UNIVERSITÀ DI PISA

CHIMICA ORGANICA

LUCILLA FAVERO

Anno accademico	2019/20
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	LUCILLA FAVERO

Obiettivi di apprendimento

Conoscenze
Alla fine del corso lo studente avrà acquisito conoscenzein 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

Settimanalmente sono previste due ore per il ricevimento con il docente, in cui gli studenti possono chiedere spiegazioni aggiuntive avendo anche la possibilità di confrontarsi tra loro.

Capacità
Sarà in grado di rappresentare attraverso le convenzioni oppurtune le molecole organiche e viceversa dalla rapprentazione 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 iil comportamento chimico delle stesse.

Modalità di verifica delle capacità
Verranno durante le lezioni proposti di volta in volta dei quesiti che lo studente devà 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. Strttura 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 carche 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 stereochimica.
esercitazioni per consolidare i concetti appresi durante le lezioni frontali

UNIVERSITÀ DI PISA

Programma (contenuti dell'insegnamento)

1. Introduzione al corso e ripasso. Struttura dell'atomo. Orbitali. Numeri quantici. Atomi multielettronici, configurazione elettronica. Elettroni di valenza. La tavola periodica. Proprietà periodiche: volume atomico, energia di ionizzazione, elettronegatività. I legami chimici: ionico, covalente omopolare, covalente polare. Teoria VSEPR e geometria molecolare. Molecole polari e apolari. Teoria del legame di Valenza. Legame sigma e legame pi greco. Orbitali ibridi: ibridazione sp3, sp2 e sp. Le forze intermolecolari: ione-dipolo e le forze di van der WAALS (dipolo permanente-dipolo permanente, dipolo permanente-dipolo indotto, forze di London) e il legame ad H.
2. Acidità e basicità. Acidi e Basi secondo Arrenhius, acidi e basi di Broensted. Concetto di acido-base coniugati. Reazioni acido-base: def. e relazioni fra Kw, Ka, Kb, keq. Utilizzo della tabella della pKa per stabilire il verso di una reazione acido-base. Acidi e basi di Lewis. Fattori che influenzano l'acidità: elettronegatività, dimensione dell 'anione, ibridazione, delocalizzazione della carica negativa per effetto induttivo e Risonanza. Lo ione carbonato: concetto di risonanza: ibrido di risonanza, sttrutture limite, energia di risonanza. Regole per scrivere la strutture di risonanza e per individuare le più rappresentative.
3. Termodinamica e cinetica di una reazione chimica: grafici energetici, concetto di energia di attivazione, TS e intermedi reatt. Il postulato di Hammond. Reaz. mono- e multi-stadio: lo stadio cinet. determinante. Fattori che influenzano la velocità di reazione. Classifificazione delle reazioni chimiche.
4. Gli Idrocarburi: classificazione generale. Alcani: Formula, nomenclatura, rappresentazione grafica. Isomeria costituzionale. Isomeria costituzionale degli alcani. Classificazione degli atomi di carbonio. Alcani a catena lineare e ramificata. Isomeria conformazionale degli alcani a catena aperta: etano e butano. Tensione torsionale e tensione sterica. Conformazioni sfalsata, eclissata, gauche e anti. Proiezioni di Newman, a cavalletto e rappresentazione con i cunei: le strutture a zig zag. Proprietà Chimico-Fisiche degli alcani: polarità, p.f e p.eb, La combustione e l'utilizzo dei calori di combustione per determinare la stabilità relativa degli alcani. I cicloalcani: ciclopropano, ciclobutano, ciclopentano, cicloesano. La tensione angolare.Il cicloesano: conformazione a sedia, legami assiali e equatoriali. Equilibrio conformazione e interazione 1,3-diassiale. Utilizzo delle tabelle di energia libera per determinare la conformazione più stabile nel caso di più sostituenti. Rappresentazione grafica dei cicli: strutture a sedia, strutture di Hawort, rappresentazione con i cunei.
5. La stereochimica. Chiralità, piano e centro di simmetria. Molecole chirali. Definizione di centro chirale e centro stereogenico. Enantiomeri e distereoisomeri. Proiezione di Fischer e nomenclatura CIP (R,S). Molecole con più di un centro chirale: regola 2**n. Molecole con centri chirali non equivalenti e molecole con centri chirali equivalenti. Diastereoisomeri e forme meso. Rappresentazione degli stereoisomeri configurazionali a catena aperta e ciclici mediante le strutture di fischer, a cavalletto, proiezioni di Hawort e strutture con i cunei. Stereoisomeria geometrica. Isomeria cis trans nel ciclobutano 1,3 sostituito e cicloesano 1,4-sostituito.La radiazione elettromagnetica. Il polarimetro e l'attività ottica. Il potere ottico rotatorio. Racemo ed eccesso enantiomerico. Risoluzione di un racemo.
