

**Dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche**  
**Anno Accademico 2018/19**  
**Registro lezioni del docente ZANIRATO VINICIO**

Attività didattica

---

**CHIMICA ORGANICA AVANZATA [019297]**

**- CHIMICA E TECNOLOGIA FARMACEUTICHE [1151] Classe LM-13**

**Periodo di svolgimento:** *Primo Periodo Didattico*

**Docente titolare del corso:** ZANIRATO VINICIO matr. 002057

**Riepilogo registro docente:**

---

**ZANIRATO VINICIO matr. 002057**

Docente interno - Professori Associati

**Stato registro docente:** Bozza

**Ore inserite:** 100 ore

**Ore previste dall'offerta didattica:** 100 ore

**Gruppi di studenti con i quali è stata svolta l'attività - ore per gruppo**

- prevista per tutti gli studenti (senza gruppi associati) - 100 ore

**Ore inserite per tipologia di attività**

31.5 ore laboratorio :

- prevista per tutti gli studenti (senza gruppi associati) - 31.5 ore

68.5 ore lezione :

- prevista per tutti gli studenti (senza gruppi associati) - 68.5 ore

Firma del docente:.....

Data:.....

VISTO: IL DIRETTORE DI

DIPARTIMENTO.....

**Dettaglio delle attività svolte:**

**CHIMICA ORGANICA AVANZATA [019297]**

**- CHIMICA E TECNOLOGIA FARMACEUTICHE [1151] Classe LM-13**

**20/09/2018 - lezione -**

**Docente:** ZANIRATO VINICIO

**Ore:** 2

**Titolo attività:**

introduzione, presentazione. Ammine

**Descrizione attività:**

Presentazione del corso. Modalità lezione e tipo di esame. Testi consigliati.

Ammine: definizione, classificazione. Basicità espressa come pK<sub>B</sub>B e/o pK<sub>A</sub>BH. Eschweiler-Clarke.

Staudinger.Aza-Wittig.

---

**21/09/2018 - lezione -**

**Docente:** ZANIRATO VINICIO

**Ore:** 2

**Titolo attività:**

Ammine

**Descrizione attività:**

Ammine: preparazioni via alchilazione atomo di azoto e riduzione di altri gruppi funzionali.

Nitrosazione ammine aromatiche e alifatiche. Benzendiazonio: Sandmeyer. Eliminazione di Hofmann

(regioselettività) e di Cope. Stati di transizione anti e sin coplanari. Sono reazioni stereospecifiche.

---

**27/09/2018 - lezione -**

**Docente:** ZANIRATO VINICIO

**Ore:** 2

**Titolo attività:**

Amminoacidi

**Descrizione attività:**

Amminoacidi caratteristiche strutturali. Amminoacidi. Forme cationica, zwitterionica ed anionica. Punto isoelettrico. Calcolo del punto isoelettrico di amminoacidi e peptidi.

---

**28/09/2018 - lezione -**

**Docente:** ZANIRATO VINICIO

**Ore:** 2

**Titolo attività:**

Amminoacidi

**Descrizione attività:**

Sintesi di amminoacidi: Gabriel e Strecker. Risoluzione miscela racemica di amminoacidi. Sintesi

peptidica: attivazione carbossile con DCC. Protezione amminogruppo con Boc, Z e Fmoc. Lipidi:

strutture.

---

**04/10/2018 - lezione -**

**Docente:** ZANIRATO VINICIO

**Ore:** 2

**Titolo attività:**

Carboidrati

**Descrizione attività:**

Carboidrati: serie sterica D/L. Strutture di Fischer e cicliche. Anomeria. Mutarotazione. Forme furanosiche e piranosiche. Effetto anomero. Formazione di #- e #-glicosidi. Reazione del glucosio con acetone e con benzaldeide (bisacetone e benzilidenderivato).

