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

Regola di Hückel applicata a sistemi benzenoidi e non. Eterocicli aromatici: pirrolo, furano, tiofene, piridina, purina, pirimidina, imidazolo, indolo. Basicita' delle ammine secondarie e primarie, del pirrolo e della piridina.

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. Ossidazione delle aldeidi. Riduzione di aldeidi e chetoni ad alcoli mediante idrogenazione catalitica o idruri. Riduzione ad alcani.

Acidi carbossilici: proprietà. Acidità e stabilizzazione dello ione carbossilato. Acidità in presenza di gruppi elettron-attrattori ed elettron-donatori: dipendenza dalla posizione, dalla forza e dalla numerosità. Nomenclatura degli acidi carbossilici, dicarbossilici, degli alogenuri acilici, delle anidridi, degli esteri, dei sali degli acidi carbossilici e delle ammidi: IUPAC e comune. Lattoni e lattami. Reazioni di sostituzione nucleofila acilica. Scala di reattività motivata dalla bontà del gruppo uscente. Risonanza delle ammidi e degli altri derivati. Sintesi di tutti i derivati degli acidi carbossilici a partire dai cloruri acilici. Preparazione degli alogenuri acilici a partire dagli acidi carbossilici. Reazioni degli esteri: idrolisi acida e basica (saponificazione); transesterificazione; condensazione di Claisen; reazioni con i reattivi di Grignard. Riduzione degli acidi carbossilici e dei derivati. Polimeri di condensazione: poliesteri, poliammidi e poliuretani.

Copolimeri di condensazione di alfa-amminoacidi. I venti alfa-amminoacidi principali: classificazione in base alla catena laterale. Classificazione delle proteine in base alla funzione. Codice a tre lettere e ad una lettera per gli amminoacidi. Chiralità. Legame peptidico come ibrido di risonanza. Costanti acide dei principali gruppi ionizzabili. Amminoacidi essenziali. Proteine e peptidi. Legame peptidico e angoli di torsione phi e psi. Mappe steriche di Ramachandram. Struttura primaria. Amminoacido N- e C- terminale. Analisi degli amminoacidi dopo idrolisi acida. Cromatografo a scambio cationico. Reazione con ninidrina. Degradazione di Edman. Nel 1953 Sanger sequenzia l'insulina. Mappe triptiche. Struttura secondaria: strutture periodiche. Alfa-elica: numero di residui per giro, numero di atomi per ansa, direzione dei legami a ponte idrogeno e proiezione delle catene laterali. Eliche 3 (10). Eliche anfipatiche e idrofobiche. Struttura beta-sheet: caratteristiche. Parametri che caratterizzano le strutture secondarie: passo, altezza, numero di residui, numero di atomi per ansa. Turn: alfa, beta e gamma. Strutture super-secondarie. Struttura terziaria: termodinamica del ripiegamento. Legami che stabilizzano la struttura terziaria. Effetto idrofobico spiegato su base entropica. Esperimento di Anfinsen. Folding e domini. Denaturazione reversibile e irreversibile. Chaperoni molecolari. Agenti e ambienti denaturanti. Temperatura di denaturazione. Struttura quaternaria. Omodimeri e eterodimeri. Interazioni che stabilizzano la struttura quaternaria. Sintesi peptidica in soluzione e su fase solida. Esempio di proteina fibrosa: collagene. Esempio di proteina globulare: mioglobina.

Gli idrati del carbonio. Funzioni dei carboidrati. Monosaccaridi: denominazione in base alla lunghezza di catena e alla presenza di gruppi aldeidici o chetonici. Triosi, aldotetrosi, pentosi ed esosi. Denominazione D o L per i carboidrati. Anomeri del D-glucosio. Forme emiacetaliche alfa e beta: formule di Fischer e di Haworth. Mutarotazione. Forme a sedia. Composizione della miscela di anomero all'equilibrio. Potere ottico rotatorio. Conversione di un anomero in acetale: legame glicosidico. Forme piranosiche e furanosiche. Zuccheri ammino, desossi ed acidi. Acidi aldonici e uronici. Disaccaridi: caratteri distintivi. Zuccheri riducenti e non. Il maltosio ed il cellobiosio. Polisaccaridi: caratteri distintivi. Omopolisaccaridi con ruoli di riserva energetica o strutturali e eteropolisaccaridi con ruoli informativi. Amido: amilosio e amilopectina. Struttura elicoidale dell'amilosio. Differenze tra amilopectina e glicogeno. Degradazione enzimatica dell'amilosio e dell'amilopectina. Cellulosa e chitina. Chitosano. Glicoconiugati: proteoglicani, peptidoglicani e glicoproteine. Aggregati proteoglicanici. Glicosamminoglicani. Acido ialuronico. Peptidoglicani delle pareti batteriche. Ruolo delle glicosilazioni nelle glicoproteine: solubilità, degradazione.

Lipidi: struttura anfipatica. Funzioni. Strutture tramite self-assembling: monostrato, micelle e vescicole. Acidi grassi saturi e insaturi. Abbreviazioni. Grassi: trigliceridi degli acidi grassi. Cere. Lipidi che formano bilayers. Glicerofosfolipidi. Sfingolipidi, ceramidi e glicosfingolipidi. Glicoglicerolipidi. Colesterolo. Membrana plasmatica: composizione e fluidità.

Acidi nucleici: ruolo. Nucleotidi e nucleotidi. Differenze tra RNA e DNA. Basi puriniche e pirimidiniche. Basicita' delle ammine primarie, secondarie e terziarie rispetto all'ammoniaca. Basicita' delle ammine aromatiche. Struttura primaria, secondaria e terziaria degli acidi nucleici. Doppia elica di Watson e Crick: caratteristiche. Complementarietà tra basi e autoreplicazione. Stabilità di DNA e RNA agli acidi e alle basi. Agenti intercalanti. Denaturazione del DNA. Genoma. Replicazione. Filamento lento e veloce. Malattie genetiche ed evoluzione. Sintesi semiconservativa. Trascrizione del filamento stampo : ruolo dell'mRNA. Traduzione: il codice genetico. Come il t-RNA traduce la sequenza dell'mRNA in sequenza proteica. Condoni e anti-codoni. RNA ribosomiale. Sequenziamento del DNA con metodo chimico o enzimatico.