UNIVERSITÀ DI PISA

CHIMICA ORGANICA

FELICIA D'ANDREA

Anno accademico	2020/21
CdS	FARMACIA
Codice	300CC
CFU	12

Moduli	Settore/i	Tipo	Ore	Docente/i
CHIMICA ORGANICA	CHIM/06	LEZIONI	84	FELICIA D'ANDREA

Obiettivi di apprendimento

Conoscenze

Il corso dovrà fornire i principi base propedeutici alla chimica biologica e alla chimica farmaceutica. In particolare il corso dovrà fornire informazioni dettagliate sulla struttura, la nomenclatura, le proprietà fisiche e la sintesi delle seguenti classi di composti organici: alcani, cicloalcani, alogenuri alchilici, composti organometallici, alcoli, eteri, eteri ciclici, alcheni, dieni, alchini, nitrili, composti aromatici, aldeidi, chetoni, acidi carbossilici e loro derivati, ammine, fenoli, composti difunzionali, enoli e ioni enolato e loro reazioni. Dovrà essere acquisito sia il chimismo dei gruppi funzionali organici con riferimento ai meccanismi di reazione dei composti organici e sia le conoscenze sulle proprietà delle molecole organiche in funzione della loro struttura. Inoltre dovranno essere acquisite le conoscenze sulla struttura e reattività chimica di biomolecole come lipidi, carboidrati, peptidi, proteine e acidi nucleici.

Modalità di verifica delle conoscenze

La verifica delle conoscenze sarà oggetto di un esame orale che si terrà dopo aver superato tre prove scritte in itinere o una prova scritta che si svolgerà all'inizio di ogni sessione d'esame.
Nella prova scritta saranno inseriti esercizi inerenti a:
1) nomenclatura dei composti organici
2) formule di struttura, isomeria, stereoisomeria, risonanza e aromaticità
3) correlazioni struttura-proprieta fisiche (solubilità, punti ebollizione, acidità-basicita, nucleofili-elettrofilia)
4) reattività dei gruppi funzionali e descrizione dettagliata dei meccanismi di reazione
5) sintesi di composti organici (4-5 passaggi)
6) completare sequenze sintetiche
7) caratteristiche e reattività bionolecole (trigliceridi, carboidrai e amminoacidi)

Capacità

Lo studente dovrà acquisire le conoscenze fondamentali sulle proprietà e sulla reattività dei vari gruppi funzianali presenti nelle molecole organiche attraverso lo studio dei vari meccanismi di reazione. Dovrà inoltre acquisire la capacità di applicare le conoscenze della chimica organica alla sintesi di molecole biologicamente attive.

Modalità di verifica delle capacità

Saranno svolte esercitazioni in aula (svogimento di esercizi alla lavagna) volte ad approfondire le conoscenze idonee per affrontare l'esame scritto, in particolare verranno applicati tutti i concetti acquisiti durante le lezioni teoricha (reattività gruppi funzionali, meccanismi di reazione e progettazione di processi sintetici).
Le conoscenze acquisite saranno verificate secondo le modalità descritte in "*modalità di verifica delle conoscenza"*

Comportamenti

La frequenza al corso è obbligatoria.
Lo studente potrà acquisire opportune accuratezza e precisione nell'interpretare i dati sperimentali relativi alla reattività dei vari gruppi funzionali presenti nei composto organici

Modalità di verifica dei comportamenti

Durante il periodo di lezioni e delle esercitazioni in aula gli studenti saranno convolti attivamente nella discussione e nella risoluzione degli esercizi.

Prerequisiti (conoscenze iniziali)

Gli studenti devono essere a conoscenza degli argomenti di base della chimica generale ed inorganica. In particolare devono essere a conoscenza:
1) della struttura dell'atomo, degli orbitali atomici e della teoria del legame di valenza e della tipologia dei legami chimici.
2) del concetto di acidità e basicità, di energia di attivazione e profilo energetico delle reazioni
3) del numero di ossidazione e reazioni di ossido-riduzione
4) rapperesentazione delle strutture molecolari mediante le formule di Lewis.
i suddettti argomenti sono riepilogati durante il corso.

