

# Chimica degli alimenti: elementi di chimica organica



***Prof. Alessandro Bagno***

***Dipartimento di Scienze Chimiche, Università di Padova***

**<http://www.chimica.unipd.it/alessandro.bagno>**

**[alessandro.bagno@unipd.it](mailto:alessandro.bagno@unipd.it)**

## Indice

|  |  |
|--|--|
| Chimica organica.....  | 4  |
| Struttura elettronica dell'atomo.....                          | 5  |
| Forma degli orbitali <i>s</i> e <i>p</i> .....                 | 6  |
| Ibridizzazione <i>sp</i> <sup>3</sup> : il metano.....         | 7  |
| Ibridizzazione <i>sp</i> <sup>2</sup> : l'etilene.....         | 8  |
| Ibridizzazione <i>sp</i> : l'acetilene.....                    | 9  |
| Ibridizzazione con altri atomi.....                            | 10   |
| Isomeri. Formule di struttura.....                             | 11   |
| Gli alcani.....  | 12   |
| Interazioni intermolecolari.....                               | 13   |
| Reazioni degli alcani.....                                     | 14   |
| Isomeria conformazionale: etano.....                           | 15   |
| Cicloalcani.....   | 16   |
| Isomeria geometrica nei cicloalcani.....                       | 17   |
| Conformazioni del cicloesano.....                              | 18   |
| Gruppi funzionali.....   | 19   |
| Gruppi funzionali con eteroatomi.....                          | 20   |
| Nomenclatura IUPAC. 1.....                                     | 21   |
| Nomenclatura IUPAC. 2.....                                     | 22   |
| Gli alcheni.....   | 23   |
| Nomenclatura degli alcheni.....                                | 24   |
| Polimerizzazione degli alcheni.....                            | 26   |
| Intermedi reattivi.....  | 27   |
| Gli alchini e i dieni (polieni).....                           | 28   |
| Benzene e composti aromatici.....                              | 29   |
| Nomenclatura di alchini, polieni e derivati del benzene.....   | 30   |
| Stereoisomeria.....  | 57   |
| Polarizzazione della luce ed origine dell'attività ottica..... | 58   |
| Polarimetria e misura dell'attività ottica.....                | 59   |
| Origine della stereoisomeria.....                              | 60   |
| Stereoisomeria.....  | 61   |
| Proiezioni di Fischer.....                                     | 62   |
| Il postulato di Fischer.....                                   | 63   |
| La convenzione D/L.....  | 64   |
| Diastereoisomeria. 1.....                                      | 65   |
| Diastereoisomeria. 2.....                                      | 66   |
| Diastereoisomeria da isomeria geometrica.....                  | 67   |
| Modi sempre più precisi per descrivere le molecole.....        | <b>Errore. Il segnalibro non è definito.</b> |
| Alogenuri alchilici, vinilici e arilici.....                   | 31   |
| Nomenclatura degli alogenuri.....                              | 32   |
| Alcoli e fenoli.....   | 33   |
| Eteri.....   | 34   |
| Nomenclatura di alcoli, fenoli ed eteri.....                   | 35   |
| Epossidi.....  | 36   |
| Ammine.....  | 37   |
| Nomenclatura delle ammine.....                                 | 38   |
| Aldeidi e chetoni.....   | 39   |
| Nomenclatura di aldeidi e chetoni.....                         | 40   |
| Reazioni di aldeidi e chetoni. 1.....                          | 41   |
| Reazioni di aldeidi e chetoni. 2.....                          | 42   |
| Tautomeria cheto-enolica.....                                  | 43   |
| Acidi carbossilici.....  | 44   |
| Nomenclatura degli acidi carbossilici.....                     | 45   |
| Preparazione e reazioni degli acidi carbossilici.....          | 46   |
| Derivati degli acidi carbossilici.....                         | 47   |
| Nomenclatura dei derivati degli acidi carbossilici.....        | 48   |

|   |  |
|---|--|
| Reazioni delle anidridi (e cloruri) .....       | 49   |
| Reazioni degli esteri .....                     | 50   |
| Reazioni di ammidi e nitrili .....              | 51   |
| Ammidi non carbossiliche .....                  | 52   |
| Composti eterociclici .....                     | 53   |
| Eterocicli aromatici pentaatomici .....         | 54   |
| Eterocicli aromatici esaatomici: piridina ..... | 55   |
| Pirimidina e purina .....                       | 56   |
| Carboidrati .....                               | 57   |
| Metabolismo dei carboidrati .....               | <b>Errore. Il segnalibro non è definito.</b> |
| Monosaccaridi. 1 .....                          | 69   |
| Monosaccaridi. 2 .....                          | 70   |
| Mutarotazione del glucosio .....                | 71   |
| Forme emiacetaliche dei monosaccaridi .....     | 72   |
| Struttura ciclica dei monosaccaridi .....       | 73   |
| Glicosidi .....                                 | 74   |
| N-Glicosidi e deossizuccheri .....              | 75   |
| Amminozuccheri .....                            | 76   |
| Classificazione dei polisaccaridi .....         | 77   |
| Disaccaridi .....                               | 78   |
| Polisaccaridi .....                             | 79   |
| Amminoacidi e proteine .....                    | 80   |
| Amminoacidi .....                               | 81   |
| Amminoacidi presenti nelle proteine .....       | 82   |
| Proprietà degli amminoacidi .....               | 83   |
| Peptidi .....                                   | 84   |
| Classificazione delle proteine .....            | 85   |
| Struttura delle proteine. 1 .....               | 86   |
| Struttura delle proteine. 2 .....               | 87   |
| Enzimi .....                                    | 88   |
| Lipidi .....                                    | 89   |
| Grassi o triacilgliceroli .....                 | 90   |
| Idrolisi dei grassi: saponificazione .....      | 91   |
| I saponi come detergenti: le micelle .....      | 92   |
| Fosfolipidi .....                               | 93   |
| Terpeni e terpenoidi .....                      | 94   |
| Esempi di terpeni naturali .....                | 95   |
| Steroidi .....                                  | 96   |
| Acidi nucleici .....                            | 97   |
| Struttura primaria degli acidi nucleici .....   | 98   |
| La doppia elica .....                           | 99   |
| Replicazione del DNA .....                      | 100  |

# Chimica organica

***La branca della chimica che studiava le sostanze trovate negli organismi viventi...***

- Wöhler:  $\text{NH}_4\text{CNO}$  (ammonio cianato)  $\rightarrow$   $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  (urea)

***...chimica dei composti del carbonio***

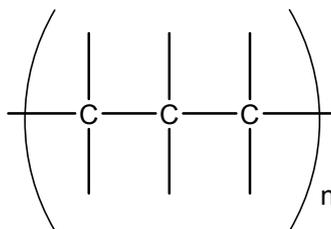
- Milioni di composti costituiti da C, H, O, N, alogeni, P, S, e Si

***C, H... sono poco elettronegativi. La grandissima maggioranza delle molecole organiche possiede solo legami covalenti***

***Legame covalente: condivisione di due elettroni, ciascuno fornito dai due atomi che si legano***

- Gli atomi legati condividono una coppia di elettroni in modo che ciascun atomo completi il proprio ottetto
- Il legame covalente è il più diffuso in chimica organica

***Il carbonio forma facilmente catene "infinite" molto stabili***



***Caratteristica unica nella tavola periodica***

## Struttura elettronica dell'atomo

- Atomo composto da un nucleo centrale (protoni + neutroni) e da elettroni in gusci a diverse energie

*I gusci sono in numero limitato o quantizzati, caratterizzati da*

- Energia
- Quattro numeri quantici
- Ciascun guscio è costituito da sotto-gusci → orbitali, ciascuno occupato da due elettroni

*Per ogni guscio: 1 orbitale di tipo s, 3 orbitali di tipo p, 5 orbitali di tipo d*

| Guscio | orbitali   | n. totale elettroni |
|--------|------------|---------------------|
| 1      | 1s         | 2                   |
| 2      | 2s, 2p     | 2 + 6 = 8           |
| 3      | 3s, 3p, 3d | 2 + 6 + 10 = 18     |

*Non è possibile conoscere la posizione di un elettrone ad un dato istante*

- Ciascun orbitale fornisce la probabilità di trovare un dato elettrone in un determinato punto dello spazio
- Principio di aufbau

Gli elettroni vanno aggiunti negli orbitali a più bassa energia disponibili

Due elettroni in un orbitale debbono avere spin antiparallelo (Principio di esclusione di Pauli)

In caso di orbitali a uguale energia si pone un solo elettrone in ciascun orbitale finchè tutti gli orbitali non ne abbiano almeno uno (Regola di Hund)

## Forma degli orbitali s e p

### **Prendiamo in considerazione solo gli orbitali s e p**

Gli orbitali *d* e *f* sono poco importanti in chimica organica

- **Gli orbitali s hanno forma sferica**

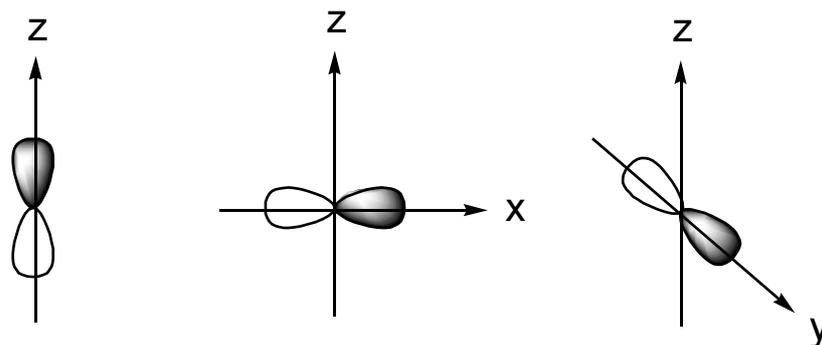


- **Gli orbitali p ( $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ ) hanno forma bilobata**

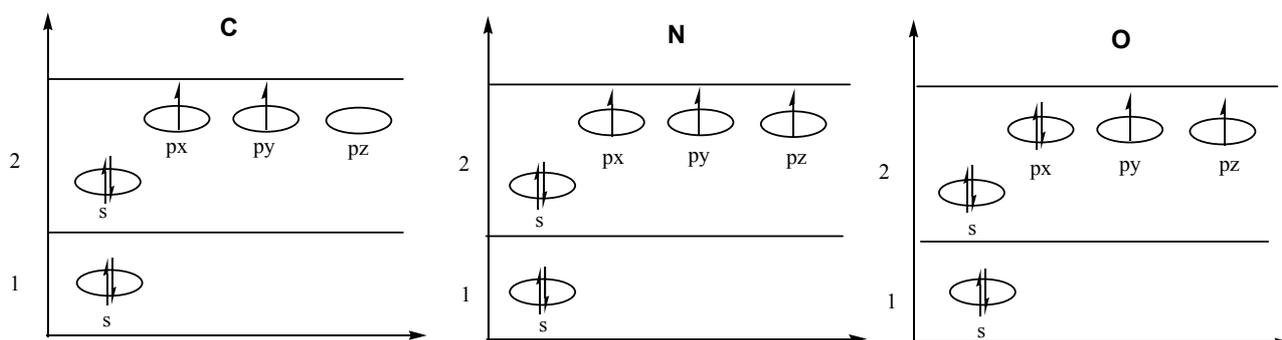
I lobi sono simmetrici lungo un asse che passa attraverso il nucleo

Cambiano di segno al nucleo

La densità complessiva è sferica



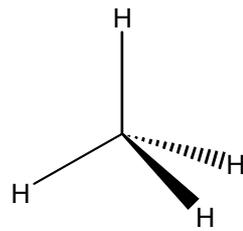
### **Struttura elettronica di carbonio, azoto e ossigeno**



# Ibridizzazione $sp^3$ : il metano

***Nella grande maggioranza dei composti il carbonio è legato a 4 atomi***

- **Struttura tetraedrica del metano**



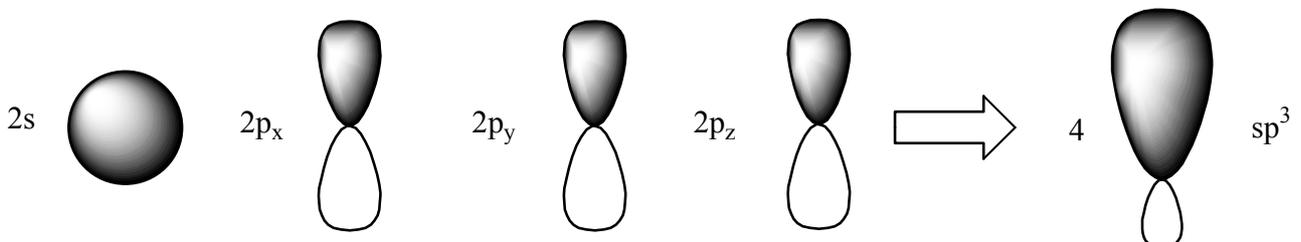
**Angoli HCH = 109.5°**

- **La configurazione elettronica ha solo 2 elettroni spaiati!**

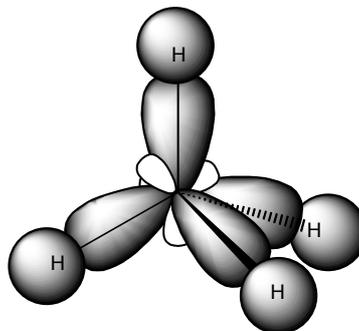
Ci si attendono solo 2 legami

- **Da un punto di vista energetico, è molto più conveniente formare 4 legami**

- **Per giustificare queste proprietà: l'orbitale  $s$  e i 3 orbitali  $p$  dello stesso guscio si combinano a dare 4 orbitali ibridi  $sp^3$ , disposti lungo i vertici di un tetraedro**



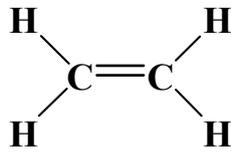
- **Ciascun legame C–H si forma per condivisione di un elettrone  $sp^3$  C e dell'elettrone 1s H (legame  $\sigma$ )**



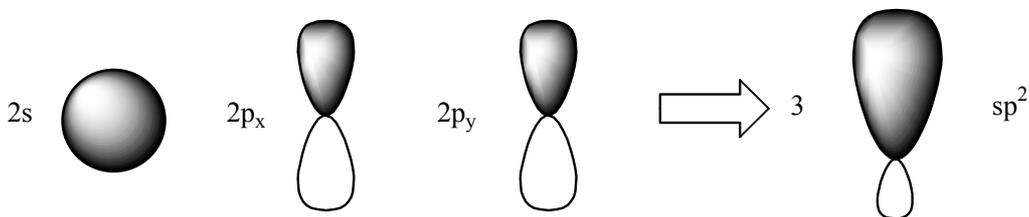
Legame  $\sigma$ : la densità elettronica è max lungo l'asse internucleare

# Ibridizzazione $sp^2$ : l'etilene

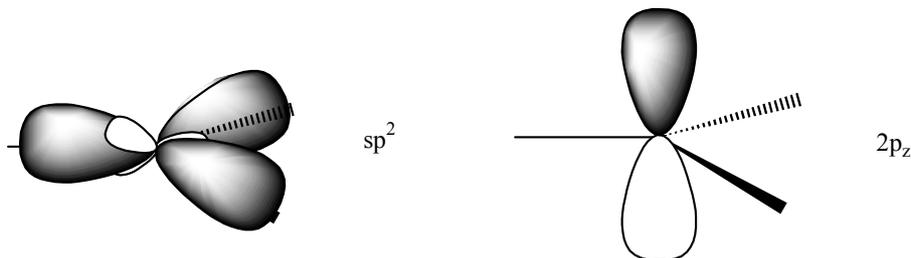
*L'etilene è planare, con angoli di ca.  $120^\circ$*



- Per giustificare queste proprietà: l'orbitale  $s$  e 2 dei 3 orbitali  $p$  si combinano a dare 3 orbitali ibridi  $sp^2$ , disposti su un piano a  $120^\circ$  (ibridizzazione trigonale)



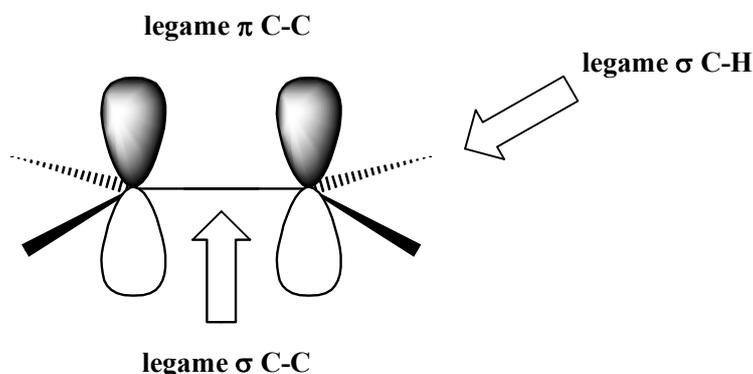
- Rimane un orbitale  $p$  perpendicolare al piano



- Gli orbitali  $sp^2$  portano ai legami  $\sigma$  C-C e C-H, mentre la sovrapposizione dei due orbitali  $p$  porta al legame  $\pi$  C-C

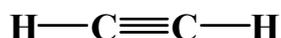
Legame  $\pi$ : la densità elettronica è max fuori dell'asse internucleare

- Doppio legame C=C

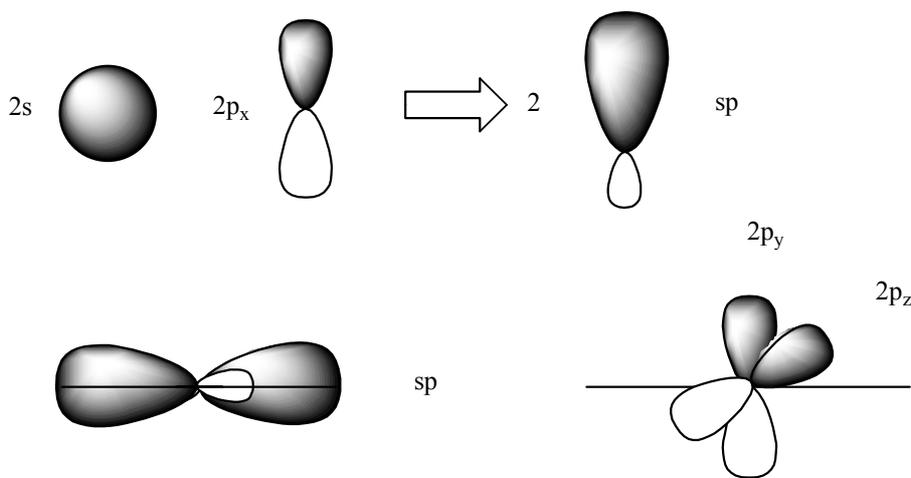


## Ibridizzazione $sp$ : l'acetilene

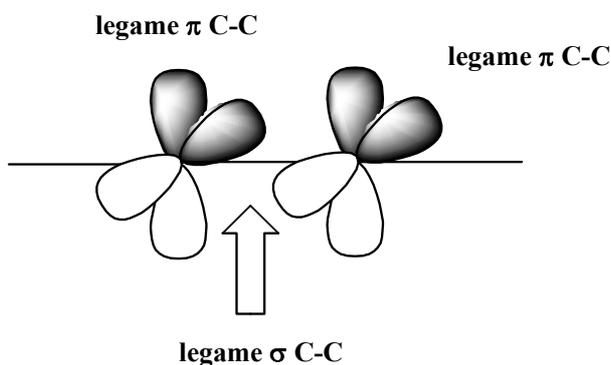
*L'acetilene è lineare, con angoli di  $180^\circ$*



- Per giustificare queste proprietà: l'orbitale  $s$  e 1 dei 3 orbitali  $p$  si combinano a dare 2 orbitali ibridi  $sp$ , disposti linearmente a  $180^\circ$  (ibridizzazione digonale)



- I due orbitali  $p$  sono perpendicolari tra loro e perpendicolari all'asse degli orbitali  $sp$
- I 2 orbitali  $\pi$  del triplo legame  $\text{C}\equiv\text{C}$  si formano per sovrapposizione degli orbitali  $p$  non ibridizzati, e sono perpendicolari all'asse  $\sigma$  e tra di loro

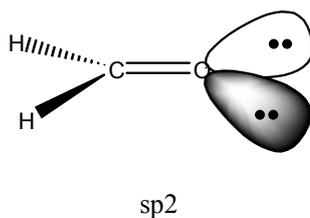
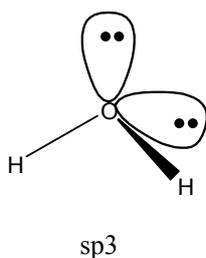
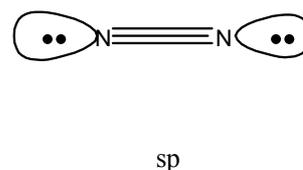
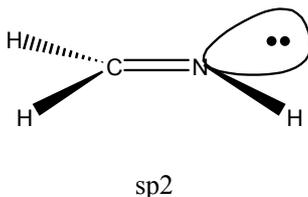
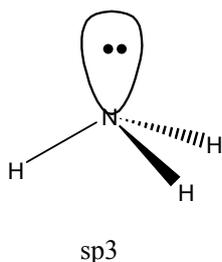


Gli elettroni  $\pi$  danno luogo ad una densità cilindrica attorno all'asse  $\text{C}-\text{C}$

## Ibridizzazione con altri atomi

***Il concetto di ibridizzazione non è limitato a C, H***

- **Un orbitale ibrido può essere occupato da una coppia di elettroni di non legame**



***La geometria è prevedibile assumendo che ogni coppia di elettroni si comporti come un sostituente***

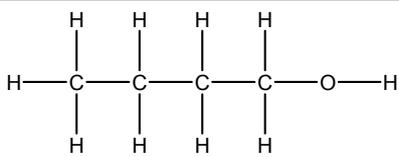
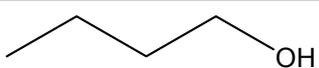
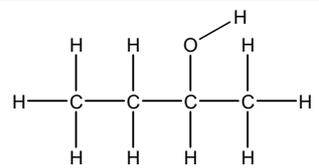
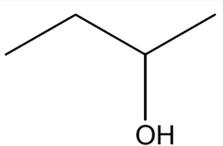
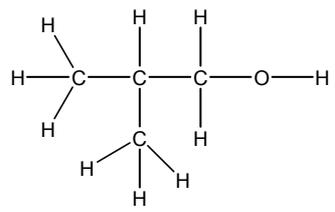
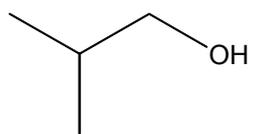
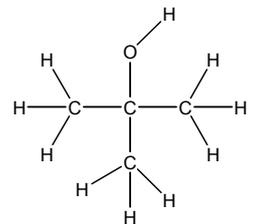
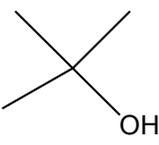
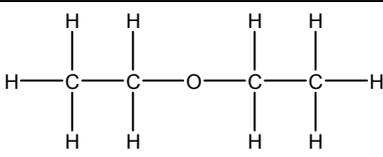
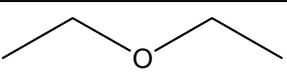
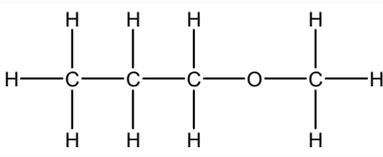
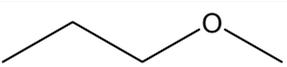
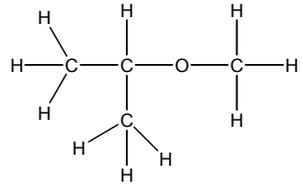
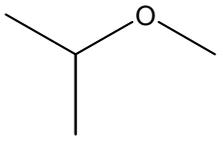
***Intorno ad un legame  $\sigma$  vi è libera rotazione, mentre la presenza di un legame  $\pi$  rende la molecola rigida***

## Isomeri. Formule di struttura

**Isomeri di costituzione: molecole costituite dallo stesso numero e tipo di atomi, connessi in modo diverso**

Sono molecole diverse a tutti gli effetti

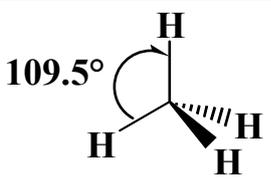
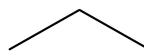
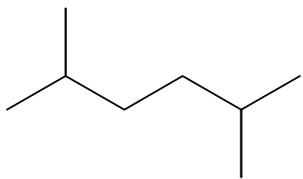
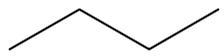
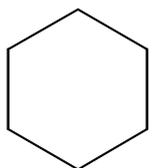
• **Esempio: gli isomeri C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O**

| Struttura di Kekulé   | Condensata   | Lineare   |
|---|--|---|
|    | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OH   |    |
|    | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>  |    |
|  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> OH   |  |
|  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COH  |  |
|  | (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O<br>(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O |  |
|  | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>                                     |  |
|  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOCH <sub>3</sub>   |  |

## Gli alcani

**Formula generale:  $C_nH_{2n+2}$ . C ibridizzato  $sp^3$**

- Il capostipite è il metano,  $CH_4$
- Idrocarburi saturi
- Gli alcani a catena lineare vengono chiamati *n*-alcani
- $C_1$ - $C_4$  sono gas; gli altri liquidi o solidi a temperatura e pressione ambiente

