

Chimica Organica Superiore – a.a. 2023/2024

Modulo A – Prof. Paolo Tecilla

Reattività chimica: dipendenza della velocità di reazione dalla temperatura. Costante cinetica. Teoria dello stato di transizione. Postulato di Hammond. Metodi cinetici per lo studio dei meccanismi di reazione: reazioni del 1° e 2° ordine. Reazioni reversibili. Reazioni parallele: controllo cinetico e termodinamico. Reazioni consecutive. Preequilibri. Intermedi reattivi e approssimazione dello stato stazionario. Principio di Curtin-Hammet. Metodi non cinetici per lo studio dei meccanismi di reazione: isolamento di intermedi. Identificazione di intermedi con metodi spettroscopici: Marcamento con isotopi. Stereochimica: stereoselettività e stereospecificità. Effetti cinetici isotopici (KIE): origine vibrazionale. KIE primario, secondario e del solvente. Correlazioni struttura-reattività: Correlazioni qualitative: superfici di energia libera. Correlazioni quantitative: equazione di Hammett e di Taft. Effetto sterico ed elettronico dei sostituenti.

Modulo B – Prof. Paolo Pengo

Reazioni di sostituzione nucleofila al carbonio saturo: meccanismi limite SN1 ed SN2 e loro implicazioni stereochemiche; effetti stereoelettronici. Effetto sale ed effetto dello ione comune, coppie ioniche e loro implicazioni cinetiche; stabilità degli ioni carbenio. Effetto del solvente, equazione di Winstein-Grunwald. Nucleofilicità ed effetto del gruppo uscente. Sostituzioni nucleofile viniliche. Esercizi svolti in aula sugli argomenti trattati nel programma.

Libri:

- Howard Maskill, *Structure and Reactivity in Organic Chemistry*, OUP Oxford.
- Neil Isaacs, *Physical Organic Chemistry*, Longman Sc & Tech
- F.A. Carey and R. J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry*. Part A: Structure and Mechanisms; Part B: Reactions and Synthesis, Springer
- E. Anslyn, D. Dougherty, *Modern Physical Organic Chemistry*, University Science Books.