

PROGRAMMA DEL CORSO DI CHIMICA ORGANICA 2**(valido sino al 30 giugno 2021)****TESTI UTILIZZATI**

- Chimica Organica – P. Y. Bruice – 3^a Ed. EdiSES (include un kit di modelli molecolari).
- Organic Chemistry – J. Clayden, N. Greeves, and S. Warren – 2nd Ed. Oxford University Press.
- Chimica Organica – a cura di B. Botta, AA. VV. – 2^a Ed. Edi-Ermes.

MODULO 1. COMPOSTI BIOORGANICI**20. LA CHIMICA ORGANICA DEI CARBOIDRATI**

Classificazione dei carboidrati – La notazione D e L – Configurazione degli aldosi – Configurazione dei chetosi – Reazioni dei monosaccaridi in soluzione basica – Reazioni di ossido-riduzione dei monosaccaridi – Allungamento della catena: la sintesi di *Kiliani-Fischer* – Accorciamento della catena: la degradazione di *Wohl* – Stereochimica del glucosio: la dimostrazione di *Fischer* – I monosaccaridi formano emiacetali ciclici – Il glucosio è il più stabile fra gli aldosesi – Formazione di glicosidi – L'effetto anomero – Zuccheri riducenti e non riducenti – Disaccaridi – Polisaccaridi – Alcuni prodotti naturali derivati dai carboidrati – I carboidrati sulla superficie cellulare – Dolcificanti sintetici.

➤ *Paragrafi: 20.1–20.19*

21. AMMINOACIDI, PEPTIDI E PROTEINE

Nomenclatura degli amminoacidi – Configurazione degli amminoacidi – Proprietà acido-basiche degli amminoacidi – Il punto isoelettrico – Separazione degli amminoacidi – Metodi di sintesi degli amminoacidi – Risoluzione di una miscela racemica di amminoacidi – Legami peptidici e legami disolfuro – Alcuni peptidi interessanti – Strategie di sintesi peptidica – Sintesi peptidica automatizzata – Introduzione alla struttura delle proteine – Come determinare la struttura primaria di un polipeptide o di una proteina.

➤ *Paragrafi: 21.1–21.13*

22. LA CATALISI NELLE REAZIONI ENZIMATICHE

La catalisi nelle reazioni biologiche – Una reazione enzimatica simile all'idrolisi delle ammidi catalizzata da acidi – Un'altra reazione enzimatica simile all'idrolisi delle ammidi catalizzata da acidi – Una reazione enzimatica che prevede due successive reazioni S_N2 – Una reazione enzimatica simile alla trasposizione enediolica catalizzata da basi – Una reazione enzimatica simile alla reazione retro-aldolica.

➤ *Paragrafi: 22.8–22.13*

MODULO 2. ARGOMENTI SPECIALI**12. I RADICALI**

Reattività degli alcani – Il gas naturale e il petrolio – I combustibili fossili: una fonte di energia problematica – Clorurazione e bromurazione degli alcani – Stabilità dei radicali – La distribuzione dei prodotti dipende dalla probabilità e dalla reattività – Il principio di reattività-selettività – Formazione di perossidi esplosivi – Addizione dei radicali agli alcheni – Stereochimica delle reazioni radicaliche di sostituzione e addizione – Sostituzione radicalica degli idrogeni allilici e benzilici – Il ciclopropano – **STRATEGIA SINTETICA III:** Esempi di sintesi a più stadi – Reazioni radicaliche nei sistemi biologici – I radicali e l'ozono stratosferico.

➤ *Paragrafi: 12.1–12.12*

18/19/29/30. LA CHIMICA DEI COMPOSTI ETEROCICLICI E DEGLI ETEROCICLI AROMATICI

Classificazione degli eterocicli aromatici – Eteroaromaticità – Sostituzione elettrofila: aspetti generali – Sistemi elettronricchi: eterocicli pentatomici contenenti un solo eteroatomo – Preparazione: Sintesi di *Paal-Knorr* del furano, del pirrolo e del tiofene – Sintesi di *Knorr* del pirrolo – Sintesi di *Feist-Bernary* del furano e sintesi di *Hantzsch* del pirrolo – Reattività: Reazioni acido-base, di sostituzione elettrofila, di addizione e cicloaddizione, di ossidazione e di riduzione – Sistemi elettronricchi: eterocicli pentatomici benzocondensati contenenti un solo eteroatomo – Preparazione: Sintesi di *Fischer* dell’indolo – Reattività: Reazioni acido-base, di sostituzione elettrofila, di ossidazione e di riduzione – Sistemi elettronpoveri: eterocicli esatomici contenenti un solo eteroatomo – Preparazione: Sintesi di *Hantzsch* della piridina – Reattività: Reazioni acido-base, Reazioni dell’azoto con gli elettrofili, Reazioni di sostituzione elettrofila, di sostituzione nucleofila, di ossidazione e di riduzione – Piridina *N*-ossido e sostituzione elettrofila – Sistemi elettronpoveri: eterocicli esatomici benzocondensati contenenti un solo eteroatomo neutro – Preparazione: Sintesi di *Skraup* della chinolina, Sintesi di *Bischler-Napieralski* dell’isochinolina – Reattività: Reazioni principali.

➤ *Paragrafi: 19.5 e 19.6; Lettura Capitoli 29 and 30; 18.1–18.6*

27. POLIMERI DI SINTESI

Esistono due classi principali di polimeri di sintesi – Introduzione ai polimeri per crescita a catena – Polimerizzazione radicalica – Il teflon: una scoperta accidentale – Codici di riciclo – Polimerizzazione cationica – Polimerizzazione anionica – Polimerizzazione con apertura d’anello – Stereochimica della polimerizzazione: catalizzatori di *Ziegler-Natta* – Polimerizzazione dei dieni – Copolimeri – Nanocontenitori – Introduzione ai polimeri per crescita a stadi – Classi di polimeri per crescita a stadi – Preoccupazioni per la salute: bisfenolo A e ftalati – Progettare un polimero – Proprietà fisiche dei polimeri – Avvelenamento da melamina – Il riciclo dei polimeri – Polimeri biodegradabili.

