

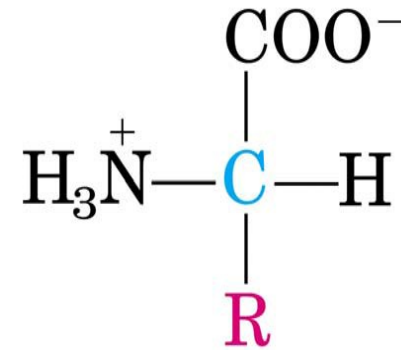
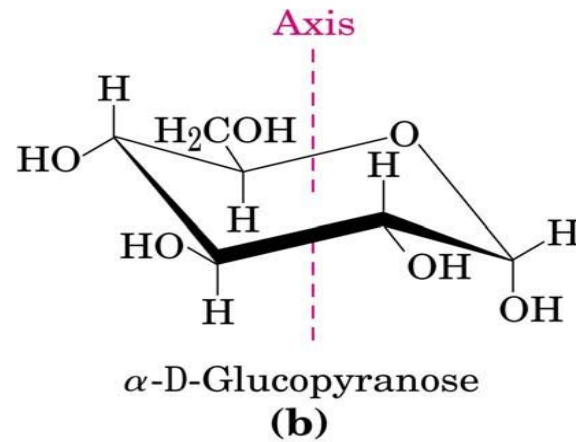
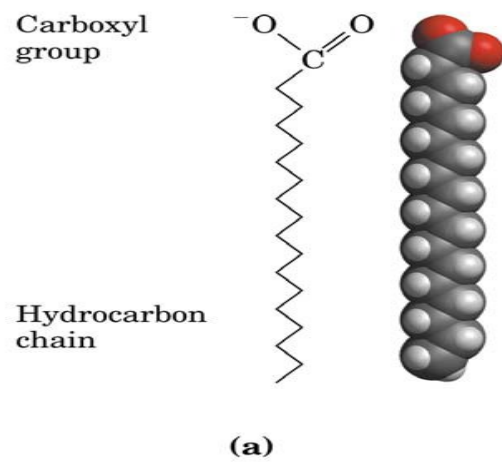
Corso: Chimica delle Trasformazioni Alimentari

Docente: Prof. Marcello Mascini
mmascini@unite.it

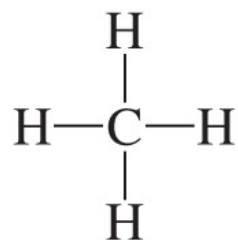
3 Unità didattica (3CFU = 24 ore)

Le principali classi di composti organici e le loro proprietà nelle trasformazioni alimentari. Chimica delle proteine, carboidrati, acidi grassi, trigliceridi e composti bioattivi nelle trasformazioni alimentari.

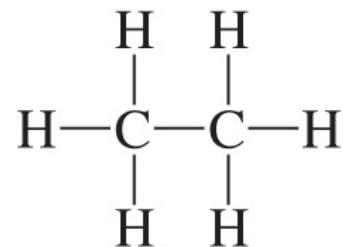
trigliceridi sono la forma molecolare più efficace di accumulo di energia, in generale, **meno ossigeno** è presente in una molecola, **maggiore** è il suo **contenuto in energia**,



Il carbonio forma 4 legami

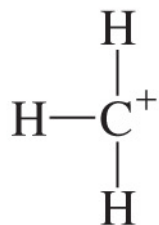


methane

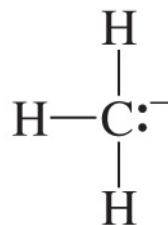


ethane

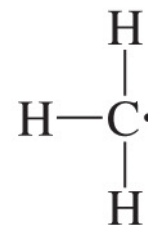
Se il Carbonio non ha 4 legami, ha una carica è un radicale



methyl cation
a carbocation

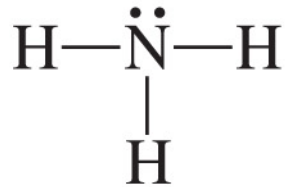


methyl anion
a carbanion

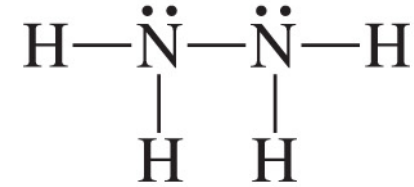


methyl radical

L'azoto forma 3 legami



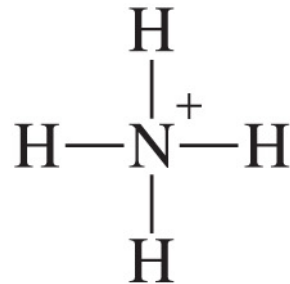
ammonia



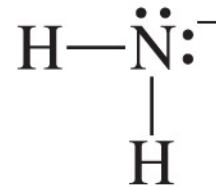
hydrazine

L'azoto ha una coppia elettronica

Se l'azoto non ha 3 legami, e' carico

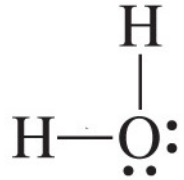


ammonium ion

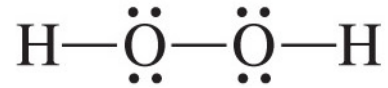


amide anion

L'ossigeno forma 2 legami



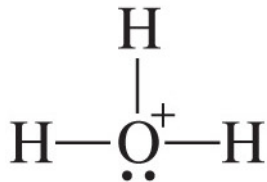
water



hydrogen peroxide

L'ossigeno ha due doppietti elettronici

Se l'ossigeno non forma 2 legami, e' carico



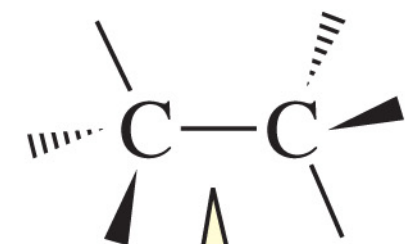
hydronium ion



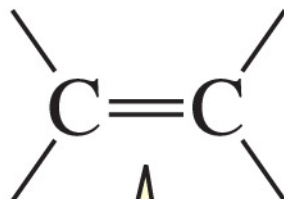
hydroxide ion

Legame singolo: 1σ Doppio: $1 \sigma + 1 \pi$

Triplo: $1 \sigma + 2 \pi$



one σ bond

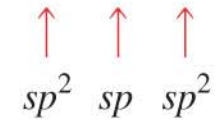
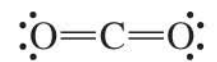
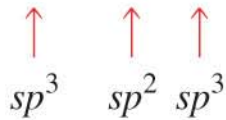
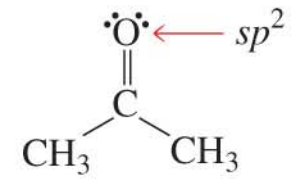
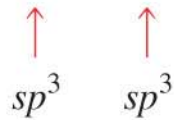
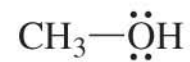
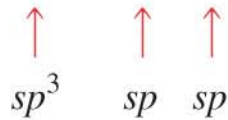
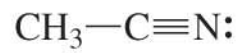
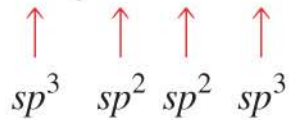
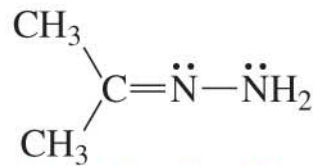
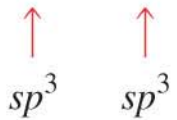
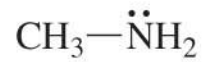


