

# **Chimica Organica 2 – LT Chimica e Chimica Industriale**

**(prof. Giulia Licini – 049 8275289 – giulia.licini@unipd.it)**

**E-learning: <https://stem.elearning.unipd.it>**



**Prof. Giulia Licini**

**Lezioni aula prof. Giulia Licini (58/68 ore)**

**Il corso inizierà il 1 marzo 2023**

# Lezioni – Aula I

- **Mercoledì, Giovedì, Venerdì - 11.30-13.30**
- **6 ore a settimana (lezioni/esercitazioni)**
- **10/20 ore di esercitazioni**
- **Fine lezione previsto per inizio giugno 2023**
  
- **Esame: prova finale scritta, con eventuale integrazione orale**
- **Compito con domande a risposta aperta sugli argomenti oggetto dell'insegnamento (esempi in moodle, simulazione fine corso)**

# Chimica Organica 2

## Calendario Lezioni aa 2022/23

	Orario Lezione
Lezione	Mercoledì 11,30-13,15
Esercitazioni	Giovedì 11,30-13,15
Lezioni Laboratorio	Venerdì 11,30-13,15
No Lezione	
Festività	

Mese	Lunedì	Martedì	Mercoledì	Giovedì	Venerdì	Sabato	Domenica
Febbraio/Marzo	27	28	1	2	3	4	5
Marzo	6	7	8 - Lezione Laboratorio	9 - Lezione Laboratorio	10 - Lezione Laboratorio	11	12
Marzo	13	14	15 - Lezione Laboratorio	16	17	18	19
Marzo	20	21	22	23	24	25	26
Marzo/Aprile	27	28	29	30	31	1	2
Aprile	3	4	5	6	7	8	9 - Pasqua
Aprile	10	11	12	13	14	15	16
Aprile	17	18	19	20	21	22	23
Aprile/Maggio	24	25	26	27	28	29	30
Maggio	1	2	3	4	5	6	7
Maggio	8	9	10	11	12	13	14
Maggio	15	16	17	18	19	20	21
Maggio	22	23	24 - presentazioni	25 - presentazioni	26 - presentazioni	27	28
Maggio/Giugno	29	30	31	1	2	3	4
Giugno	5	6	7	8 - Esercizi	9 - Simulazione compito	10	11
Giugno	12	13	14	15	16	17	18

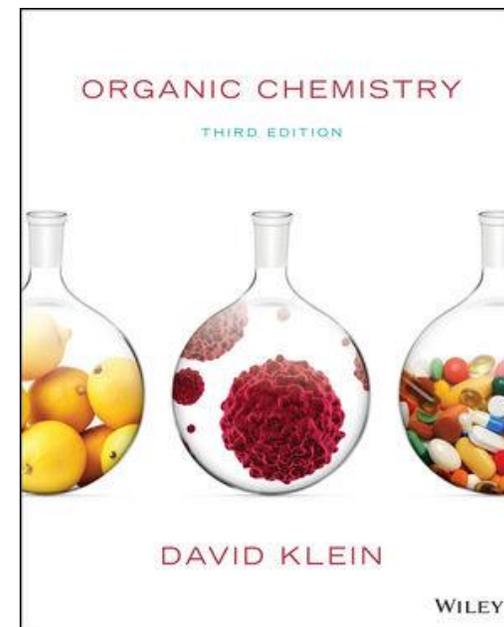
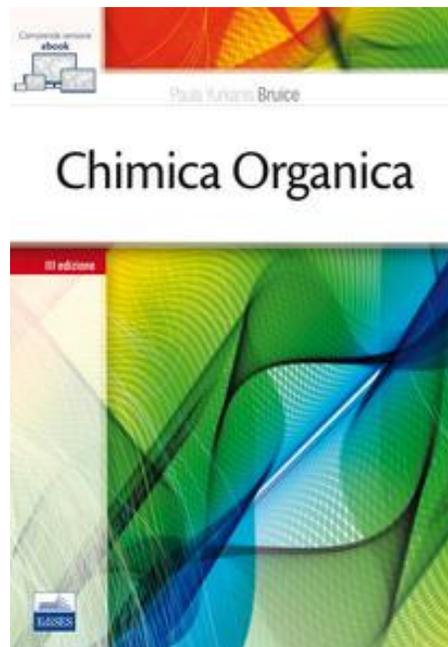
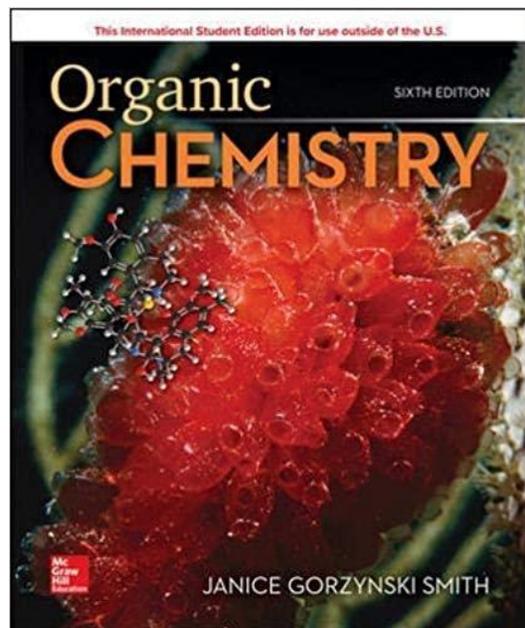
# Chimica Organica 2 – LT Chimica

**E-learning:** <https://stem.elearning.unipd.it/course/view.php?id=3591#section-1>

## Materiale Didattico:

- **Copia slides, Dispense**
- **Link a video per approfondimenti;**
- **Attivazione di un forum per domande/ chiarimenti/ discussioni, etc.**
- **Esercizi**
- **Esempi di compiti (con soluzioni)**
- **Esercitazioni virtuali (Labster)**
  
- **Libri di testo (da acquistare o consultare in biblioteca)**

# Testi consigliati



- **Janice Gorzynsky Smith, Organic Chemistry, Sixth Edition. McGraw Hill Education, 2020.**
- **Study Guide/Solutions Manual for Organic Chemistry 5th Edition**
  
- **Paula Y. Bruice, Chimica Organica, terza Edizione. EDises, 2017**
- **Organic Chemistry Study Guide and Solutions Manual, Books a la Carte Edition (8th Edition)**
  
- **D.E. Klein, Organic Chemistry, 4rd Edition. USA: Wiley, 2020, anche *e-book***
- **D.E. Klein, Organic Chemistry, Student Study Guide and Solution Manual, 2nd Edition. USA: Wiley, 2015.**

# Chimica Organica 2

- **Risonanza Magnetica Nucleare (NMR)** cenni su principi e metodi della tecnica. NMR protonico: equivalenza chimica e spostamento chimico; accoppiamento scalare; sistemi di spin; equivalenza magnetica; NMR del carbonio-13. Simmetria e relazioni di topicità.
- **Richiami di stereochimica** (concetto chiralità e stereogenicità)
- **Aldeidi e chetoni:** ossido-riduzioni, reazioni con organometallici (Grignard, litio alchimi, organocuprati); addizione di HCN, ione acetiluro, acqua, alcoli, reazioni con ammine; reazioni di Wittig e Baeyer-Villiger. Reazioni stereoselettive.
- **Alchini**
- **Ossido-riduzioni**
- **Ammine**
- **Radicali** alogenazione di alcani; reazioni con alcheni, benzili e allili; polimerizzazione di alcheni.
- **Composti aromatici:** struttura e reattività, aromaticità e antiaromaticità, sostituzione elettrofila aromatica, attivazione e orientazione nelle sostituzioni, sostituzione nucleofila aromatica, sali di diazonio, azocomposti.
- **Retrosintesi, Meccanismi**

# NMR Protonico

- [1] Il numero di segnali è uguale al numero di diversi tipi di protoni.
- [2] La posizione di un segnale (il suo spostamento chimico) è determinata dagli effetti di schermatura e deschermatura. La schermatura sposta un assorbimento verso campi più alti; la deschermatura sposta un assorbimento verso campi più bassi.
- Gli atomi elettronegativi rimuovono densità elettronica, deschermando il nucleo e spostano l'assorbimento verso campi più bassi.
- Gli elettroni  $\pi$  delocalizzati possono schermare o deschermare un nucleo. I protoni legati ad anelli benzenici e sui doppi legami sono deschermati e assorbono a campi bassi, mentre i protoni sui tripli legami sono schermati e assorbono a campi più alti.

Immagini slides da J.G. Smith, Organic Chemistry, V Ed, McGrawHill Education

# NMR Protonico

[3] L'area sottesa a un segnale NMR è proporzionale al numero di protoni che risuonano.

[4] La molteplicità di spin indica la presenza dei protoni non equivalenti vicini.

I protoni equivalenti non portano a divisioni di segnale. Un insieme di  $n$  protoni non equivalenti sullo stesso carbonio o carboni adiacenti porta ad ottenere un segnale NMR con molteplicità  $n + 1$ .

I protoni OH e NH non portano a splitting di segnale.

Quando un protone che assorbe ha due insiemi di protoni vicini non equivalenti ma equivalenti tra loro, si ottiene una molteplicità  $n + 1$ .

Quando un protone che assorbe ha due insiemi di protoni vicini non equivalenti che non sono equivalenti tra loro, il numero di picchi nel segnale NMR sarà  $(n + 1)(m + 1)$ .

Nelle catene alchiliche flessibili i picchi sono sovrapposti, portando ad un segnale con  $n + m + 1$  picchi.

# **<sup>13</sup>C NMR**

- [1] Il numero di segnali è uguale al numero di atomi di carbonio non equivalenti . Tutti i segnali sono singoletti (spettri disaccoppiati).
- [2] La posizione relativa dei segnali <sup>13</sup>C è determinata dagli effetti di schermatura e deschermatura.  
I carboni che sono ibridati sp<sup>3</sup> sono schermati e assorbono a campi alti.  
Gli elementi elettronegativi (N, O e alogeni) sottraggono densità elettronica deschermendo i segnali campi bassi)  
I carboni degli alcheni e degli anelli benzenici assorbono a campi bassi (*sp*<sup>2</sup>)  
I carboni carbonilici sono altamente deschermati e assorbono a campi più bassi rispetto ad altri tipi di carbonio.