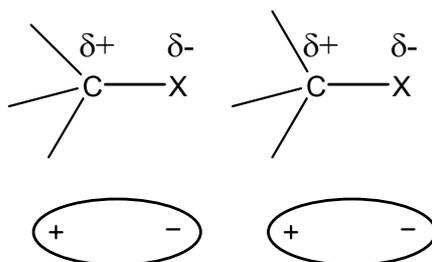
|   |         |  |                    |
|---|---------|--|--------------------|
|    | Metano  | C–C 1.54 Angstrom  | C–H 1.095 Angstrom |
|   | Etano   |   | <i>n</i> -Alcani   |
|  | Propano |  | Alcani ramificati  |
|  | Butano  |   | Cicloalcani        |

## Interazioni intermolecolari

**Le interazioni tra molecole neutre sono di vario tipo:**

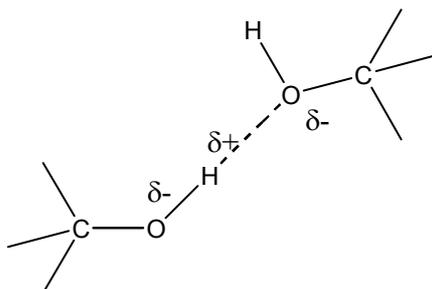
- **Interazioni dipolo-dipolo**

Richiedono legami tra atomi di diversa elettronegatività, ad es. C–Cl



- **Legami a idrogeno**

Richiedono un legame X–H fortemente polarizzato, ad es. O–H, N–H (donatore) e un atomo elettronegativo (accettore)



Cfr. punto di ebollizione di  $\text{H}_2\text{O}$  (100 °C) e  $\text{H}_2\text{S}$  (-60 °C)

- **Forze di Van der Waals**

Dovute al movimento degli elettroni intorno al nucleo, dipendono dalla superficie di contatto tra le molecole. Es. argon (p. eb. -186 °C)

- **Negli alcani non sono possibili legami a idrogeno**

Scarsa elettronegatività del carbonio

- **Le uniche forze tra le molecole sono di van der Waals**

Punti di fusione ed ebollizione relativamente bassi



**Grassi liquidi e solidi**

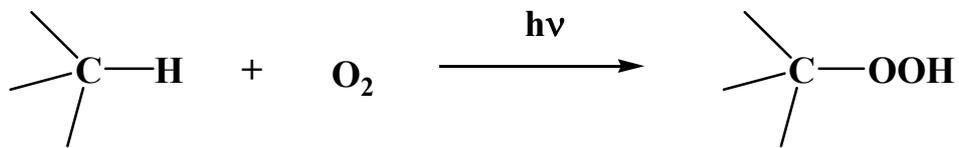
# Reazioni degli alcani

## Combustione

- È la più importante delle reazioni degli alcani, per l'energia che viene emessa



## Addizione radicalica di $\text{O}_2$



- Reazione molto lenta senza catalizzatori

Idroperossidi



**Degradazione dei grassi durante la conservazione e la frittura**

# Isomeria conformazionale: etano

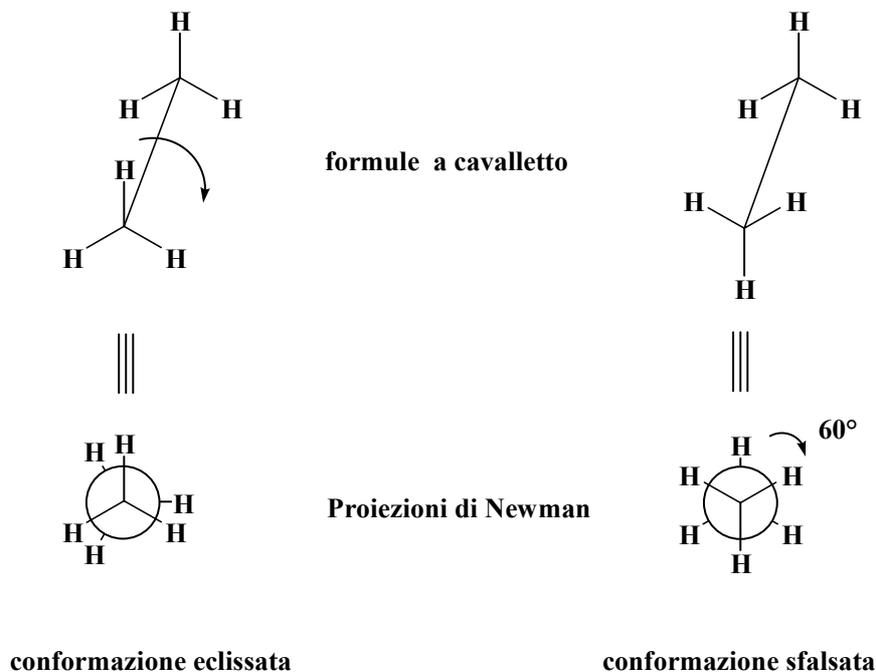
**Attorno ad un legame semplice ( $\sigma$ ) vi è “libera rotazione”**

- In realtà richiede una piccola quantità di energia → barriera rotazionale

- **Due strutture limite:**

Gli atomi di idrogeno sono tutti gli uni dietro gli altri (conformazione eclissata)

Gli atomi di idrogeno del carbonio davanti sono alla massima distanza possibile da quelli del carbonio dietro ( $60^\circ$ ) (conformazione sfalsata)



- La conformazione sfalsata è quella a più bassa energia, mentre la conformazione eclissata è quella a più alta energia
- Queste rotazioni avvengono molto rapidamente a T ambiente

# Cicloalcani

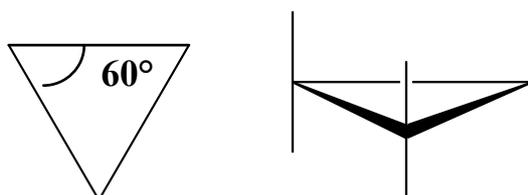
**Formula generale:  $C_nH_{2n}$ . C ibridizzato  $sp^3$**

## Tensione di anello

### • Ciclopropano

Una sola conformazione planare, idrogeni completamente eclissati

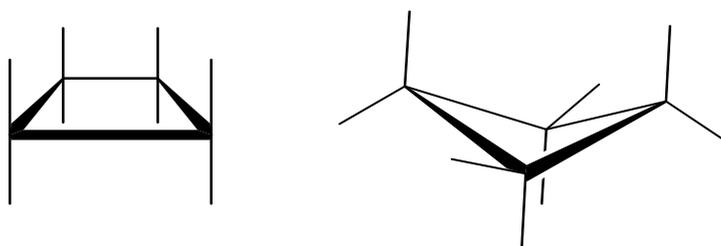
Angoli interni  $< 109.5^\circ \rightarrow$  minore sovrapposizione degli orbitali  $sp^3 \rightarrow$  legami più deboli, altamente reattivi



Analoghi ossigenati: epossidi  $\rightarrow$  eteri

### • Ciclobutano

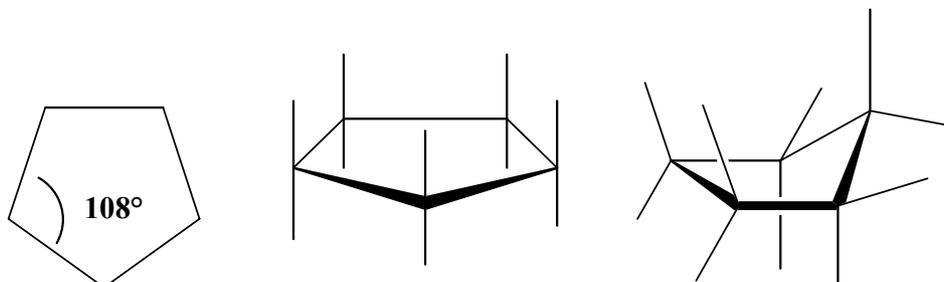
Conformazione non planare (un vertice del quadrato si solleva dal piano e fa sì che gli idrogeni non siano completamente eclissati)



Struttura antibiotici beta-lattamici

### • Ciclopentano

Conformazione parzialmente sfalsata **a busta**



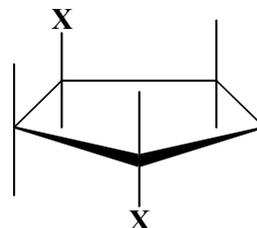
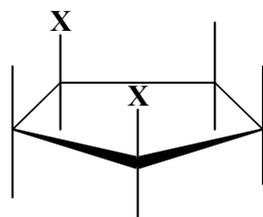
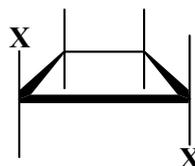
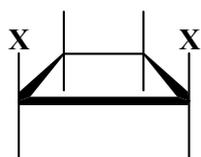
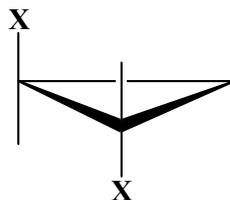
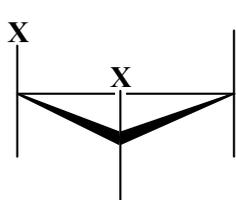
***Le strutture non planari sono più stabili***

# Isomeria geometrica nei cicloalcani

*Per molecole rigide*

***Gli isomeri geometrici sono stereoisomeri***

- **Isomeri derivanti dalla differente disposizione nello spazio degli atomi che compongono la molecola**



**isomeri cis**

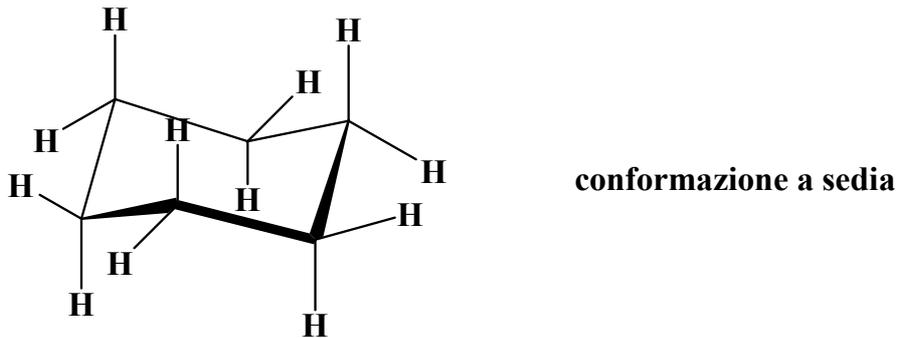
**isomeri trans**

# Conformazioni del cicloesano

- Si ritrova in molti prodotti naturali (ad es. carboidrati)

## Conformazione a sedia

Priva di tensione angolare; ciascun idrogeno è in conformazione sfalsata

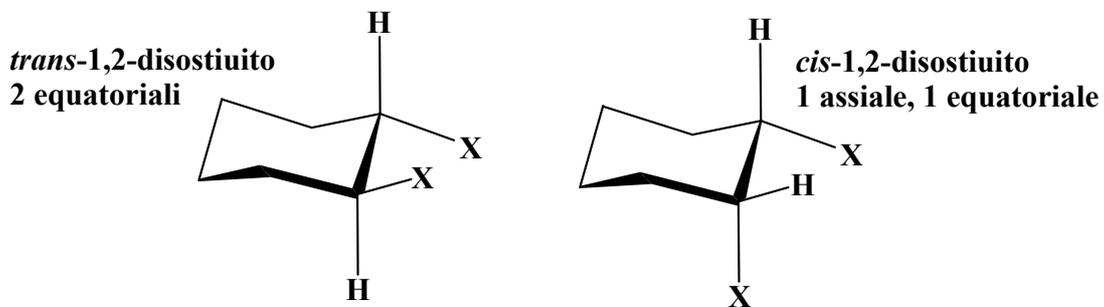


Tutti gli angoli sono tetraedrici → conformazione più stabile

- **Atomi di idrogeno: assiali ed equatoriali**

Assiali: perpendicolari al piano medio; equatoriali: sul piano medio

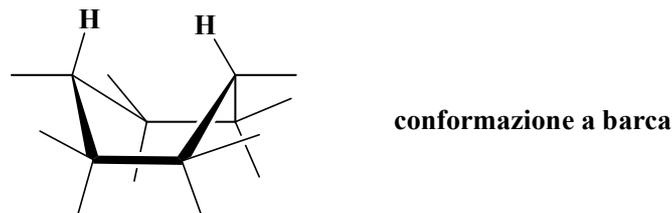
## Isomeri cis-trans



- I sostituenti sono più stabili se in posizione equatoriale

## Conformazione a barca

Tutti gli idrogeni sono eclissati – meno stabile



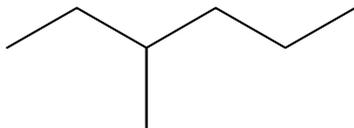
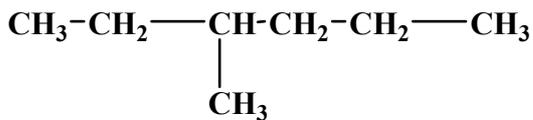
- Sedia e barca si interconvertono rapidamente

# Gruppi funzionali

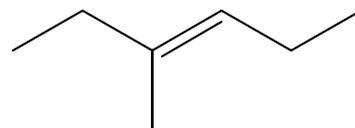
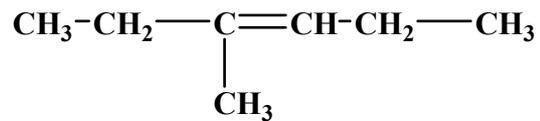
**Idrocarburi: Molecole organiche composte solo da C, H**

**Altri atomi → eteroatomi; normalmente sono i centri di reattività delle molecole organiche e formano i gruppi funzionali**

- **Si comportano in modo analogo indipendentemente dallo scheletro idrocarburico che viene indicato con un R (che sta per Radicale alchilico) qualsiasi**
- **Idrocarburi: vengono considerati gruppi funzionali i doppi e i tripli legami carbonio-carbonio**
- **Saturi od insaturi, alifatici, ciclici ed aromatici**



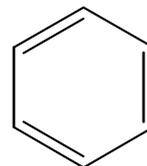
**idrocarburo  
saturato  
alifatico**



**idrocarburo  
insaturato  
alifatico**



**idrocarburo  
saturato  
ciclico**

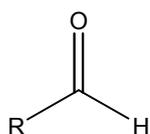


**idrocarburo  
aromatico**

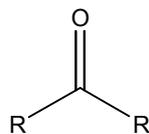
## Gruppi funzionali con eteroatomi

| FUNZIONE X                             | NOMENCLATURA                              |
|--|---|
| F, Cl, Br, I                           | Alogenuri                                 |
| OH                                     | Alcoli                                    |
| OR                                     | Eteri                                     |
| SH                                     | Tioalcoli o tioli                         |
| SR                                     | Tioeteri o solfuri                        |
| NH <sub>2</sub> , NHR, NR <sub>2</sub> | Ammine (primarie, secondarie, terziarie)  |
| PH <sub>2</sub> , PHR, PR <sub>2</sub> | Fosfine (primarie, secondarie, terziarie) |
| NO <sub>2</sub>                        | Nitrocomposti                             |
| NO                                     | Nitrosocomposti                           |

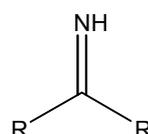
### Gruppi funzionali con due legami con eteroatomi



aldeidi

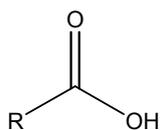


chetoni

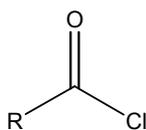


immine

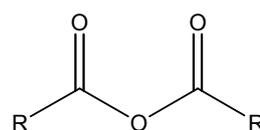
### Gruppi funzionali con tre legami



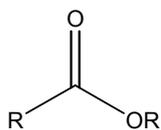
acidi carbossilici



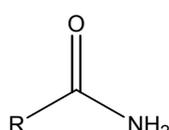
cloruri degli acidi



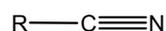
anidridi



esteri



ammidi

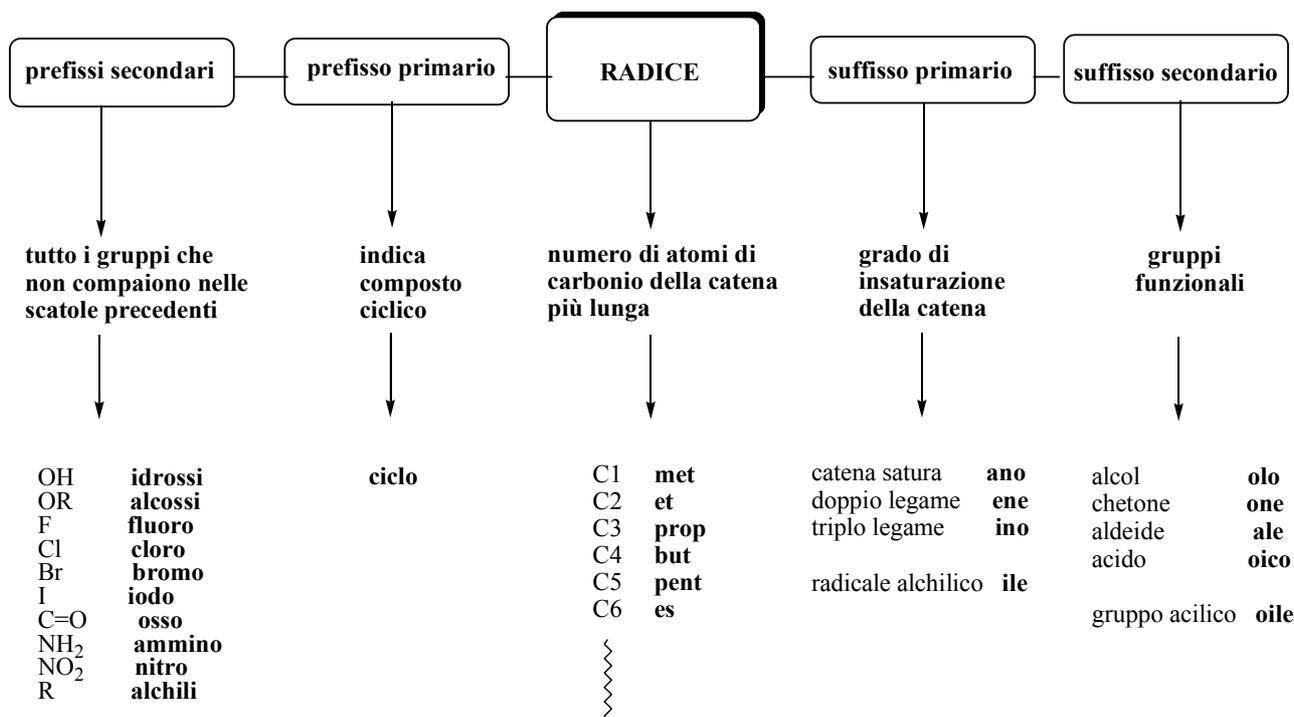


nitrili

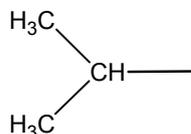
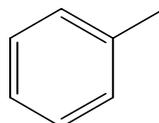
# Nomenclatura IUPAC. 1

*Per dare un nome univoco ad ogni composto*

- Il nome di un composto viene costruito seguendo uno schema a blocchi:



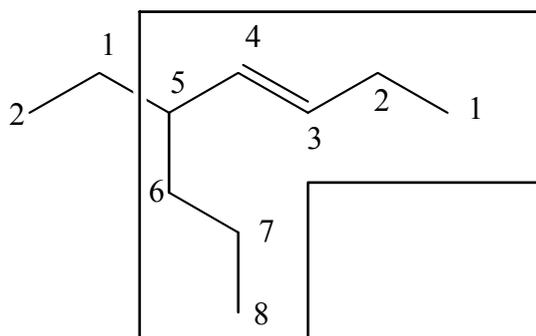
- Le radici più importanti

|   |                    |
|---|--------------------|
| $\text{CH}_3-$  | <b>Metile</b>      |
| $\text{CH}_3\text{CH}_2-$   | <b>Etile</b>       |
| $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$  | <b>Propile</b>     |
|  | <b>Iso-propile</b> |
| $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$                                     | <b>Butile</b>      |
| $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$                          | <b>Pentile</b>     |
|  | <b>Fenile</b>      |

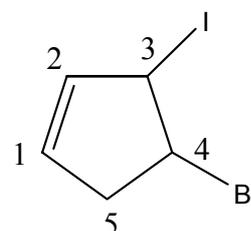
## Nomenclatura IUPAC. 2

**Regole che permettono di scrivere un nome partendo da una formula (o viceversa):**

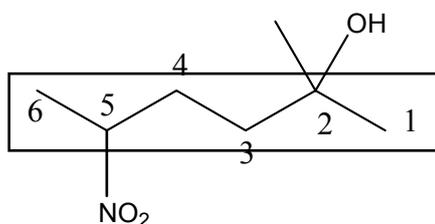
- Scegliere la catena più lunga che contenga, se possibile, tutti i gruppi funzionali
- Scegliere la radice corrispondente, premettendo se è il caso il prefisso *ciclo-*
- Individuare il suffisso primario
- Numerare la catena dando ai gruppi CHO, COOH, COOR, COCl il numero 1; se questi non sono presenti si numerava la catena in modo da ottenere il numero minimo
- Aggiungere i suffissi e gli eventuali prefissi appropriati con i loro rispettivi numeri



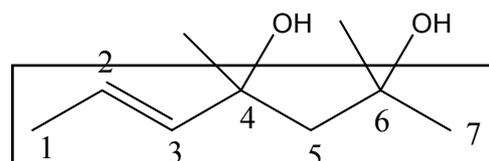
**5-etil-3-ottene**



**4-bromo-3-iodo-ciclopentene**



**2-metil-5-nitro-esan-2-olo**



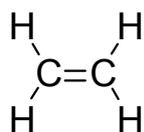
**4,6-dimetil-2-epten-4,6-diolo**



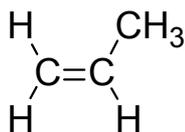
# Nomenclatura degli alcheni

## Suffisso: -ene

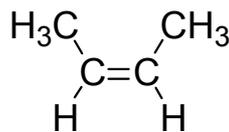
- Si numera la catena in modo da dare il numero più piccolo ad uno dei C del doppio legame



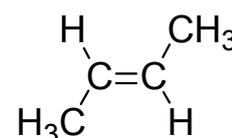
etilene  
(etene)



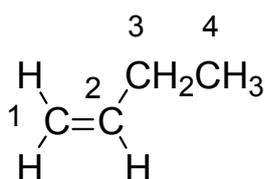
propene



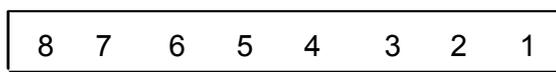
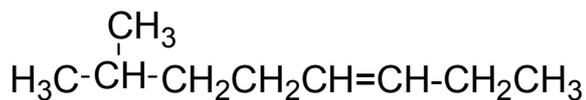
cis-2-butene



trans-2-butene



1-butene

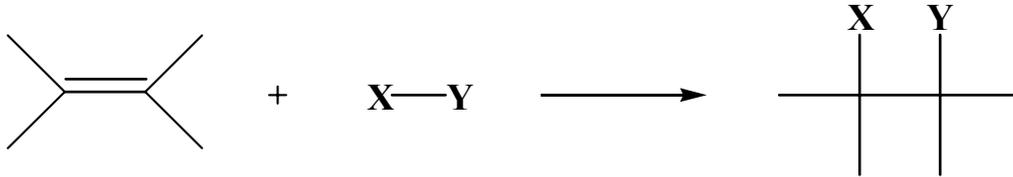


**NON** 1 2 3 4 5 6 7 8

7-metil-3-ottene

## Reazioni degli alcheni

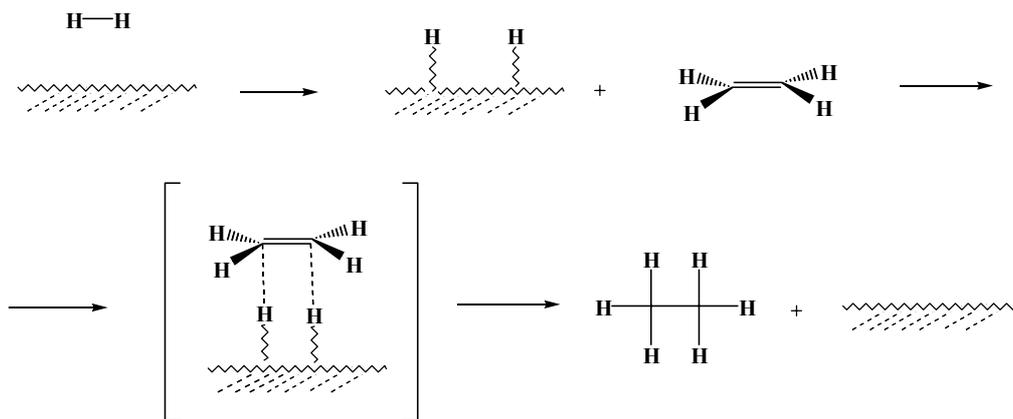
### Addizione al doppio legame C=C



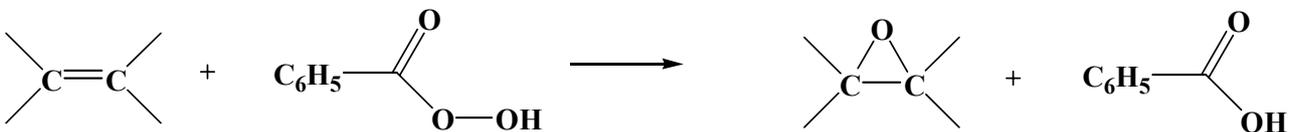
**Avvengono sfruttando la nucleofilicità del doppio legame (addizioni elettrofile) o per via radicalica (addizioni radicaliche)**

