



SCHEDA DELL'INSEGNAMENTO (SI) DI:

CHIMICA ORGANICA I SSD CHIM06

DENOMINAZIONE DEL CORSO DI STUDIO: **CHIMICA E TECNOLOGIA FARMACEUTICHE**

ANNO ACCADEMICO: **2021-22**

INFORMAZIONI GENERALI - DOCENTE

DOCENTE: **Valeria Costantino**

TELEFONO: **+39 081678504**

EMAIL: **valeria.costantino@unina.it**

INFORMAZIONI GENERALI - ATTIVITÀ

INSEGNAMENTO INTEGRATO: **NO**

CANALE: **MATRICOLE PARI**

ANNO DI CORSO: **II**

SEMESTRE: **I**

CFU: **10**

INSEGNAMENTI PROPEDEUTICI (se previsti dall'Ordinamento del CdS): Chimica Generale

EVENTUALI PREREQUISITI

Nozioni acquisite con lo studio della Chimica Generale (lo studente deve aver chiare le teorie del legame chimico, i concetti di equilibri acido-base, la cinetica chimica, l'equilibrio chimico)

OBIETTIVI FORMATIVI

L'insegnamento si propone di fornire le conoscenze di base della chimica dei composti del carbonio che riguarderanno in particolare: a) La struttura e le proprietà degli idrocarburi alifatici ed aromatici, degli alogenocarburi, degli alcoli, degli eteri, degli epossidi, dei glicoli, degli acidi carbossilici e derivati; b) La reattività, i metodi di preparazione e le principali reazioni dei composti in esame.

RISULTATI DI APPRENDIMENTO ATTESI (DESCRITTORI DI DUBLINO)

Conoscenza e capacità di comprensione

Il percorso formativo intende fornire agli studenti le conoscenze e gli strumenti metodologici di base per comprendere ed affrontare le problematiche connesse con la natura e le caratteristiche dei principali gruppi funzionali presenti nei composti organici, la reattività, l'uso e la preparazione di sostanze organiche, le basi teoriche e meccanicistiche della reattività dei composti studiati, i concetti fondamentali di stereochemica, ovvero gli aspetti tridimensionali che possono caratterizzare una molecola organica e la loro influenza sulla reattività.

Capacità di applicare conoscenza e comprensione

Il corso si propone di sviluppare nello studente abilità di problem-solving, in cui lo studente deve dimostrare di aver acquisito la capacità di applicare le conoscenze acquisite per interpretare e modificare la reattività delle principali classi di composti in base ai gruppi funzionali presenti e progettare semplici sintesi per la preparazione dei composti organici studiati. Inoltre, lo studente deve essere in grado di trasferire le basi e gli strumenti metodologici acquisiti in percorsi successivi di ampliamento, approfondimento e aggiornamento delle tematiche trattate. In particolare, le basi acquisite permetteranno di affrontare lo studio dei principali composti organici di importanza biologica o della sintesi organica nel secondo corso di chimica organica, della biochimica, della chimica analitica strumentale e della chimica farmaceutica.

Alla fine del corso, lo studente deve dimostrare di: a) essere in grado di risolvere alcuni esercizi sulla reattività e le trasformazioni dei gruppi funzionali più comuni, formulando meccanismi di reazione plausibili e considerando gli aspetti stereochemici delle reazioni; b) proporre metodologie di sintesi di molecole semplici.

PROGRAMMA-SYLLABUS

Aspetti generali della chimica organica. Introduzione ai composti Organici. Il sistema di nomenclatura IUPAC. Nomenclatura non sostitutiva. Concetto di gruppo funzionale e nomenclatura sostitutiva. Alcani e cicloalcani. Isomeria costituzionale e stereoisomeria. Proprietà fisiche degli alcani. Conformazioni degli alcani. Equilibrio conformazionale di alcani e cicloalcani.

