

CHIMICA ORGANICA II

Docente di riferimento: Andrea Porcheddu

Corso di Studio: Corso di Laurea in Chimica

Crediti formativo: 6 CFU

Obbligo di frequenza: no

Lingua di erogazione: Italiano

Periodo di erogazione: secondo semestre, II anno

Inizio delle attività didattiche: 01/03/2017.

Fine attività didattica: 1/06/2017.

Metodi di Valutazione:

-Colloquio orale.

Prerequisiti: lo studente deve mostrare una buona conoscenza della chimica organica erogata nel corso di Chimica Organica I.

Conoscenze e abilità da acquisire: Completamento della preparazione di base fornita dal corso di Chimica Organica I circa le caratteristiche e le proprietà dei composti organici monofunzionali. Le conoscenze saranno acquisite attraverso lo studio delle principali classi di reazioni dei composti organici.

OBIETTIVI FORMATIVI

L'insegnamento si prefigge di fornire allo studente una più approfondita formazione di Chimica Organica rispetto al corso di base, con particolare riguardo alla nomenclatura, preparazione e reattività delle principali classi di composti polifunzionali di rilevanza biologica: carboidrati, amminoacidi e peptidi. Gli studenti acquisiranno inoltre, conoscenze sulle reazioni di condensazione e sui principi fondamentali della sintesi organica applicando i principi delle moderne strategie sintetiche.

REAZIONI DI FORMAZIONE DEL LEGAME SINGOLO C-C

Alchilazione di enolati: acidità degli idrogeni in α nei composti carbonilici. Alchilazione di enolati: C-alchilazione verso O-alchilazione. Enolati di litio, utilizzo della LDA per generare anioni enolato. Equivalenti di enolati: silil enoleteri, enammine. Enolati cinetici e termodinamici. Enolati di composti β -dicarbonilici: sintesi malonica ed acetoacetica.

Reazione di enolati con aldeidi e chetoni: condensazioni aldoliche incrociate con enolati di litio ed equivalenti di enolati. Condensazione aldolica con anioni di derivati β -dicarbonilici, condensazione di Knoevenagel. Condensazione di enolati di derivati di acidi carbossilici; condensazione di Perkin, reazione di Reformatsky. Condensazione di Mannich. Addizione di α -carbanioni di nitroderivati alifatici a composti carbonilici: reazione di Henry. Sintesi di composti ciclici mediante condensazione aldolica intramolecolare.

Acilazione di enolati: C-acilazione verso O-acilazione. Condensazioni di Claisen incrociate con

esteri reattivi non enolizzabili. Acilazione di enammine. Acilazione di chetoni acido-catalizzata. Addizione nucleofila a composti carbonilici α,β -insaturi: addizione al doppio legame verso addizione al carbonile: controllo termodinamico nell'addizione coniugata. Addizione di enolati di composti β -dicarbonilici: reazione di Michael. Addizioni coniugate acido-catalizzate. Anellazione di Robinson: sintesi di composti ciclici.

Reazioni di Olefinazione di Wittig e successive modifiche di Schlosser (dettagliate di meccanismo): ilidi del fosforo stabilizzate e non stabilizzate. Olefinazione di Horner- Wadsworth-Emmons: sintesi dei dialchil fosfonati (reazione di Arbuzov).

Altre Reazioni di Olefinazione (senza meccanismi): Olefinazione con derivati del silicio (olefinazione di Peterson): sintesi di α -idrossisilani. Olefinazione con derivati dello zolfo (olefinazione di Julia): sintesi di α -idrossisolfoni. Omoaccoppiamento riduttivo di composti carbonilici: reazione di McMurry.

Complessi di metalli di transizione come catalizzatori delle reazioni organiche (senza meccanismi): cross-coupling di reagenti organometallici con elettrofili: reazione di Stille, reazione di Suzuki. Acilazione palladio-catalizzata di alcheni (reazione di Heck).

CARBOIDRATI

Monosaccaridi

Struttura e classificazione: monosaccaridi, aldosi e chetosi. Nomenclatura: serie sterica (D) ed (L). Struttura del glucosio. Rappresentazioni dei carboidrati: proiezioni di Fischer; struttura ciclica dei monosaccaridi: struttura emiacetalica. Forma aperta e ciclica di Fischer. Forma prospettica di Haworth: convenzione D e L per strutture cicliche. Definizione e classificazione delle forme anomeriche α - e β . Conformazioni a sedia delle strutture piranosidiche: effetto anomero.