Attraverso le addizioni elettrofile gli alcheni formano una grande varietà di prodotti

### Idrogenazione catalitica (Pd, Pt, Ni)



### Epossidazione con peracidi



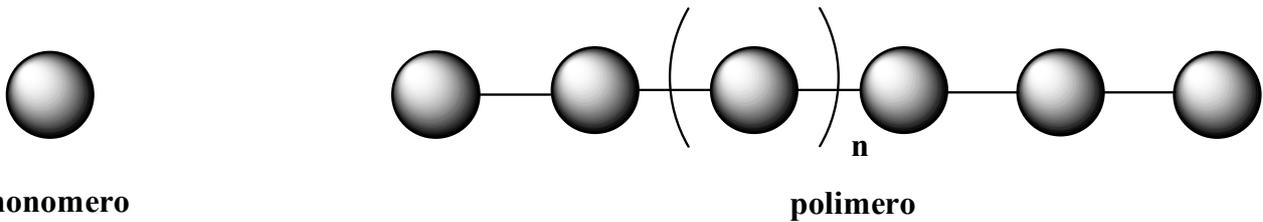
**Degradazione e ossidazione dei grassi durante la conservazione e la frittura**

**Idrogenazione dei grassi (margarina)**

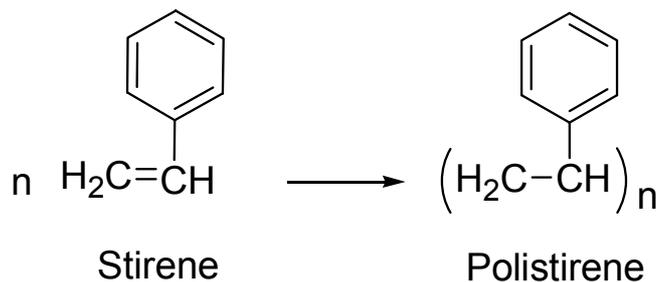
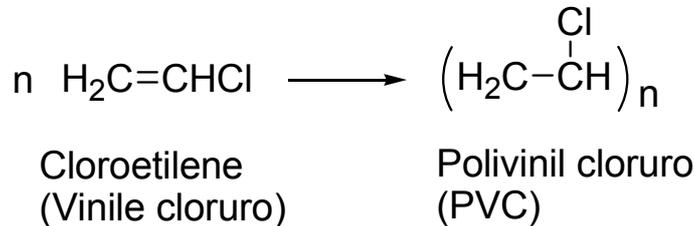
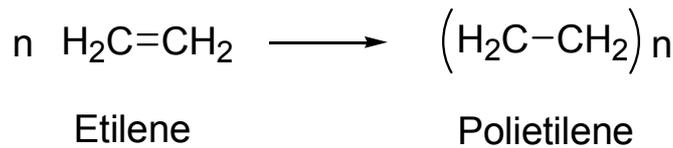
# Polimerizzazione degli alcheni

**È una delle reazioni degli alcheni più sfruttata industrialmente → materie plastiche**

- Un polimero è una molecola composta da un numero molto grande di molecole più piccole (monomeri)



- I polimeri più noti:



- La polimerizzazione avviene tramite reazioni di addizione elettrofila o radicalica

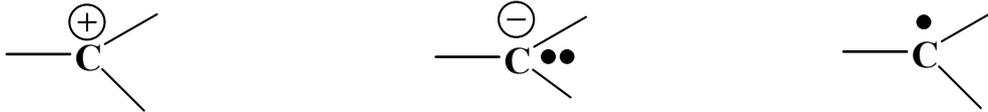


**Polimerizzazione dei grassi durante la frittura**

## Intermedi reattivi

Un gran numero di reazioni organiche passano attraverso la formazione di intermedi instabili, che hanno generalmente vita molto breve

***Gli intermedi più comuni sono carbocationi, carbanioni e radicali: C ibridizzato  $sp^2$***



- **Formazione di carbocationi e di carbanioni: il legame si scinde in maniera eterolitica**

i due elettroni di legame restano in un solo frammento



- **Formazione di radicali: per scissione omolitica di un legame C-H o C-C**

Ciascun atomo conserva un elettrone

- **Generalmente i radicali hanno un numero dispari di elettroni e sono molto reattivi**

***Un radicale molto noto è l'ossigeno dell'aria ( $O_2$ )***



***Tutti gli alimenti sono esposti all'aria e quindi a reazioni radicaliche***

## Gli alchini e i dieni (polieni)

**Alchini: idrocarburi contenenti un triplo legame  $C\equiv C$ . C ibridizzato  $sp$**

- Il capostipite è l'acetilene,  $C_2H_2$



- La reattività degli alchini è simile a quella degli alcheni
- Poco diffusi nelle sostanze naturali e negli alimenti

**Dieni (polieni): idrocarburi contenenti più di un doppio legame  $C=C$ . C ibridizzato  $sp^2$**

- **Doppi legami isolati**

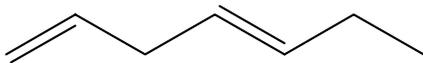
Ognuno si comporta come un doppio legame singolo

- **Doppi legami cumulati (C ibridizzato  $sp$ )**

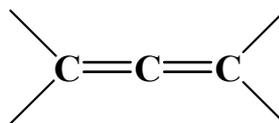
→ Alleni

- **Doppi legami in posizione 1,3 → 1,3-dieni coniugati**

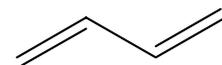
→ La classe più importante



dieni isolati



dieni cumulati



1,3-butadiene



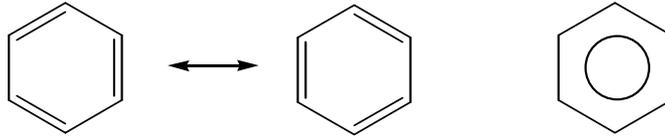
**Struttura degli acidi grassi**

**Coloranti naturali (carotenoidi)**

# Benzene e composti aromatici

**Idrocarburi contenenti un ciclo a 6 termini, con 3 doppi legami**

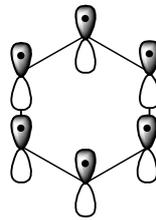
- Il capostipite è il benzene,  $C_6H_6$



**Il benzene possiede una grande stabilità, e non dà le reazioni tipiche dei polieni → aromaticità**

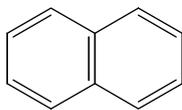
Il sistema aromatico è in grado di stabilizzare specie reattive come carbocationi, carbanioni e radicali

- Legami  $\sigma$  C–C e C–H: ibridi  $sp^2$
- Sistema  $\pi$ : sovrapposizione di 6 orbitali p

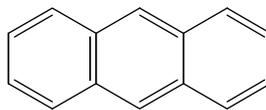


- **Idrocarburi aromatici policiclici (PAH o IPA)**

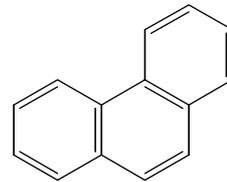
2 o più anelli benzenici fusi assieme



naftalene



antracene



fenantrene

- **Molti PAH sono cancerogeni, e si formano durante la combustione delle sostanze organiche (affumicatura)**

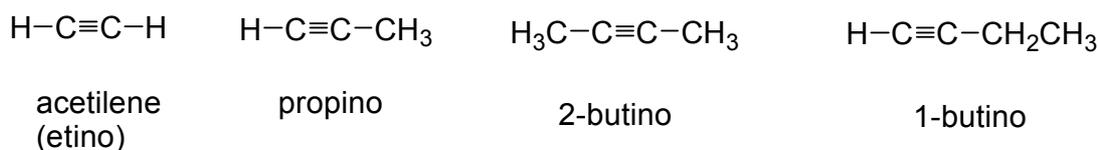


**Antiossidanti, contaminanti**

# Nomenclatura di alchini, polieni e derivati del benzene

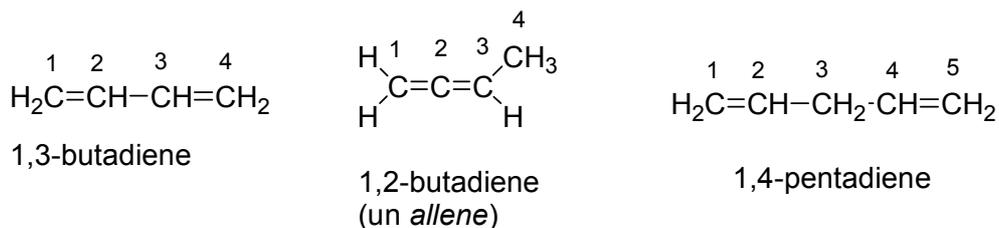
## Alchini: suffisso –ino

- Si numera la catena in modo da dare il numero più piccolo ad uno dei C del triplo legame



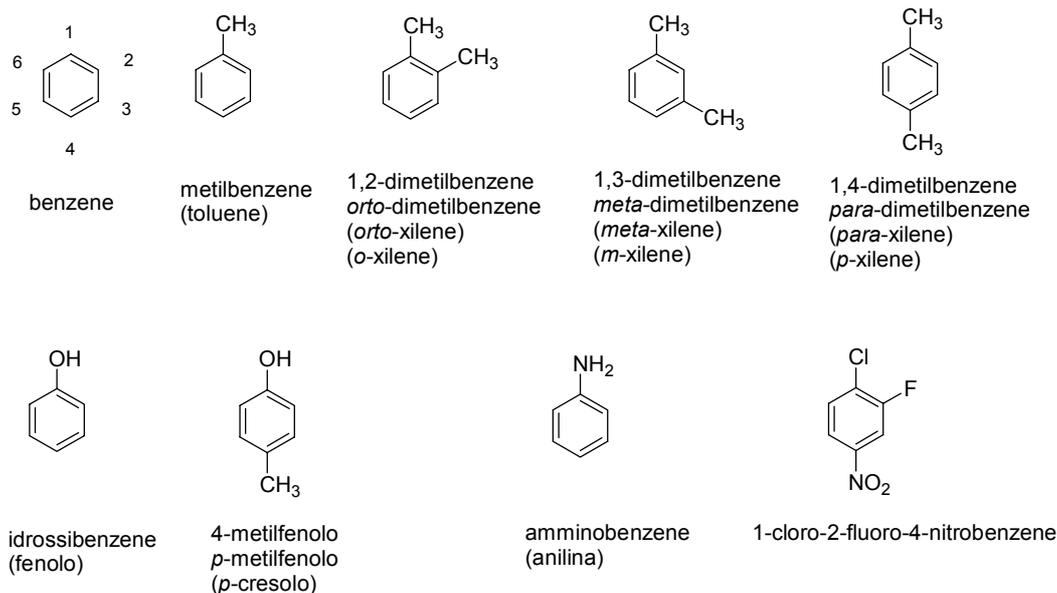
## Dieni e polieni: suffisso –diene, -triene, etc.

- Si numera la catena in modo da dare il numero più piccolo



## Derivati del benzene: 6 posizioni

- Come sostituito: prefisso fenil-

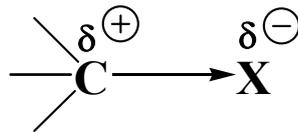


# Alogenuri alchilici, vinilici e arilici

**Formula generale: R–X, Ar–X**

- X = alogeno (F, Cl, Br, I)
- R = gruppo alchilico o vinilico; Ar = arilico

Gli alogenuri posseggono un momento di dipolo dovuto alla differenza di elettronegatività tra C e X

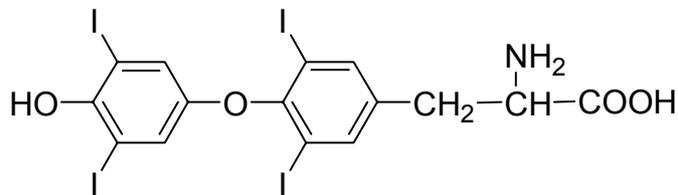


**Tradizionalmente considerati estranei ai composti naturali**

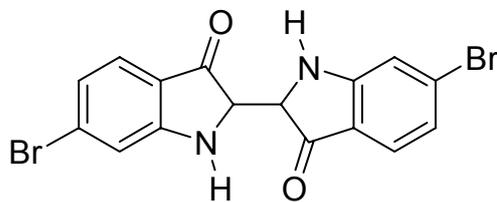
- **Inquinanti**

In realtà, tonnellate di metile cloruro (CH<sub>3</sub>Cl) vengono emesse dalle alghe oceaniche nell'atmosfera!

- **Altri composti alogenati importanti**



**tiroxina**



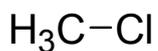
**porpora di Tiro**



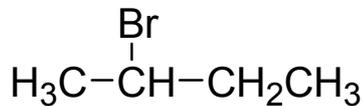
**Contaminanti (insetticidi, pesticidi, refrigeranti)**

# Nomenclatura degli alogenuri

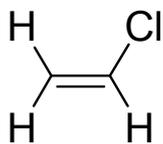
**Prefisso: fluoro-, cloro-, bromo-, iodo-**



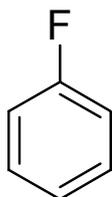
clorometano  
(metile cloruro)



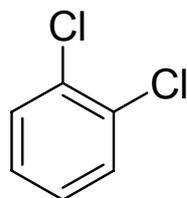
2-bromobutano



cloroetilene  
(vinile cloruro)



fluorobenzene



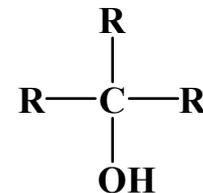
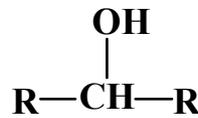
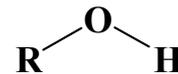
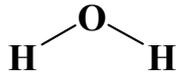
*orto*-diclorobenzene  
(1,2-diclorobenzene)

# Alcoli e fenoli

**Formula generale:  $R-OH$ ,  $Ar-OH$**

- **Alcoli:**  $R$  = gruppo alchilico
- **Fenoli:**  $Ar$  = gruppo arilico

Formalmente derivati dell'acqua



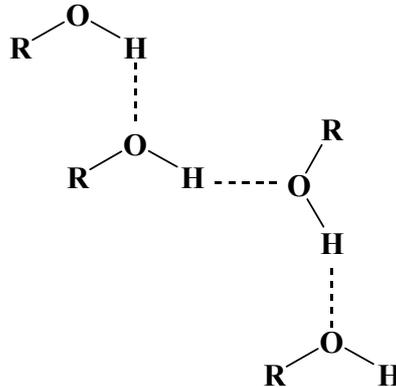
alcol primario

alcol secondario

alcol terziario

- **Gli alcoli hanno un punto di ebollizione molto più alto rispetto agli alcani con lo stesso numero di atomi di carbonio**

Formazione di legami idrogeno come nell'acqua



***Diffusissimi in natura e negli alimenti***

- **I fenoli hanno la capacità di stabilizzare i radicali liberi**



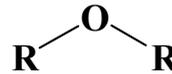
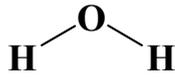
***Carboidrati***

***Antiossidanti***

# Eteri

**Formula generale:  $R-O-R$**

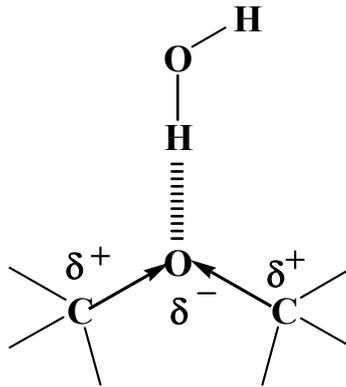
- R un qualsiasi gruppo alchilico o arilico



- **Gli eteri sono molecole polari, tuttavia fra le molecole esistono solo deboli interazioni dipolo-dipolo**
- **Molto meno solubili in acqua degli alcoli**

Più solubili in acqua degli idrocarburi di peso molecolare simile

- **Molto più volatili degli alcoli corrispondenti**



**Punti di ebollizione:**

- Etanolo: 78 °C
- Etere etilico: 35 °C

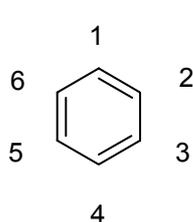
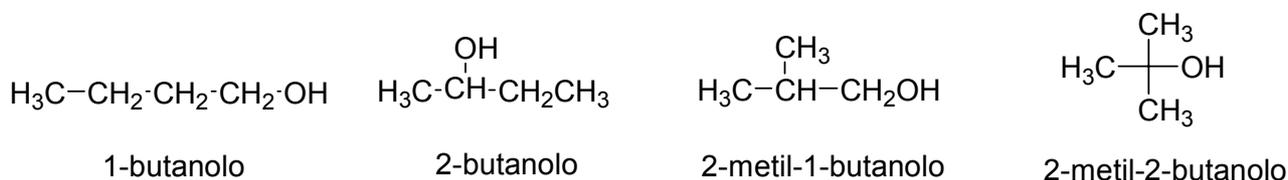
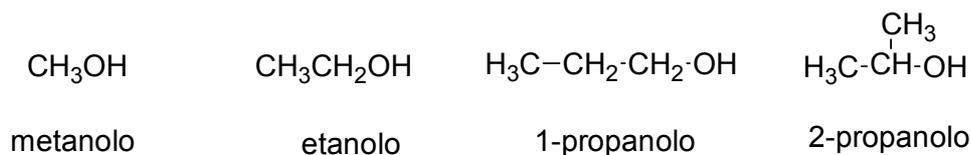


**Analisi dei lipidi (derivatizzazione)**

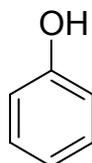
# Nomenclatura di alcoli, fenoli ed eteri

## Alcoli e fenoli: suffisso -olo

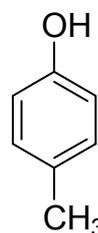
- Si numera la catena in modo che il gruppo –OH abbia il numero più basso
- Come sostituyente: prefisso idrossi-



benzene

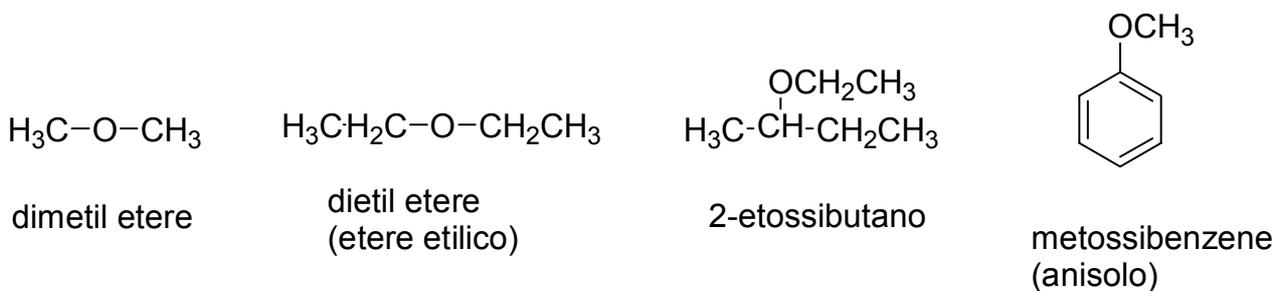


idrossibenzene  
benzenolo  
(fenolo)



4-metilfenolo  
*p*-metilfenolo  
(*p*-cresolo)

## Eteri: prefisso alcossi-

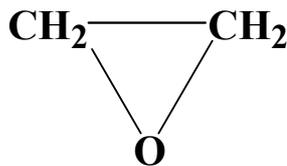


# Epossidi

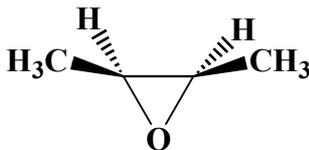
***Eteri ciclici in cui l'ossigeno è uno degli atomi di un anello a tre termini***

- Sono trattati a parte a causa della loro eccezionale reattività

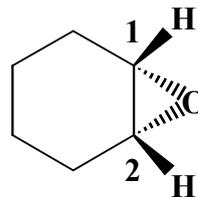
Nomenclatura: di ossido dell'alchene corrispondente; ossirani



Ossirano, etilene ossido

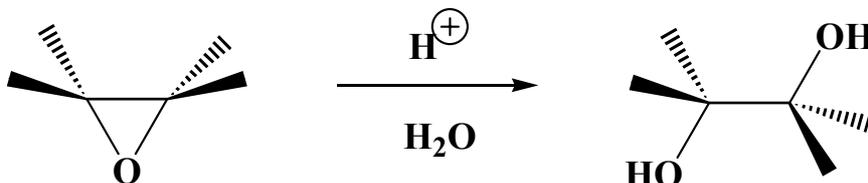


cis-2,3-dimetilossirano  
cis-2-butene ossido



1,2-epossicicloesano  
cicloesene ossido

- Si formano per ossidazione degli alcheni con peracidi
- A causa della tensione di anello, gli epossidi sono molto più reattivi degli eteri



***Degradazione dei grassi durante la conservazione e la frittura***

***Etilene ossido: conservante "estremo"***

# Ammine

## Derivati organici dell'ammoniaca



ammina primaria

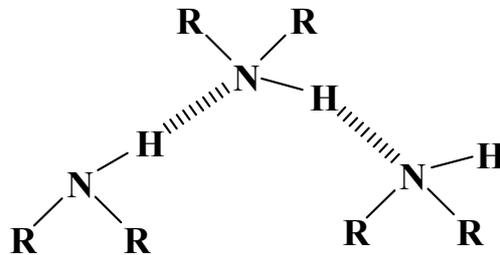


ammina secondaria



ammina terziaria

- Le ammine primarie e secondarie formano legami a idrogeno



punti di ebollizione più alti di quelli di composti non polari con lo stesso peso molecolare

- Le ammine a basso peso molecolare sono in genere solubili in acqua

***Odore caratteristico, si formano per degradazione degli amminoacidi ed altri composti azotati***

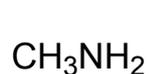


***Degradazione dell'aroma di carne e pesce***

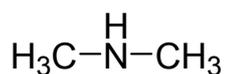
# Nomenclatura delle ammine

## Suffisso: -ammina

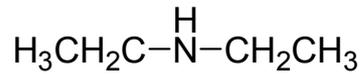
- Ammine semplici: denominare i gruppi legati all'azoto



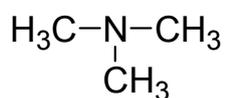
metanammina  
(metilammina)



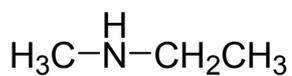
dimetilammina



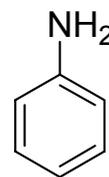
dietilammina



trimetilammina



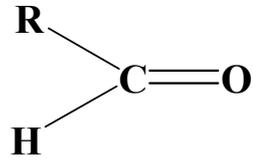
etil metil ammina



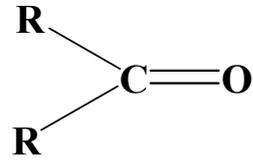
amminobenzene  
benzenammina  
(anilina)

# Aldeidi e chetoni

**Gruppo funzionale: doppio legame C=O**

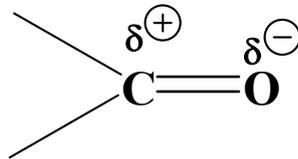


aldeide



chetone

- Il carbonio è ibridizzato  $sp^2$
- Il legame C=O è fortemente polare



- Forti interazioni dipolo-dipolo
- Punti di ebollizione moderati
- I derivati semplici sono solubili in acqua

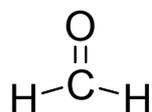


**Sostanze aromatiche negli alimenti**

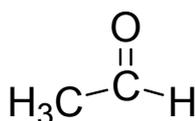
## Nomenclatura di aldeidi e chetoni

### *Aldeidi: suffisso –ale*

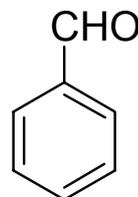
- Come sostituyente: –CHO, prefisso formil-



metanale  
formaldeide



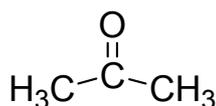
etanale  
acetaldeide



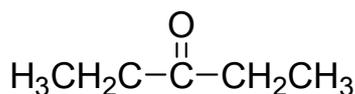
benzaldeide

### *Chetoni: suffisso –one*

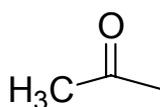
- Come sostituyente: –COCH<sub>3</sub>, prefisso acetil-



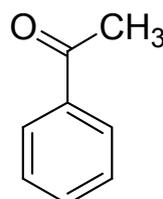
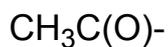
2-propanone  
acetone  
dimetil chetone



