

ANNO ACCADEMICO: **2019-2010**INSEGNAMENTO/MODULO: **CHIMICA ORGANICA/Modulo A**TIPOLOGIA DI ATTIVITÀ FORMATIVA: **Base**DOCENTE: **Prof. Rocco Racioppi**e-mail **rocco.racioppi@unibas.it**

sito web:

telefono: **0971205494**

cell. di servizio:

Lingua di insegnamento: **ITALIANO (inglese su richiesta)**n. CFU: **6**
(6 di lezione)n. ore: **48**
(48 di lezione)Sede: **Potenza**
Dipartimento/Scuola:
Dipartimento di Scienze
CdS: **Farmacia (LM13)**Semestre: **I**
(date previste di
inizio e fine corso:
02/10/2017,
30/11/2018)**OBIETTIVI FORMATIVI E RISULTATI DI APPRENDIMENTO**

Il corso si propone di fornire le nozioni di base della chimica organica/Modulo A (intese come reattività dei gruppi funzionali) attraverso lo studio dei meccanismi di reazione più comuni. L'obiettivo è quello di fornire allo studente le basi della chimica organica, indispensabili per il successivo studio dei processi biochimici e dei meccanismi d'azione dei farmaci. Le linee-guida del programma e le ore previste sono di seguito riportate.

Conoscenza e capacità di comprensione

Acquisizione degli strumenti per il riconoscimento di gruppi funzionali e delle loro proprietà, delle varie classi di composti e delle trasformazioni ad esse associate.

Capacità di applicare conoscenza e comprensione

Capacità di razionalizzare la reattività dei gruppi funzionali ed elaborare in autonomia una reazione di trasformazione, allo scopo della progettazione di molecole di interesse farmaceutico.

Autonomia di giudizio

Capacità di razionalizzare e prevedere le possibili trasformazioni di composti organici di interesse biologico e farmaceutico.

Abilità comunicative

Capacità di utilizzare il linguaggio specifico proprio della disciplina.

Capacità d'apprendimento.

Capacità di comprensione dei meccanismi di reazione e loro applicazione in modelli biochimici, delle loro proprietà utili per la comprensione dell'azione dei farmaci e dei prodotti per la salute.

PREREQUISITI*Solide Conoscenze di Chimica Generale***Contenuti del Corso****I fondamentali. (3 ore)**

La teoria strutturale in chimica organica. Gli isomeri: l'importanza delle formule di struttura. I legami chimici e la regola dell'ottetto. I legami ionici, i legami covalenti. La teoria della risonanza. La meccanica quantistica e la struttura atomica. Gli orbitali atomici e le configurazioni elettroniche. Gli orbitali

molecolari. La struttura del metano: l'ibridazione sp^3 . La struttura dell'etene (etilene) l'ibridazione sp^2 . La struttura dell'etino (acetilene): l'ibridazione sp . La geometria molecolare: il metano, l'ammoniaca, l'acqua, il trifluoruro di boro, l'idruro di berillio. La rappresentazione delle formule di struttura: le formule di struttura a tratti, le formule di struttura condensate, le formule legame – trattino.

Le principali classi di composti organici. (4 ore)

I legami covalenti carbonio-carbonio. Gli idrocarburi: alcani, alcheni, alchini e composti aromatici. I legami covalenti polari. Molecole polari e non polari. I gruppi funzionali. Gli alogenuri alchilici. Gli alcoli. Gli eteri. Le ammine. Le aldeidi e chetoni. Gli acidi carbossilici, gli esteri, le ammidi e i cloruri acilici. I nitrili. Proprietà fisiche e struttura molecolare.

Introduzione alle reazioni organiche e loro meccanismi. (3 ore)

Reazioni e meccanismi: omolisi ed eterolisi di legami covalenti. Le reazioni acido-base: le definizioni di acidi e basi secondo Brønsted-Lowry, le definizioni di acidi e basi secondo Lewis. L'eterolisi di legami di carbonio: i carbocationi e i carbanioni. L'uso delle frecce curve per illustrare le reazioni. La forza di acidi e basi: k_a e pK_a . La costante di acidità K_a , l'acidità e il pK_a . Le relazioni tra struttura e acidità: l'influenza dell'ibridazione; gli effetti induttivi. L'acidità degli acidi carbossilici: l'effetto della delocalizzazione, l'effetto induttivo.

La nomenclatura e le conformazioni di alcani e ciclo alcani. (6 ore)

Introduzione agli alcani e ai cicloalcani: le fonti degli alcani: il petrolio. La struttura degli alcani. La nomenclatura IUPAC degli alcani, degli alogenuri alchilici e degli alcoli. La nomenclatura dei cicloalcani. La nomenclatura degli alcheni e dei cicloalcheni. La nomenclatura degli alchini. Le proprietà fisiche degli alcani e dei cicloalcani. I legami sigma e la rotazione. L'analisi conformazionale del butano: gli stereoisomeri conformazionali. I cicloalcani: la stabilità relativa e la tensione d'anello: il calore di combustione, i calori di combustione dei cicloalcani. L'origine della tensione d'anello nel ciclopropano e nel ciclobutano: la tensione angolare e la tensione torsionale: il ciclopropano; il ciclobutano; il cicloesano. Le conformazioni del cicloesano. I cicloesani sostituiti: gli idrogeni assiali ed equatoriali. I cicloalcani disostituiti: la stereoisomeria cis-trans: l'isomeria cis-trans e le strutture conformazionali.

