

## CHIMICA ORGANICA (PH000013)

Corso unimodulare

### 1. lingua insegnamento/language

Italiano.

### 2. contenuti/course contents

Coordinatore/Coordinator: Prof. IAZZETTI ANTONIA

Anno Accademico/Academic Year: 2022/2023

Anno di corso/Year Course: 2

Semestre/Semester: 1

CFU/UFC: 10

Moduli e docenti incaricati /Modules and lecturers:

- CHIMICA ORGANICA (PH000013) - 10 cfu - ssd CHIM/06

Prof. Antonia Iazzetti

### 3. testi di riferimento/bibliography

#### **Testi consigliati:**

1. Autori vari (a cura di Bruno Botta), "Chimica Organica", Edi-Ermes, Milano.
2. John McMurry, "Chimica Organica), Piccin-Nuova Libreria.
3. William H. Brown, Brent L. Iverson, Eric V. Anslyn, Christopher S. Foote, "Chimica Organica", EdiSES Università

### 4. obiettivi formativi/learning objectives

#### **Obiettivi formativi generali**

La chimica organica è una disciplina che studia la struttura, la reattività, le proprietà e le possibili applicazioni di composti costituiti principalmente da atomi di carbonio. L'obiettivo generale del corso è quello di fornire agli studenti le conoscenze e le competenze necessarie per comprendere la struttura e la reattività dei principali gruppi funzionali nonché i meccanismi delle reazioni organiche in cui sono coinvolti. Inoltre, il corso di chimica organica si propone di fornire agli studenti i concetti di base della stereochemica, essenziali per la comprensione delle tematiche affrontate nei successivi studi di tipo chimico-farmaceutico, farmacologico e biochimico.

#### **Obiettivi formativi specifici**

##### **Conoscenza e capacità di comprensione - Knowledge and understanding**

Al termine del corso lo studente avrà acquisito le seguenti conoscenze e competenze:

- 1) conoscenza delle proprietà chimico-fisiche dei composti organici;
- 2) comprensione della stereochemica;
- 3) comprensione della relazione intercorrente tra la struttura chimica e la reattività dei

gruppi funzionali;

4) acquisizione delle conoscenze di base relative alla sintesi di composti organici;

5) comprensione dei meccanismi di base della chimica organica.

### **Conoscenza e capacità di comprensione applicate – Applying knowledge and understanding**

Al termine del corso lo studente dovrà essere capace di applicare in modo appropriato le conoscenze acquisite adottando la terminologia e la simbologia chimica propria della materia; inoltre, dovrà essere in grado di progettare la sintesi di semplici molecole organiche sulla base dei concetti teorici affrontati nel corso delle lezioni.

### **Autonomia di giudizio - Making judgements**

Il corso di Chimica Organica si propone di formare gli studenti in modo da renderli autonomi, in grado di proporre soluzioni ai problemi loro rivolti sia durante le lezioni che nelle prove di esame. In quest'ottica le lezioni saranno organizzate in modo da proporre agli studenti argomenti di complessità crescente che possano progressivamente essere affrontati sulla base delle conoscenze precedentemente acquisite.

### **Abilità comunicative – Communication skills**

Allo scopo di sviluppare buone capacità espositive sulle tematiche proprie del corso, verrà stimolato il confronto continuo tra docente e studente. Inoltre, verrà sollecitata l'attiva partecipazione degli studenti alla risoluzione di esercizi in aula non solo allo scopo di dimostrare come gli aspetti teorici della chimica organica possano trovare applicazione nello svolgimento degli esercizi, ma anche per promuovere lo sviluppo delle capacità comunicative necessarie a trasmettere informazioni, idee, problemi e soluzioni ad interlocutori specialisti.

### **Capacità di apprendere – Learning skills**

Sarà fornito in rete il materiale didattico utile ad agevolare lo studente nel seguire lo svolgimento delle lezioni in aula focalizzando l'attenzione sulle principali tematiche affrontate. Tuttavia, allo studente verrà indicato il testo da consultare allo scopo di approfondire e proseguire autonomamente lo studio raggiungendo un livello di preparazione adeguato al superamento dell'esame finale.

