



UNIVERSITÀ DI PISA CHIMICA ORGANICA

VALERIA DI BUSSOLO

| | |
|-----------------|--|
| Anno accademico | 2021/22 |
| CdS | SCIENZE DEI PRODOTTI ERBORISTICI E DELLA SALUTE |
| Codice | 265CC |
| CFU | 6 |

| | | | | |
|------------------|-----------|---------|-----|--------------------|
| Moduli | Settore/i | Tipo | Ore | Docente/i |
| CHIMICA ORGANICA | CHIM/06 | LEZIONI | 52 | VALERIA DI BUSSOLO |

Obiettivi di apprendimento

Conoscenze

Alla fine del corso lo studente avrà acquisito conoscenze in merito alla disposizione nello spazio degli atomi delle molecole (un fattore estremamente importante per l'attività biologica) e la reattività principale dei vari gruppi funzionali con particolare riferimento alle reazioni importanti dal punto di vista biologico.

Modalità di verifica delle conoscenze

Capacità

Sarà in grado di rappresentare attraverso le convenzioni opportune le molecole organiche e viceversa dalla rappresentazione bidimensionale risalire alla corretta disposizione degli atomi nello spazio.
Avrà compreso i concetti base che regolano le reazioni chimiche, saprà riconoscere i gruppi funzionali all'interno anche di molecole complesse e prevedere il comportamento chimico delle stesse.

Modalità di verifica delle capacità

Verranno durante le lezioni proposti di volta in volta dei quesiti che lo studente dovrà risolvere, oltre agli esercizi in fondo al capitolo proposti dai libri consigliati.

Inoltre sono a disposizione esercizi aggiuntivi presenti nel portale E-learning

Comportamenti

Acquisire capacità di ragionamento e logiche in modo da riuscire a collegare fra loro i vari argomenti del corso

Modalità di verifica dei comportamenti

Attraverso gli esercizi proposti

Prerequisiti (conoscenze iniziali)

- Concetti basilari di elettrostatica. Struttura elettronica e concetto di orbitale. Elettronegatività. Caratteristiche e reattività degli elementi della tavola periodica. Legame: covalente omopolare, covalente polare e ionico. Legami sigma e pi greco. Forze intermolecolari. Incasellarli in maniera logica
- Teoria VSEPR e teoria VB. Strutture di Lewis complete di cariche formali. Orbitali ibridi.
- Concetto di risonanza. Concetto di acido e base (Bronsted e Lewis).

Indicazioni metodologiche

lezioni frontali con l'ausilio di diapositive e uso del PC per facilitare l'apprendimento della stereochemica.
esercitazioni per consolidare i concetti appresi durante le lezioni frontali



