



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

SCUOLA DI INGEGNERIA

Corso di Laurea in Ingegneria Chimica e dei Materiali

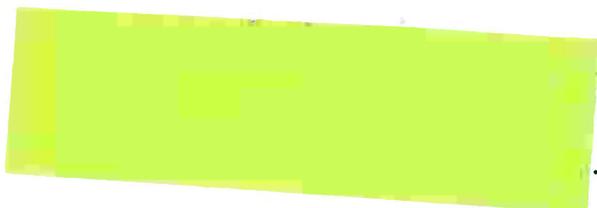
CHIMICA ORGANICA E BIOCHIMICA PER LE TECNOLOGIE

29,5

Anno Accademico 2022/2023

I PROVA PARZIALE

Sabato 15 Aprile 2023



QUIZ

* "dienano" la carica negativa attraendola a se e stabilizzando il carboanione che si ottiene come intermedio di reazione -> sono più elettronegativi

1. Si indichi il polimero che si ottiene dall'alpha-cianoacrilato di metile, utilizzando la sua unità ripetitiva. Attraverso quale meccanismo si forma?

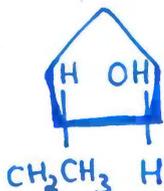
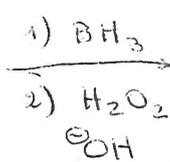
alpha-cianoacrilato di metile: CH2=C(C#N)COCH3 (monomero delle supercolle) con gr. elettron-attrattori
Polimero: (-CH2-C(C#N)COCH3)n -> si ottiene per polimerizzazione anionica. (ha gruppi elettron-attrattori molto reattivi che*)

2. Si intende eseguire la risoluzione di una miscela racemica di due acidi carbossilici (R)-COOH e (S)-COOH. Si scelga tra i seguenti composti l'agente risolvente (anche più di uno da utilizzare singolarmente).

- Ammoniaca
- Metilammina
- Dimetilammina
- (R)-acido lattico
- (S)-2-butanammina
- (R)-2-butanammina

} da utilizzare SINGOLARMENTE!

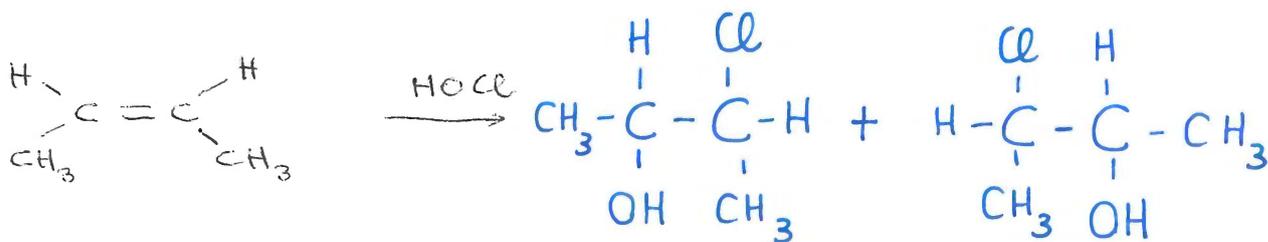
3. Si completi la seguente reazione con i prodotti principali:



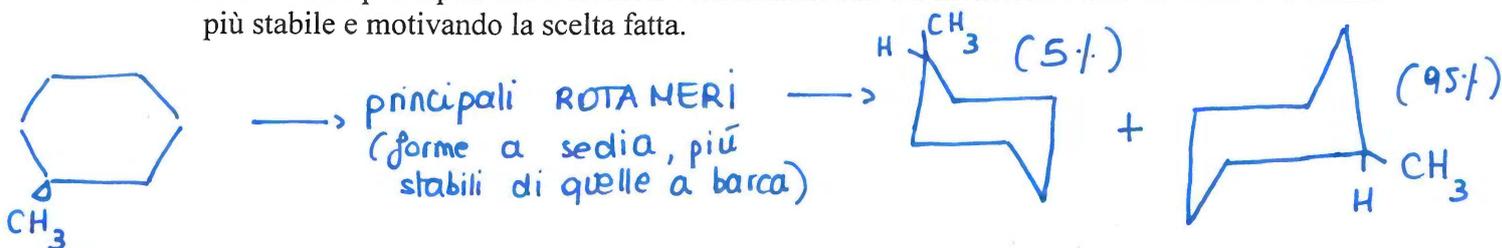
add. sin-complanare e stereospecificità -> prodotto Anti-Markovnikov e reazione regioelettiva che non dà trasposizioni

⊛ possiede delle repulsioni 1-3 diassiali tra gli ~~gruppi~~ atomi di idrogeno legati al carbonio.