Principi di Stereochemica. Molecole chirali e achirali. Enantiomeri e diastereoisomeri. Il carbonio asimmetrico. Formule prospettiche e proiezioni di Fischer. Notazione R, S. Proprietà di enantiomeri e diastereoisomeri. La luce polarizzata. Il polarimetro e l'attività ottica. Miscele racemiche. Purezza ottica ed eccesso enantiomerico. Risoluzione di miscele racemiche. Enantiomeri e diastereoisomeri conformazionali. Isomeria cis-trans nei cicloalcani. Analisi conformazionale di cicloesani disostituiti. Stereochemica delle reazioni: reattività relative di enantiomeri. Reattività relative di diastereoisomeri. Reazioni che formano stereoisomeri: reazioni stereoselettive e stereospecifiche.

Introduzione alla reattività. Effetti strutturali sulla forza acida: natura dell'atomo legato all'idrogeno. Effetti induttivi e di risonanza sulla forza acida. Acidi e basi di Lewis. Interazioni tra gli orbitali di frontiera HOMO e LUMO. Classificazione dei reagenti: nucleofili, elettrofili, radicali. La simbologia delle frecce curve. Reazioni irreversibili e reversibili. Elementi di termodinamica chimica: variazione di energia libera, entalpia, entropia. Calcolo della variazione di entalpia dalle energie di dissociazione di legame. Elementi di cinetica chimica: equazione di velocità ed equazione di Arrhenius. Diagrammi di energia potenziale-coordinata di reazione.

Teoria dello stato di transizione. Intermedi di reazione. Reazioni multistadio e stadio cineticamente determinante. Postulato di Hammond.

Alcheni. Struttura e nomenclatura di alcheni e cicloalcheni. Proprietà fisiche degli alcheni. Isomeria geometrica. Nomenclatura degli isomeri geometrici. Stabilità relative degli alcheni. Reazioni degli alcheni. Reazione di addizione elettrofila: struttura dello stato di transizione e regioselettività. Addizione di acidi alogenidrici (meccanismo). Intermedi carbocationici. Struttura e stabilità relative dei carbocationi. Riarrangiamenti dei carbocationi. Addizione di acqua e alcoli acido-catalizzata (meccanismo). Addizione di acqua mediante ossimercuriazione-demercuriazione (meccanismo). Addizione di alogeni in diclorometano e in acqua (meccanismo). Reazione di idroborazione-ossidazione (meccanismo). Addizione radicalica di acido bromidrico (meccanismo), stabilità relative dei radicali. Riduzione degli alcheni mediante idrogenazione catalitica. Ossidazione degli alcheni con tetraossido di osmio (meccanismo) e con permanganato. Scissione ossidativa degli alcheni: reazione con acido periodico ed ozonolisi (meccanismo). Stereochimica delle reazioni degli alcheni: addizioni sin ed anti. Cenni alle reazioni enantioselettive e all'induzione asimmetrica.

Alchini. Struttura e nomenclatura degli alchini. Proprietà fisiche. Reazioni degli alchini. Addizione di acidi alogenidrici agli alchini (meccanismo). Stabilità dei cationi vinilici e complesso p. Addizione di alogeni. Addizione di acqua acido catalizzata da acido (meccanismo) e da ione mercurico (meccanismo). Tautomeria cheto-enolica. Reazione di idroborazione-ossidazione, uso del disiamilborano. Riduzione degli alchini: idrogenazione catalitica, catalizzatori avvelenati (di Lindlar). Riduzione con metalli alcalini disciolti. Decorso stereochimico delle reazioni di riduzione ad alcheni. Acidità degli idrocarburi, formazione di anioni acetiluro. Anioni acetiluro come nucleofili, alchilazione di alchini terminali, uso degli alchini nella sintesi organica.

Delocalizzazione Elettronica. Gli elettroni delocalizzati. Risonanza: strutture limite e loro stabilità, uso delle strutture di risonanza. Dieni coniugati: stabilità relativa, orbitali molecolari. Addizione elettrofila a dieni coniugati: addizione 1,2 e 1,4 (meccanismo). Carbocationi allilici. Controllo cinetico e termodinamico. Composti aromatici. Introduzione ai composti aromatici. Struttura del benzene, stabilità, energia di risonanza. I criteri per l'aromaticità. Applicazione dei criteri dell'aromaticità. L'aromaticità secondo la teoria degli orbitali molecolari. Composti antiaromatici. Aromaticità di sistemi policiclici ed eterociclici (piridina, pirrolo, furano, tiofene). Conseguenze chimiche dell'aromaticità.

