CORSO DI STUDIO: laurea magistrale in Scienze chimiche LM-54

ANNO ACCADEMICO 2023-2024

DENOMINAZIONE DELL'INSEGNAMENTO meccanismi di reazione in chimica organica

Principali informazioni sull'insegnamento	
Anno di corso	I anno
Periodo di erogazione	I semestre -ottobre-dicembre
Crediti formativi universitari (CFU/ETCS):	6
SSD	Meccanismi di reazione (CHIM/06)
Lingua di erogazione	italiano
Modalità di frequenza	In presenza non obbligatoria la frequenza

Docente	
Nome e cognome	Lucia D'Accolti
Indirizzo mail	Lucia.daccolti@uniba.it
Telefono	0805442068
Sede	Dipartimento di chimica -stanza 216 II piano
Sede virtuale	Teams per chiamata diretta su chat
Ricevimento	Martedi e venerdi dalle 9 alle 10 previo appuntamento via mail

Organizzazione della didattica			
Ore			
Totali	Didattica frontale	Pratica (laboratorio, campo, esercitazione, altro)	Studio individuale
	32	30	250
CFU/ETCS			
Es. 6	4	2	10

Obiettivi formativi	Utilizzo di tutto i metodi scientifici per l'interpretazione dei dati sperimentali di processi chimici innovativi, capacità critica di approccio alla chimica organica
Prerequisiti	Conoscenze di base della Chimica Organica e della Chimica Fisica della Laurea Triennale

Metodi didattici	Lezione frontali mediante impiego di powerpoint elezione alla lavagna, esercizi in aula

Risultati di apprendimento previsti **DD1 Conoscenza e capacità di comprensione** **DD2 Conoscenza e capacità di comprensione applicate** **DD3-5 Competenze trasversali**	**Descrittore di Dublino 1**: Autonomia di giudizio Al termine dell'insegnamento lo studente dovrà essere in grado di Conoscere e comprendere gli aspetti meccanicistici della chimica organica allo scopo di spiegare e controllare la reattività delle reazioni organiche Acquisizione di procedure metodologiche e strumentali ad ampio spettro per razionalizzare le reazioni organiche allo scopo di poterle applicare anche in campo industriale Acquisizione di consapevole autonomia nel programmare una sintesi valutandone la reale fattibilità, e giudizio nel valutare e quantificare i risultati - **Descrittore di Dublino 2**: Abilità comunicative Capacità di comunicare in forma scritta e orale, in italiano ed in inglese, anche con utilizzo di sistemi multimediali; o capacità di presentare una propria attività di ricerca o di rassegna ad un pubblico di specialisti o di profani; o capacità di sostenere un contraddittorio sulla base di un giudizio sviluppato autonomamente su una problematica inerente la chimica organica • Capacità di apprendere in modo autonomo Al termine dell'insegnamento lo studente dovrà essere in grado di proseguire autonomamente, con le conoscenze di base maturate in questo corso, studi più approfonditi ed affrontare eventuali colloqui e selezioni per posizioni nell'industria chimica- **Descrittore di Dublino 3-5**: Lo studente deve essere in grado di interagire con competenze in campo economico e ingegneristico

