UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI GENOVA

Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale (DCCI)

Corso di laurea in Chimica e Tecnologie Chimiche

REGISTRO DELLE LEZIONI

dell'INSEGNAMENTO

Nome: Chimica Organica 3 (6 CFU)
codice: 65158
tenute dal Prof. Giovanni PETRILLO

Nell'anno accademico 2018-2019

IL DOCENTE

IL DOCENTE RESPONSABILE*

IL DIRETTORE DEL DIPARTIMENTO

* Solo se l'insegnamento o modulo è tenuto da più docenti in codocenza ed il docente che compila il presente registro non è il docente responsabile.

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI GENOVA
Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale (DCCI)
Corso di laurea in Chimica e Tecnologie Chimiche

Anno accademico: 2018-2019
Insegnamento/modulo: Chimica Organica 3 (6 CFU)
Codice: 65158
Docente: Prof. Giovanni PETRILLO

Riepilogo generale

Numero lezioni totali	24
Numero ore totali	47

Esercitazioni n.					
N. esercitazioni in aula[a]		Per n. gruppi di studenti		Ore complessive	
N. esercitazioni in laboratorio		Per n. gruppi di studenti		Ore complessive	

Totale ore frontali/docente	47
Totale ore frontali/studente	

Il Docente

_____

Note:
[a] Si intendono esercitazioni condotte dal docente e facenti parte integrante dell'insegnamento e non esercitazioni integrative

ARGOMENTO DELLA LEZIONE	ARGOMENTO DELLA LEZIONE
Introduzione generale al corso. Introduzione alla chimica dei carbanioni. Tautomeria cheto-enolica (confronto con la tautomeria ammina/enammina) - Enolizzaz. in amb. acido o basico. Ioni enolato: comportamento nei confronti di elettrofili. Enoli e ioni enolato: reazioni di alfa-sostituzione. Reazioni di Kolbe-Schmitt e di Reimer-Tiemann. Reazioni di addizione. Reazione di Mannich. Firma dell'insegnante Addì 27/9/2018 LEZIONE 1, 2 h	Richiamo dei principali reattivi carbanionici o a carattere carbanionico (organometalli, acetiluri, cianuro, enolati, ilidi). Tautomeria cheto-enolica (confronto con la tautomeria ammina/enammina) - Enolizzaz. acido- o base-catalizzata. Ioni enolato: comportamento nei confronti di elettrofili. Enoli e ioni enolato: reazioni di alfa-sostituzione. Enolizzazione - Alfa-alogenaz. acido-catalizzata (inversione di polarità del C-α: significato sintetico) o base-assistita. Firma dell'insegnante Addì 2/10/2018 LEZIONE 2, 2 h (tot. 4 h)

ARGOMENTO DELLA LEZIONE	ARGOMENTO DELLA LEZIONE
Competitività nelle reazioni con enolati: possibilità di reazione all'ossigeno (reattivi bidentati). Alchilazione al carbonio-alfa - Regioselettività: controllo cinetico vs. controllo termodinamico (cf. solfonazione del naftalene, addiz. HBr 1,2 vs 1,4) - uso di dimetilidrazoni. Utilizzo di enammine nella alfa-alchilazione per limitare la formazione di miscele complesse dovute a polialchilazione Firma dell'insegnante Addì 4/10/2018 LEZIONE 3, 2 h (tot. 6 h)	Reazioni di alfa-acilazione. Retrosintesi – Caratteri generali, terminologia e simbologia di base, semplici esempi di approccio retrosintetico, con applicaz. alla sintesi di composti carbonilici o dicarbonilici Reazione (addizione) aldolica (base- e acido-catalizzata). Disidratazione aldolica (condensazione aldolica). Sintesi malonica. Firma dell'insegnante Addì 9/10/2018 LEZIONE 4, 2 h (tot. 8 h)

ARGOMENTO DELLA LEZIONE	ARGOMENTO DELLA LEZIONE
Sintesi acetoacetica. Sintesui dell'ibuprofen. Addizione aldolica incrociata – Problematiche e strategie. Addiz. aldolica e condensaz. crotonica nel metabolismo. Addizione aldolica intramolecolare – esempi. Reazione nitro-aldolica (Henry) e cenni alle varianti più moderne. Connessione chimica/arte: Borodin. Condensaz. di Claisen e di Dieckmann – condensaz. mista. Firma dell'insegnante Addì 11/10/2018 LEZIONE 5, 2 h (tot. 10 h)	Addizione di Michael: principi generali, esempi di addiz. 1,4 *vs.* 1,2, classificaz. di accettori e donatori di Michael o "tipo"-Michael. Anellazione di Robinson e retro-sintesi. Reazioni di Michael in ambiente non-basico: uso di sililenoleteri (Mukaiyama). Fenilselenazione: importanza sintetica. Olefinazione di Wittig – sintesi della vitamina A – stereoselettività: ilidi del fosforo stabilizzate *vs* non stabilizzate (controllo cinetico *vs.* termodinamico). Firma dell'insegnante Addì 16/10/2018 LEZIONE 6, 2 h (tot. 12 h)

