PROGRAMMA DI CHIMICA ORGANICA E LABORATORIO

per gli studenti di Scienze Biologiche (I gruppo, Prof. F. Chioccaro)

Introduzione. Problemi ecologici connessi con lo sviluppo della chimica organica. Cenno storico. Singolarità del carbonio e teoria strutturalistica. Legami ionici e covalenti. Meccanica quantistica. Equazioni d'onda di Schrodinger. Orbitali atomici e molecolari. Orbitali molecolari localizzati. Ibridazione del carbonio. Orbitali ibridi sp^3 , sp^2 ed sp . Strutture di metano, etano, etilene ed acetilene. Legami σ e π . Carica formale. Elettronegatività. Momento dipolare di legame e molecolare. Forze intermolecolari e proprietà fisiche (punti di fusione, ebollizione, solubilità). Classificazione delle reazioni chimiche e dei reagenti. Intermedi reattivi. Acidi e basi. Gruppi funzionali e serie omologhe.

Alcani. Generalità e rappresentazioni. Conformazioni ed isomeri conformazionali. Tensione torsionale. Nomenclatura IUPAC. Fonti industriali. Preparazione dagli alcheni. Proprietà chimiche. Meccanismo della reazione di alogenazione. Selettività e reattività di cloro e bromo. Stato di transizione e complesso attivato. Struttura e stabilità dei radicali. Postulato di Hammond.

Alcheni. Struttura, nomenclatura, proprietà fisiche. Isomeria geometrica. Metodi di sintesi (dagli alogenuri alchilici e dagli alcoli). Stabilità e trasposizioni dei carbocationi. Protezione di un gruppo funzionale. Proprietà chimiche. Addizione elettrofila (meccanismo, direzione, reattività). Regioselectività. Regola di Markovnikov. Addizione radicalica di HBr. Ossidazione. Ozonolisi. Alogenazione allilica. Polimerizzazione. Principali polimeri di addizione, usi e proprietà.

Cicloalcani. Nomenclatura e proprietà fisiche. Isomeria geometrica. Reazioni di apertura dell'anello. Teoria della tensione di Bayer. Tensioni angolare, torsionale, sterica. Analisi conformazionale con particolare riferimento al cicloesano.

Stereoisomeria. Classificazione degli isomeri. Chiralità. Stereocentri. Enantiomeria. Luce piano polarizzata, polarimetro, attività ottica, potere rotatorio specifico. Formule di proiezione del Fischer. Configurazione assoluta: serie steriche *R* ed *S* (regole di Cahn, Ingold e Prelog). Configurazione relativa: serie steriche *D* e *L*. Composti con più stereocentri, diastereoisomeri, forme *meso*. Racemi e loro risoluzione. Molecole chirali prive di stereocentri (alleni, difenili). Sistema E-Z per gli alcheni.

Alchini. Struttura, nomenclatura, proprietà fisiche, sintesi. Proprietà chimiche: idrogenazione, addizione di alogeni, acidi alogenidrici, acqua. Tautomeria cheto-enolica. Acidità, formazione di acetiluri.

Dieni. Struttura, classificazione. Dieni coniugati: stabilità, reattività ed addizione elettrofila 1,2 ed 1,4. Carbocatione allilico. Reazione di polimerizzazione. Gomma naturale.

Sistemi elettronici delocalizzati. Struttura e stabilità del benzene. Principi, regole e limiti della teoria della risonanza. Catione tropilio ed anione ciclopentadienile. Aromaticità e regola di Hückel. Annuleni. Metodo dell'orbitale molecolare. Orbitali leganti, non leganti, antileganti. Strutture elettroniche nello stato fondamentale e nel primo stato eccitato di 1,3-butadiene. Orbitali molecolari leganti del benzene. Metodo della circonferenza di Frosti.

Sostituzione elettrofila aromatica. Reazioni di nitratura, alogenazione, solfonazione, alchilazione ed acilazione di Friedel-Crafts. Derivati del benzene monosostituiti. Effetto dei sostituenti sulla reattività e l'orientamento. Derivati del benzene polisostituiti. Struttura e reattività del naftalene. Ossidazione degli areni ed alogenazione in catena laterale.

Reazioni di sostituzione nucleofila ed eliminazione. Aspetti cinetici, ordine di reazione, molarità. Meccanismi S_N1 ed S_N2 , cinetica, stereochimica. Fattori sterici ed elettronici. Basicità e nucleofilicità. Solventi aprotici. Reazioni di eliminazione e competizione con la sostituzione nucleofila. Meccanismi E1 ed E2.

