



## PREREQUISITI

- Per poter seguire proficuamente il corso e superare l'esame, sono fondamentali le conoscenze acquisite e i concetti maturati nel corso di Chimica Generale. In particolare sono fondamentali i concetti relativi alla struttura elettronica degli atomi, al legame chimico, alla termodinamica chimica (con particolare riferimento all'equilibrio chimico e agli equilibri acido-base), e alla cinetica chimica. Sebbene non sia obbligatorio aver superato l'esame di Chimica Generale, è fortemente consigliato aver acquisito la maggior parte dei concetti e delle competenze relativi a tale insegnamento prima di frequentare il corso di Chimica Organica.

## CONTENUTI DELL'INSEGNAMENTO E PROGRAMMA ESTESO

- Vedi sezione corrispondente su ELLY e sul SYLLABUS

## BIBLIOGRAFIA

- Testo principale  
Brown, Iverson, Anslyn, Foote: **Chimica Organica**, 6<sup>a</sup> Edizione, EdiSES, Napoli.
- Da consultare per altri esercizi o discussioni
  - N. L. Allinger, M. P. Cava, et al., Chimica Organica, 2<sup>a</sup> Edizione, Zanichelli, Bologna.
  - P. Y. Bruice: Chimica Organica, 2<sup>a</sup> Edizione, EdiSES, Napoli, 2017.
  - J. McMurry, Chimica Organica, 1<sup>a</sup> Edizione, Zanichelli, Bologna

## ESERCIZIARI con PROBLEMI E SOLUZIONI (e disponibilità in biblioteche dell'Università)

- W. H. Brown e T. Poon Guida alla soluzione dei problemi EDISES; Biblioteca CHIMICA 10-D-0179
- Solomon La chimica attraverso gli esercizi Biblioteca CHIMICA 10-D-0145
- Barlet e Pierre La chimica attraverso gli esercizi e problemi Biblioteca CHIMICA 10-D-0037
- Morrison e Boyd Study guide to Organic Chemistry Biblioteca CHIMICA 10-D-071

## **Programma Esteso del Corso di Chimica Organica 1 (6 CFU)**

**Introduzione** al corso: la scelta evolutiva dei composti organici nel mondo biologico e scelta del C come atomo centrale dei composti organici; strutture elettroniche e di Lewis degli atomi; risonanza; modello di legame di Lewis e strutture di Lewis di molecole e ioni; cariche formali sugli atomi; scala della elettronegatività del Pauling; legame covalente secondo il modello del legame di valenza: ibridazione degli orbitali atomici; legame covalente; momento dipolare delle molecole biatomiche e poliatomiche (somma vettoriale dei momenti dipolari di legame); angoli e distanze di legame e forma delle molecole secondo la teoria VSEPR. Classificazione dei [gruppi funzionali](#) quale approccio metodologico alla struttura e reattività delle molecole contenenti uno o più gruppi funzionali.

Legame covalente puro (energia e distanze di legame). Interazioni molecola-molecola, raggi di van der Waals. Richiami sulle forze intermolecolari aspecifiche: interazioni dipolo-dipolo, dipolo-dipolo indotto, dipolo istantaneo-dipolo indotto, polarizzabilità e suo collegamento con l'indice di rifrazione, effetto della temperatura, discussione esempi. Interazioni intermolecolari specifiche: legame ad idrogeno, interazioni donatore-accettore, discussione esempi. Discussione tensione di vapore e punto di ebollizione quale metodo, a parità del peso molecolare, per valutare le interazioni intermolecolari. Solubilità e proprietà fisiche dei composti organici; proprietà dei solventi (solventi apolari, protici e dipolari aprotici); costante dielettrica dei solventi.

**Aspetti termodinamici** ed energetici delle reazioni chimiche spontanee. Termochimica, calore ed entalpia, calore di combustione e potere calorifico, correlazione con il livello ossidativo della molecola organica. Calcolo della variazione entalpica mediante l'energia dei legami coinvolti nella reazione. Variazione entropica, metodo per verificare il segno di tale variazione ( $n^\circ$  molecole, stato fisico). Energia libera, discussione esempi, stato standard e dipendenza dalle concentrazioni delle specie reagenti. Correlazione fra variazione dell'energia libera nello stato standard e la costante di equilibrio.