3-pentanone  
dietil chetone



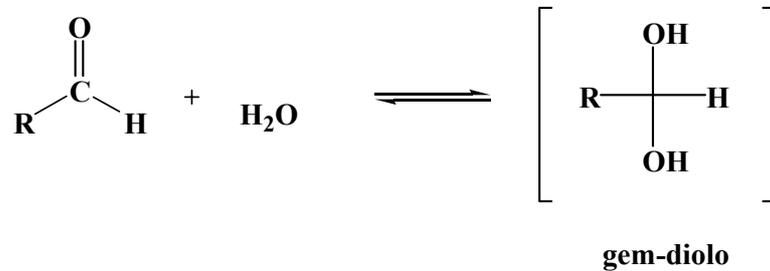
acetile



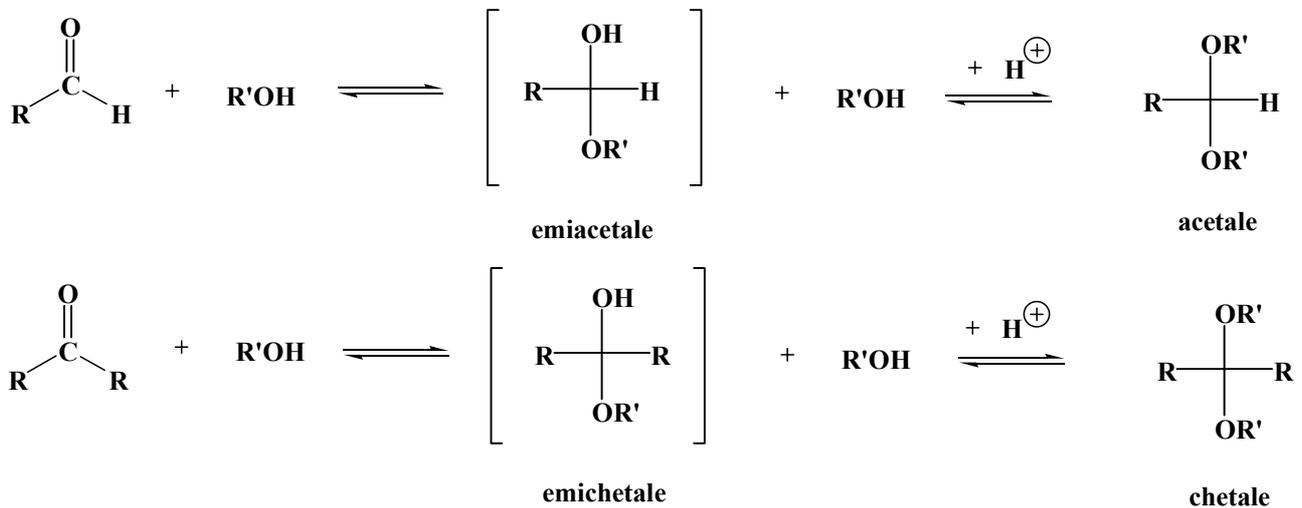
metil fenil chetone  
acetofenone

# Reazioni di aldeidi e chetoni. 1

## Addizione di acqua

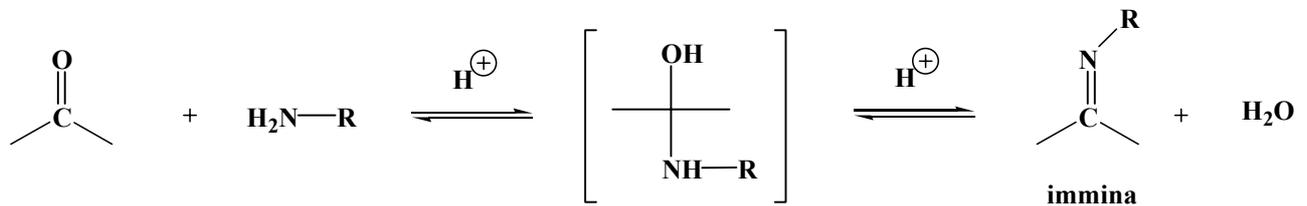


## Addizione di alcoli



## Addizione-eliminazione di ammoniacca e derivati

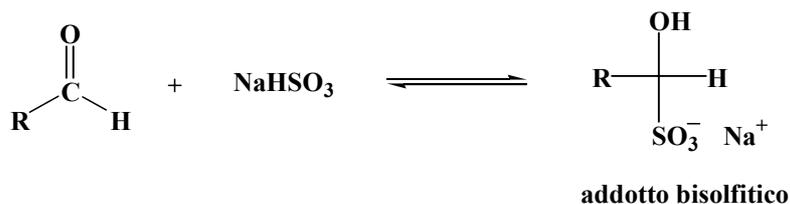
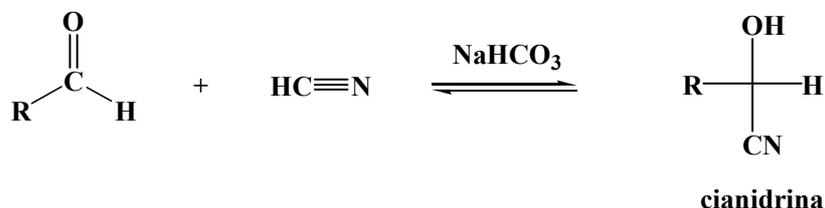
Il composto di addizione è instabile: eliminazione di una molecola di acqua



## Reazione di Maillard

## Reazioni di aldeidi e chetoni. 2

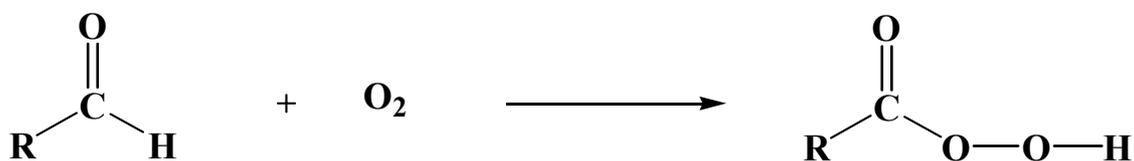
### Addizione di HCN e bisolfito



**Alcuni composti aromatici (mandorle)**

**Trattamento del vino**

### Ossidazione delle aldeidi



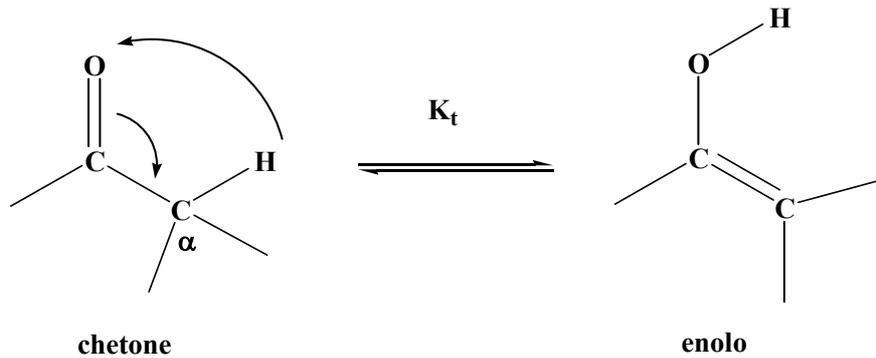
- Reazione radicalica



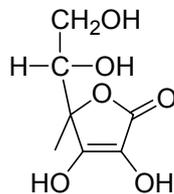
**Ossidazione dei carboidrati etc.**

# Tautomeria cheto-enolica

**Le aldeidi e i chetoni con almeno un atomo di H in  $\alpha$  al carbonile possono esistere in due forme (tautomeri) in equilibrio tra loro**



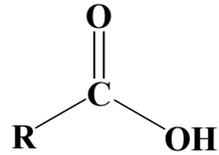
- Per aldeidi e chetoni alifatici la forma enolica è molto meno stabile della forma chetonica



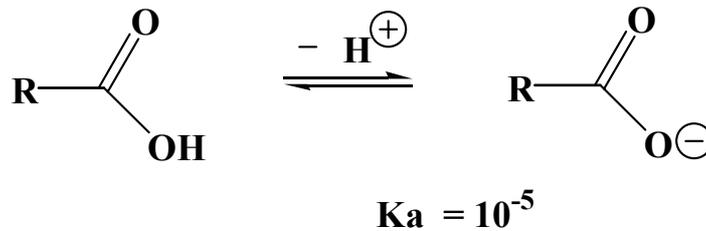
**Vitamina C (un di-enolo)**

# Acidi carbossilici

## Composti aventi la funzione



- Fortemente associati a causa del legame a idrogeno → alti punti di ebollizione
- Sono tutti acidi deboli,  $pK_a$  ca. 4-7



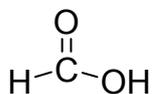
- Molto diffusi in natura e negli alimenti
- Aroma acido/rancido



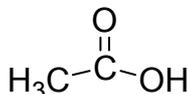
**Regolazione dell'acidità**  
**Degradazione dell'aroma**

# Nomenclatura degli acidi carbossilici

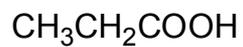
## **Suffisso: acido ... -oico**



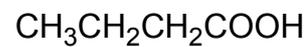
acido metanoico  
acido formico



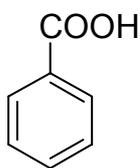
acido etanoico  
acido acetico



acido propanoico  
acido propionico



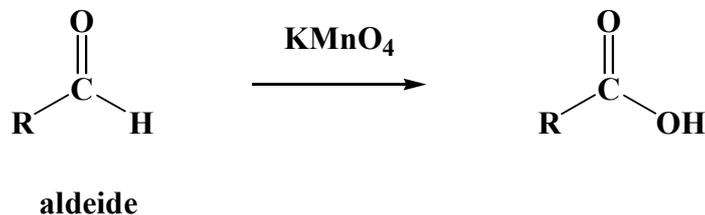
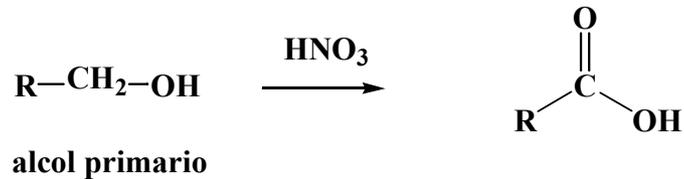
acido butanoico  
acido butirrico



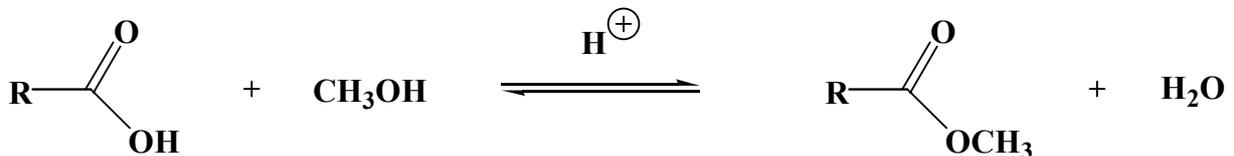
acido benzoico

# Preparazione e reazioni degli acidi carbossilici

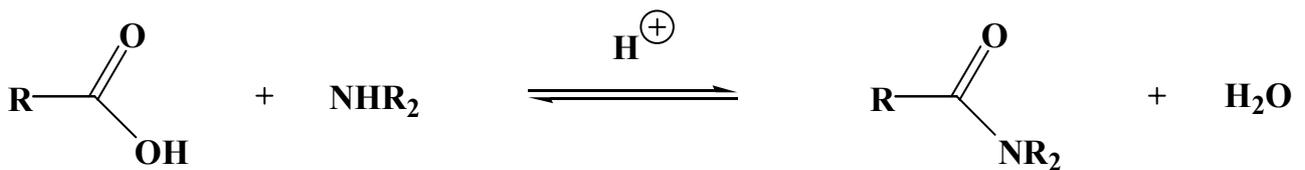
## Ossidazione di alcoli e aldeidi



## Sintesi degli esteri



## Sintesi delle ammidi

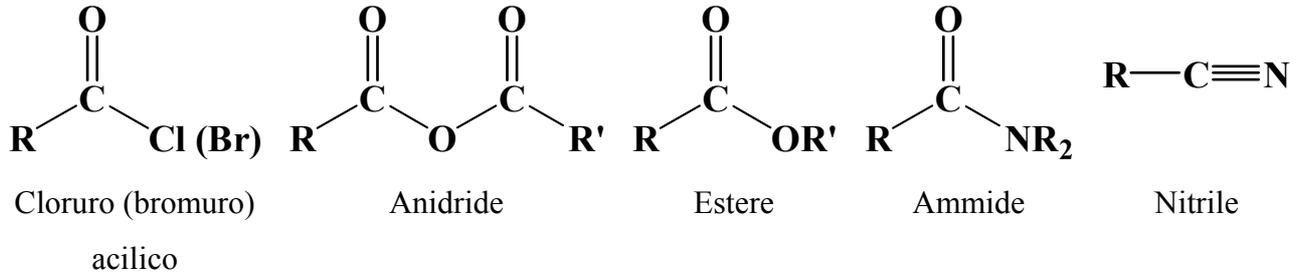


## Formazione e degradazione delle sostanze aromatiche

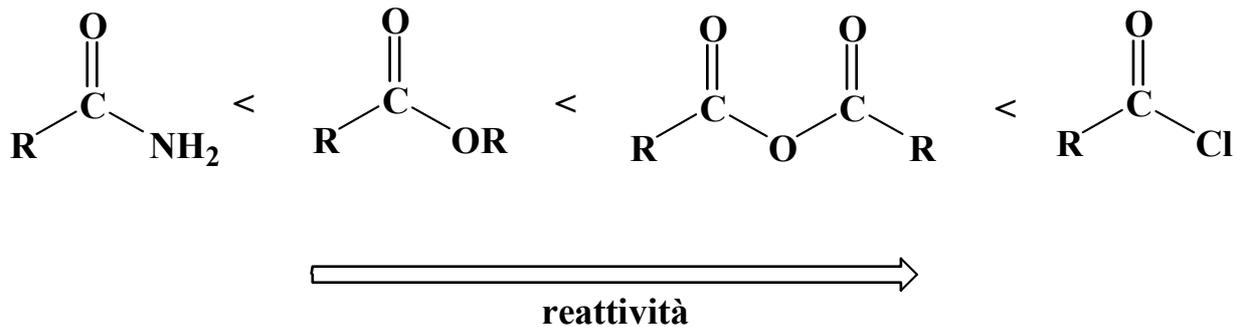
## Sintesi e degradazione delle proteine

## Derivati degli acidi carbossilici

***RCOY, nei quali il gruppo acile è legato ad un sostituente elettronegativo Y***



***I derivati fortemente polarizzati sono più reattivi***



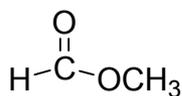
***Tutti i derivati, per idrolisi, danno i corrispondenti acidi carbossilici***



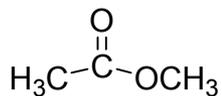
***Sintesi di peptidi e proteine***

# Nomenclatura dei derivati degli acidi carbossilici

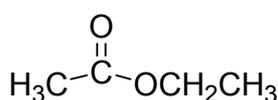
## ***Esteri: alchile ...-oato***



metile metanoato  
metile formiato



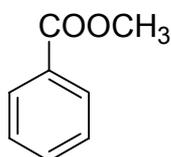
metile etanoato  
metile acetato



etile etanoato  
etile acetato

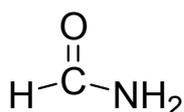


etile propanoato  
etile propionato

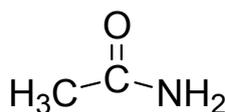


metile benzoato

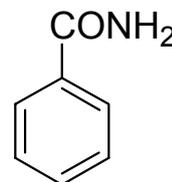
## ***Ammidi: -ammide, N-alchil...-ammide, N,N,-dialchil...-ammide***



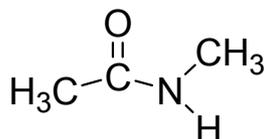
formammide



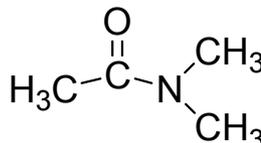
acetammide



benzammide

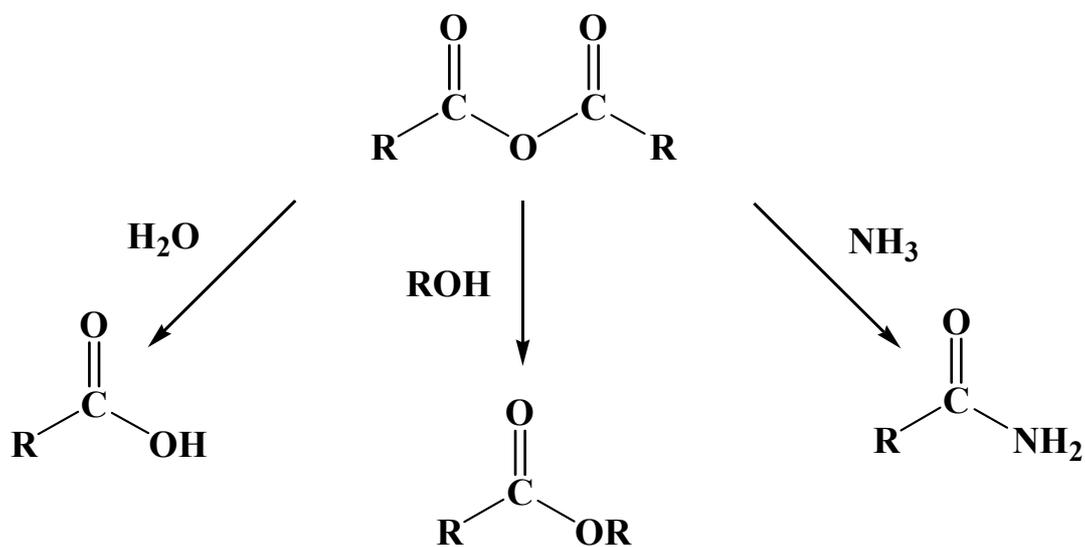


*N*-metilacetammide



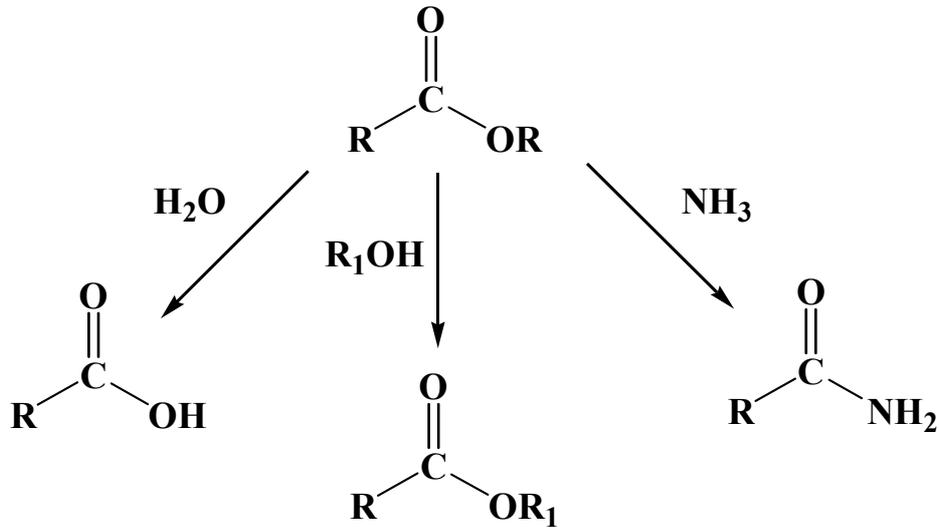
*N,N*-dimetilacetammide

## Reazioni delle anidridi (e cloruri)

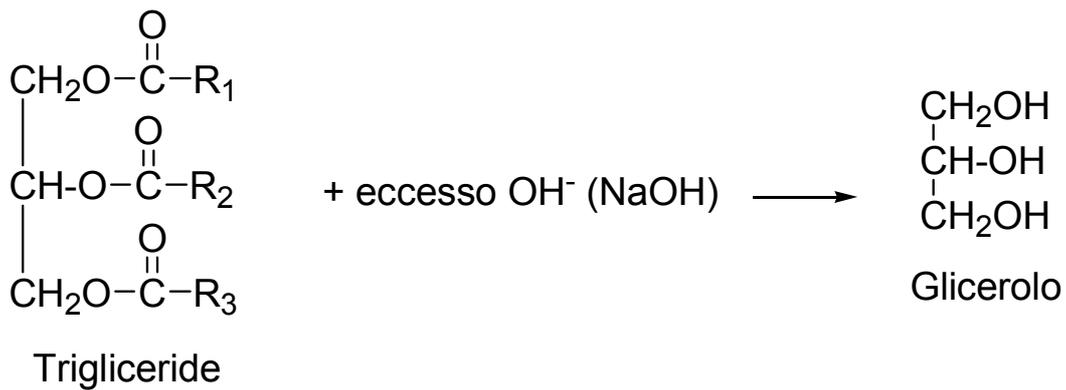
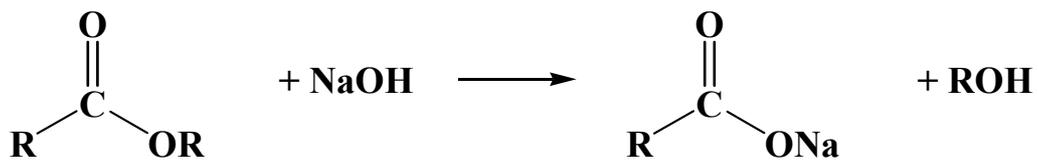


***Quadro simile per i cloruri, che sono più reattivi***

## Reazioni degli esteri



**L'idrolisi in ambiente basico viene chiamata saponificazione**



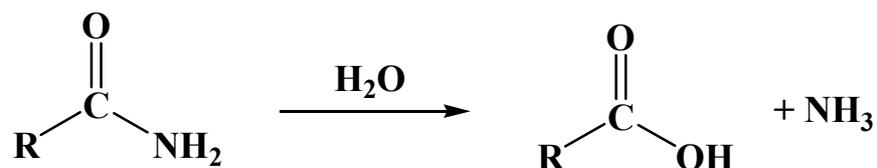
***Analisi dei grassi***

## Reazioni di ammidi e nitrili

***Al contrario delle ammine, le ammidi non sono basiche***

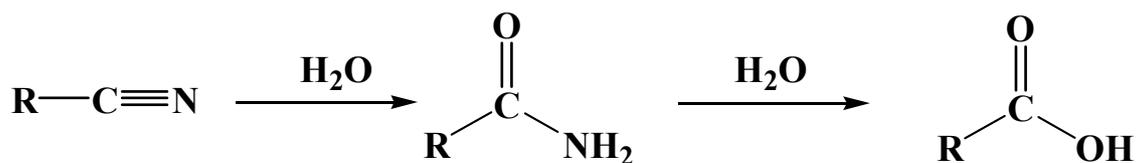
Non formano sali con gli acidi, le loro soluzioni acquose sono neutre

- **Le ammidi sono scarsamente reattive**



### ***Reazioni dei nitrili***

Per idrolisi danno ammidi e acidi carbossilici



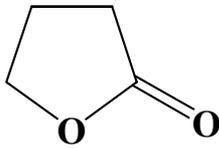


## Composti eterociclici

**Composti ciclici in cui uno o più atomi dell'anello sono diversi dal carbonio (eteroatomi): N, O, S**

**Gli eterocicli si possono raggruppare in due classi: non aromatici ed aromatici**

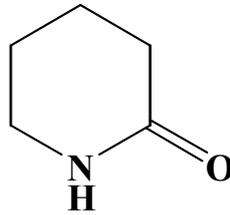
- **Quelli non aromatici hanno proprietà chimiche e fisiche tipiche dell'eteroatomo che contengono**



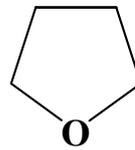
**lattone**



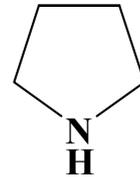
**eossido**



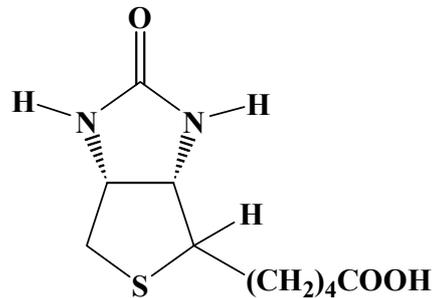
**lattame**



**tetraidrofurano**



**pirrolidina**



**Biotina**

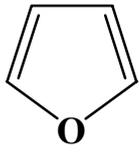


**Vitamine**

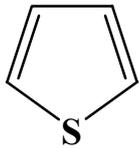
# Eterocicli aromatici pentaatomici

## Furano, pirrolo e tiofene

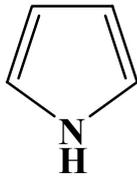
- Scheletro  $\sigma$  planare: C, N, O ibridizzati  $sp^2$



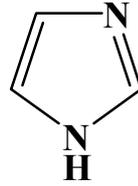
furano



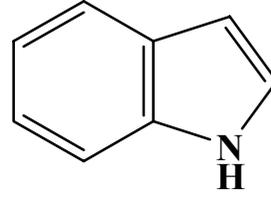
tiofene



pirrolo



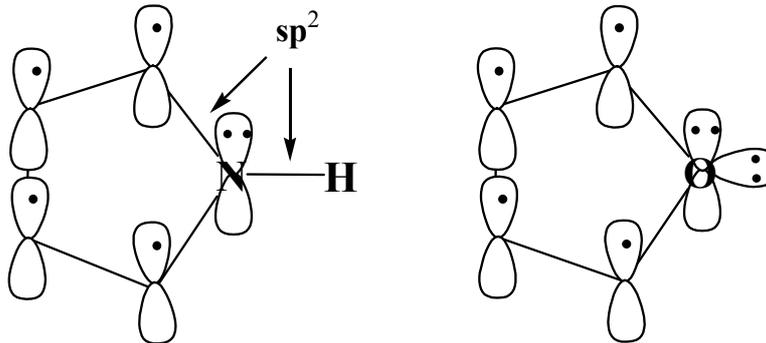
imidazolo



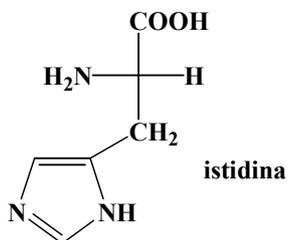
indolo

Il sestetto aromatico di elettroni delocalizzati è costituito dai quattro elettroni  $\pi$  degli atomi di carbonio e da un doppietto elettronico libero dall'eteroatomo