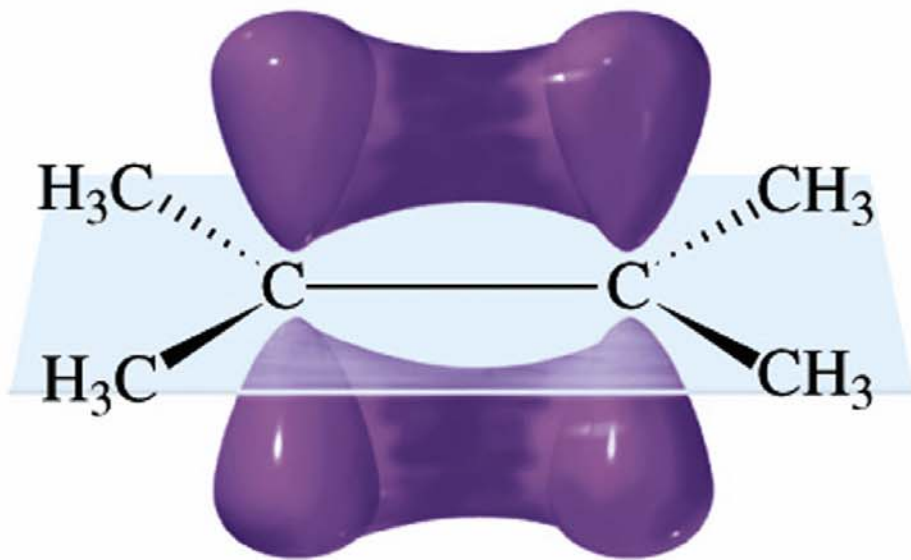
one σ bond
one π bond



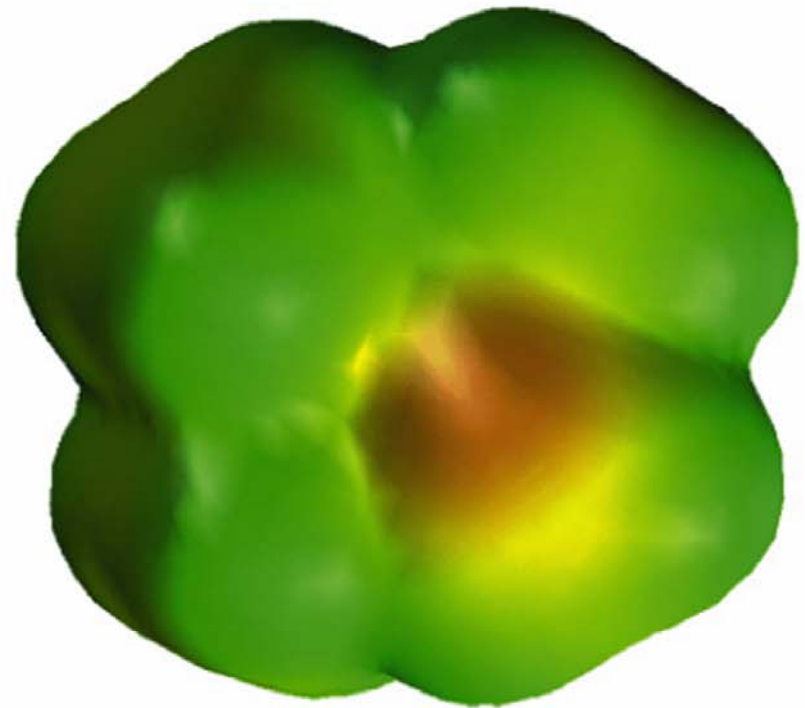
one σ bond
two π bonds

IBRIDAZIONE del C, N, e O





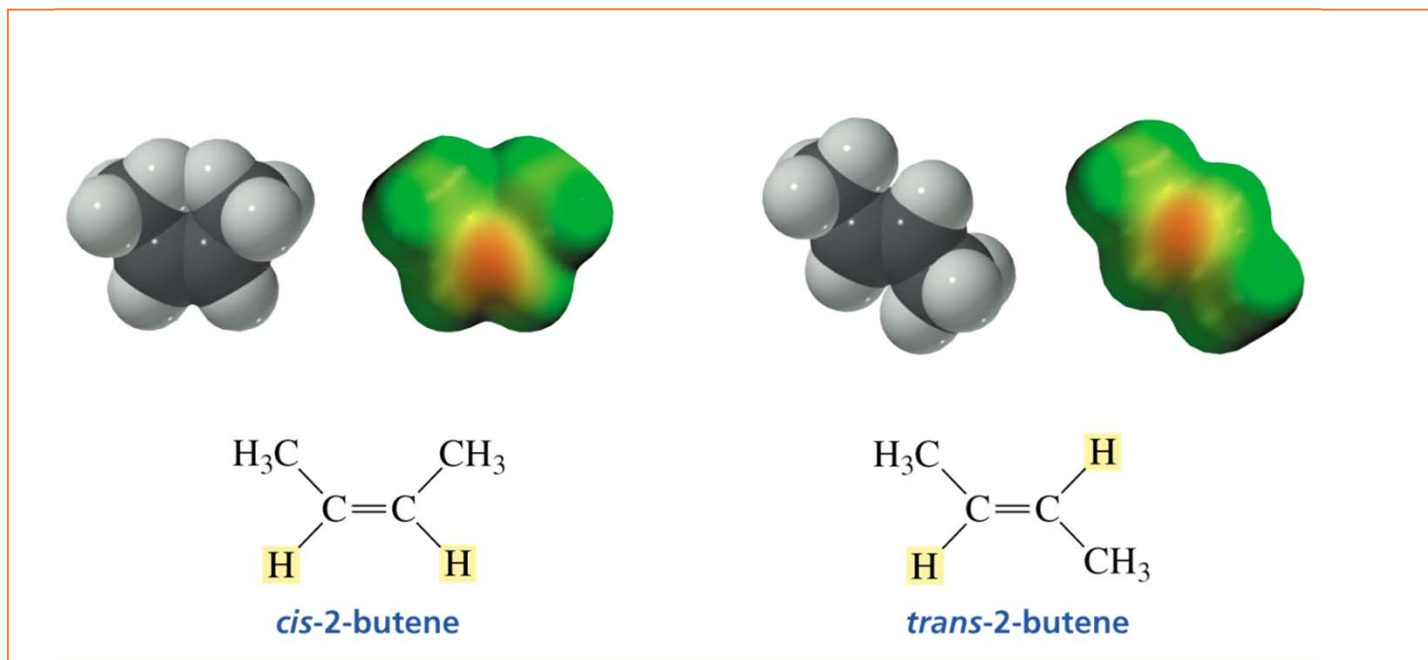
**Sovrapposizione degli orbitali p
per formare un orbitale π**



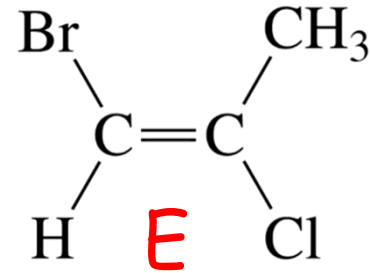
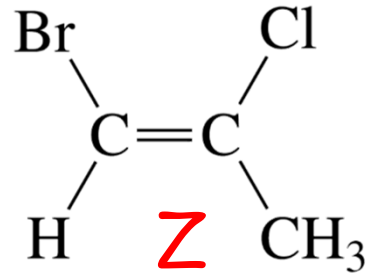
**Mappa del potenziale elettrostatico
per il 2,3-dimetil-2-butene**

Isomeria *cis-trans*

- Gruppi simili dalla stessa parte del doppio legame \Rightarrow alchene *cis*.
- Gruppi simili da parti opposte del doppio legame \Rightarrow alchene *trans*.



Nomenclatura *E-Z*

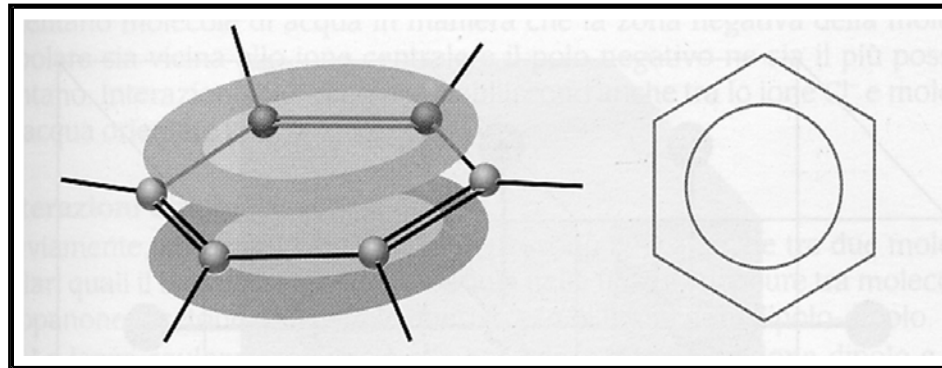


- Assegnare la priorità ai gruppi legati agli atomi di C impegnati nel doppio legame.
- Se i gruppi a priorità più alta sono dalla stessa parte, l'isomero è *Z*.
- Se i gruppi a priorità più alta sono da parti opposte, l'isomero è *E*.

GLI IDROCARBURI AROMATICI

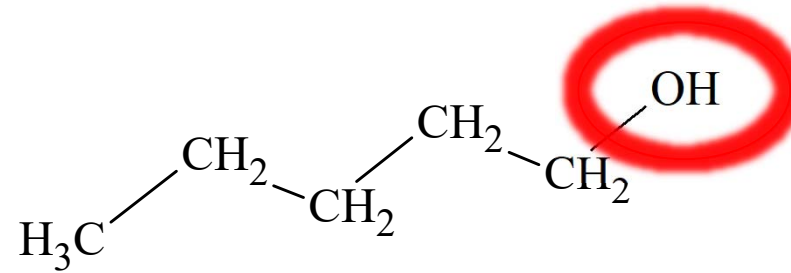
Sono composti con strutture chiuse ad anello.

Presentano doppi legami che, per la loro disposizione nella molecola, sono responsabili delle caratteristiche chimiche particolari di questi composti (**es. il benzene**).