ARGOMENTO DELLA LEZIONE	ARGOMENTO DELLA LEZIONE
Olefinazione di Horner-Emmons-Wadsworth. Formazione di epossidi – reazione di Darzens. Epossidazione con ilidi allo zolfo. Reazione tra ilidi di sulfossonio con carbonili alfa,beta-insaturi: possibile competizione tra epossidazione (c. cinetico) e ciclopropanazione (c. termodinamico). Olefinazioni di Perkin (cenni storici) e di Knoevenagel. Olefinazioni di Julia (e modifiche recenti), Peterson), McMurry. Olefinazione per metatesi. Firma dell'insegnante Addì 18/10/2018 LEZIONE 7, 2 h (tot. 14 h)	Sintesi organica: semi-sintesi (aspirina) o sintesi totale (dall'urea al tassolo). Sintesi lineare *vs.* o convergente (TOS): significato e rese comparative. Sintesi divergente (DOS). Esempi di reazioni di carbanioni su doppi legami attivati (Henry, Michael 1,4 e 1,6). Approccio retrosintetico: generalità e un pò di storia. Sintesi del tropinone (di Willstatter e di Robinson). Firma dell'insegnante Addì 23/10/2018 LEZIONE 8, 2 h (tot. 16 h)

ARGOMENTO DELLA LEZIONE	ARGOMENTO DELLA LEZIONE
Reazioni pericicliche (C-C form.): panoramica generale, Reazioni elettrocicliche e cicloaddizioni, con particolare attenzione alle reazioni di Diels-Alder e a quelle 1,3-dipolari. Aspetti stereo- e regiochimici. Addì 25/10/2018 Firma dell'insegnante LEZIONE 9, 2 h (tot. 18 h)	Reazioni pericicliche: riarrangiamenti sigmatropici e reazioni cheletropiche, con esempi. Nomenclatura di Hantzsch-Widman degli eterocicli monociclici: cenni (terminologia, regole principali, esempi). Addì 6/11/2018 Firma dell'insegnante LEZIONE 10, 2 h (tot. 20 h)

ARGOMENTO DELLA LEZIONE	ARGOMENTO DELLA LEZIONE
Cicloaddizioni tandem: definizioni ed esempi. Reazioni pericicliche: riarrangiamenti sigmatropici e reazioni cheletropiche, con esempi. Esempi di reazioni tandem con carbanioni (Michael) dalla letteratura Strategie per la sintesi/retrosintesi di composti aromatici: "ordine degli eventi", cambio nell'effetto del sostituente. Sostituzioni Elettrofile Aromatiche: ripasso. Addì 8/11/2018 Firma dell'insegnante LEZIONE 11, 2 h (tot. 22 h)	Schema delle possibilità offerte dalle S_EAr: possibili sintoni e reagenti. Sintesi della 3-metossitriptamina (Woodward, sintesi della reserpina) e altri esempi. Schema delle possibilità offerte dalle S_NAr e dalle: "S_N1-type" sui sali di diazonio: possibili sintoni e reagenti. Addì 13/11/2018 Firma dell'insegnante LEZIONE 12, 1 h (tot. 23 h)

ARGOMENTO DELLA LEZIONE	ARGOMENTO DELLA LEZIONE
Strategie retrosintetiche: selettività (chemo-, regio-, stereoselettività *vs.* stereospecificità); umpolung (principali esempi). I premi Nobel nella sintesi organica. Principi basilari della tecnica disconnettiva nella retrosintesi. Disconnessioni C-X di due gruppi funzionali: disconnessioni 1,3- 1,2-diX. Addì 15/11/2018 Firma dell'insegnante LEZIONE 13, 2 h (tot. 25 h)	Disconnessioni C-X di due gruppi funzionali: disconnessioni 1,3- 1,2- e 1,1-diX, con esempi dalla letteratura. Tecnica della "riconnessione" e riconoscimento di una possibile Diels-Alder Casi di studio per analisi retrosintetiche: discussione di criteri generali come guida all'analisi: 1-fenil-1-esanolo. Addì 20/11/2018 Firma dell'insegnante LEZIONE 14, 2 h (tot. 27 h)