---

**05/10/2018 - lezione -**

**Docente:** ZANIRATO VINICIO

**Ore:** 2

**Titolo attività:**

Carboidrati

**Descrizione attività:**

Tollens/Fehling-proprietà riducenti. Carboidrati reazione con acido periodico (Malaprade). Riduzione a glicitoli. Sintesi Kiliani-Fischer. Nucleosidi, Disaccaridi, Polisaccaridi.

---

**11/10/2018 - lezione -**

**Docente:** ZANIRATO VINICIO

**Ore:** 2

**Titolo attività:**

Enolati

**Descrizione attività:**

Teoria della perturbazione. Equazione di Klopman-Salem. Controllo di carica e controllo di frontiera. Teoria di Pearson degli acidi/basi duri e molli. Tautomeria. Gli Enolati sono nucleofili bidentati isoelettronici con allilazione. Tautomeria. Gli Enolati sono nucleofili bidentati isoelettronici con allilazione. Gli OM dell'allilazione e di enolati.

---

**12/10/2018 - lezione -**

**Docente:** ZANIRATO VINICIO

**Ore:** 2

**Titolo attività:**

Enolati

**Descrizione attività:**

Tipologie di enoli/enolati. Enoli stabili. Isomerizzazioni e racemizzazioni via tautomeria. Enolati: reazioni di elettrofili all'ossigeno. Formazione di sililenoletteri, di boro enolati e di enoltriflati.

---

**18/10/2018 - lezione -**

**Docente:** ZANIRATO VINICIO

**Ore:** 2

**Titolo attività:**

Enolati

**Descrizione attività:**

Enolati: reazioni al carbonio di elettrofili eteroatomici. Enolati: reazioni al carbonio alfa di alogenuri alchilici. Regioselettività nell'alchilazione di chetoni. Impiego di enammine. Impiego di sililenoletteri e di aza-enolati in reazioni di  $\alpha$ -alchilazione.

---

**19/10/2018 - lezione -**

**Docente:** ZANIRATO VINICIO

**Ore:** 2

**Titolo attività:**

Enolati

**Descrizione attività:**

Alchilazione di  $\beta$ -dicarbonili: sintesi malonica ed acetacetica. Reazione aldolica: autocondensazione in condizioni equilibranti.

Reazione aldolica incrociata: come governarla. Condizioni non equilibranti con LDA.

---

**23/10/2018 - lezione -**

**Docente:** ZANIRATO VINICIO

**Ore:** 2

**Titolo attività:**

Enolati

**Descrizione attività:**

Stereoselettività: modello Zimmerman-Traxler. Sililenoletteri e Azaenolati. Anione del nitrometano reazione di Henry. Sale di Eschenmoser (base di Mannich). Wittig (iluri stabilizzati). Appel e Mitsunobu: reazioni trascinate dall'ossidazione della trifenilfosfina. Iluri di S per ottenere ossirani e aziridine. Olefinazione di Julia e Peterson: cenni.

---

**25/10/2018 - lezione -**

**Docente:** ZANIRATO VINICIO

**Ore:** 2

**Titolo attività:**

Enolati

**Descrizione attività:**

Enolati di esteri: Reformatskii e Darzens. Enolati di composti  $\beta$ -dicarbonilici: Knoevenagel, Doebner e Perkin. Reazioni aldoliche intramolecolari. Esteri come elettrofili: Reazione di Claisen. Claisen intramolecolari e incrociate. Claisen a pH fisiologico.

---

**08/11/2018 - lezione -**

**Docente:** ZANIRATO VINICIO

**Ore:** 2

**Titolo attività:**

Enolati

**Descrizione attività:**

Addizioni Michael: regioselettività. Tipologia di gruppo elettronattrattore e di nucleofilo. Particolari addizioni coniugate. Formazione chemoselettiva di ossirani. Reazioni "tandem": Michael-alchilazione; Michael-Michael; Michael-aldolica (Baylis-Hillman/Robinson); Michael-Claisen.