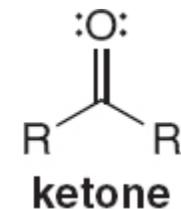
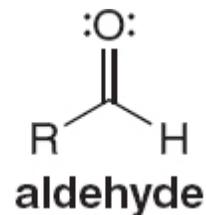
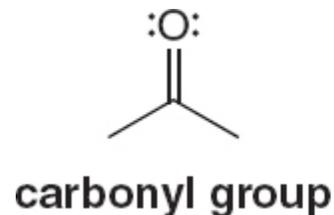
# Simmetria e relazioni topicità

Determinazione degli elementi di simmetria in una molecola

Determinazione delle relazioni di topicità tra atomi o gruppi di atomi in una molecola

Immagini slides da J.G. Smith, Organic Chemistry, V Ed, McGramHill Education

## Aldeidi e chetoni

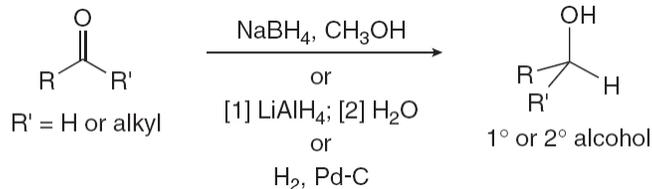


- Aldeidi e chetoni contengono un gruppo carbonile legato solo ad atomi H o gruppi R. Il carbonio carbonile è ibridizzato  $sp^2$  e planare trigonale
- Le aldeidi sono identificate dal suffisso -al, mentre i chetoni sono identificati dal suffisso -one
- Aldeidi e chetoni sono composti polari che mostrano interazioni dipolo-dipolo

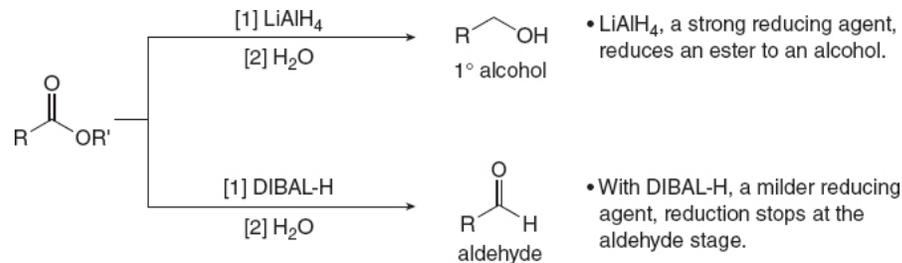
**La reattività principale riguarda l'aggiunta di nucleofili al carbonile, che può essere seguita da una reazione di eliminazione a seconda del nucleofilo utilizzato**

# I composti carbonilici e loro reattività: Riduzione e Ossidazione

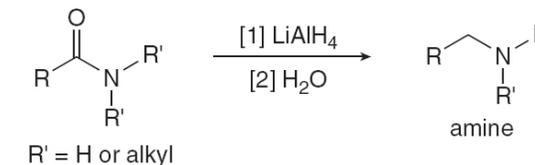
## Aldeidi e chetoni



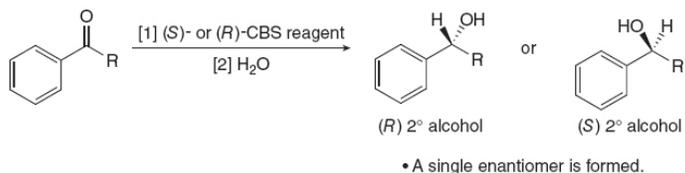
## Esteri



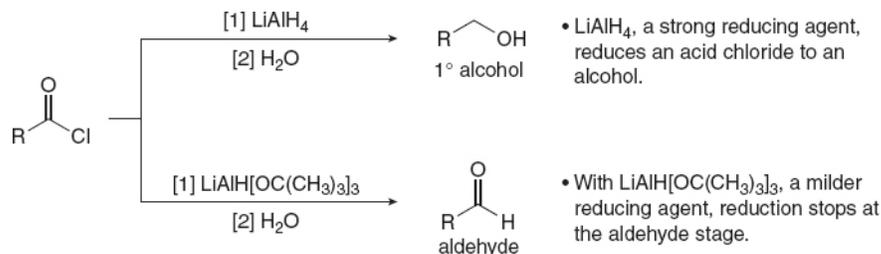
## Ammidi



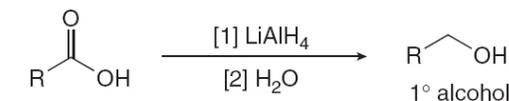
## Chetoni Stereoselettive



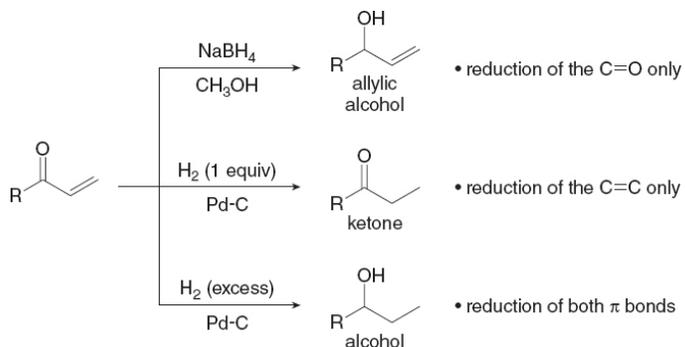
## Cloruri di acidi



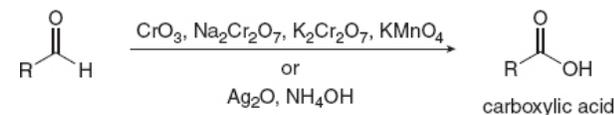
## Acidi carbossilici



## Aldeidi e chetoni α,β-insaturi



## Aldeidi



- All Cr<sup>6+</sup> reagents except PCC oxidize RCHO to RCOOH.
- Tollens reagent (Ag<sub>2</sub>O + NH<sub>4</sub>OH) oxidizes RCHO only. Primary (1°) and 2° alcohols do not react with Tollens reagent.

## Preparazione reagente organometallici

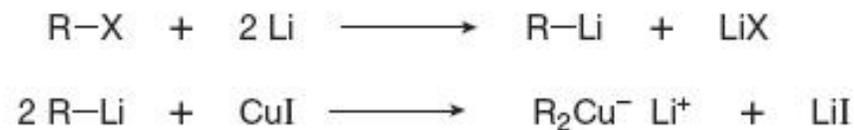
[1] Organolithium reagents:



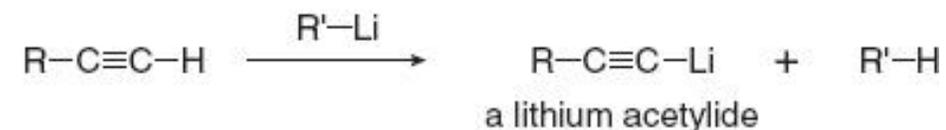
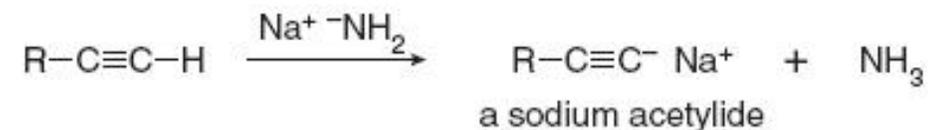
[2] Grignard reagents:



[3] Organocuprate reagents:



[4] Lithium and sodium acetylides:



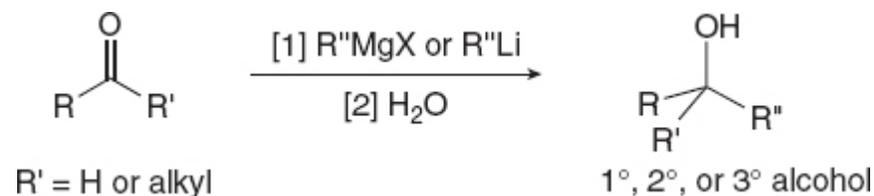
# Reazioni dei reagenti organometallici

## Acido/Base

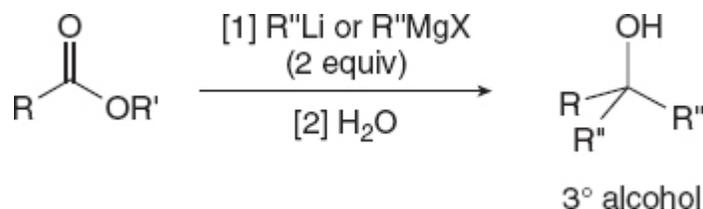


- RM = RLi, RMgX, R<sub>2</sub>CuLi
- This acid-base reaction occurs with H<sub>2</sub>O, ROH, RNH<sub>2</sub>, R<sub>2</sub>NH, RSH, RCOOH, RCONH<sub>2</sub>, and RCONHR.