Indicazioni metodologiche

- lezioni frontali con ausilio di slide e modelli molecolari
- le esercitazioni in aula hanno come obbiettivo la risoluzione di esercizi alla lavagna, inerenti gli argomenti del corso
- uso del sito di e-learning del corso per distribuire il materiale didattico e comunicazione docente-studenti.
- uso dei ricevimenti e della posta elettronica come strumenti di comunicazione con gli studenti
- durante l'anno verrano svolte 3 prove in itinere il cui superamento è equivalente ad acquisire una votazione valida all'esame scritto.

Programma (contenuti dell'insegnamento)

PRIMO SEMESTRE (8 CFU)
Introduzione al corso. -Teoria del legame chimico applicata ai composti organici. Modello di legame di Lewis. Legami covalenti e polari, momenti dipolari di legame e molecolari. Tetravalenza del carbonio: ibridazione sp3, sp2, sp e geometria molecolare. Formule empiriche, molecolari, di struttura, a legami di valenza e condensate. Concetto ibrido di risonanza ed energia di risonanza. Regole fondamentali per la scrittura delle forme di risonanza. Valutazione della stabilità delle forme di risonanza. Acidità e basicità: relazione tra struttura molecolare e acidità. Reagenti elettrofili e nucleofili, centri elettrofili e nucleofili. Interazioni intermolecolari (legami a idrogeno e interazioni di Van der Waals). Dipendenza del punto di fusione, di ebollizione, della solubilità e della densità dalla struttura molecolare dei composti organici. Idrofilia e lipofilia. Classificazione dei composti organici in base ai gruppi funzionali. Profili energetici di reazioni mono e bimolecolari e definizione di energia di attivazione e stato di transizione. Reazioni esotermiche ed endotermiche.
Alcani e Cicloalcani. - Generalità e proprietà chimico fisiche. Il sistema di Nomenclatura IUPAC negli alcani aciclici (semplici e ramificati) e nei cicloalcani sostituiti. Sostituenti alchilici non ramificati e ramificati. Esercizi di nomenclatura di alcani e cicloalcani. Isomeri di struttura o costituzionali. Concetto di tensione angolare nei composti ciclici (ciclopropano, ciclobutano, ciclopentano e cicloesano). Calore di combustione degli alcani e cicloalcani. Stabilità relativa di alcani e cicloalcani tramite i calori di combustione. Alogenazione degli alcani: alogenazione del metano e di alcani superiori. Meccanismo della reazione di alogenazione: stabilità relativa dei radicali alchilici.
Stereochimica. - Analisi conformazionale composti aciclici: conformazioni eclissate e sfalsate (proiezioni di Newman e a cavalletto), energia torsionale, angolo diedro e grafico della variazione dell'energia in funzione dell'angolo diedro. Isomeria geometrica (cis e trans) nei composti ciclici. Analisi conformazionale di cicloesani mono e disostituiti. Il cicloesano: conformazioni a barca e a sedia; sostituenti assiali e equatoriali; interazioni 1,3-diassiali; energia conformazionale. Centri stereogenici nelle molecole organiche e definizione di chiralità. Piano di simmetria. Relazione tra chiralità ed attività ottica. Enantiomeri: rappresentazioni tridimensionali e proiezioni di Fischer; proprietà chimico-fisiche; potere ottico rotatorio. Definizione di miscela racemica. Determinazione della configurazione assoluta: regole di priorità di Chan, Ingold e Prelog (CIP) e nomenclatura (sistema R,S). Proiezioni di Fischer canoniche e configurazioni relative alla D,L-gliceraldeide. Composti con più atomi di carbonio stereogenici, diastereoisomeri, forme meso. Cenni alla separazione di miscele racemiche. Significato biologico della chiralità.
