



# UNIVERSITÀ DI PISA

## CHIMICA ORGANICA

---

### LUCILLA FAVERO

Anno accademico	2022/23
CdS	INGEGNERIA CHIMICA
Codice	058II
CFU	6

Moduli	Settore/i	Tipo	Ore	Docente/i
FONDAMENTI CHIMICI DELLE TECNOLOGIE	CHIM/06	LEZIONI	60	LUCILLA FAVERO

#### Obiettivi di apprendimento

##### *Conoscenze*

Apprendimento dei concetti-base della Chimica Organica. Conoscenze dei meccanismi di reazione e della reattività principale dei gruppi funzionali più comuni. Conoscenze in merito della disposizione nello spazio degli atomi delle molecole (un fattore che influisce notevolmente sulle proprietà dei materiali).

##### *Modalità di verifica delle conoscenze*

Lo studente potrà verificare le sue conoscenze durante i ricevimenti settimanali con il docente, durante le esercitazioni e attraverso esercizi proposti dal libro.

##### *Capacità*

Essere capace di rappresentare attraverso le convenzioni opportune le molecole organiche tridimensionali in due dimensioni e viceversa dalla rappresentazione bidimensionale di una molecola risalire alla corretta disposizione dei suoi atomi nello spazio. Essere capace di riconoscere i gruppi funzionali all'interno di molecole complesse e prevedere il comportamento chimico delle stesse.

##### *Modalità di verifica delle capacità*

Lo studente potrà verificare l'acquisizione delle sue capacità attraverso esercizi proposti durante le esercitazioni, esercizi del libro o presenti nel materiale didattico.

##### *Comportamenti*

Acquisire capacità di ragionamento e logiche in modo da riuscire a collegare fra loro i vari argomenti del corso e risolvere alcuni problemi sintetici.

##### *Modalità di verifica dei comportamenti*

Attraverso esercizi proposti durante le esercitazioni, esercizi del libro o presenti nel materiale didattico.

#### Prerequisiti (conoscenze iniziali)

Concetti e conoscenze di Chimica Generale

#### Programma (contenuti dell'insegnamento)

1. Ripasso dei concetti di Chimica Generale. L'atomo: numeri quantici, orbitali atomici, la configurazione elettronica dell'atomo, elettronegatività. Il legame chimico. La teoria VSEPR. Molecole polari e apolari. La teoria del legame di Valenza e ibridazione degli orbitali. Legami sigma e legami p Teoria degli orbitali molecolari. Le mappe di potenziale elettrostatico molecolare. Strutture di Lewis, calcolo della carica formale e del numero di ossidazione. Il numero di ossidazione nelle molecole organiche. Forze intermolecolari.
2. Risonanza: strutture limite, ibrido di risonanza, energia di risonanza. Criteri per scrivere e stabilire il contributo delle strutture limite. Acidi e Basi di Brønsted e di Lewis. Reazioni acido-base. Calcolo della  $K_{eq}$  di una reazione acido base. Fattori che influenzano l'acidità.
3. Alcani: nomenclatura IUPAC e caratteristiche chimico fisiche. Isomeria costituzionale. Alcani a catena lineare e ramificata. Calore di combustione e N. ottano. Stereoisomeria conformazionale. Studio conformazionale dell'etano e del butano. Conformazione



## UNIVERSITÀ DI PISA

eclissata e sfalsata: tensione torsionale, Conformazione Gauche e Anti: tensione sterica. Rappresentazione delle molecole organiche lineari: strutture a zig-zag, proiezioni di Newman, strutture a cavalletto e proiezioni di Fischer. Cicloalcani: struttura, calori di combustione. Tensione angolare. Ciclopropano, ciclobutano, ciclopentano e cicloesano. Studio conformazionale del cicloesano. La conformazione a sedia: legami equatoriali e assiali. L'interazione 1,3-diassiale. Rappresentazione delle molecole cicliche: strutture di Haworth, strutture a "cunei". Studio conformazionale dei cicloesani poli-sostituiti. Composti policiclici: cis e trans decalina.

