*Programma primo parziale*

*Chimica Organica e Biochimica per le Tecnologie*

*Introduzione. Ibridazione del carbonio.*

La chimica dell'elemento carbonio. Testi e modalità di insegnamento. Esami e appelli. Ibridizzazione sp3, sp2 ed sp del carbonio. Struttura delle molecole di metano, etano, etilene e acetilene.

*Alcani*

Atomi diversi dal carbonio che adottano ibridazione sp3. Idrocarburi alifatici e aromatici. Alcani: idrocarburi saturi. Formula bruta, formula di struttura e prospettica dei primi dieci alcani. Formule condensate. Radice e desinenza. Nomenclatura comune e IUPAC. Esempi. Isomeri di struttura. Denominazione dei gruppi alchilici comune e IUPAC.

*Stereoisomeri conformazionali. Alogenazione degli alcani.*

Distillazione del petrolio. Il punto di ebollizione aumenta al crescere della catena e diminuisce con la ramificazione: forze intermolecolari e superficie di contatto. Stereoisomeri conformazionali dell'etano e del butano. Formule di Newman. Barriera di interconversione. Alogenazione. Reazioni di sostituzione. Prodotti di alogenazione del metano. Evidenze sperimentali e meccanismo di reazione. Meccanismo di reazione per la clorurazione del metano: iniziazione, propagazione e terminazione.

*Combustione degli alcani. Cicloalcani.*

Alogenazione del propano. Scala di stabilità dei radicali del carbonio. Reattività e selettività. Combustione in difetto di ossigeno. Calori di combustione. Cicloalcani: formula generale e nomenclatura. Reattività. Reattività del ciclopropano. Reazioni di addizione. Teoria di Baeyer e calori di combustione. Tensione angolare e torsionale. Il ciclopropano è privo di tensioni angolari e torsionali perchè assume conformazioni non planari. Forma a sedia e a barca.

*Analisi conformazionale del cicloesano. Stereoisomeri configurazionali*.

Stabilità delle forme a sedia e a barca. Interconversione sedia-sedia. Idrogeni assiali ed equatoriali. Metilcicloesano: le due sedie non sono più energeticamente equivalenti. Interazioni 1,3-diassiali. Analisi del t-butilcicloesano. Stereoisomeri configurazionali del 1,2-dibromociclopropano. Isomeri *cis* e *trans*. Definizione di enantiomeri. Carbonio chirale. Proprietà fisiche e chimiche degli enantiomeri. Denominazione R/S. Esempi.

*Attività ottica. Denominazione D/L. Molecole chirali.*

Formule di Fischer. Denominazione D/L. Polarimetro. Molecole destrogire e levogire. Potere rotatorio e potere rotatorio specifico. Molecole chirali senza carboni chirali: allene. Proprietà chimiche: talidomide e ibuprofene. Composti con più carboni chirali: il *cis*-1,2-dibromo ciclopropano è un composto meso ed è achirale. I diastereisomeri. Piani di simmetria. Gli enantiomeri hanno inversione di configurazione a tutti i centri chirali.

*Stereoisomeri configurazionali con due carboni chirali. Risoluzione. Alcheni.*

Stereoisomeri configurazionali del 2,3-dibromobutano e 2,3-dibromopentano. Composti meso. Rapporto di enantiomeria e diastereoisomeria. Risoluzione di acidi carbossilici. Agente risolvente. Cromatografia su colonna chirale. Alcheni: gruppo funzionale, nomenclatura. Isomeri di struttura e stereoisomeri.

*Alcheni*

Nomenclatura IUPAC. Esempi. Isomeri geometrica: denominazioni *cis/trans* è Z/E. Esempi. Momenti di dipolo e idrofobicita'. Reazioni di addizione: aspetti termodinamico e cinetici dell'idrogenazione. Catalisi. Stato di transizione. Calore di idrogenazione. Grassi idrogenati.

*Idroalogenazione degli alcheni*

Calori di idrogenazione per valutare la stabilità. Idroalogenazione: meccanismo di reazione. Nucleofili ed elettrofili. Reazione regioselettiva. Teoria del carbocatione. Scala di stabilità dei carbocationi: effetti induttivi e iperconiugativi (cenno). Planarita'. Diagramma di reazione con percorsi competitivi. Postulato di Hammond. Controllo cinetico. Ipotesi meccanicistica in accordo con le evidenze sperimentali. Trasposizioni e attitudini migratorie. Regola di Markovnikov.

