



# UNIVERSITÀ DI PISA

## CHIMICA ORGANICA

---

### VALERIA DI BUSSOLO

Anno accademico	2023/24
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



## UNIVERSITÀ DI PISA

Programma (contenuti dell'insegnamento)

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.
2. Esempi ragionati di strutture di Lewis di molecole e ioni poliatomici. Concetto di carica formale e modi per attribuirli 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 sp<sup>3</sup>. Ibridazione sp<sup>3</sup> di atomi diversi dal carbonio: azoto e ossigeno. Confronto fra etano, metilammina e metanolo. Rappresentazione del carbonio tetraedrico. L'etilene: ibridazione sp<sup>2</sup> del carbonio. Il doppio legame dell'etilene: legame sigma e legame pi greco. Rappresentazioni varie dell'etilene. Ibridazione sp<sup>2</sup> dell'ossigeno. La formaldeide: ibridazione sp<sup>2</sup> 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 Ka e pKa, 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. Regioselectività 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 (SN<sup>2</sup>) e Sostituzione Nucleofila monomolecolare SN<sup>1</sup>. Diagrammi di reazione. Considerazioni stereochimiche: Fattori che influenzano SN<sup>1</sup> e SN<sup>2</sup>: 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 alcossidi. La reazione con sodio metallico e con basi forti (NaH e NaNH<sub>2</sub>). 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, catione ciclopentadiene). Nomenclatura derivati del benzene. Reattività dei composti Aromatici: Sostituzione Elettrofila Aromatica



## UNIVERSITÀ DI PISA

- (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 NaBH<sub>4</sub> e LiAlH<sub>4</sub>. 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 NaHCO<sub>3</sub>). 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 (LiAlH<sub>4</sub>). 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: polioidrossi aldeidi e polioidrossi 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 06/06/2024 18:18