## 5. prerequisiti/PREREQUISITES

Per la comprensione delle lezioni di Chimica Organica è indispensabile che lo studente sia in possesso delle conoscenze di chimica di base. In particolare, si ritiene fondamentale la padronanza dei seguenti concetti: ibridazione, risonanza, aromaticità, elementi base di termodinamica (entalpia, energia libera, entropia), equilibrio chimico, elementi base di cinetica chimica, teoria della velocità di reazione, stato di transizione.

## 6. metodi didattici/teaching methods

Il corso (10 CFU) viene erogato tramite lezioni frontali integrate da esercitazioni. Le lezioni si svolgono in aule in cui sono presenti dispositivi idonei a proiettare le diapositive del corso. Le lezioni saranno articolate in maniera da alternare lo studio teorico dei vari argomenti alla loro applicazione nella risoluzione degli esercizi. Tale organizzazione è funzionale a preparare lo studente allo svolgimento della prova scritta d'esame. Inoltre, in quest'ottica, saranno previste varie sessioni riepilogative in cui saranno proposti agli studenti esercizi rappresentativi della prova scritta d'esame. Al fine di favorire lo stabilirsi di un dialogo interattivo studente-docente, prima dell'inizio di ogni lezione agli studenti verrà esplicitamente suggerito di formulare domande di chiarimento su qualsiasi argomento del programma già discusso. Per la stessa ragione, nell'ambito di ogni lezione gli studenti saranno stimolati a risolvere quesiti sugli argomenti di studio affrontati precedentemente. Questo approccio permetterà allo studente di mettersi in discussione, maturando una propria autonomia di giudizio e sviluppando le proprie abilità comunicative. In generale, l'approccio didattico adottato punterà allo sviluppo di un metodo di studio che possa permettere allo studente di comprendere i principi fondamentali della Chimica Organica e di applicarli successivamente a tutte quelle discipline che sono strettamente correlate ad essa.

## 7. altre informazioni/other informations

**Ricevimento studenti:** La docente riceve gli studenti tutti i giorni previo appuntamento via e-mail (antonia.iazzetti@unicatt.it)

## 8. modalità di verifica dell'apprendimento/ methods for verifying learning and for evaluation

L'acquisizione dei 10 CFU del corso è subordinata al superamento della prova finale, il cui svolgimento è previsto, a partire dalla fine del corso, nelle date di esame stabilite dal docente. Non sono previste prove in itinere a carattere di esonero parziale. Obiettivo della prova finale è certificare le conoscenze dello studente sugli argomenti affrontati durante il corso. L'esame consiste in una prova scritta propedeutica ad una prova orale.

La prova scritta è costituita da quesiti a stimolo chiuso e risposta aperta che lo studente dovrà risolvere dimostrando a) di aver conseguito una sufficiente abilità nel saper attribuire il corretto nome IUPAC a molecole organiche appartenenti alle classi previste dal programma del corso; b) di saper caratterizzare la struttura di molecole organiche dotate di elementi stereogenici sotto il profilo della loro stereochimica (attribuzione di descrittori di configurazione R/S, D/L, E/Z, trans/cis); d) di possedere un buon grado di conoscenza delle reazioni studiate, completando schemi di reazione nei quali è chiamato ad inserire reagenti e/o prodotti mancanti.

L'esito della prova scritta viene comunicato agli studenti mediante pubblicazione dei risultati su *Blackboard*. Gli studenti che conseguiranno una valutazione a 18/30 saranno ammessi all'orale (A); gli studenti con valutazione a 18/30 ma a 15/30 saranno ammessi all'orale con riserva (AR); gli studenti che otterranno un punteggio a 15/30 saranno considerati non ammessi all'orale (NA). Si precisa che l'ammissione con riserva è complessivamente una valutazione preliminare non pienamente sufficiente che la Commissione intende verificare con attenzione nella successiva prova orale.

