

Corso di Laurea in CHIMICA INDUSTRIALE

CHIMICA ORGANICA I E LABORATORIO (Modulo 1)

Prof. Salvatore Foti

1. INTRODUZIONE

Origine del termine "organico" e significato attuale.

Le strutture elettroniche degli atomi. Rappresentazioni di Lewis. Il legame chimico. Legame ionico, potenziale di ionizzazione e affinità elettronica. Legame covalente ed elettronegatività. Lunghezza di legame e forza di legame. Carica formale. La teoria della risonanza. Meccanica quantistica: forma degli orbitali atomici s e p. Orbitali molecolari. Orbitali ibridi sp, sp², sp³. Struttura del metano, dell'ammoniaca e dell'acqua. Doppio e triplo legame.

Principali gruppi funzionali e relative classi di composti.

2. ALCANI

Struttura degli alcani, serie omologhe, isomeria strutturale, nomenclatura corrente. Principi generali della nomenclatura IUPAC e applicazione nel caso degli alcani. Classificazione degli atomi di carbonio e di idrogeno. Conformazioni degli alcani. Proiezioni di Newman. Proprietà fisiche. Forze di dispersione. Fonti naturali e cenni sulla lavorazione del petrolio. REATTIVITÀ – Con alogeni. Con ossigeno.

3. CICLOALCANI

Struttura, nomenclatura e proprietà fisiche. Conformazioni e stabilità relative del ciclopropano, ciclobutano, cicloesano, cicloesano. Contributi alla tensione d'anello: distorsione dell'angolo di legame, tensione di eclissamento e interazione diassiale. Idrogeni assiali ed equatoriali nel cicloesano. Conformazioni preferite dei cicloesani sostituiti. Isomeria cis-trans nei cicloalcani.

4. ACIDI E BASI

Acidità e basicità: acidi secondo Arrhenius, Brønsted-Lowry e Lewis. Definizione del pK_a. Reazioni acido-base: posizione dell'equilibrio e forza relativa degli acidi e delle basi.

5. STEREOCHIMICA

Isomeri strutturali e stereoisomeri. Chiralità e stereocentri. Enantiomeri. Nomenclatura degli enantiomeri: il sistema R-S. Proiezioni di Fischer. Molecole con più stereocentri: enantiomeri e diastereomeri; forme meso. Proprietà fisiche degli enantiomeri. Attività ottica: luce polarizzata e polarimetro. Potere rotatorio specifico. Purezza ottica ed eccesso enantiomerico. Metodi di risoluzione di miscele racemiche.

6. ALCENI

Struttura del doppio legame. Nomenclatura. Isomeria. Nomenclatura *cis-trans* e *Z-E*. Proprietà fisiche. REATTIVITÀ – Concetti generali sui meccanismi di reazione. Addizioni elettrofile: addizione di acidi alogenidrici e regioselettività (stabilità relativa dei carbocationi e regola di Markovnikov); addizione di acqua (idratazione acido-catalizzata): Riarrangiamento dei carbocationi. Addizione di bromo e cloro in solvente non nucleofilo e nucleofilo e stereoselettività; ossimercuriazione-riduzione; idroborazione-ossidazione. Reazioni di ossidazione: con permanganato di potassio; con

tetrossido di osmio e perossido di idrogeno; con ozono; con peracidi. Idrogenazione catalitica, calori di idrogenazione e stabilità relativa degli alcheni.

PREPARAZIONI - Deidroalogenazione degli alogenuri alchilici (\Rightarrow alogenuri alchilici). Disidratazione degli alcoli (\Rightarrow alcoli). Dealogenazione dei dialogenuri vicinali. Idrogenazione chimica e catalitica di un alchino (\Rightarrow alchini). Reazione di Wittig (\Rightarrow composti carbonilici).

7. DIENI

Classificazione. Struttura dei dieni coniugati secondo la teoria del legame di valenza. Stabilità relativa delle forme limiti e loro contributo all'ibrido di risonanza. Energia di risonanza. Addizione elettrofila ai dieni coniugati: addizioni -1,2 e -1,4. Controllo termodinamico e cinetico dell'addizione ai sistemi coniugati.

8. ALCHINI

Struttura del triplo legame. Nomenclatura. Proprietà fisiche. REATTIVITÀ – Acidità: acetiluri. Idrogenazione catalitica e chimica. Idroborazione e tautomeria cheto-enolica. Addizione di alogeni. Addizione di acidi alogenidrici. Addizione di acqua al triplo legame. PREPARAZIONI - Ottenimento dell'acetilene dal carburo di calcio e dalla pirolisi del metano. Deidroalogenazione dei dialogenuri vicinali. Reazione di acetiluri con alogenuri alchilici.