4. Stereoisomeria E/Z negli alcheni. Stereoisomeria Cis/Trans nei cicloalcani. Chiralità. Molecole non chirali: piano di simmetria e centro di simmetria. Centro chirale o asimmetrico. Molecole con un centro e due centri chirali. Nomenclatura CIP dei centri chirali: R/S. Enantiomeri diastereoisomeri. Centri chirali equivalenti e forme meso. La luce polarizzata sul piano e il potere Ottico rotatorio delle sostanze chirali: definizione e origine del fenomeno. Il polarimetro. Racemo ed eccesso enantiomerico. Esempi di risoluzione di un racemo.
5. Termodinamica e cinetica delle reazioni chimiche. I diagrammi di reazione. Fattori che influenzano la velocità di reazione. Equazione di Arrhenius e di Eyring. Reazioni a più step. Il postulato di Hammond. Il passaggio cineticamente determinante: approssimazione dello stato stazionario e del pre-equilibrio. Concetto di prodotto cinetico e termodinamico. Reazioni in competizione.
6. Idrocarburi insaturi: Alcheni e Alchini. Nomenclatura IUPAC e caratteristiche chimico fisiche. Riduzione catalitica del doppio e triplo legame. Catalizzatore di Lindlar. Calore di idrogenazione degli alcheni e a regola di Zeitev. Riduzione degli alchini con Na/NH. Struttura del radicale vinilico. Addizione elettrofila agli alcheni: addizione di HX e H<sub>2</sub>O. Meccanismo, Regiochimica e Regioisomeri. I carbocationi. Ordine di stabilità dei carbocationi. Stabilizzazione per effetto induttivo e iperconiugativo. Addizione di alogeni al doppio legame (regio e stereochimica). Lo ione alonio. Preparazione di aloidrine. Ossidazione del doppio legame: diidrossilazione e ossidazione con peracidi (meccanismo e stereochimica). Ozonolisi. Polimerizzazione dell'isobutilene (meccanismo cationico). Addizione elettrofila agli alchini: meccanismo, regiochimica, Il carbocatione vinilico (stabilità e ibridazione). Addizione di HX e alogeni agli alchini. Addizione di H<sub>2</sub>O agli alchini e la tautomeria cheto/enolica. Sintesi industriale del vinil-cloruro. Dieni e Polieni. Dieni isolati, coniugati e cumulati (alleni). Dieni coniugati: conformazione s-cis e s-trans, Stabilità e strutture di risonanza dei dieni coniugati. Addizione 1,2 e 1,4 ai dieni coniugati di HX e X<sub>2</sub>: controllo cinetico e termodinamico. Struttura del carbocatione allilico.
7. Reazioni radicaliche. Alogenazione radicalica degli alcani. Meccanismo, regiochimica, stereochimica e entalpia della reazione. Ordine di stabilità dei radicali alchilici, il radicale allilico e benzilico. Clorurazione e Bromurazione a confronto: principio di reattività/selettività. Autossidazione radicalica degli oli. Addizione di HBr ad alcheni in presenza di perossidi: meccanismo e regiochimica. Meccanismo della polimerizzazione radicalica: polietilene e derivati. Polimeri isotattici, sindiotattici e atattici.
8. Alogenuri alchilici Sostituzione nucleofila alifatica. Concetto di nucleofilicità e basicità. Meccanismo SN<sub>2</sub> e SN<sub>1</sub> Stereochimica delle reazioni SN<sub>2</sub> e SN<sub>1</sub> Competizione fra SN<sub>1</sub> e SN<sub>2</sub>. Caratteristiche del substrato (substrati 1° 2° e 3°) del nucleofilo, del gruppo uscente e del solvente. Nucleofili forti e deboli, fattori che influiscono sulla nucleofilicità. Effetto del solvente: Solventi polari protici e polari aprotici. Esteri di acidi solforici (tosilati) come gruppi uscenti. La reazione di beta-eliminazione: meccanismo E<sub>1</sub> e E<sub>2</sub>. Regiochimica e stereochimica delle reazioni E<sub>1</sub> e E<sub>2</sub>. Competizione fra le reazioni E<sub>1</sub> E<sub>2</sub> e competizione fra E<sub>1</sub> E<sub>2</sub> SN<sub>1</sub> e SN<sub>2</sub>. Utilizzo delle reazioni di sostituzione nucleofila e di beta-eliminazione nella sintesi di molecole organiche. Composti organo-metallici. Preparazione di composti di organo litio e reattivi di Grignard. La reazione di transmetallazione.