Alogenoderivati. Classificazione, nomenclatura, proprietà fisiche. Reattività degli alogenuri alchilici, vinilici, allilici, benzilici ed arilici. Sostituzione nucleofila aromatica.

Alcoli. Classificazione, nomenclatura, proprietà fisiche, metodi di sintesi. Proprietà chimiche: acidità, sostituzione nucleofila catalizzata dagli acidi, disidratazione, ossidazione. Glicoli geminali e vicinali. Trasposizione pinaconica.

Eteri. Classificazione, nomenclatura, proprietà fisiche, preparazioni, reazione con gli acidi alogenidrici. Epossidi: preparazioni e reazioni di apertura dell'anello catalizzate da acidi e da basi.

Aldeidi e chetoni. Struttura, nomenclatura, proprietà fisiche, metodi di sintesi. Proprietà chimiche: reazioni di addizione nucleofila (addizioni di acido cianidrico, ammoniaca e derivati, alcoli), enolizzazione catalizzata da acidi e basi, α -alogenazione, condensazione aldolica, riduzione ed ossidazione. Saggi di Tollens e Feheling.

Acidi carbossilici. Nomenclatura, proprietà fisiche, metodi di sintesi. Acidità. Formazione dei derivati. Sostituzione nucleofila acilica. Esterificazione di Fischer. Riduzione. α -Alogenazione.

Derivati degli acidi carbossilici. Nomenclatura, proprietà fisiche e reattività di cloruri acilici, anidridi, esteri, ammidi. Lattoni. Grassi. Saponi. Detergenti sintetici. Fosfolipidi. Acidi bicarbossilici. Anidridi cicliche. Immidi. Polimeri per condensazione (nylon, "PET"). Derivati dell'acido carbonico.

Ammine. Classificazione, nomenclatura, proprietà fisiche, metodi di sintesi. Proprietà chimiche: basicità, alchilazione, acilazione, reazione con acido nitroso. Struttura e proprietà dei sali di diazonio.

Fenoli. Struttura, nomenclatura, proprietà fisiche, preparazioni. Proprietà chimiche: acidità, formazione di eteri ed esteri, sostituzioni nell'anello. Reazione di Kolbe. Difenoli e chinoni.

Composti organici solforati. Classificazione e nomenclatura. Proprietà dei tioli. Disolfuri.

Composti dicarbonilici. Classificazione. Condensazione di Claisen. Equilibrio nella tautomeria cheto-enolica. Decarbossilazione. Sintesi malonica ed acetacetica.

Composti eterociclici. Generalità. Furano, pirrolo e tiofene: struttura e proprietà. Piridina: struttura, basicità, reazioni di sostituzione (cenni). Pirani e pironi. Sali di pirilio. Antocianine ed antocianidine. Indolo. Chinolina. Isochinolina. Imidazolo. Diazine. Purine. Basi puriniche e pirimidiniche degli acidi nucleici.

Amminoacidi, peptidi e proteine. Classificazione. Amminoacidi naturali e correlazione alla L-gliceraldeide. Proprietà fisiche. Punto isoelettrico. Reazione con la ninidrina. Analisi dei peptidi. Metodi di Sanger ed Edmann. Sintesi di peptidi (protezione del gruppo amminico con clorocarbonato di benzile). Legame peptidico. Struttura secondaria delle proteine.

Carboidrati. Classificazione e nomenclatura. Glucosio: struttura, forme anomeriche, mutarotazione, formazione di α - e β -glucosidi. Epimeri. Strutture furanosiche e piranosiche. Configurazione relativa dei monosaccardi e proprietà chimiche (comportamento agli acidi ed alle basi, ossidazione, riduzione, formazione di glicosidi.). Ribosio e desossiribosio. Amminozuccheri. Mannosio. Galattosio. Fruttosio. Nucleosidi. Nucleotidi. Disaccaridi: maltosio, cellobiosio, lattosio e saccarosio. Polisaccaridi: amido, cellulosa, chitina.

ESERCITAZIONI DI LABORATORIO. 1) Cromatografia su strato sottile. 2) Sintesi del dibenzalacetone.

TESTI CONSIGLIATI

Per la maggior parte del programma

W.H. Brown - T. Poon, Introduzione alla Chimica Organica, EdiSES

oppure

H. Hart - L.E. Craine - D.J. Hart, Chimica Organica, Editore Zanichelli

oppure

T.W.G. Solomons, Fondamenti di Chimica Organica, Editore Zanichelli

oppure

qualsiasi testo aggiornato conforme al programma

Ad integrazione di argomenti specifici

Appunti dalle lezioni