



DIPARTIMENTO di BIOLOGIA



UNIVERSITÀ
DI PISA

CORSO DI STUDIO IN SCIENZE BIOLOGICHE

CdS in *Scienze biologiche*

Chimica organica (223CC)

Esame sostenuto durante il “semestre filtro”	Esame convalidato presso il CdS in <i>Scienze biologiche</i>	NOTE
Chimica e propedeutica biochimica, codice SFMC-02, 6 cfu	Chimica organica (223CC) – 6 cfu	Convalidati 2 cfu a fronte di 6 cfu Lo studente che effettua il passaggio dal “semestre filtro” al CdS in <i>Scienze biologiche</i> è tenuto a sostenere un esame integrativo da 4 cfu

PROGRAMMA INTEGRATIVO DA 4 CFU

Corso A – Corso B

Docenti

Prof. Gaetano Angelici, Prof.ssa Laura Antonella Aronica

Modalità di verifica delle Conoscenze

Esame scritto di 2h nel quale verrà richiesta la risoluzione di 3 esercizi, scelti dai docenti, fra i 5 dati agli studenti del corso di Chimica Organica per Scienze biologiche A e B per 3 h. Un colloquio integrativo orale potrà essere richiesto a discrezione del docente.

Programma (contenuti dell'insegnamento)

Richiamo di alcuni concetti di chimica generale: livelli elettronici ed orbitali atomici; elettronegatività; legame chimico, modello di sovrapposizione degli orbitali atomici, energia e distanza di legame. Strutture molecolari di Lewis. Orbitali ibridi sp^3 sp^2 sp , Modello VSEPR. Risonanza: ibrido e strutture limiti. Esercitazioni.

Richiami sul concetto di acido e base. Reazioni di equilibrio acido/base; acidi e basi coniugate. Acidi forti e deboli. Costante di dissociazione acida K_a . Definizione di pK_a , pK_b' e loro relazione. Reazione di autodissociazione dell'acqua, K_w e pK_w . Relazione tra pK_a , pH e forma dominante (dissociata/indissociata). Esercitazioni.

Isomeria costituzionale degli alcani. Proprietà chimico-fisiche degli idrocarburi: forze di dispersione come interazioni tra dipoli temporanei. Andamento dei punti di ebollizione e di fusione. Reazione di combustione degli alcani. Conformazione eclissata e sfalsata dell'etano; definizioni di conformazione, isomeri conformazionali e tensione torsionale. Esercitazioni.

Cicloalcani, nomenclatura e proprietà chimico-fisiche. Cicloalcani sostituiti. Sostituenti in posizioni equatoriali e assiali: tensione sterica. Isomeria geometrica cis/trans nei cicloalcani disostituiti. Relazione geometrica tra sostituenti cis/trans nei cicloalcani disostituiti. Rappresentazioni di Newman. Esercitazioni.



DIPARTIMENTO di BIOLOGIA



UNIVERSITÀ
DI PISA

CORSO DI STUDIO IN SCIENZE BIOLOGICHE

Alcheni e cicloalcheni: orbitali molecolari e relative energie nel doppio legame C=C. Conseguenze della rotazione impedita intorno al legame C=C: isomeria geometrica cis/trans negli alcheni. Descrittori stereochimici E/Z per l'isomeria geometrica degli alcheni. Nomenclatura sistematica di alcheni e polieni. Rappresentazione degli spostamenti elettronici tramite frecce curve. Cariche formali. Reazioni di addizioni elettrofila degli alcheni, meccanismi e prodotti. Reazioni di alcheni con acidi alogenidrici, acqua acida, alogeni, alogeni in acqua. Esercitazioni.

Stereochimica dei composti chirali. Definizioni: chiralità, enantiomeri, centri chirali o stereogenici. Chiralità e piani di simmetria. Descrittori stereochimici R/S per centri chirali. Proprietà chimico-fisiche degli enantiomeri. Potere ottico rotatorio e sua misura tramite polarimetro. Racemati. Proprietà chimico-fisiche di enantiomeri puri e racemati. Esercitazioni.

Alogenoalcani, nomenclatura e proprietà chimico-fisiche. Reazione di sostituzione nucleofila, SN1 e SN2. Meccanismo di reazione con le frecce curve. Grafici di reazione e meccanismi di reazione: cinetica, termodinamica, stato di transizione, intermedio di reazione. Stereochimica di reazione. Esercitazioni.

Reazioni di beta-eliminazione degli alogenuri alchilici. Meccanismo E1 ed E2. Regiochimica delle reazioni di eliminazione. Meccanismo di reazione con le frecce curve. Selettività fra i vari meccanismi di reazione in dipendenza della natura del nucleofilo della stabilità dei carbocationi primari secondari e terziari e della Polarità dei solventi. Esercitazioni.