Contenuti di insegnamento (Programma)	Introduzione allo studio dei meccanismi di reazione. Protocollo d'indagine dei meccanismi di reazione. Criteri basati sullo studio dei prodotti: studio meccanicistico della reazione di von Richter. Criteri cinetici: velocità assoluta e relativa; correlazioni di energia libera. Teorie cinetiche: a) degli urti in fase gas e in soluzione, b) dello stato di transizione (TS). Calcolo della velocità assoluta di reazione: superficie di energia potenziale, diagramma di contorno, diagramma di sezione. Percorso di minima energia: principio di reversibilità microscopica; postulato di Hammond.. Effetto isotopo cinetico primario e secondario. Esempi Principio di Bell-Evans-Polanyi (BEP). Corollari del principio BEP: correlazioni di energia libera, principio di reattività/selettività, postulato di Hammond. Sostituzione elettrofila aromatica: selettività inter- e intramolecolare (eq. di Brown). Limiti di estrapolabilità della relazione Ea/Hreaz. Effetto dei sostituenti. Origine empirica dell'equazione di Hammett. Tabella dei normali di Hammett. Meccanismi di trasmissione dell'effetto elettronico: a) induttivo, b) di campo (modello di Kirkwood-Weistheimer), c) coniugativo. Trasmissione dell'effetto elettronico dalla posizione meta e para. I (iduttivo) e R (di risonanza). Coniugazione incrociata: –, + e ° di Taft; equazioni di Yukawa-Tsuno e di Yoshioka-Hamamoto. Equazioni multiparametriche (Taft, Jaffé): I, R. Sigma induttivi: '. Significato di . Influenza del solvente sul valore di . Valore di nelle reazioni a stadi. Alcuni esempi dell'effetto del sostituente. Effetto solvente. Classificazione dei solventi. Costante dielettrica, momento di dipolo, polarizzabilità. Ioni liberi, coppia ionica intima e coppia ionica separata dal solvente. Teoria dell'effetto solvente di Hughes-Ingold. Correlazione tra effetto solvente e costante dielettrica (polarità) o indice di rifrazione (polarizzabilità). Effetto solvente: contributo entalpico ed entropico. Trattamento termodinamicodell'effetto solvente. Nucleofilicità/basicità. Definizione hard/soft di acidi e basi. Principio HSAB di

	Pearson. Catalisi acida e basica generale e specifica Velocità dei processi di trasferimento protonico. Andamenti tipici logk/pH. Determinazione delle singole costanti cinetiche di un processo acido- o base-catalizzato. Costanti di acidità in mezzi non acquosi. Effetto sale: primario, secondario. Effetto sale e catalisi basica nella sostituzione nucleofila aromatica con ammine. Effetto rallentante dello ione comune. Reazione di ritorno esterno/interno in reazioni di solvolisi. Teoria degli Orbitali di Frontiera e Reazioni pericicliche. Applicazione della teoria FMO (Frontier Molecular Orbital) ad alcune reazioni chimiche con esempi. Imparare a scrivere un meccanismo di reazione ragionevole: applicazione dei modelli teorici per la sintesi di composti organici di interesse industriale.
Testi di riferimento	Dispense e appunti di lezione Modern Physical Organic Chemistry Eric V. Anslyn Dennis A. Dougherty (University Science Book) The art of writing reasonable organic reaction mechanism
Note ai testi di riferimento	
Materiali didattici	Materiale didattico reperibile in biblioteca e su teams del corso

Valutazione	
Modalità di verifica	Colloquio orale ed impiego di lavagna tradizionale per risolvere esercizi

Criteri di valutazione	Conoscenza e capacità di comprensione: o Verifica durante l'esame degli argomenti svolti a lezione Conoscenza e capacità di comprensione applicate: • Svolgimento di esercizi • Autonomia di giudizio: o Capacità di utilizzare criteri meccanicistici diversi per la risoluzione dei problemi • Capacità di apprendere: o Capacità personali nel ragionamento logico e nell'approccio critico al problema organico posto in qualunque ambito lavorativo.o
Criteri di misurazione dell'apprendimento e di attribuzione del voto finale	voto finale espresso in trentesimi da mediare con il corso di sintesi organica avanzata

Altro	
	.

FAC.SIMILE SCHEDA DI INSEGNAMENTO IN LINGUA INGLESE

COURSE OF STUDY
ACADEMIC YEAR
ACADEMIC SUBJECT

General information	
Year of the course	First year
Academic calendar (starting and ending date)	II semester
Credits (CFU/ETCS):	6
SSD	Organic chemistry (CHIM/06)
Language	Italian
Mode of attendance	In presence (NO)

Professor/ Lecturer	
Name and Surname	Lucia D'Accolti
E-mail	Lucia.daccolti@uniba.it
Telephone	+390805442068
Department and address	Chemistry via Orabona 4, Bari
Virtual room	Teams class room
Office Hours (and modalities: e.g., by appointment, on line, etc.)	Tuesday and Friday 9:00-10:00 am by appointment

Work schedule			
Hours			
Total	Lectures	Hands-on (laboratory, workshops, working groups, seminars, field trips)	Out-of-class study hours/ Self-study hours
56	32	24	250
CFU/ETCS			
Es. 6	4	2	