La prova d'esame termina con la prova orale; la valutazione viene espressa in trentesimi valutando i seguenti elementi:

- 1) valutazione complessiva della prova scritta;
- 2) valutazione complessiva della prova orale;
- 3) capacità e chiarezza espositiva;
- 4) capacità di collegamento e di sintesi tra i vari argomenti.

Il superamento dell'esame con il minimo dei voti (18/30) è associato ad una conoscenza sufficiente degli argomenti trattati. Al contrario, un punteggio pari a 30/30 con lode, indica una conoscenza eccellente degli argomenti trattati, nonché la capacità di descriverli in modo logico e coerente.

Si precisa che le modalità di svolgimento dell'esame potranno essere rimodulate in accordo alle disposizioni dell'Ateneo relativamente all'emergenza Covid.

## 9. programma esteso/program

**Richiami di chimica di base:** Configurazione elettronica degli elementi e regola dell'ottetto. Legame chimico: ionico e covalente (omopolare, polare e dativo). Legame polarizzato e polarità delle molecole. Carica formale e numero di ossidazione di atomi nei composti organici. Le reazioni di ossido-riduzione nella chimica organica. Orbitali atomici e molecolari (orbitali sigma e pi generalizzati). Orbitali ibridi  $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$ . Elementi base di termodinamica (DH, DG, DS), equilibrio chimico, elementi base di cinetica chimica, teoria della velocità di reazione, stato di transizione.

**Acidi e basi** - Acidi e basi secondo Arrhenius, Lowry-Brønsted e Lewis. Fattori che influenzano la forza degli acidi e delle basi di Lowry-Brønsted: ibridazione, polarizzabilità, elettronegatività, effetto induttivo, effetto di campo, risonanza, legame idrogeno, solvente.

**Alcani e cicloalcani** - Nomenclatura, ibridazione, struttura, isomeri di struttura, conformazione (tensione torsionale, tensione angolare), ibridazione e angolo di legame (caso del ciclopropano). Proiezioni di Newman. Proiezioni di Haworth.

*Reazioni degli alcani*: alogenazione radicalica [meccanismo, selettività (stato di transizione e postulato di Hammond)]. *Radicali*. struttura dei radicali, stabilità dei radicali (iperconiugazione, mesomeria).

Sistemi biciclici: nomenclatura.

**Stereochimica** - Stereoisomeria. Chiralità. Centro chirale e centro stereogenico (o stereocentro). Enantiomeri e diastereoisomeri. Elementi di simmetria: centro di simmetria, asse di simmetria, piano di simmetria. Nomenclatura degli enantiomeri: il sistema R-S (Cahn, Ingold e Prelog). Attività ottica. Racemi. Potere rotatorio specifico. Eccesso enantiomerico. Composti con più centri chirali. Diastereoisomeri e forme meso. Proiezioni di Fischer. Separazione degli enantiomeri. Stereoselettività e stereospecificità.

**Alcheni** - Nomenclatura, ibridazione, struttura, stabilità, isomeria geometrica. Nomenclatura E-Z per gli stereoisomeri degli alcheni. *Reazioni degli alcheni*: addizione di acidi alogenidrici [ionica (carbocationi: struttura, stabilità, trasposizione dei carbocationi) e radicalica (HBr)], acqua (catalisi acida specifica), alogeni, formazione di aloidrine, idroborazione-ossidazione (regio- e stereochimica), epossidazione (reazione con peracidi), idrogenazione catalizzata da metalli di transizione (Pd) e calori di idrogenazione, reazione di Heck, ossidazione con tetrossido di osmio (numeri di ossidazione).

Alogenazione allilica: effetto della concentrazione di bromo e della temperatura sul rapporto addizione al doppio legame/bromurazione allilica. Reazione con *N*-bromosuccinimide. Stabilità del radicale allilico. Regioselettività

**Dieni coniugati** - Struttura, reattività. Reazioni degli 1,3-dieni: addizione 1,2 e 1,4 (controllo cinetico e termodinamico).