La stereochimica. (4 ore)

L'isomeria: isomeri costituzionali e stereoisomeri. Gli enantiomeri e le molecole chirali. L'importanza biologica della chiralità. I test di chiralità: i piani di simmetria. La nomenclatura degli enantiomeri: il sistema R, S. Le proprietà degli enantiomeri: l'attività ottica: la luce polarizzata linearmente; il polarimetro; la rotazione specifica. I farmaci chirali. Le molecole con più centri chirali: i composti meso; la nomenclatura dei composti con più di un centro chirale. La stereoisomeria dei composti ciclici: i derivati

del cicloesano. La separazione degli enantiomeri: la risoluzione. I composti con centri chirali diversi dal carbonio. Le molecole chirali senza centri chirali.

Le reazioni di sostituzione nucleofila e di eliminazione degli alogenuri alchilici. (8 ore)

Gli alogenuri organici. Le reazioni di sostituzione nucleofila. I nucleofili. I gruppi uscenti. La cinetica di una reazione di sostituzione nucleofila: la reazione S_N2 . Un meccanismo per la reazione S_N2 . La teoria dello stato di transizione: i diagrammi di energia libera. La stereochimica delle reazioni S_N2 . Le reazioni multistadio e lo stadio che determina la velocità di reazione. Il meccanismo della reazione S_N1 . I fattori che influenzano la velocità delle reazioni S_N1 e S_N2 : l'influenza della struttura del substrato; L'effetto della concentrazione e della forza del nucleofilo; Gli effetti del solvente nelle reazioni S_N2 : i solventi polari protici e aprotici; l'effetto del solvente nelle reazioni S_N1 : il potere ionizzante del solvente; la natura del gruppo uscente. La sintesi organica: le trasformazioni di gruppi funzionali mediante reazioni S_N2 . Le reazioni di eliminazione di alogenuri alchilici: la deidroalogenazione; le basi usate nella deidroalogenazione; i meccanismi della deidroalogenazione. La reazione E2. La reazione E1. La competizione tra sostituzione ed eliminazione. Il sistema di nomenclatura E-Z per gli alcheni. La stabilità degli alcheni: il calore di reazione; la scala di stabilità degli alcheni. I cicloalcheni. La preparazione degli alcheni mediante reazioni di eliminazione. La deidroalogenazione di alogenuri alchilici: La regola di Zaitsev: la formazione dell'alchene più sostituito è favorita da una base di piccola dimensione. La formazione di alcheni meno sostituiti mediante una base ingombrante. La stereochimica delle reazioni E2: l'orientamento dei gruppi nello stato di transizione. La disidratazione acido-catalizzata di alcoli. Il meccanismo di disidratazione di alcoli secondari e terziari: la reazione E1. La stabilità dei carbocationi e lo stato di transizione. La stabilità dei carbocationi e le trasposizioni molecolari. Le trasposizioni nel corso della disidratazione di alcoli secondari.

Reazioni di addizione ad alcheni e alchini. (6 ore)

Introduzione: le addizioni agli alcheni. L'idrogenazione degli alcheni: le addizioni sin e anti. L'idrogenazione degli alchini: l'addizione sin di idrogeno: la sintesi di cis alcheni. L'addizione anti di idrogeno: la sintesi di trans alcheni. L'addizione elettrofila di acidi alogenidrici agli alcheni: il meccanismo e la regola di Markovnikov. La spiegazione teorica della regola di Markovnikov. La stereochimica dell'addizione ionica agli alcheni. L'addizione di acido solforico agli alcheni. L'addizione di acqua agli alcheni: l'idratazione acido-catalizzata. Gli alcoli da alcheni per ossimercuriazione-demercuriazione: l'addizione secondo Markovnikov. Gli alcoli da alcheni per idroborazione-ossidazione: l'idratazione sin anti Markovnikov. L'idroborazione: la sintesi di alchilborani. Il meccanismo di idroborazione. La stereochimica dell'idroborazione. L'ossidazione e l'idrolisi di alchilborani. L'addizione elettrofila di bromo e cloro agli alcheni. La stereochimica dell'addizione di alogeni agli alcheni. La formazione di aloidrine. L'ossidazione di alcheni: l'1,2 diossidrilazione sin. La scissione ossidativa degli alcheni. La scissione con permanganato di potassio basico bollente. La scissione con ozono. L'addizione elettrofila di bromo e cloro agli alchini.

Le reazioni radicaliche. (2 ore)

La formazione dei radicali. Le reazioni dei radicali. Le reazioni degli alcani con gli alogeni. Le reazioni di

sostituzione multipla e la selettività. La clorurazione del metano: il meccanismo di reazione. L'alogenazione degli alcani superiori. La selettività del bromo. La polimerizzazione radicalica degli alcheni: i polimeri con crescita a catena.