➤ *Paragrafi: 27.1–27.14*

28/34/35. REAZIONI PERICICLICHE

Le tre tipologie di reazioni pericicliche: Reazioni elettrocicliche, di cicloaddizione e trasposizioni sigmatropiche – Orbitali molecolari e simmetria degli orbitali – Reazioni elettrocicliche – Reazioni di cicloaddizione – Trasposizioni sigmatropiche – *Electrocyclic reactions – A new sort of reaction – General description of the Diels-Alder reaction – The frontier orbital description of cycloadditions – Regioselectivity in Diels-Alder reactions – The Woodward-Hoffmann description of the Diels-Alder reaction – Trapping reactive intermediates by cycloadditions – Other thermal cycloadditions – Photochemical [2 + 2] cycloadditions – Thermal [2 + 2] cycloadditions – Making five-membered rings: 1,3-dipolar cycloadditions – Two very important synthetic reactions: cycloaddition of alkenes with osmium tetroxide and with ozone – Sigmatropic rearrangements – Orbital descriptions of [3,3]-sigmatropic rearrangements – The direction of [3,3]-sigmatropic rearrangements – [2,3]-Sigmatropic rearrangements – [1,3], [1,5] and [1,7]-Sigmatropic hydrogen shifts – [1,3] and [1,5]-Sigmatropic alkyl shifts – Il Ponte Ciclopropanico Peripatetico: La “*Passeggiata*” – Reazioni pericicliche in sistemi biologici – Bioluminescenza – La vitamina del sole – Animali, uccelli, pesci e vitamina D – Riepilogo delle regole di selezione per le reazioni pericicliche.*

➤ *Paragrafi: 28.1–28.7; Chapters 34 and 35; appunti di lezione*

36. PARTICIPATION, REARRANGEMENT, AND FRAGMENTATION

Neighbouring groups can accelerate substitution reactions – Rearrangements occur when a participating group ends up bonded to a different atom – Carbocations readily rearrange – The pinacol rearrangement – The dienone-phenol rearrangement – The benzylic acid rearrangement – The *Favorskii* rearrangement – Migration to oxygen: the *Baeyer-Villiger* reaction – The *Beckmann* rearrangement – Polarization of C–C bonds helps fragmentation – Fragmentations are controlled by stereochemistry – Ring expansion by fragmentation – Controlling double bonds using fragmentation

– The synthesis of nootkatone: fragmentation showcase.

38. SYNTHESIS AND REACTIONS OF CARBENES

Diazomethane makes methyl esters from carboxylic acids – Photolysis of diazomethane produces a carbene – How do we know that carbenes exist? – Ways to make carbenes – Carbenes can be divided into two types – How do carbenes react? – Carbenes react with alkenes to give cyclopropanes – Insertion into C–H bonds – Rearrangement reactions – Nitrenes are the nitrogen analogues of carbenes – Alkene metathesis.

11/40. ORGANOMETALLIC CHEMISTRY OF PALLADIUM, BORON, TIN, RHODIUM, AND RUTHENIUM

Reazioni di accoppiamento catalizzate da palladio – Metatesi degli alcheni – *Grubbs*, *Schrock*, *Suzuki* ed *Heck* ricevono il premio Nobel – Transition metals extend the range of organic reactions – The 18 electron rule – Bonding and reactions in transition metal complexes – Palladium is the most widely used metal in homogeneous catalysis – The *Heck* reaction couples together an organic halide or triflate and an alkene – Cross-coupling of organometallics and halides – Allylic electrophiles are activated by palladium(0) – Palladium-catalysed amination of aromatic rings – Alkenes coordinated to palladium(II) are attacked by nucleophiles – Palladium catalysis in the total synthesis of a natural alkaloid – An overview of some other transition metals.

➤ *Paragrafi: 11.4–11.5; Chapter 40*

39. DETERMINING REACTION MECHANISMS

There are mechanisms and there are mechanisms – Determining reaction mechanisms: the *Cannizzaro* reaction – Be sure of the structure of the product – Systematic structural variation – The *Hammett* relationship – Other kinetic evidence for reaction mechanisms – Acid and base catalysis – The detection of intermediates – Stereochemistry and mechanism – Summary of methods for the investigation of mechanism.

MODULO 3. STEREOELECTRONIC EFFECTS AND STEREOSELECTIVITY

31. SATURATED HETEROCYCLES AND STEREOELECTRONICS

Introduction – Reactions of saturated heterocycles – Conformation of saturated heterocycles: Heteroatoms in rings have axial and equatorial lone pairs. Some substituents of saturated heterocycles prefer to be axial: the anomeric effect. The anomeric effect in spiroketals. Related effects in other types of compounds – Making heterocycles: ring-closing reactions – Diastereotopic groups.

32. STEREOSELECTIVITY IN CYCLIC MOLECULES

Introduction – Stereochemical control in six-membered rings – Reactions on small rings – Regiochemical control in cyclohexene epoxides – Stereoselectivity in bicyclic compounds – Fused bicyclic compounds – Spirocyclic compounds – Reactions with cyclic intermediates or cyclic – transition states.

33. DIASTERESELECTIVITY

Looking back – Prochirality – Additions to carbonyl groups can be diastereoselective even without rings – Stereoselective reactions of acyclic alkenes – Aldol reactions can be stereoselective – Single enantiomers from diastereoselective reactions.