



UNIVERSITÀ DI PISA CHIMICA ORGANICA

GIORGIO CATELANI

Anno accademico	2016/17
CdS	SCIENZE AGRARIE
Codice	012CC
CFU	6

Moduli	Settore/i	Tipo	Ore	Docente/i
CHIMICA ORGANICA	CHIM/06	LEZIONI	64	GIORGIO CATELANI

Obiettivi di apprendimento

Conoscenze

Gli studenti dovranno acquisire la capacità di definire, per le principali classi di composti organici, le specificità relative a: nomenclatura sistematica, tipo di legami, aspetti stereochimici, natura delle interazioni inter- e intramolecolari, principali aspetti della reattività verso gli agenti elettrofili, nucleofili, acidi, basi, ossidanti e riducenti. Dovranno inoltre essere acquisite le conoscenze fondamentali degli aspetti meccanicistici e dei fattori termodinamici e cinetici coinvolti nei principali tipi di reazione, in modo da poter correlare qualitativamente le variazioni strutturali alla differenze di reattività. Obiettivo generale del corso è quello di far acquisire i fondamenti conoscitivi delle principali classi di composti naturali di interesse biologico come i grassi, i carboidrati, gli amminoacidi e peptidi, gli acidi nucleici.

Modalità di verifica delle conoscenze

La verifica delle conoscenze acquisite da ogni singolo studente sarà effettuata mediante valutazione di un elaborato scritto che precederà ogni appello d'esame eventualmente integrata con un colloquio che permetta di valutare più puntualmente le conoscenze relative agli aspetti strutturali e di comportamento chimico delle principali classi di composti biologicamente rilevanti.

Un percorso alternativo di verifica prevederà la verifica in itinere delle conoscenze acquisite durante lo svolgimento del corso attraverso la valutazione di una serie di prove scritte su parti specifiche del programma.

Capacità

Al termine del corso lo studente dovrà dimostrare la capacità di:

- di prevedere gli aspetti strutturali e di comportamento chimico dei composti organici monofunzionali appartenenti alle principali classi sulla base della loro formula strutturale e/o del loro nome IUPAC;
- saper riconoscere le specificità stereochimiche relative ai moti interni delle molecole e alla presenza di centri stereogenici;
- saper correlare in base ai meccanismi di reazione le differenze di reattività e le differenze strutturali di composti appartenenti alla stessa classe;
- saper riconoscere e valutare le specificità chimiche di base dei composti appartenenti alle classi biologicamente più rilevanti e correlarle agli aspetti fondamentali del loro ruolo biologico.

Prerequisiti (conoscenze iniziali)

Per affrontare positivamente lo studio della materia sono richieste le seguenti conoscenze: configurazione elettronica degli elementi, regola dell'ottetto, elettronegatività. Legame ionico e legame covalente (omopolare, polare, dativo). Carica formale. Momenti dipolari di legame e molecolari. Orbitali ibridi sp³, sp² e sp. Legami coniugati, risonanza. Acidi e basi secondo Arrhenius, Bronsted-Lowry e Lewis. Costanti di acidità e basicità e pH. Reazioni di ossido-riduzione.

Per sostenere le verifiche in itinere e l'esame conclusivo è obbligatorio aver superato l'esame propedeutico di "Chimica Generale ed Inorganica"

Programma (contenuti dell'insegnamento)

Generalità. Le formule dei composti organici: empirica, molecolare, di struttura, a legami di valenza, condensate per composti aciclici e ciclici. Forze intra- ed intermolecolari: forze di van der Waals, interazioni dipolo-dipolo, legami a ponte di idrogeno. Dipendenza del punto di fusione, di ebollizione, della solubilità, del potere solvente e della densità dalla struttura molecolare. Idrofilia e lipofilia. Nomenclatura dei principali gruppi funzionali. Reagenti elettrofili e nucleofili, centri elettrofili e nucleofili. Classificazione delle reazioni organiche. Generalità sui meccanismi di reazione e sui relativi parametri cinetici e termodinamici.

Alcani: Struttura e caratteristiche chimico-fisiche. Isomeria costituzionale. Il sistema di nomenclatura IUPAC di alcani e cicloalcani e residui alchilici. Reazioni di combustione e di alogenazione.

Stereochimica/1: Analisi conformazionale dei composti aciclici. Conformazioni sfalsate ed eclissate, energia torsionale. Proiezioni di Newman.



