



Centro Stampa

ATTENZIONE QUESTI APPUNTI SONO OPERA DI STUDENTI , NON SONO STATI VISIONATI DAL DOCENTE. IL NOME DEL PROFESSORE, SERVE SOLO PER IDENTIFICARE IL CORSO.

N° 3610

**CHIMICA ORGANICA 2
2015-2016**

DI SCAVINO MARCO

Università degli Studi di Torino

DIPARTIMENTO DI CHIMICA
Corso di Chimica e Tecnologie Chimiche

Appunti di Chimica organica II

Anno Accademico 2013/2014

Indice

I	Sintesi organiche	1
1	Composti organo metallici	3
1.1	Aggregazione litoalchini	4
1.2	Riassunto reazioni di Grignard	4
1.2.1	Regole di Cram	5
1.3	Alchilazione tramite Grignard e litoalchili	11
1.3.1	Equilibrio di Schlenk	12
1.3.2	Ortoesteri, acetali e eteri	13
1.3.3	Organo-rame	14
1.3.4	Reazione di Michael	15
1.3.5	Reazione di Reformatsky	17
1.3.6	Organo-cadmio	17
1.3.7	Organo-zinco	17
2	Sintesi	19
2.1	Polarizzazione del legame	21
2.2	Retrosintesi	21
2.3	Alchilazione e acilazione di Friedel e Craft	21
2.3.1	Metodi di riduzione	22
2.4	Sintesi di Howart	23
II	Reattività	25
3	Specie reattive	27
3.1	Carbocatione	27
3.1.1	Stabilità dei carbocationi	27
3.1.2	Effetti elettronici	28
3.1.3	Entalpie di ionizzazione	29
3.2	Generazione carbeni	30
3.3	Impieghi dei carbeni	31
3.3.1	Metodo di Skell	31
3.3.2	Reazione al legame C-H	32
3.3.3	Portatori di carbene	33
3.4	Trasposizione del carbene	34
3.5	Radicali liberi	36
3.5.1	Generazione di radicali	37
3.5.2	Radicali anioni o cationi	38
3.5.3	Reazione di Birch	39

4	Carboanioni	41
4.1	Witting	44
4.1.1	Racemizzazione	45
4.1.2	Determinare il tipo di sostituzione nucleofila	47
4.2	Relazioni lineari di energia libera	47
5	Effetti isotopici	51
6	Trasposizioni	57
6.1	Hoffman	59
6.2	Trasposizione di Beckmann	60
6.3	Legge di Brønsted	63