4. Si completi la seguente reazione:

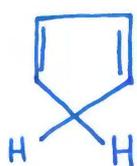


5. Si scrivano i principali stereoisomeri conformazionali del metilcicloesano indicando la forma più stabile e motivando la scelta fatta.



I principali rotameri consistono delle 2 forme a sedia che si ottengono dall'interconversione dinamica nel processo di rotazione. La più stabile è quella che si ottiene maggiormente corrisponde alla sedia con il CH₃ in posizione equatoriale poiché la prima con il CH₃ assiale ⊛

6. Perché l'1,3-ciclopentadiene è insolitamente acido ($K_a = 10^{-16}$)?

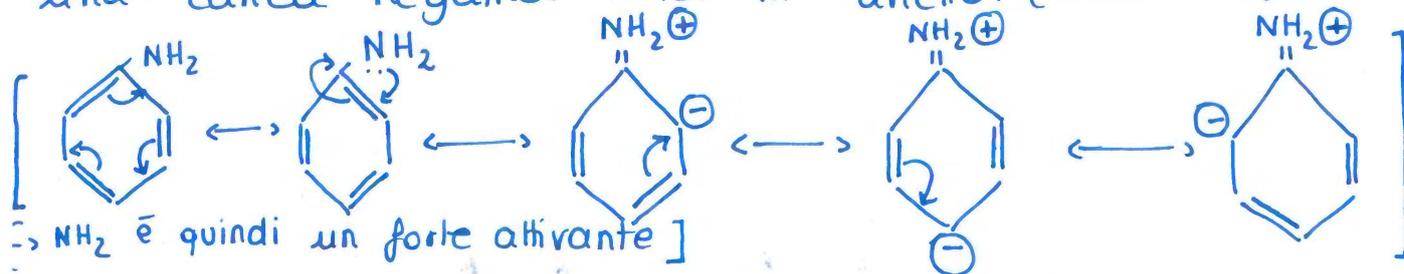


→ L'1,3-ciclopentadiene risulta insolitamente acido poiché il suo equilibrio di dissociazione acida risulta maggiormente spostato verso destra, ovvero verso il carboanione ciclopentadienilico che risulta aromatico e stabilizzato per

risonanza grazie a tale caratteristica. Di conseguenza, prediligendo l'equilibrio il prodotto più stabile, l'1,3-ciclopentadiene risulterà più acido di alcani e alcheni e in quanto acido donerà un H⁺.

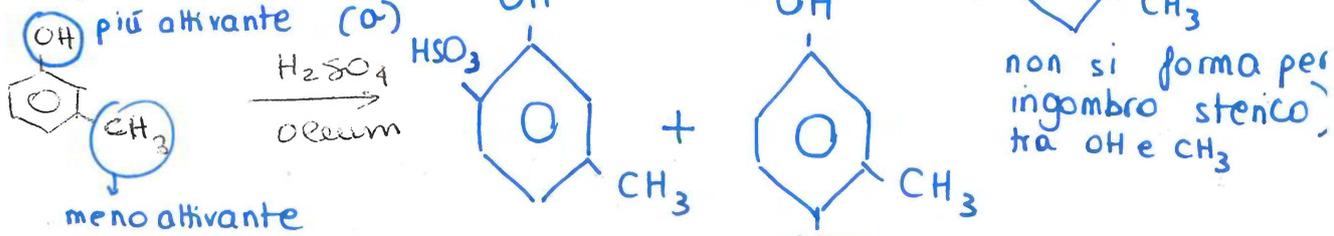
7. Si spieghi perché l'anilina è un anello benzenico attivato verso le sostituzioni elettrofile aromatiche.