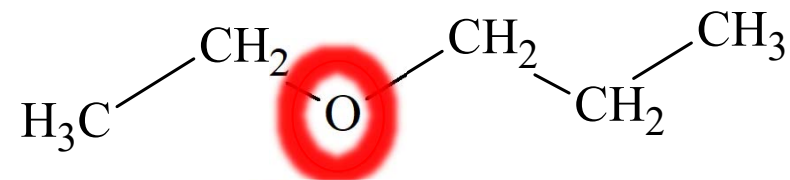


Composti Contendenti Ossigeno

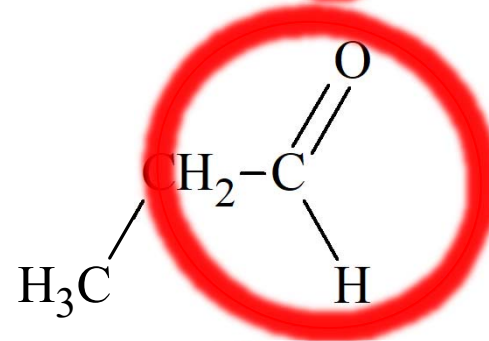
Alcoli: R-OH



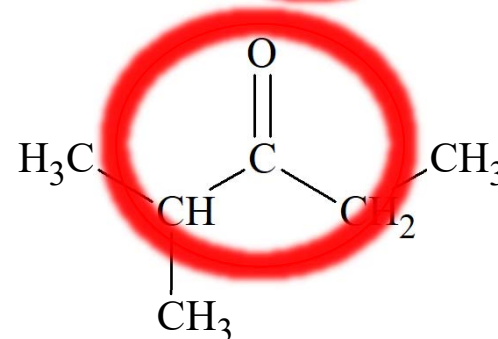
Eteri: R-O-R'



Aldeidi: RCHO

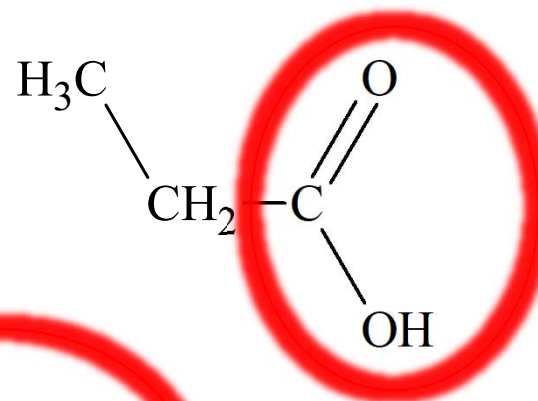


Chetoni: RCOR'

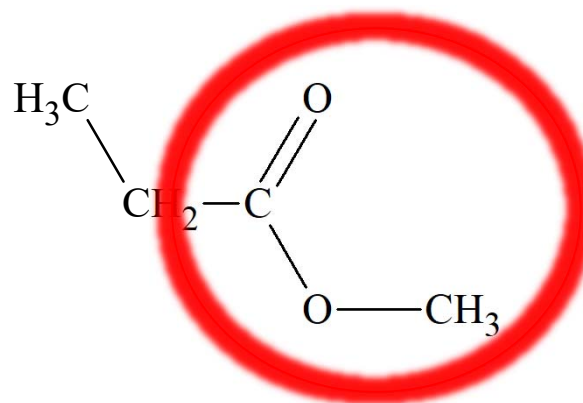


Acidi Carbossilici e Derivati

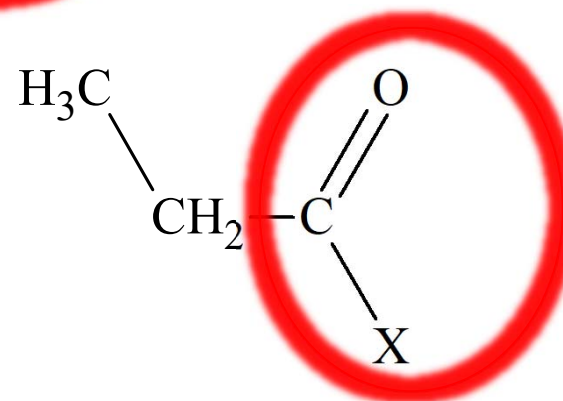
Acidi Carbossilici : RCOOH



Esteri: RCOOR'

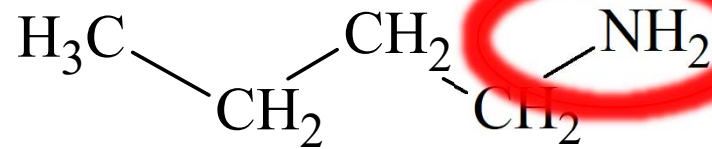


Alogenuri acilici: RCOX

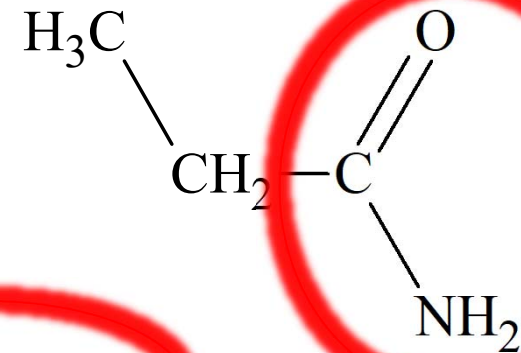


Composti Contendenti Azoto

1^a 2^a 3^a
Ammine: RNH_2 , RNHR' , o R_3N



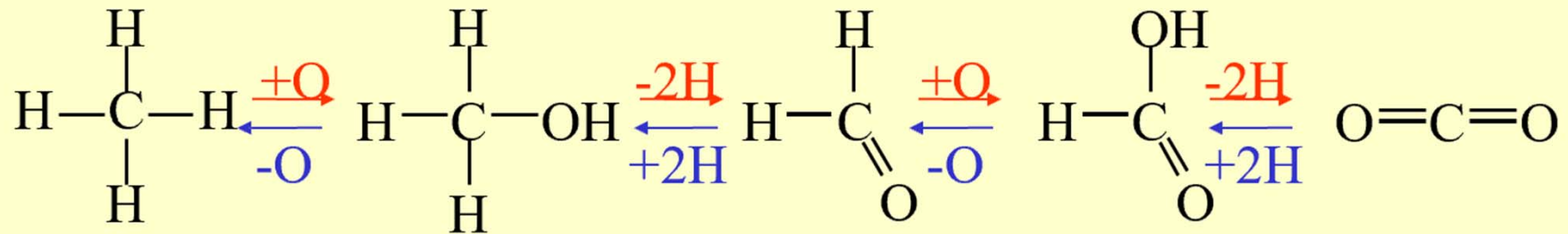
1^a 2^a 3^a
Ammidi: RCONH_2 , RCONHR , RCONR_2



Nitrili: RCN



ossidazione



riduzione

RIASSUNTO

| | | | | | |
|-------------|---|--------------------------------|--|--------------|--|
| Acile | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{R} \end{array}$ | Carbossilico | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{OH} \end{array}$ | Ossidrilico | $-\text{OH}$ |
| Amidico | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{NH}- \end{array}$ | Pirofosforico (difosforico) | $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ -\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{OH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$ | Imminico | $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{NH} \\ \diagdown \end{array}$ |
| Amminico | $-\text{NH}_2$ | Etere | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{O}-\text{R} \end{array}$ | Fosforico | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{P}-\text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ |
| Carbonilico | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}- \end{array}$ | Etere | $\text{R}-\text{O}-\text{R}'$ | Sulfidrilico | $-\text{SH}$ |

RIASSUNTO

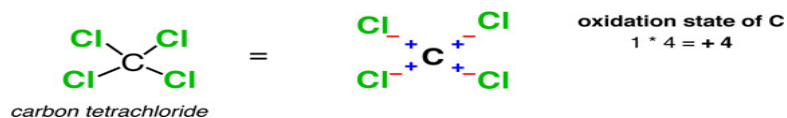
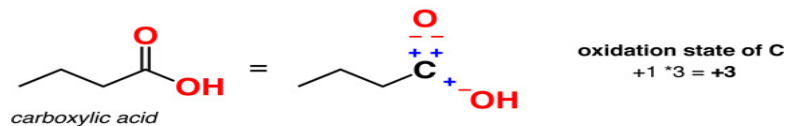
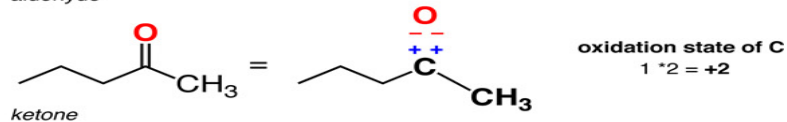
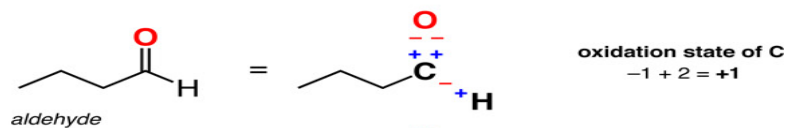
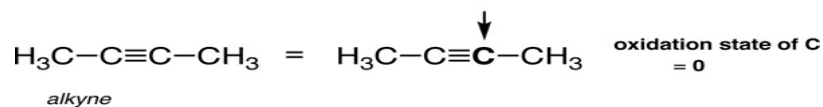
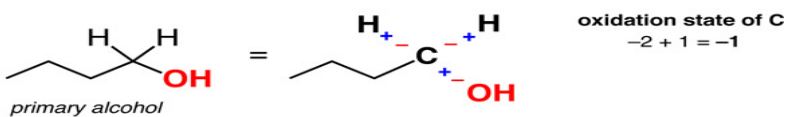
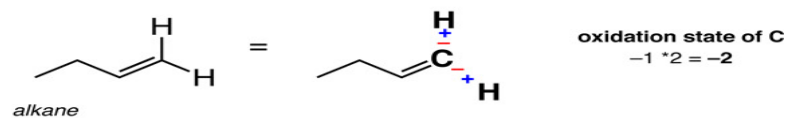
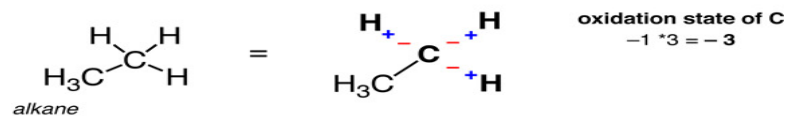
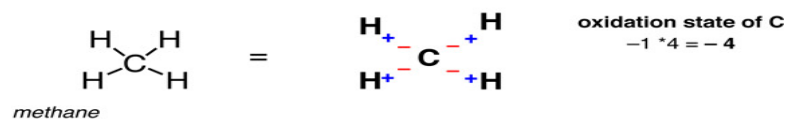
Stati di ossidazione del Carbonio