Parte I

Sintesi organiche

Capitolo 1

Composti organo metallici

30/09/2013

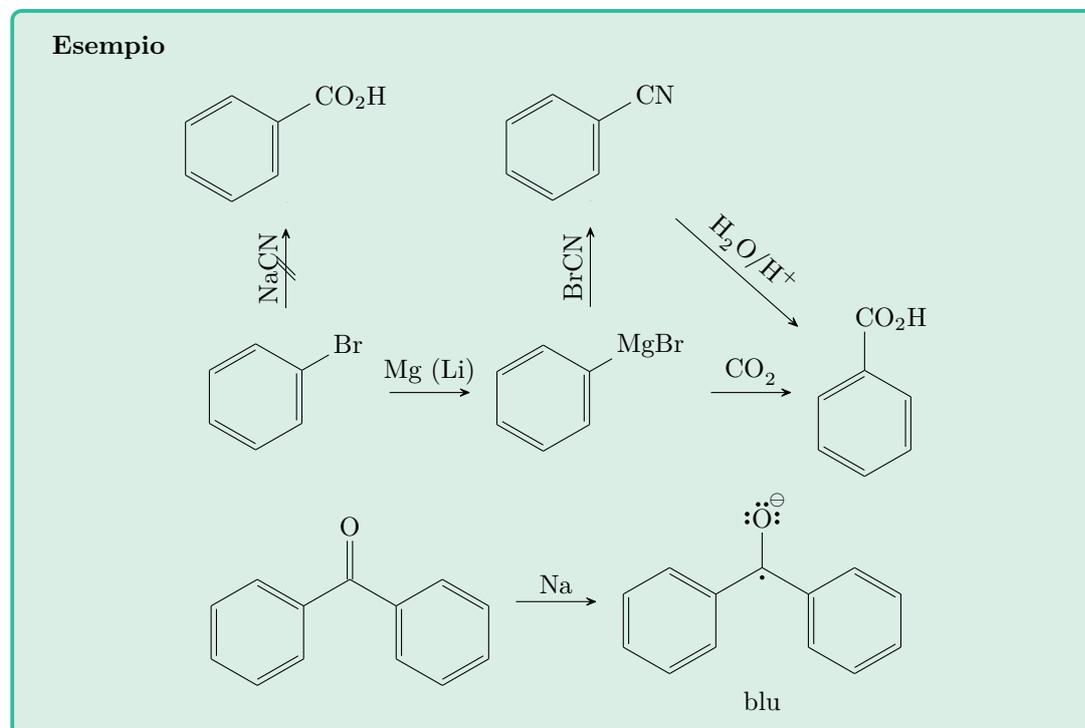
Nella chimica organica importanza hanno i reagenti organo metallici, di cui sono esempio i *reattivi di Grignard*, sono composti formati da uno scheletro di carbonio che forma un complesso con diverse tipologie di metalli (Zn, Cu, ecc...). Essi sono caratterizzati da caratteristiche sia *organiche*, sia *inorganiche*.

L'elemento distintivo è il legame *carbonio-metallo*, basato sulla differenza di elettronegatività tra carbonio e metallo. In questo legame il carbonio acquista comportamenti nucleofili, ottenendo una parziale carica negativa ($M^+ - C^-$).

La diversa elettronegatività tra triplo, doppio e singolo legame è dovuta al diverso carattere di legame *sp* nei vari casi.

L'impiego della chimica organo-metallica è possibile ridurre il carbonio (ricco quindi di elettroni, nucleofilo). Se prendiamo un alogenuro, da cui si parte per creare il composto organo-metallico, la polarità è perfettamente invertita. Questa inversione della polarità chimica viene indicata con il termine *unpoling*.

I composti più noti sono i composti organo-metallici con magnesio.



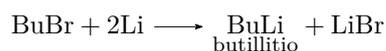
Per fare la reazione sopra descritta occorre un solvente anidro, ossia un solvente che non contenga acqua. Si utilizza l'etere o il THF, che vengono distillati per rimuovere tutta l'acqua.

Composti anidritificanti sono:

- litio alluminio idruro, che reagisce con H acidi;
- sodio metallico.