Alogenuri alchilici. Struttura, proprietà fisiche, nomenclatura. Preparazione degli alogenuri alchilici. Alogenazione radicalica di alcani. Reazioni degli alogenuri alchilici: sostituzione nucleofila ed eliminazione. Il meccanismo di sostituzione SN₂: cinetica, stereochimica, effetti del substrato, del gruppo uscente, del nucleofilo, del solvente. Solventi polari protici e aprotici. Il meccanismo di sostituzione SN₁: cinetica, stereochimica, effetti del substrato, del gruppo uscente, del solvente. Competizione SN₁/ SN₂. Effetto della polarità del solvente sulla velocità di reazione. Il meccanismo di eliminazione E₂: cinetica e struttura dello stato di transizione. Effetto della struttura del substrato. Regola di Zaitsev. Eliminazione sin e anti. Stereochimica della E₂. Eliminazione anti su alogenuri aciclici e ciclici. Il meccanismo di eliminazione E₁: stadio lento e cinetica. Stereochimica della E₁. Quadro generale della competizione sostituzione/eliminazione Cenni sui composti organometallici (reagenti di Grignard ed organo litio).

Alcoli, eteri, tioli e solfuri. Struttura, nomenclatura, proprietà fisiche. Solventi in chimica organica. Acidità di alcoli e tioli: formazione di alcossidi e tiolati. Basicità di alcoli ed eteri. Sintesi degli alcoli. Reazioni delle alcoli: sostituzione nucleofila, eliminazione, ossidazione. Reazione con acidi alogenidrici (meccanismi monomolecolari e bimolecolari), con trialogenuri di fosforo (meccanismo), con cloruro di tionile (meccanismo). Ossidazioni degli alcoli con reagenti a base di cromo (meccanismo), con acido ipocloroso (meccanismo), con permanganato, ossidazione di Swern (meccanismo). Sintesi degli eteri: sintesi di Williamson, disidratazione degli alcoli e addizione di alcoli ad alcheni. Reazioni degli eteri: scissione con HBr e HI (meccanismi).

Epossidi e glicoli. Struttura e nomenclatura degli epossidi. Sintesi degli epossidi: ossidazione di alcheni con acidi perossicarbossilici (meccanismo), ciclizzazione delle aloidrine (meccanismo). Sintesi enantioselettive: epossidazione di Sharpless. Reazioni di sostituzione nucleofila negli epossidi; apertura del ciclo in condizioni basiche, in condizioni acide, con reattivi di Grignard (meccanismi, regioselettività e stereoselettività). Allungamento della catena carboniosa: uso degli epossidi in sintesi organica. Glicoli: struttura, nomenclatura. Sintesi dei glicoli. Correlazioni chimiche e stereochimiche tra sostituenti. Le reazioni intramolecolari e l'effetto di prossimità.

Acidi carbossilici e derivati degli acidi carbossilici. Struttura, nomenclatura e proprietà fisiche degli acidi carbossilici e dei derivati (alogenuri alchilici, anidridi, esteri e lattoni, nitrili, ammidi e lattami, immidi). Proprietà acido-base degli a. carbossilici: preparazione di sali, reazione con diazometano (meccanismo), protonazione dell'ossigeno carbonilico. La reazione di sostituzione nucleofila acilica negli a. carbossilici: esterificazione di Fischer (meccanismo). La reazione di sostituzione nucleofila acilica nei derivati degli a. carbossilici: reattività relative. Idrolisi dei derivati degli a. carbossilici (meccanismi). Reazione dei cloruri acilici con nucleofili: alcoli (meccanismo), ammine (meccanismo), ioni carbossilato (meccanismo). Reazioni delle anidridi con nucleofili: alcoli (meccanismo), ammine (meccanismo). Reazioni degli esteri con ammine (meccanismo) transesterificazione (meccanismo). Preparazione degli a. carbossilici e derivati. Acidi dicarbossilici. Anidridi cicliche. Sintesi e reattività di esteri solfonici (tosilati, triflati) ed esteri inorganici (meccanismi).