L'anilina risulta anello benzenico attivato grazie all'effetto mesomero dettato dalle sue forme limite di risonanza che lo rendono un composto elettrondonatore in grado di inscrivere una carica negativa netta in anello. (stabilizzato per risonanza)

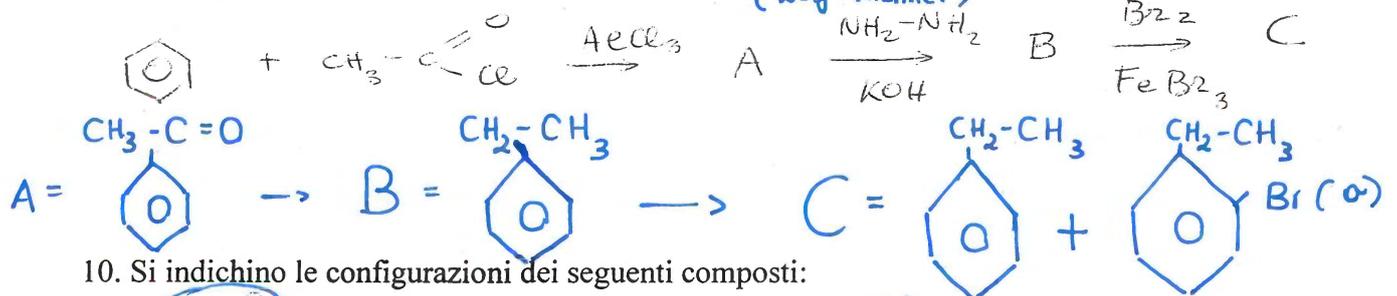


Da ciò l'anello benzenico risulta maggiormente stabilizzato per la presenza di carica negativa e una maggior densità elettronica. L'anilina è dunque più reattiva del benzene nelle sost. elett. aromatiche

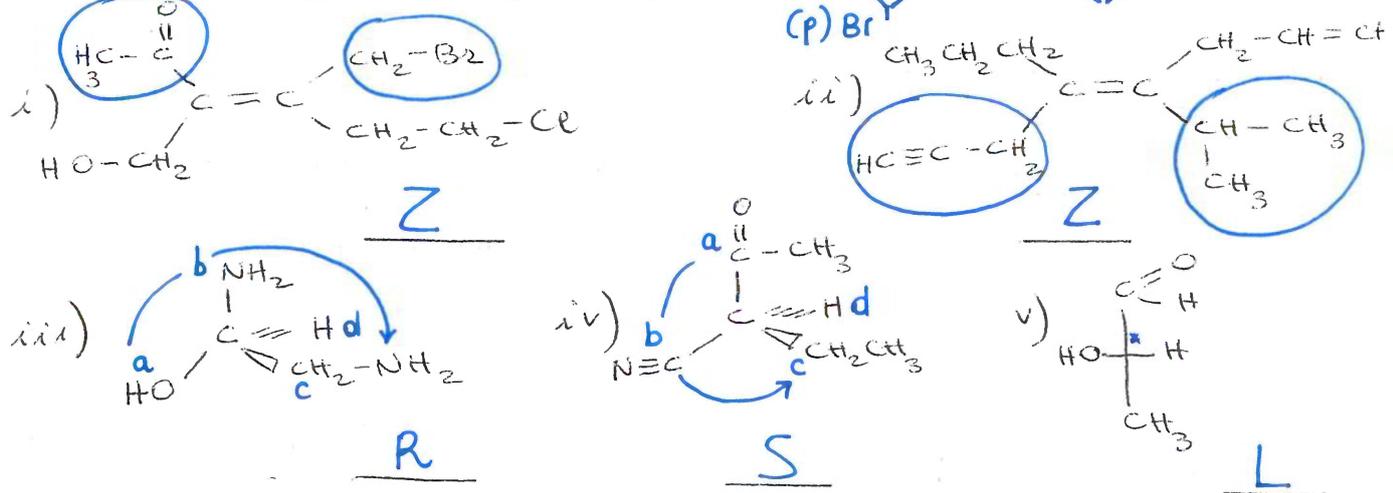
8. Si completi la seguente reazione:



