

CHIMICA ORGANICA (A001435)

1. lingua insegnamento/language

Italiano.

2. contenuti/course contents

Coordinatore/Coordinator: Prof. IAZZETTI ANTONIA

Anno di corso/Year Course: II

Semestre/Semester: 1°

CFU/UFC: 10

Moduli e docenti incaricati /Modules and lecturers:

- CHIMICA ORGANICA (A001435) - 10 CFU - SSD CHIM/06 - Prof. Antonia Iazzetti

3. testi di riferimento/BIBLIOGRAPHY

Testi consigliati:

Per la teoria:

- Autori vari (a cura di Bruno Bottà), "Chimica Organica", Edi-Ermes, Milano.
- William H. Brown, Brent L. Iverson, Eric V. Anslyn, Christopher S. Foote, "Chimica Organica", Edises Università
- John McMurry, "Chimica Organica", Piccin-Nuova Libreria
- Jonathan Clayden, Nick Greeves, Stuart Warren, "Chimica Organica", Piccin-Nuova Libreria

Per gli esercizi:

- S. Cacchi, F. Nicotra "ESERCIZI DI CHIMICA ORGANICA", Casa Ed. Ambrosiana, 1999
- M.V D' Auria, O. Tagliatela Scafati, A. Zampella "GUIDA RAGIONATA ALLO SVOLGIMENTO DI ESERCIZI DI CHIMICA ORGANICA", quinta edizione, Loghìa

È facoltà dello studente scegliere un testo di riferimento tra quelli consigliati per la teoria e uno tra quelli consigliati per gli esercizi.

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 stereochimica, 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 (Dublino 1)

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 stereochimica;
- 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 (Dublino 2)

Al termine del corso lo studente dovrà essere capace di applicare in modo appropriato le conoscenze acquisite adottando la terminologia e la simbologia chimica proprie 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 (Dublino 3)

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 (Dublino 4)

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 (Dublino 5)

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, pari a 10 CFU, viene erogato mediante lezioni frontali integrate da esercitazioni. Le lezioni si svolgono in aule dotate di dispositivi idonei alla proiezione del materiale didattico. L'attività didattica è organizzata alternando la trattazione teorica degli argomenti alla loro applicazione nella risoluzione di esercizi e problemi di chimica organica, con progressivo incremento del livello di complessità.

Con riferimento ai Descrittori di Dublino, le lezioni frontali consentono allo studente di acquisire le conoscenze fondamentali relative alla struttura, alle proprietà e alla reattività dei composti organici, nonché di sviluppare la capacità di comprensione dei principali meccanismi di reazione e dei concetti stereochimici trattati nel corso (**Conoscenza e capacità di comprensione – Dublino 1**). Le esercitazioni e la risoluzione guidata di quesiti permettono allo studente di applicare le conoscenze teoriche acquisite alla nomenclatura IUPAC, all'analisi stereochimica, al completamento di schemi di reazione, alla previsione della reattività delle diverse classi di composti organici e alla risoluzione di problemi coerenti con gli obiettivi formativi del corso (**Conoscenza e capacità di comprensione applicate – Dublino 2**).

L'organizzazione delle attività didattiche, fondata sulla discussione di esempi di complessità crescente e sulla risoluzione di esercizi rappresentativi, è finalizzata a favorire lo sviluppo dell'autonomia di giudizio dello studente, che viene progressivamente guidato a scegliere in modo motivato strategie risolutive, a valutare la correttezza dei procedimenti adottati e a collegare tra loro i diversi argomenti del programma (**Autonomia di giudizio – Dublino 3**).

Al fine di promuovere le abilità comunicative, durante le lezioni sarà stimolata la partecipazione attiva degli studenti attraverso domande, momenti di confronto e discussione guidata sugli argomenti già trattati. Gli studenti saranno inoltre sollecitati a esporre il ragionamento seguito nella risoluzione degli esercizi, utilizzando in modo appropriato la terminologia e la simbologia proprie della chimica organica (**Abilità comunicative – Dublino 4**).

Il materiale didattico messo a disposizione e le indicazioni bibliografiche fornite dal docente hanno lo scopo di supportare lo studio individuale e di favorire l'acquisizione di un metodo di apprendimento autonomo. L'alternanza tra inquadramento teorico, applicazione pratica e attività riepilogative consente allo studente di consolidare progressivamente le conoscenze acquisite e di sviluppare la capacità di proseguire lo studio della disciplina in modo autonomo, anche in relazione agli insegnamenti successivi di area chimico-farmaceutica, farmacologica e biochimica (**Capacità di apprendere – Dublino 5**).

In quest'ottica, saranno previste sessioni riepilogative nelle quali verranno proposti esercizi rappresentativi della prova scritta d'esame, al fine di favorire una preparazione coerente con le modalità di verifica dell'apprendimento previste dal corso.

7. altre informazioni/OTHER INFORMATION

Ricevimento studenti: il docente riceve su appuntamento presso gli Istituti Biologici, III piano, stanza 562. Per concordare un appuntamento, è possibile contattare il docente all'indirizzo e-mail antonia.iazzetti@unicatt.it

8. modalità di verifica dell'apprendimento/METHODS FOR VERIFYING LEARNING AND FOR EVALUATION

L'acquisizione dei 10 CFU previsti dal corso è subordinata al superamento della prova finale, il cui svolgimento è previsto, a partire dalla conclusione delle lezioni, nelle date degli appelli stabilite. Non sono previste prove in itinere con valore di esonero parziale.