6. Gli alcheni: nomenclatura e struttura. Stereoisomeria geometrica cis trans e nomenclatura E/Z. Idrogenazione catalitica del doppio legame. Alchini nomenclatura e struttura. Ordine di stabilità degli alcheni. Alchini: acidità e riduzione ad alcheni e alcani. Addizione elettrofila al doppio legame. Profilo energetico. Regola di Marcovnikov. Concetto di regioisomeria: le reazioni regioselettive.Stabilità relativa dei carbocationi e dei radicali: effetti induttivi e steric, concetto di iperconiugazionei. Carbocatione allilico, benzilico e vinilico. Trasposizione dei carbocationi. Stereochimica delle reazioni di addizione elettrofila al doppio legame. Addizione di acidi alogenidrici. Idratazione degli alcheni: propene e metilcicloesene. Ossidazione con peracidi: meccanismo e stereochimica. Dieni e polieni: dieni isolati, coniugati e cumulati. Conf. s-cis e s-trans dei dieni coniugati. Struttura degli alleni. Reazione di Diels-Alder: regiochimica e stereochimica.
7. Alugenuri alchilici: alogenuri alchilici 1°, 2° e 3°, vinilici e arilici, polarità e caratteristiche chimico fisiche. Sostituzione nucleofila: meccanismo SN2 e SN1. Regio e stereochimica. Influenza sul meccanismo delle caratteristiche del substrato, del nucleofilo (basicità e polarizzabilità), del gruppo uscente e solvente (solventi polari protici e aprotici). Differenza fra nucleofilicità e basicità. La reazione di beta-eliminazione: meccanismo E1 e E2, regola di Zeitzef. Regio e stereochimica delle reazioni E1 e E2. Competizione fra le reazioni E1 E2 SN1 e SN2. Conversione di alogenuri in composti organometallici (organo-litio e reattivi di Grignard).
8. Alcoli: legame ad H e caratt. chimico-fisiche. Acidità e basicità. Reazione con metalli. Ossidazione di alcol 1° e 2° con CrO3 e ossidazione di alcol 1° con PCC. Disidratazione in ambiente acido: mecc E1 e E2. Eteri: caratt chimico fisiche, sintesi williamson. Eteri ciclici. Stereo e regiochimica dell'apertura degli epossidi in ambiente acido e ambiente basico. Tioli: acidità e conversione in solfuri. Altri derivati dello zolfo: disolfuri, acidi sulfinici, acidi solfonici, solfoni e solfossidi. (Lucilla Favero)
9. Annuleni: ciclobutadiene, benzene e ciclottatetraene. Struttura del benzene. Strutture di Kekule. Energia di risonanza del benzene e concetto di aromaticità. Composti aromatici antiaromatici e non aromatici: regola di Huckel. Meccanismo generale della sost. elettrofila aromatica. Alogenazione, nitrazione e solfonazione. Sostituzione elettrofila aromatica del toluene, anisolo, nitrobenzene e ione anilinio. Effetto attivante/disattivante e orto/para/meta orientante dei vari tipi di sostituenti (effetti induttivi e coniugativi, grafici di reazione). Orientamento della SEA nei benzeni polisostituiti. Nomi comuni di alcuni derivati benzenici.
10. Fenoli: acidità e stabilizzione dello ione fenato. Stabilizzazione di carbanioni da parte dell'anello aromatico. Idrocarburi aromatici polinucleari. Composti eterociclici aromatici: piridina pirrolo furano tiofene e caratt acide e basiche. Basicità piridina e pirrolo. Imidazolo purina e pirimidina. Protonazione del pirrolo e dell'imidazolo.
11. Ammine alifatiche: caratteristiche chimico fisiche e basicità. Inversione piramidale dell'azoto. Ammine aromatiche: basicità e Influenza dei sostituenti sull'anello sulla basicità dell'anilina. Purificazione delle ammine. Alchilazione esauriente e acilazione.
12. Composti carbonilici: aldeidi e chetoni. Strttura, caratteristiche chimico-fisiche e reattività. Addizione nucleofila al carbonile: meccanismo di formazione di Gem-dioli,emiacetali, acetali,immine ed enammine. Amminazione riduttiva. Riduzione catalitica e con idruri (NaBH4 e LiAlH4). Ossidazione delle aldeidi con anidride cromica, Ag2O e il reattivo di Tollens. Addizione di reattivi di Grignard.
13. Acidi carbossilici. Caratteristiche chimico-fisiche. Acidità. Purificazione. Riduzione e formazione di cloruri acidi. Derivati degli acidi carbossilici: alogenuri acidi, anidridi, esteri e ammidi. Stabilità relativa. Sostituzione nucleofila acilica con cat basica e acida (interconversione di un derivato nell'altro). Esterificazione di Fischer (idrolisi acida), saponificazione, idrolisi acida e basica di ammidi e dei nitrili. Lattoni e lattami. Strurttura dei trigliceridi. Saponi e detergenti sintetici.