**Aspetti cinetici** delle reazioni chimiche: velocità delle reazioni, sua misura sperimentale, dipendenza dalle concentrazioni delle specie reagenti, reazioni del 1° e 2° ordine. molecolarità di una reazione; urti, urti efficaci, energia di attivazione, correlazione fra  $k_v$  e T, meccanismi di reazione, reazioni in un solo stadio o in più stadi, stato di transizione, intermedio di reazione, stadio cineticamente determinante.

**Acidi e Basi** di Brønsted-Lowry. Acidi e Basi di Lewis. Nucleofili ed elettrofili. Intermedi di reazione in Chimica Organica

**Alcani:** formula bruta, metano (atomo di carbonio ibridizzato  $sp^3$ , distanza, angolo ed energia del legame CH) etano (CH e CC) aspetto notazionale delle formule di struttura, omologhi superiori, isomeria di catena, proprietà fisiche (es. p.e. forze intermolecolari e P.M.), nomenclatura. Stereochimica: conformazioni sfalsate ed eclissate, discussione rotazione legame C-C etano e  $C_2-C_3$  nel n-butano, energie relative, aspetti notazionali, formule a cavalletto e proiezioni di Newman. Cicloalcani: introduzione, formula bruta, tensione di anello e destabilizzazione dovuta ad aspetti conformazionali. Cicloalcani: ciclopropano, ciclobutano, ciclopentano e cicloesano. Stabilità relativa tramite il calore di combustione. Isomerie e stereoisomeria cis - trans. Accenno agli aspetti conformazionali del ciclobutano e ciclopentano. Discussione conformazioni del cicloesano, idrogeni equatoriali ed assiali, aspetti notazionali, conformazioni dei cicloesani monosostituiti. Cicloesani bisostituiti: aspetti configurazionali e conformazionali. Reattività degli alcani e cicloalcani: quadro generale. Reazioni di alogenazione: stechiometria, aspetti termodinamici e dati cinetici (reattività relativa degli alogeni, degli alcani, regiochimica delle reazioni). Dai dati cinetici all'ipotesi meccanicistica, reazione a catena con intermedi radicalici, stabilità relativa dei radicali (confronto con energie di legame C-H su metano, carboni primari, secondari e terziari) Stadio cineticamente determinante e postulato di Hammond. Applicazione di questa ipotesi per la spiegazione della reattività relativa degli alcani e loro regioselettività. Reazioni consecutive e loro controllo.

**Chiralità e molecole chirali.** Esempi di molecole chirali - Potere rotatorio specifico - Aspetti notazionali per molecole con un centro stereogeno - Proiezioni di Fisher - Operazioni permesse su queste proiezioni - Nomenclatura D e L, nomenclatura R e S - Principi generali e regole per dare la priorità ai sostituenti. Molecole con più centri stereogeni: numero massimo di stereoisomeri, stereochimica di molecole con 2 centri stereogeni, enantiomeri e diastereoisomeri, forme meso, aldotriosi, tetrosi, pentosi ed esosi naturali. Centri prochirali, reazioni condotte in assenza di elementi chirali portano a miscele racemiche. Separazione di enantiomeri: dal rapporto enantiomerico a quello diastereoisomerico, esempio di separazione.

