

Progettazione e Sintesi con Laboratorio

Corso di Studio: Corso di Laurea in Scienze Chimiche (Laurea Magistrale)

Crediti Formativo: 6 CFU (4+2)

Lingua di Erogazione: Italiano

Periodo di Erogazione: secondo semestre, I anno

Inizio delle Attività Didattiche: 02/03/2015

Fine Attività Didattica: 05/06/2015

Metodi di Valutazione: colloquio orale

Prerequisiti: Una comprensione degli argomenti affrontati in questo corso non può prescindere dai principi fondamentali appresi nei corsi precedenti. E' richiesta una buona conoscenza della Chimica Organica.

Conoscenze e Abilità da Acquisire: il corso si propone di fornire allo studente conoscenze specifiche sulla reattività e la sintesi di sistemi eterociclici a 5-10 membri (ad anelli semplici e condensati) contenenti uno o più eteroatomi, principalmente azoto, ossigeno e zolfo.

OBIETTIVI FORMATIVI

L'insegnamento si prefigge di fornire allo studente una buona conoscenza della nomenclatura e delle principali reazioni (sintesi e reattività) degli anelli eterociclici più diffusi con particolare riferimento ai sistemi a 3, 4, 5 e 6 atomi contenenti uno o due eteroatomi

NOMENCLATURA

Nomi comuni e nomenclatura dei sistemi fusi. Aromaticità nei composti eterociclici. Sistemi elettronricchi ed elettronpoveri. Confronto del momento dipolare tra semplici sistemi eteroaromatici e i corrispondenti alifatici. Generalità e peculiarità della sintesi di composti eterociclici: reazioni di condensazione, reazioni radicaliche, reazioni pericicliche (cenni).

PIRROLO, FURANO, TIOFENE.

Sintesi di Knorr e Hantzsch del pirrolo. Sintesi di Feist del furano. La sintesi di Hinsberg del tiofene. Basicità ed acidità del pirrolo. Confronto della reattività tra pirrolo, furano e tiofene per le reazioni di sostituzione elettrofila aromatica ed addizione. Reazioni con acidi protici. La reazione di nitratura. La reazione di solfonazione. La reazione di alogenazione. L'alchilazione e l'acilazione di Friedel-Crafts. La reazione di Gatterman. La reazione di Vilsmeier. La reazione di Mannich. Orientazione in sistemi mono-sostituiti. Reazioni di sostituzione nucleofila: reattività generale. Reazioni di cicloaddizione.

ETEROCICLI A 5 ATOMI CON PIÙ DI UN ETEROATOMO.

Sintesi dei pirazoli: da composti β -dicarbonilici; da reazioni di cicloaddizione 1,3-dipolari con diazocomposti. Sintesi degli imidazoli: dal gliossale e da composti α -dicarbonilici; da α -idrossi e α -alogeno chetoni. Sintesi degli ossazoli: da α -idrossi chetoni; da α -ammino chetoni. Sintesi dei tiazoli: la sintesi di Hantzsch. Sintesi degli isossazoli: da composti β -dicarbonilici; da composti α,β -acetilenici; da addizioni 1,3-dipolari con nitrilossidi. Basicità ed acidità degli eterocicli sopra

menzionati. Reattività generale di pirazolo, isossazolo e isotiazolo in reazioni di sostituzione elettrofila e nucleofila. Reattività generale di imidazolo, ossazolo, tiazolo in reazioni di sostituzione elettrofila e nucleofila. Reazioni di alchilazione e acilazione all'eteroatomo.

DERIVATI BENZOCONDENSATI DEGLI ETEROICICLI A 5 ATOMI.

Sintesi degli indoli: la sintesi di Fisher; la sintesi di Madelung; la sintesi di Reissert. Reattività generale di indoli, benzofurani e benzotiofeni in reazioni di sostituzione elettrofila. Reattività degli anioni dell'indolo.

PIRIDINE.

Sintesi delle piridine: la sintesi di Hantzsch; dall'acetilene. Basicità delle piridine ed effetto dei sostituenti sulla basicità. Reattività delle piridine in reazioni di sostituzione elettrofila. Reazioni di sostituzione nucleofila con alogenopiridine: competizione tra il meccanismo di addizione/eliminazione ed eliminazione/addizione. Sostituzione nucleofila diretta. La reazione di Chichibabin. Reazioni di ossidazione di fenil- ed alchilpiridine. Anioni di alchilpiridine.

CHINOLINA ED ISOCHINOLINA.

Sintesi delle chinoline: la sintesi di Skraup; la sintesi di Combes; la sintesi di Doebner-Miller. Sintesi delle isochinoline: la sintesi di Bischler-Napieralski; la sintesi di Pictet-Gams; la sintesi di Pictet-Spengler; la sintesi di Pomeranz-Fritsch. Reattività generale di chinoline ed isochinoline in reazioni di sostituzione elettrofila e nucleofila.

N-OSSIDI DI SISTEMI PIRIDICI

Struttura elettronica degli N-ossidi. Metodi di preparazione. Reazioni di nitratura, solfonazione, alogenazione degli N-ossidi. Reazioni di sostituzione nucleofila. Sostituzioni nucleofile deossigenative: clorurazione, cianurazione, reazione con anidride acetica. Acidità degli N-ossidi: reazioni degli anioni in α . Acidità dei derivati alchilici e reazioni dei loro anioni con elettrofili. Reazioni di deossigenazione.

Esperienza in laboratorio (2CFU). Preparazione di un composto eterociclico mediante tecniche di sintesi a basso impatto ambientale. La frequenza alle esercitazioni di laboratorio è obbligatoria.

Orario di ricevimento

Il docente riceve gli studenti tutti i martedì dalle ore 15 alle 17 nel suo studio ed è a disposizione degli studenti in altri orari previo appuntamento via e-mail: porcheddu@unica.it

Testi consigliato.

1. T. Eicher, S. Hauptmann, *The Chemistry of Heterocycles*, 2nd ed., Wiley-VCH.
2. Chimica dei Composti Eterociclici, Donato Sica e Franco Zollo, Edises.
3. M. Sainsbury; *Heterocyclic Chemistry*, RSC.
4. J. A. Joule and K. Mills; *Heterocyclic Chemistry*, Blackwell Science, 2000.