La prova finale ha lo scopo di verificare e certificare le conoscenze e le competenze acquisite dallo studente sugli argomenti trattati. Le modalità di verifica sono coerenti con gli obiettivi formativi del corso e sono finalizzate ad accertare sia l'acquisizione delle conoscenze teoriche sia la capacità di applicarle alla risoluzione di problemi di chimica organica.

L'esame consiste in una prova scritta, propedeutica alla prova orale.

La prova scritta è costituita da cinque quesiti a stimolo chiuso e risposta aperta, che lo studente dovrà svolgere nel tempo massimo di un'ora. Attraverso tale prova, lo studente dovrà dimostrare:

- a) di aver acquisito una sufficiente abilità nell'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, mediante l'attribuzione dei descrittori di configurazione R/S, D/L, E/Z e trans/cis;
- c) di possedere un adeguato grado di conoscenza delle reazioni studiate, completando schemi di reazione nei quali sia richiesto l'inserimento di reagenti e/o prodotti mancanti;
- d) di saper prevedere la reattività delle diverse classi di composti studiate, anche mediante la definizione di scale di reattività.

L'esito pubblicato della prova scritta è espresso in forma non numerica ed è finalizzato esclusivamente a stabilire l'ammissione alla prova orale; la corrispondente valutazione in trentesimi è utilizzata dalla Commissione ai soli fini della determinazione dell'ammissione alla prova orale. In particolare:

gli studenti che nella prova scritta conseguano una valutazione complessiva inferiore a 15/30 risultano non ammessi alla prova orale (NA);

gli studenti che nella prova scritta conseguano una valutazione complessiva pari o superiore a 15/30 ma inferiore a 18/30 risultano ammessi alla prova orale con riserva (AR);

gli studenti che nella prova scritta conseguano una valutazione complessiva pari o superiore a 18/30 risultano ammessi alla prova orale (A).

L'esito della prova scritta di Chimica Organica sarà pubblicato sulla pagina web del docente.

Gli studenti ammessi con riserva (AR) e gli studenti ammessi (A) saranno convocati per lo svolgimento della prova orale secondo il calendario stabilito. La prova orale deve essere sostenuta nell'ambito del medesimo appello in cui è stata sostenuta la prova scritta.

In deroga a quanto sopra, limitatamente alle sessioni d'esame in cui siano calendarizzati due appelli, gli studenti ammessi con riserva (AR) al primo appello possono sostenere la prova orale nel secondo appello della medesima sessione, e comunque non oltre tale termine. Tale deroga non si applica agli studenti ammessi (A) e non consente il rinvio della prova orale ad appelli o sessioni successivi. In caso di mancato sostenimento della prova orale entro i termini previsti, l'esito della prova scritta decade e lo studente dovrà sostenere nuovamente la prova scritta in un successivo appello.

Si precisa che l'ammissione alla prova orale, sia nella forma di ammissione ordinaria (A) sia nella forma di ammissione con riserva (AR), non comporta in alcun modo il riconoscimento preventivo del superamento dell'esame. Il superamento dell'esame resta subordinato alla valutazione finale della Commissione, formulata in sede di prova orale secondo i criteri di seguito indicati ed espressa in trentesimi.

In particolare, alla formulazione del voto finale concorrono i seguenti elementi:

1. valutazione complessiva della prova scritta;
2. preparazione sull'intero programma svolto;
3. capacità e chiarezza espositiva;
4. capacità di collegamento e di sintesi tra i diversi argomenti del corso.

Il superamento dell'esame con la votazione minima di 18/30 richiederà una conoscenza sufficiente degli argomenti trattati. Il conseguimento della votazione di 30/30 richiederà una conoscenza eccellente degli argomenti trattati, nonché la capacità di esporli in modo logico, coerente e approfondito. La lode potrà essere attribuita qualora lo studente dimostri, oltre ai requisiti sopra indicati, particolare padronanza critica della materia, autonomia nei collegamenti e piena maturità espositiva.

Si precisa, infine, che le modalità di svolgimento dell'esame potranno essere rimodulate in conformità alle disposizioni dell'Ateneo in caso di situazioni emergenziali o di circostanze straordinarie.

Modulo 1: Fondamenti chimici propedeutici allo studio della chimica organica

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 pigreco-generalizzati). Orbitali ibridi sp, sp², sp³. 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.

Modulo 2: Struttura, stereochimica e reattività delle principali classi di composti organici

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, ossidazione con tetrossido di osmio (numeri di ossidazione).

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

Dieni coniugati - Struttura, reattività.

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 Saytseff). 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 composti 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 tetraidropirani derivati), ossidazione (meccanismo dell'ossidazione con acido cromico 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 Baeyer-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 LiAlH_4 , con alcoli, con SOCl_2 , con 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 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 α 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 α,β-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, nitratura, 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.

Modulo 3: 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)

Lipidi: Classificazione. Trigliceridi. Proprietà fisiche. Reazioni di riduzione delle catene degli acidi grassi. Reazioni di ossidazione delle catene degli acidi grassi. Reazione di saponificazione. Caratteristiche dei saponi. Fosfolipidi (cenni). Vitamine liposolubili (cenni). Eicosanoidi (cenni). Terpeni (cenni). Steroidi (cenni).