UNIVERSITÀ DI PISA

Conformazioni anti e sgembe; interazioni da ingombro sterico. Isomeria geometrica nei composti ciclici; il sistema di nomenclatura cis/trans. Geometria dei composti ciclici; tensione dell'angolo di valenza per i cicli a piccolo anello. I conformeri del cicloesano, conformazioni a sedia e a tino; interconversione della sedia.

Alcheni, alchini e dieni: Alcheni: Struttura elettronica del doppio legame C-C. Caratteristiche e conseguenze del legame p. Isomeria geometrica degli alcheni. Il sistema E/Z. Regole di priorità di Cahn, Ingold e Prelog (CIP). Reazioni degli alcheni. Meccanismo generale delle addizioni elettrofile al doppio legame. Struttura e stabilità relativa dei carbocationi. Addizione di acidi alogenidrici, di acqua. Regioselectività nelle reazioni di addizione di acidi alogenidrici ed acqua. Idrogenazione degli alcheni, meccanismo e stereochimica. Calori di idrogenazione e rapporto fra struttura e stabilità termodinamica degli alcheni. Alchini e dieni: cenni generali. Reattività dei dieni coniugati. Il carbocatione allilico; addizioni 1,2 e 1,4.

Benzene e composti aromatici: Struttura e proprietà chimico-fisiche. Energia di risonanza. L'aromaticità, regola di Huckel. Aspetti termodinamici e chimici correlati con l'aromaticità. Nomenclatura dei derivati del benzene. Sistemi aromatici policiclici ed eterociclici. Reazioni di sostituzione elettrofila aromatica: meccanismo generale. Reazioni di alogenazione, nitratura, solfonazione, alchilazione ed acilazione di Friedel-Crafts: prodotti di reazione e reagenti elettrofili specifici per le varie reazioni. Effetto elettronici dei sostituenti sull'andamento della sostituzione elettrofila aromatica (gruppi elettron-donatori e elettron-attrattori).

Stereochimica/2: Chiralità. Centri stereogenici nelle molecole organiche. Enantiomeri: rappresentazioni tridimensionali e di Fischer. Proiezioni di Fischer. Proprietà chimico-fisiche degli enantiomeri, potere ottico rotatorio. Racemi. Configurazione assoluta e relativa. Assegnazione della configurazione secondo il sistema R,S e secondo il sistema D,L. Determinazione della configurazione per correlazione chimica. Composti con più di un atomo di carbonio chirale. Diastereoisomeri. Composti meso.

Alogenuri alchilici: Reattività generale: sostituzioni ed eliminazioni. Natura dei nucleofili e dei gruppi uscenti. I meccanismi SN2 e SN1: profilo energetico, stereochimica, legge cinetica e dipendenza della reattività dal tipo di alogenuro. I meccanismi E1 ed E2. Stereochimica del meccanismo E2. Rapporto SN2/E2. Regio- e stereochimica nelle reazioni di eliminazione: regola di Saytzeff.

Alcoli, fenoli ed eteri: Proprietà fisiche e nomenclatura sistematica. Reazioni degli alcoli: di sostituzione con acidi alogenidrici e di disidratazione con acido solforico. Reattività in funzione della struttura dell'alcol. Acidità degli alcoli: alcossidi (alcolati). Ossidazione degli alcoli. Esteri organici ed inorganici. Ruolo biologico dei fosfati. Fenoli: acidità, dipendenza dell'acidità dai sostituenti sull'anello fenolico. Eteri: cenni sulla reattività.

Aldeidi e chetoni: generalità, nomenclatura, struttura elettronica, proprietà fisiche, reazioni del gruppo carbonilico: addizione di nucleofili diretta e con catalisi acida. Somma di acqua, alcoli, ammoniaca e derivati. Stabilità delle immine, idrazoni ed ossime. Ossidazioni, riduzioni catalitiche e con idruri. Acidità degli idrogeni in alfa al carbonile, tautomeria cheto-enolica, condensazione aldolica.

