Programma del secondo parziale dell’esame “Chimica Organica e Biochimica per le Tecnologie”

Alogenuri alchilici: gruppo funzionale, nomenclatura IUPAC e comune. Alogenuri primari, secondari e terziari. Reazioni di sostituzione nucleofila alchilica e di eliminazione. Sostituzione nucleofila bimolecolare monostadio: meccanismo, diagramma, evidenze sperimentali e legge cinetica. Stereochimica della SN2.: inversione di configurazione (Walden). Meccanismo SN1. Preferenza per il substrato. Stereochimica: racemizzazione. Legge cinetica. Importanza del solvente. Nucleofilicita' e basicita'. Gruppo uscente. Beta-eliminazioni. Nucleofili nelle SN. Meccanismo concertato E2. Caratteristiche della E2. Regola di Zaitsev. Esempi. Meccanismo E1. Diagramma di reazione. Cinetica, solventi, temperatura, substrato preferito. Riassunto delle preferenze per SN2, SN1/E1 oppure E2. Esempi ed esercizi.

Alcoli: gruppo funzionale e proprietà. Nomenclatura IUPAC e comune. Gli alcoli come acidi e basi deboli. Acidità degli alcoli primari, secondari e terziari. Effetto dei sostituenti elettron-attrattori sull'acidità. Acidità del fenolo e dell'acido picrico. Ione ossonio. Conversione degli alcoli in alogenuri alchilici. Sintesi degli eteri di Williamson. Sintesi degli esteri di Fischer. Disidratazione degli alcoli ad alcheni o ad eteri. Ossidazioni degli alcoli primari e secondari. Eteri. Nomenclatura comune e IUPAC. Proprietà.

Composti carbonilici. Aldeidi e chetoni: nomenclatura comune e IUPAC. Addizioni nucleofila al carbonio carbonilico: effetti sterici ed elettronici. Formazione di cianidrine. Sintesi di emiacetali e acetali; di emichetali e chetali. Formazione di immine. Preparazione dei reattivi di Grignard. Reattivi organo-metallici e percentuale di carattere ionico. Ruolo dell'etere anidro. Reazioni dei reattivi di Grignard con la formaldeide, le aldeidi ed i chetoni. Condensazione aldolica. Disidratazione degli aldoli a composti alfa beta insaturi. Addizioni normali e coniugate dei composti alfa beta insaturi. Condensazioni aldoliche miste. Ione enolato. Reazione di Cannizzaro. Ossidazione delle aldeidi. Riduzione di aldeidi e chetoni ad alcoli mediante idrogenazione catalitica o idruri. Riduzione ad alcani.

Acidi carbossilici e derivati. Struttura generale e proprietà degli acidi carbossilici. La nomenclatura degli acidi carbossilici e dei derivati. Gruppo acile e carbossilato. Alogenuri acilici. Anidridi. Esteri. Lattoni. Ammidi. Lattami. Reattività degli acidi carbossilici e dei derivati. Fattori che influenzano l'acidità di Bronsted degli acidi carbossilici. Sostituzione nucleofila acilica: meccanismo a due stadi. Confronto nella reattività dei derivati degli acidi carbossilici. Esterificazione di Fischer e da alogenuri acilici. Transesterificazione. Reazioni di idrolisi, ammonolisi ed amminolisi. Caratteristiche del legame ammidico. Sintesi degli alogenuri acilici. Saponificazione degli esteri. Riduzione dei derivati acilici. Alogenazione in alfa di Hell-Volhard-Zelinski. Condensazione di Claisen.

Ammine. Ammine primarie, secondarie, terziari e ioni ammonio quaternari. Nomenclatura delle ammine. Basicità delle ammine e struttura. Basicità dell'anilina e derivati: effetto della risonanza e di gruppi elettronattrattori o donatori.

I polimeri di condensazione. Caratteristiche generali dei monomeri. Principali classi di polimeri per condensazione. Poliesteri: tipo di monomeri e unità ripetitiva del PET. Poliammidi: tipo di monomeri e unità ripetitiva del Nylon-6 e del Nylon-6,6. Poliuretani: tipo di monomeri, reazione degli isocianati, il gruppo uretanico, esempi.

Le proteine. Proprietà generali. Il legame peptidico. Le principali funzioni delle proteine. Gli alfa amminoacidi: proprietà generali e rappresentazione. Gli amminoacidi standard: nomenclatura, tipi di gruppi funzionali e proprietà. Amminoacidi essenziali. Comportamento acido-base: pKa dei gruppi carbossilico, amminico e di gruppi laterali ionizzabili. Il punto isoelettrico e la sua determinazione. Rappresentazione della catena polipeptidica: residui N-terminale e C- terminale. Cenni alla sintesi delle proteine. Le strutture primaria, secondaria, terziaria e quaternaria. Determinazione della composizione di una proteina: idrolisi completa. Determinazione della sequenza di amminoacidi o struttura primaria: la degradazione di Edman. La geometria del legame peptidico e gli angoli di rotazione phi e psi. Il diagramma di Ramachandran. La struttura secondaria. Caratteristiche delle principali strutture secondarie. I foglietti beta. Interazione parallela e antiparallela dei filamenti. L’alfa elica. Le strutture supersecondarie e i domini. La struttura terziaria. Proteine globulari e fibrose. Le interazioni di legame nelle strutture terziarie. La denaturazione delle proteine. La struttura quaternaria.

I carboidrati. Proprietà generali. Monosaccaridi e polisaccaridi. Aldosi e chetosi. Isomeria ottica: monosaccaridi D ed L. Strutture e nomenclatura di triosi, tetrosi, pentosi ed esosi di tipo D. Le formule di Fischer. Il glucosio e i suoi epimeri: mannosio, allosio e galattosio. Isomeria del glucosio in fruttosio. Formazione di emiacetali e emichetali ciclici: strutture piranosiche e furanosiche. Forme anomeriche del glucosio. Proiezioni di Haworth. Potere rotatorio specifico ed equilibrio tra anomeri: mutarotazione. Derivati dei monosaccaridi: deossizuccheri, zuccheri acidi, zuccheri fosforilati, amminozuccheri. Forme acetaliche e chetaliche: i glicosidi ed il legame glicosidico. I disaccaridi. Legami glicosidici nei disaccaridi e relativa nomenclatura. Zuccheri riducenti. Esempi dei più comuni disaccaridi (maltosio, cellobiosio, saccarosio e lattosio). I polisaccaridi. Formule, strutture e funzioni dei più comuni omoglicani (amilosio, amilopectina e glicogeno, cellulosa e chitina) ed eteroglicani (acido ialuronico).

Gli acidi nucleici. Proprietà generali e funzioni di DNA ed RNA. Le basi azotate. I nucleosidi e i nucleotidi e la loro nomenclatura. La struttura del DNA a doppia elica. I processi di replicazione, trascrizione e traduzione. Cenni sul codice genetico.

I lipidi. Caratteristiche generali. Le principali classi di lipidi: derivati degli acidi grassi e dei terpeni. Gli acidi grassi saturi ed insaturi. Nomenclatura degli acidi grassi (IUPAC, tradizionale e compatta). Effetto dell'insaturazione sulle proprietà chimico-fisiche degli acidi grassi. Le cere. Gli acilgliceroli. I glicerofosfolipidi. La sfingosina, le ceramidi e gli sfingolipidi. Cenni all'organizzazione dei lipidi in acqua (micelle, doppio strato e vescicole).