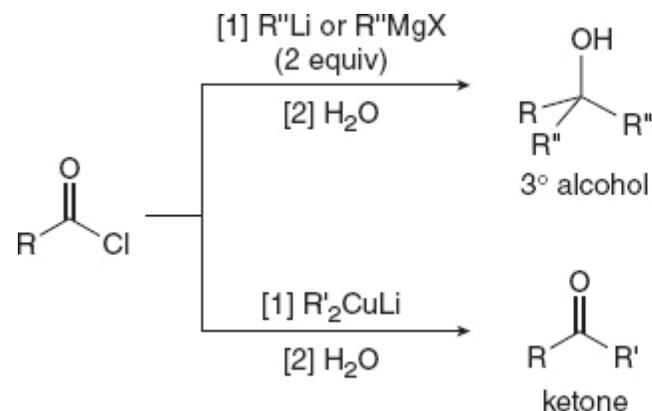
## Aldeidi/chetoni



## Esteri

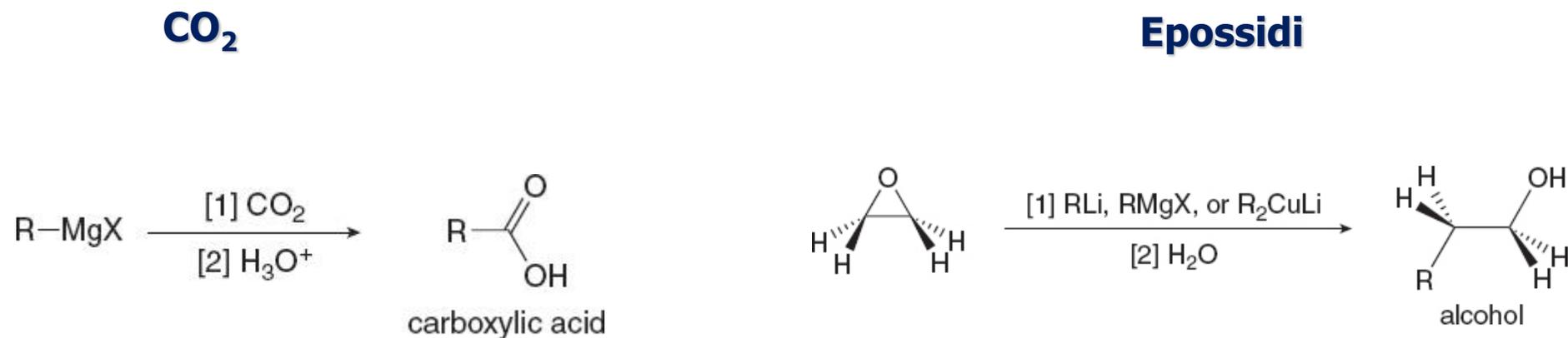


## Cloruri di acidi

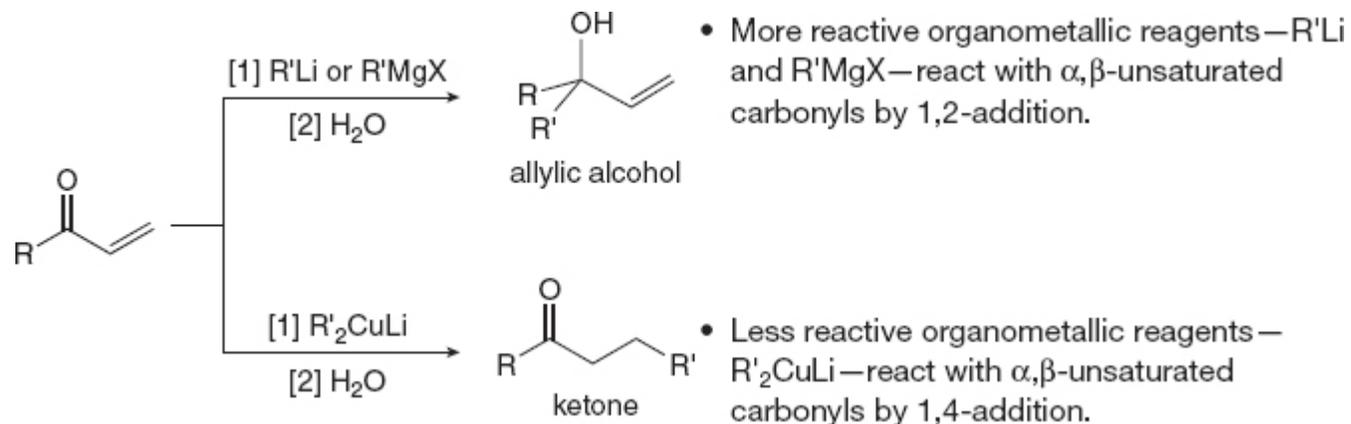


- More reactive organometallic reagents—R''Li and R''MgX—add two equivalents of R'' to an acid chloride to form a 3° alcohol with two identical R'' groups.
- Less reactive organometallic reagents—R'<sub>2</sub>CuLi—add only one equivalent of R' to an acid chloride to form a ketone.

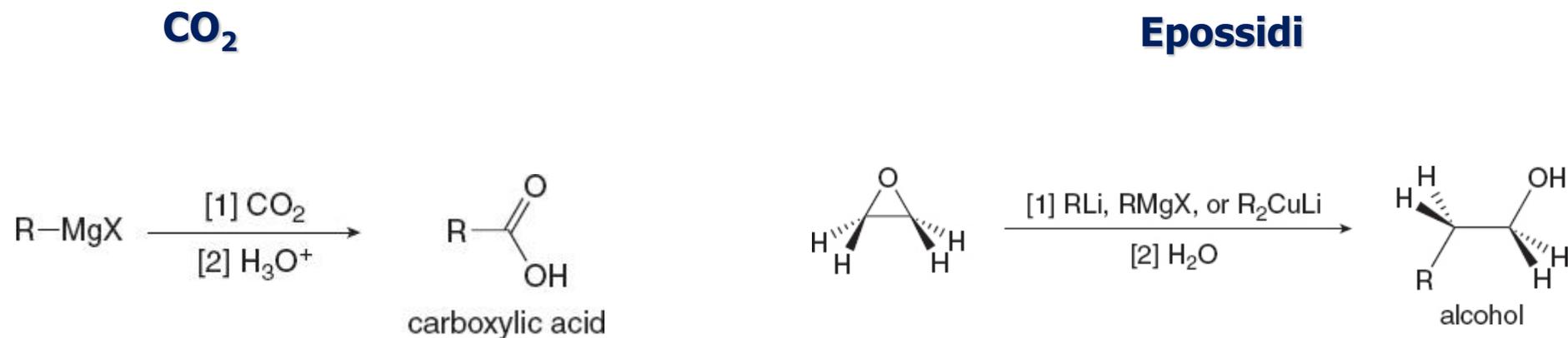
## Reazioni dei reagenti organometallici



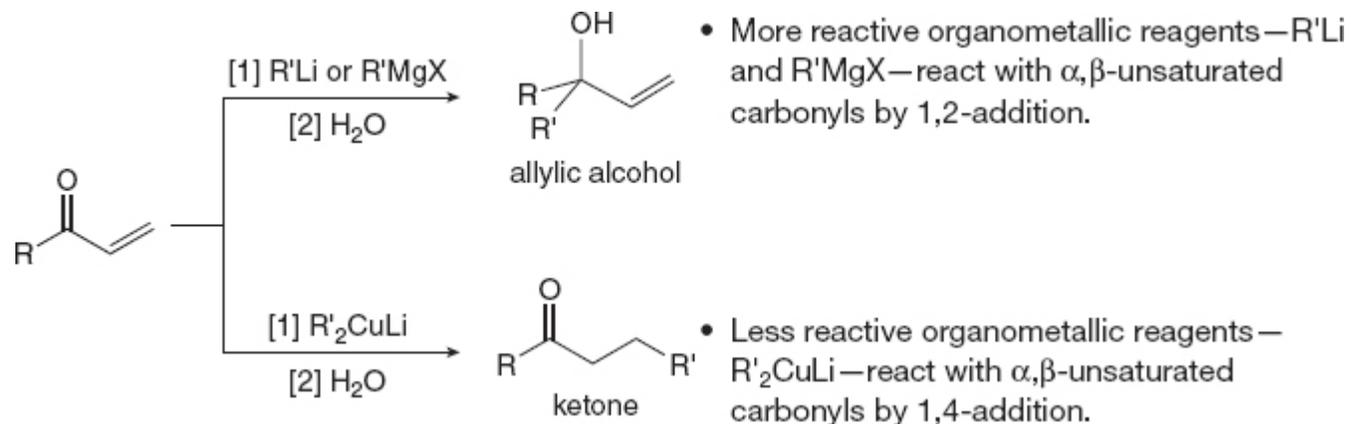
## Chetoni e aldeidi $\alpha,\beta$ -insaturi



## Reazioni dei reagente organometallici

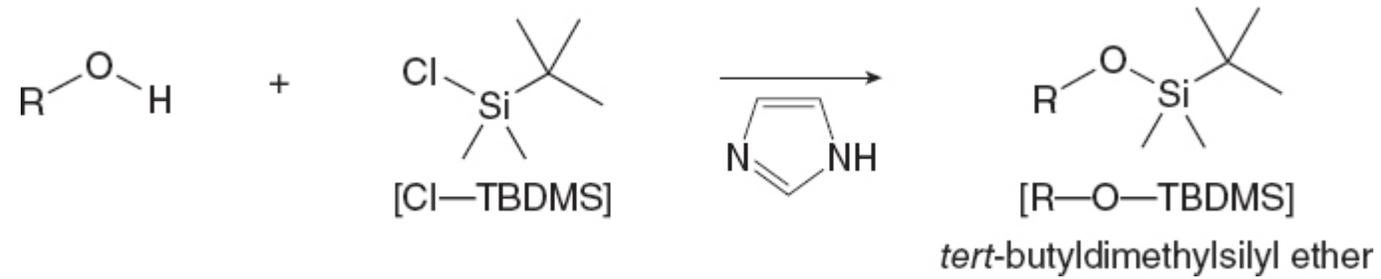


## Chetoni e aldeidi $\alpha,\beta$ -insaturi

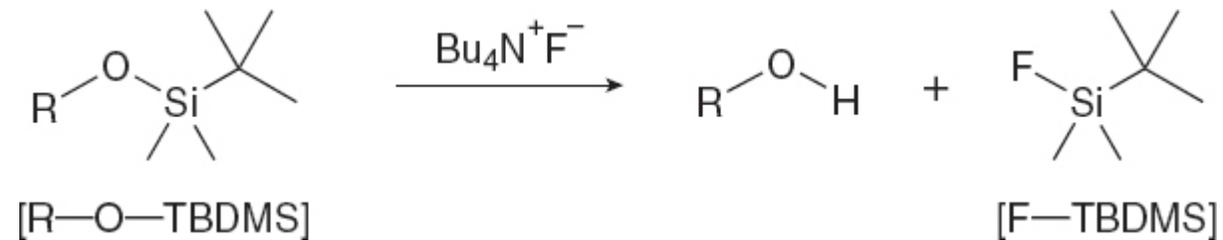


# Gruppi protettori - Alcoli – silil eteri

## protezione

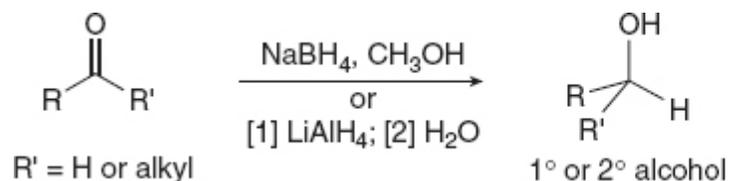


## de-protezione



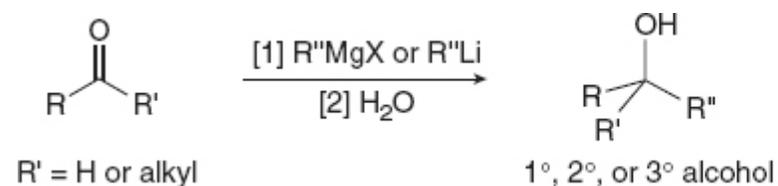
# Aldeidi e chetoni

## Addizione di idruri (H<sup>-</sup>)



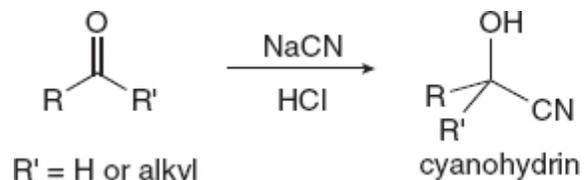
- The mechanism has two steps.
- H<sup>-</sup> adds to the planar C=O from both sides.