Alogenuri alchilici.- Classificazione e struttura chimica di alogenuri alchilici, arilici e vinilici. Nomenclatura IUPAC. Proprietà fisiche. Concetto di nucleofilicità e differenze con il concetto di basicità. Definizione e struttura dei gruppi uscenti (alogenuri, tosilati e mesilati). Reazioni di sostituzione nucleofila alifatica (SN) ed eliminazione (E). Reazioni di sostituzione nucleofila (SN2 e SN1): molarità di una reazione, meccanismo di reazione, profilo energetico, stereochimica. Solventi protici ed aprotici ed influenza del solvente nel processo di sostituzione. Esempi di utilizzo di vari nucleofili forti (azidi, cianuro acetiluro etc.) nelle reazioni di sostituzione nucleofila tipo SN2. Esempi di utilizzo di vari nucleofili deboli (acqua, alcoli etc.) nelle reazioni di sostituzione nucleofila tipo SN1. Reazioni di eliminazione E1 e E2: aspetti generali, meccanismo di reazione, regioselettività (regola di Saytzeff) profilo energetico, stereochimica. Condizione di antiperiplanarità nelle reazioni E2: esempi con applicazione a sistemi alifatici e cicloalifatici. Dipendenza della reattività dal tipo alogenuro: rapporto SN2/E2 e SN1/E1. Dipendenza del meccanismo mono- e bi-molecolare dal nucleofilo, dal solvente e dalla temperatura. La non reattività di alogenuri arilici e vinilici.
Reagenti organometallici. - Reagenti di alchillitio: struttura, preparazione e reattività. Reattivi di Grignard: struttura, preparazione e reattività. Esempi di formazione legami carbonio-carbonio mediante processi SN2 .
Alcheni: Struttura elettronica del doppio legame C=C: caratteristiche e conseguenze del legame p. Nomenclatura IUPAC e proprietà fisiche di alcheni e cicloalcheni. Isomeria geometrica (il sistema E/Z), regole di priorità di Cahn, Ingold e Prelog (CIP). Esempi di preparazione di alcheni a partire da alogenuri alchilici. Reazioni di addizione elettrofila al doppio legame: meccanismo generale e stereochimica, regola di Markovnikov, profilo energetico della reazione, stabilità dei carbocationi, trasposizione dei carbocationi. Addizione di acidi alogenidrici: meccanismo di reazione, orientamento secondo Markovnikov, stabilità e trasposizione dei carbocationi, stereochimica. Addizione di alogeni: meccanismo di reazione (ione alonio) e stereochimica. Saggio di riconoscimento alcheni (addizione di Br2/CCl4). Addizione di alogeni in presenza di acqua (formazione aloidrine) o alcol. Addizione di acqua e alcoli: meccanismo di reazione, orientamento secondo Markovnikov, stabilità e trasposizione dei carbocationi, stereochimica. Addizione di acido solforico (preparazione di solfati acidi). Idroborazione-ossidazione di alcheni: caratteristiche atomo di boro, meccanismo di reazione (stato transizione a 4 centri), formazione di alchil borani e successiva idrolisi, stereoselettività della reazione di idroborazione-ossidazione. Reazione di alcheni con KMO4 e OsO4 (formazione di dioli). Scissione ossidativa di alcheni con ozono e KMnO4 a caldo (formazione di aldeidi, chetoni o acidi carbossilici). Reazione di alcheni con acidi perbenzoici (formazione di epossidi). Idrogenazione catalitica, meccanismo di reazione, stereoselettività, calori di idrogenazione e rapporto tra struttura e stabilità termodinamica degli alcheni. Idrogenazione dei grassi insaturi. Addizione radicalica di HBr ad alcheni in presenza di perossidi (bromurazione allilica): meccanismo, struttura del radicale allilico e risonanza. Uso di NBs nella bromurazione allilica. Addizione di carbeni