Some examples involving carbon:

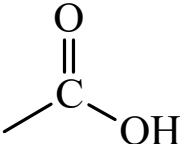
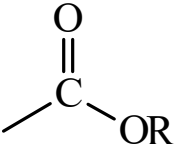
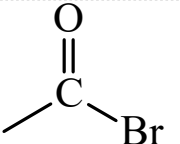
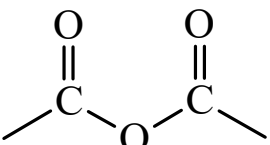
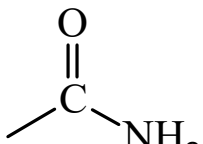

Notes

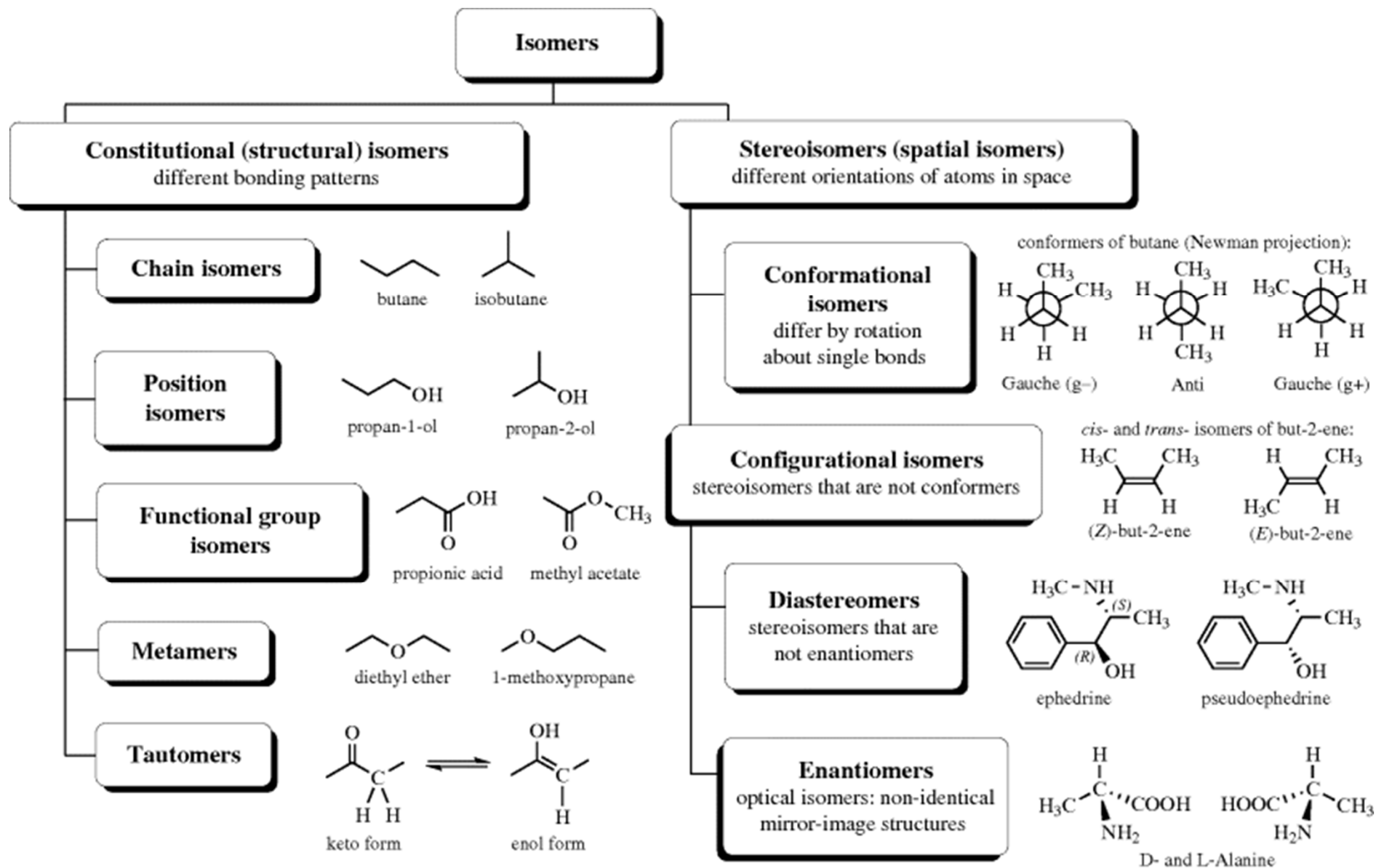
- Every bond between C and another C does not alter the oxidation state.
- Every bond between C and H will **decrease the oxidation state by 1**
- Every bond from C to a more electronegative element (such as O, N, Cl, etc.) will **increase its oxidation state by 1**

recall that electronegativity: F > O > N, Cl > Br > C > H

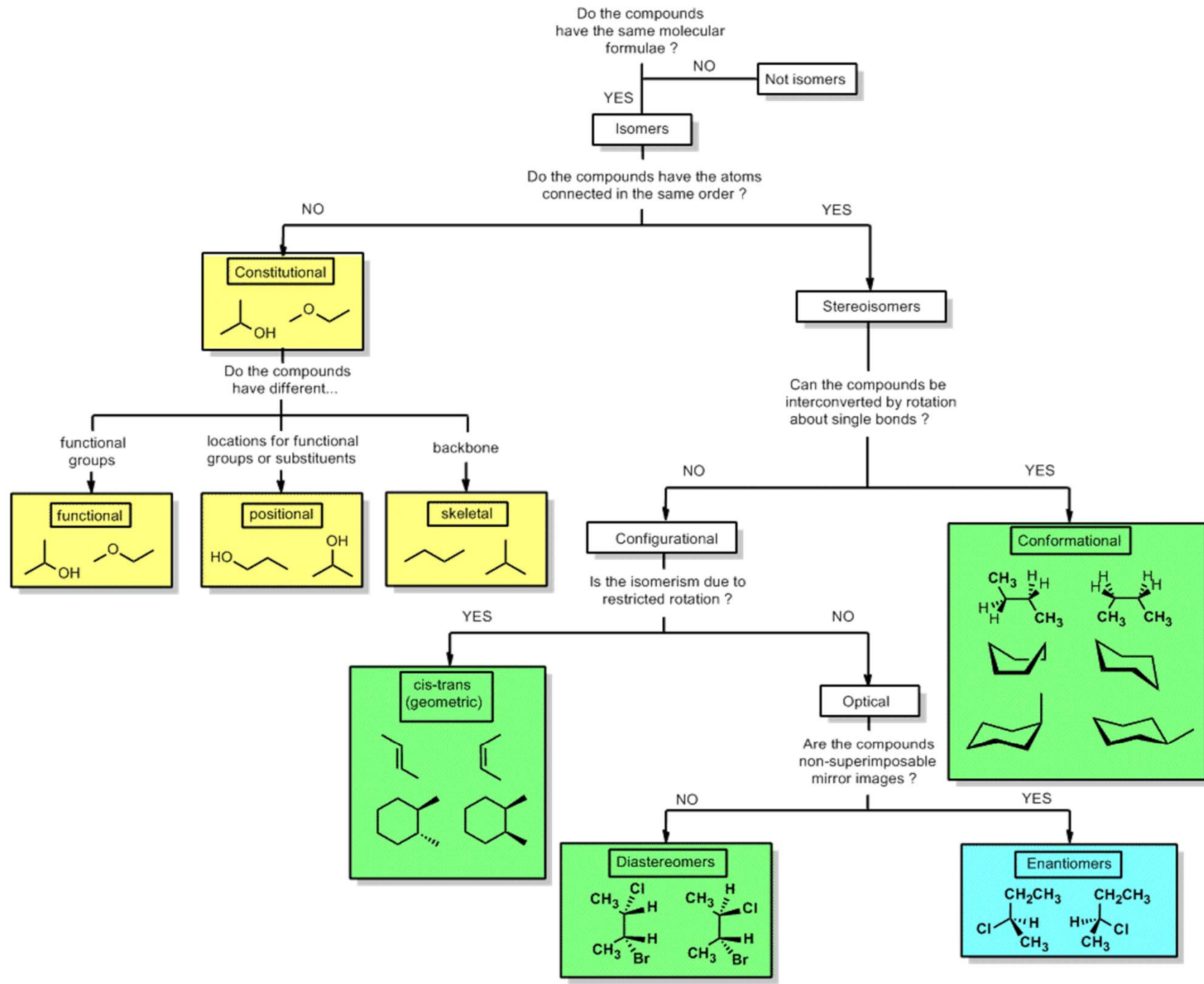


Il nome viene costituito aggiungendo la desinenza specifica del gruppo funzionale al nome dell'idrocarburo corrispondente.