MATERIALE DIDATTICO

TESTI CONSIGLIATI

Paula Yurkanis Bruice "Chimica Organica con modelli molecolari" III ed. EdiSES

M. V. D'Auria, O. Tagliatela Scafati, A.Zampella "Guida ragionata allo svolgimento di esercizi di chimica organica". IV ed. LOGHIA

Altri strumenti didattici. Le diapositive utilizzate a lezione, sia essa in presenza o da remoto, sono successivamente scaricabili sul sito web del docente (www.docenti.unina.it) e sono anche disponibili su piattaforma Teams. Sempre sul sito docente e/o sulla piattaforma Teams sono resi disponibili agli studenti files contenenti esercizi, anche con guida alla soluzione, e testi di esame.

MODALITÀ DI SVOLGIMENTO DELL'INSEGNAMENTO

L'insegnamento è organizzato in lezioni frontali (per il 70% delle ore disponibili) ed esercitazioni in aula con guida al problem-solving (30%). Gli argomenti vengono trattati a lezione utilizzando adeguati strumenti software di presentazione. Sono previsti meeting in gruppi su teams per confronti e chiarimenti dei temi discussi nelle lezioni frontali.

VERIFICA DI APPRENDIMENTO E CRITERI DI VALUTAZIONE

a) Modalità di esame:

L'esame si articola in prova	
scritta e orale	X
solo scritta	
solo orale	
discussione di elaborato progettuale	
altro	

In caso di prova scritta i quesiti sono (*)	A risposta multipla	
	A risposta libera	X
	Esercizi numerici	

Per quanto riguarda i risultati di apprendimento che si intende verificare, lo studente deve dimostrare di essere in grado di:

- Dare nome e struttura ai composti organici previsti nel programma. Discutere di reattività e trasformazioni dei gruppi funzionali più comuni, formulando meccanismi di reazione plausibili e considerando gli aspetti stereochimici delle reazioni;
- Proporre metodologie di sintesi di molecole semplici.
- Esporre e discutere in maniera sufficientemente appropriata ed approfondita le basi teoriche e meccanicistiche della reattività dei composti studiati

b) Modalità di valutazione:

La prova scritta viene valutata con un giudizio, espresso in cinque fasce di valutazione (A = 27-30; B = 23-26; C = 18-22; D=17; I= < 17). Gli studenti che hanno acquisito almeno D nella prova scritta sono ammessi a sostenere la prova orale. Questa consiste nella discussione del compito scritto e di almeno due argomenti tra quelli riportati nel programma dettagliato del corso. Il voto finale è espresso in trentesimi da 18/30 a 30/30 e lode e tiene conto della valutazione della prova scritta e del colloquio orale. L'attribuzione del voto avviene secondo i criteri riportati in Tabella:

Voto	Descrittori
< 18 <i>insufficiente</i>	<i>Conoscenze frammentarie e superficiali dei contenuti, errori nell'applicare i concetti, prova scritta insufficiente ed esposizione carente</i>
18 - 20	<i>Conoscenze dei contenuti sufficienti ma generali, esposizione semplice, incertezze nell'applicazione di concetti teorici</i>
21 - 23	<i>Conoscenze dei contenuti appropriate ma non approfondite, capacità di applicare i concetti teorici, capacità di presentare i contenuti in modo semplice</i>
24 - 25	<i>Conoscenze dei contenuti appropriate ed ampie, discreta capacità di applicazione delle conoscenze, capacità di presentare i contenuti in modo articolato.</i>
26 - 27	<i>Conoscenze dei contenuti precise e complete, buona capacità di applicare le conoscenze, capacità di analisi, esposizione chiara e corretta</i>
28 - 29	<i>Conoscenze dei contenuti ampie, complete ed approfondite, buona applicazione dei contenuti, buona capacità di analisi e di sintesi, esposizione sicura e corretta,</i>
30 30 e lode	<i>Conoscenze dei contenuti molto ampie, complete ed approfondite, capacità ben consolidata di applicare i contenuti, ottima capacità di analisi, di sintesi e di collegamenti interdisciplinari, padronanza di esposizione</i>