## Addizione di Organometallici (R<sup>-</sup>)



- The mechanism has two steps.
- (R'')<sup>-</sup> adds to the planar C=O from both sides.

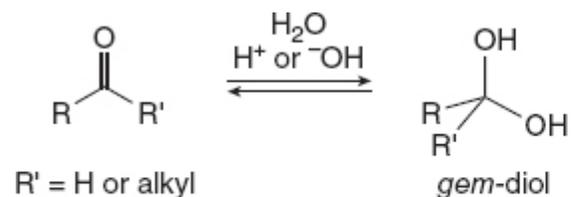
## Addizione di cianuro (CN<sup>-</sup>)



- The mechanism has two steps.
- CN<sup>-</sup> adds to the planar C=O from both sides.

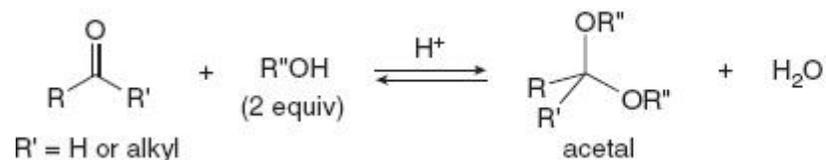
# Aldeidi e chetoni

## Addizione di acqua - idratazione



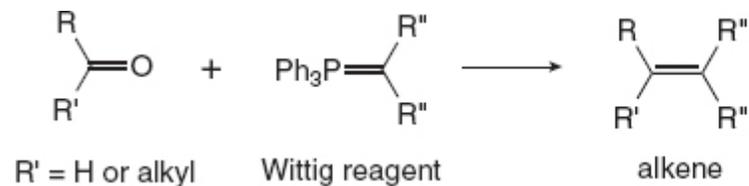
- The reaction is reversible. Equilibrium favors the product only with less stable carbonyl compounds (e.g.,  $\text{H}_2\text{CO}$  and  $\text{Cl}_3\text{CCHO}$ ).
- The reaction is catalyzed by either  $\text{H}^+$  or  $^-\text{OH}$ .

## Addizione di alcoli (ROH)



- The reaction is reversible.
- The reaction is catalyzed by acid.
- Removal of  $\text{H}_2\text{O}$  drives the equilibrium to favor the products.

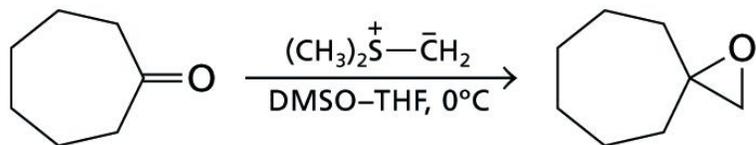
## Reazione di Wittig



- The reaction forms a new C-C  $\sigma$  bond and a new C-C  $\pi$  bond.
- $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$  is formed as by-product.

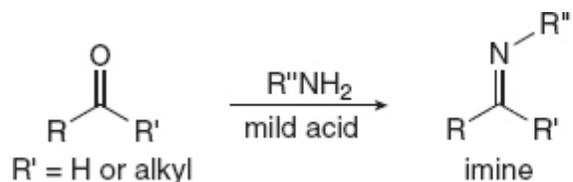
# Aldeidi e chetoni

## Reazione con ilidi dello zolfo



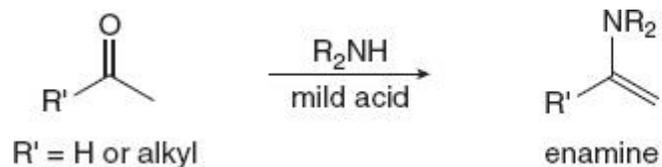
- Si forma un epossido, un nuovo legame C-C e C-O
- Si forma DMS come sottoprodotto

## Addizione di ammine primarie – sintesi di immine



- The reaction is fastest at pH 4–5.
- The intermediate carbinolamine is unstable, and loses  $\text{H}_2\text{O}$  to form the  $\text{C}=\text{N}$ .

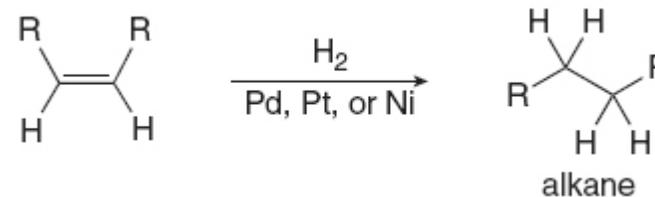
## Addizione di ammine secondarie – sintesi di enammine



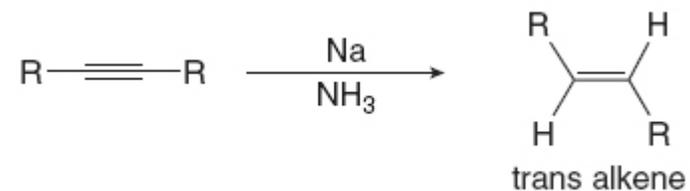
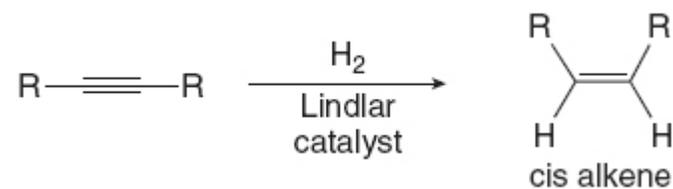
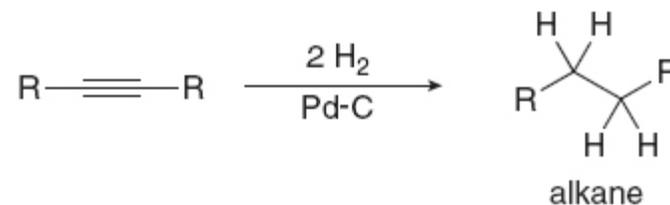
- The reaction is fastest at pH 4–5.
- The intermediate carbinolamine is unstable, and loses  $\text{H}_2\text{O}$  to form the  $\text{C}=\text{C}$ .

# Ossidazioni e Riduzioni

## Reduction of alkenes—Catalytic hydrogenation

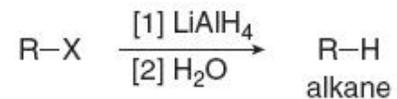


## Reduction of alkynes

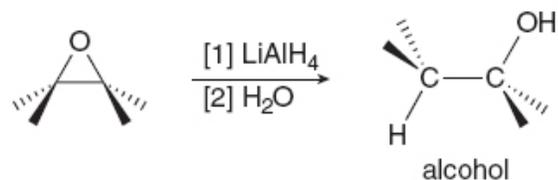


# Ossidazioni e Riduzioni

## Reduction of alkyl halides

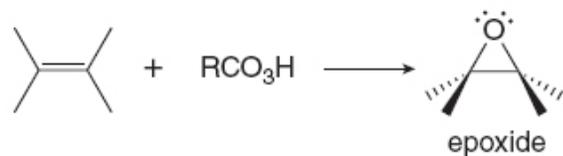


## Reduction of epoxides

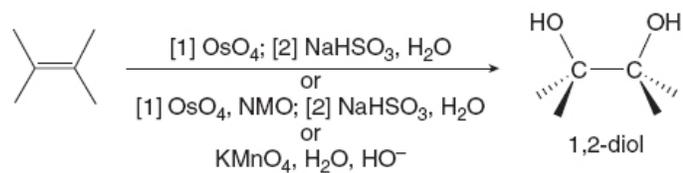


## Oxidation of alkenes

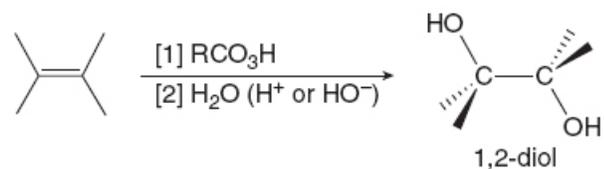
### Epoxidation



### syn dihydroxylation

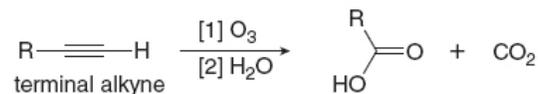
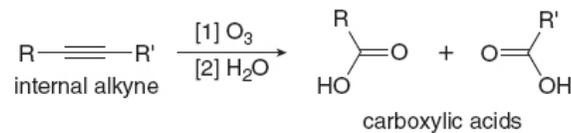
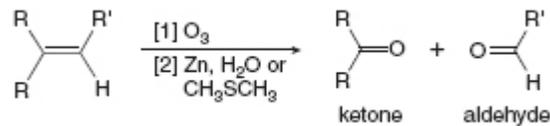


