

A.A 2017/2018

Scheda descrittiva dell'insegnamento di:

CHIMICA ORGANICA - Modulo A

Docente: Marialuisa Menna

CFU: 6

Anno: I / Semestre:II

Obiettivi formativi

Conoscenze e comprensione

Il corso intende fornire le conoscenze di base di chimica organica, che riguarderanno in particolare:

- Le caratteristiche dei principali gruppi funzionali
- La struttura e le proprietà delle principali classi di composti organici e della loro reattività.
- I metodi di preparazione e le principali reazioni delle classi più rappresentative dei composti organici.
- Le basi meccanicistiche della reattività dei composti organici.
- I concetti fondamentali di stereochimica, ovvero gli aspetti tridimensionali che possono caratterizzare una molecola organica e la loro influenza sulla reattività

Tali conoscenze dovranno portare lo studente a comprendere il ruolo e l'impatto della chimica organica nei fenomeni biologici e in relazione ai suoi aspetti applicativi nella società contemporanea.

Capacità di applicare conoscenze e comprensione

Le principali abilità (ossia la capacità di applicare le conoscenze acquisite) saranno:

- assegnare il nome ad un composto organico o di scrivere la formula conoscendone il nome
- spiegare la reattività delle principali classi di composti in base ai gruppi funzionali presenti
- prevedere il comportamento di molecole organiche polifunzionali
- proporre una breve sintesi multistadio di una molecola organica semplice

Abilità comunicative

Le abilità comunicative attese al termine del corso sono:

- la capacità di descrivere, con il linguaggio e la terminologia della disciplina, la fenomenologia in chimica organica, anche ad un pubblico non esperto.
- la capacità di sostenere l'importanza ed evidenziare le ricadute applicative delle tematiche affrontate
- la capacità di presentare con chiarezza i risultati degli esercizi svolti.

Capacità di apprendimento:

Le conoscenze e le capacità acquisite dallo studente dovranno formare una capacità di apprendimento che gli consenta di intraprendere percorsi successivi di ampliamento, approfondimento e aggiornamento delle tematiche trattate. In particolare, le basi acquisite gli permetteranno di affrontare lo studio dei principali composti organici di importanza biologica nel secondo modulo di chimica organica, della biochimica, della chimica analitica strumentale e della chimica farmaceutica.

Prerequisiti

Lo studente che accede a questo insegnamento dovrebbe aver sostenuto l'esame di Chimica Generale avendo chiari i concetti di equilibri acido-base, i concetti elementari di legame chimico, equilibrio chimico e di velocità di reazione.

Propedeuticità

Fortemente consigliate: Chimica Generale.

Contenuti

Concetti generali. Struttura elettronica dell'atomo. Orbitali atomici e orbitali molecolari. Orbitali ibridi del carbonio: ibridazione sp^3 , sp^2 e sp . Caratteristiche del legame π -greco. Diagrammi di energia-coordinata di reazione. Variazione di energia libera (entalpia e entropia). Energia di attivazione. Reazioni a uno o più stadi. Stati di transizione e intermedi. Leggi cinetiche di vario ordine: costante di velocità. Acidi e basi di Brønsted-Lowry. Misura della forza acida e basica. La scala di pK_a . L'effetto della struttura sul pK_a . Acidi e basi di Lewis.

Alcani e cicloalcani Geometria del legame semplice. Il sistema di nomenclatura sostitutiva (IUPAC) e la nomenclatura d'uso. Radicali alchilici e loro nomenclatura. Proprietà fisiche Analisi conformazionale e proiezioni di Newman di alcani aciclici. Tensione di anello nei cicloalcani, analisi conformazionale di del cicloesano e di cicloesani sostituiti. Calori di combustione. Alogenazione radicalica. Isomeria costituzionale e isomeria geometrica nei cicloalcani.

Alcheni. Nomenclatura e proprietà degli alcheni. Isomeria geometrica negli alcheni. Calore di idrogenazione e stabilità degli alcheni. Reazioni di addizione elettrofila agli alcheni: meccanismo generale. Reazioni di addizione: idracidi (meccanismo), acqua (meccanismo), alogeni (meccanismo), idroborazione-ossidazione. Regiochimica delle reazioni di addizione. Struttura e stabilità relative dei carbocationi. Reazioni di ossidazione: sintesi di dioli vicinali, ozonolisi. Idrogenazione catalitica. Cenni sulla reattività dei dieni. Delocalizzazione elettronica.

Alchini. Nomenclatura e proprietà degli alchini. Addizioni elettrofile. Idrogenazione catalitica. Sintesi di alchini per sostituzione nucleofila. Reazioni acido-base.

Alogenoalcani. Nomenclatura e proprietà degli alogeno alcani. La reazione di sostituzione nucleofila alifatica. Principali reazioni di sostituzione nucleofila alifatica SN_1 ed SN_2 (meccanismi). Reazioni di beta-eliminazione E_2 ed E_1 (meccanismi) formazione di alcheni. Competizione tra meccanismi di sostituzione ed eliminazione. Sintesi dei reattivi di Grignard.