| CLASSE | GRUPPO FUNZIONALE | DESINENZA | PREFISSO |
|--------------------|---|-----------------------|------------------|
| Acido carbossilico |  | Acido -oico | carbossi- |
| Estere |  | -oato di alchile | alcossicarbonil- |
| Alogenuro acilico |  | Alogenuro di -oile | alogenoformil- |
| Anidride |  | Anidride -oica | |
| Ammide |  | -ammide | carbammoil- |
| Nitrile |  | -nitrile | ciano- |



(D-L system labels the whole molecule, while R/S system labels the absolute configuration of each chirality center)

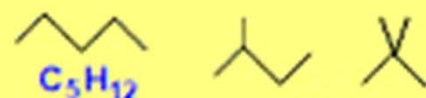


ISOMERISM

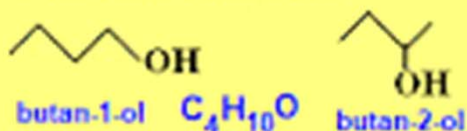
© Dr Phil Brown

Structural Isomerism

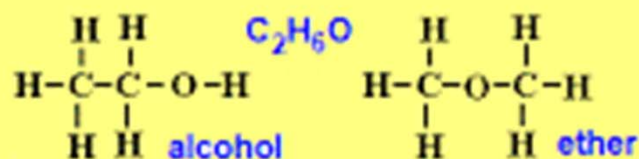
Carbon chain isomerism



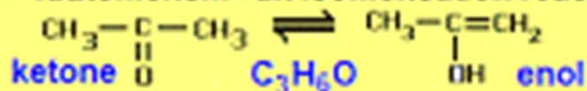
Positional isomerism



Functional group isomerism

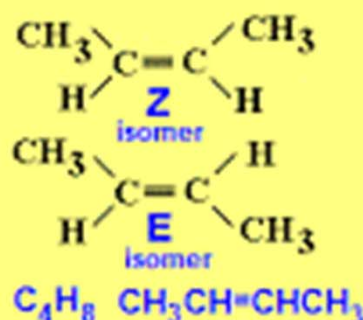


Tautomerism - an isomerisation reaction

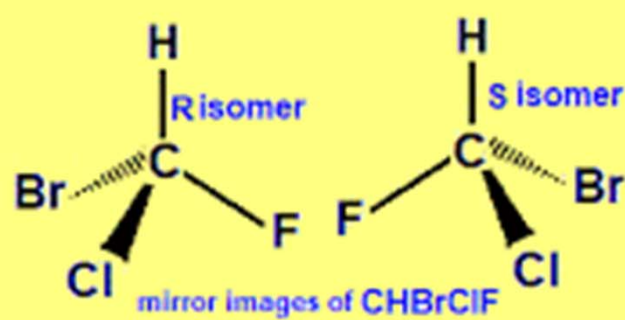


Stereoisomerism

E/Z isomerism



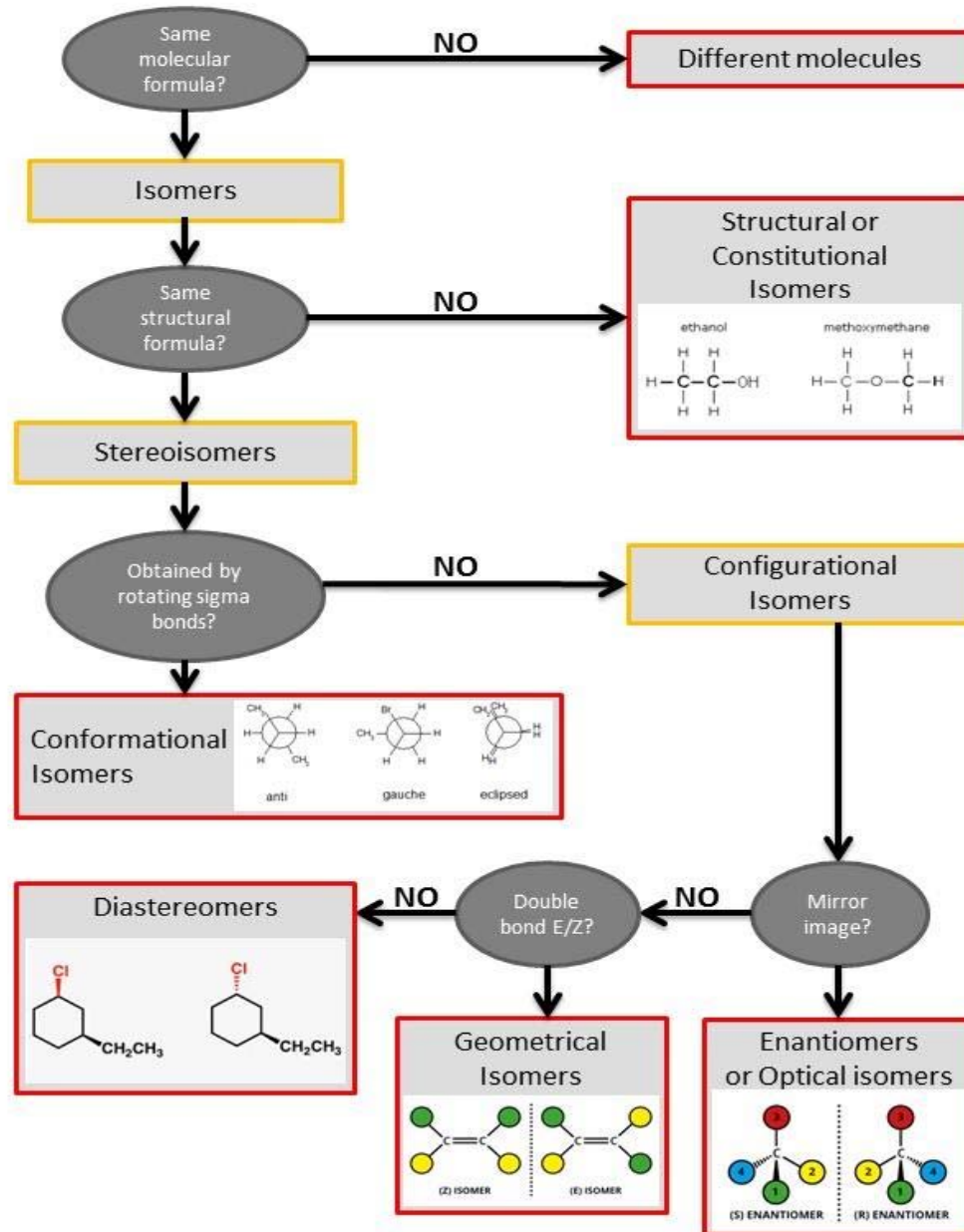
R/S isomerism

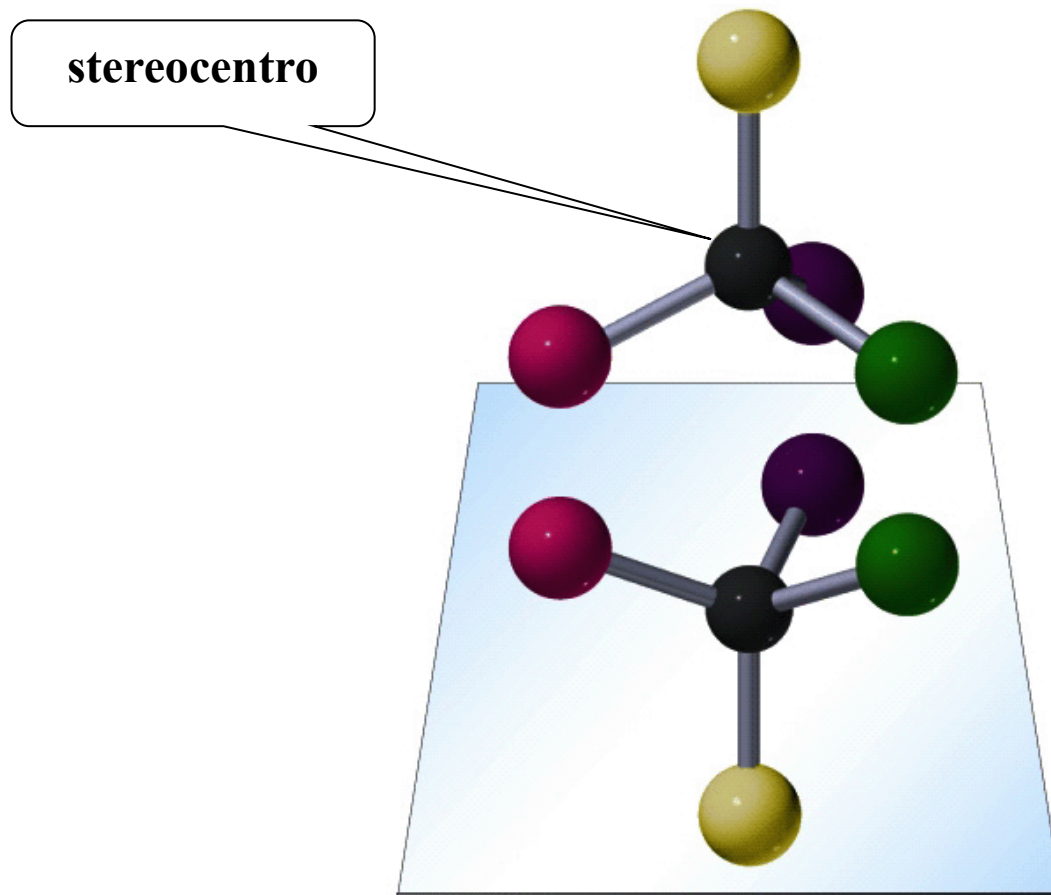


STRUCTURAL ISOMERS have the same molecular formula, but different arrangements of the atoms in the molecule - the compounds differ in the order the atoms are connected.