9. ALOGENURI ALCHILICI

Struttura e nomenclatura. Proprietà fisiche. PREPARAZIONI - Alogenazione degli alcani: meccanismo dell'alogenazione radicalica; scissione omolitica dei legami. stabilità relativa e struttura dei radicali alchilici primari, secondari e terziari. Reattività relativa degli alogeni nelle reazioni di alogenazione. Clorurazione degli alcani superiori: reattività relative degli idrogeni primari, secondari, terziari e stabilità relative dei rispettivi radicali. Reazioni regioselettive (postulato di Hammond); stereochimica dell'alogenazione radicalica. Addizione di acidi alogenidrici agli alcheni e agli alchini (\Rightarrow alcheni e alchini); addizione di alogeni agli alcheni (\Rightarrow alcheni); alogenazione degli alcoli con reattivi alogenanti e con HX (\Rightarrow alcoli).

REATTIVITÀ – Meccanismo, cinetica e stereochimica della sostituzione nucleofila alifatica S_N2 (Sostituzione Nucleofila Bimolecolare) ed S_N1 (Sostituzione Nucleofila Monomolecolare). Fattori che influenzano il meccanismo S_N1 ed S_N2 . β - eliminazione: meccanismo E2 ed E1. Fattori che influenzano il meccanismo E1 ed E2. Competizione fra sostituzione ed eliminazione. Raffronto tra le S_N1 e le S_N2 , le E1 ed E2.

10. ALCOLI

Struttura. Nomenclatura. Proprietà fisiche: il legame idrogeno. REATTIVITÀ -Acidità e basicità degli alcoli. Reazioni con metalli attivi. Formazione di alogenuri alchilici: reazione con acidi alogenidrici e saggio di Lucas; reazioni con cloruro di tosile, $SOCl_2$, PX_3 , PX_5 . Disidratazione ad alcheni e regola di Zaitsev. Il riarrangiamento pinacolico. Ossidazione di alcoli primari e secondari con bicromato e con piridinio clorocromato. Ossidazione dei glicoli con acido periodico. Formazione di esteri organici (\Rightarrow acidi carbossilici).

PREPARAZIONI- Addizione di H_2O agli alcheni (\Rightarrow alcheni); ossimercuriazione-riduzione degli alcheni (\Rightarrow alcheni); idroborazione-ossidazione (\Rightarrow alcheni); idrolisi di alogenuri alchilici (\Rightarrow alogenuri alchilici); addizione di organo-metallici alle aldeidi e ai chetoni (\Rightarrow composti carbonilici); riduzione dei composti carbonilici (\Rightarrow composti carbonilici); riduzione di acidi carbossilici ed esteri (\Rightarrow acidi carbossilici e derivati funzionali degli acidi carbossilici).

11. ETERI ED EPOSSIDI

Struttura e nomenclatura degli eteri. Proprietà fisiche. PREPARAZIONI- Sintesi di Williamson. Alcolossimercuriazione/riduzione. Disidratazione degli alcoli. Addizione di alcoli agli alcheni. REATTIVITÀ - Scissione con acidi; formazione di idroperossidi.

Struttura e nomenclatura degli epossidi. PREPARAZIONI- Ossidazione degli alcheni con perossiacidi; sostituzione nucleofila interna nelle aloidrine. REATTIVITÀ – Scissione acida e basica.

12. ALDEIDI E CHETONI

Struttura. Nomenclatura. Proprietà fisiche. REATTIVITÀ- *Addizione di nucleofili al carbonio*: addizione di reattivi di Grignard; addizione di alchini; addizione di HCN; reazione di Wittig. *Addizione di nucleofili ossigenati*: addizione di acqua; addizione di alcoli (semiacetali e acetali). *Addizione di nucleofili azotati*: reazioni con derivati dell'ammoniaca (ammine, idrossilammina, idrazina, fenilidrazina, semicarbazide). Reazione di Cannizzaro. Tautomeria cheto-enolica. *Reazioni al carbonio α* : racemizzazione; alogenazione in α e reazione aloformica; la condensazione aldolica semplice e incrociata. Reazioni di ossidazione delle aldeidi: saggi di Tollens e di Fehling; ossidazione spontanea in presenza di ossigeno. Ossidazione dei chetoni. Riduzione ad alcoli con NaBH_4 e con LiAlH_4 e con idrogeno in presenza di catalizzatori; riduzione ad idrocarburi in ambiente acido e basico. PREPARAZIONI- Ossidazione di alcoli secondari (\Rightarrow alcoli); ossidazione di alcoli primari con clorocromato di piridinio (\Rightarrow alcoli); ossidazione di glicoli con acido periodico (\Rightarrow alcoli); idratazione degli alchini (\Rightarrow alchini); idroborazione-ossidazione degli alchini (\Rightarrow alchini); riduzione dei derivati degli acidi (\Rightarrow derivati degli acidi).

13. ACIDI CARBOSSILICI

Struttura. Nomenclatura. Proprietà fisiche. Acidità; effetto dei sostituenti sull'acidità in acidi alifatici; formazione di sali; saponi. REATTIVITÀ- Esterificazione; reazione con diazometano; trasformazione in alogenuri acilici; riduzione con idruro di litio e alluminio. *Reazioni sulla catena laterale per gli acidi alifatici*. Alogenazione in α : reazione di Hell, Vholard, Zelinsky. PREPARAZIONI: ossidazione di alcoli primari e di aldeidi (\Rightarrow alcoli); ossidazione di metilchetoni con la reazione aloformica (\Rightarrow aldeidi); carbonatazione dei reattivi di Grignard; idrolisi dei nitrili.