1.1 Aggregazione litoalchini

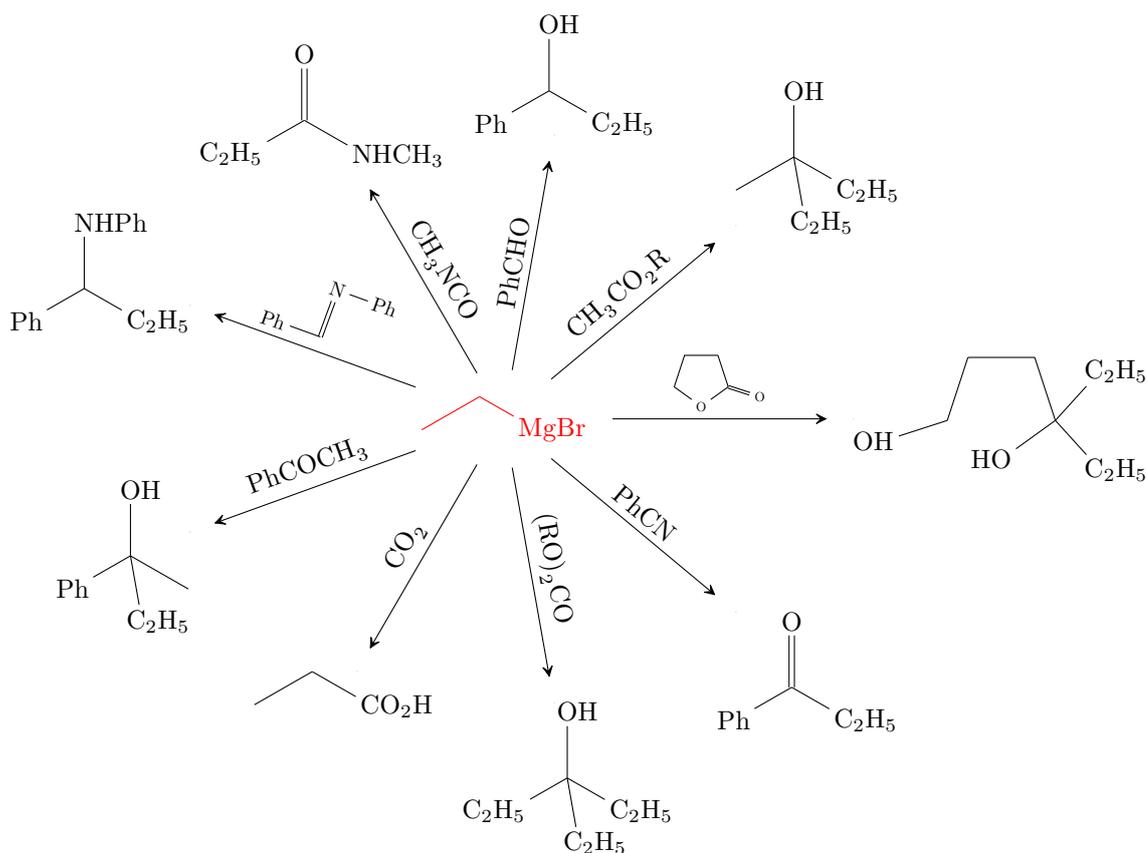
Reazione che non viene più impiegata.



Butillitio Si trova in commercio come soluzione aggregati in una forma tetraedrica poco reattiva. È quindi necessario ricondurlo alla forma monomerica più reattiva.

L'utilizzo di diversi solventi fa emergere la diversa proprietà di nucleofilo o base del reattivo di grignard.

1.2 Riassunto reazioni di Grignard



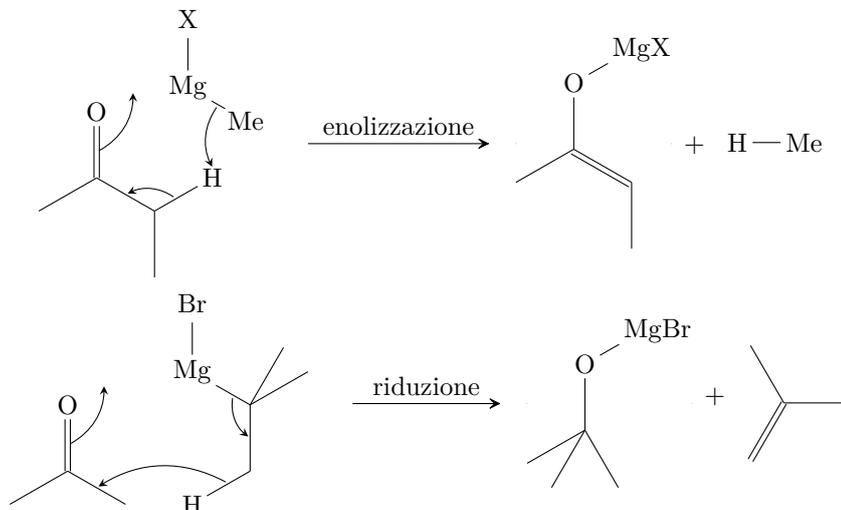
3/10/2013

Il carbonio di un carbonile legato a due gruppi differenti (ossia un chetone asimmetrico), viene definito *prochirale*, perché tramite riduzione diviene un atomo chirale.