**Alchini** - Nomenclatura, ibridazione, struttura. *Reazioni degli alchini*: addizione di idrogeno catalizzata dal palladio, addizione di acidi alogenidrici (il carbocatione vinilico: ibridazione, stabilità), addizione di alogeni, addizione di acqua (catalizzata da acido solforico e sali di mercurio), idroborazione-ossidazione con alchini interni e terminali (disiamilborano), acidità degli alchini terminali (reazioni di addizione e di sostituzione nucleofila).

**Alogenuri alchilici** – Struttura. Nomenclatura IUPAC.

Sostituzione nucleofila alifatica ( $S_N$ ), nucleofilia e basicità.  $S_N1$ : meccanismo, stereochimica, coppie ioniche, fattori che influenzano la  $S_N1$  (alogenuro alchilico, gruppo uscente, nucleofilo, solvente: solventi polari protici, solventi polari aprotici, solventi non polari aprotici).  $S_N2$ : meccanismo, stereochimica, fattori che influenzano la  $S_N2$  (alogenuro alchilico, gruppo uscente, nucleofilo, solvente). Competizione tra  $S_N1$  e  $S_N2$  (influenza della struttura del gruppo alchilico, del solvente, del nucleofilo).

b-Eliminazione. E1: meccanismo, regiochimica (orientamento secondo Saitseff). E2: meccanismo, regiochimica, stereochimica. Reazioni E2 nei sistemi ciclici. Competizione tra E1 e E2: effetto della struttura dell'alogenuro alchilico, del solvente, della base. Competizione tra  $S_N$  e E: competizione tra  $S_N1$  e E1, competizione tra  $S_N2$  e E2 (effetto del gruppo alchilico, del nucleofilo/base, del solvente).

a-Eliminazione: formazione di carbeni.

Formazione di composto organometallici: formazione di alchillitio, formazione di alchilmagnesio.

**Alcoli** - Nomenclatura. *Reazioni degli alcoli*: basicità e acidità degli alcoli in fase gassosa e in soluzione, formazione di eteri (sintesi di Williamson e disidratazione in ambiente acido), formazione di esteri, formazione di tosilati, addizione a doppi legami C-C (protezione dei gruppi alcolici come tetraidropiranil derivati), ossidazione (meccanismo dell'ossidazione con acido cromatico e piridinio clorocromato), reazione con alogenuri del fosforo; reazione con cloruro di tionile in assenza e in presenza di ammine terziarie o piridina, disidratazione degli alcoli e dei corrispondenti tosil derivati. Trasposizione pinacolica.

**Eteri** - Nomenclatura. *Reazioni degli eteri*: scissione acido-catalizzata con HX. Epossidi: nomenclatura, apertura degli epossidi (acido-catalizzata, nucleofila), reazione con i reattivi di Grignard. (sintesi dei reattivi di Grignard, reazione dei reattivi di Grignard con acqua e anidride carbonica).

**Aldeidi e chetoni** - Nomenclatura. *Reazioni di addizione*: effetto della catalisi acida specifica nella reazione di addizione. Reazione con idruri del boro e dell'alluminio (reattività degli alcossi derivati degli idruri del boro e dell'alluminio), con alchini terminali, con i reattivi di Grignard, acido cianidrico, acqua, alcoli (acetali come gruppi protettori). *Reazioni di addizione-eliminazione*:

reazione di Wittig, reazione con ammine primarie e secondarie.

*Ossidazione di Bayer-Villiger*: tendenza migratoria dei vari gruppi. *Riduzione a idrocarburi*: riduzione di Clemmensen e di Wolff-Kishner.

**Acidi carbossilici** -Nomenclatura (acidi mono-, bi-, tri-carbossilici ecc.). *Reazioni degli acidi carbossilici*: reazioni acido-base, reazione con  $\text{LiAlH}_4$ , con alcoli, con  $\text{SOCl}_2$ , con  $\text{PBr}_3$ .