1. Definizione passata ed attuale di "Chimica Organica". Ripasso su concetti generali propedeutici allo studio della chimica organica. La struttura elettronica dell'atomo. Orbitali e configurazione elettronica. Configurazione elettronica di carbonio e cloro. Strutture di Lewis degli atomi. Tipi di legame: legame ionico e legame covalente. Concetto di elettronegatività e collegamento con la tipologia di legame. Legame covalente polare e sua rappresentazione. Strutture di Lewis delle molecole. Esempi. Lezione online. (VALERIA DI BUSSOLO)
2. Esempi ragionati di strutture di Lewis di molecole e ioni poliatomici. Concetto di carica formale e modi per attribuirle agli atomi di molecole o ioni. Forma delle molecole e angoli di legame. La teoria VSEPR. Orbitali molecolari. Legame sigma e legame pi greco. Introduzione al concetto di ibridazione. Tipi di orbitali ibridi.
3. Il metano e l'ibridazione sp³. Ibridazione sp³ di atomi diversi dal carbonio: azoto e ossigeno. Confronto fra etano, metilammina e metanolo. Rappresentazione del carbonio tetraedrico. L'etilene: ibridazione sp² del carbonio. Il doppio legame dell'etilene: legame sigma e legame pi greco. Rappresentazioni varie dell'etilene. Ibridazione sp² dell'ossigeno. La formaldeide: ibridazione sp² del carbonio e dell'ossigeno.
4. Ibridazione sp del carbonio. Acetilene: ibridazione e struttura. Ibridazione sp dell'azoto. Acido cianidrico. Confronto etano, etilene, acetilene in termini di ibridazione, angoli di legame, tipi di legame, lunghezze di legame, forza di legame. Ibridazione e geometria atomica. Polarità delle molecole e momento di dipolo. Esempi di molecole polari e apolari. Anidride carbonica e ghiaccio secco. Introduzione alla teoria della risonanza. Risonanza: strutture limite e ibrido di risonanza. Simbologia appropriata. Criteri di scrittura delle forme limite. Importanza relativa delle forme limite: contributo delle singole strutture limite all'ibrido. Strutture di risonanza e ibridazione.
5. Acidi e basi. Definizione secondo Bronsted e Lowry. Acidi e basi coniugate. Misura della forza di acidi e basi. Costante acida K_a e pK_a, relazione fra le due misure. Acidi deboli e dissociazione. Determinazione della posizione di equilibrio. Relazione struttura-acidità: valutazione dell'elettronegatività.
6. Relazione struttura-acidità: delocalizzazione della carica negativa ed effetto induttivo. Acidi e basi di Lewis. Elettrofili e Nucleofili.
7. Reazioni organiche e aspetti termodinamici. Definizione di reazione esotermica ed endotermica. Diagrammi di reazione. Reazioni ad uno stadio e reazioni a due stadi. Dipendenza della velocità di reazione dalla presenza di catalizzatori.
8. Definizione di gruppi funzionali. Modi di rappresentazione delle molecole organiche. Idrocarburi, classificazione. Alcani. Isomeria costituzionale. Nomenclatura IUPAC: criteri ed esempi.
9. Studio conformazionale degli alcani. Strutture a cuneo e tratteggio, strutture a cavalletto, strutture di Newman. Conformazioni sfalsate ed eclissate. Energia delle conformazioni. Tensione torsionale. Tensione sterica.
10. Cicloalcani e tensione di anello. Nomenclatura cicloalcani. Conformazione ciclopentano: conformazione a busta. Conformazione a sedia del cicloesano. legami assiali e legami equatoriali. Inversione di anello. Conformazione a barca e a barca distorta. Analisi conformazione del cicloesano.
11. Analisi conformazione di cicloesani monosostituiti. Analisi conformazione di cicloesani disostituiti. Proprietà fisiche di alcani e cicloalcani. Punto ebollizione alcani lineari. Punto ebollizione alcani ramificati. Forze di dispersione e interazioni fra molecole di alcani. Solubilità e densità degli alcani e cicloalcani.
