

Chimica Organica per Biotecnologie

Programma

In questo corso si vuole fornire agli studenti la conoscenza della chimica organica di base e delle principali reazioni organiche propedeutiche ai successivi corsi di indirizzo tipici del corso di laurea in Biotecnologie. Si prefigge l'obiettivo di far acquisire manualità di laboratorio attraverso una serie di esperienze didattiche di purificazione, sintesi e caratterizzazione di composti.

Contenuti:

Introduzione alla chimica organica: la chimica organica nella vita di oggi. Il legame chimico: orbitali atomici, orbitali ibridi e teoria degli orbitali molecolari. La geometria molecolare. Richiamo ai concetti di acido e base e alle reazioni redox. Concetti di risonanza. Elettronegatività del carbonio, legami e reattività chimica. Gruppi funzionali al carbonio: alogenuri, alcoli, eteri, composti carbonilici, acidi carbossilici e derivati, ammine, composti organometallici. Forze intermolecolari: interazioni dipolo-dipolo, legame a idrogeno, legami di Van der Waals.

Introduzione alle reazioni organiche e loro meccanismi: relazioni termodinamiche. Diagrammi di energia: S.T. o complesso attivato. Valori termodinamici relativi allo S.T. Cinetica di una reazione; velocità e ordine di una reazione, rapporto con ΔG di attivazione e passaggio determinante la velocità. Omolisi ed eterolisi di legami covalenti. Carbocationi e carbanioni e stabilità relative. Carattere acido o basico dei vari gruppi funzionali. Effetto dei cambiamenti di struttura sull'acidità e la basicità. Effetto induttivo e di risonanza. Definizione di reagenti elettrofili e nucleofili. Concetto di regio- e stereoselettività di una reazione organica.

Alcani e Cicloalcani: struttura e nomenclatura IUPAC, radicali alchilici. Isomeri strutturali. Isomeria e proprietà fisiche. Isomeria conformazionale: definizione ed esempi via diagrammi di energia (etano e butano). Reattività degli alcani verso gli alogeni: alogenazione radicalica. I cicloalcani: stabilità relativa e tensione d'anello. Ciclopentano e cicloesano. Conformazione del cicloesano e dei cicloesani sostituiti: idrogeni assiali ed equatoriali, la stereoisomeria cis-trans. Analisi conformazionale.

Stereochimica: isomeri costituzionali e stereoisomeri. Enantiomeri e diastereoisomeri. Nascita dell'asimmetria. Chiralità. Carbonio chirale e stereocentro. Relazioni tra stereoisomeri configurazionali: enantiomeri e racemi. Luce polarizzata ed attività ottica. Regole di rappresentazione di composti chirali (R,S o D,L). Strutture proiettive di Fisher. Composti con più stereocentri: diastereoisomeri e mesoforme. Stereoisomeria nei composti ciclici: configurazioni e conformazioni. Risoluzione racemica. La stereoisomeria dei composti ciclici.

Alcheni e alchini: nomenclatura IUPAC; gruppi allile e vinile. Isomeria geometrica e proprietà chimico-fisiche; stabilità degli alcheni con diversa sostituzione. Reattività: addizioni elettrofile di acidi alogenidrici, acqua, acido solforico, alogeni (Br_2). Meccanismo, stereochimica e cinetica delle reazioni, regola di Markovnikov. La formazione di aloidrine. Ossidazione di doppi legami. Reazione di idrogenazione: catalisi (omogenea ed eterogenea), meccanismo e cinetica; stereo e chemoselettività della reazione di idrogenazione. Alchini: definizioni e nomenclatura; acidità degli alchini, acetiluri metallici. Addizioni elettrofile al triplo legame, meccanismo e regioselettività. Idrogenazione del triplo legame parziale e totale. Addizione di acqua: prodotti di reazione. Principali metodi di sintesi di alcheni ed alchini.

Reazioni di sostituzione nucleofila ed eliminazione al carbonio saturo: cinetica e meccanismo delle reazioni $\text{S}_{\text{N}}1$ e $\text{S}_{\text{N}}2$; competizione tra i due meccanismi; stereochimica delle reazioni via $\text{S}_{\text{N}}1$ o $\text{S}_{\text{N}}2$. Nucleofili e nucleofilicità: confronti tra diversi nucleofili. Effetto sterico, polarizzabilità. Solventi nelle reazioni di sostituzione; classificazione ed effetto. Gruppi uscenti: definizione e confronto; trasformazione di gruppi uscenti. Reazioni di eliminazione: cinetica e meccanismo delle reazioni E1 ed E2; regioselettività e stereochimica nelle reazioni di eliminazione. Competitività tra reazioni di sostituzione ed eliminazione. La chimica degli alogenuri alchilici: preparazione e reattività.