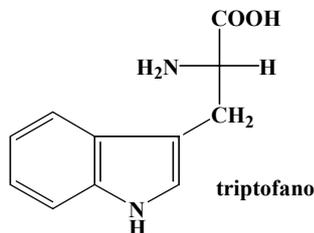
- L'azoto pirrolico **NON** è basico!
- Furano e tiofene: il secondo doppietto solitario occupa un orbitale  $sp^2$  perpendicolare al sistema  $\pi$



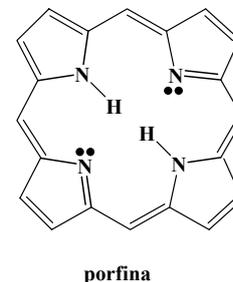
- Molti composti naturali contengono strutture indoliche



istidina



triptofano



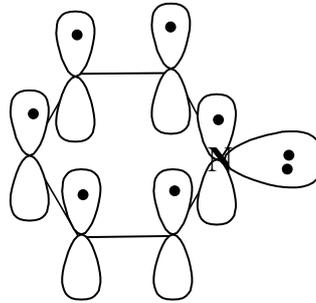
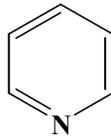
porfina



**Amminoacidi, vitamine**

## Eterocicli aromatici esaatomici: piridina

**Analogo del benzene; uno dei gruppi CH è sostituito da un atomo di azoto**



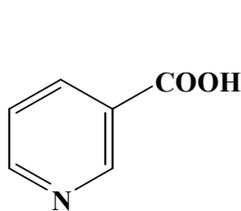
- **Scheletro  $\sigma$  planare: C, N ibridizzati  $sp^2$**

Il doppietto solitario dell'azoto occupa un orbitale ibrido  $sp^2$  perpendicolare al sistema  $\pi$  dell'anello

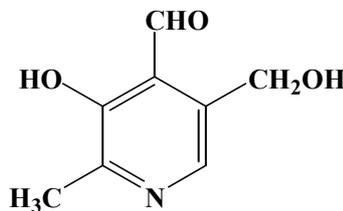
- **La piridina è basica,  $K_b = 1.7 \times 10^{-9}$  (più debole delle ammine)**

L'acido nicotinico e la sua amide hanno grande importanza biologica

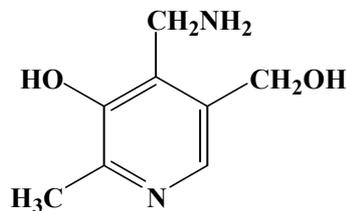
Sali di pirilio (flavoni - antociani): coloranti naturali, antiossidanti



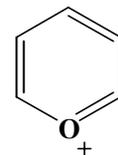
acido nicotinico



piridossale



piridossamina



ione pirilio

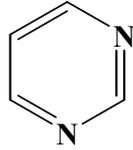


**Antiossidanti - vitamina B<sub>6</sub>**

**Coloranti naturali negli alimenti**

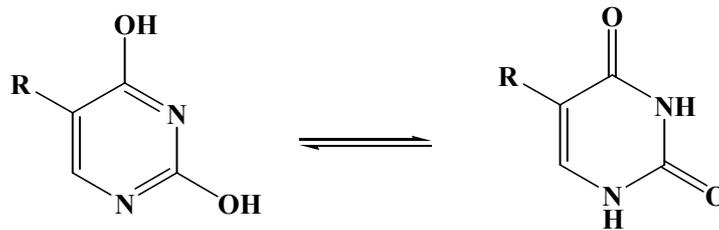
# Pirimidina e purina

**Pirimidina: due atomi di azoto in posizione 1,3**

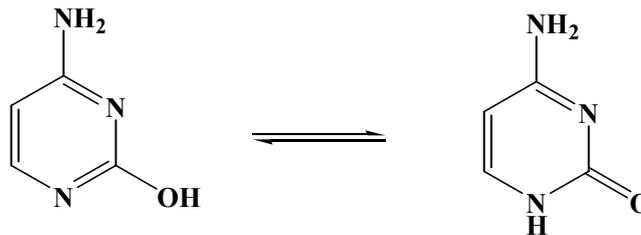


pirimidina

- **Timina, citosina e uracile: basi costituenti gli acidi nucleici**

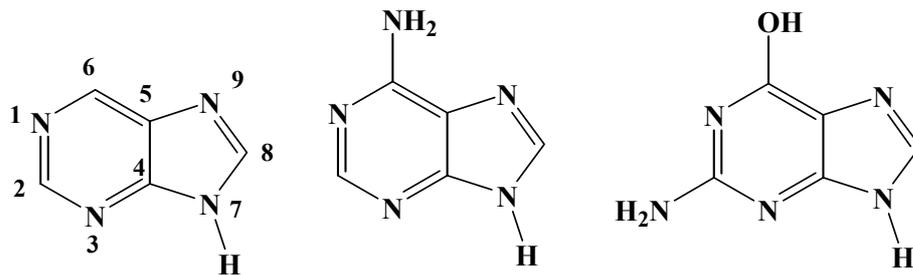


R = H (uracile); R = CH<sub>3</sub> (timina)



citosina

**Purine: adenina e guanina - costituenti essenziali degli acidi nucleici**



purina

adenina

guanina

- **U, T, C, G esistono in forme tautomeriche cheto-enoliche**

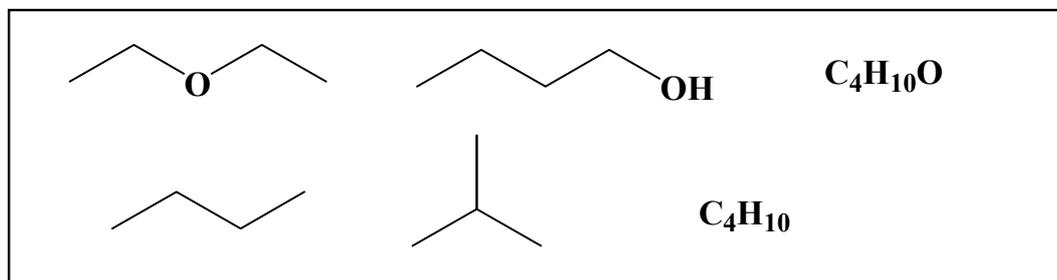
# Stereoisomeria

**Stereoisomeri: composti formati dagli stessi atomi, legati con gli stessi legami, ma aventi strutture tridimensionali differenti e non intercambiabili**

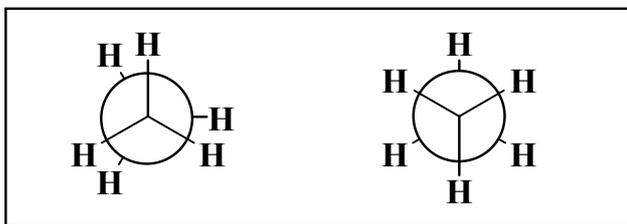
Queste strutture tridimensionali vengono chiamate **configurazioni**

## Isomeria

### ISOMERIA di STRUTTURA



### ISOMERIA CONFORMAZIONALE



isomeri di struttura

conformazioni

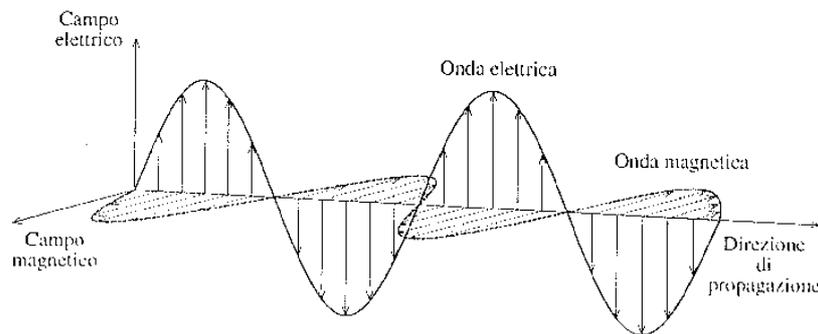
## Stereoisomeria

- enantiomeria (o isomeria ottica)
- diastereoisomeria

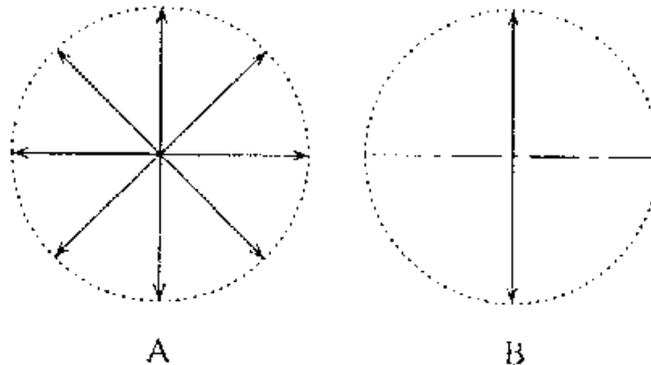
# Polarizzazione della luce ed origine dell'attività ottica

## *Alcuni composti presentano attività ottica*

- Una sostanza è otticamente attiva quando, se viene attraversata da un fascio di luce polarizzata, ruota il piano di polarizzazione di un angolo  $\alpha$



La luce è una radiazione elettromagnetica assimilabile a due campi vettoriali oscillanti perpendicolari tra loro. La luce ordinaria è caratterizzata dai vettori dei campi orientati secondo tutti gli angoli possibili



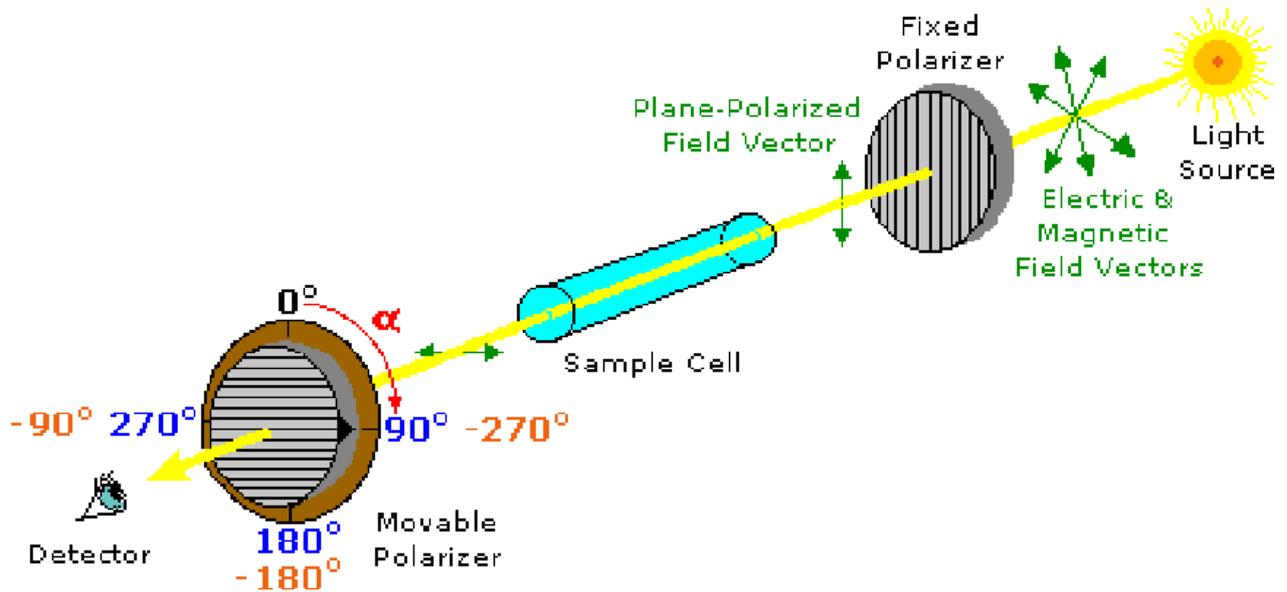
Raggio luminoso che si propaga in direzione normale al piano del foglio

A: luce ordinaria, il campo elettrico (o magnetico) oscilla in tutti i possibili piani perpendicolari alla direzione di propagazione

B luce piano-polarizzata, il piano di oscillazione del campo elettrico (o magnetico) è uno solo

# Polarimetria e misura dell'attività ottica

## Schema di un polarimetro



***Guardando lungo il raggio luminoso nella direzione verso l'osservatore:***

- Rotazione in senso orario → destrogira;  $\alpha$  è positivo (+)
- Rotazione in senso antiorario → levogira;  $\alpha$  è negativo (-)

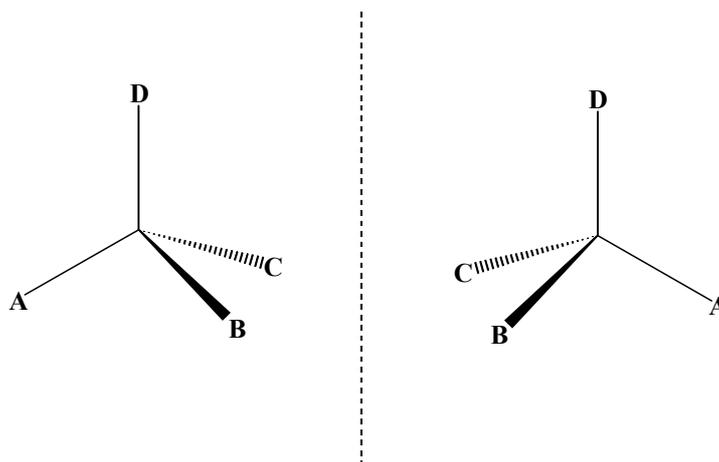
***Perché alcune sostanze ruotano il piano della luce polarizzata ed altre no?***

- Empiricamente: una sostanza è otticamente attiva quando non è sovrapponibile alla sua immagine speculare

***Quando una sostanza non è sovrapponibile alla sua immagine speculare?***

## Origine della stereoisomeria

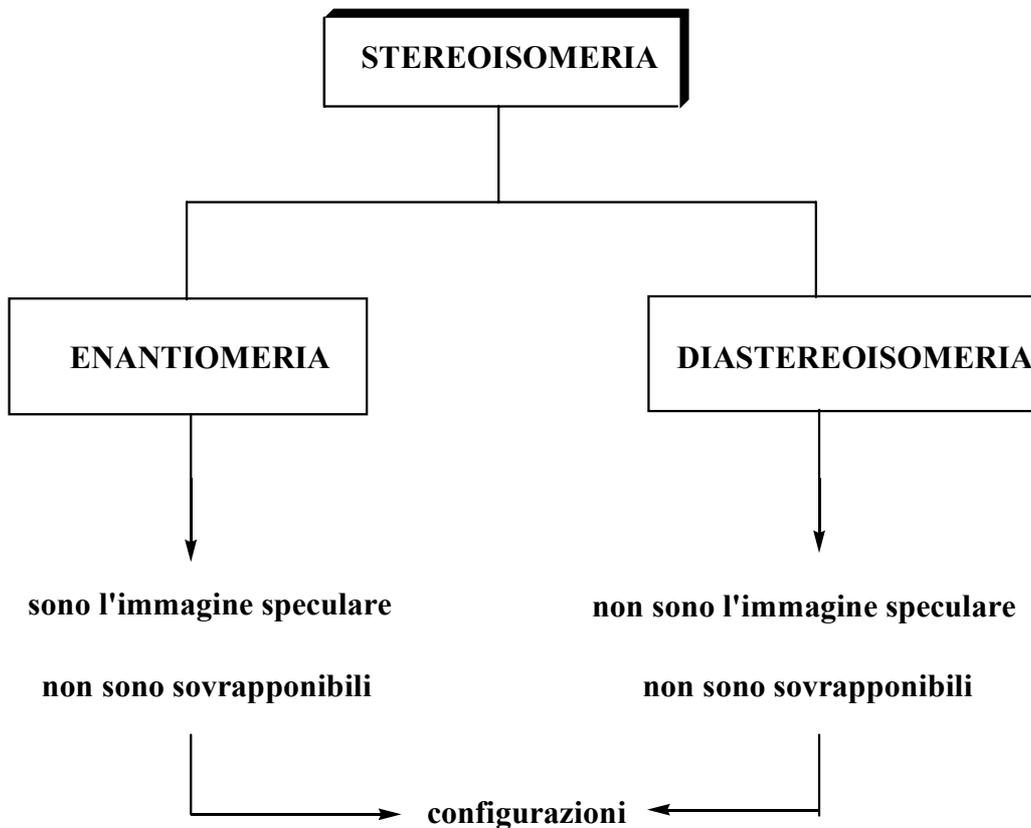
***Una molecola organica non ha elementi di simmetria all'interno quando il carbonio tetraedrico è sostituito con quattro sostituenti diversi***



- **Due enantiomeri, l'uno l'immagine speculare dell'altro non sovrapponibili**
- **Il carbonio centrale viene detto asimmetrico o chirale**

Chiralità → mancanza di elementi di simmetria

# Stereoisomeria



***Una sostanza non è sovrapponibile alla sua immagine speculare quando non vi sono elementi di simmetria all'interno della molecola → chiralità***

Se una molecola non è sovrapponibile alla sua immagine speculare, l'immagine speculare è diversa

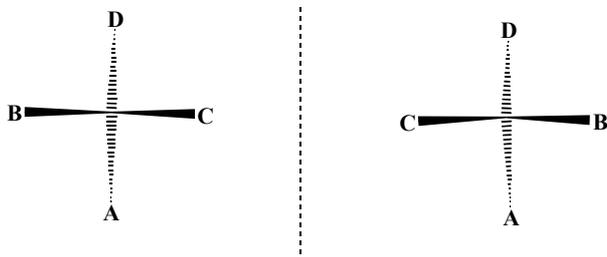
- **Le due immagini speculari vengono chiamate enantiomeri o isomeri ottici**

***Gli enantiomeri hanno le stesse proprietà chimiche e fisiche eccetto in due casi:***

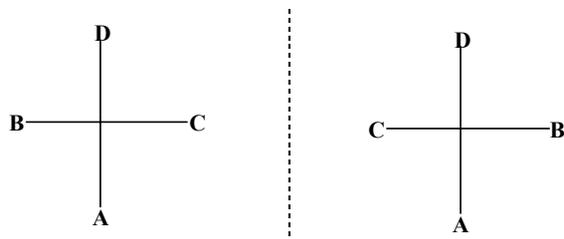
- **Gli enantiomeri ruotano il piano della luce polarizzata dello stesso angolo  $\alpha$  ma in senso opposto**
- **Reagiscono con velocità diverse con altri composti otticamente attivi**

# Proiezioni di Fischer

Introdotte per rappresentare la disposizione spaziale



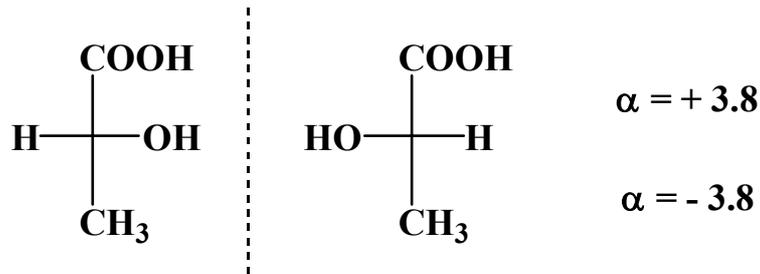
## Proiezioni di Fischer



## Il postulato di Fischer

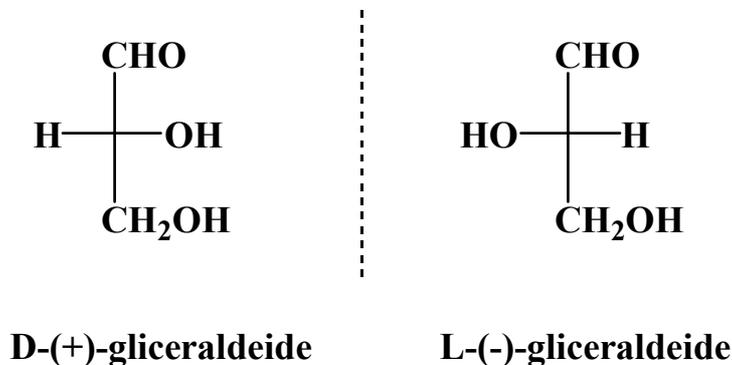
***Che relazione intercorre tra configurazione assoluta e direzione di rotazione?***

- Esempio: acido lattico (2 enantiomeri)



***Quale dei due ha  $\alpha$  positivo e quale negativo?***

- Problema insoluto fino alla scoperta dei raggi X
- Fischer propose che ad un composto fosse assegnata una configurazione arbitraria (D o L), legata al potere rotatorio

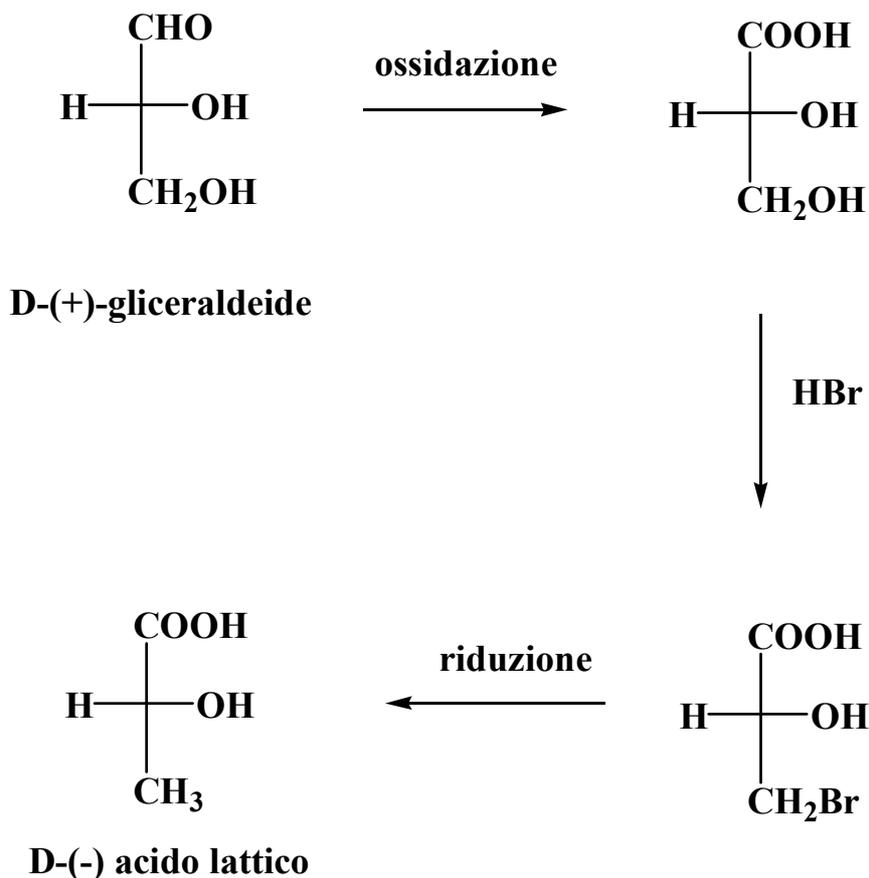


***In seguito, il postulato di Fischer si è dimostrato corretto***

## La convenzione D/L

- Si scrive in verticale la catena idrocarburica più lunga con il carbonio carbonilico al vertice
- La configurazione D è quella che il gruppo funzionale a destra, la configurazione L e quella con il gruppo funzionale a sinistra
- È una convenzione adatta ai carboidrati e ai composti in cui vi è un solo gruppo funzionale