12. Proprietà e classificazione degli alcani. Reazione di combustione. Reazione di alogenazione. Idrocarburi insaturi: Alcheni e Alchini. Alcheni nei prodotti naturali e importanza industriale. Struttura degli acheni. Isomeria cis/trans. Nomenclatura IUPAC acheni e alchini. Dicitura E/Z per indicare la geometria di acheni tri- e tetrasostituiti.
13. Alcheni e Alchini proprietà chimico-fisiche. Reattività degli alcheni: addizione elettrofila. Meccanismo di reazione dell' addizione elettrofila al doppio legame: considerazioni generali. Diagramma di reazione dell'addizione elettrofila. Carbocationi e stabilità relativa. Regioselettività dell'addizione elettrofila. Regola di Markovnikov. Mercoledì 6 maggio la dottoressa Annachiara Rossi ha svolto il terzo incontro di tutorato su argomenti svolti.
14. Addizione di alogeni agli acheni: meccanismo. Addizione di acqua acido-catalizzata. Addizione di alcool in ambiente acido. idroborazione/ossidazione. Trasposizione dei carbocationi. Idrogenazione. Meccanismo idrogenazione catalitica. Effetto del catalizzatore. Calore idrogenazione e stabilità dell' alchene.
15. Alchini: nomenclatura e reattività generale. Acidità degli alchini terminali. Acidità degli idrocarburi e ibridazione del carbonio. Chiralità: asimmetria delle molecole. Oggetti chiari e achirali. Isomeri e stereoisomeri. Gli enantiomeri: concetto di non sovrapponibili con l' immagine speculare.
16. Elementi di simmetria e achiralità. Centro chirale e determinazione della configurazione assoluta. Ordine di priorità dei sostituenti sul centro chirale: regole CIP. La convenzione CIP o R,S di nomenclatura IUPAC. Esempi di determinazione della configurazione assoluta di molecole con un solo stereocentro. Enantiomeri e diastereoisomeri. Molecole con due o più centri chirali, la regola 2 elevato ad n. Molecole con 2 centri chirali non equivalenti. Molecole con 2 centri chirali equivalenti: strutture meso. Proprietà chimico-fisiche degli enantiomeri. Rotazione del piano della luce polarizzata ed attività ottica.
17. Alogenuri alchilici. Nomenclatura e reattività generale. Sostituzione nucleofila bimolecolare (SN₂) e Sostituzione Nucleofila monomolecolare SN₁. Diagrammi di reazione. Considerazioni stereochimiche: Fattori che influenzano SN₁ e SN₂: nucleolo, substrato, solvente, gruppo uscente. reazione di beta- eliminazione.
18. Alcoli, struttura e nomenclatura. Il legame a idrogeno negli alcoli. Proprietà acido-base. Trasformazione in alcolossidi. La reazione con sodio metallico e con basi forti (NaH e NaNH₂). Trasformazione in alogeni alchilici: la reazione con acidi alogenidrici e con cloruro di tionile. Reazione di disidratazione: formazione di acheni. Idratazione e disidratazione: reazione di equilibrio. Ossidazione di alcoli primari e secondari. reattivo di Jones e PCC.
19. Eteri. Proprietà fisiche: punto ebollizione. Accettori di legame a idrogeno. Ottime proprietà solventi per composti polari. Tioli: struttura e acidità. Idrocarburi aromatici. Benzene e strutture di Kekule. Energia di risonanza. Struttura reale del benzene: ibrido di risonanza. Aromaticità e criteri di Huckel.
20. Fenoli. Acidità dei fenoli, confronto con gli alcoli e spiegazione dell'acidità. Acidità fenoli sostituiti. Reazioni acido-base dei fenoli. Separazione fenolo-cicloesano. Ammine: struttura e definizioni (ammine primarie, secondarie e terziarie, sali d'ammonio, alifatiche, aromatiche ed eterocicliche). Nomenclatura. Proprietà fisiche delle Ammine. Basicità delle ammine: confronto fra le alifatiche e le aromatiche. Ammine come nucleofili
21. Esempi di sistemi aromatici (piridina, pirrolo, furano, anione ciclopentadienilico) e non aromatici (catione pirrolo, ciclobutadiene,