(preparazione di ciclopropani). Cenni alle reazioni di polimerizzazione degli alcheni: meccanismo radicalico e cationico
Dieni, alleni e sistemi coniugati - Struttura (dieni isolati, comulati e coniugati), nomenclatura IUPAC e proprietà chimico-fisiche dei dieni. Stabilità dei dieni coniugati. Addizione elettrofile ai dieni coniugati: meccanismo di reazione, carbocatione allilico, controllo cinetico e termodinamico, prodotti di addizione 1,2 e 1,4. Cicloaddizione di Diels-Alder: stereoselettività e regola endo. Cenni ai terpeni: Struttura generale e diffusione in natura.
Alchini - Struttura elettronica del triplo legame C?C: caratteristiche e conseguenze del triplo legame (alchini terminali e interni). Nomenclatura IUPAC e proprietà chimico-fisiche. Preparazione degli alchini: doppia deidroalogenazione di alogenuri o dialogenuri alchilici, alchilazione di alchini terminali. Acidità degli alchini terminali confrontata con alcheni e alcani: preparazione di anioni acetiluro. Reattività degli alchini: addizione di acidi alogenidrici, addizione di HBr in presenza di perossidi, addizione elettrofila di alogeni, addizione elettrofila di H2O (cenni alla tautomeria cheto-enolica), idroborazione seguita da idrolisi acida (formazione di alcheni cis), Idroborazione seguita da ossidazione (formazione di aldeidi o chetoni), idrogenazione catalitica (riduzioni ad alcani o ad alcheni cis), Riduzioni ad alcheni trans. Saggio di riconoscimento alchini (addizione di Br2/CCl4). Cenni all'analisi retrosintetica di composti organici con esempi di semplici preparazioni di composti multifunzionali.
Composti aromatici – *Benzene*: strutture di Kekulè, proprietà chimico fisiche, stabilizzazione e energia di risonanza, nomenclatura dei derivati del benzene. Concetto di aromaticità: regola di Huckel, esempi di composti aromatici e non aromatici (ciclobutadiene, 1,3,5,7-cicloottatrene, catione ciclopropenilico, anione ciclopentadienilico, catione tropilio). Benzeni mono- e polisostituiti. Reazione di sostituzione elettrofila aromatica (SEAr): meccanismo generale di reazione, addotto sigma, diagramma energetico. Principali tipi di reazioni di sostituzione elettrofila aromatica: alogenazione, nitrazione, solfonazione, alchilazione Friedel-Crafts (possibilità di trasposizione, limiti e svantaggi) e acilazione di Friedel-Crafts (ione acilio). Effetto dei sostituenti (induttivo e mesomerico) su velocità e direzione di attacco dell'elettrofilo: gruppi elettrondonatori e elettroattrattori, effetti attivanti/disattivanti e orientanti. Analisi dettagliata dell'orientamento di un sostituente attraverso l'osservazione delle strutture di risonanza del composto aromatico o dell'addotto sigma (stabilità). Il caso particolare degli alogeni derivati. Effetti di orientazione in benzeni di- e polisostituiti e esempi di alcuni problemi semplici di sintesi di composti aromatici. Sostituzione nucleofila aromatica: meccanismo di addizione–eliminazione (adotto di Meisenheimer) e di eliminazione-addizione (specie benzino). *Alchilbenzeni*: struttura e nomenclatura. Ossidazione di alchil benzeni. Alogenazione radicalica e stabilità del radicale benzilico e del carbocatione benzilico. Cenni alle reazioni di addizione-eliminazione: meccanismo della sostituzione nucleofila (adotto di Meisenheimer e struttura del benzino).
Ammine: Classificazione e struttura chimica delle ammine. Nomenclatura IUPAC delle ammine alchiliche e aromatiche e dei sali di ammonio quaternari. Proprietà fisiche delle ammine (legami a idrogeno, punti di ebollizione e solubilità in acqua). Preparazione delle ammine: alchilazione di ammoniaca e ammine, sintesi di Gabriel (preparazione di ammine primarie), riduzione di Azidi, nitrili e ammidi. Basicità delle ammine alchiliche e aromatiche: formazione di sali delle ammine. Nucleofilia delle ammine. Confronto tra basicità delle alchilammine e quella delle ammine aromatiche (anilina). Sali di ammonio quaternari: Eliminazione di Hofmann (formazione di alcheni). Ammine come nucleofili: alchilazione di ammine con alogenuri alchilici. Reazione delle ammine alchiliche con HNO2 (NaNO2 e H+): formazione di N-nitrosoderivati e sali di diazonio. Reazione delle ammine aromatiche con HNO2 (NaNO2 e H+) con formazione di sali di diazonio aromatici: stabilità e loro uso nella preparazione di derivati del benzene (reazioni di Sandmeyer). Cenni alle reazioni di copulazione dei Sali di diazonio e formazione dei coloranti azoici. Esempi di strategie sintetiche di composti aromatici.
Composti eterociclici non aromatici: strutture e generalità di tetraidrofurano, tetraidropirano, piperidina, pirrolidina, morfolina.