Alcoli, eteri ed epossidi: struttura e nomenclatura; proprietà chimico-fisiche degli alcoli e degli eteri. Preparazione degli alcoli. Le reazioni degli alcoli. Trasformazione di alcoli in alogenuri alchilici. Metodi di protezione della funzione ossidrilica. Trasformazione della funzione alcolica in tosilato e mesilato, buoni gruppi uscenti. Preparazione di eteri (Sintesi di Williamson). Reazione di aloidrine per la preparazione di epossidi (sostituzione nucleofila intramolecolare). Rottura del legame etero. Apertura di epossidi.

Aldeidi e chetoni: il gruppo carbonilico, sua struttura e reattività verso reagenti nucleofili ed elettrofili. Nomenclatura e proprietà fisiche di aldeidi e chetoni. Principali metodi di sintesi di aldeidi e chetoni. Reazione di addizione nucleofila: formazione di emiacetale e acetali, formazione di immine e enammine. Reazioni con reattivi di Grignard. Composti carbonilici come acidi e basi (enoli ed enolati, tautomeria). Reazioni di condensazione aldolica. Formazione regioselettiva di enolati.

I sistemi insaturi coniugati: il catione allilico: forme di risonanza e stabilità. I dieni coniugati e loro stabilità. L'attacco elettrofilo ai dieni coniugati: addizione 1,2 e 1,4.

La chimica dei composti aromatici: benzene, strutture di Kekulé, aromaticità negli areni e nei composti eteroaromatici. Regola di Huckel. Nomenclatura e proprietà dei composti aromatici: alogenuri, acidi carbossilici, fenoli, ammine, composti aromatici policondensati. Reazione di sostituzione elettrofila aromatica (nitrazione, alogenazione, solfonazione, reazioni di Friedel-Crafts): meccanismo e dati cinetici. Orientamento nella reazione di sostituzione su anelli con un sostituente. Gruppi attivanti e disattivanti, orientamento nella sostituzione. Sostituzione su anelli con più di un sostituente. Fenoli ed aniline. Reazioni di sostituzione nucleofila aromatica: attivazione dell'anello, orientamento, meccanismo di reazione.

Acidi carbossilici e loro derivati: proprietà del gruppo carbossilico. Acidità. Nomenclatura e proprietà chimico-fisiche. Preparazioni degli acidi carbossilici. Trasformazione degli acidi carbossilici nei principali derivati: alogenuri, anidridi, ammidi e esteri. Reattività del gruppo carbossilico: addizione nucleofila-eliminazione al carbonio acilico. Preparazione dei cloruri acilici via cloruro di tionile. Preparazione delle anidridi. Preparazione degli esteri: il meccanismo della reazione di esterificazione di Fisher. Idrolisi dei derivati degli acidi. La reazione di decarbossilazione. I composti β -dicarbonilici: la condensazione di Claisen.

Ammine: struttura e loro diffusione in natura. Nomenclatura e proprietà chimico-fisiche. Basicità.

Composti eterociclici: nomenclatura. Composti eterociclici aromatici. Eterocicli azotati: pirrolo e piridina. Basicità di pirrolo e piridina. Nucleotidi ed acidi nucleici.

Carboidrati: struttura e distribuzione. Stereochimica degli zuccheri. Proiezione di Fisher. Determinazione della configurazione assoluta. La mutarotazione. Reazione di formazione di emiacetali: strutture cicliche dei monosaccaridi. Formule di Haworth. Effetto anomero. Formazione dei glucosidi. Reazioni di ossidazione dei monosaccaridi: ossidazione con reattivo di Benedict e di Tollens. Zuccheri riducenti. Principali monosaccaridi: glucosio e fruttosio. Disaccaridi: lattosio, maltosio e saccarosio. Polisaccaridi: amido e cellulosa.

Lipidi: cere, grassi, oli, saponi, fosfolipidi, eicosanoidi, terpenoidi, steroidi.

Amminoacidi e peptidi: struttura, proprietà e stereochimica. Classificazione degli amminoacidi presenti nelle proteine. Gli amminoacidi come acidi e basi. Determinazione della struttura dei peptidi: struttura primaria, secondaria, terziaria e quaternaria. Degradazione delle proteine in peptidi e amminoacidi: idrolisi acida, degradazione enzimatica.

Testi consigliati

J. McMurry "Chimica Organica" Zanichelli

Brown, Poon, "Introduzione alla Chimica Organica", EdiSES

J.G. Smith, "Fondamenti di Chimica Organica", McGraw Hill