### anti dihydroxylation

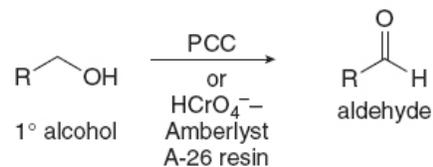


# Ossidazioni e Riduzioni

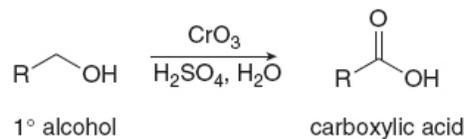
## Oxidative Cleavage



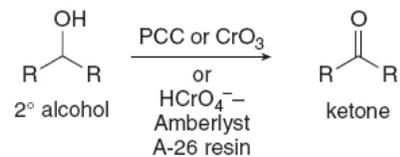
## Ossidazione di Alcoli



## Swern (DMSO/CIC(O)C(O)Cl)

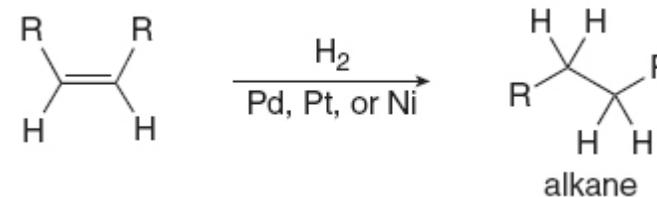


## IBX/DMP

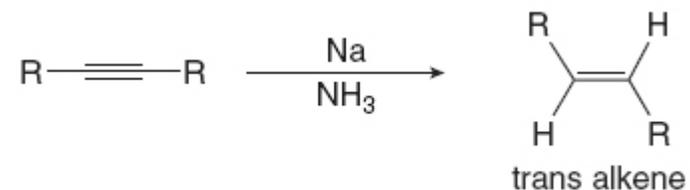
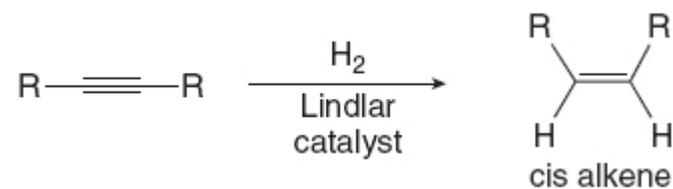
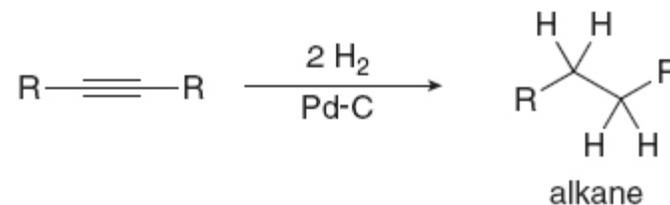


# Ossidazioni e Riduzioni

## Reduction of alkenes—Catalytic hydrogenation

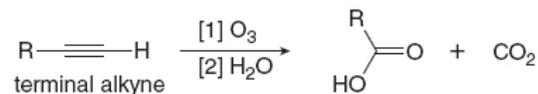
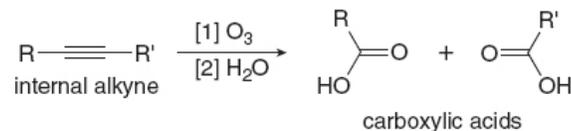
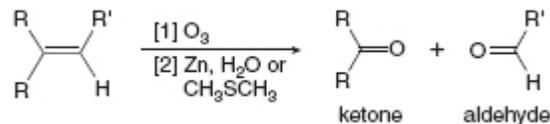


## Reduction of alkynes

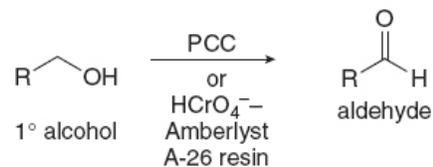


# Ossidazioni e Riduzioni

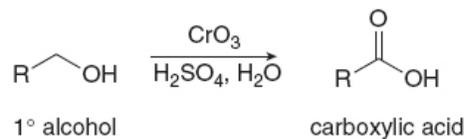
## Oxidative Cleavage



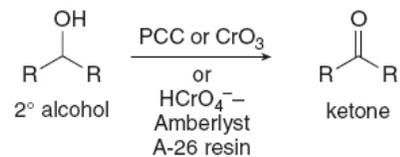
## Ossidazione di Alcoli



## Swern (DMSO/CIC(O)C(O)Cl)



## IBX/DMP



## I Carboidrati

**Aldoso:** Un monosaccaride contenente un'aldeide

**Chetoso:** Un monosaccaride contenente un chetone

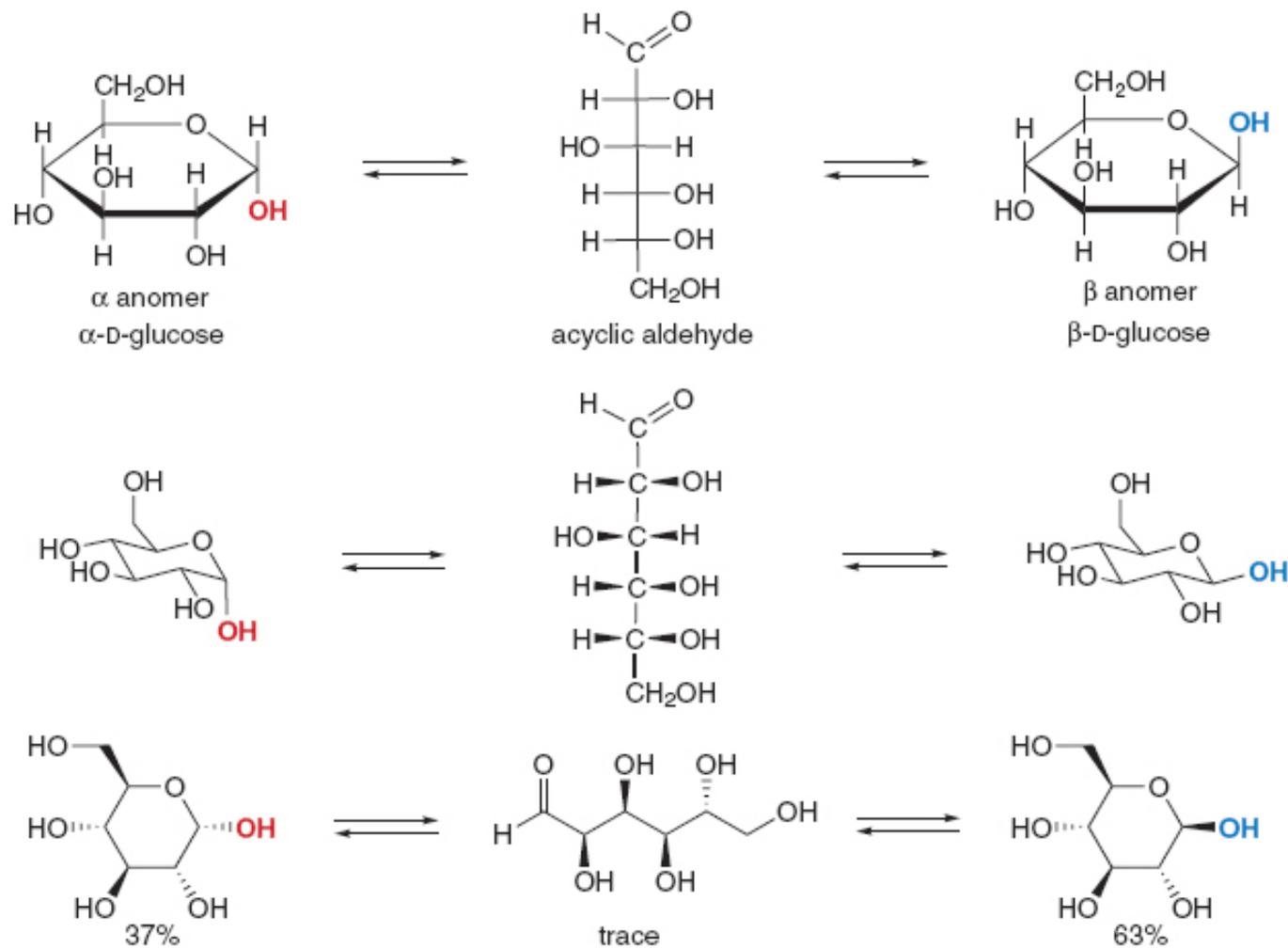
**D-Zucchero:** Un monosaccaride con l'OH legato al centro stereogenico più lontano dal gruppo carbonile disegnato a destra nella proiezione di Fischer

**Epimeri:** Due diastereomeri che differiscono nella configurazione attorno a un solo centro stereogenico

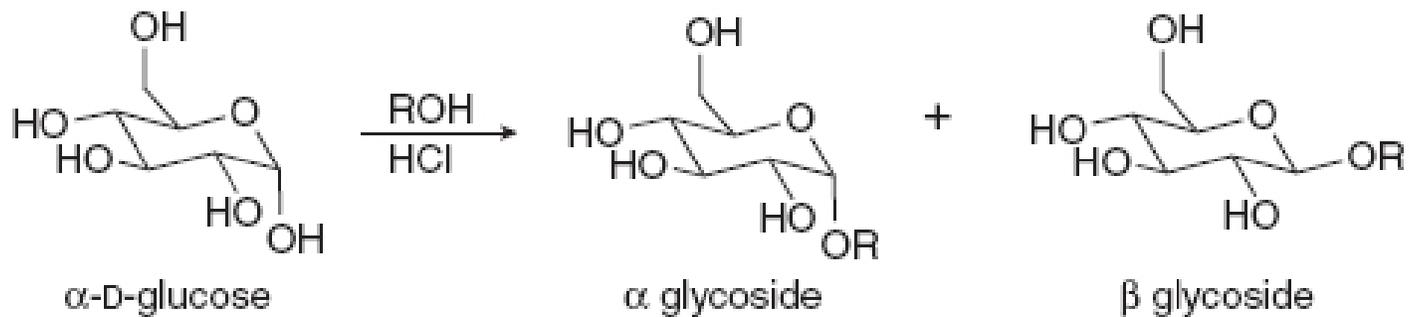
**Anomeri:** Monosaccaridi che differiscono nella configurazione nel gruppo OH emiacetale

