

**Programma di Chimica Organica per il corso di laurea in
Scienze Biologiche**
Prof. Salamone

Il corso consiste di 78 ore di lezione e 15 ore di esercitazioni numeriche.

Libro consigliato:

W. H. Brown "Chimica Organica", Edises

Struttura e legame chimico. Configurazione elettronica degli atomi. Orbitali atomici. Legame covalente puro. Legame covalente polare. Legame ionico. Valenza. Carica formale. Regola dell'ottetto. Strutture di Lewis.

Teoria VSEPR. Ibridazione sp^3 , sp^2 , sp . Legami σ e π . Struttura del metano, dell'etene e dell'etino. Risonanza. Metodo degli orbitali molecolari e confronto con il metodo del legame di valenza. Momento di dipolo. Molecole polari e apolari. Legami intermolecolari: legame dipolo-dipolo, ione-dipolo, legame a idrogeno, forze di Van der Waals. Polarizzabilità. Gruppi funzionali e le più importanti famiglie di composti organici. Struttura del benzene. L'energia di risonanza e il concetto di aromaticità.

Acidi e basi. Teoria di Brønsted-Lowry. Misura della forza acida e basica. La scala di pK_a . Struttura molecolare ed acidità: effetto elemento, effetto dell'ibridazione, effetto della risonanza, effetto induttivo. Effetto elettronico dei sostituenti su acidi e basi aromatici. Effetto del solvente. Teoria di Lewis.

Struttura di alcani e cicloalcani. Formule condensate, a linea di legame, e prospettiche. Il sistema di nomenclatura IUPAC. Nomenclatura e proprietà di alcani lineari e ramificati. Gruppi alchilici. Isomeria strutturale. Nomenclatura di cicloalcani. Analisi conformazionale dell'etano e del butano. Proiezioni di Newman e formule a cavalletto. Diagrammi di energia potenziale in funzione dell'angolo torsionale. Analisi conformazionale di ciclopropano, ciclobutano, ciclopentano, cicloesano. Cicloesani sostituiti. Isomeria *cis-trans* nei cicloalcani.

Stereochimica. Isomeria *cis-trans* negli alcheni. Notazione *E*, *Z*. Regole di priorità. Chiralità ed enantiomeri. Notazione *R*, *S*. Proiezioni di Fischer. Notazione *D*, *L*. Composti con due o più stereocentri. Diastereomeri. Composti meso. Proprietà di enantiomeri e diastereomeri. Attività ottica. Miscele racemiche. Separazioni di enantiomeri.

Metodi Spettroscopici. Spettroscopia UV-Vis. Spettroscopia IR. Spettri IR di vari gruppi funzionali. Spettroscopia NMR: principi generali, spettri del 1° ordine. NMR del protone e del carbonio 13.

Reattività. Tipi di reazioni organiche e reagenti. Meccanismi di reazione: reazioni reversibili e irreversibili, reazioni concertate e a stadi, velocità di reazione, energia di attivazione, stato di transizione.

Reazioni di composti organici. Alogenazione degli alcani: meccanismo radicalico, confronto tra gli alogeni, principio di reattività-selettività, idrogeni enantiotopici e diastereotopici. Altre reazioni degli alcani:

combustione, pirolisi, autossidazione. Alogenuri alchilici. Sostituzione nucleofila alifatica: meccanismi S_N1 e S_N2 . Cinetica e stereochimica. Effetto del substrato, del gruppo uscente, del nucleofilo, del solvente.

Trasposizione di carbocationi. Reazioni di -eliminazione: meccanismi E_1 ed E_2 . Cinetica e stereochimica.

Regola di Zaisev e regola di Hofman. Competizione tra sostituzione ed eliminazione. Preparazione di composti litio-organici e reattivi di Grignard. Sostituzioni nucleofile aromatiche: meccanismi S_NAr e via benzino.

Reazioni degli alcoli. Conversione di alcoli in alogenuri alchilici. La reazione di disidratazione di alcoli ad alcheni. Ossidazione degli alcoli ad aldeidi, chetoni, acidi carbossilici. Ossidazione dei dioli con HIO_4 .