Acidi carbossilici e derivati: Gli acidi carbossilici: generalità, nomenclatura, proprietà fisiche. Sali degli acidi carbossilici. Acidità degli acidi carbossilici. Derivati degli acidi carbossilici: nomenclatura, proprietà fisiche. Reazione di sostituzione nucleofila acilica: reattività dei derivati degli acidi, reattività in funzione del tipo di gruppo uscente. Cloruri degli acidi: preparazione ed uso nella sintesi degli esteri e delle ammidi. Esterificazione di Fischer ed idrolisi degli esteri. Saponificazione. I trigliceridi: struttura generale, saponificazione, proprietà detergenti. Ammidi: idrolisi.

Ammine: Generalità, nomenclatura, proprietà fisiche. Basicità delle alchilammine, sali di ammonio quaternario. Reattività delle ammine come nucleofili. Basicità di altri derivati azotati: aniline, ammidi, pirrolo, piridina.

Amminoacidi e peptidi: Struttura degli amminoacidi, proprietà chimico-fisiche, stereochimica (D,L). Natura zwitterionica o dipolare degli amminoacidi, specie presenti in acqua, in soluzione alcalina e acida. Elettroforesi e punto isoelettrico. Peptidi: convenzioni sulla rappresentazione dei polipeptidi, natura e geometria del legame peptidico.

Carboidrati: Classificazione (mono- oligo e polisaccaridi), stereochimica (serie D e L) e rappresentazione di Fischer dei più comuni monosaccaridi. Derivati dei monosaccaridi: acidi aldonici, aldarici, alduronici, alditoli. Mutarotazione e strutture semiacetali: piranososi e furanososi, anomeria. Rappresentazioni di Haworth piana e conformazionale. Glicosidi: generalità, presenza in natura e idrolisi. Acetalazione di monosaccaridi (glicosidazione di Fischer). Zuccheri riducenti e non-riducenti. Saccaridi presenti nel DNA e RNA: nucleosidi e nucleotidi. Disaccaridi: maltosio, cellobiosio, lattosio, saccarosio. Polisaccaridi: cellulosa, amido.

Bibliografia e materiale didattico

- 1) G. Russo, G. Catelani, L. Panza, P. Pedrini, *Chimica Organica, 2a Ed. Casa Editrice Ambrosiana, Milano, 1998*
- 2) B. Botta e altri, *Chimica Organica Essenziale, Ed. Ermes Milano 2012*
- 3) H. Hart, D.J. Hart, L.E. Craine, *Chimica Organica, 4a Ed. Zanichelli, Bologna, 2003*
- 4) J. McMurry, *Fondamenti di Chimica Organica, 3a Ed. Zanichelli, Bologna 2005*
- 5) W. H. Brown, T. Poon, *Introduzione alla Chimica Organica, 5a Ed. EdiSES, Napoli, 2014*
- 6) G. Catelani, F. D'Andrea, *Esercizi Chimica Organica, Varie Copisterie, Pisa*

Sul portale e-learning del corso è disponibile una collezione di slide con i contenuti di tutto il programma del corso oltre a una serie di esercizi e di esempi delle verifiche in itinere e degli esami conclusivi

Modalità d'esame

L'esame nei normali appelli è, di norma, composto da una prova scritta ed una orale.

La prova scritta consiste in esercizi, di norma nel numero di 8, di cui almeno 4 sulle prime 2 parti del programma e 4 sulla terza parte specificamente riguardante i composti di interesse biologico. Ad ogni esercizio è attribuito un punteggio variabile da 3 a 4 punti, per un totale di 30 punti. La prova si svolgerà in un'aula normale ed avrà la durata di 2 ore. La prova scritta avrà validità per l'intera durata della sessione d'esame.

La prova scritta si intende superata se il punteggio totale derivante dalla somma dei punti acquisiti sui singoli esercizi è uguale o superiore a 18 trentesimi. A prescindere dal punteggio totale acquisito, la prova scritta non si intenderà superata se non siano stati acquisiti almeno 8 punti su ognuna dei due gruppi di esercizi.

La prova orale consiste in un colloquio tra il candidato, il docente titolare ed un suo collaboratore. La prova orale è facoltativa e potrà essere effettuata solamente dagli studenti che hanno riportato non meno di 16 punti nella prova scritta.



UNIVERSITÀ DI PISA

Gli studenti che si sottoporranno alle verifiche intermedie saranno, in caso di esito complessivo positivo, esonerati dalla prova scritta d'esame.
Le prove scritte intermedie saranno basate sulla risoluzione di esercizi e sulla risposta a test a risposta multipla.

Ultimo aggiornamento 26/04/2017 12:24