14. Acidità idrogeni in alfa algruppo carbonilico, anione enolato, composti 1,3-dicarbonilici. Tautomeria cheto-enolica. Enoli ed enolati: la reazione di alfa-sostituzione (meccanismo generale). Condensazione aldolica con catalisi acida e basica. Condensazione aldolica incrociata e intramolecolare. Reazione di Mannich. Condensazione di Cleisen. Cleisen incrociata. Dieckmann. Decarbossilazione dei beta-chetoacidi. Generazione dell'enolato in maniera quantitativa con LDA.
15. Classificazione dei carboidrati. Monosaccaridi. Aldosi e chetosi. Triosi: Gliceraldeide e diidrossiactone. Zuccheri della serie D e serie L. Strutture di Fischer. Diastereoisomeri e Enantiomeri. Tetrosi: eritrosio e treosio. Pentosi: ribosio e desossiribosio. Esosi: glucosio mannosio galattosio e fruttosio. Forma aperta e forma emiacetalica. Furanosi e Piranosi. Carbonio anomerico: alfa/beta anomero. Passaggio dalle strutture di Fischer alle strutture di Haworth delle forme emiacetaliche. Equilibrio conformazionale. Fenomeno della mutarotazione. Zuccheri riducenti e non riducenti (reattivi di Fehling Benedict e tollens). Formazione di glicosidi. Riduzione ad alditoli. Struttura degli alditoli, acidi aldarici aldonici e uronici.
16. Disaccaridi: Maltosio Cellobiosio Lattosio Saccarosio. Nucleosidi: legame beta-N-glicosidico. Polisaccaridi: cellulosa, amilosio e amilopectina. Alfa-Amminoacidi: struttura e definizione. Forma zwitterionica. Stereochimica: serie D e serie L. Proprietà acido-base degli amminoacidi. Reazioni acido-base della catena laterale. Punto isoelettrico. Calcolo del PI. Principio dell'elettroforesi (cenni). Il legame peptidico: caratteristiche. Struttura secondaria delle proteine: alfa-elica e conformazione beta a foglietto pieghettato.
17. Nomenclatura IUPAC dei composti organici con più di un gruppo funzionale : uso della tabella.

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 supplementare (diapositive, tabelle, esercizi supplementari, quesiti d'esame) scaricabile dal portale E-learning.

Modalità d'esame

Sessione scritta a cui segue una sessione orale. La sessione orale è facoltativa per chi ha raggiunto la piena sufficienza nella prova scritta, obbligatoria per chi non ha la piena sufficienza ma ha raggiunto un punteggio di 17.

Note

https://webmail.unipi.it/?_task=mail&_mbox=INBOXPer seguire profiquamente il corso, ottimizzando il risultato e i tempi, oltre a possedere delle conscenze di base adeguate (CHIMICA GENERALE), occorre studiare poco alla volta gli argomenti proposti, cercando di collegarli fra di loro in maniera logica. Questo lavoro di elaborazione NON può essere fatto in maniera concentrata per un breve periodo, ma va diluito nel tempo. Inoltre la comprensione di un argomento necessita dei concetti esposti negli argomenti precedenti. Pertanto iinvito "calorosamete" gli studenti a non rimanere indietro ma a studiare "passo passo", senza accumulare lacune, proprio per riuscire a comprendere l'intero ciclo delle lezioni.

Ultimo aggiornamento 03/10/2019 16:40