molecole organiche relativamente complesse.

#### *Modalità di verifica delle capacità*

Durante le esercitazioni in aula saranno presi in considerazione piccoli progetti di sintesi, inizialmente in collaborazione con il docente e poi singolarmente.

#### *Comportamenti*

Lo studente potrà acquisire e/o sviluppare un'adeguata sensibilità rispetto alle problematiche relative alla sintesi, estrazione e/o trattamento di composti organici, anche facenti parte di sistemi multicomponente.

#### *Modalità di verifica dei comportamenti*

Durante le esercitazioni in aula sarà valutato il grado di accuratezza delle attività svolte.

#### *Prerequisiti (conoscenze iniziali)*

Conoscenze di base di chimica generale.

#### *Indicazioni metodologiche*

Metodi di insegnamento:

Lezioni frontali.

Il libro di testo è lo strumento fondamentale per l'apprendimento della materia. Il testo consigliato (W. H. Brown, T. Poon, Introduzione alla Chimica Organica, EdiSES, IV Edizione) fornisce modelli molecolari da costruire per un più facile apprendimento della struttura dei composti organici.

#### *Programma (contenuti dell'insegnamento)*

CONCETTI GENERALI. Struttura elettronica dell'atomo. Orbitali atomici e orbitali molecolari.

Orbitali ibridi del carbonio: ibridazione  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp$ . Caratteristiche del legame  $\pi$ -greco. Orbitali ibridi dell'azoto e dell'ossigeno. Il legame chimico: ionico, covalente e covalente polare. Il legame a idrogeno. Energia di dissociazione del legame. Angolo di legame. Elettronegatività. Polarità dei legami e delle molecole. Momento dipolare. Attrazione tra molecole. Carica formale. Diagrammi di energia-coordinata di reazione.



## UNIVERSITÀ DI PISA

Variazione di energia libera (entalpia e entropia). Energia di attivazione. Reazioni a uno o più stadi. Stati di transizione e intermedi. Leggi cinetiche di vario ordine: costante di velocità. Isomeri di struttura.

**ALCANI E CICLOALCANI.** Struttura, nomenclatura e proprietà fisiche. Serie omologhe. Isomeria costituzionale. Analisi conformazionale e proiezioni di Newman. Calori di combustione. Alogenazione radicalica. Struttura, nomenclatura e proprietà fisiche dei cicloalcani. Ciclopropano, ciclobutano, ciclopentano e cicloesano: struttura, conformazioni, tensione di anello e deviazione dalla planarità. Analisi conformazionale nel cicloesano e nel cicloesano sostituito.

**ALCHENI.** Struttura, nomenclatura e proprietà fisiche. Momento dipolare. Stereoisomeria intorno al doppio legame. Isomeri (E) e (Z). Stabilità degli alcheni. Calore di idrogenazione. Idrogenazione catalitica: meccanismo. Reazioni di addizione elettrofila: addizione di acidi alogenidrici, di alogeni, di acido solforico e acqua (meccanismo, stereochimica e regiochimica), idroborazione ossidativa. Dieni e Polieni: reazioni di addizione 1,2 e 1,4.

**ALCHINI.** Struttura, nomenclatura e proprietà fisiche. Acidità di alchini terminali. Sintesi di alchini da acetiluri. Addizione elettrofila di acidi alogenidrici e di alogeni ad alchini. Addizione di acqua e idroborazione ossidativa. Equilibrio cheto-enolico. Riduzione di alchini a alcheni (E) o (Z).

**STEREOCHIMICA.** Chiralità di oggetti e di molecole. Stereocentro. Enantiomeri e attività ottica. Proiezioni di Fischer. Il sistema (R) e (S). Molecole con più stereocentri. Numero di stereoisomeri. Diastereoisomeri. Composti meso. Racemo e sua risoluzione. Composti ciclici chirali. Isomeria geometrica negli alcheni e nei composti ciclici. Nomenclatura (E) e (Z).

**ALOGENURI ALCHILICI.** Struttura, nomenclatura e proprietà fisiche. Polarizzabilità degli alogeni. Litio alchili e reattivi di Grignard: preparazione, reattività e utilizzo nella sintesi.

**REAZIONI DI SOSTITUZIONE NUCLEOFILA ALIFATICA.** Reazioni di tipo  $S_N1$  e  $S_N2$ : cinetica, meccanismo, stereochimica e profilo energetico. Natura del substrato e del nucleofilo.

Nucleofilicità e basicità. Solventi polari protici e aprotici e loro utilizzo. Gruppi uscenti. Solvolisi. Competitività con reazioni di eliminazione.

**ALCOLI.** Struttura, nomenclatura, proprietà fisiche e classificazione. Basicità e acidità degli alcoli. Preparazione di alcoli e loro utilizzo. Preparazione degli alcoli da alogenuri alchilici, per riduzione di composti carbonilici, per idratazione di alcheni, per idroborazione-ossidazione: meccanismo e stereochimica. Reazioni degli alcoli con acidi alogenidrici, alogenuri di fosforo e con cloruro di tionile.

