

Laurea in Fisica
a.a. 2003 – 2004
Chimica Organica
Titolare: Prof. Lorenzo Di Bari

Programma.

Richiami di teoria del legame di valenza; elettronegatività; legame covalente (polare); carica formale; risonanza (mesomeri equivalenti e non). Orbitali ibridi e orbitali molecolari.	(1h)
<u>ALCANI</u> formula bruta, formule di struttura, isomeri costituzionali e enantiomeri. Nomenclatura. Analisi conformazionale (etano, butano e catene lineari). Atomi e gruppi equivalenti e non (criterio di sostituzione). Gruppi enantiotopici. Intorno chimico.	(2h+1h)
<u>CICLOALCANI</u> : tensione e pressione sterica. Analisi strutturale dettagliata dei cicli da 3 a 6 atomi di carbonio: ring puckering, cicloesano a barca, sedia e twist. Interazioni 1,3-diassiali: metilcicloesano e relative considerazioni cinetiche/termodinamiche. Cicloesani disostituiti. Diastereomeri.	(2h+1h)
Reazione di combustione: valutazioni termodinamiche dettagliate (ciclo di Hess) per il caso generale degli alcani in termini di energie di legame. Alogenazione degli alcani: considerazioni termodinamiche e regioselettività.	(2h)
<u>ALCHENI</u> : Struttura; ibridazione sp^2 e sue conseguenze (distanze ed energie di legame; elettronegatività e acidità degli idrogeni legati). Isomeria cis trans e nomenclatura E-Z: regole di sequenza.	(1h)
Preparazione per diidroalogenazione e regola di Zaitsev. Reattività verso elettrofili (Br_2 , HBr, H_2O ecc.) regola di Markovnikov. Attacco elettrofilo al doppio legame e formazione di intermedi carbocationici. Stabilità dei carbocationi alchilici. Effetti induttivi. Giustificazione della regioselettività delle reazioni elettrofile. Trasposizioni.	(4h+2h)
Meccanismo della reazione di bromurazione e stereoselettività. Ossimercuriazione/demercuriazione per la preparazione di alcoli secondo Markovnikov. Addizione di HOCl e HOBr. Idroborazione e ossidazione per la preparazione di alcoli anti-Markovnikov.	(1h+1h)
Addizione radicalica di HBr e suo meccanismo. Alogenazione allylica. Meccanismo e uso della NBS. Meccanismo dell'alogenazione degli alcani e postulato di Hammond.	(1h+1h)
Ossidazione degli alcheni con $KMnO_4$, OsO_4 e O_3 . Idrogenazione di olefine. Calori di reazione e stabilità relative. Polimerizzazione cationica e radicalica.	(2h+1h)
<u>ALCHINI</u> : struttura e proprietà. Preparazione da dialoalcani. Reazioni di addizione elettrofila: idroborazione, idratazione, idroalogenazione- Confronto con la reattività delle olefine. Acidità degli acetileni terminali.	(1h+1h)
<u>DIENI</u> : Struttura elettronica attraverso la risonanza e gli orbitali molecolari. Carbocationi allylici e reattività verso l'addizione elettrofila 1,2 e 1,4. Controllo cinetico e termodinamico.	(1h+1h)
<u>ALCOLI</u> : struttura e proprietà fisiche; confronto con eteri, tioi e tioeteri. Richiamo delle reazioni di idratazione (formale) degli alcheni. Reazioni di sostituzione nucleofila per trattamento con HCl.	(2h+1h)
<u>ALOGENURI ALCHILICI</u> : Struttura e proprietà. Presentazione delle reazioni di sostituzione. Meccanismi e stereochimica delle reazioni di sostituzione nucleofila $SN1$ e $SN2$ e SNi : cinetica e ruolo del solvente. Reazioni di eliminazione E1 ed E2. Condizioni che favoriscono il decorso delle quattro reazioni esposte. Chiralità: centri e assi stereogenici. Regole CIP di nomenclatura dei centri. Enantiomeri e diastereomeri.	(3h+3h)
<u>ETERI</u> : preparazione e reattività come esempi di reazioni di sostituzione nucleofila.	(3h+3h)
<u>AROMATICI</u> : il fenomeno dell'aromaticità e la stabilizzazione del benzene. Regola di Hückel e conseguenze. <u>FENOLI</u> : acidità e delocalizzazione della carica sull'anello benzenico. Effetto dei sostituenti. Reazioni di ossidazione. Sostituzioni elettrofile aromatiche. Orientazione e reattività.	(3h+1h)
<u>ALDEIDI</u> e <u>CHETONI</u> : richiami delle principali vie di preparazione già viste. Struttura elettronica e reattività verso nucleofili. Attivazione per protonazione dell'ossigeno. Addizione di HCN, H_2O , ROH, RSH. Applicazioni sintetiche di acetal e ditiani. Reagenti organometallici e nucleofili al carbonio. Preparazione e impiego di reattivi di Grignard. Reazione di Wittig. Addizione di nucleofili all'azoto e formazione di immine. Riduzione chimica. Tautomeria cheto-enolica e condensazione aldolica.	(3h+1h)
<u>ACIDI CARBOSSILICI E DERIVATI</u> : acidità. Formazione di cloruri acilici con $SOCl_2$. Sostituzioni aciliche: formazione di esteri e di ammidi. Idrolisi degli esteri e delle ammidi e considerazioni sulle reazioni di equilibrio.	(2h)
<u>AMMINE</u> . Basicità e nucleofilicità.	(1h+1h)

Libri di testo:

W.H. Brown Introduzione alla chimica organica EdiSES Napoli 1999.