---

**09/11/2018 - lezione -**

**Docente:** ZANIRATO VINICIO

**Ore:** 2

**Titolo attività:**

Enolati

**Descrizione attività:**

Umpolung: Cianuro (condensazione benzoica). Tiamina e reattivo Stetter. TosMIC. Reazioni multicomponente con isocianuri (Passerini e Ughi).

Orbitali Molecolari del benzene.

---

**13/11/2018 - lezione -**

**Docente:** ZANIRATO VINICIO

**Ore:** 2

**Titolo attività:**

Aromatici

**Descrizione attività:**

Energia OM e piani nodali. Sostituzione elettrofila aromatica. Meccanismo a due stadi. Profilo energetico. Nitrazione. Solfonazione. Alogenazione. Alchilazione e Acilazione di F.C.

Riduzione nitrobenzene ad anilina.

---

**14/11/2018 - lezione -**

**Docente:** ZANIRATO VINICIO

**Ore:** 2

**Titolo attività:**

Aromatici

**Descrizione attività:**

Sandmeyer. Diazocomposti. Fenolo: acidità. Riduzioni di Wolff-Kishner e Clemmensen. Reazioni in posizione benzilica (ossidazione, alogenazione, riduzione). Regioselettività nella seconda sostituzione. Effetto orientante di sostituenti attivanti e disattivanti. Sostituzioni Nucleofile Aromatiche: via intermedio benzino; via intermedio di Meisenheimer.

---

**15/11/2018 - lezione -**

**Docente:** ZANIRATO VINICIO

**Ore:** 2

**Titolo attività:**

Eteroaromatici

**Descrizione attività:**

Requisiti per aromaticità. Regola di Huckel e circonferenza di Frost. Anione ciclopentadienilico. Aromaticità di Pirrolo e Piridina. Momento dipolare, basicità, reattività verso elettrofili. Pirrolo: reattività all'N e al C2. Vilsmeier-Haack.

---

**16/11/2018 - lezione -**

**Docente:** ZANIRATO VINICIO

**Ore:** 2

**Titolo attività:**

Eteroaromatici

**Descrizione attività:**

Pirrolo: reazione di Mannich. Orto-Litiazione furano. Piridina Nucleofilia all'azoto. PCC e PDC. (Ossidazioni: Kornblum, Swern, Dess-Martin). Sostituzioni elettrofile su piridina-ossido. Chichibabin. Reattività a confronto: Pirimidina-imidazolo e chinolina-indolo.

---

**19/11/2018 - lezione -**

**Docente:** ZANIRATO VINICIO

**Ore:** 2

**Titolo attività:**

Eteroaromatici

**Descrizione attività:**

Sintesi di eterocicli. Schemi generali. Sintesi di Knorr del pirrolo e Sintesi di Hantzsch della piridina. Biginelli per pirimidina. Sintesi di Fischer e Reissert per indolo. Skraup per chinolina. Bischler-Napierlaski per isochinolina.

---

**20/11/2018 - lezione -**

**Docente:** ZANIRATO VINICIO

**Ore:** 2

**Titolo attività:**

Catalisi del Palladio

**Descrizione attività:**

Reazioni catalizzate dal Pd. Metalli transizione e configurazione elettronica. Complessi di coordinazione: classificazione dei ligandi. Complessi di Pd(0) e di Pd(II). Regola dei 18/16 elettroni. Sigma-donazione e #-retrodonazione. Reazioni chiave: dissociazione/associazione di ligandi, scambio di ligando, addizione ossidativa/eliminazione riduttiva. Buchwald-Hartwig.

---

**21/11/2018 - lezione -**

**Docente:** ZANIRATO VINICIO

**Ore:** 2

**Titolo attività:**

Catalisi del Palladio

**Descrizione attività:**

Reazioni fondamentali dei complessi dei metalli di transizione: inserzione di legante/ beta eliminazione. Mizoroki-Heck: regioselettività, stereoselettività, stereospecificità. Eliminazione # o #. Heck su alcoli allilici e cicloalcheni.