STEREoisomers have both the same molecular formula and structural formula (connected in the same way), but differ in the spatial arrangement of the atoms in the molecule.

Isomers



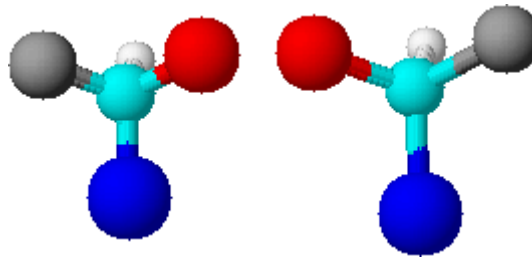


Immagini speculari non sovrapponibili

Il caso più comune di chiralità nelle molecole organiche è un atomo di carbonio legato a quattro atomi o gruppi di atomi differenti.

GLI ENANTIOMERI

- Sistema di nomenclatura R S

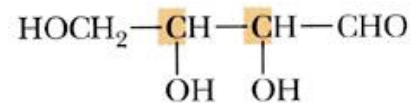
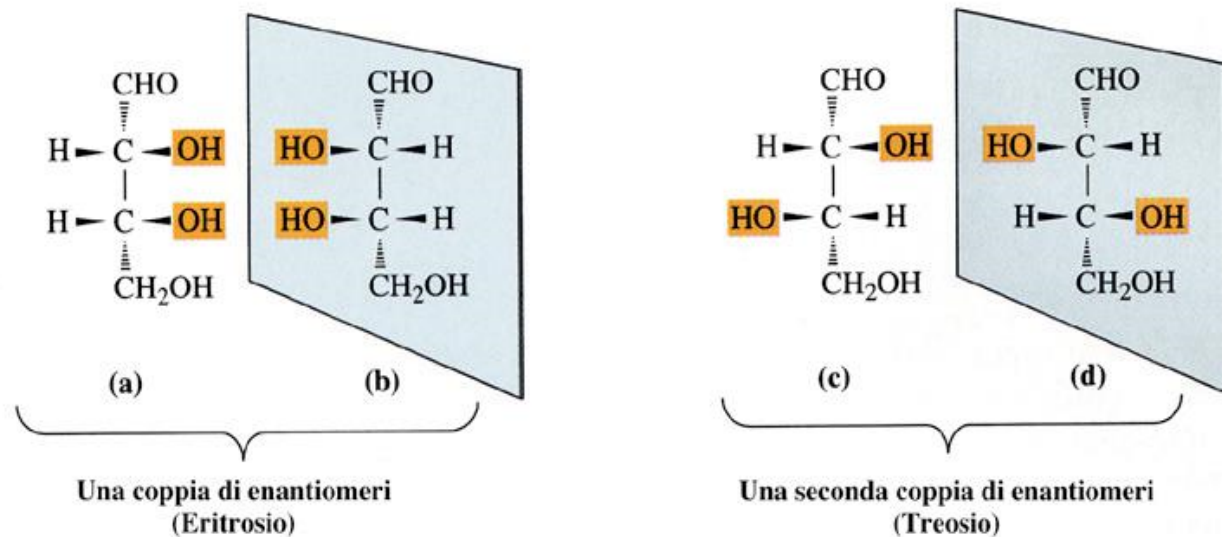


- Proiezione di Fischer e nomenclatura D, L

COMPOSTI CON PIÙ CENTRI CHIRALI

FIGURA 4.4

I quattro stereoisomeri del 2,3,4-triidrossibutanale, un composto con due stereocentri.



2,3,4-Triidrossibutanale

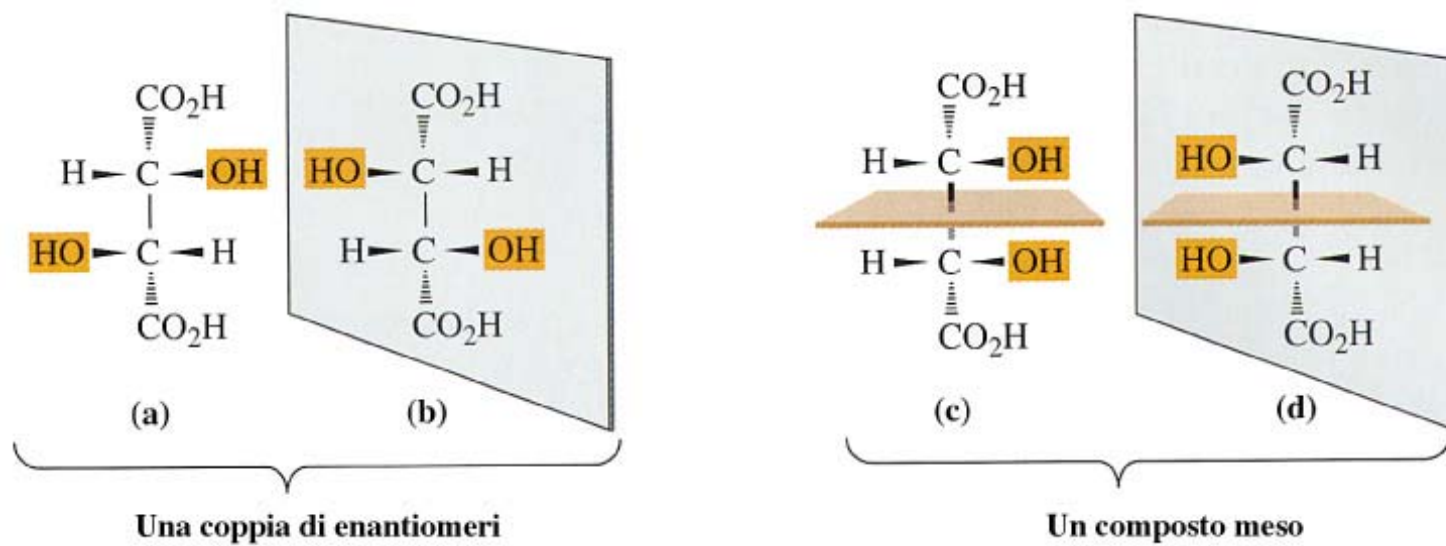
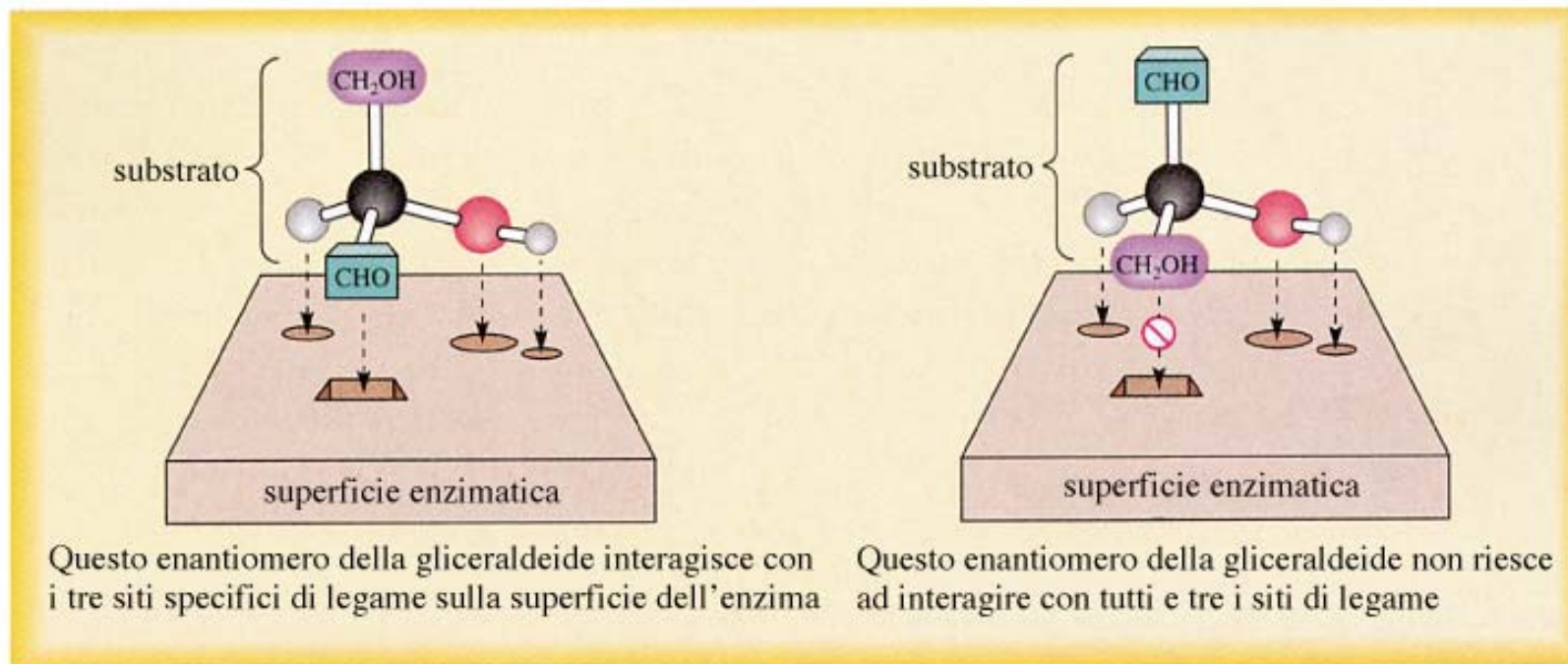