***Come relazionare a questa molecola le altre molecole organiche?***

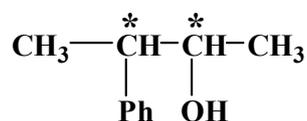


***Correlando varie molecole alla gliceraldeide, sono state attribuite le configurazioni assolute di molti composti***

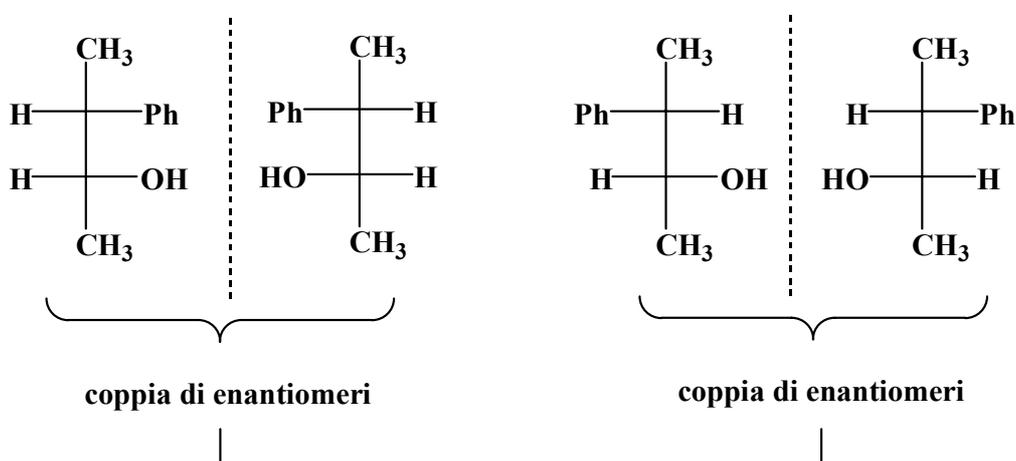
# Diastereoisomeria. 1

**Quando vi sono più atomi di carbonio asimmetrici, gli stereoisomeri possibili sono al massimo  $2^n$**

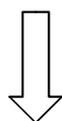
3-fenil-2-butanolo



$2^n$  stereoisomeri = 4

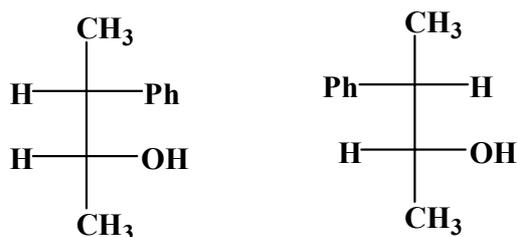


diastereoisomeri

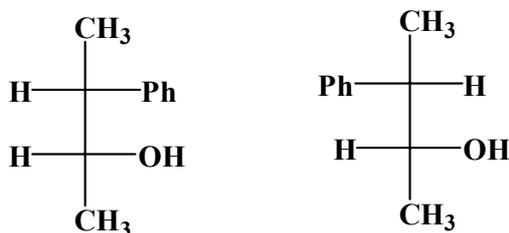


non sono immagini speculari

non sono sovrapponibili



## Diastereoisomeria. 2



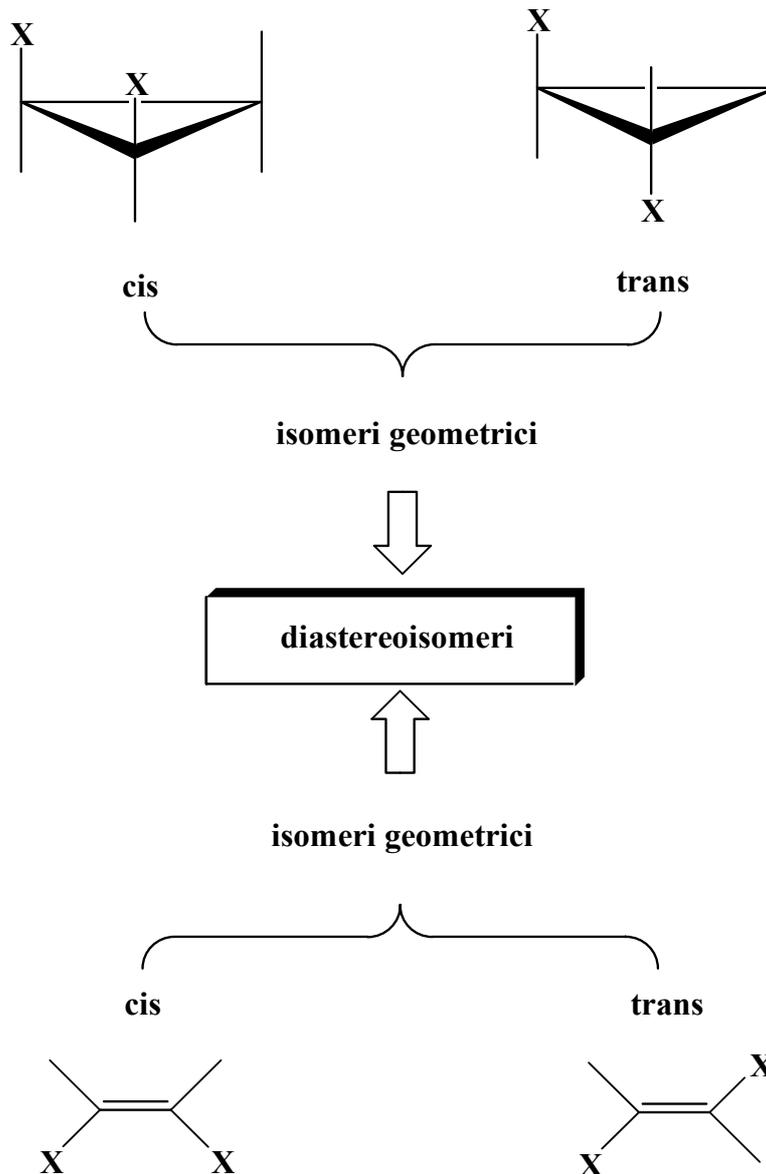
- Le due coppie di enantiomeri non sono l'immagine speculare l'uno dell'altra, ma non sono nemmeno sovrapponibili, perché hanno la stessa configurazione su un carbonio e invertita quella dell'altro
- Questi stereoisomeri sono diastereoisomeri

***I diastereoisomeri hanno caratteristiche chimiche e fisiche diverse, quindi sono separabili sia per via chimica che fisica***

# Diastereoisomeria da isomeria geometrica

## *Isomeri cis-trans nei cicloalcani e negli alcheni*

- Sono stereoisomeri ma non enantiomeri – non presentano attività ottica



# Carboidrati

***Noti anche come zuccheri o glucidi, sono poliidrossialdeidi o poliidrossichetoni e loro derivati***

- I composti organici più diffusi nel regno vegetale ed animale
- Il nome di carboidrati o “idrati di carbonio” deriva dalla formula bruta:  $C_n(H_2O)_n$
- Le piante verdi sintetizzano nelle foglie il glucosio mediante la fotosintesi

Riduzione dell'anidride carbonica atmosferica mediante l'energia solare

- Gli zuccheri sono la fonte energia degli esseri viventi (glucosio, amido, glicogeno)
- Materiale di sostegno delle piante (cellulosa, lignina)

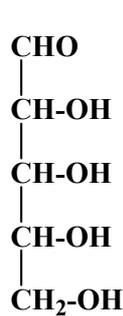
# Monosaccaridi. 1

**Formula  $C_n(H_2O)_n$ ,  $n > 3$**

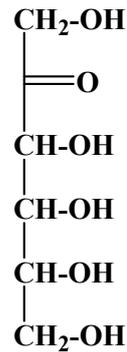
- **Desinenza -osio (-oso). Triosi, tetrosi, pentosi, esosi etc.**

Funzione aldeidica → aldo- pentosi, -esosi, etc.

Funzione chetonica → cheto- pentosi, -esosi, etc.



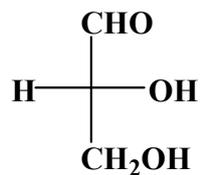
aldopentoso



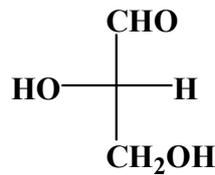
chetoesoso

- **Tutti gli atomi di carbonio che portano gruppi ossidrilici secondari sono centri chirali**

Esistono 2 aldotriosi stereoisomeri, D- ed L-gliceraldeide



D-gliceraldeide

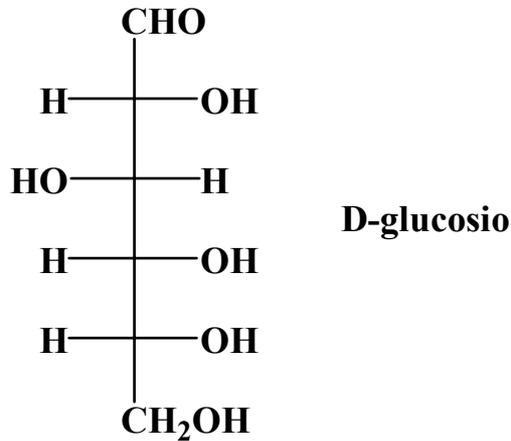


L-gliceraldeide

aldotrioso

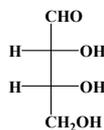
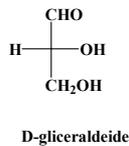
## Monosaccaridi. 2

- **Monosaccaridi con più centri chirali: si indica solo quello più lontano dal gruppo carbonilico secondo la convenzione D,L**

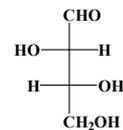


- **I monosaccaridi più importanti appartengono alla serie D**

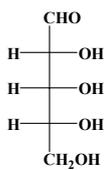
### *Aldosi della serie D fino a 6 atomi di carbonio*



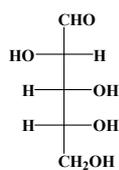
D-eritrosio



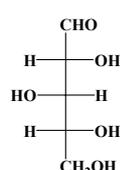
D-treosio



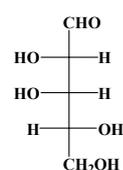
D-ribosio



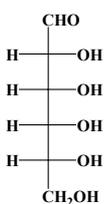
D-arabinosio



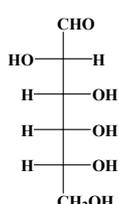
D-xilosio



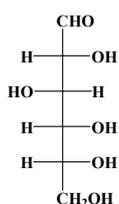
D-licosio



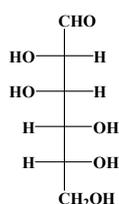
D-allosio



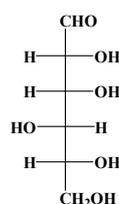
D-altrosio



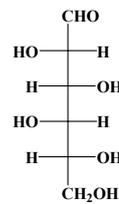
D-glucosio



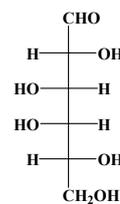
D-mannosio



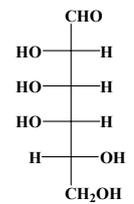
D-gulosio



D-idosio



D-galattosio



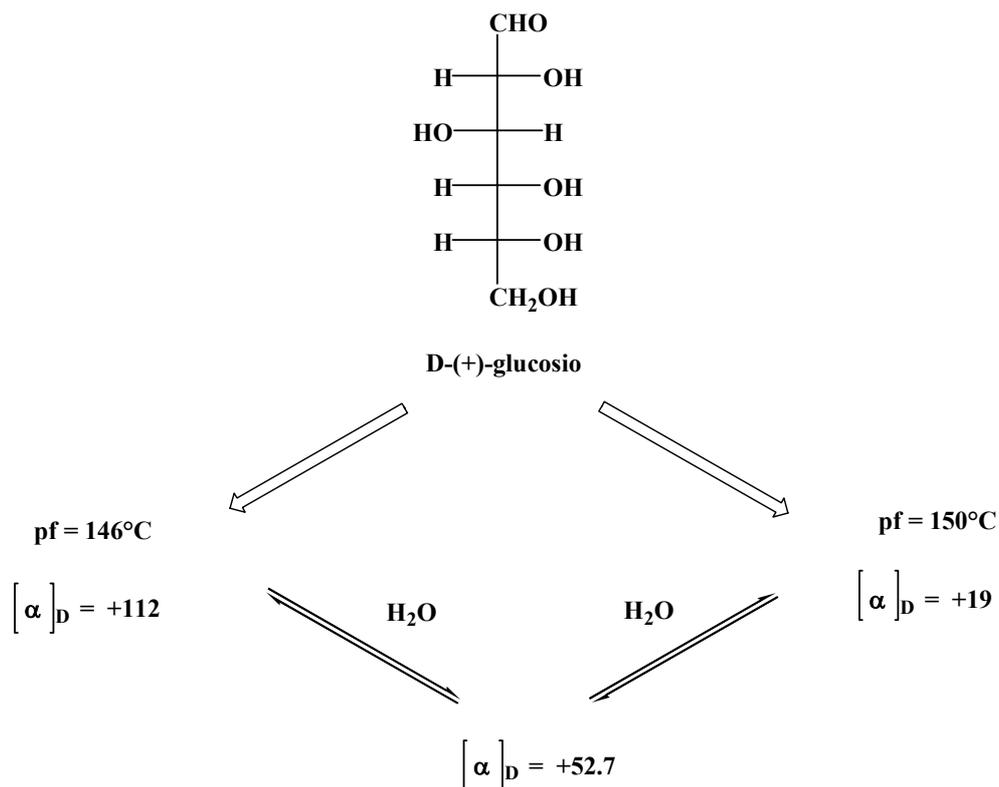
D-taliosio

# Mutarotazione del glucosio

*Il glucosio non dà tutte le reazioni tipiche delle aldeidi*

*Esiste in due forme isomeriche*

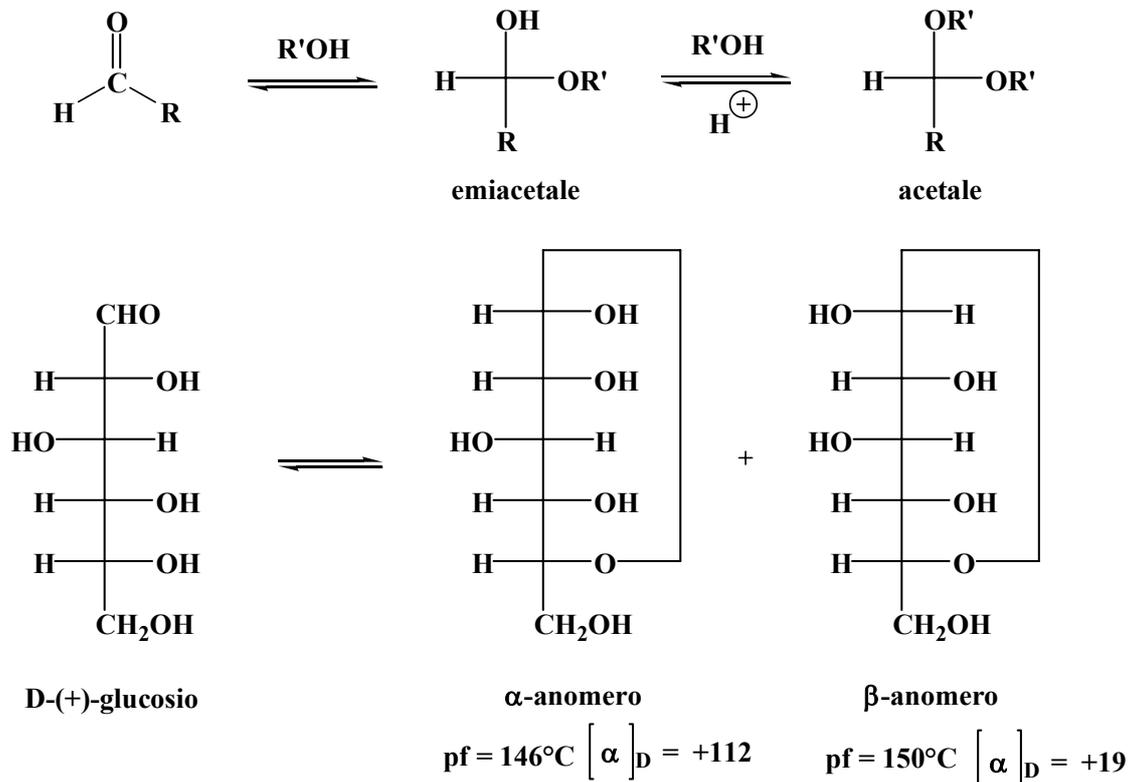
- Diverso punto di fusione, potere rotatorio



La forma con potere ottico rotatorio più alto è chiamata **α-anomero**, quella con il potere ottico rotatorio più basso è chiamato **β-anomero**

# Forme emiacetaliche dei monosaccaridi

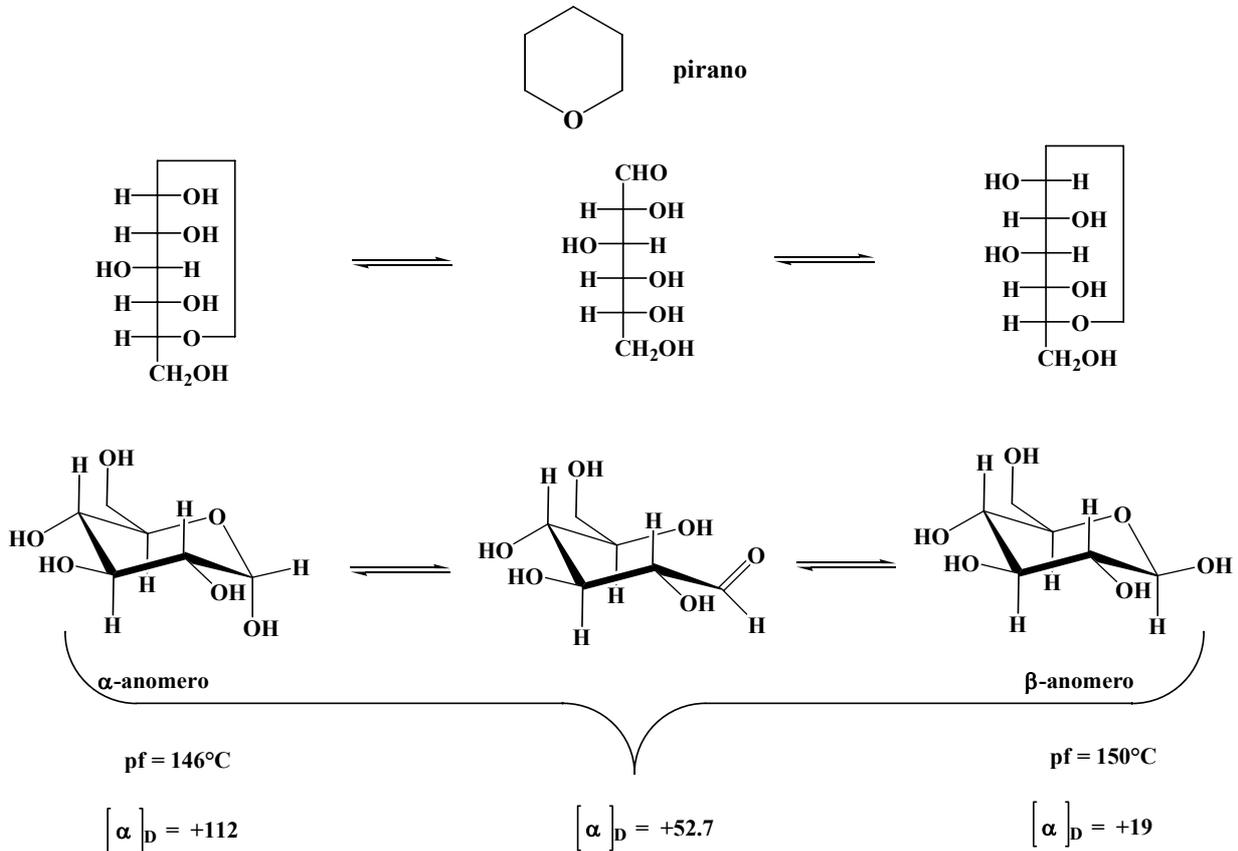
- Formazione di un emiacetale ciclico
- Si forma un nuovo centro chirale che fornisce i due diastereoisomeri (anomeri  $\alpha$  e  $\beta$ )



- La forma emiacetalica è in equilibrio con la forma aperta

# Struttura ciclica dei monosaccaridi

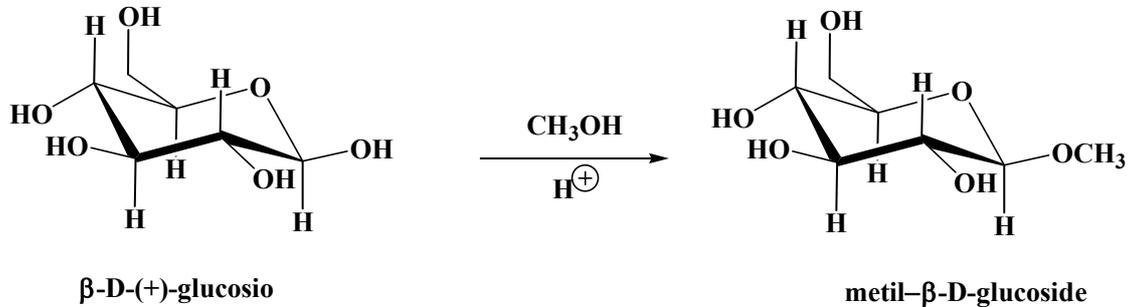
- La struttura ciclica del glucosio è un ciclo a 6 termini (glucopiranosio)



- Altri zuccheri formano strutture cicliche a 5 termini (furanosidi)

# Glicosidi

**Si formano per addizione di una molecola di alcol**



- **Forme acetaliche stabili, non riducenti**

Non si interconvertono facilmente

**La porzione alcolica del glicoside si chiama aglicone**

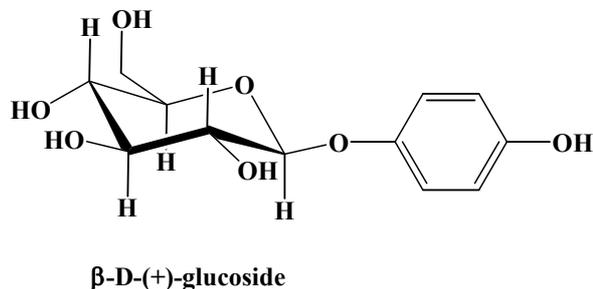
Il nome di un glicoside deriva dal nome della forma emiacetalica per sostituzione del suffisso -osio con il suffisso -oside, preceduto dal nome del gruppo alchilico dell'aglicone

## Glicosidi in natura

- **Molte sostanze vegetali sono glicosidi**

La parte zuccherina permette la solubilizzazione dell'aglicone nel mezzo fisiologico acquoso

La porzione zuccherina è costituita da svariatissimi mono- e disaccaridi



**arbutina**  
dalle foglie del pero  
(sbiancante della pelle)

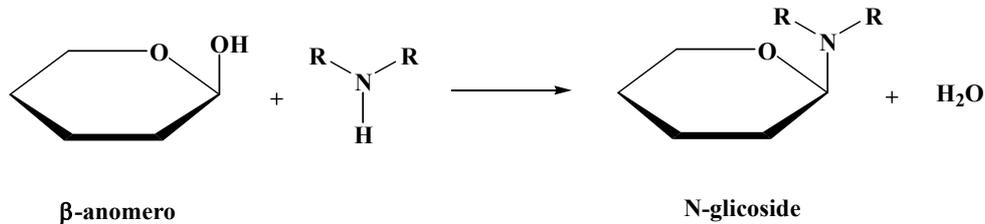


**Antiossidanti – Sostanze aromatiche –  
Marcatori della specie di origine**

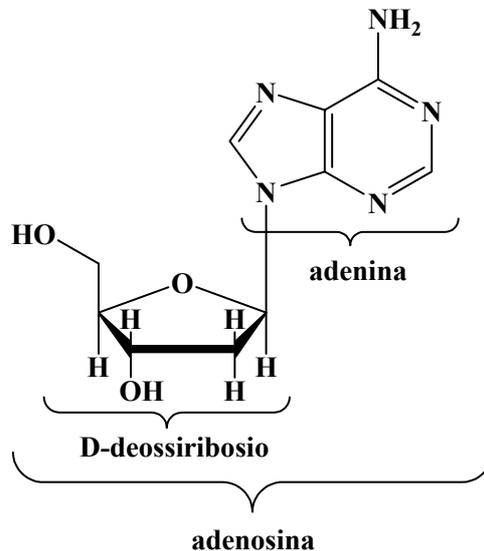
# N-Glicosidi e deossizuccheri

## N-Glicosidi

- L'aglicone è un sostituito amminico



- Sono N-glicosidi il NADH, il coenzima A, l'ATP e l'ADP e tutti i nucleosidi degli acidi nucleici

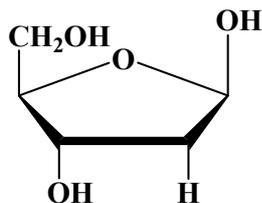


## Deossizuccheri

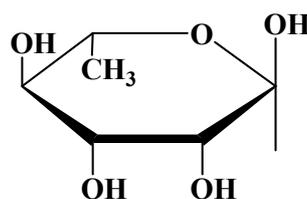
- Monosaccaridi che mancano del sostituito alcolico su uno o più atomi di carbonio

2-Deossiribosio (DNA)

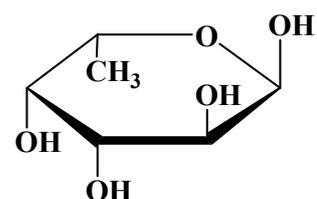
L-ramnosio e L-fucosio (pareti cellulari di alcuni batteri, gruppo sanguigno)



2-deossi-D-ribosio



L-ramnosio



L-fucosio

# Amminozuccheri

***Un gruppo amminico, come tale o in forma di N-acetammide, sostituisce un gruppo ossidrilico***

- **D-glucosammina**

Polissaccaridi dei vertebrati → cartilagini etc.