**Alcheni** : formula bruta, atomo di carbonio ibridizzato  $sp^2$ , discussione struttura etilene, legami sigma e p. Omologhi superiori : isomeria di catena, di posizione del doppio legame e stereoisomeria cis-trans. Alcheni: nomenclatura, cis-trans, E-Z. Stabilità relativa degli alcheni via calori di idrogenazione: numero dei sostituenti alchilici e geometria. Reattività degli alcheni: reazioni di addizione, aspetti termodinamici. Reattività degli alcheni: addizione di idrogeno, catalizzatori, andamento stereochimico, stereospecificità sin. Discussione esempio: utilizzo delle formule a cavalletto e passaggio alle proiezioni di Fisher, diastereospecificità. Addizione di HX (acidi alogenidrici e acqua) dati sperimentali, regioselettività e nucleofilia (sua definizione operativa mediante misure cinetiche) relativa dei vari alcheni. Ipotesi meccanicistica, carbocationi, struttura e loro stabilità relativa. Addizioni ad alcheni: HX (acidi alogenidrici e acqua), meccanismo, intermedio carbocationico, stadio cineticamente determinante, applicazione del postulato di Hammond, regioselettività e cinetiche competitive. Spiegazione della diversa nucleofilia di etilene, propilene e isobutilene. Addizione di acqua: spiegazione della necessità del catalizzatore acido, meccanismo. Trasposizione di carbocationi. Addizione di bromo: stereospecificità anti, ipotesi meccanicistica. Alcheni: reazioni alogeno + nucleofilo (Es. bromo + acqua, alcoli, alogenuri) regiochimica, andamento stereochimico, discussione esempi. Addizione antimarkovnikov di acqua via borani: impostazione. Idroborazione: andamento regiochimico e stereochimico, discussione esempi. Inizio discussione reattività via addizioni radicaliche al doppio legame. Esempi di addizioni radicaliche ad alcheni: HBr e alometani. Meccanismo e regiochimica. Polimerizzazione radicalica. Ossidazione controllata: generazione di epossidi, dioli vicinali con addizioni sin o anti.

**Alchini:** orbitali ibridi sp, geometria, struttura ed energie del triplo legame, isomerie. Acidità dei CH su triplo legame, definizione  $K_a$ ,  $pK_a$ , equilibri acido-base. Reazioni acido base degli alchini: discussione esempi che portano all'acido più debole. Reazioni di addizione su alchini, due reazioni consecutive con possibilità di fermarsi al primo stadio: idrogeno (catalizzatori, addizione sin col catalizzatore di Lindlar ed ottenimento di alcheni cis), bromo (addizione anti), acidi alogenidrici (regiochimica secondo Markovnikov), acqua (catalisi acida, tautomeria cheto-enolica). **Dieni** non coniugati e coniugati, calori di idrogenazione e stabilità dei dieni coniugati, delocalizzazione elettronica. Mesomeria e formule di risonanza come metodo per descrivere molecole con ordine di legame frazionario e/o con cariche delocalizzate, regole per scrivere le formule di risonanza e per valutare sia il contributo alla struttura reale sia la stabilizzazione dovuta alla mesomeria. Discussione esempi. Dieni coniugati: composti polifunzionali, reattività quali alcheni e quali dieni, addizione di HBr, addizione 1,2- e 1,4-, controllo cinetico e termodinamico, meccanismo, carbocatione allilico.

**Alogenuri alchilici:** struttura e proprietà fisiche, quadro generale della reattività. sostituzioni ed eliminazioni. Meccanismi SN2 e SN1. Esempi di reazioni SN2.; Dati sperimentali sulle reazioni SN2: gruppo uscente, gruppo alchile, nucleofilo, solvente. Ipotesi meccanicistica. Reazioni SN1 dati sperimentali: gruppo alchile, gruppo uscente, solvente. Ipotesi meccanicistica. Solventi protici e aprotici, loro interazione con le coppie ioniche e effetti sulla nucleofilia. Effetti del catione sulla nucleofilia di un anione. Quadro conclusivo delle reazioni di sostituzione nucleofila alifatica. Quadro meccanismi reazione di eliminazione. Reazioni E2: dati sperimentali, alfa e beta ramificazione, coniugazione, regiochimica, Seytzeff e Hofmann, requisito stereoelettronico anti. Competizione SN2 ed E2: discussione dati sperimentali. Competizione 1° ordine e 2° ordine: parametri relativi. Competizione SN e E nei due casi. Discussione esempi. Alogenuri arilici e vinilici.