Learning Objectives	Use of all scientific methods for the interpretation of experimental data of innovative chemical processes, critical ability to approach organic chemistry
Course prerequisites	Basic knowledge of Organic Chemistry and Physical Chemistry of the Bachelor's Degree

Teaching strategie	Lectures through the use of powerpoint election and on the blackboard, exercises in the classroom
Expected learning outcomes in terms of	
Knowledge and understanding on:	Know and understand the mechanistic aspects of organic chemistry in order to explain and control the reactivity of organic reactions
Applying knowledge and understanding on:	• Acquisition of broad-spectrum methodological and instrumental procedures to rationalize organic reactions in order to be able to apply them also in the industrial field

Soft skills	• Acquisition of broad-spectrum methodological and instrumental procedures to rationalize organic reactions in order to be able to apply them also in the industrial field •

Syllabus	
Content knowledge	Introduction to the study of reaction mechanisms. Protocol of investigation of reaction mechanisms. Criteria based on the study of products: mechanistic study of the von Richter reaction. Kinetic criteria: absolute and relative speed; free energy correlations. Kinetic theories: a) of shocks in gas phase and in solution, b) of the transition state (TS). Calculation of the absolute reaction rate: potential energy surface, contour diagram, section diagram. Minimum energy path: principle of microscopic reversibility; postulate of Hammond.. Primary and secondary kinetic isotope effect. Examples Bell-Evans-Polanyi principle (BEP). Corollaries of the BEP principle: free energy correlations, reactivity/selectivity principle, Hammond postulate. Electrophilic aromatic substitution: inter- and intramolecular selectivity (eq. Brown's). Extrapolability limits of the Ea/Hreaz report. Effect of substituents. Empirical origin of the Hammett equation. Table of Normal Of Hammett. Mechanisms of transmission of the electronic effect: a) inductive, b) field (Kirkwood-Weistheimer model), c) conjugative. Transmission of the electronic effect from the meta and para position. I (iduttive) and R (resonance). Cross-conjugation: –, + and Taft ° ; Yukawa-Tsuno and Yoshioka-Hamamoto equations. Multiparametric equations (Taft, Jaffé): I, R. Inductive sigmas: '. Meaning of . Influence of solvent on the value of . value in staged reactions. Some examples of the effect of the substituent. Solvent effect. Classification of solvents. Dielectric constant, dipole moment, polarizeability. Free ions, intimate ion pair and solvent-separated ion pair. Hughes-Ingold solvent effect theory. Correlation between solvent effect and dielectric constant (polarity) or refractive index (polarization). Solvent effect: enthalpy and entropic contribution. Thermodynamic treatment of the solvent effect. Nucleophilicity/basicity. Hard/soft definition of acids and bases. Pearson's HSAB principle. General acid and basic catalysis and specific Speed of proton transfer processes. Determination of the single kinetic constants of an acid- or base-catalyzed process. Acidity constants in non-aqueous media. Salt effect: primary, secondary. Salt effect and basic catalysis in the aromatic nucleophilic replacement with amines. Slowing effect of the common ion. External/internal return reaction in solvolysis reactions. Theory of Frontier Orbitals and Pericyclic Reactions. Application of frontier molecular orbital (FMO) theory to some chemical reactions with examples. Learning to write a reasonable reaction mechanism: application of theoretical models for the synthesis of organic compounds of industrial interest
Texts and readings	Lecture notes and lecture notes Modern Physical Organic Chemistry Eric V. Anslyn Dennis A. Dougherty (University Science Book) The art of writing reasonable organic reaction mechanism
Notes, additional materials	
Repository	

Assessment	
Assessment methods	Oral interview and use of traditional blackboard to solve exercises

Assessment criteria	• Knowledge and understanding: Verification during the examination of the topics covered in class • Applied knowledge and understanding: Conducting exercises • Makingjudgements: Ability to use different mechanistic criteria for troubleshooting • Ability to learn: o Personal skills in logical reasoning and in the critical approach to the organic problem posed in any work environmen
Final exam and grading criteria	*The exam is considered passed if all the topics of the course have been examined, while the final grade is essentially determined by the autonomy of judgment and the ability to reason autonomously*
Further information	
	.