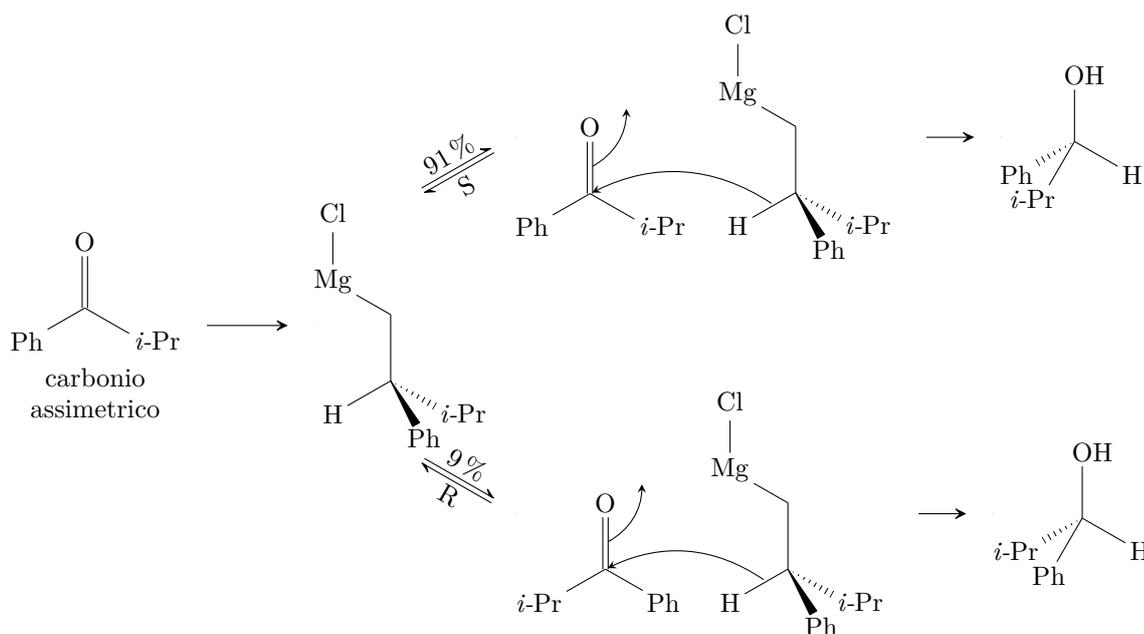
1.2. RIASSUNTO REAZIONI DI GRIGNARD

5

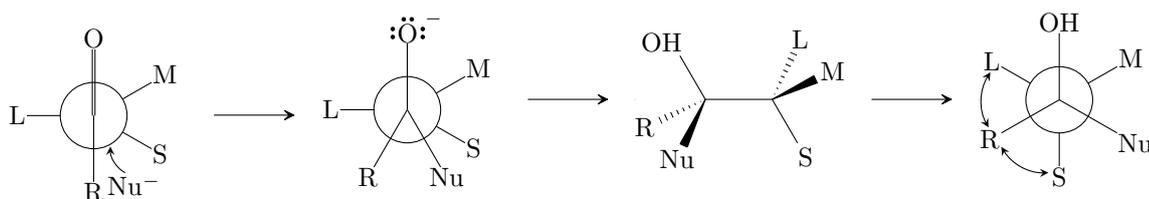
Reazione stereoselettiva Un esempio di stereoselettività di una reazione è data dalla reazione seguente, dove si sfrutta l'ingombro sterico del sostituente fenilico per accentuare la presenza dell'isomero S.