**Alcoli:** proprietà fisiche. Acidità degli alcoli: effetti dei sostituenti. Reazioni di generazione di alcolati via reazioni acido-base e red-ox. OH come gruppo uscente nelle reazioni di SN: catalisi acida e sue limitazioni, meccanismi, trasformazione in esteri di acidi forti. Alcoli nelle reazioni di eliminazione - catalisi acida - reversibilità. Meccanismi di sostituzione ed eliminazione con catalisi acida: 2° ordine con alcoli primari e 1° ordine con tutti gli altri. OH su carboni ibridizzati sp<sup>2</sup>: enoli (cenni) e fenoli. Aspetti strutturali dei fenoli. Fenoli: acidità, effetti dei sostituenti, stabilità del legame C-O, reazioni all'ossigeno ed alle posizioni orto-para dell'anello aromatico, elevata reattività nucleofila di queste ultime posizioni. Eteri: struttura e reattività, rottura del legame C-O con catalisi acida, perossidabilità. Epossidi: reattività in ambiente basico ed acido, regio e stereochimica, meccanismi relativi.

**Benzene:** struttura, quadro della reattività e confronto con la reattività dell'1,3,5-esatriene, calori di idrogenazione ed energia di risonanza, forme mesomere. Aromaticità: regole di Hückel: discussione esempi sia carbociclici che eterociclici, discussione delle formule di risonanza del pirrolo. Reattività del benzene: discussione esempi di sostituzioni elettrofile aromatiche, catalisi acida di Brønsted o di Lewis, generazione delle specie elettrofila, meccanismo in due stadi con il primo cineticamente determinante, intermedio di Wheland, approccio alla scrittura delle strutture risonanti, postulato di Hammond. Benzene monosostituiti: dati sulla nucleofilia relativa e sulla regiochimica delle sostituzioni elettrofile aromatiche. Effetti elettronici dei sostituenti: effetti induttivi e mesomeri, analisi effetti gruppi fortemente elettron donatori (OH, NR<sub>2</sub> etc.), gruppi alchilici, alogeni e gruppi fortemente elettron attrattori; gruppi carichi. Discussione effetti dei sostituenti sulla stabilità degli intermedi di Wheland e sui relativi complessi attivati, nucleofilia relativa. Effetto dei sostituenti sulla regiochimica delle reazioni di sostituzione elettrofila aromatica. Reazioni consecutive e parametri che ne possono determinare un eventuale controllo. Reazioni di alchilazione di Friedel e Crafts: isomerizzazione delle catene. Sostituzione elettrofile aromatiche su anelli aromatici polisostituiti e cenni alle reazioni della naftalina e antracene. Reattività dei gruppi alchilici legati ad anelli aromatici: reazioni radicaliche e di ossidazione.

**Ammine:** classificazione strutturale, basicità,  $K_b$  e  $pK_b$ ,  $K_a$  e  $pK_a$  dell'acido coniugato, loro collegamento con  $K_w$  e  $pK_w$ , discussione basicità relativa ammine alifatiche, aromatiche ed eterocicliche. Quadro reattività come nucleofili con elettrofili al carbonio. Sali di tetraalchilammonio per eliminazioni di Hofmann. Confronto fra i vari meccanismi di eliminazione e relativi elementi di controllo.

**Sintesi:** aspetti generali, retrosintesi, introduzione di nuove funzioni senza e con variazione del numero di atomi di carbonio. Analisi schematica all'approccio sintetico ad alcani, alchil aromatici, cicloalcani, alcheni, alchini, alcoli. Analisi schematica all'approccio sintetico ad alcoli con formazione del legame carbonio-carbonio. Sintesi di fenoli. Sintesi di alogenuri alchilici ed arilici. Sintesi di eteri ed epossidi. Sintesi di ammine alifatiche ed aromatiche. Discussione di alcuni esempi di sintesi via approccio retrosintetico.

