



UNIVERSITÀ DI PISA

CHIMICA ORGANICA

LUCILLA FAVERO

Academic year	2023/24
Course	INGEGNERIA CHIMICA
Code	058II
Credits	6

Modules	Area	Type	Hours	Teacher(s)
CHIMICA ORGANICA	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 H₂O. 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 H₂O 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 X₂: 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 S_N2 e S_N1 Stereochimica delle reazioni S_N2 e S_N1 Competizione fra S_N1 e S_N2. 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 E1 e E2. Regiochimica e stereochimica delle reazioni E1 e E2. Competizione fra le reazioni E1 E2 e competizione fra E1 E2 S_N1 e S_N2. 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 HIO₄. Metodi per la trasformazione di alcoli in alogenuri alchilici. Disidratazione degli alcoli ad alcheni. Eteri: caratt. chimico fisiche e basicità. Ossidazione radicalica. 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, solfossidi 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 acilazione 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.



UNIVERSITÀ DI PISA

Meccanismo di condensazione aldolica catalizzata da acidi e da basi. Disidratazione dell'aldolo e formazione di aldeidi e chetoni alfa-beta-insaturi. Condensazione aldolica incrociata e intramolecolare. Condensazione aldolica in presenza di LDA: vantaggi. Condensazione di Claisen. Condensazione di Dieckmann. Decarbossilazione dei β -chetoacidi. Claisen incrociata. Sintesi del malonato dietilico e di β -dicetoni.

15. Reazione di Michael: addizione 1,4 di nucleofili a composti carbonilici α,β -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 emiacetale (furanosica e piranosica). Anomero alfa 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 alfa-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 24/07/2023 17:47