FIGURA 4.5

Stereoisomeri dell'acido tartarico. Una coppia di enantiomeri ed un composto meso.



Questo enantiomero della gliceraldeide interagisce con i tre siti specifici di legame sulla superficie dell'enzima

Questo enantiomero della gliceraldeide non riesce ad interagire con tutti e tre i siti di legame

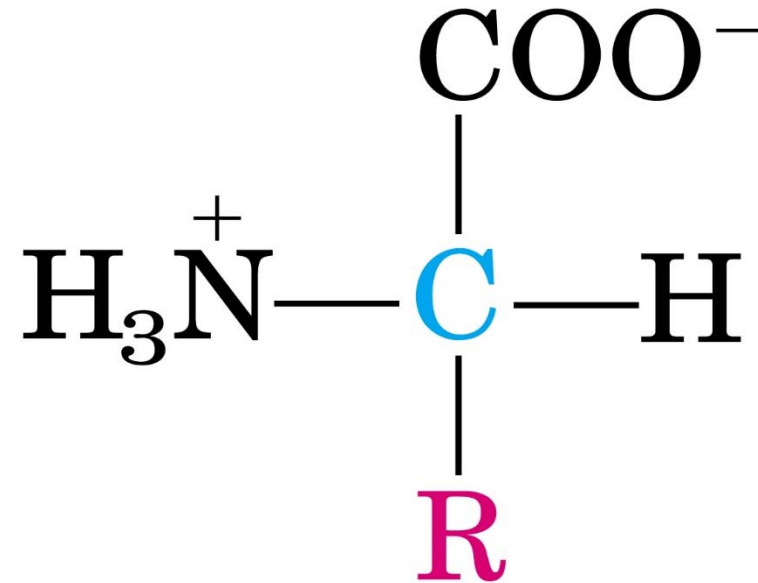
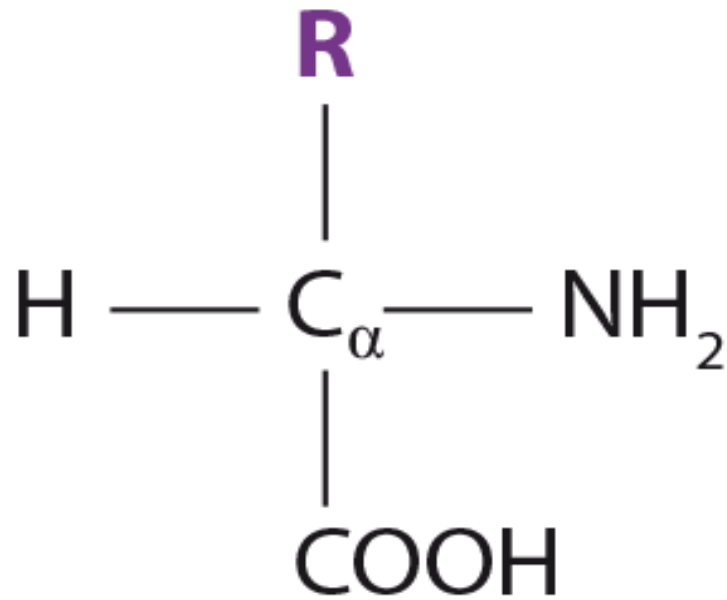
FIGURA 4.10

Diagramma schematico della superficie di un enzima che è in grado di interagire con la (*R*)-(+)-gliceraldeide in tre siti di legame, ma solo in due di questi siti con la (*S*)-(-)-gliceraldeide.

PROTEINE

- Proteine costituite da Aminoacidi (AA) e struttura generale di un AA
- Variabilità catena laterale degli AA comporta proteine con diverse proprietà biochimiche
- Caratteristiche strutturali e chimiche degli AA
- Struttura primaria, secondaria terziaria e quaternaria
- Struttura del gruppo peptidico
- Descrizione struttura secondaria ad α -elica e foglietto β
- Proteine di interesse alimentare

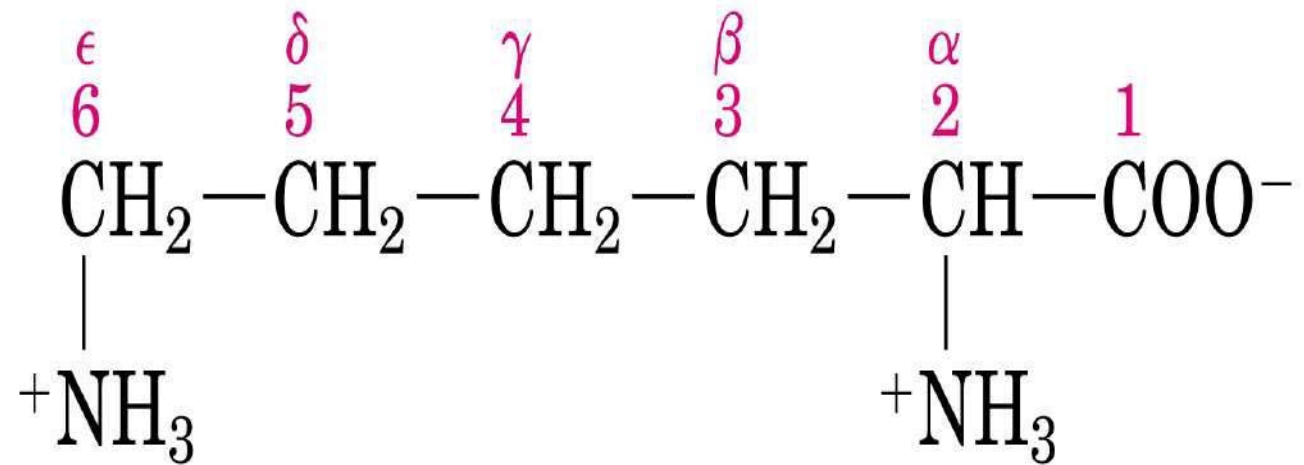
STRUTTURA GENERALE DI UN AMMINOACIDO



FORMA ZWITTERIONICA

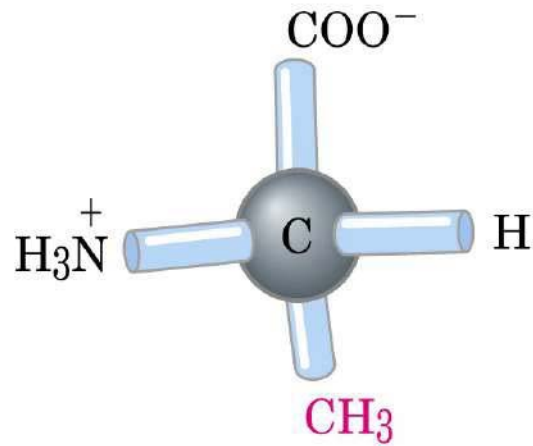
Proprietà a.a : alti p.f., solubilità in acqua,
proprietà acido base perché classificabili come
anfoteri

LA STRUTTURA DI UN AMMINOACIDO

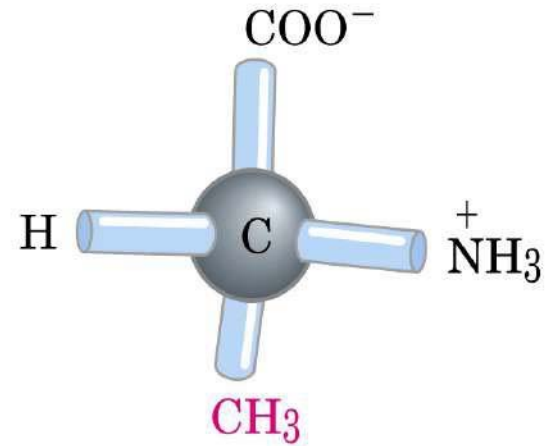


Lysine

- Tutti gli amminoacidi (esclusa la glicina) hanno il carbonio α (alfa) legato a quattro gruppi sostituenti diversi,
- il **carbonio α** è quindi un **centro chirale**.