Isomeri e stereochimica. Isomeri costituzionali e stereoisomeri. Chiralità ed enantiomeri. Notazione *R*, *S*. Proiezioni di Fischer. Notazione *D*, *L*. Attività ottica. Rotazione specifica. Composti con due o più stereocentri. Diastereoisomeri. Composti meso. Miscele racemiche.

Aromaticità e reazioni del benzene. Struttura del benzene. Risonanza. Regole per scrivere le formule di risonanza e per valutare la loro stabilità Requisiti per l'aromaticità. Idrocarburi aromatici. Nomenclatura di benzeni monosostituiti. Sostituzione elettrofila aromatica: meccanismo. Reazioni di alogenazione (meccanismo), nitratura (meccanismo), solfonazione (meccanismo), alchilazione e acilazione di Friedel-Crafts (meccanismi). Nomenclatura di benzeni disostituiti. L'effetto dei sostituenti sulla reattività. Effetti di orientazione sulla sostituzione elettrofila aromatica. Ossidazione di alchil benzeni. Sintesi di fenolo, anilina ed acido benzoico. Cenni sui composti eterociclici: struttura elettronica, aromaticità, proprietà acido-base e sostituzione elettrofila aromatica del pirrolo, furano, tiofene. Piridina: momento dipolare, ibridazione, aromaticità, proprietà acido-base. Sostituzione elettrofila aromatica della piridina

Alcoli ed eteri. Nomenclatura e proprietà fisiche degli alcoli. Acidità degli alcoli e preparazione degli alcossidi Reazioni di eliminazione: disidratazione di alcoli in ambiente acido (meccanismo); reazioni di sostituzione con acidi alogenidrici (meccanismo); reazioni di sostituzione con cloruro di tionile e trialogenuri di fosforo (sintesi di alogenuri alchilici); reazioni di ossidazione. Nomenclatura degli eteri. Reazioni di sostituzione degli eteri: scissione ossidativa. Sintesi di Williamson degli eteri (meccanismo). Struttura e reattività degli epossidi.

Ammine. Nomenclatura e proprietà fisiche. Reazioni acido-base. Sintesi di ammine: ammonolisi di alogenuri alchilici.

Acidi carbossilici e derivati. Struttura e proprietà fisiche degli acidi carbossilici e dei derivati. Nomenclatura di acidi carbossilici e derivati. reazioni acido-base degli acidi carbossilici. la reazione

di sostituzione nucleofila di acidi carbossilici e dei derivati Reattività relativa degli acidi carbossilici e dei loro derivati. Le reazioni degli acidi carbossilici: esterificazione di Fischer (meccanismo). Le reazioni dei cloruri acilici. Le reazioni degli esteri. Idrolisi degli esteri in ambiente acido (meccanismo) e basico. Transesterificazione. le reazioni delle anidridi. le reazioni delle ammidi. Riduzione di acidi carbossilici ed esteri.

Metodi didattici

Lezioni frontali, esercitazioni in aula con guida al *problem-solving*

Testi di riferimento

- Paula Yurkanis Bruice, "ELEMENTI DI CHIMICA ORGANICA" II Edizione/2017, ed. Edises
- W. Brown, T. Poon "Introduzione alla Chimica Organica"-Quarta Edizione, ed. Edises
- J. Mc Murry Fondamenti di Chimica Organica", ed. Zanichelli

Strumenti a supporto della didattica

Gli argomenti vengono trattati in aula con l'ausilio di diapositive. Le diapositive utilizzate a lezione sono scaricabili sul sito web del docente (www.docenti.unina.it) e sono anche disponibili presso la biblioteca del dipartimento, dove è possibile ottenere direttamente la versione cartacea del materiale didattico fornito dal docente. Sul sito web sono disponibili per lo studente files contenenti esercizi, anche con guida alla soluzione, e testi di esame.

Modalità di verifica dell'apprendimento

L'insegnamento di Chimica Organica Modulo A è integrato con quello di Chimica Organica Modulo B e l'accertamento del profitto coinvolge tutti gli argomenti trattati nel Modulo A e nel Modulo B. La verifica dell'apprendimento avviene attraverso un esame finale, che accerta l'acquisizione delle conoscenze e delle abilità attese tramite lo svolgimento di una prova scritta (della durata di 2 ore senza l'aiuto di appunti o libri) seguita da una prova orale. La prova scritta consiste in 5 problemi riguardanti gli argomenti svolti in entrambi i moduli. Essa viene valutata con un giudizio, espresso in quattro fasce di valutazione (A = 27-30; B = 23-26; C = 18-22; D= insufficiente). Gli studenti che hanno acquisito almeno C nella prova scritta sostengono la prova orale. Questa consiste nella discussione del compito scritto e di almeno due argomenti, uno per modulo. Il voto finale viene espresso in trentesimi.