Composti eterociclici aromatici: Principali sistemi eteroaromatici a sei e cinque termini presenti in molte sostanze naturali: piridina, pirimidina, pirrolo, furano e tiofene imidazolo. Cenni sulle proprietà fisiche e chimiche (basicità e momenti dipolari della piridina e del pirrolo, derivati elettronricchi ed elettronpoveri). Basicità imidazolo. Reattività verso la sostituzione elettrofila aromatica del pirrolo e della piridina. Cenni alle basi puriniche e pirimidiniche.
Alcoli, tioli e fenoli. - Classificazione e struttura chimica di alcoli, polioli (dioli e trioli) e tioli. Nomenclatura IUPAC di alcoli, polioli e tioli. Proprietà fisiche di alcoli, dioli e tioli in funzione del legame a idrogeno (punti di ebollizione e solubilità in acqua). Cenni alle strutture di solfuri e disolfuri. Preparazione di alcoli: addizione di acqua ad alcheni, sostituzioni nucleofile di alogenuri alchilici (SN2 e SN1). Preparazione di dioli da alcheni. Acidità degli alcoli: formazione di ioni alcossidi (reazioni acido-base e reazioni redox). Stabilità degli ioni alcossidi. Confronto acidità tra alcoli e tioli. Comportamento basico e nucleofilo degli alcoli. Conversione degli alcoli in alogenuri: per sostituzione nucleofila indiretta attraverso la formazione di solfonati, per sostituzione nucleofila diretta con SOCl2, PBr3 e PCl3, per reazione con acidi alogenidrici (reattività in funzione della struttura dell'alcol e stereochimica). Disidratazione degli alcoli con acido solforico e riscaldamento (reazione di eliminazione): meccanismo e reversibilità della reazione. Ossidazione degli alcoli con reattivo Jones e piridinio clorocromato (PCC) (formazione di aldeidi, chetoni ed acidi carbossilici). Esteri inorganici (fosfati, solfati e solfonici). Ossidazione di tioli. Struttura di disolfuri e solfossidi. Ossidazioni con HIO4. Riconoscimento del gruppo funzionale alcolico attraverso saggio di Lucas. Struttura chimica e nomenclatura IUPAC di fenoli e polifenoli. Proprietà fisiche di fenoli (punti di ebollizione e solubilità in acqua). Preparazione di fenoli: idrolisi basica di derivati benzensolfonici, dal clorobenzene per trattamento con NaOH, idrolisi acida dei sali di arildiazonio, ossidazione acida del Cumene. Effetto dei sostituenti sull'acidità dei fenolo. Reattività di fenoli e derivati nelle reazioni di SEAr. Reazione di Kolbe (acido salicilico e derivati). Ossidazione di polifenoli e loro proprietà come antiossidanti: sistema idrochinone-chinone.
Eteri ed epossidi: Classificazione e struttura chimica di eteri e epossidi. Nomenclatura e proprietà fisiche. Eteri come solventi (etere etilico e THF). Preparazione di eteri e epossidi: addizione di alcoli agli alcheni, sostituzione nucleofile di alogenuri alchilici (SN2 e SN1), formazioni di eteri ciclici, formazione di epossidi da alcheni e aloidrine. Eteri benzilici e silil eteri quali gruppi protettivi di alcoli: ottenimento, stabilità e rimozione. Reattività degli eteri con acidi alogenidrici. Reattività degli epossidi con nucleofili forti (regioselettività e stereochimica). Reazione degli epossidi con i reattivi di Grignard e ioni acetiluro. Reattività degli epossidi con nucleofili deboli catalizzata da acidi (regioselettività e stereochimica).
Aldeidi e chetoni: Struttura elettronica del gruppo carbonilico. Nomenclatura e proprietà chimico-fisiche di aldeidi e chetoni. Preparazione di aldeidi e chetoni ossidazione di alcoli primari e secondari, idroborazione seguita da ossidazione di alchini terminali, riduzione di esteri e nitrili e cloruri acilici, addizione di H2O agli alchini; acilazione Friedels-Crafts. Generalità sulle reazioni di addizione nucleofila al gruppo carbonilico: meccanismo di reazione di addizione di nucleofila diretta (con nucleofili forti) e attraverso catalisi acida (con nucleofili deboli). Scala reattività di aldeidi e chetoni. Tipi di addizione di nucleofila: addizione di acido cianidrico, di ioni acetiluri, di reattivi di Grignard, di acqua, di alcoli e tioli. Addizione di ammoniaca e derivati: formazione e stabilità di immine (basi di Shiff), enammine, idrazoni ed ossime. Acetali quali gruppi protettivi di aldeidi e chetoni: preparazione e meccanismo, stabilità e rimozione. 1,3-Diossolani: sintesi. Ossidazioni di aldeidi. Riduzioni di aldeidi e chetoni mediante idrogenazione catalitica e con vari tipi di idruro (NaBH4 e LiALH4). Importanza della reazione di amminazione riducente nella sintesi delle ammine. La riduzione di Clemmensen e di Wolff-Kishner. Saggi di riconoscimento del gruppo funzionale aldeidico e chetonico attraverso semplici reazioni (Reattivi di Fehling e Tollens). Cenni agli Ilidi di fosforo e alla reazione di Witting.