---

**22/11/2018 - lezione -**

**Docente:** ZANIRATO VINICIO

**Ore:** 2

**Titolo attività:**

Palladio/Pericicliche

**Descrizione attività:**

Idrogenazione catalitica di alcheni e di alchini (Lindlar). Suzuki-Miyaura e Sonogashira cross-coupling. Pericicliche: osservazioni sperimentali. Conformazione del diene, caratteristiche elettroniche del diene e del dienofilo. Stereospecificità, diastereoselettività (la regola endo).

---

**23/11/2018 - lezione -**

**Docente:** ZANIRATO VINICIO

**Ore:** 2

**Titolo attività:**

Pericicliche

**Descrizione attività:**

Regioselettività nelle cicloaddizioni. La teoria che interpreta i dati sperimentali. Il principio di conservazione della simmetria degli orbitali molecolari interpreta stereospecificità diastereoselettività e regioselettività dei processi di cicloaddizione.

---

**26/11/2018 - laboratorio -**

**Docente:** ZANIRATO VINICIO

**Ore:** 4.5

**Titolo attività:**

Condensazione aldolica: preparazione dibenzalacetone

**Descrizione attività:**

Condensazione fra benzaldeide e acetone. Preparazione e cristallizzazione del dibenzalacetone.

---

**26/11/2018 - lezione -**

**Docente:** ZANIRATO VINICIO

**Ore:** 2

**Titolo attività:**

Pericicliche

**Descrizione attività:**

Cicloaddizioni [2+2] termoidotte. Stereospecificità e regioselettività. [2+2] termoidotte di cheteni e isocianati. Cicloaddizioni 1,3-dipolari. Tipologie di dipoli, sistemi a quattro elettroni # distribuiti su tre atomi. I cicloaddotti sono eterocicli pentaatomici. Stereospecificità e regioselettività.

---

**27/11/2018 - lezione -**

**Docente:** ZANIRATO VINICIO

**Ore:** 2

**Titolo attività:**

Pericicliche

**Descrizione attività:**

Preparazione di azometinilidi, nitroni e nitrilossidi. Cis-diossidrilazione con OsO<sub>4</sub> e ozonolisi. Riduzione di Birch.

Riarrangiamenti sigmatropici. Claisen, Cope, Ossi-Cope, Claisen-Cope, Claisen-Ireland sono pericicliche [3,3]-sigmatropiche. I processi concertati sono: trans-stereoselettivi, diastereoselettivi ed enantiospecifici. Interpretazione via OMF.

---

**27/11/2018 - laboratorio -**

**Docente:** ZANIRATO VINICIO

**Ore:** 4.5

**Titolo attività:**

Weitz-Scheffer

**Descrizione attività:**

Weitz-Scheffer: Epossidazione del calcione

---

**28/11/2018 - laboratorio -**

**Docente:** ZANIRATO VINICIO

**Ore:** 4.5

**Titolo attività:**

Knoevenagel/lattonizzazione

**Descrizione attività:**

Sintesi cumarina derivata da salicilaldeide e dietilmalonato.

---

**28/11/2018 - lezione -**

**Docente:** ZANIRATO VINICIO

**Ore:** 2

**Titolo attività:**

Pericicliche

**Descrizione attività:**

Sigmatropiche: Claisen-Ireland. Alcuni esempi di pericicliche [3,3]sigmatropiche. [1,3]H-foto e [1,3]C-termo sigmatropiche. [1,5]H sigmatropica termica. Trasposizione benzidinica [5,5]. [1,5]H su ciclopentadieni. 1,7H antarafacciale.

Reazioni elettrocicliche: ##ossiallilcane e Favorskii),##aziridine/azametinilidi.

---

**29/11/2018 - lezione -**

**Docente:** ZANIRATO VINICIO

**Ore:** 2

**Titolo attività:**

Pericicliche/ Riarrangiamenti

**Descrizione attività:**

4# (termo e fotoindotte) su cis e trans 1,3-dieni. Nazarov),## (termo e fotoindotte). Biosintesi Vit.