9. Si completi la seguente catena di reazioni:



10. Si indichino le configurazioni dei seguenti composti:



DOMANDE APERTE

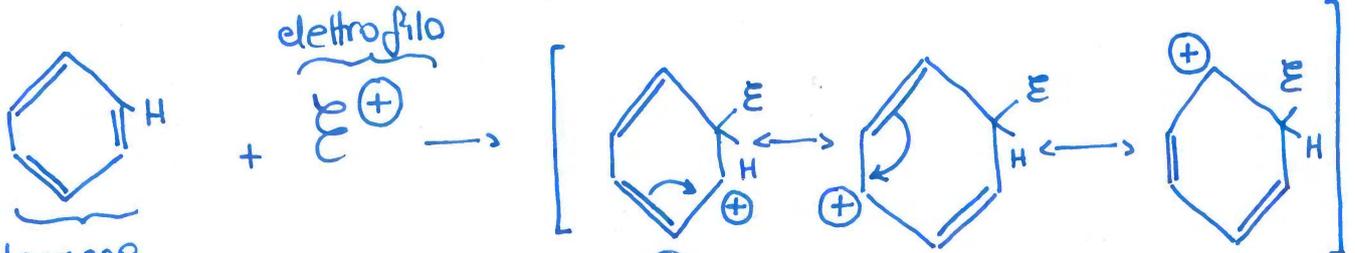
1. Sostituzioni elettrofile aromatiche: meccanismo di reazione e diagramma di reazione. Si scrivano tutte le reazioni dei 5 preadadi.

▲ Meccanismo della sostituzione elettrofila aromatica.

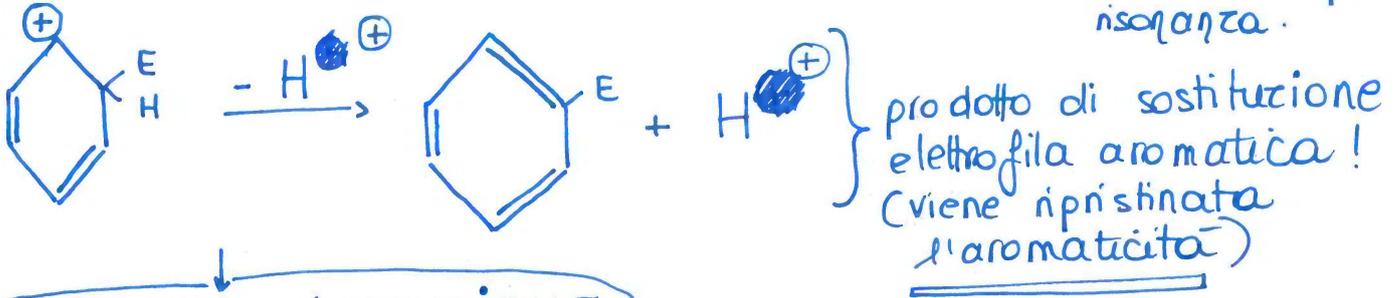
si tratta di un meccanismo bistadio ^(ionico) composto da un 1° stadio lento, determinante per la cinetica della reazione, endotermico, che porta alla formazione dell'intermedio di reazione noto come carbocatione di Wheland, non aromatico e stabilizzato per risonanza. 2° EAH che conduce allo stato di transizione è più alta per questa prima fase, in cui si ha l'addizione dell'elettrofilo ottenuto dal preadadio, [⊛] Il secondo stadio, più veloce rispetto al primo, porta all'eliminazione di un atomo di idrogeno per ottenere la sostituzione desiderata in anello e ripristinare l'aromaticità del composto.

[⊛ poiché lo stato di transizione è instabile e richiede molta energia per essere raggiunto]

1° STADIO) → lento, addizione dell' elettrofilo e formazione del c.c. di Whelant.

