



UNIVERSITÀ DI PISA CHIMICA ORGANICA

MAURO PINESCHI

Anno accademico

2019/20

CdS

SCIENZE DELLA NUTRIZIONE UMANA

Codice

265CC

CFU

6

Moduli	Settore/i	Tipo	Ore	Docente/i
CHIMICA ORGANICA	CHIM/06	LEZIONI	47	LUCILLA FAVERO MAURO PINESCHI

Obiettivi di apprendimento

Conoscenze

Gli studenti al termine del corso dovranno avere acquisito le conoscenze relative al riconoscimento dei gruppi funzionali che distinguono le principali classi di composti organici. Dovranno inoltre avere acquisito per le varie classi di composti monofunzionali, un buon livello di conoscenza delle specificità relative alla nomenclatura sistematica, al tipo di legami, agli aspetti stereochimici, alla natura delle interazioni inter- e intramolecolari, ai 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 fornire i fondamenti conoscitivi delle principali classi di composti naturali di interesse biologico come i grassi, i carboidrati, gli amminoacidi e peptidi, gli acidi nucleici che costituiranno il patrimonio culturale di base per affrontare su basi molecolari le discipline più caratterizzanti del corso di studio.

Modalità di verifica delle conoscenze

La verifica delle conoscenze acquisite da ogni singolo studente sarà effettuata mediante valutazione di un elaborato scritto

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
- 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. 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.

Indicazioni metodologiche

- Lo svolgimento del corso prevede 40 ore di lezioni frontali in aula + 7 esercitazioni basate sulla risoluzione di esercizi di chimica organica.
- Le lezioni frontali verranno svolte principalmente con schemi grafici alla lavagna
- Le esercitazioni saranno svolte a partire da problemi messi a disposizione degli studenti. Sul portale elearning del corso sarà presente una raccolta di esercizi corrispondenti per forma e obiettivi didattici agli esercizi che costituiscono le prove scritte d'esame.
- Le interazioni tra studente e docente sono incoraggiate sia mediante l'uso dei ricevimenti che della posta elettronica.

Programma (contenuti dell'insegnamento)

Generalità. Teoria del legame chimico applicata ai composti organici. Modello del legame di Lewis. Modello VESPR. Struttura atomica



UNIVERSITÀ DI PISA

fondamentale del carbonio. Ibridazione del carbonio. Legami sigma e pi-greco. Calcolo della carica formale degli atomi. Teoria della risonanza. Valutazione stabilità relativa forme di risonanza.

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. 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 allylico; 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 semiacetaliche: piranosio e furanosio, 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

Introduzione alla chimica organica-W.H. Browne, T. Poon-Edises V Edizione

Modalità d'esame

- L'esame nei normali appelli è, di norma, composto da una prova scritta ed una prova orale non obbligatoria.
- La prova scritta consiste in esercizi, di norma nel numero di 8, di cui almeno 4 sulle molecole 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 risolti in maniera pienamente sufficiente almeno 3 degli esercizi relativi ai composti di interesse biologico.
- La prova orale NON E' OBBLIGATORIA e verrà tenuta solo su richiesta specifica avanzata dallo studente o dal docente. Essa consiste in un colloquio tra il candidato, il docente titolare ed un commissario d'esame e verterà principalmente su argomenti non oggetto degli esercizi svolti correttamente nella prova scritta. La prova orale si svolgerà in maniera interattiva fra lo studente e



UNIVERSITÀ DI PISA

i docenti allo scopo di mettere in evidenza la capacità di definire le connessioni fra argomenti diversi del programma.

Ultimo aggiornamento 28/08/2019 12:10