**Glicoside:** Un acetale derivato da un emiacetale monosaccaride

## Rappresentazione aciclica, di Haworth e 3-D del D-Glucosio

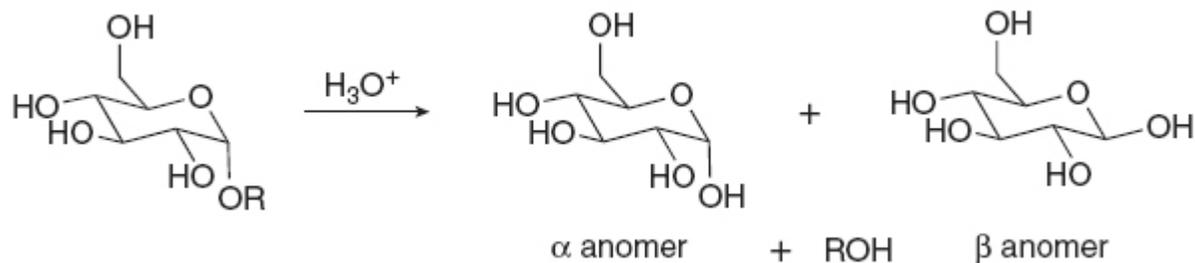


## Formazione di Acetali - Glicosidi



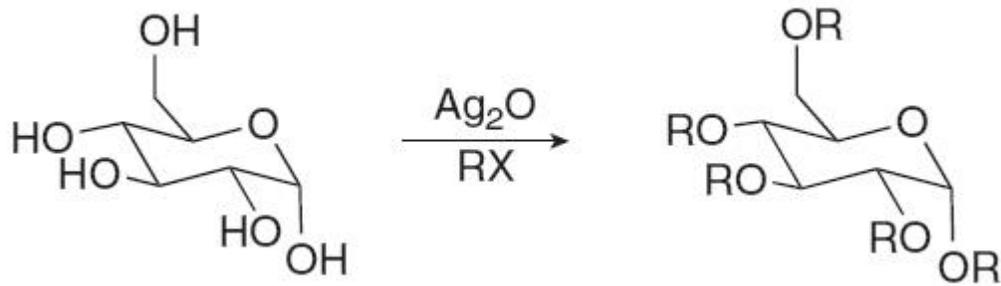
Solo l'OH emiacetale reagisce. Si forma una miscela di glicosidi  $\alpha$  e  $\beta$

## Idrolisi dei glicosidi



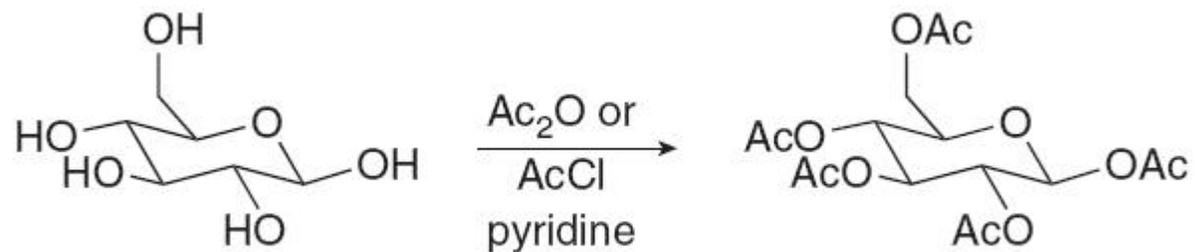
Si forma una miscela di anomeri  $\alpha$  e  $\beta$

## Reazioni dei monosaccaridi – formazione di eteri



Sintesi di eteri. Si forma una miscela di glicosidi  $\alpha$  e  $\beta$

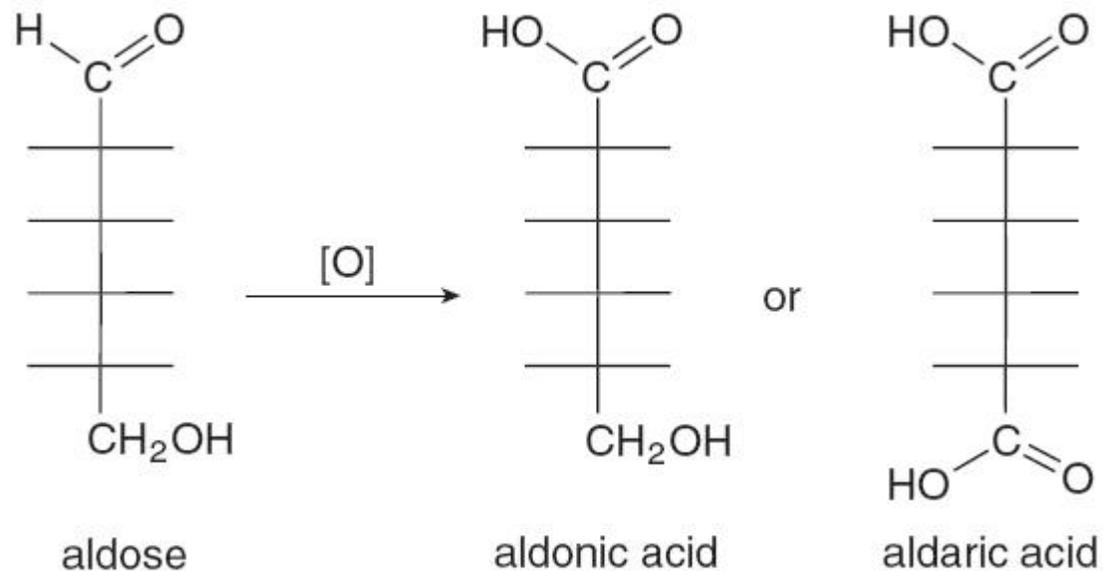
## Formazione di acetati



Reagiscono tutte le funzioni ossidriliche, la stereochimica viene mantenuta

## Reazioni dei monosaccaridi alla funzione carbonilica

### Ossidazione

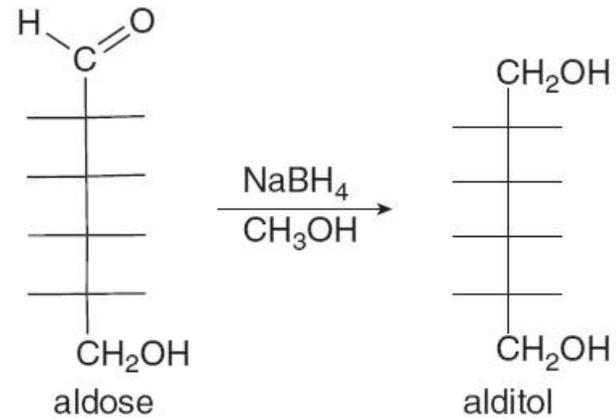


Gli acidi **Aldonici** si formano con

Gli acidi **Aldarici** si formano con HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O.

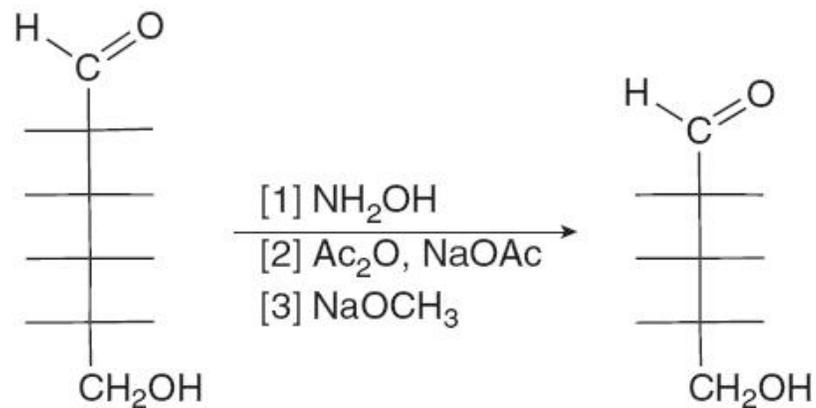
# Reazioni dei monosaccaridi alla funzione carbonilica