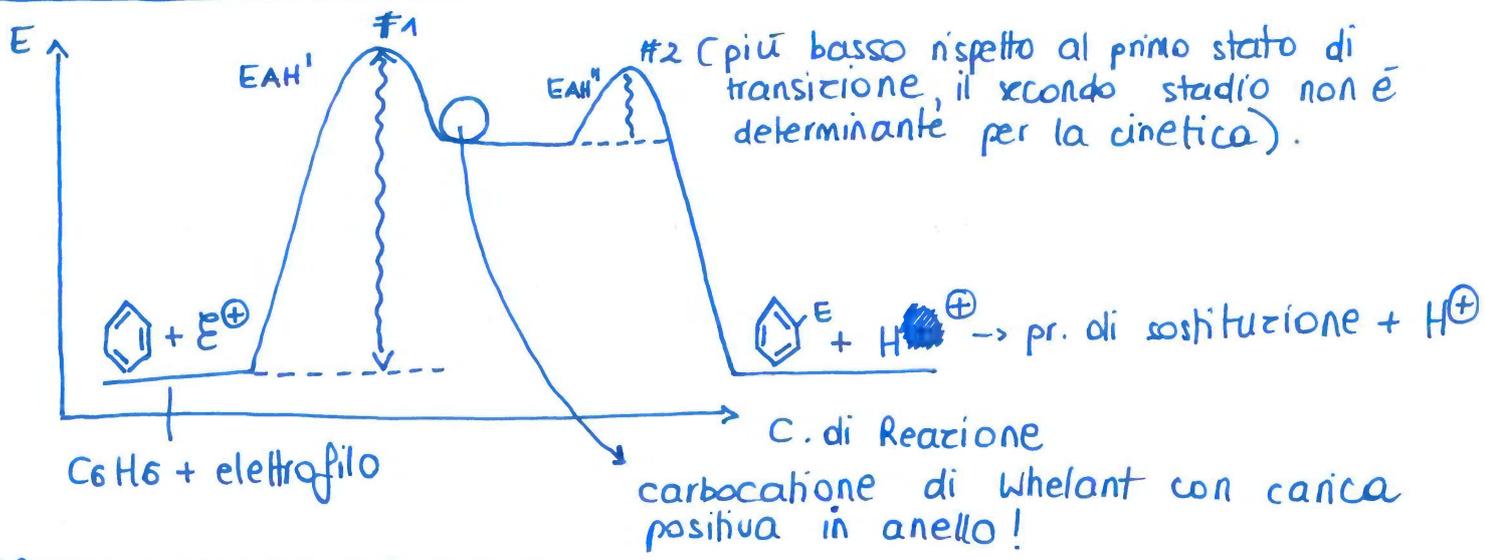


2° STADIO) → rimozione di H^+ dal composto



c.c. di Whelant stabilizzato per risonanza.

DIAGRAMMA DI REAZIONE

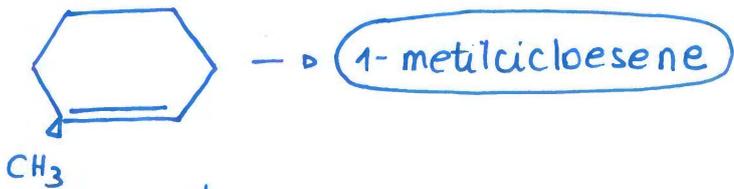


▲ PRESTADI (necessari per ottenere l'elettrofilo a partire da un composto).

- 1) Alogenazione : $Br_2 + FeBr_3 \rightarrow Br^+ + FeBr_4^-$
- 2) Nitrazione (irreversibile) : $HNO_3 + H_2SO_4 \rightarrow H_2NO_3^+ + HSO_4^-$
- 3) Solfonazione (reversibile) : $H_2SO_4 + H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3SO_4^+ + HSO_4^-$
 $\downarrow -H_2O$ $\downarrow -H_2O$
 NO_2^+ (ione nitronio) $H_2SO_3^+$
- 4) Alchilazione (di Friedel-Crafts) : $CH_3Cl + AlCl_3 \rightarrow CH_3^+ + AlCl_4^-$
Cloruro alchilico (alogenuro)
- 5) Acilazione (di Friedel-Crafts) : $CH_3CH_2COCl + AlCl_3 \rightarrow CH_3CH_2C^+=O + AlCl_4^-$
cloruro acilico (o alogenuro in generale)
ione acilio

-0,5

2. Si descrivano due reazioni che, nel loro insieme, permettono di ottenere tutti gli stereoisomeri configurazionali del 1-metil-1,2-cicloesandiolo a partire da 1-metil-1-cicloesene.



(solitamente non reattivi e usati come solventi, MA gli epossidi sono un'eccezione)

Posso ottenere la coppia di enantiomeri e il ~~meso~~ diastereoisomero (comp. MESO) dell'1-metil-1,2-cicloesandiolo grazie all'ossidazione suddivisa in questo caso in EPOSSIDAZIONE e OSSIDRILAZIONE.

① EPOSSIDAZIONE: trattamento dell'alkene (ciclico in tale caso) con un peracido organico $R-COOH$ che porta ad uno stato di transizione in cui ottengo un ETERE.