**ETERI E EPOSSIDI.** Struttura, nomenclatura e proprietà fisiche. Preparazione di eteri: sintesi di Williamson. Scissione con acidi alogenidrici. Sintesi di 1,2-epossidi da alcheni con peracidi e ciclizzazione da 1,2-aloidrine. Apertura di 1,2-epossidi in ambiente acido e in ambiente alcalino: meccanismo e stereochimica

**TIOLI.** Struttura, nomenclatura e proprietà fisiche. Acidità. Ossidazione a disolfuri

**BENZENE E COMPOSTI AROMATICI.** Nomenclatura di omologhi e derivati del benzene.

Proprietà fisiche di idrocarburi aromatici. Stabilità dell'anello benzenico. Energia di risonanza.

Requisiti per l'aromaticità. Regola di Huckel. Sostituzione elettrofila aromatica: alogenazione, nitratura, solfonazione alchilazione e acilazione di Friedel-Crafts. Meccanismo, implicazioni sintetiche e limitazioni. Effetto dei sostituenti sulla velocità e la direzione di attacco dell'elettrofilo. Seconda e terza sostituzione. Ossidazione della catena laterale di alchilbenzeni. Stabilità del carbocatione benzilico.

**FENOLI.** Struttura, nomenclatura e proprietà fisiche. Acidità dei fenoli. Effetto dei gruppi sostituenti sull'acidità. Preparazione di fenoli da sali di diazonio. L'anione fenato nelle reazioni di sostituzione elettrofila.

**AMMINE E ANILINE.** Ammine alifatiche e ammine aromatiche: struttura, nomenclatura e proprietà fisiche. Basicità delle ammine. Preparazione di ammine mediante reazioni di sostituzione con alogenuri alchilici, per riduzione di nitrocomposti, di ammidi, di nitrili, di azidoderivati.

Amminazione riduttiva. Reazione delle ammine con acido nitroso. Sali di diazonio alifatici e aromatici. Reazione di Sandmeyer.

**ALDEIDI E CHETONI.** Struttura, nomenclatura e proprietà fisiche. Risonanza, equilibrio cheto-enolico. Stabilità e reattività di aldeidi e chetoni. Addizione di acqua. Addizione di alcoli: emiacetali e acetali. Addizione di HCN, di acetiluri e di reattivi di Grignard. Reazioni di addizione-eliminazione: immine, ossime, idrazoni, fenilidrazoni. Riduzione con idruri metallici e idrogeno e catalizzatore. Ossidazione con Sali di Cr, Ag e PCC. Acidità degli idrogeni in alfa. La condensazione aldolica e aldolica incrociata. Saggio dell'aloformio. Saggi di riconoscimento delle aldeidi: reattivi di Fehling e Tollens.

**ACIDI CARBOSSILICI.** Struttura, nomenclatura e proprietà fisiche. Acidità di acidi carbossilici alifatici e aromatici ed effetto dei gruppi sostituenti. Preparazione degli acidi carbossilici per idrolisi acida o basica di nitrili, per carbonatazione dei reattivi di Grignard, per ossidazione di alcoli primari. Esterificazione di Fischer. Riduzione con  $LiAlH_4$ .

**DERIVATI DEGLI ACIDI CARBOSSILICI.** Alogenuri acilici, anidridi, esteri e ammidi: stabilità e reattività. Sintesi di alogenuri acilici. Sintesi di esteri da acidi e da cloruri acilici. Transesterificazione. Idrolisi di esteri e ammidi in ambiente acido e basico. Reazione di esteri con reattivi di Grignard. Sintesi di ammidi e di anidridi. Riduzione di esteri e ammidi con  $LiAlH_4$ . Trigliceridi e acidi grassi. Nitrili. Struttura, nomenclatura e proprietà fisiche. Idrolisi in ambiente acido e basico. Riduzione con  $LiAlH_4$ .

**ENOLATI E CARBANIONI.** Acidità degli idrogeni in alfa a  $C=O$ . Condensazione di Claisen e di Dieckmann. Reazione di Michael.

### Bibliografia e materiale didattico

1. W. H. Brown. T. Poon. Introduzione alla Chimica Organica. EdiSES. IV Edizione
2. L. G. Wade Fondamenti di Chimica Organica. Piccin I Ed. Italiana

### Modalità d'esame

L'esame è composto da una prova scritta (2 ore) e da una prova orale (25-30 min).

- La prova scritta consiste in:



## UNIVERSITÀ DI PISA

---

domande ed esercizi (totale 9) da risolvere in due ore. Non sono ammessi appunti, libri e dispositivi elettronici. Una volta superata la prova essa rimane valida per un anno.

- La prova scritta è superata se lo studente consegue votazione uguale o superiore a 18.
- La prova orale consiste in:
  - in un colloquio tra il candidato, il docente e altri collaboratori del docente titolare e verte su tutti gli argomenti del corso. Durante la prova orale potrà essere richiesto al candidato di risolvere anche problemi/esercizi scritti, davanti al docente.
- La prova orale può essere sostenuta nello stesso appello della prova scritta o nelle sessioni successive.
- Nel caso di prova orale insufficiente, non deve essere ripetuta la prova scritta.
- Il voto finale sarà valutato tenendo conto della prova scritta (1/3) e della prova orale (2/3).
- Non è previsto un limite massimo di consegne della prova scritta per anno solare.

*Ultimo aggiornamento 06/09/2019 12:43*