Reazioni dei monosaccaridi: mutarotazione, epimerizzazione ed isomerizzazioni. Reazioni del gruppo carbonilico: sintesi di Kiliani-Fischer e degradazione di Wohl. Formazione di osazoni.

Reazioni coinvolgenti i gruppi alcolici: formazione di eteri (metil, benzil e tritil eteri), acetali e chetali ciclici (derivati isopropilidenici e benzilidenici). Formazione di esteri. Reazioni del carbonio anomero: glicosidi e loro formazione.

Reazioni di ossidazione e riduzione: acidi gliconici ("acqua di bromo", Tollens, Fehling e Benedict), glicarici e glicuronici. Degradazione di Ruff. Glicitoli.

Disaccaridi

Principali disaccaridi e loro struttura: maltosio, cellobiosio, lattosio e saccarosio. Cenni sui dolcificanti alternativi al saccarosio.

POLISACCARIDI (cenni)

Amido: amilosio ed amilopectina e relative strutture. Glicogeno, lignina e cellulosa. Cenni su alcuni polisaccaridi d'importanza biologica: acido ialuronico, chitina e chitosani.

AMMINOACIDI ED OLIGOPEPTIDI

α -Aminoacidi: struttura e stereochimica. **Classificazione degli α -aminoacidi:** apolari, polari, acidi e basici. Struttura zwitterionica degli α -aminoacidi: caratteristiche acide, basiche e punto isoelettrico. **Sintesi degli α -aminoacidi:** sintesi di Strecker, sintesi da α -alogeno acidi, sintesi malonica. **Sintesi enantioselettiva di α -aminoacidi:** sintesi di Corey. **Peptidi:** caratteristiche strutturali del legame peptidico. Analisi della composizione di un peptide: determinazione quantitativa degli α -aminoacidi. **Analisi dei peptidi:** determinazione dell'amminoacido *N*-terminale (metodo di Sanger), determinazione dell'amminoacido C-terminale (carbossi-peptidasi ed idrazinolisi). **Analisi sequenziale di un peptide** (metodo di Edman con fenilisotiocianato). **Scissione chimica selettiva di un peptide:** reazione con bromuro di cianogeno e *N*-bromosuccinimide. **Sintesi peptidica:** protezione del gruppo amminico con derivati dell'acido carbonico: gruppo Z, BOC, Fmoc. Protezione del gruppo carbossilico. **Attivazione del gruppo carbossilico:** esteri reattivi, anidridi miste, attivazione con dicicloesilcarbodiimmide. Sintesi peptidica in soluzione e in fase solida (sintesi di Merrifield). Cenni sulle struttura secondaria, terziaria e quaternaria di peptidi e proteine.

Metodo Didattico: lezioni frontali (48 h) accompagnate da esercitazioni numeriche volte a consolidare le basi teoriche. Le lezioni vengono svolte utilizzando diapositive realizzate con Power Point, che sono a disposizione degli studenti a conclusione del corso.

Testi di Riferimento

Si riporta un elenco di testi di moderna impostazione, ampiamente utilizzati in Università italiane e straniere. Sono comunque disponibili anche altri testi in grado di fornire gli elementi necessari allo studio degli argomenti descritti nei contenuti del corso. Si raccomanda l'uso di testi di recente pubblicazione.

1. J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, "*Organic Chemistry*", Second edition, Oxford 2012;
2. B. Botta, "*Chimica Organica*", Ed. Edi.Ermes, Milano (ISBN 9788870513271);
3. P. Y. Bruice, "*Chimica Organica*", Ed. EDISES, Napoli;
4. J. G. Smith, "*Chimica Organica*", Ed. McGraw-Hill, Milano;
5. J. McMurry, "*Chimica Organica*", Ed. PICCIN, Padova;
6. Francis A. Carey, Richard J. Sundberg: "*Advanced Organic Chemistry – Part B: Reactions and Synthesis*", fourth edition; Kluwer Academic/Plenum Publishers.

Orario di ricevimento

Il docente riceve gli studenti tutti i martedì dalle ore 15 alle 17 nel suo studio ed è a disposizione degli studenti in altri orari previo appuntamento via e-mail: porcheddu@unica.it