14. DERIVATI FUNZIONALI DEGLI ACIDI CARBOSSILICI

Struttura. Nomenclatura. Proprietà fisiche. REATTIVITÀ- La sostituzione nucleofila acilica: meccanismo di addizione-eliminazione; sostituzione acilica catalizzata da acidi. Confronto della sostituzione acilica con quella alchilica. Reazione con acqua (idrolisi). Reazione con alcoli. Reazione con ammoniaca ed ammine. Reazione degli esteri con i reattivi di Grignard. Riduzione. Riarrangiamento di Hofmann delle ammidi.

15. CARBOIDRATI

Classificazione dei carboidrati. Monosaccaridi: struttura; nomenclatura: aldosi e chetosi; stereoisomeri: la gliceraldeide come composto di riferimento, proiezioni di Fischer, serie D ed L; diffusione in natura di aldosi e chetosi; epimeri; mutarotazione; struttura ciclica dei monosaccaridi; forme furanosiche e piranosiche; anomeri; rappresentazioni della struttura ciclica: proiezioni di Haworth. REATTIVITÀ DEI MONOSACCARIDI: formazione di glicosidi; formazioni di N-glicosidi; formazione di metil-eteri e idrolisi dei composti permetilati; acetilazione; ossidazione con i reattivi di Tollens e Fehling: interconversione di glucosio, mannosio e fruttosio; ossidazione con acqua di

bromo: acidi aldonici; ossidazione con l'acido nitrico: acidi aldarici; ossidazione con acido periodico; formazione di osazoni; riduzione ad alditoli; sintesi di Kiliani-Fischer; degradazione di Wohl. Disaccaridi: lattosio; maltosio; cellobiosio; saccarosio. Polisaccaridi: Amido, glicogeno e cellulosa.

16. AMMINOACIDI E PROTEINE

α -Aminoacidi: serie D ed L; Struttura zwitterionica; acidità e basicità del gruppo carbossilico e del gruppo ammidico negli α -aminoacidi; dissociazione degli aminoacidi in funzione del pH. Equazione di Henderson-Hasselbalch. Punto isoelettrico. Struttura e classificazione dei 20 aminoacidi che costituiscono le proteine, aminoacidi essenziali. Codici a tre e a una lettera. Proteine: Struttura del legame peptidico. Rappresentazione delle catene polipeptidiche. Idrolisi totale delle catene polipeptidiche. Analisi qualitativa e quantitativa degli aminoacidi. Reazione con ninidrina. Struttura secondaria: α - elica e β -sheet. Fattori che determinano la struttura terziaria. Struttura quaternaria.

17. POLIMERI

Polimeri naturali e sintetici. Elastomeri, fibre, materie plastiche. Nomenclatura e rappresentazione dei polimeri. Polimerizzazioni a catena e a stadi (polimeri di poliaddizione e di policondensazione). Polimerizzazione a catena radicalica; polimerizzazione di coordinazione (catalizzatori di Ziegler-Natta); copolimeri; polimerizzazioni cationiche; polimerizzazioni anioniche (polimeri viventi). Polimerizzazione a stadi. Poliammidi, poliesteri, policarbonati, poliuretani, resine epossidiche. Polimeri naturali: gomma naturale e guttaperca. Proprietà dei polimeri.

Siti web di utile consultazione:

www.chempensoftware.com/organicreactions.htm (reazioni organiche classiche);

www.chem.qmul.ac.uk/iupac/ (nomenclatura IUPAC);

www.organicworldwide.net/tutorial.html (tutorial in chimica organica).

Testi consigliati:

- 1) JANICE GORZYNSKI SMITH, *Chimica Organica*, McGraw-Hill, **2007**.
- 2a) PAULA YURKANIS BRUICE, *Chimica Organica*, EdiSES s.r.l., Napoli, **2005**.
- 2b) PAULA YURKANIS BRUICE, *Organic Chemistry – Study Guide & Solutions Manual*, 4th Ed., Pearson Education, Inc., **2004**.
- 3) SOLOMON & FRYHLE, *Organic Chemistry*, 8th Ed., John Wiley & Sons, **2004**.
- 4a) W. H. BROWN, C. S. FOOTE, B. L. IVERSON *Chimica Organica*, EdiSES, Napoli, **2006**.
- 4b) W. H. BROWN, (B. L. IVERSON, S. A. IVERSON), *Guida alla soluzione dei problemi di Chimica Organica*, EdiSES, Napoli, **1997**.
- 5) JOHN McMURRY *Chimica Organica*, Piccin, Padova, **2005**.
- 6) K. PETER, C. VOLLHARDT, N. H. SCHORE *Chimica Organica*, Zanichelli, Bologna, **2005**.
- 7) G. MARC LOUDON, *Organic Chemistry*, 4th Ed., Oxford University Press, **2002**.
- 8) BRUNO BOTTA, *Chimica Organica*, Edi-ermes, **2011**.