## **METODI DIDATTICI**

- Lezioni frontali ed esercitazioni in classe con la risoluzione di problemi e quesiti atti a meglio comprendere le problematiche relative alla struttura e reattività delle differenti classi di composti organici.
- Attività di tutoraggio parallela per riprendere i concetti più importanti ed acquisire la capacità di operare criticamente, da soli e/o in gruppo. Gli studenti verranno stimolati ad affrontare gli esercizi in piccolo gruppi.
- **IMPORTANTE:** Studenti sono invitati a reperire il materiale didattico di tutto il corso in modo da "costruirsi", integrandolo, il proprio materiale di studio. Il materiale didattico proiettato, disponibile interamente già all'inizio del corso e disponibile sul portale ELLY è integrato in modo sostanziale con quello proposto e scritto alla lavagna.
- **IL LIBRO DI TESTO È MATERIALE DIDATTICO INDISPENSABILE.**

## **ALTRE INFORMAZIONI**

- Attività di supporto: Parallelamente alle ore di lezione teoriche (5 ore settimanali, 56 ore totali) verranno condotte esercitazioni in aula (2 ore settimanali di tutoraggio) volte all'illustrazione di esempi e allo svolgimento di esercizi che facilitino la comprensione della materia e che fungono da esempi di esercizi che verranno proposti all'esame.



## MODALITA' D'ESAME

L'esame consiste in una prova scritta (con problemi di Chimica Organica) della durata di 2 ore e di una prova orale.

Per facilitare gli studenti frequentanti il corso, a metà e a fine semestre verranno anche tenuti due verifiche scritte «**prove intermedie**» (rispettivamente sulla prima e seconda metà del programma). Solo chi supera entrambi le prove intermedie o uno scritto totale può accedere alla prova orale.

Le **prove scritte** verteranno su esercizi di Chimica Organica (completamento di sintesi organiche, meccanismi delle reazioni, proprietà acido-base di composti organici, stereochimica organica e struttura di biomolecole). Lo scritto è composto da 6 domande a risposta aperta ognuna delle quali vale 5 punti. Tempo a disposizione: **2 ore**

**Lo scritto ha validità 2 (due) mesi !**

Nella **prova orale** si verificheranno maggiormente gli aspetti teorici e la discussione delle proprietà e sintesi delle molecole organiche.

La votazione finale sarà la media aritmetica della prova scritta e della prova orale.

## MODALITÀ VERIFICA APPRENDIMENTO

- Durante gli esami (scritto e orale) si verificherà la preparazione dello studente attraverso lo svolgimento di esercizi di chimica organica atti a valutare la capacità di applicazione delle conoscenze e attraverso domande sulla struttura e reattività dei composti organici organici trattati.
- La soglia di sufficienza verrà raggiunta dallo studente che saprà analizzare composti organici in termini di gruppi funzionali e stereocentri presenti e che saprà classificare e dare il nome sistematico alle principali classi di composti organici.
- Si valuterà inoltre la capacità di descrivere la stereochimica dei composti organici e le proprietà degli stereoisomeri (fino a ulteriori 3 punti) nonché la conoscenza della reattività delle principali classi dei composti organici (fino ad ulteriori 3 punti)
- Si verificherà la capacità di mettere in relazione la reattività con le proprietà molecolari (relazione struttura-attività) di composti organici e di descrivere il meccanismo delle principali reazioni organiche anche attraverso il formalismo delle frecce (ulteriori 3 punti).
- Infine si valuterà la capacità di discutere le reazioni organiche in termini di controllo cinetico e termodinamico (fino a 3 punti).

## Check list per esame di chimica organica (scritto e orale)

| Conoscenze/competenze   | Voto                |
|---|---------------------|
| So analizzare i composti organici, riconoscendo i gruppi funzionali e gli stereocentri presenti? So classificare e dare il nome sistematico alle principali classi di composti organici?  | 18                  |
| So descrivere la stereochimica dei composti organici e conosco le proprietà degli stereoisomeri?  | fino a +3           |
| Conoscenza la reattività delle principali classi dei composti organici trattati?  | fino a +3           |
| Riesco a mettere in relazione la reattività con le proprietà molecolari dei composti organici e sono in grado di descrivere il meccanismo delle principali reazioni organiche visitate anche attraverso il formalismo delle frecce ricurve? | fino a +3           |
| Infine si valuterà la capacità di discutere le reazioni organiche in termini di controllo cinetico e termodinamico.   | fino a +3<br>e lode |