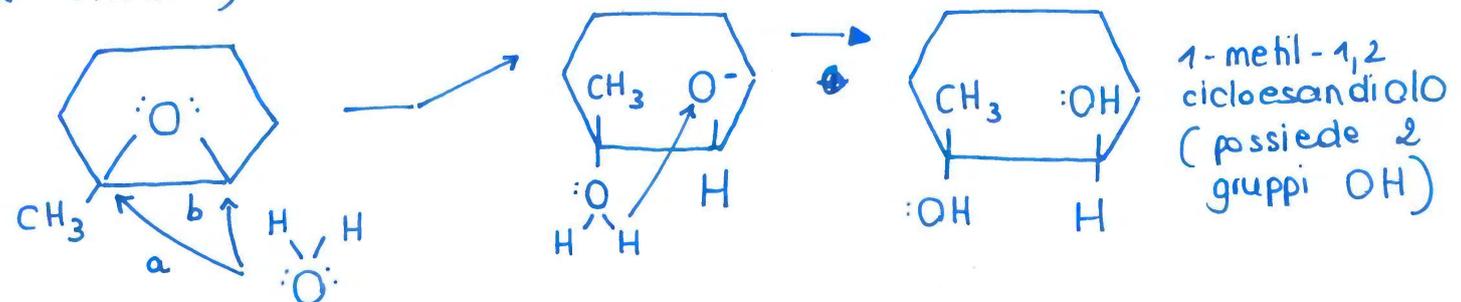
1° stadio → lento → determinante per la cinetica della reazione.



→ in questa 1° fase si crea un legame a ponte con l'ossigeno che porta alla form. di un epossido, estremamente reattivo, instabile e ad alta energia

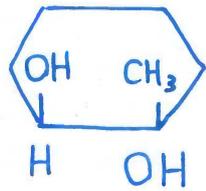
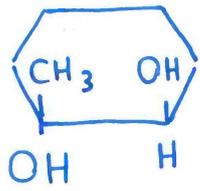
a causa della struttura ciclica del legame tra i 2 carboni e l'ossigeno che possiede tensione angolare e torsionale. Nel secondo stadio si ha l'attacco nucleofilo dell' H_2O dalla parte di piano opposta rispetto al legame a ponte (add. anti-complanare), il che conduce il C attaccato ^{da H_2O} a rinunciare ad un legame del ciclo per favorire la sua apertura verso l'esterno ed ovviare così alla grande tensione (e reattività) creatasi nel 1° stadio. * Ciò che si ottiene è dunque un 1-metil-1,2-cicloesandiolo, che corrisponde ad un diolo vicinale con i gruppi OH disposti sullo stesso asse. * [Inoltre, un atomo di H legato all'acqua migrerà verso l'ossigeno che aveva creato il precedente legame a ponte per coprire la sua nuova parziale carica negativa.

2° stadio → veloce



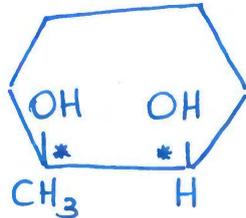
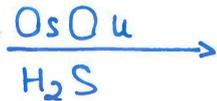
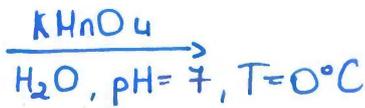
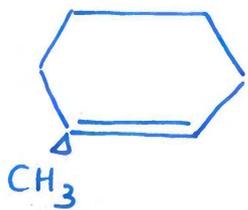
2. L'ossidazione è una reazione stereospecifica che porta alla formazione di una coppia particolare di stereoisomeri configurazionali, quella **TRANS**.

} in definitiva ottengo: degli enantiomeri



=> coppia di enantiomeri TRANS.

2) L'ossidazione è una reazione che fa parte di un tipo di ossidazione ed è in grado di generare l'altra parte degli stereoisomeri configurazionali dell'1-metil-cicloesene.



=> composto MESO (ha due C chirali)

2 enanti

tetraossido di osmio (più costoso e tossico, ma dà meno sottoprodotti)

Ho un'addizione *syn*-complanare dei 2 gruppi OH, ma ottengo un **DIASTEROISOMERO** (composto MESO) poiché i C sono liberi di ruotare e NON posso stabilire se la reazione è regioselettiva o stereospecifica.

Queste due reazioni di addizione elettrofila dell'1-metil-cicloesene permettono dunque di ottenere tutti gli st. configurazionali dell'1-metil-1,2-cicloesandiolo.

presenta due gruppi OH e un cambio di ibridizzazione dei C, da sp^2 a sp^3 .