9. Alcoli: caratteristiche chimico-fisiche. Acidità e basicità. Nomenclatura. Dioli: dioli vicini e geminali. Glicol etilenico, glicol propilenico e glicerina. Reazione con metalli. Ossidazione degli alcoli 1° e 2°. Ossidazione dei dioli e alfa-idrossi-chetoni con HIO<sub>4</sub>. Metodi per la trasformazione di alcoli in alogenuri alchilici. Disidratazione degli alcoli ad alcheni. Eteri: caratt. chimico fisiche e basicità. Sintesi Williamson. Eteri ciclici. Stereo e regiochimica dell'apertura degli epossidi in ambiente acido e ambiente basico. Formazione di dioli dagli epossidi. Eteri corona: sintesi e caratteristiche. PEO e PEG: es. di polimerizzazione anionica. Composti dello zolfo (tioli solfuri acidi solfinici, solfonici, solfati, solfosolfati e solfoni): struttura e caratteristiche chimico-fisiche.
10. Composti aromatici. Gli annuleni. Composti aromatici, antiaromatici e non-aromatici. Orbitali molecolari dei composti aromatici e antiaromatici, circonferenza di Frost e regola di Hückel. Anioni e cationi aromatici. Strutture di risonanza e energia di risonanza del Benzene. Addizione Elettrofila aromatica: meccanismo generale e profilo energetico. Alogenazione, solfonazione, nitratura, alchilazione e aclazione di Friedel-Craft. La sostituzione elettrofila aromatica nei benzeni sostituiti. Effetto attivante/disattivante e orto/para/meta orientante dei vari tipi di sostituenti (effetto induttivo e mesomerico). Carbocatione e radicale benzilico, carbocatione e radicale arilico: struttura e stabilità. Ossidazione e Alogenazione della catena laterale dei composti aromatici. Struttura e ossidazione degli Xileni. Fenoli, acidità e reattività. Ossidazione dei fenoli. La reazione di Kolbe (sintesi industriale dell'aspirina). Sost. nucleofila aromatica: meccanismo di addizione/eliminazione e meccanismo via benzino. Idrocarburi policiclici aromatici. struttura e tossicità. Composti eterociclici aromatici: Piridina Pirrolo Furano e Tiofene. Struttura e basicità del pirrolo e della piridina. Protonazione del pirrolo e base coniugata del pirrolo.
11. Ammine alifatiche e aromatiche. Nomenclatura, caratteristiche Chimico fisiche e basicità. Sintesi di ammine per alchilazione o riduzione di altri gruppi funzionali Reazione delle ammine alifatiche e aromatiche con acido nitroso. N-nitrosammine e sali di diazonio. Impiego nella sintesi organica dei sali di diazonio. Struttura dell'azobenzene. Sintesi degli azocomposti (coloranti artificiali).
12. Aldeidi e Chetoni. Struttura, proprietà chimico fisiche e reattività. Nomenclatura. Addizione nucleofila al carbonile: meccanismo generale (catalisi acida e basica) e stereochimica. Influenza dei sostituenti sulla reattività del gruppo carbonilico. Formazioni di gem-dioli, emiacetali e acetali. Emiacetali e acetali ciclici. Gli acetali come gruppi protettivi. Idrolisi di un acetale in ambiente acido: la reazione inversa. Formazione e idrolisi di immine ed enammine. Amminazione riduttiva. Riduzione e ossidazione di aldeidi e chetoni. Addizione di reattivi di Grignard.
13. Acidi carbossilici. Caratteristiche chimico-fisiche. Acidità. Riduzione e formazione di cloruri acidi. Derivati acidi carbossilici: alogenuri acidi, anidridi, esteri e ammidi. Relazione struttura/reattività. Sostituzione nucleofila acilica: meccanismo generale. Vari esempi di sostituzione nucleofila acilica. Esterificazione di Fischer: una reazione reversibile. Idrolisi di esteri base-catalizzata (saponificazione). La saponificazione dei grassi. Idrolisi di ammidi catalizzata da acidi e da basi. Riduzione di esteri e ammidi. Lattoni e lattami.
14. Acidità degli idrogeni in alfa dei composti carbonilici. Acidità di aldeidi, chetoni, esteri, ammidi e composti 1,3-dicarbonilici. Tautomeria cheto-enolica. Generazione e stabilità dell'anione enolato. Reazione di alfa-sostituzione catalizzata da acidi e da basi. Meccanismo di condensazione aldolica catalizzata da acidi e da basi. Disidratazione dell'aldolo e formazione di aldeidi e chetoni



