



DIPARTIMENTO di BIOLOGIA



UNIVERSITÀ
DI PISA

CORSI DI STUDIO IN BIOTECNOLOGIE

CdS in *Biotechnologie*

Chimica organica (065CC)

Esame sostenuto durante il “semestre filtro”	Esame convalidato presso il CdS in <i>Biotechnologie</i>	NOTE
Chimica e propedeutica biochimica, codice SFMC-02, 6 cfu	Chimica organica (065CC) – 6 cfu	Convalidati 2 cfu a fronte di 6 cfu Lo studente che effettua il passaggio dal “semestre filtro” al CdS in <i>Biotechnologie</i> è tenuto a sostenere un esame integrativo da 4 cfu

PROGRAMMA INTEGRATIVO DA 4 CFU

Docenti

Prof. Mauro Pineschi

Modalità di verifica delle Conoscenze

Esame scritto nel quale verranno poste 6 (sei) domande aperte relative agli argomenti elencati nel programma integrativo.

Programma (contenuti dell'insegnamento)

Alcani e cicloalcani: Generalità. Struttura del metano e degli alcani superiori. Regole di nomenclatura degli alcani semplici e ramificati. Nomi comuni e nomenclatura IUPAC. Sostituenti alchilici (radicali alchilici) non ramificati e ramificati. Proprietà fisiche degli alcani. Conformazioni dell'etano e butano. Proiezioni di Newman e a cavalletto. Definizione di angolo diedro. Conformazioni eclissate e sfalsate. Tensione torsionale e sterica. Cicloalcani. Concetto di tensione angolare. Il cicloesano. Sostituenti assiali ed equatoriali. Cicloesani monosostituiti e disostituiti. Interazioni 1,3-diassiali. Isomeria cis-trans. Analisi conformazionale.

Stereoisomeria: Distinzione tipi di isomeria (costituzionale, stereoisomeria). Definizione di enantiomeri e diastereoisomeri con esempi. Centro chirale. Regole per la determinazione della configurazione assoluta. Sistema CIP. Proiezioni di Fischer. Simmetria e proprietà molecolari. Deviazione del piano della luce polarizzata. Schema polarimetro e calcolo potere ottico rotatorio specifico. Definizione di miscela racemica. Analisi delle proprietà chimico-fisiche degli stereoisomeri dell'acido tartarico. I descrittori D,L con riferimento alla gliceraldeide. Significato biologico della chiralità.

Alogenuri alchilici e reazioni di sostituzione nucleofila ed eliminazione: Sostituzione nucleofila al

CORSI DI STUDIO IN BIOTECNOLOGIE

carbonio saturo. Nucleofili e gruppi uscenti. Reazioni di tipo SN_1 e SN_2 : meccanismo, cinetica e stereochemica. Carbocationi: struttura e loro stabilità. Effetto induttivo. Reazioni di solvolisi. Fattori che influenzano le reazioni di sostituzione. Effetti elettronici e sterici del substrato. Effetto del nucleofilo e del solvente. Solventi aprotici dipolari. I gruppi uscenti nelle reazioni di sostituzione nucleofila. Reazioni di eliminazione (E_1 , E_2).

Alcheni. Generalità. Nomenclatura alcheni e cicloalcheni. Stabilità relativa di alcheni diversamente sostituiti. Calori di idrogenazione. Addizione di acidi alogenidrici ad alcheni. Meccanismo della reazione e suo esame dettagliato con applicazione del postulato di Hammond al diagramma di reazione. Idratazione degli alcheni acido-catalizzata. I dieni (isolati, coniugati, cumulati). Proprietà dei sistemi coniugati. Struttura del carbocatione allilico. Controllo cinetico e termodinamico.

Alchini: Struttura elettronica e proprietà fisiche. Stabilità degli alchini. Reattività degli alchini. Acidità degli alchini terminali: formazione di acetiluri. Reazioni degli acetiluri. Sintesi degli alchini. Idrogenazione degli alchini con catalizzatore Lindlar.

Idrocarburi aromatici: Struttura, stabilità e carattere aromatico del benzene. Nomenclatura. Energia di risonanza nel benzene. Regola di Hückel. Il modello dell'orbitale molecolare del benzene. Il concetto di aromaticità. Sostituzioni elettrofile aromatiche e loro meccanismo. Effetti induttivo e di risonanza nei benzeni sostituiti. Orientamento nella sostituzione elettrofila aromatica. Sostituzioni nucleofile nei substrati benzilici. Cenni alla sostituzione nucleofila aromatica (reattivo di Sanger).

Alcoli e tioli: Proprietà chimico fisiche. Nomenclatura. Acidità degli alcoli. Legame ad idrogeno. Preparazione e reazioni degli alcoli: disidratazione, reazioni con acidi alogenidrici. Proprietà e nomenclatura dei tioli. Tioli in molecole biologiche.

Eteri: Proprietà chimico fisiche. Nomenclatura. Metodi di sintesi degli eteri. La sintesi di Williamson degli eteri. Gli ossirani (epossidi). Le reazioni di apertura di epossidi. Solfuri.

Fenoli: I fenoli in natura. Struttura e proprietà fisiche. Acidità dei fenoli ed effetto dei sostituenti sull'acidità. Reazioni dei fenoli. Reazione di Kolbe. Chinoni.

Ammine: Proprietà fisiche. Basicità e reazioni delle ammine. Ammine come nucleofili. Metilazione esauriente delle ammine, sali di ammonio quaternario. Preparazione delle ammine. Sostituzione elettrofila sull'anello benzenico di ammine aromatiche. Reazioni con acido nitroso. Le nitrosammine. Sali di diazonio: preparazione e reazioni. Copulazione dei sali di diazonio.

Aldeidi e chetoni: Proprietà fisiche. Struttura del gruppo carbonilico. Stabilità relativa di aldeidi e chetoni. Preparazione delle aldeidi e dei chetoni. Reazioni di addizione nucleofila al doppio legame carbonio-ossigeno di aldeidi e chetoni. Idratazione. Addizione di alcoli: emiacetali, acetali. Addizione di ammoniaca e dei suoi derivati. Ossidazione delle aldeidi (saggio di Tollens, Fehling, Benedict). Equilibri cheto-enolici: catalisi acida e basica. Racemizzazione.

Acidi carbossilici e loro derivati: Proprietà fisiche ed acidità. Derivati funzionali degli acidi



DIPARTIMENTO di BIOLOGIA



UNIVERSITÀ
DI PISA

CORSI DI STUDIO IN BIOTECNOLOGIE

carbossilici e loro reazioni: sostituzione nucleofila acilica. Stabilità e scala di reattività dei composti acilici. Interconversione di derivati funzionali degli acidi carbossilici. Cloruri acidi: preparazioni e reazioni. Ammidi: preparazioni e reazioni (idrolisi acida). Esteri: preparazioni e reazioni (idrolisi acida e saponificazione). Lattoni e lattami. Tioesteri ed Acetil-CoA. Nitrili. Sintesi e reattività.

Condensazioni via ione enolato: Acidità degli idrogeni in α al gruppo carbonilico. Ione enolato. Formazione di ioni enolato. Condensazione aldolica. Condensazione di Claisen degli esteri.

Bibliografia

Essendo il corso nel secondo semestre del primo anno è fortemente consigliata la presenza in quanto il docente svolge completamente il programma alla lavagna e non fornisce slides non usufruendo di queste.

Testo di riferimento: Introduzione alla Chimica Organica, W. H. Brown, T. Poon, V edizione, Edises.

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