II SEMESTRE (4 CFU)

Acidi carbossilici e derivati: Acidi carbossilici: generalità del gruppo funzionale, nomenclatura e proprietà chimico-fisiche. Sali degli acidi carbossilici: proprietà fisiche e nomenclatura. Preparazione: ossidazione di alcoli primari e aldeidi, ossidazione di alchilbenzeni, idrolisi dei derivati degli acidi carbossilici, carbonatazione dei reattivi di Grignard. Acidità degli acidi carbossilici: rapporto struttura-acidità (effetto dei sostituenti sull'acidità). Cenni degli acidi carbossilici difunzionali. Derivati degli acidi carbossilici: alogenuri acilici, anidridi, esteri, ammidi e nitrili: presenza in natura, nomenclatura e proprietà fisiche. Reattività di acidi carbossilici e derivati: la reazione di sostituzione nucleofila acilica (meccanismo di reazione e giustificazione della scala di reattività dei derivati degli acidi carbossilici attraverso gli effetti induttivi e mesomerici e in dipendenza del tipo del gruppo uscente). Cloruri degli acidi: preparazione e loro uso nella sintesi di acidi carbossilici, esteri e ammidi. Anidridi: preparazione e loro uso nella sintesi di acidi carbossilici, esteri e ammidi. Esempio di sintesi dell'aspirina mediante l'uso di Ac2O. Esteri: preparazione dai cloruri acidi, dalle anidride e dagli acidi carbossilici (esterificazione di Fisher) e per carbonatazione dei reattivi di Grignard. Reazioni degli esteri: idrolisi acida e idrolisi basica (saponificazione), con i reattivi di Grignard. Esteri ciclici: lattoni. Struttura e reattività dei tioesteri. Ammidi: caratteristiche del legame ammidico, basicità, preparazione dai cloruri acidi, dalle anidride. Reazioni delle ammidi: idrolisi acida e idrolisi basica (saponificazione), trasposizione di Hoffman delle ammidi. Particolarità del legame ammidico e acidità delle ammidi. Riduzioni di acidi carbossilici e derivati con vari tipi di idruri. Ammidi cicliche: lattami. Derivati dell'acido carbonico (carbonati e carbammati). Esteri dell'acido fosforico. Preparazione dei nitrili. Reattività dei nitrili: idrolisi basica e idrolisi acida, con i reattivi di Grignard, riduzioni con vari tipi di idruri.