D3.#lettrocicloversioni

Migrazione al carbonio positivo (Wagner-Meerwein). Riarrangiamento Pinacolico.

---

**29/11/2018 - laboratorio -**

**Docente:** ZANIRATO VINICIO

**Ore:** 4.5

**Titolo attività:**

Riduzione carbonile

**Descrizione attività:**

Riduzione carbonile del dibenzalacetone con sodio boridruro

---

**30/11/2018 - lezione -**

**Docente:** ZANIRATO VINICIO

**Ore:** 2

**Titolo attività:**

Riarrangiamenti

**Descrizione attività:**

Riarrangiamenti al carbonio: simipinacologico degli ossirani. Tiffeneau-Demjanov. Riarrangiamento benzilico e similbenzilico. Favorskii. Esempi a dimostrazione del meccanismo. Cicloesadienone-fenolo. Il diazometano: produzione e reattività. I carbeni e la ciclopropanazione di Simmons-Smith.

---

**03/12/2018 - lezione -**

**Docente:** ZANIRATO VINICIO

**Ore:** 2

**Titolo attività:**

Riarrangiamenti

**Descrizione attività:**

Wolff e Arndt-Eistert. Omologazione di Gilbert.

Riarrangiamenti: migrazione ad atomi di ossigeno elettronpoveri. Baeyer-Villiger B.V. : regio e stereoselettività. Riarrangiamento cumene idroperossido.

---

**03/12/2018 - laboratorio -**

**Docente:** ZANIRATO VINICIO

**Ore:** 4.5

**Titolo attività:**

Weitz-Scheffer

**Descrizione attività:**

Weitz-Scheffer: Epossidazione del calcione

---

**04/12/2018 - laboratorio -**

**Docente:** ZANIRATO VINICIO

**Ore:** 4.5

**Titolo attività:**

Condensazione aldolica: preparazione dibenzalacetone

**Descrizione attività:**

Condensazione fra benzaldeide e acetone. Preparazione e cristallizzazione del dibenzalacetone.

---

**04/12/2018 - lezione -**

**Docente:** ZANIRATO VINICIO

**Ore:** 2

**Titolo attività:**

Riarrangiamenti

**Descrizione attività:**

Riarrangiamenti: migrazione ad atomi di azoto elettronpoveri. Riarrangiamenti di Hofmann, Curtius, Lossen, Schmidt, Aubé-Schmidt, Pearson-Schmidt, Beckmann. Reazione di Ritter. Frammentazione di Beckmann.

---

**05/12/2018 - laboratorio -**

**Docente:** ZANIRATO VINICIO

**Ore:** 4.5

**Titolo attività:**

Knoevenagel/lattoneizzazione

**Descrizione attività:**

Sintesi cumarina derivata da salicilaldeide e dietilmalonato

---

**05/12/2018 - lezione -**

**Docente:** ZANIRATO VINICIO

**Ore:** 2

**Titolo attività:**

Nomenclatura eterocicli

**Descrizione attività:**

Nomenclatura eterocicli: prefissi e suffissi. Azoli, azine, azepine. Ossoli, ossine, ossepine.

Nomenclatura: eterocicli con due o più eteroatomi. Nomenclatura: eterocicli benzo-fusi.

---

**06/12/2018 - lezione -**

**Docente:** ZANIRATO VINICIO

**Ore:** 2

**Titolo attività:**

Nomenclatura eterocicli

**Descrizione attività:**

Nomenclatura: sistemi con due anelli eterociclici. Giunzioni spiraniche. Esempi di nomenclatura e numerazione. Nomenclatura bicicli con carboni a testa di ponte.

Delucidazione modalità esame.

---

**06/12/2018 - lezione -**

**Docente:** ZANIRATO VINICIO

**Ore:** 4.5

**Titolo attività:**

Riduzione carbonile

**Descrizione attività:**

Riduzione carbonile del dibenzalacetone con sodio boridruro

---