## UNIVERSITÀ DI PISA

---

alfa-beta-insaturi. Condensazione aldolica incrociata e intramolecolare. Condensazione aldolica in presenza di LDA: vantaggi. Condensazione di Cleisen. Condensazione di Dieckmann. Decarbossilazione dei  $\beta$ -chetoacidi. Cleisen incrociata. Sintesi del malonato dietilico e di beta-dichetoni.

15. Reazione di Michael: addizione 1,4 di nucleofili a composti carbonilici  $\alpha,\beta$ -insaturi. Concetto di accettore e donatore di Michael. Un esempio di utilizzo sintetico: anellazione di Robinson. Altri esempi di reazione di Michael: addizione 1,4 di ammine e applicazioni nella chimica dei polimeri.
16. Classificazione e nomenclatura dei carboidrati. Monosaccaridi: aldosi e chetosi, zuccheri della serie D e serie L. Triosi: Gliceraldeide e diidrossi-acetone. Tetrosi: eritrosio e treosio. Esosi: glucosio, mannosio, galattosio e fruttosio. Forma aperta e forma emiacetalica (furanosica e piranosica). Anomero  $\alpha$  e  $\beta$ . Formazione di glicosidi per reazione di un alcol in ambiente acido. Riduzione ad alditoli. Zuccheri riducenti e non riducenti. Mutarotazione. Disaccaridi: Maltosio, Cellobiosio. Legame  $\alpha$ -1,4,  $\beta$ -1,4 glicosidico. Polisaccaridi: cellulosa, amilosio e amilopectina. Viscosa, cellulosa-acetato e trinitrocellulosa (struttura).
17. Tensioattivi: non ionici, cationici, anionici e anfoteri. Vari esempi e loro sintesi (a grandi linee).

### Bibliografia e materiale didattico

1. Bruice: Elementi di Chimica Organica (Edises)
2. Brown: Introduzione alla CHIMICA ORGANICA (Edises)
3. Brown: CHIMICA ORGANICA (Edises)
4. Bruice: CHIMICA ORGANICA (Edises)
5. Materiale Didattico Supplementare: diapositive proiettate a lezione, tabelle, esercizi supplementari, quesiti d'esame.

### Indicazioni per non frequentanti

Qualora lo studente si trovi nell'impossibilità di frequentare, è invitato a contattare il docente per una guida allo studio della materia.

### Modalità d'esame

Esame scritto + Esame orale.

Ultimo aggiornamento 31/08/2022 09:49