

PROGRAMMA DEL CORSO DI CHIMICA ORGANICA 2*(valido sino al 30 giugno 2022)***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.

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 anomerico – 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**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 melammina – 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 – 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. 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 – Sigmatropic rearrangements – Orbital descriptions of [3,3]-sigmatropic rearrangements – The direction of [3,3]-sigmatropic rearrangements – [2,3]-Sigmatropic rearrangements – [1,5]-Sigmatropic hydrogen shifts – Electrocyclic reactions.

➤ Paragrafi: 28.1–28.7; Chapters 34 and 35

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. RETROSINTESI E STEREOSELETTIVITÀ**28. RETROSYNTHETIC ANALYSIS**

Creative chemistry – Retrosynthetic analysis: synthesis backwards – Disconnections must correspond to known, reliable reactions – Synthons are idealized reagents – Multiple step syntheses: avoid chemoselectivity problems – Functional group interconversion – Two-group disconnections are better than one-group disconnections – C–C disconnections – Available starting materials – Donor and acceptor synthons – Two-group C–C disconnections – 1,5-Related functional groups – “Natural reactivity” and “umpolung”.

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.

41. ASYMMETRIC SYNTHESIS

Nature is asymmetric – The chiral pool: Nature's chiral centres “off the shelf” – Resolution can be used to separate enantiomers – Chiral auxiliaries – Chiral reagents – Asymmetric catalysis – Asymmetric formation of carbon–carbon bonds – Asymmetric aldol reactions – Enzymes as catalysts.