Lipidi: Struttura e caratteristiche chimiche di acidi grassi. Gli esteri della glicerina (trigliceridi): struttura generale, proprietà fisiche e reazione di saponificazione (preparazione di saponi). Detergenti sintetici. Potere schiumogeno e azione di detergenza (micelle). Cenni alle strutture di fosfolipidi, sfingolipidi e cere preparazione e loro idrolisi acida.

Enoli ed enolati: acidità degli idrogeni alfa al gruppo carbonilico. Significato della tautomeria cheto-enolica. Meccanismo di enolizzazione per catalisi acida e basica. Formazione di enolati con LDA o alcolati come basi. Alchilazione enolati. Alfa-alogenazione di aldeidi e chetoni (catalisi acida e basica). Reazione dell'aloformio e saggio dello iodoformio.

Composti difunzionali e reazioni di condensazione. - Condensazione aldolica intermolecolare ed intramolecolare (meccanismo con catalisi acida e basica). La disidatrazione di aldoli per dare composti carbonilici ?,?-insaturi. La condensazione di Claisen degli esteri: meccanismo dettagliato a dare ?-chetoesteri. La condensazione di Claisen incrociata. Sintesi acetoacetica di metilchetoni. Decarbossilazione di ?-chetoacidi. Addizione di Micheal. Acidi bicarbossilici: nomenclatura, struttura e comportamento al calore. Acido maleico e fumarico. La condensazione di Dieckmann. Estere malonico e sintesi malonica. Sintesi di ?-dichetoni. Alchilazione di ?-dichetoni. ?-Idrossiacidi da cianidrine. Acido lattico, acido D- e L-tartarico e derivati, acido citrico. ?-Idrossiesteri da enolati di esteri ed aldeidi e chetoni. Comportamento al calore di ?, ?-, ?-, e ?-idrossiacidi. 1,2-Dioli: trasposizione pinacolica.

Alfa-amminoacidi (AA) e peptidi - Struttura, stereochimica e classificazione degli alfa-amminoacidi. Preparazione di alfa-amminoacidi da alfa-aloesteri e da aldeidi, sintesi di Gabriel. Proprietà fisiche: natura dipolare o zwitterionica degli amminoacidi, equilibri in acqua, elettroforesi e punto isoelettrico. Classificazione degli alfa-amminoacidi in base al punto isoelettrico. Peptidi e proteine: natura struttura tridimensionale del legame peptidico. Generalità dei peptidi. Cenni alla strategia sintetica da utilizzare nella preparazione di peptidi. Vari tipi di gruppi protettori del gruppo acido e di quello amminico. Importanza dei polipetidi e cenni alle struttura chimiche delle proteine.

Carboidrati: Classificazione e stereochimica: serie D e L. Struttura dei più comuni aldosi e chetosi. Concetto di epimero. Proprietà fisiche dei più comuni monosaccaridi. Strutture emiacetaliche dei monosaccaridi: furanosi e piranosi, il concetto di anomeria, fenomeno di mutarotazione. Rappresentazioni di Fischer e di Haworth piana e conformazione a sedia di aldosi e chetosi. Preparazione di carboidrati: sintesi di Kiliani-Fisher e condensazione aldolica. Reazioni dei carboidrati: formazione di glicosidi:(acetalazione di monosaccaridi e formazione di O-glicosidi e N-glicosidi), epimerizzazione e riarrangiamento monosaccaridi in ambiente basico, reazioni con fenilidrazoni. Reazioni di ossidazione e riduzione dei monosaccaridi con formazione di acidi aldonici, aldarici, uronici e alditoli. Zuccheri riducenti e non-riducenti (reazioni di Feheling e Tollens). Alchilazione e acilazioni di monosaccaridi. Glicosidi: generalità, presenza in natura e idrolisi. Strutture di amminozuccheri. Disaccaridi semisintetici: maltosio e cellobiosio. Disaccaridi naturali: saccarosio e lattosio. Polisaccaridi: cellulosa, amido (amilosio e amilopectina) e glicogeno. Cenni alle generalità strutturali della carbossimetilcellulosa, della chitina, dei glicosamminoglicani (acido ialuronico e eparina), delle glicoproteine e dei glicolipidi**.**