Commissione d'esame:

Presidente: Prof. Marialuisa Menna

Componenti: Prof. Carmela Dell'Aversano, Dott. Luciana Tartaglione, Dott. Concetta Imperatore, Dott. Marcello Casertano

ENGLISH VERSION

AIMS

Knowledge. The course aims to provide basic knowledge of organic chemistry, that will form the basis for approaching the study of major biological compounds whose complexity is related to the simultaneous presence of different functional groups. At the end of the course students will have to know the characteristics and basic chemical properties (methods of preparation and main reactions) most representative of the classes of organic compounds and know the general outline some organic compounds of considerable practical importance.

Skills. The course aims to develop in students:

- a) the ability to explain the reactivity of the main classes of compounds according to functional groups present
- b) the ability to propose simple synthesis for the production of organic compounds
- c) ability to problem-solving.

Behavior. The knowledge and skills acquired will need to bring the student

- a) to understand the logic that is the basis of organic chemistry and the connection between the ideas within it.
- b) to be aware of the links between organic chemistry and the world around him
- c) to be aware of the role of organic chemistry in biological phenomena.

DETAILED PROGRAM.

General concepts. Electronic structure of the atom. Atomic orbitals and molecular orbitals. Hybrid orbitals of carbon hybridization sp^3 , sp^2 and sp . Features greek pi-bond. Diagrams of energy-reaction coordinate. Free energy change (enthalpy and entropy). Activation energy. Reactions in one or more stages. Transition states and intermediates. Kinetic laws, speed constants. Brønsted & Lowry acids and bases. pK_a and the effect of structure on pK_a . Lewis acids and bases.

Alkanes and cycloalkanes Geometry of the single bond. The IUPAC nomenclature system and the nomenclature of use. Alkyl radicals and their nomenclature. Physical Properties and conformational analysis of Newman projections of acyclic alkanes. Ring strain in cycloalkanes, conformational analysis of cyclohexane and substituted cyclohexanes. Heats of combustion. Radical halogenation. Constitutional isomerism and geometric isomerism in cycloalkanes.

Alkenes. Nomenclature and properties of alkenes. Geometric isomerism in alkenes. Heat of hydrogenation and stability of alkenes. Electrophilic addition reactions to alkenes: general mechanism. Addition reactions: hydric acids (mechanism), water (mechanism), halogens (mechanism), hydroboration -oxidation. Regiochemistry of the addition reactions. Structure and relative stability of carbocations. Oxidation reactions: synthesis of vicinal diols, ozonolysis. Catalytic hydrogenation. Notes on the reactivity of dienes. Electron delocalization. Resonance.

Alkynes. Nomenclature and properties of alkynes. Electrophilic additions. Catalytic hydrogenation. Synthesis of alkynes to nucleophilic substitution. Acid-base reactions.

Haloalkanes. Nomenclature and properties of haloalkanes. The aliphatic nucleophilic substitution reaction. SN_1 and SN_2 mechanisms. Reactions of beta-elimination E_2 and E_1 (mechanisms). Competition between substitution and elimination mechanisms. Grignard reagents.

Isomers and stereochemistry. Constitutional isomers and stereoisomers. Chirality and enantiomers. R, S notation. Fischer projections. D, L notation. Optical activity. Specific rotation. Compounds with two or more stereocenters. Diastereoisomers. Meso compounds. Racemic mixtures.

Aromaticity and reactions of benzene. Benzene structure and aromatic hydrocarbons. Nomenclature of monosubstituted benzenes. Electrophilic Aromatic Substitution: mechanism. Halogenation (mechanism), nitration (mechanism), sulfonation (mechanism), alkylation, and Friedel -Crafts acylation (mechanisms) of benzene. Nomenclature of disubstituted benzenes. The effect of the substituents on the reactivity. Effects of orientation on the electrophilic aromatic substitution. Oxidation of alkyl benzenes. Synthesis of phenol, aniline and benzoic acid.

Heterocyclic compounds. Aromatic heterocyclopentadienes structures. Electrophilic aromatic substitution of pyrrole, furan, thiophene. Pyridine: dipole moment, hybridization, acid-base properties. Electrophilic aromatic substitution of the pyridine.

Alcohols and ethers. Structure, nomenclature and physical properties of alcohols. Acidity of alcohols and alkoxides synthesis. Elimination reactions: dehydration of alcohols in acidic (mechanism); substitution reactions with hydrogen halides (mechanism); substitution reactions with thionyl chloride and phosphorus trihalides (synthesis of alkyl halides); oxidation. Nomenclature of ethers. Substitution reactions of ethers: oxidative cleavage . Williamson synthesis of ethers (mechanism). Structures and reactions of epoxides.

Amines. Structure, nomenclature and physical properties. Acid-base reactions. Synthesis of amines: ammonolysis of alkyl halides.

Carboxylic acids and derivatives. Structure, nomenclature and physical properties of carboxylic acids and derivatives. Acid-base reactions of carboxylic acids. The nucleophilic substitution reaction of carboxylic acids and derivatives. Relative reactivity of carboxylic acids and their derivatives. The reactions of carboxylic acids: esterification of Fischer (mechanism). The reactions of acyl chlorides. The reactions of esters. Hydrolysis of esters in acid (mechanism) and base conditions. Transesterification reaction. The reactions of the anhydrides. The reactions of amides. Reduction of carboxylic acids and esters.