*Alogenazione degli alcheni*

Esempi di idroalogenazione di alcheni asimmetrici. Idratazione in catalisi acida. Alogenazione: reazione stereospecifica. Addizione anti-coplanate via ione alonio. Esempio del ciclopentene e del *trans-*2-butene. Formazione di aloidrine: reazione stereospecifica e regioselettiva. Addizione di HBr in condizioni radicaliche. Meccanismo di reazione. Prodotti anti-Markovnikov.

*Idroborazione seguita da ossidazione o riduzione. Ossidazione degli alcheni: epossidazione e ossidrilazi*one.

Idroborazione seguita da ossidazione: meccanismi di reazione. Addizione anti-Markovnikov in modalità sin-coplanare. Idroborazione seguita da riduzione. Epossidazione. Gli epossidi sono eteri reattivi. Sintesi dei dioli vicinali: addizione complessiva anti-coplanare. Ossidrilazione: addizione sin-coplanare. Intermedio di reazione. Schema riassuntivo delle reazioni di addizione agli alcheni.

*Polimeri di addizione*

Polimeri a crescita di catena o di condensazione. Significato di monomero e polimero. Meccanismo radicalico: iniziazione, propagazione e terminazione (combinazione o disproporzione). Polimerizzazione dell'etilene e dello stirene. Inserimento testa-coda. Polimeri isotattici, sindiotattici e atattici. Meccanismo cationico e anionico. Gruppi elettron-donatori e elettron-attrattori. Esempi di polimeri di addizione.

*Dieni*

Catalizzatori Ziegler-Natta (cenno). Dieni cumulati, coniugati e isolati. Nomenclatura. Stabilità dei dieni in base ai calori di idrogenazione. I dieni coniugati sono stabilizzati da risonanza. Forme limiti di risonanza e loro importanza. Esempio dello ione carbonato. Le forme limite sono immaginarie. Reattività dei dieni coniugati. Idroalogenazione: carbocatione allilico, addotto 1,2 è 1,4. Diagramma di reazione: prodotto cinetico e termodinamico. Condizioni cinetiche e termodinamiche. Polimerizzazione del 1,3-butadiene e dell'isoprene. Caucciù e guttaperca. Vulcanizzazione.

*Alchini. Idocarburi aromatici.*

Alchini: gradi di insaturazione, gruppo funzionale, nomenclatura. Idrogenazione, idroalogenazione, alogenazione. Idratazione: tautomeria cheto-enolica. Riduzione di alchini non terminali: idrogenazione con catalizzatore di Lindlar o con sodio in ammoniaca liquida. Acidità degli alchini. Idrocarburi aromatici: il benzene. Formula molecolare e gradi di insaturazione. Motivi per cui il benzene non è rappresentato adeguatamente dal cicloesatriene. Forme limite di Kekule'.

*Benzene: struttura, nomenclatura e reattività*

Calore di idrogenazione ed energia di coniugazione. Struttura planare. Nomenclatura dei benzeni mono di e tri-sostituiti. Sostituzioni elettrofile aromatiche. Meccanismo generale bistadio e diagramma di reazione. Intermedio di Wheland. Alogenazione, nitrazione, solfonazione, alchilazione di Friedel-Crafts e acilazione di F-C. Prestadio per ciascuna reazione.

*Reattività e orientamento nelle sostituzioni elettrofile aromatiche*

I gruppi elettron-attrattori e elettron-donatori modificano la reattività del benzene. Effetto dei sostituenti sull'intermedio di Wheland. Effetti induttivo (toluene e clorobenzene) o mesomerico (anilina e nitrobenzene). Gruppi attivati e disattivati. Orientamento: motivazioni dell'effetto orto-para orientante del gruppo metilico.

*Prodotti di sostituzione elettrofila su anelli con più sostituenti. Areni.*

Dimostrazione dell'effetto orto-para orientante dell'anilina e dell'effetto metà -orientante del nitrobenzene. Perché il clorobenzene è gruppo disattivante ma orienta in orto-para. Orientamento nei benzeni disostituiti. Questioni di orientamento nelle sintesi organiche. Esempi. Riduzione del nitrobenzene ad anilina. Gruppo protettore. Areni. Ossidazione degli alchilbenzeni. Reazioni con alogeni in condizioni radicaliche o ioniche. Idroalogenazione di alchenilbenzeni. Carbocatione benzilico.