Trasferimento di chiralità

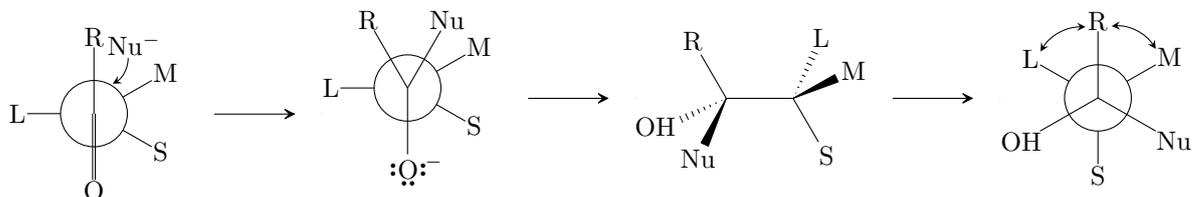


1.2.1 Regole di Cram



Se si parte da un reagente con uno stereocentro prochirale, a cui addizione al carbonio in α un altro centro chirale, ottengo due prodotti genericamente al 50% (può variare in base

alla reazione). Ottengo due *diastereomeri*, ossia due prodotti con proprietà chimiche e fisiche differenti. Con le *regole di Cram* è possibile prevedere quali diastereomeri si vengono a formare.

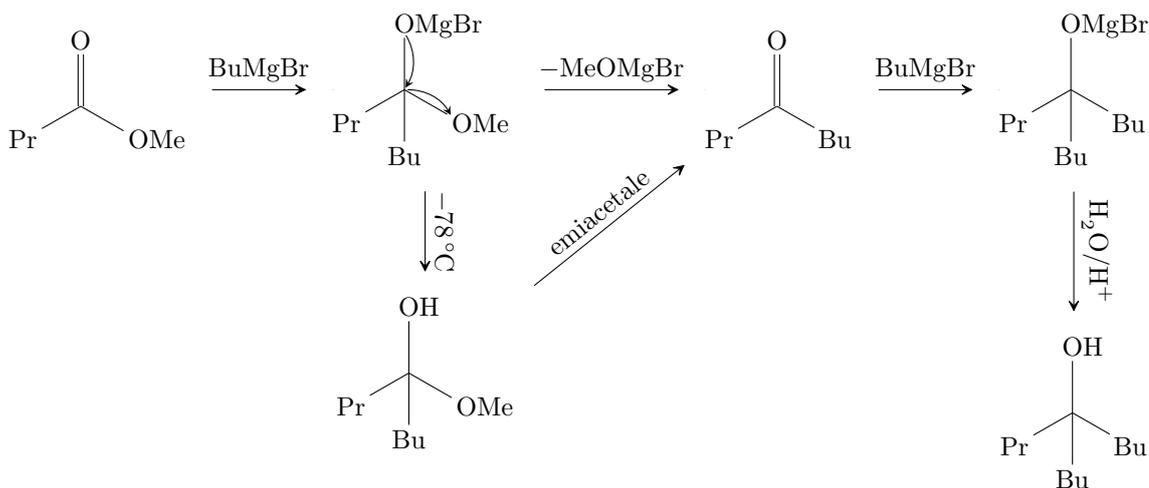


Le regole di Cram possono essere riassunte nei seguenti passaggi:

- Si scrive una configurazione di Newmann ponendo sul fondo tre gruppi in ordine di grandezza, indicati dalle lettere L (*Large*, messa in orizzontale), M (*Medium*, sopra) e S (*Small*, sotto). Si pone poi l'ossigeno tra L e M;
- L'addizione avviene in *anti* rispetto l'ossigeno;
- A seconda del diastereomero formato, R si andrà a posizionare tra L e M, o tra L e S.

Principio di Curtin-Hammett Questo principio afferma che non importa la quantità dei due conformeri, ma l'elemento che seleziona quale verrà prodotto è la barriera energetica che devo superare per ottenere l'uno o l'altro.

Effetto dei dipoli I dipoli possono contribuire a favorire uno dei due diastereomeri.



Reattivi di Grignard e litio-alcili con esteri, lattoni e ammidi

Esteri