## Riduzione a alditolo

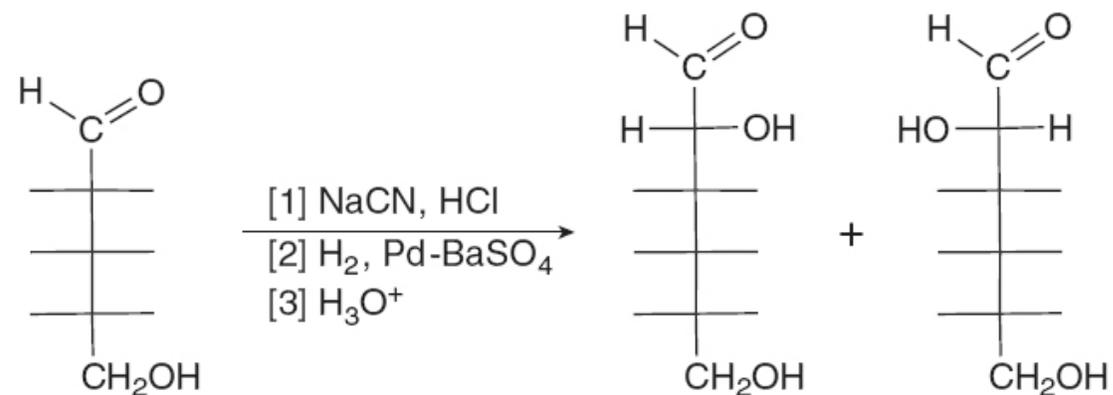


# Reazioni dei monosaccaridi alla funzione carbonilica

## Degradazione di Wohl

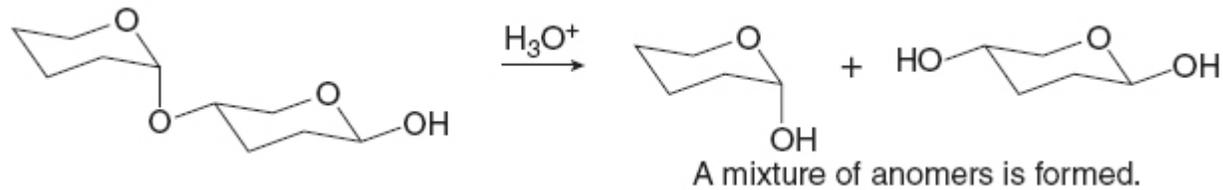


## Sintesi di Kiliani—Fischer

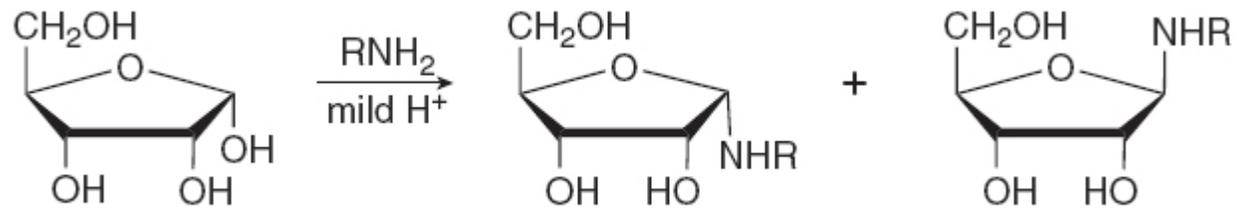


# Reazioni dei monosaccaridi alla funzione carbonilica

## Idrolisi di un disaccaride



## Formazione di un *N*-glicoside



## Gli alchini

Gli alchini contengono un triplo legame carbonio-carbonio costituito da un legame  $\sigma$  forte e due legami  $\pi$  deboli. Ogni carbonio è ibridizzato  $sp$  e lineare

Gli alchini sono denominati usando il suffisso -ino

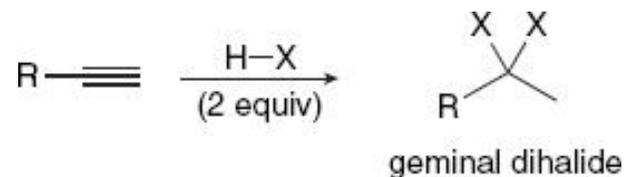
Gli alchini hanno forze intermolecolari deboli, che danno loro mp e bp bassi e li rendono insolubili in acqua

Poiché i suoi legami  $\pi$  più deboli rendono li rendono elettron-ricchi subiscono facilmente reazioni di addizione con elettrofili

## Reazioni di addizione ad alchini

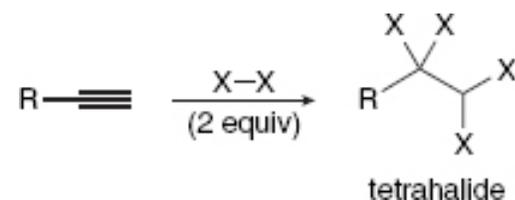
### Idroalogenazione (addizione di HX)

Regiochimica secondo Markovnikov:  
si forma il carbocatione più stabile.



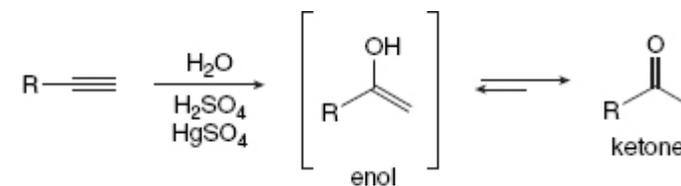
### Alogenazione – Addizione X<sub>2</sub>

Si forma un intermedio ione alonio a ponte.  
L'addizione di X<sub>2</sub> è anti



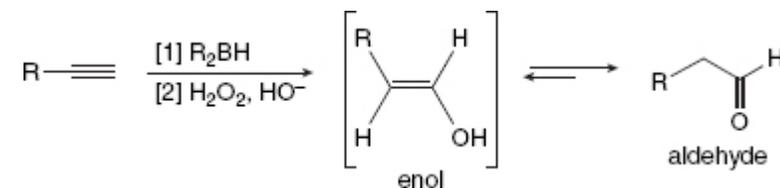
### Idratazione - Addizione di H<sub>2</sub>O

Regiochimica secondo Markovnikov.  
Si forma l'enolo che riarrangia al chetone corrispondente.



### Idroborazione - Ossidazione - Addizione di H<sub>2</sub>O

Regiochimica anti-Markovnikov.  
L'enolo riarrangia al composto carbonilico corrispondente



## Reazioni con ioni acetiluro

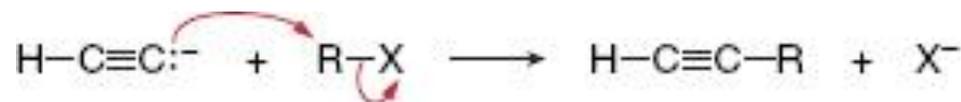
### Sintesi di Acetiluri

Regiochimica secondo Markovnikov:  
si forma il carbocatione più stabile.



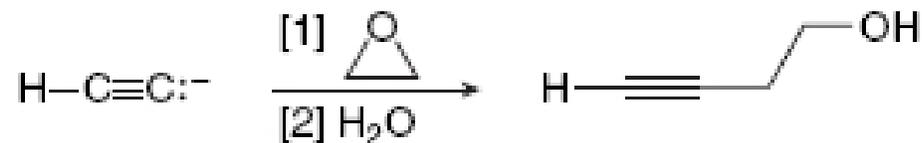
### Reazione con alchilalogenuri

S<sub>N</sub>2- formazione di legami C-C,  
meglio con metil e alogenuri primari



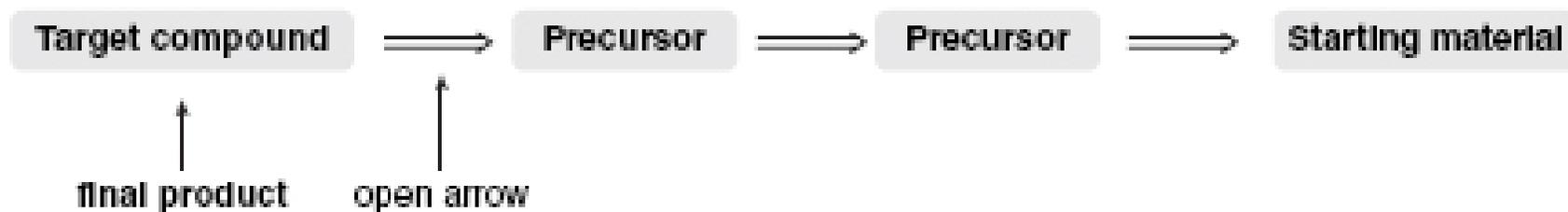
### Reazione con epossidi

S<sub>N</sub>2- formazione di legami C-C,  
Formazione di un beta-alcol,  
attacco al carbonio meno sostituito



# Sintesi organica: Approccio Razionale

**Analisi retrosintetica:** sintesi a ritroso dal prodotto finale al substrato di partenza



Nella progettazione di una sintesi possiamo suddividere le reazioni in:

- Reazioni che portano alla formazione di nuovi legami C-C
- Reazioni che interconvertono gruppi funzionali

## Basicità ammine

- Le alchilamine ( $\text{RNH}_2$ ,  $\text{R}_2\text{NH}$  e  $\text{R}_3\text{N}$ ) sono più basiche di  $\text{NH}_3$  per la presenza dei gruppi R (elettron-donatori)
- Le alchilammine ( $\text{RNH}_2$ ) sono più basiche delle corrispondenti arilammine ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ )
- Le arilammine con gruppi elettron-donatori sono più basiche delle arilammine con gruppi elettron-attrattori
- Le alchilamine ( $\text{RNH}_2$ ) sono più basiche delle ammidi ( $\text{RCONH}_2$ )
- Gli eterocicli aromatici con una coppia di elettroni localizzata sul N sono più basici di quelli con una coppia solitaria delocalizzata dall'atomo di N (piridina-pirrolo).
- Le alchilammine con una coppia solitaria in un orbitale ibrido  $\text{sp}^3$  sono più basiche di quelle con una coppia solitaria in un orbitale ibrido  $\text{sp}^2$

## Sintesi di ammine

### [1] Sostituzione nucleofila diretta con $\text{NH}_3$ e ammine

Il meccanismo è  $\text{S}_{\text{N}}2$ , funziona meglio per  $\text{CH}_3\text{X}$  o  $\text{RCH}_2\text{X}$ .

La reazione funziona meglio per preparare ammine  $1^\circ$  e sali di ammonio quaternario.

### [2] Sintesi di Gabriel

Sintesi di ammine primaria via ftalimmide

### [3] Riduzione

Da nitrocomposti

Dai nitrili

Da ammidi

### [4] Amminazione riduttiva

L'amminazione riduttiva aggiunge un gruppo alchilico (da un'aldeide o un chetone) a un nucleofilo di azoto. Possono essere preparate ammine primarie ( $1^\circ$ ),  $2^\circ$  e  $3^\circ$ .

## Reazioni delle Ammine

[1] Reazione come base

[2] Addizione nucleofila ad aldeidi e chetoni (sintesi di immine, enamine, ammine sostituite via amminazione riduttiva )

[3] Sostituzione nucleofila con cloruri acidi e anidridi – sintesi ammidi

[4] Eliminazione di Hofmann – sintesi alcheni. L'alchene meno sostituito è il prodotto principale. Regiochimica opposta alle normali reazioni E2

# Benzene e Aromaticità

## Composto aromatico

Un composto ciclico, planare, completamente coniugato che contiene elettroni  $4n + 2$  ( $n = 0, 1, 2, 3$  e così via) Un composto aromatico è più stabile di un composto aciclico simile avente lo stesso numero di elettroni  $n$ .

## Composto antiaromatico

Un composto ciclico, planare, completamente coniugato che contiene  $4n$  elettroni ( $n = 0, 1, 2, 3$  e così via) Un composto antiaromatico è meno stabile di un composto aciclico simile avente lo stesso numero di elettroni  $n$ .