**Derivati degli acidi carbossilici** (alogenuri acilici, anidridi, esteri, lattoni, ammidi, lattami, immidi, nitrili) - Nomenclatura. *Reazioni dei derivati degli acidi* con acqua [cloruri degli acidi, anidridi, esteri (differenza tra esteri di alcoli 1°, 2° e 3°), ammidi, nitrili], con alcoli (cloruri degli acidi, anidridi, esteri), con i sali degli acidi carbossilici (cloruri degli acidi), con ammoniaca o ammine (cloruri degli acidi, anidridi, esteri), con organomagnesio (esteri), con  $\text{LiAlH}_4$  (esteri, ammidi, nitrili), degradazione di Hoffmann, reazione di Reformatsky).

**Enoli ed enolati** - Tautomeria cheto-enolica in ambiente acido e in ambiente basico [fattori che influenzano l'equilibrio cheto-enolico (legame idrogeno, coniugazione)], controllo termodinamico e controllo cinetico nella formazione di anioni enolato con LDA. Bromurazione in  $\alpha$  dei chetoni (in ambiente acido e in ambiente basico), reazione di Hell-Vohlard-Zelinski.

Condensazione aldolica, condensazione aldolica seguita dalla disidratazione (in ambiente acido e in ambiente basico), condensazione aldolica intramolecolare, condensazione aldolica incrociata, condensazioni di Claisen e Dieckmann, sintesi aceto acetoacetice e maloniche.

**Aldeidi e chetoni  $\alpha,\beta$ -insaturi** - Addizione 1,4 e 1,2 (reversibili e irreversibili). Confronto tra la reazione con i reattivi di Grignard e con gli anioni dei composti 1,3-dicarbonilici. Anellazione di Robinson.

**Composti aromatici** - Aromaticità. Regola di Huckel. Composti aromatici, antiaromatici e non aromatici. Ioni aromatici. Composti eterociclici aromatici. Nomenclatura.

*Reazioni di sostituzione elettrofila aromatica*: meccanismo, effetto dei sostituenti (reattività e orientamento), alogenazione, nitrurazione, solfonazione, alchilazione di Friedel-Crafts (limiti della reazione di Friedel-Crafts), acilazione di Friedel-Crafts.

*Reazioni di sostituzione nucleofila aromatica*: Meccanismo di addizione-eliminazione, meccanismo di eliminazione-addizione (via benzino; prove a favore dell'esistenza del benzino), sostituzione *via* carbocatione fenilico.

**Ammine** - Nomenclatura. Chiralità: analogie tra ammine terziarie e carbanioni. Inversione piramidale. Chiralità dei sali di ammonio quaternari. Reazioni di eliminazione dei sali di ammonio quaternari: eliminazione secondo Hofmann [stato di transizione variabile e interazioni steriche]. *Reazioni delle ammine*: basicità in soluzione e in fase gassosa. Reazioni con alogenuri alchilici, con derivati carbonilici, reazioni delle ammine aromatiche con acido nitroso (sali di diazonio e reazioni di copulazione).

**Enammine** - Reazioni di alchilazione, acilazione, addizione coniugata.

**Fenoli** - Nomenclatura. Reazioni dei fenoli: acidità, formazione di esteri e di eteri, sostituzioni elettrofile aromatiche, reazione di copulazione.

## **Composti polifunzionali naturali di rilevanza biologica**

**Aminoacidi** Struttura. Chiralità. Proprietà acide e basiche. Il legame peptidico. Polipeptidi (cenni).

**Carboidrati** Struttura. Nomenclatura. Proiezioni di Fischer. Monosaccaridi D e L. Struttura ciclica dei monosaccaridi. Mutarotazione. Disaccaridi. Polisaccaridi (cenni)

**Trigliceridi**: proprietà fisiche; reazioni di riduzione delle catene degli acidi grassi; reazioni di ossidazione delle catene degli acidi grassi; sintesi dei saponi; caratteristiche dei saponi.