Gli alcoli e gli eteri. (3 ore)

Struttura e nomenclatura. La sintesi degli alcoli a partire dagli alcheni. Le reazioni degli alcoli. Gli alcoli come acidi. La conversione degli alcoli in alogenuri alchilici. Gli alogenuri alchilici dalla reazione degli alcoli con gli alogenuri di idrogeno. Gli alogenuri alchilici per reazione degli alcoli con PBr_3 o SOCl_2 . I tosilati, i mesilati e i triflati: i gruppi uscenti derivati dagli alcoli. Le sintesi degli eteri: gli eteri per disidratazione intermolecolare degli alcoli; la sintesi degli eteri di Williamson. Le reazioni degli eteri: la scissione. Gli epossidi: la sintesi degli epossidi: l'eossidazione; la stereochimica dell'eossidazione. Le reazioni degli epossidi. L'1-2 diossidrilazione anti degli alcheni via epossidi. Gli alcoli dai composti carbonilici: la struttura del gruppo carbonilico. Le reazioni dei composti carbonilici con i nucleofili. Le reazioni di ossidazione-riduzione in chimica organica: gli stati di ossidazione in chimica organica. Gli alcoli per riduzione dei composti carbonilici: il litio alluminio idruro; il sodio boroidruro. L'ossidazione degli alcoli: l'ossidazione degli alcoli primari ad aldeidi e acidi carbossilici; l'ossidazione degli alcoli secondari a chetoni; il meccanismo delle ossidazioni con cromato. I composti organometallici: i composti di organolitio; i reattivi di Grignard. Le reazioni dei reattivi di Grignard con i composti carbonilici e con gli epossidi.

I composti aromatici. (4 ore)

La nomenclatura dei derivati del benzene. Le reazioni del benzene. La struttura di Kekulé del benzene. La stabilità del benzene. La struttura del benzene spiegata con la teoria della risonanza. La regola di Huckel. Gli annuleni. Gli ioni aromatici. I composti aromatici benzenoidi. I composti aromatici eterociclici. Le reazioni di sostituzione elettrofila aromatica. Il meccanismo generale della sostituzione elettrofila aromatica: gli ioni arenio. Alogenazione, nitratura, solfonazione, alchilazione di Friedel-Crafts, acilazione di Friedel-Crafts. Le limitazioni delle reazioni di Friedel-Crafts. Le applicazioni sintetiche delle acilazioni di Friedel-Crafts: la riduzione di Clemmensen. L'effetto dei sostituenti su reattività e orientazione: i gruppi attivanti orto-para orientanti, i gruppi disattivanti meta-orientanti, gli alogeno sostituenti: i disattivanti orto-para orientanti. La teoria degli effetti del sostituente sulla sostituzione elettrofila aromatica. Gli alogenuri arilici e la sostituzione nucleofila aromatica: la sostituzione nucleofila aromatica mediante addizione-eliminazione: il meccanismo $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$, la sostituzione nucleofila aromatica mediante un meccanismo di eliminazione-addizione: il benzino.

I composti eterociclici. (4 ore)

Composti aromatici e non aromatici. Acidità e basicità. Sostituzioni elettrofile su composti a cinque e sei termini. Sintesi dei composti eterociclici: Paal-Knorr, Knorr, Hantzsch, Skraup.

MODALITÀ DI VERIFICA DELL'APPRENDIMENTO

Esame scritto ed orale (Unico esame relativo ai Moduli 1 e 2). Il voto viene espresso in trentesimi.

Prova scritta: 5 esercizi da svolgere in 1 ora. Ogni esercizio vale fino a 6 punti.

Tipologia degli esercizi presenti di norma nella prova scritta: scala di acidità/basicità/nucleofilia/reattività relative; reattività di gruppi funzionali; reazione di condensazione carbonilica; meccanismi di reazione; struttura e proprietà di amminoacidi, peptidi, carboidrati, acidi nucleici.

Prova orale: l'ammissione alla prova orale è vincolata al superamento della prova scritta con una votazione di almeno 18/30. Il colloquio verte sugli argomenti trattati durante il corso.

TESTI DI RIFERIMENTO E DI APPROFONDIMENTO, MATERIALE DIDATTICO ON-LINE

Solomons – Fryhle Chimica Organica III edizione Italiana condotta sulla Nona Americana

Zanichelli Solomons – Fryhle – Johnson La chimica organica attraverso gli esercizi II edizione italiana Zanichelli

METODI E MODALITÀ DI GESTIONE DEI RAPPORTI CON GLI STUDENTI

Orario di ricevimento: previo appuntamento tramite email

DATE DI ESAME PREVISTE¹

10/02/2020; 2/03/2020; 8/06/2020; 6/07/2020; 7/09/2020; 5/10/2020; 7/12/2020

SEMINARI DI ESPERTI ESTERNI SI NO

ALTRE INFORMAZIONI

La frequenza del corso è fortemente incoraggiata

¹ Potrebbero subire variazioni: consultare la pagina web del docente o del Dipartimento per eventuali aggiornamenti