Scissione degli eteri con HI, e HBr. Reazioni degli epossidi. Reazioni di ossidazione dei tioli. Reazione delle ammine con acido nitroso. Sali di diazonio e loro reazioni. Eliminazione con i sali di tetraalchilammonio.

Reazioni di alcheni e alchini. Addizione elettrofila al doppio legame: meccanismo. Addizione di acidi alogenidrici, di acqua acido-catalizzata, di alogeni. Stabilità dei carbocationi. Regioselettività e regola di Markovnikov. Reazione di idroboração-ossidazione. Idrogenazione catalitica. Riduzione degli alchini con metalli alcalini in NH_3 liquida. Reazioni dei dieni coniugati. Addizione 1,2 e 1,4: controllo cinetico e termodinamico. Reazione di Diels-Alder. Andamento stereochimico. Sostituzione elettrofila aromatica: meccanismo. Reazioni di alogenazione, nitratura e riduzione di nitroaromatici, solfonazione, alchilazione e acilazione di Friedel-Crafts. Effetto dei sostituenti sull'orientamento e sulla reattività. Reazioni di diazocopolazione. Sostituzione elettrofila del naftalene. Controllo cinetico e termodinamico nella silfonazione.

Ossidazione di catene laterali su composti aromatici. Composti eteroaromatici: piridina, pirimidina, basi pirimidiniche, pirrolo, furano, tiofene, indolo, imidazolo, purina e basi puriniche. Reazioni dei composti carbonilici. Addizione nucleofila al carbonile: meccanismo. Addizione di acqua, acido cianidrico, alcoli, tioli, ammoniaca e derivati amminici. Reazioni di ossidazione e riduzione. Tautomeria cheto-enolica. Reazione di α -alogenazione in ambiente basico e acido. La condensazione aldolica base-catalizzata, semplice ed incrociata. Reazione di Cannizzaro. Acidi carbossilici e derivati. Sostituzione nucleofila al carbonio acilico: meccanismo. Meccanismo di esterificazione acido-catalizzata. Preparazione di alogenuri acilici. Reazioni di alogenuri acilici, anidridi, esteri e ammidi. Reazioni di idrolisi. Conversione di alogenuri acilici in anidridi, esteri e ammidi. Conversione di anidridi in esteri e ammidi. Conversione di esteri in ammidi. Riduzione di acidi carbossilici, esteri e ammidi. Reazione di cloruri acilici ed esteri con composti organometallici. Lattoni e lattami.

Degradazione di Hofmann. Condensazione di Claisen. Idrolisi e decarbossilazione di .chetoesteri ed esteri malonici. Uso dell'estere acetoacetico e dell'estere malonico in sintesi organica.

Carboidrati. Monosaccaridi. Aldosi e chetosi. Formule di Fischer. Struttura ciclica dei monosaccaridi. Formule di Haworth e conformazionali. Mutarotazione. Formazione di glicosidi e *N*-glicosidi. Struttura dei nucleosidi. Riduzione dei monosaccaridi ad alditoli e ossidazione ad acidi aldonici, aldarici. Reazione con fenilidrazina. Disaccaridi (maltosio, cellobiosio, lattosio, saccarosio). Polisaccaridi (amido, cellulosa). Deossizuccheri.

Acidi Nucleici. Basi pirimidiniche e puriniche. Struttura e nomenclatura di nucleosidi e nucleotidi. Struttura primaria del DNA e dell' RNA.

Lipidi . Trigliceridi. Acidi grassi. Grassi ed oli. Saponi e detergenti. Micelle. Fosfolipidi. Doppio strato lipidico. Terpeni. Prostaglandine. Steroidi, struttura e nomenclatura.

Amminoacidi. Gli amminoacidi naturali. Proprietà acido-base e titolazione di un amminoacido. Punto isoelettrico. Sintesi di α -amminoacidi. Peptidi. Struttura e nomenclatura. Sintesi, protezione e rimozione dei gruppi protettori. Attivazione del gruppo carbossilico. Sintesi dei peptidi in fase solida. Analisi della sequenza dei peptidi e delle proteine.