## Composto non aromatico

Un composto che manca di uno (o più) dei quattro requisiti per essere aromatico o antiaromatico

- Ogni atomo in un anello aromatico ha un orbitale  $\pi$  per delocalizzare la densità elettronica
- I composti aromatici sono insolitamente stabili.  $\Delta H^\circ$  per l'idrogenazione è molto inferiore al previsto, dato il numero di gradi di insaturazione
- I composti aromatici non subiscono le consuete reazioni di addizione di alcheni
- Tutti gli MO e gli HOMO di legame sono completamente riempiti e nessun elettrone occupa orbitali di antilegame

## Composti aromatici con 6 elettroni $\pi$



benzene



pyridine



pyrrole



cyclopentadienyl  
anion



tropylium  
cation

## Composti non aromatici



not cyclic



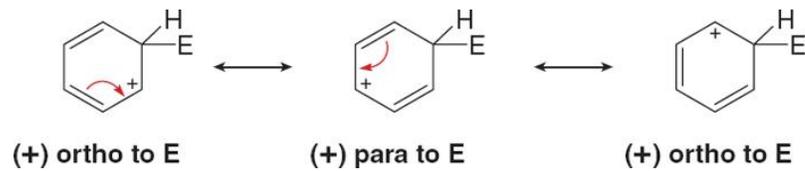
not planar



not completely  
conjugated

# Sostituzioni elettrofile aromatiche

## Meccanismo di addizione eliminazione

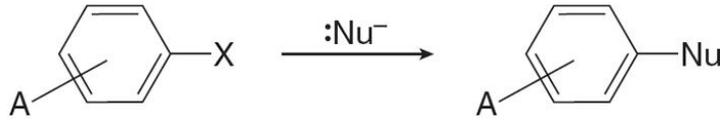


- [1] Tutti i direttori orto e para eccetto gli alogeni attivano l'anello benzenico
- [2] Tutti i meta direttori disattivano l'anello benzenico
- [3] Gli alogeni disattivano l'anello benzenico e direzionano la sostituzione in orto, para.

## Effetto sostituyente nelle Sostituzioni Elettrofile Aromatiche

	Substituent	Inductive effect	Resonance effect	Reactivity	Directing effect
[1]	 R = alkyl	donating	none	activating	ortho, para
[2]	 Z = N or O	withdrawing	donating	activating	ortho, para
[3]	 X = halogen	withdrawing	donating	deactivating	ortho, para
[4]	 Y ( $\delta+$ or +)	withdrawing	withdrawing	deactivating	meta

## Sostituzioni nucleofile aromatiche



X = F, Cl, Br, I

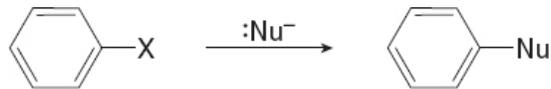
A = electron-withdrawing group

[1] Meccanismo in due passaggi

[2] Sono richiesti forti gruppi elettron attrattori nelle posizioni orto o para.

[3] Aumentando il numero di gruppi elettronattrattori aumenta la velocità

[4] Aumentando l'elettronegatività dell'alogeno aumenta la velocità.



X = halogen

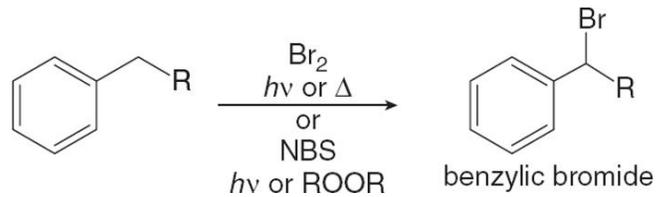
Le condizioni di reazione molto drastiche

Procede con una leminazione-addizione. Si forma un intermedio benzino

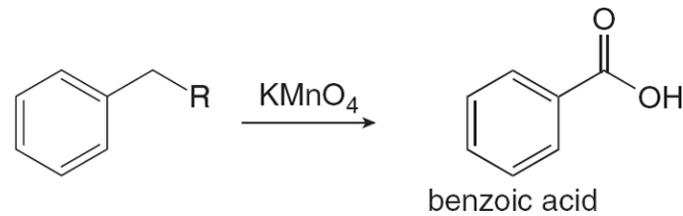
La reazione può portare a miscele di prodotti

## Altre reazioni dei derivati del benzene

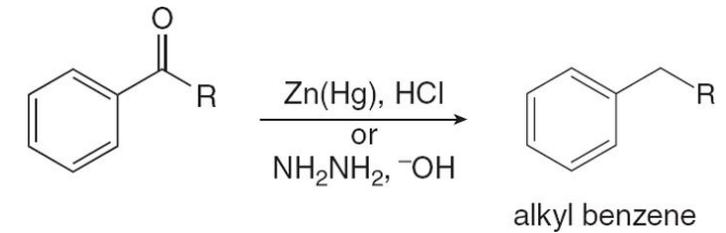
### Alogenazione benzilica



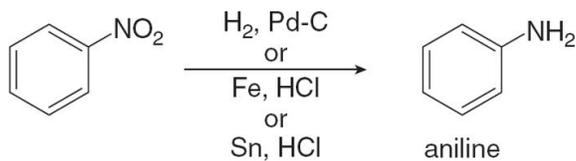
### Ossidazione di alchil benzeni



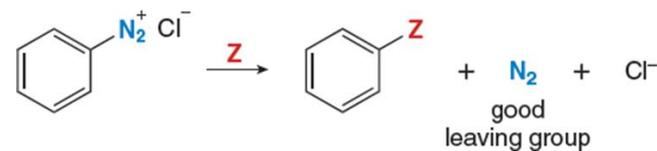
### Riduzione di chetoni ad alchilbenzeni



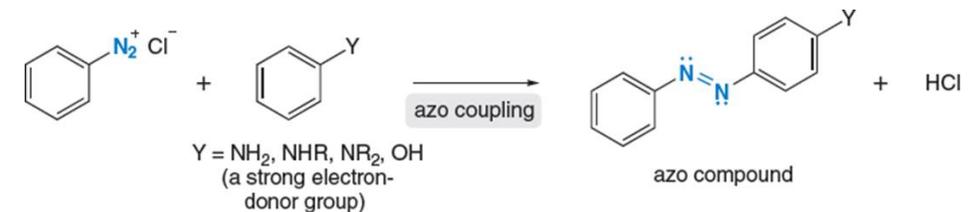
### Riduzione di nitro benzeni ad ammine



### Sali di arildiazonio: reazioni di sostituzione



### Sali di arildiazonio: sintesi di azocomposti



# Reazioni Radicaliche

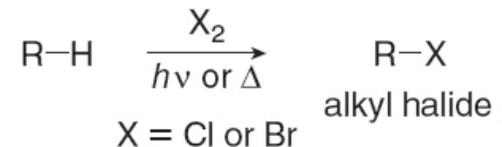
Un radicale è un intermedio reattivo con un singolo elettrone spaiato

Un radicale di carbonio è ibridizzato  $sp^2$  e planare trigonale

La stabilità di un radicale aumenta all'aumentare del numero di atomi di C legati al carbonio radicale

I radicali allilici sono stabilizzati per risonanza, sono più stabili dei radicali terziari

## [1] Alogenazione di alcani



Meccanismo radicalico a catena

Più debole è il legame C-H, più facilmente l'idrogeno viene sostituito da X.

La clorurazione è più veloce e meno selettiva della bromurazione

La sostituzione radicale in un centro stereogenico avviene con racemizzazione allo stereocentro

## [2] Alogenazione allilica

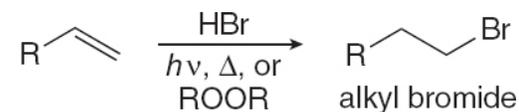


Meccanismo radicalico a catena

## [3] Addizione radicalica di HBr ad un alchene

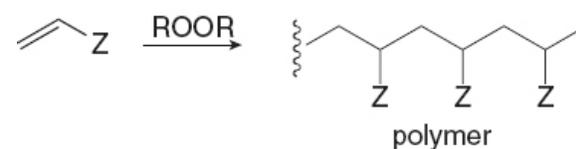
Meccanismo radicalico a catena,

Br si lega all'atomo di carbonio meno sostituito via formazione del radicale e più stabile (il più sostituito)



## [4] Polimerizzazione radicalica di alcheni

Meccanismo radicalico a catena



# Acidi Nucleici DNA e RNA

**Nucleosidi:** eterocicli aromatici legati al carbonio anomerico del ribosio (RNA) o 1-desossi-ribosio (DNA). Sintesi dei nucleosidi

**Basi eterocicliche:** derivati della purina e pirimidina

**Nucleotidi:** Sintesi e Biosintesi

**DNA/RNA:** Legami idrogeno tra le basi complementari

# Modalità esame

- **Presentazione orale** in gruppo su un argomento fornito prima della fine del corso – Facoltativo, vale dallo 2,5 al 10% voto finale
- **Esame: Scritto** (domande di diversa tipologia sul programma, esempi sul sito moodle e in classe)

# Criteria di valutazione:

## Sarà valutata la capacità di

- (i) riconoscere e distinguere le diverse classi di composti organici,
- (ii) derivare le proprietà di una molecola analizzandone la struttura chimica,
- (iii) predirre i prodotti di reazione delle trasformazioni oggetto del corso
- (iv) programmare trasformazioni di molecole organiche in più passaggi applicando le reazioni trattate in chimica organica 1 e 2
- (v) descrivere in modo appropriato i meccanismi delle reazioni trattate nel corso
- (vi) determinare la struttura di una sostanza incognita sulla base dei dati spettroscopici (NMR, IR, MS, e analisi elementare)

## **Al termine del corso avrete:**

**Consolidato gli aspetti generali più importanti alla base della chimica dei composti organici, anche di origine biologica e ampliato la conoscenza delle classi dei composti organici e la loro reattività.**

**Appreso e utilizzato le principali tecniche per la caratterizzazione delle sostanze organiche (NMR, IR, MS, analisi elementare) e determinare la struttura di un composto incognito**

**Compreso i principi che governano la reattività e le proprietà delle più comuni classi di composti organici mono e bifunzionali**

**Approfondito ulteriormente le conoscenze di base per progettare la sintesi di composti semplici mediante più passaggi, anche dal punto di vista stereochimico**