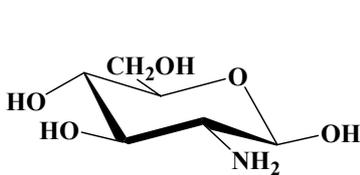
Chitina (esoscheletro di insetti e crostacei)

- **D-galattosammina**

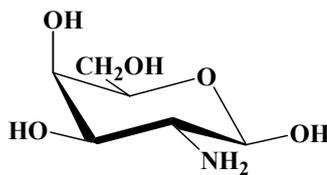
Glicolipidi

- **Acido N-acetilmurammico**

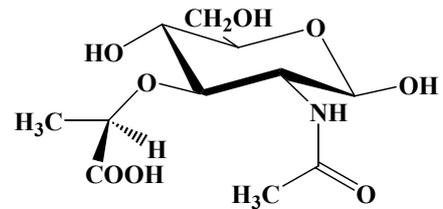
Parete cellulare dei batteri



D-glucosammina



D-galattosammina



acido N-acetilmurammico

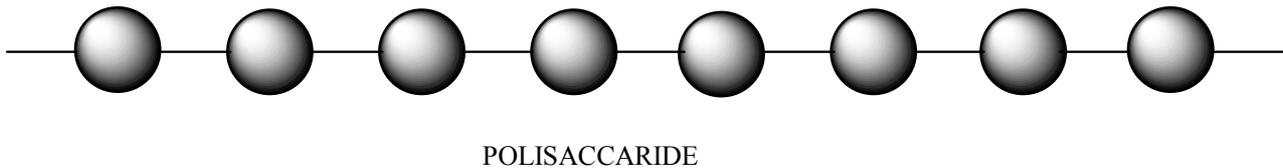


***Marcatori della specie di origine***

## Classificazione dei polisaccaridi

***Gli zuccheri semplici o monosaccaridi sono costituiti da una sola unità di poliidrossialdeide o poliidrossichetone***

- Due unità → disaccaridi ... oligosaccaridi, polisaccaridi



***Legame di tipo glicosidico tra due molecole di monosaccaride***

- Può essere  $\alpha$  o  $\beta$

# Disaccaridi

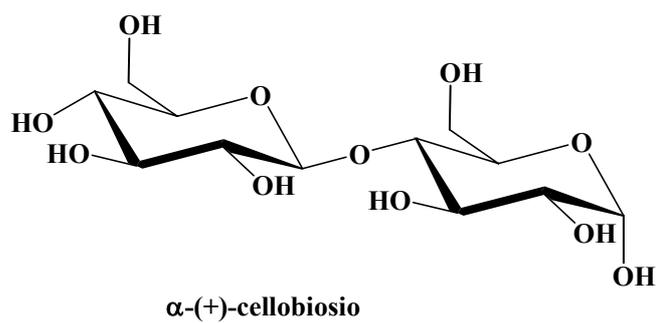
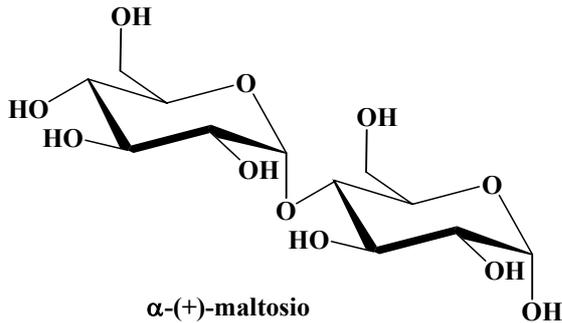
- **Maltosio**

Idrolisi parziale dell'amido

- **Cellobiosio**

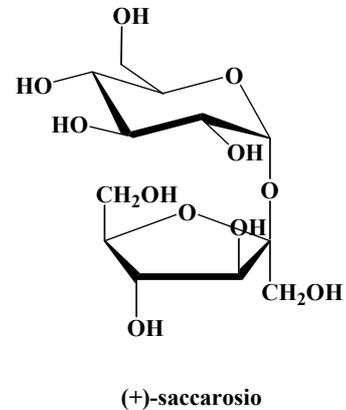
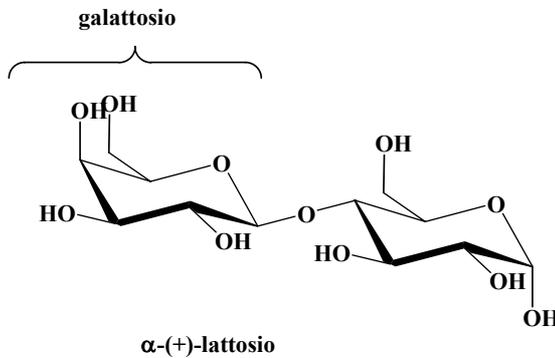
Idrolisi parziale della cellulosa

Entrambi composti da due unità di glucosio



- **Lattosio**

Formato da galattosio e glucosio



- **Saccarosio**

Formato da glucosio e fruttosio



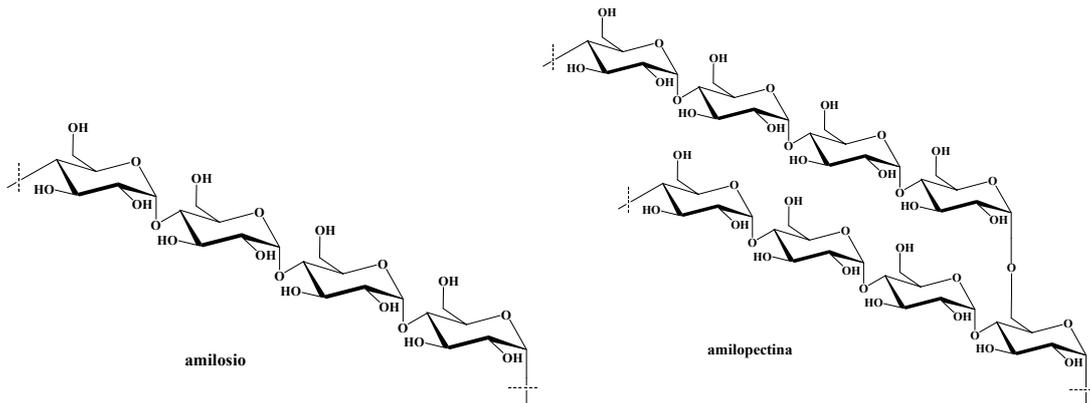
**Latte**  
**Frutta e verdura**  
**Cereali**

# Polisaccaridi

## Amido

- Polimero del  $\alpha$ -D-glucosio
- Frazione solubile in acqua: amilosio

Polimero lineare (circa 1000 unità) legato con ponti  $\alpha$ -glicosidici C1-C4



- Frazione insolubile: amilopectina (80%)

Polisaccaride ramificato,  $10^6$  unità

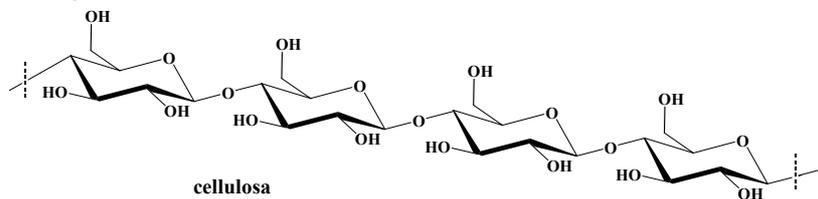
## Glicogeno

- Amido animale, struttura simile a quella dell'amilopectina

## Cellulosa

Il polisaccaride più abbondante

Polimero del  $\beta$ -D-glucosio, 300-3000 unità



**Vegetali, cereali**

# Amminoacidi e proteine

## ***Le proteine sono ubiquitarie in tutti gli esseri viventi***

Funzione di sostegno in una gran parte del corpo animale (collagene)

Costituenti essenziali in tutte le cellule viventi

La maggior parte della pelle, dei muscoli, dei tendini, dei nervi e del sangue

Enzimi, anticorpi e numerosi ormoni

- **Dal punto di vista chimico le proteine sono tutte poliammidi (polipeptidi) formate da molte molecole di  $\alpha$ -amminoacidi che si uniscono tra loro attraverso legami ammidici, detti anche legami peptidici**

Ogni proteina contiene  $10^2$ - $10^3$  unità di amminoacidi e, poiché gli amminoacidi naturali sono circa 20, il numero di combinazioni possibili è enorme

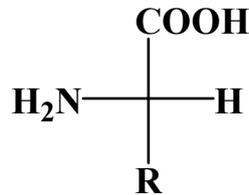
Ogni polipeptide ha una composizione precisa in numero, tipo e successione di amminoacidi

- **Proteine coniugate**

In cui la catena polipeptidica è legata ad un raggruppamento non peptidico chiamato **gruppo prostetico**: acidi nucleici (nucleoproteine), lipidi (lipoproteine), zuccheri (glicoproteine)

# Amminoacidi

***Gli amminoacidi che costituiscono le proteine sono acidi  $\alpha$ -amminocarbossilici***



***Differiscono per la natura del gruppo R***

- **Tranne la glicina, hanno tutti un carbonio asimmetrico e sono quindi chirali**
- **Gli amminoacidi naturali appartengono tutti alla serie L**

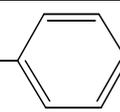
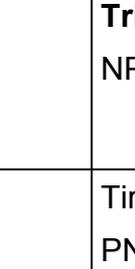
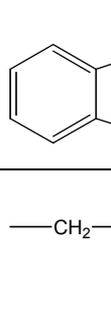
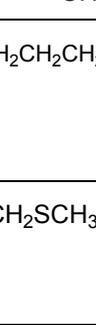
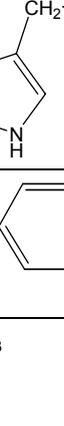
i gruppi legati al carbonio asimmetrico hanno la stessa posizione nello spazio di quelli presenti nella L-gliceraldeide

Fanno eccezione alcuni amminoacidi della parete batterica e di alcuni antibiotici che sono di configurazione D

- **L'enorme differenza delle proprietà dei polimeri composti da amminoacidi risiede in gran parte nella diversa natura delle catene laterali degli amminoacidi stessi**
- **Gli  $\alpha$ -amminoacidi possono essere classificati in quattro gruppi, in base alla natura del gruppo R**

# Amminoacidi presenti nelle proteine

NP: non polari; PN: polari neutri; B: basici; A: acidi. **Grassetto**: essenziali

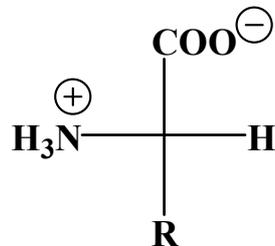
|                               |  |                                 |  |
|-------------------------------|--|---------------------------------|--|
| Alanina (Ala)<br>NP           | $\text{---CH}_3$   | <b>Leucina (Leu)</b><br>NP      | $\text{---CH}_2\text{---CH}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$                               |
| Arginina (Arg)<br>B           | $\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH---C}\begin{matrix} \text{=NH} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ | <b>Lisina (Lys)</b><br>B        | $\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$   |
| Asparagina (Asn)<br>PN        | $\text{---CH}_2\text{---C}\begin{matrix} \text{O} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$                           | <b>Metionina (Met)</b><br>NP    | $\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$  |
| Acido aspartico (Asp)<br>A    | $\text{---CH}_2\text{COOH}$  | <b>Fenilalanina (Phe)</b><br>NP | $\text{---CH}_2\text{---}$    |
| Acido glutammico (Glu)<br>A   | $\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$   | Prolina (Pro)<br>NP             |                               |
| Cisteina (Cys)<br>PN          | $\text{---CH}_2\text{SH}$  | Serina (Ser)<br>PN              | $\text{---CH}_2\text{OH}$  |
| Glutammina (Gln)<br>PN        | $\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---C}\begin{matrix} \text{O} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$             | <b>Treonina (Thr)</b><br>PN     | $\text{---CH}\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$   |
| Glicina (Gly)<br>NP           | $\text{---H}$  | <b>Triptofano (Trp)</b><br>NP   |                             |
| Istidina (His)<br>B           |                       | Tirosina (Tyr)<br>PN            | $\text{---CH}_2\text{---}$  |
| <b>Isoleucina (Ile)</b><br>NP | $\text{---CH}\begin{matrix} \text{CH}_2\text{---CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$                       | <b>Valina (Val)</b><br>NP       | $\text{---CH}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$   |

# Proprietà degli amminoacidi

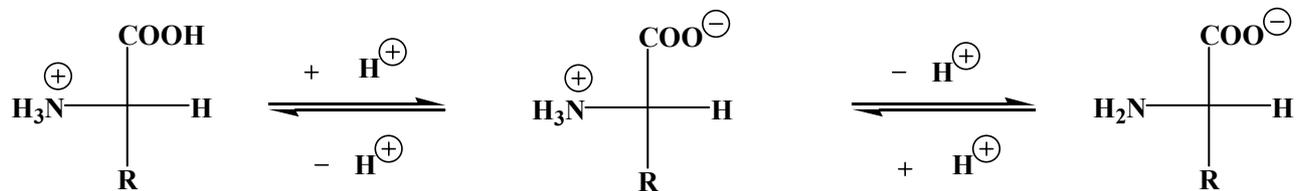
## **Comportamento differente dai composti organici di pari peso molecolare**

- Punti di fusione > 200 °C
- Discreta solubilità in acqua ed in altri solventi polari
- Insolubili in etere etilico e benzene
- Elevato momento dipolare

## **Forma dipolare o zwitterionica (sale interno)**



Possono reagire sia come basi, accettando un protone, che come acidi, donando un protone



- **Comportamento in presenza di un campo elettrico**

In ambiente acido → ione positivo, migrazione verso il catodo

In ambiente basico → ione negativo, migrazione verso l'anodo

- **Punto isoelettrico: valore di pH a cui è in forma zwitterionica**  
→ nessuna migrazione



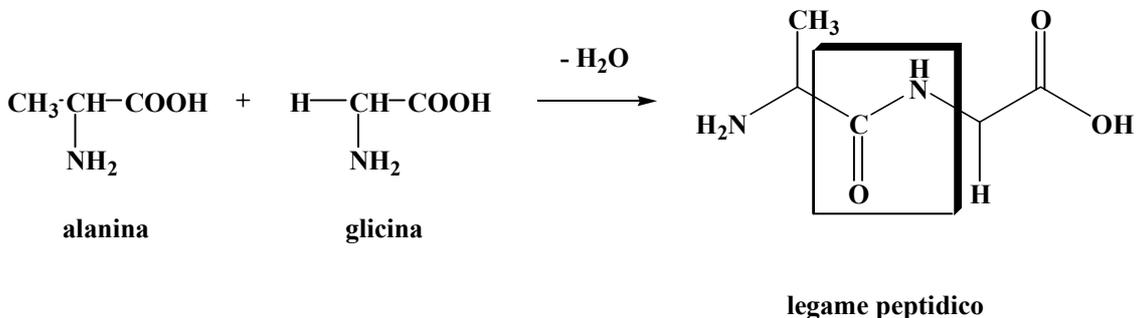
## **Elettroforesi di amminoacidi e proteine**

# Peptidi

## ***Poliammidi le cui unità monomeriche sono costituite da $\alpha$ -amminoacidi***

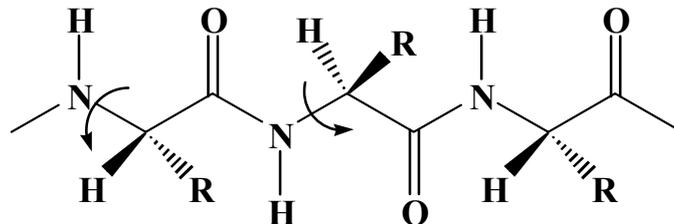
Oligopeptidi, polipeptidi

- Il legame ammidico tra il gruppo amminico di un  $\alpha$ -amminoacido e il gruppo carbossilico di un altro amminoacido viene detto **legame peptidico**
- Le strutture dei peptidi vengono rappresentate scrivendo in successione le sigle degli amminoacidi cominciando da quello in cui il gruppo amminico è libero (amminoacido N-terminale) e terminando con quello in cui è libero il gruppo carbossilico (amminoacido C-terminale)
- Due peptidi sono diversi, anche se sono costituiti dagli stessi amminoacidi, se la sequenza degli amminoacidi è diversa



## ***Il legame peptidico***

- Il legame peptidico è planare



Le catene laterali sono in posizione **trans** rispetto al piano del legame peptidico

## Classificazione delle proteine

---

| Tipo                               | Note   |
|------------------------------------|--|
| <b><i>Fibrose (insolubili)</i></b> |  |
| Collageno                          | tessuto connettivo<br>30% delle proteine dei mammiferi<br>prive di cisteina e triptofano, ricche di idrossiprolina |
| Elastina                           | arterie e tendini  |
| Cheratina                          | capelli, piume, unghie<br>ricche di cisteina e cistina   |
| <b><i>Globulari (solubili)</i></b> |  |
| Albumine                           | Ovalbumina, seralbumina  |
| Globuline                          | Sieroglobulina   |
| Istoni                             | tessuto ghiandolare<br>accompagnano gli acidi nucleici<br>ricche di lisina ed arginina                             |
| Protammine                         | Associate agli acidi nucleici<br>ricche di arginina; non contengono cisteina, metionina, tirosina e triptofano     |

---



**Valore alimentare**

**Marcatori della specie di origine e del tipo di tessuto**

# Struttura delle proteine. 1

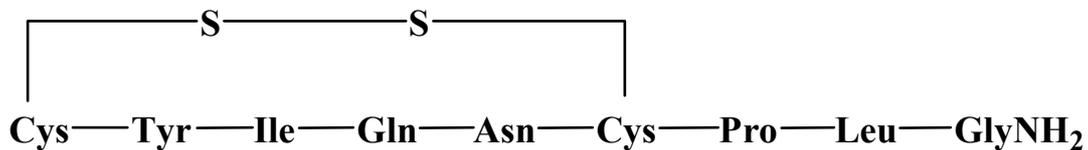
## **Quattro livelli: struttura primaria, secondaria, terziaria e quaternaria**

### **Struttura primaria**

- **Ordine con cui gli amminoacidi si susseguono in una molecola proteica**

La struttura primaria è responsabile dell'attività biologica

L'ossitocina (9 aa), è responsabile delle contrazioni uterine durante il parto, e agisce sulle ghiandole mammarie durante l'allattamento



#### **ossitocina**

L'ossitocina di gallina, bovina e umana è identica. Qualsiasi cambiamento della sequenza degli amminoacidi provoca profonde modificazioni dell'attività biologica

Molti peptidi complessi possono svolgere la stessa funzione in specie differenti senza avere una struttura primaria identica. Ad esempio l'insulina (51 aa) differisce nella disposizione di 4 aa nelle specie viventi. Tuttavia, l'insulina bovina può essere utilizzata per la terapia del diabete

Le proteine con più di 100 aa vengono trasferite da una specie all'altra con difficoltà → trapianto di organi

## Struttura delle proteine. 2

### **Struttura secondaria**

- **Conformazione dello scheletro della molecola proteica**

La sua conoscenza è fondamentale per comprenderne la funzione biologica

Strutture secondarie più comuni: **foglietto pieghettato ( $\beta$ -sheet)** e  **$\alpha$ -elica**

### **Struttura terziaria**

- **Forma tridimensionale in seguito ai ripiegamenti della catena peptidica**

Ogni proteina ha una sola struttura terziaria, indispensabile per lo svolgimento delle sue funzioni biologiche

- **Forze che stabilizzano la struttura terziaria**

**ponti disolfuro** (2 Cys–SH  $\rightarrow$  Cys–S–S–Cys)

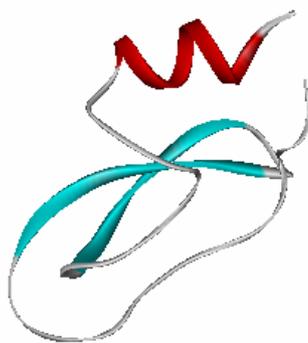
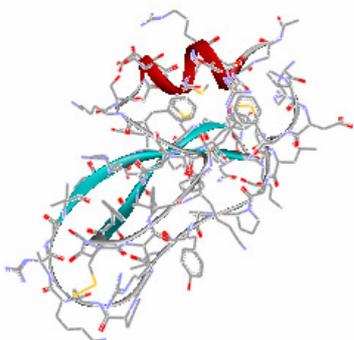
**legami a idrogeno** tra gruppi peptidici o gruppi polari delle catene laterali

**legami elettrostatici** tra gruppi acidi e gruppi basici

**interazioni idrofobiche** tra gruppi R non polari

- **Denaturazione: perdita della struttura terziaria originaria**

Comporta la perdita dell'attività biologica ed è spesso irreversibile



Struttura terziaria  
dell'enzima tripsina

### **Struttura quaternaria**

- **Interazione tra catene polipeptidiche (sub-unità)**

Esempio: emoglobina, formata da quattro sub-unità

# Enzimi

## ***Proteine che catalizzano specifiche reazioni chimiche***

La parola **enzima** significa “nel lievito”. L'uomo ha utilizzato gli enzimi fin dall'antichità per produrre vino, aceto, formaggio

- **Efficienza:** Le reazioni enzimatiche, rispetto alle reazioni non catalizzate sono normalmente  $10^{10}$  -  $10^{20}$  più veloci
- **Specificità:** catalizzano una data reazione solo per un certo substrato
- **Stereospecificità:** viene attaccato un solo stereoisomero, gli altri rimangono inalterati
- **Il nome di un enzima viene dato in base alla reazione che l'enzima catalizza aggiungendo il suffisso *-asi***

La reazione enzimatica avviene in una zona ben precisa della proteina detta **sito attivo** mentre il resto della proteina serve a favorire l'ingresso del substrato nel sito attivo stesso e il contatto con i gruppi catalitici

L'adattamento della struttura del substrato a quella dell'enzima equivale all'adattarsi della chiave alla serratura



***Indispensabili in molte preparazioni alimentari***

***Responsabili di processi durante la lavorazione e l'immagazzinamento***

***A volte utilizzati espressamente per certi scopi***

# Lipidi

**Sostanze organiche insolubili in acqua, che si trovano nelle cellule e nei tessuti animali e vegetali**

Vengono estratte con solventi apolari come etere, cloroformio e benzene

**Il termine “lipidi” comprende un vasto numero di composti strutturalmente diversi:**

Grassi o triacilgliceroli (trigliceridi)

Fosfolipidi

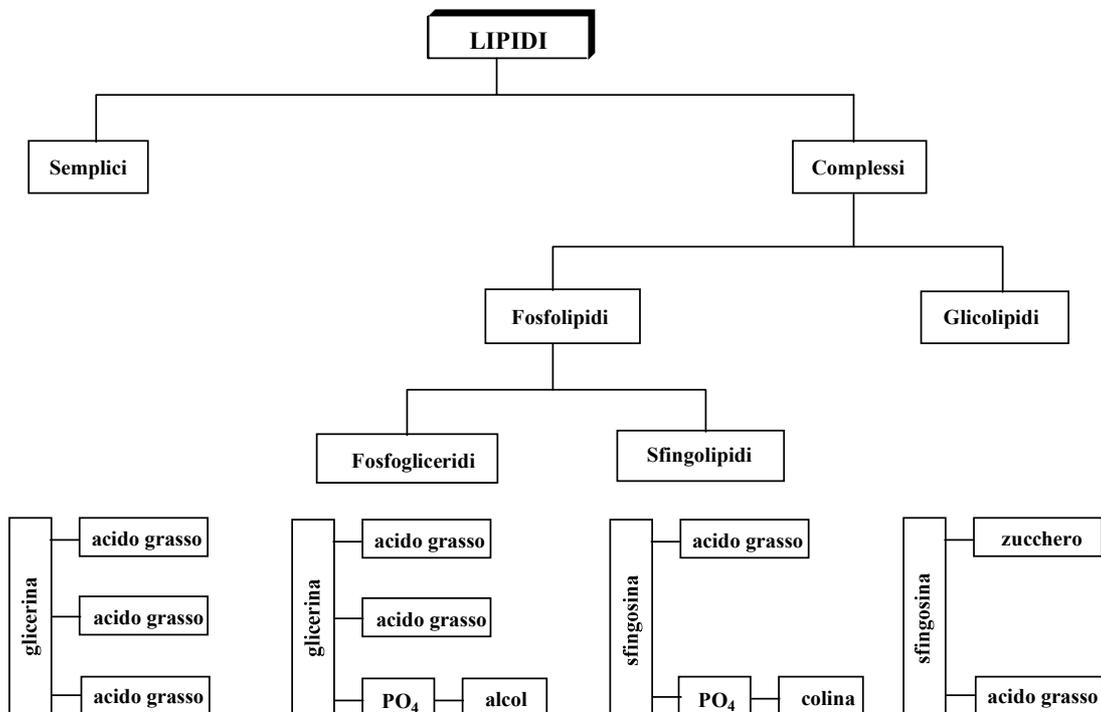
Sfingolipidi

Cere

Terpeni

Steroidi

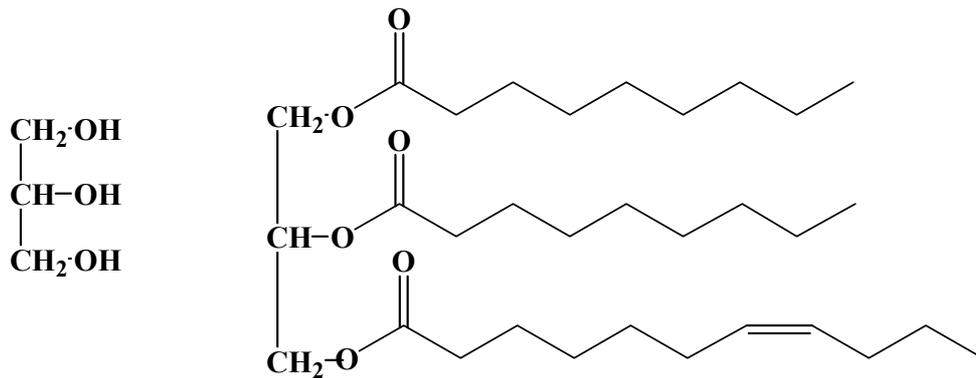
Prostaglandine



# Grassi o triacilgliceroli

## *I lipidi più abbondanti in natura*

- Costituenti principali delle riserve alimentari dell'organismo negli animali e nelle piante
- Esteri degli acidi grassi con il glicerolo (1,2,3-propantriolo)



glicerolo

triacilglicerolo (trigliceride)