Alcoli, eteri e solfuri, definizioni, nomenclatura reattività e proprietà chimico-fisiche. Legame idrogeno e proprietà chimico fisiche. Proprietà acido/base degli alcoli: formazione di alcossidi e ioni ossonio.

Principali reazioni degli alcoli, trasformazione in alogenuri alchilici, disidratazione acido-catalizzata ad alcheni e loro meccanismi con le frecce curve. Ossidazione di alcoli primari e secondari. Epossidi, struttura e sintesi. Reazioni di apertura dell'anello degli epossidi con corrispettivi meccanismi di reazione con le frecce curve. Tioli, proprietà e reattività.

Benzene e suoi derivati. Struttura del benzene secondo il modello di sovrapposizione degli orbitali. Energia di risonanza del Benzene. Aromaticità secondo le regole di Huckel. Nomenclatura e proprietà fisiche dei composti aromatici. Esercitazioni.

Sostituzione Elettrofila Aromatica, meccanismo generale di reazione. Nitrazione, Solfonazione alogenazione del benzene. Alchilazione e acilazione di Friedel-Crafts. Reazioni di sostituzione elettrofila aromatica su anelli mono o disostituiti. Effetto orto-meta-para orientante. Corrispettivi meccanismi di reazioni con le frecce curve

Aldeidi e Chetoni, proprietà chimico-fisiche e reattività. Formazione di Emiacetali e Acetali. Reazioni di addizione nucleofila con corrispettivi meccanismi di reazione con le frecce curve. Formazione di Immine. Amminazione riduttiva. Tautomeria cheto-enolica. Esercitazioni.

Acidi Carbossilici, nomenclatura, proprietà chimico-fisiche e reattività. Esterificazione di Fischer. Derivati funzionali degli ac. carbossilici: Alogenuri acilici, Anidridi, esteri, ammidi. Sostituzione nucleofila acilica con corrispettivi meccanismi di reazione con le frecce curve. Interconversione dei derivati degli acidi carbossilici. Esercitazioni.

Condensazione aldolica. Reazioni aldoliche incrociate. Anioni enolato, formazione e reattività.

Condensazione di Claisen classica e incrociata. Condensazione di Dieckmann. Decarbossilazione di beta-chetoesteri. Reazioni degli anioni enolato incrociate e intramolecolari. Corrispettivi meccanismi con le frecce curve. Esercitazioni



DIPARTIMENTO di BIOLOGIA



UNIVERSITÀ
DI PISA

CORSO DI STUDIO IN SCIENZE BIOLOGICHE

Reazioni di ossido-riduzione in chimica organica. Stato di ossidazione formale in una molecola organica. Passaggi da alcoli aldeidi/chetoni/acidi carbossilici e viceversa. Reagenti utilizzati nelle reazioni di ossidazione e di riduzione. Esercitazioni.

Lipidi, acidi grassi e trigliceridi. Oli e cere. Definizione e proprietà fisiche. Reazioni di saponificazione e di riduzione degli acidi grassi. Proprietà di auto-assemblamento di molecole anfifiliche. Struttura e proprietà dei fosfolipidi.

Amminoacidi, struttura e nomi comuni dei 20 amminoacidi comunemente presenti nelle proteine. Chiralità degli amminoacidi. Proprietà acido-base degli amminoacidi. Il punto isoelettrico. Determinazione della carica netta di amminoacidi e piccoli peptidi a determinati pH. Il legame peptidico. Conformazione cis/trans del legame peptidico. Esercitazioni.

Zuccheri e carboidrati: definizioni e classificazione. Proiezioni di Fischer e descrittori D/L. Costruzione delle serie D di aldosi e chetosi a partire da D-glucideraldeide e 1,3-diidrossiacetone fino a aldosesi e chetosesi. Amminozuccheri. Strutture emiacetaliche cicliche dei carboidrati; anomeri alfa e beta e loro interconversione. Passaggio dalle proiezioni di Fischer alle strutture piranosidiche di Haworth degli aldosi (esemplificato sul glucosio) e alle strutture furanosidiche dei chetosi (esemplificato sul fruttosio). Reazioni dei carboidrati in forma aperta e ciclica. Tautomeria aldosi/chetosi. Reazioni di ossidoriduzione: riduzione ad alditoli; ossidazione ad acidi aldonici. Definizione di zuccheri riducenti. Esercitazioni.

Bibliografia

È fortemente consigliata la presenza in quanto la maggior parte del programma è svolto alla lavagna. Alcune slide di supporto e i compiti svolti sono presenti nella piattaforma e-learning.

Testo di riferimento

-Introduzione alla Chimica Organica, W. H. Brown, T. Poon, V edizione, Edises.

Possono essere usati anche altri testi di chimica organica purché di livello universitario adeguato (chiedere al docente per conferma).