ARGOMENTO DELLA LEZIONE	ARGOMENTO DELLA LEZIONE
Retrosintesi - Casi di studio: acidi pentenoici isomerici; composti con due funzioni ossigenate a distanza variabile. Discussione di alcuni aspetti di umpolung e protezione legati alle strategie sintetiche. Sintesi di ammine utilizzabili nella strategia retrosintetica: nitro- e cianogruppo come precursori. Addì 22/11/2018 Firma dell'insegnante LEZIONE 15, 2 h (tot. 29 h)	Amminazione riduttiva, riduzione di ammidi, azidi, nitrili – problematiche/vantaggi connessi alle varie procedure. Retrosintesi e sintesi della monomorina. Discussione recenti esempi di sintesi/retrosintesi. Gruppi protettori: generalità e tabella riassuntiva dei sistemi principali. Protezione di carbonili come acetali ciclici. Esempi. Il caso della sintesi industriale della Vitamina C. Addì 27/11/2018 Firma dell'insegnante LEZIONE 16, 2 h (tot. 31 h)

ARGOMENTO DELLA LEZIONE	ARGOMENTO DELLA LEZIONE
Protezione del gruppo amminico – sintesi dell'aspartame. Sintesi peptidica: protezione, attivazione, deprotezione – Sintesi in fase solida. Tecnica protettiva del "tallone di Achille", applicata sia ad ammine (legame benzilico) che ad alcoli (legame benzilico o acetalico: THP-protezione). Protezioni "sililate" ed esempi applicativi. Possibilità sintetiche offerte dalla funzione alcolica: cenni. Reagenti per l'ossidazione di alcoli primari ad aldeidi. Addì 29/11/2018 Firma dell'insegnante LEZIONE 17, 2 h (tot. 33 h)	Strategie retro sintetiche: Disconnessioni C-C 1,1 applicate alla sintesi di alcoli e composti carbonilici. Reattività dei sistemi eterociclici a 5 e 6 atomi (cenni). Disconnessioni C-C 1,1, 1,2 e 1,3 applicate alla sintesi di alcoli, composti carbonilici, acidi carbossilici. Criteri di base per la scelta disconnettiva ottimale (centro molecola, sito di ramificazione, sfruttamento della simmetria nell'approccio retrosintetico). Addì 4/11/2018 Firma dell'insegnante LEZIONE 18, 2 h (tot. 35 h)

ARGOMENTO DELLA LEZIONE	ARGOMENTO DELLA LEZIONE
Stereoselettività: impiego della catalisi asimmetrica – generalità, importanza attuale della biocatalisi e dell'organocatalisi (con esempi applicativi recenti) - Uso di eterocicli azotati di origine naturale (L-prolina, alcaloidi della cincona, ecc..) per sintesi stereoselettive. Addì 6/11/2018 Firma dell'insegnante LEZIONE 19, 2 h (tot. 37 h)	Protezione - Caso di studio: retrosintesi: il lippialattone (aspetti stereochimici - protezione selettiva). Strategie retrosintetiche: ■ Simmetria + FGA; ■ Riconnessione; Addì 11/12/2018 Firma dell'insegnante LEZIONE 20, 2 h (tot. 39 h)

ARGOMENTO DELLA LEZIONE	ARGOMENTO DELLA LEZIONE
Strategie retrosintetiche: ■ Riarrangiamenti (Baeyer-Villiger); Strategie sintetiche per la formazione di sistemi ciclici. Termodinamica delle reazioni di ciclizzazione. Formazione di anelli triatomici, tetratomici. Formazione di anelli tetratomici (cicloaddizioni 2+2), pentatomici (cicloaddizioni 1,3-dipolari e loro import. nella sintesi di eterocicli pentatomici). Addì 13/12/2018 Firma dell'insegnante LEZIONE 21, 2 h (tot. 41 h)	Formazione di anelli esatomici ed eptatomici. Esempi di sintesi dalla letteratura recente: enantio-divergenza. Reazioni multicomponente (MCRs): introduzione. Reazioni multicomponente (MCRs): Ugi, Passerini. Addì 17/12/2018 Firma dell'insegnante LEZIONE 22, 2 h (tot. 43 h)

ARGOMENTO DELLA LEZIONE	ARGOMENTO DELLA LEZIONE
Reazioni multicomponente (MCRs): .Biginelli – significato studi di meccanismo. Cicloaddizioni 1,4-dipolari. Fluconazolo: una retrosintesi che sfrutta la simmetria. Importanza dei sistemi eterociclici azotati e loro presenza in molecole biologicamente e/o farmacologicamente attive. Esempi di report recenti in letteratura – Vincristina e vinblastina (cenni alla mitosi cellulare). Protocollo RORC (Ring Opening – Ring Closure). Addì 18/12/2018 Firma dell'insegnante LEZIONE 23, 2 h (tot. 45 h)	Panoramica sulle attività del gruppo di ricerca O.R.S.A. del DCCI nel campo della sintesi e delle applicazioni di composti eterociclici, con particolare attenzione alle connessioni con gli argomenti trattati nel programma dell'insegnamento. In particolare: dicotomia pirazoli/diazine – Sintesi di metileneazetidine – benzannu-lazione di indolo e pirrolo (significato dell'introduzione di nitrogruppi). Addì 20/12/2018 Firma dell'insegnante LEZIONE 24, 2 h (tot. 47 h)