UNIVERSITÀ DI PISA

- catione ciclopentadiene). Nomenclatura derivati del benzene. Reattività dei composti Aromatici: Sostituzione Elettrofila Aromatica (SEAr). Meccanismo generale. Diagramma di reazione. Confronto di reattività fra acheni e benzene. Alogenazione, Nitrazione, soffocazione, Alchilazione, Acilazione. Sostituzioni Elettrofile Aromatiche di benzeni MONO sostituiti. Sostituenti attivanti e disattivanti e loro orientazione.
22. Composti carbossilici. Struttura del gruppo Carbonilico. Aldeidi e Chetoni. Nomenclatura aldeidi. Nomenclatura chetoni. Criteri di nomenclatura di molecole con più di un gruppo funzionale. Proprietà fisiche di aldeidi e chetoni (punti di ebollizione, solubilità). Reattività di Aldeidi e Chetoni: Addizione Nucleofila. Ordine di reattività di aldeidi e chetoni. Formazione di un nuovo centro chirale. Addizione di HCN formazione delle cianidrine: meccanismo. Addizione di alcoli: formazione degli emiacetali. Emiacetali ciclici. Meccanismo formazione emiacetali: base catalizzata. Meccanismo formazione emiacetali: acido catalizzata. Emiacetali più alcoli: formazione degli acetali. Meccanismo formazione acetali: acido catalizzata. Addizione di Nucleofili all' azoto: ammine ed enammine (cenni).
 23. Riduzione di aldeidi e chetoni con idruri metallici NaBH₄ e LiAlH₄. Ossidazione delle aldeidi: acido cromico e reattivo di Tollens. Acidità degli idrogeni in posizione alfa. Equilibrio cheto-enolico. Reazione Aldolica: meccanismo (catalisi basica). Disidratazione degli aldoli (carbonili alfa-beta insaturi). Acidi carbossilici e derivati. Nomenclatura Acidi carbossilici. Strutture di alcuni acidi dicarbossilici comuni. Nomenclatura anioni carbossilato. Proprietà fisiche degli acidi carbossilici: solubilità in acqua e punti di ebollizione. Acidità degli acidi carbossilici. Acidi carbossilici: reazioni con le basi (NaOH e NaHCO₃). Confronto con il fenolo. Influenza dei sostituenti sull'acidità. Derivati degli acidi carbossilici. Nomenclatura degli esteri. Reattività acidi carbossilici e derivati: Sostituzione Nucleofila Acilica. Confronto reattività con aldeidi e chetoni. Ordine di reattività. Possibili interconversioni fra i derivati degli acidi carbossilici.
 24. Esterificazione di Fischer: meccanismo. Idrolisi degli esteri in ambiente acido. Idrolisi degli esteri in ambiente basico: reazione irreversibile. Idrolisi dei trigliceridi: i saponi. Riduzione degli esteri con idruri (LiAlH₄). Amminoacidi e proteine. Gli alfa-amminoacidi. Amminoacidi proteogenici ed essenziali. Amminoacidi: ioni dipolari, zwitterioni. Proprietà acido-base degli amminoacidi. Polipeptidi e Proteine: il legame peptidico. Rappresentazione dei peptidi. Amminoacidi e Proteine: planarità del legame peptidico. Amminoacidi e legame a idrogeno. Carboidrati: poliidrossi aldeidi e poliidrossi chetoni. Monosaccaridi: serie D e serie L degli zuccheri. D-glucosio, D-mannosio e D-galattosio: strutture. Emiacetali intramolecolari. La forma piranosica emiacetalica del D-glucosio. Anomero alfa ed anomero beta: significato e criterio di definizione dei due anomeri. Modi di rappresentazione degli anomeri: Fischer, Hawarth, conformazione a sedia.
 25. D-glucosio ed equilibrio in soluzione fra alfa anomero, beta anomero e forma aldeidica libera. Dimostrazione dell'esistenza dell'equilibrio in soluzione: il fenomeno della mutarotazione. Reazioni a carico della forma aperta: zuccheri riducenti. Reazione degli aldoesosi con reattivi di Tollens, Fehling e Benedict. Formazione dei glicosidi: glicosilazione di Fischer. Proprietà dei glicosidi.

Bibliografia e materiale didattico

Bruice: Elementi di Chimica Organica (Edises)

Brown: Introduzione alla CHIMICA ORGANICA (Edises)

Brown: CHIMICA ORGANICA (Edises)

Bruice: CHIMICA ORGANICA (Edises)

Oltre ai testi sono disponibili per gli studenti le diapositive proiettate a lezione, tabelle e esercizi supplementari (quesiti d'esame)

Indicazioni per non frequentanti

Per tutti è a disposizione il materiale didattico scaricabile dal portale E-learning.

Modalità d'esame

Prova scritta alla quale segue breve prova orale.

Ultimo aggiornamento 19/11/2021 17:11