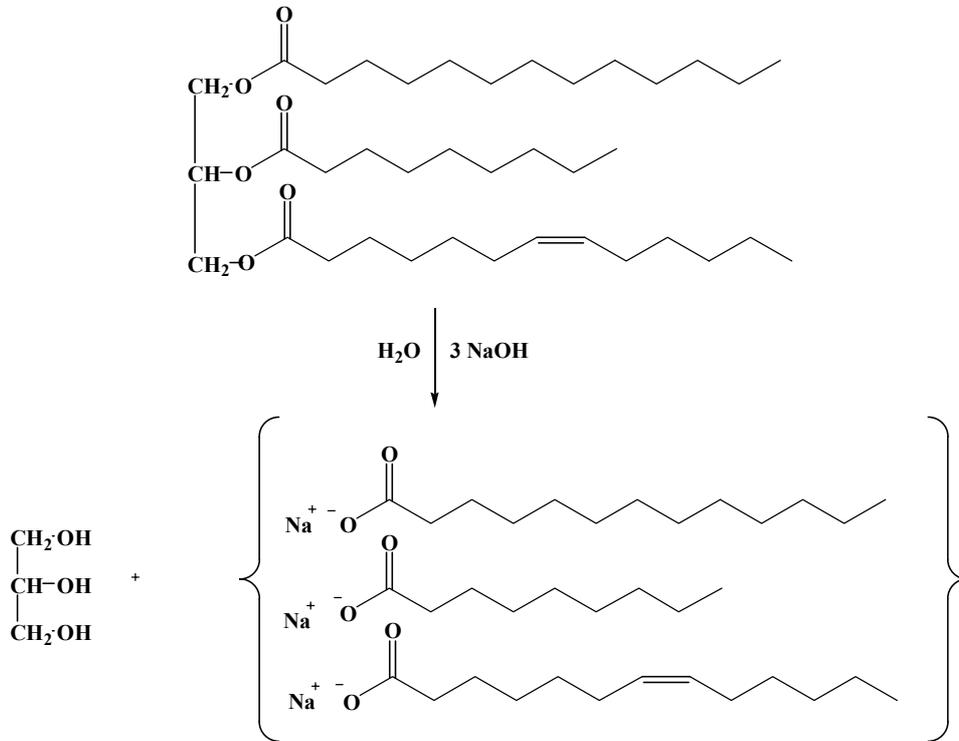
- Quasi tutti gli acidi grassi hanno catene lineari e n. pari di atomi di carbonio → biosintesi
- Catene idrocarburiche *sature* o *insature*
- Le catene degli acidi grassi saturi si estendono a zigzag, forti interazioni di Van der Waals → grassi (solidi)
- Negli acidi grassi insaturi, i doppi legami sono sempre cis → basso punto di fusione (oli)



## *Grassi animali e vegetali*

# Idrolisi dei grassi: saponificazione

***L'idrolisi alcalina dei trigliceridi porta alla formazione di glicerolo e di una miscela di sali degli acidi grassi***



***Saponi: sali degli acidi carbossilici superiori***



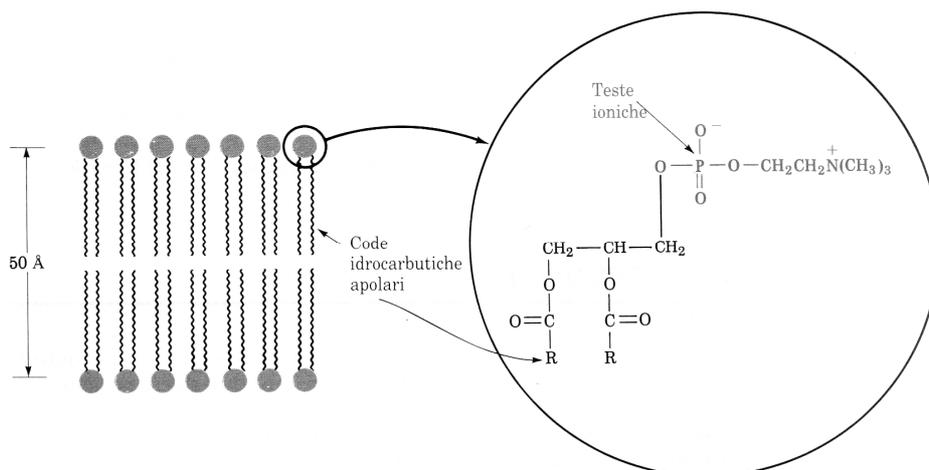
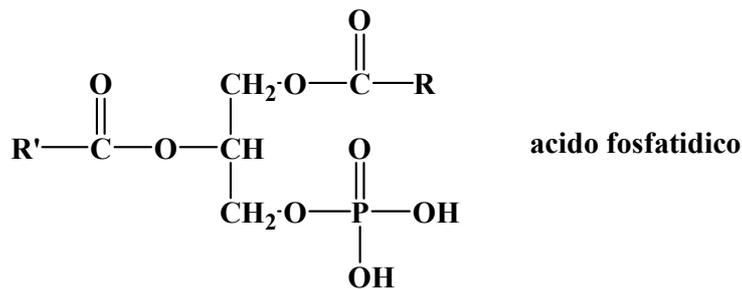
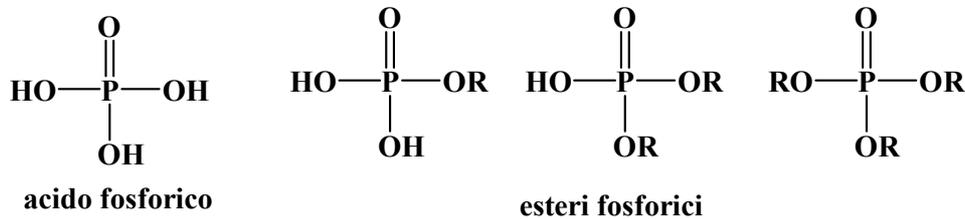
# Fosfolipidi

## Costituenti essenziali delle membrane cellulari

### Gliceridi che contengono un gruppo alcolico primario esterificato con acido fosforico

- **Capostipite: acido fosfatidico**

Costituito da una molecola di glicerolo in cui uno degli ossidrili primari è esterificato con l'acido fosforico, e gli altri due gruppi alcolici sono esterificati con acidi grassi



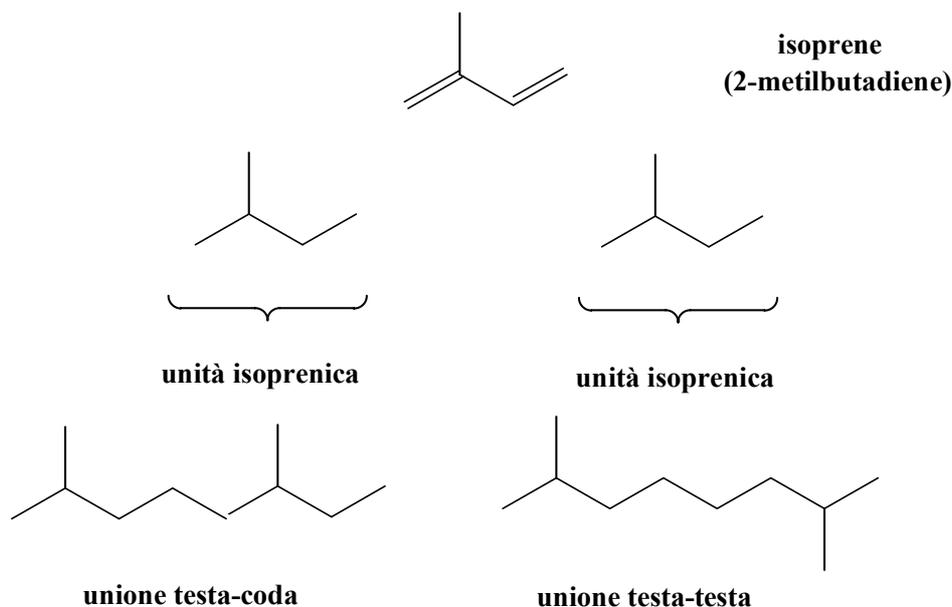
## Terpeni e terpenoidi

**Idrocarburi di formula bruta  $C_{10}H_{16}$  (terpeni), o composti ossigenati simili (terpenoidi)**

**Spesso isolati dagli oli essenziali delle piante**

- Costituenti aromatici
- Impiegati nell'industria dei profumi
- Formalmente costituiti da due o più unità  $C_5$  (unità isopreniche); molti sono ciclici

Isoprene: 2-metil-1,3-butadiene



- I terpeni si classificano in:

**Monoterpeni:** due unità isopreniche unite testa-coda,  $C_{10}$

**Sesquiterpeni:** tre unità isopreniche unite testa-coda,  $C_{15}$

**Diterpeni:** quattro unità isopreniche unite testa-coda,  $C_{20}$

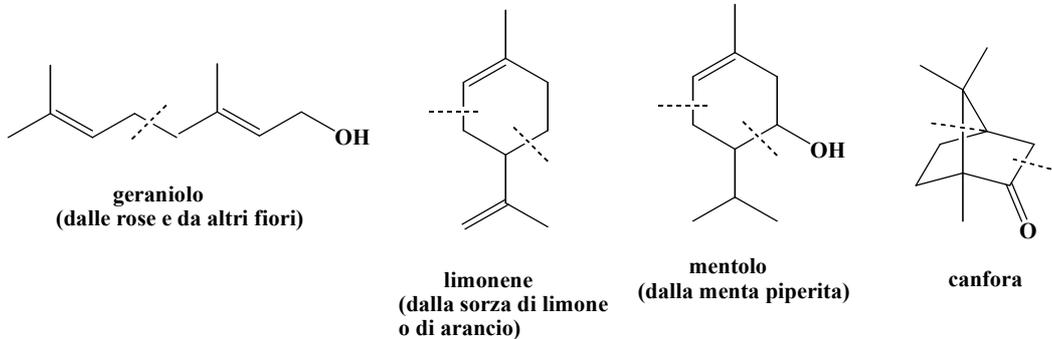
**Triterpeni:** due unità sesquiterpeniche unite testa-testa,  $C_{30}$

**Tetraterpeni:** due unità diterpeniche unite testa-testa,  $C_{40}$

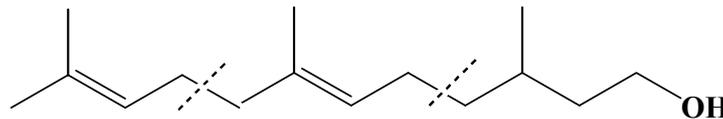
**Politerpeni:**  $n$  unità isopreniche unite testa-coda

# Esempi di terpeni naturali

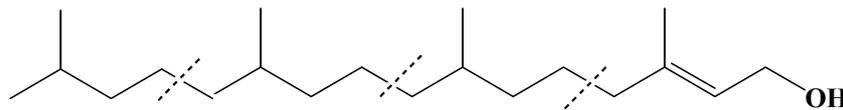
## Monoterpeni



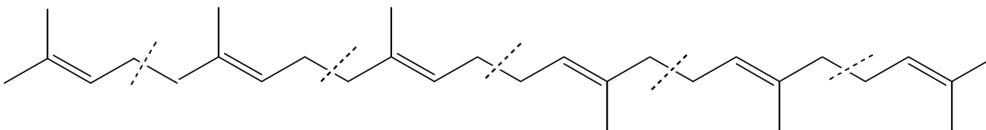
## Sesquiterpeni. Farnesolo: precursore degli steroidi



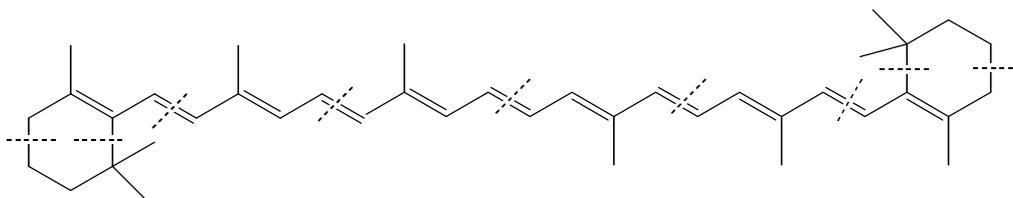
## Diterpeni. Fitolo (clorofilla)



## Triterpeni. Squalene: precursore degli steroidi



## Tetraterpeni. Carotenoidi (carote, pomodori etc.)



## Politerpeni: Gomma naturale e guttaperca

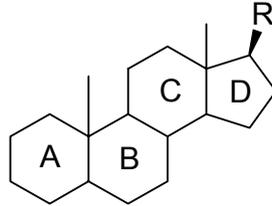
Derivanti dall'addizione 1,4 (testa-coda) dell'isoprene. Nella gomma naturale tutti i doppi legami hanno configurazione *cis*, mentre nella guttaperca i doppi legami sono *trans*



**Composti aromatici e coloranti negli alimenti**

# Steroidi

**Contengono il sistema tetraciclico ciclopentanoperidrofenantrene**



**Molti steroidi svolgono la funzione di regolatori biologici**

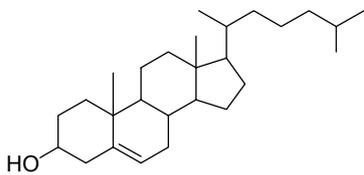
- Ormoni sessuali e adrenocorticali
- Vitamine del gruppo D
- Acidi biliari

## Colesterolo

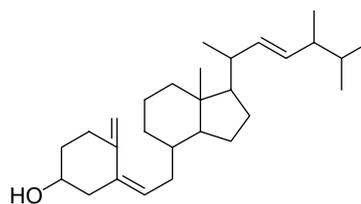
- Intermedio nella biosintesi degli ormoni steroidici e degli acidi biliari
- Costituente delle pareti cellulari animali e del tessuto nervoso

I vegetali generalmente non utilizzano il colesterolo ma steroidi simili

## Vitamina D



Colesterolo



Vitamina D<sub>2</sub>



**Frazione non saponificabile dei grassi**

**Marcatori della specie di origine**

# Acidi nucleici

## Acido deossiribonucleico (DNA) e acido ribonucleico (RNA)

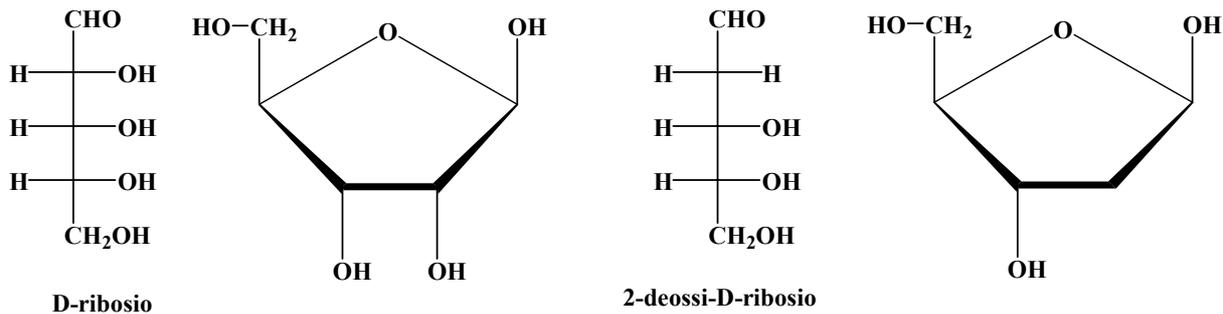
**Polimeri formati di unità monomeriche (nucleotidi) che**

- contengono il codice genetico di ogni cellula (DNA)...
- ...o lo trasmettono mediante la sintesi proteica (RNA)

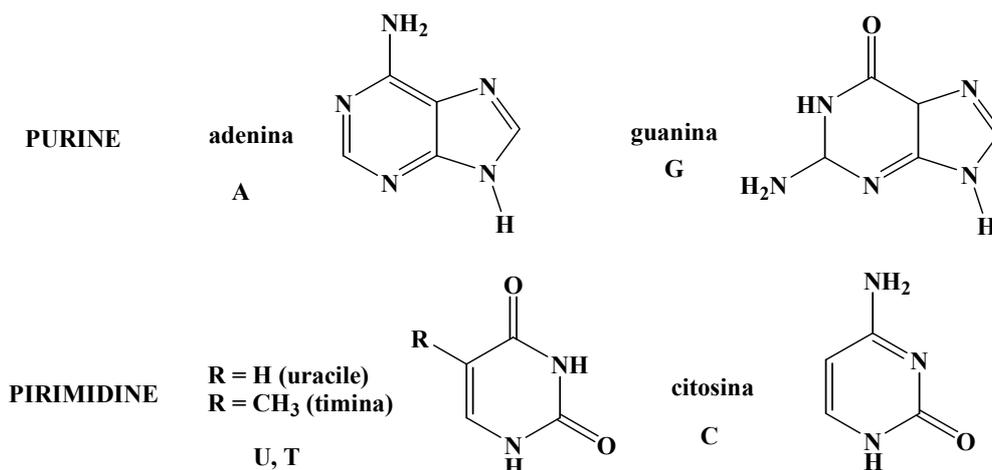
## Composizione degli acidi nucleici

- **Zucchero: 2-deossiribosio (DNA), ribosio (RNA)**

Aldopentosi furanosidici che differiscono per la funzione ossidrilica in posizione 2



- **Basi eterocicliche**

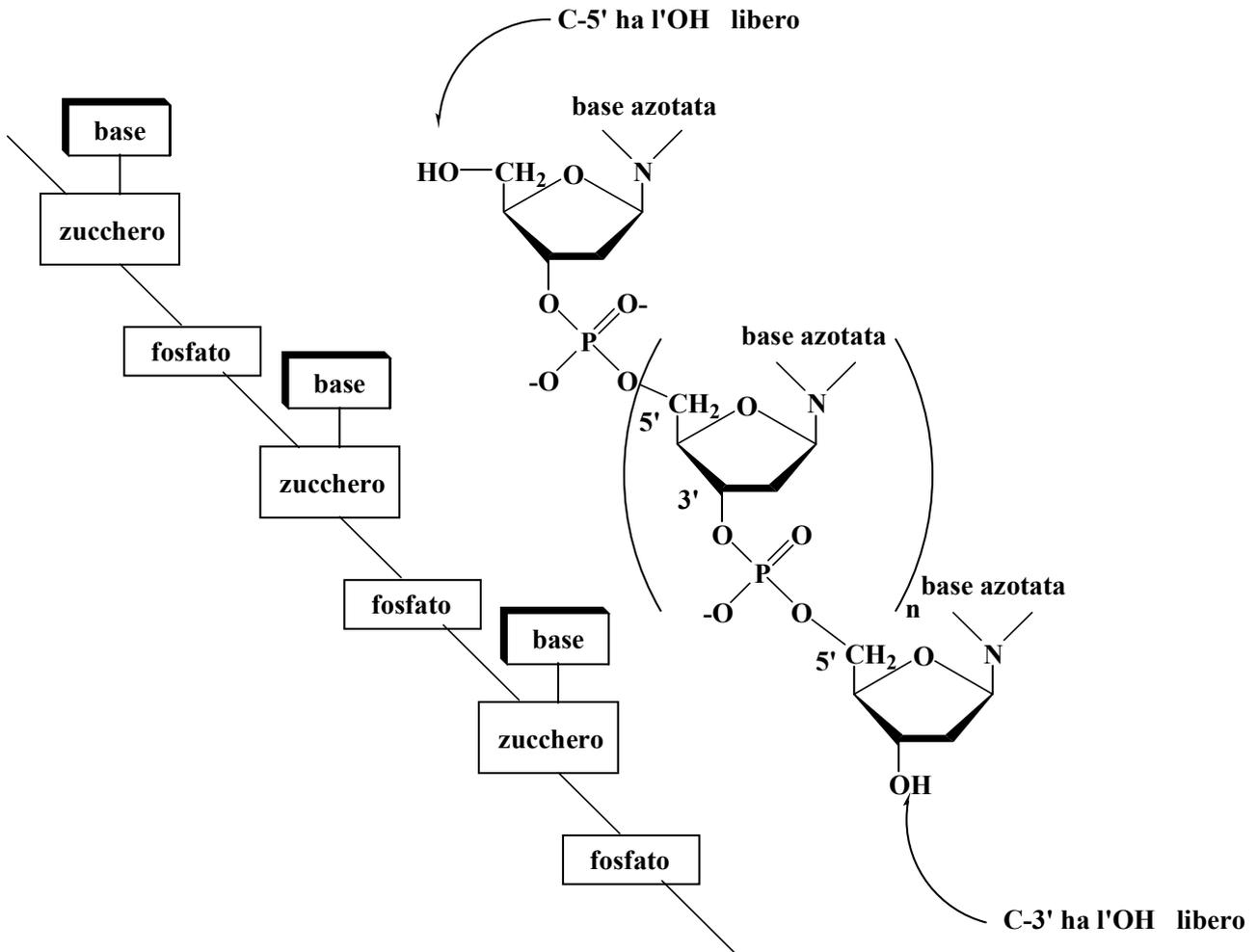


- **RNA: A, G, C, U**
- **DNA: A, G, C, T**

# Struttura primaria degli acidi nucleici

***Sia il DNA che l'RNA consistono di residui nucleosidici collegati da gruppi fosfato***

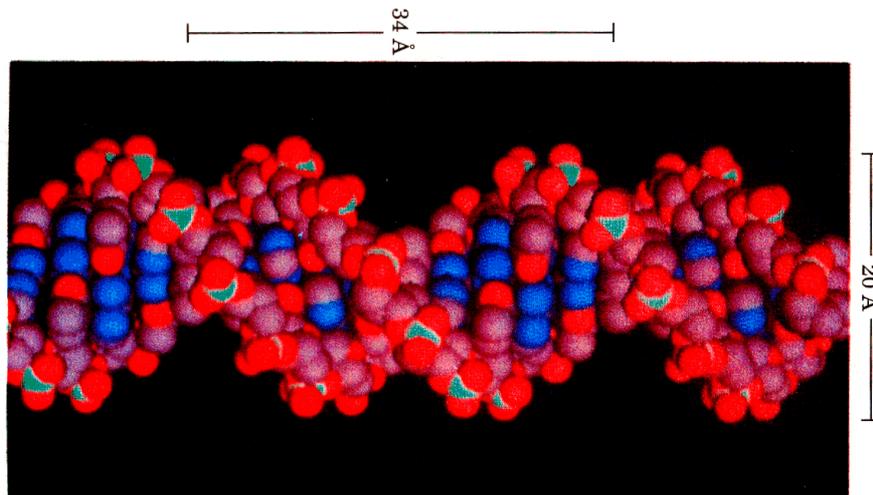
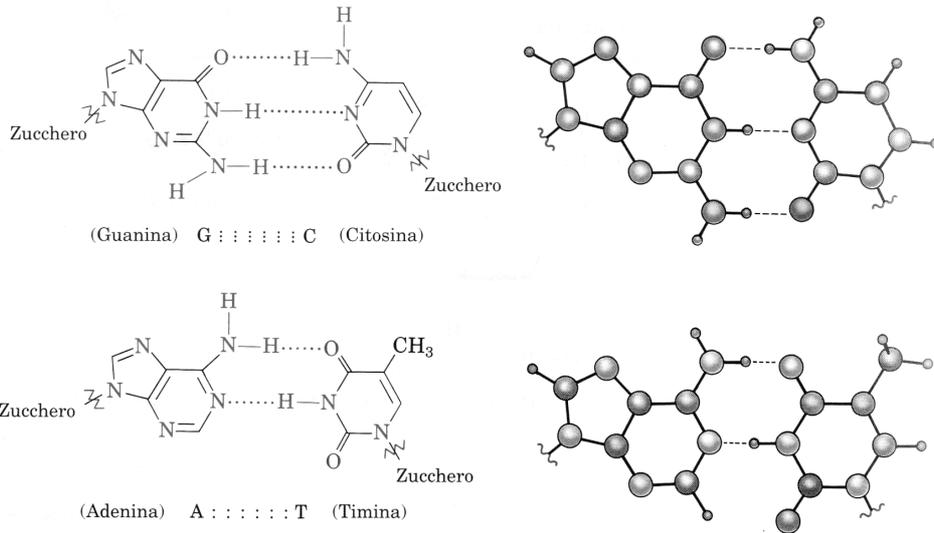
- Il fosfato esterifica la funzione 3'-OH di un residuo di zucchero e la funzione 5'-OH di quello successivo



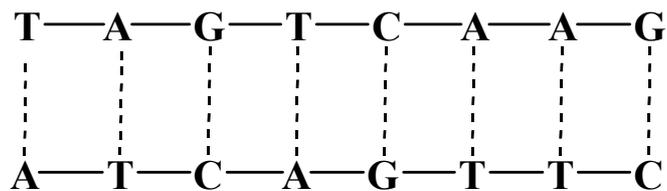
- **Varia la sequenza delle basi**
- **Le basi sono legate allo zucchero mediante un legame N-glicosidico**
- **Sequenza delle basi → struttura primaria dell'acido nucleico**

# La doppia elica

- Il modello di Watson e Crick per il DNA è una doppia elica di due molecole di DNA antiparallele tenute insieme da legami a idrogeno



- Legami a idrogeno specifici tra coppie di basi complementari: G-C, A-T(U)



# Replicazione del DNA

- Ogni base di una catena è complementare alla base cui è contrapposta
- La sequenza delle coppie di basi corrisponde all'informazione genetica
- La sequenza delle basi è responsabile della sequenza degli amminoacidi nella proteina che viene sintetizzata
- Nella duplicazione cellulare, ognuna delle due catene fa da stampo per la sintesi di una catena complementare (replicazione)

Ogni nuova cellula contiene quindi un duplicato esatto delle molecole di DNA originario e possiede tutte le informazioni genetiche