Bibliografia e materiale didattico

- P.Y. Bruice, *Chimica Organic*a, III edizioneEd., Zanichelli, Bologna, **2017**; ISBN 9788879599351
- K.P.C. Vollhardt, N.E. Schore, Chimica Organica *4a Ed., Zanichelli, Bologna, **2016**; ISBN 978-88-08-72123-5*
- H. Brown; B.L. Iverson; E.V. Anslyn; C.S. Foote, *_Chimica Organica con modelli molecolari*, 5a Ed., EdiSES, Napoli, **2014**. ISBN 9788879598309.
- *W.G. Solomons, C.B. Fryhle, Chimica Organica, 3a Ed., Zanichelli, Bologna, **2009**; ISBN 9788808094124B.*
- D. Klein (Edizione Italiana L. Cipolla), Fondamenti di Chimica Organica, II Ed, Pearson Italia Milano-Torino 2016, ISBN 978-88-9190-0968
- W.G. Solomons, C.B. Fryhle, R.G. Johnson "*La Chimica Organica attraverso gli Esercizi*", 2a Ed., Zanichelli, Bologna, **2010**; ISBN 9788808063274
- L. Iverson*, "Guida alla soluzione dei problemi da Chimica Organica di Brown; Iverson; Anslyn; Foote," T. Poon, 4a Ed., EdiSES, Napoli, **2016**. ISBN: 9788879598965*
- Botta e altri, *Chimica Organica Essenziale*, *Ermes Milano 2012 (ISBN 978-99-7051-354-7)*
- Felix S. Lee, *"Guida alla soluzione dei problemi da Introduzione alla Chimica Organica",W. Brown, T. Poon, 4a Ed., EdiSES, Napoli, **2014**. ISBN: 8879597175*
- M.V. D'Auria, O. Taglialatela Scafati, A. Zampella *"Guida Ragionata allo svolgimento di Esercizi di Chimica Organica. 5° Ed., Loghia, Napoli, 2020. ISBN: 978-88-95122-51-9*
- M.V. D'Auria, O. Taglialatela Scafati, A. Zampella *"La Stereochimica attraverso gli esercizi". 5° Ed., Loghia, Napoli, 2020. ISBN: 978-88-95122-52-6*
- Catelani, F. D'Andrea, *Esercizi Chimica Organica*, Onecent, Pisa, **2000**.

Indicazioni per non frequentanti

Il corso di insegnamento prevede l'obbligo di frequenza (70% delle ore di lezioni frontali previste). Agevolazioni sono concesse agli studenti lavoratori e genitori (l'obbligo di frequenza è pari al 30% delle ore di lezioni frontali previste.

Modalità d'esame

L'esame è composto da una prova scritta seguita da un colloquio orale
La prova scritta (o le prove in itinere) è da svolgersi senza l'ausilio di appunti o libri e prevede lo svolgimento di esercizi relativi alla nomenclatura dei composti organici, alle reazioni e reattività (compresi meccanismi di reazione) dei gruppi funzionali e alla progettazioni di semplici sequenze sintetiche. La prova scritta avrà una durata di 150 minuti e si svolgerà in un'aula normale. Il superamento della prova scritta è condizione essenziale per accedere al colloquio orale. La prova scritta, un volta superata, rimane valida per 3 appelli.
La prova orale consiste in un colloquio tra il candidato e il docente che verte sulla discussione della prova scritta con approfondimento degli argomenti verso i quali lo studente si è dimostrato più carente. Il candidato dovrà evidenziare la capacità di rispondere correttamente ad una domanda mettendo in relazione parti e nozioni acquisite durante lo svolgimento del programma.

Altri riferimenti web

Il programma di esame per ciascun anno accademico è consultabile anche sulla pagina Unimap del registro delle lezioni.
https://unimap.unipi.it/registri/registri.php?ri=008911&tmplt=principale.tpl&aa=2019

Note

Il 1° semestre anno accademico 2020/2021 sara svolto mediante lezioni telematiche.

Ultimo aggiornamento 25/09/2020 09:33