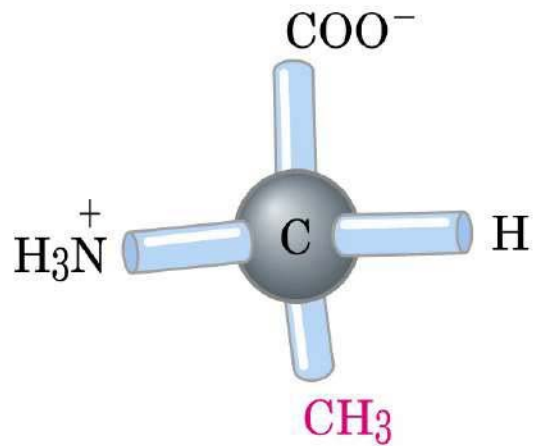
L-Alanine



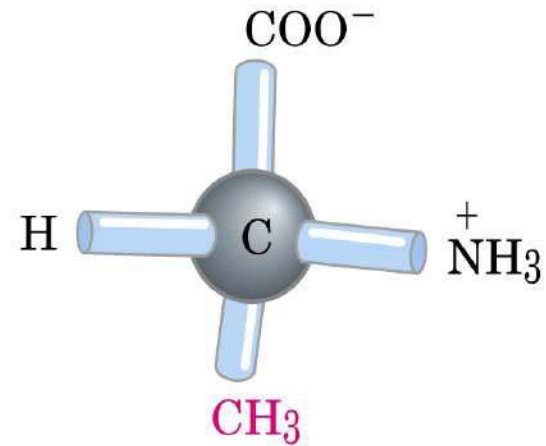
D-Alanine

(a)

- Tutti gli amminoacidi (esclusa la glicina) hanno il carbonio α (alfa) legato a quattro gruppi sostituenti diversi,
- il **carbonio α** è quindi un **centro chirale**.



L-Alanine

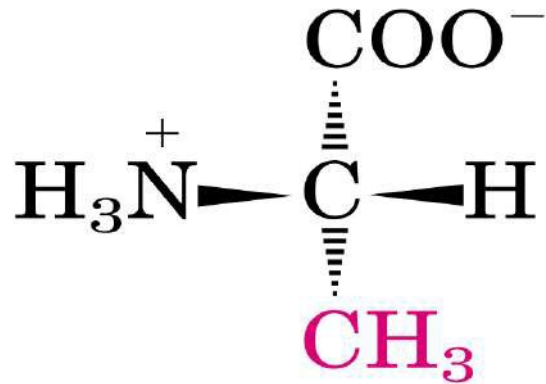


D-Alanine

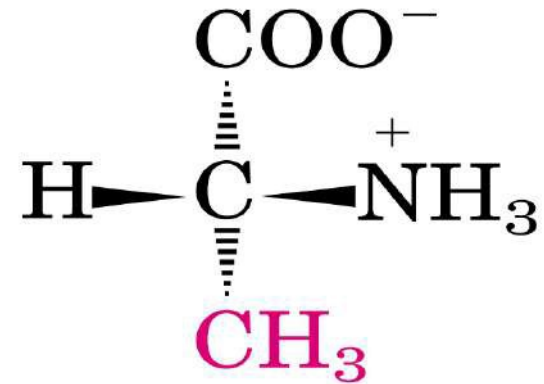
(a)

GLI ENANTIOMERI

I 20 amminoacidi standard sono nella forma L-

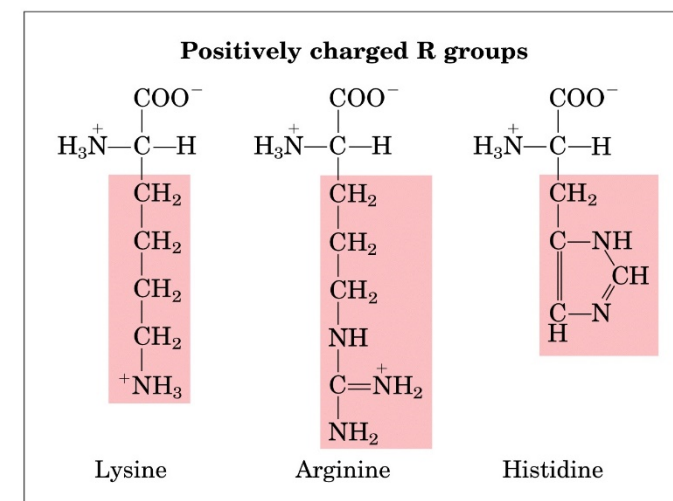
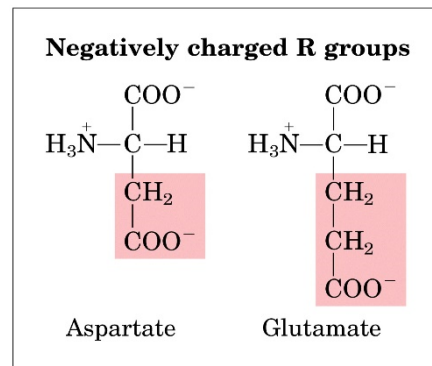
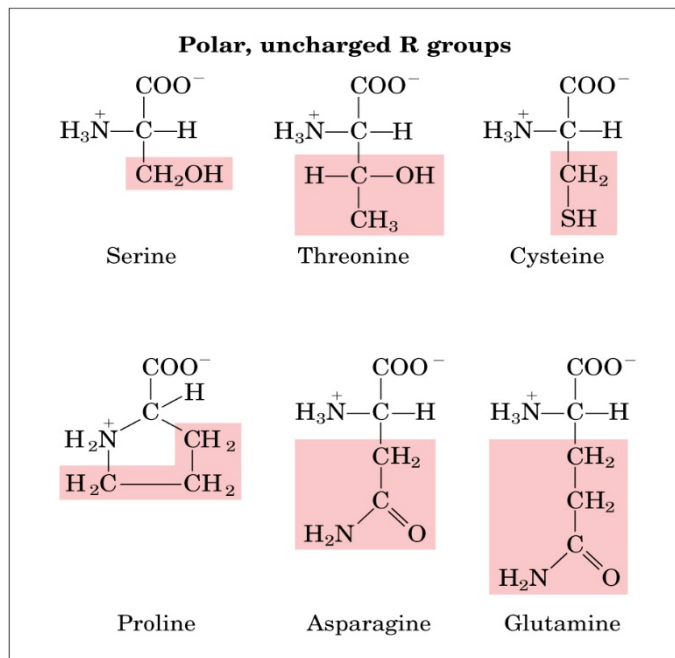
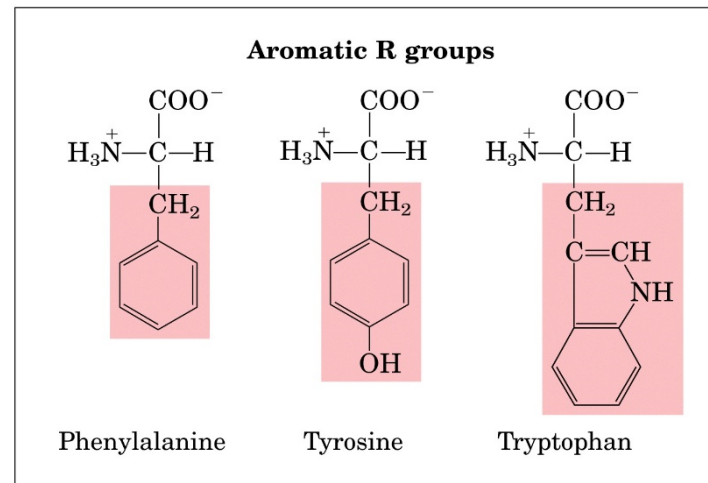
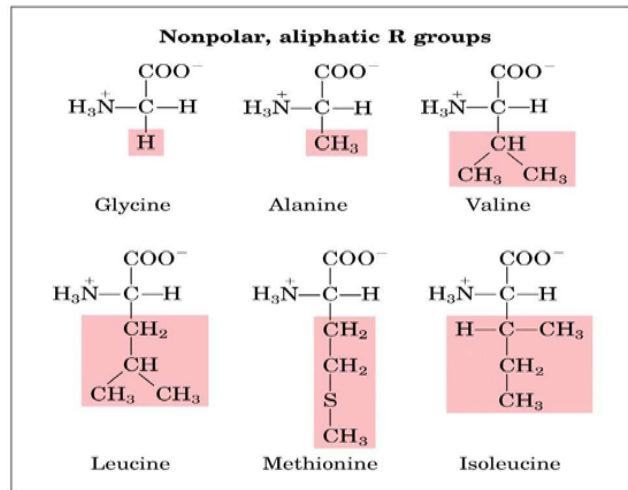


L-Alanine



D-Alanine

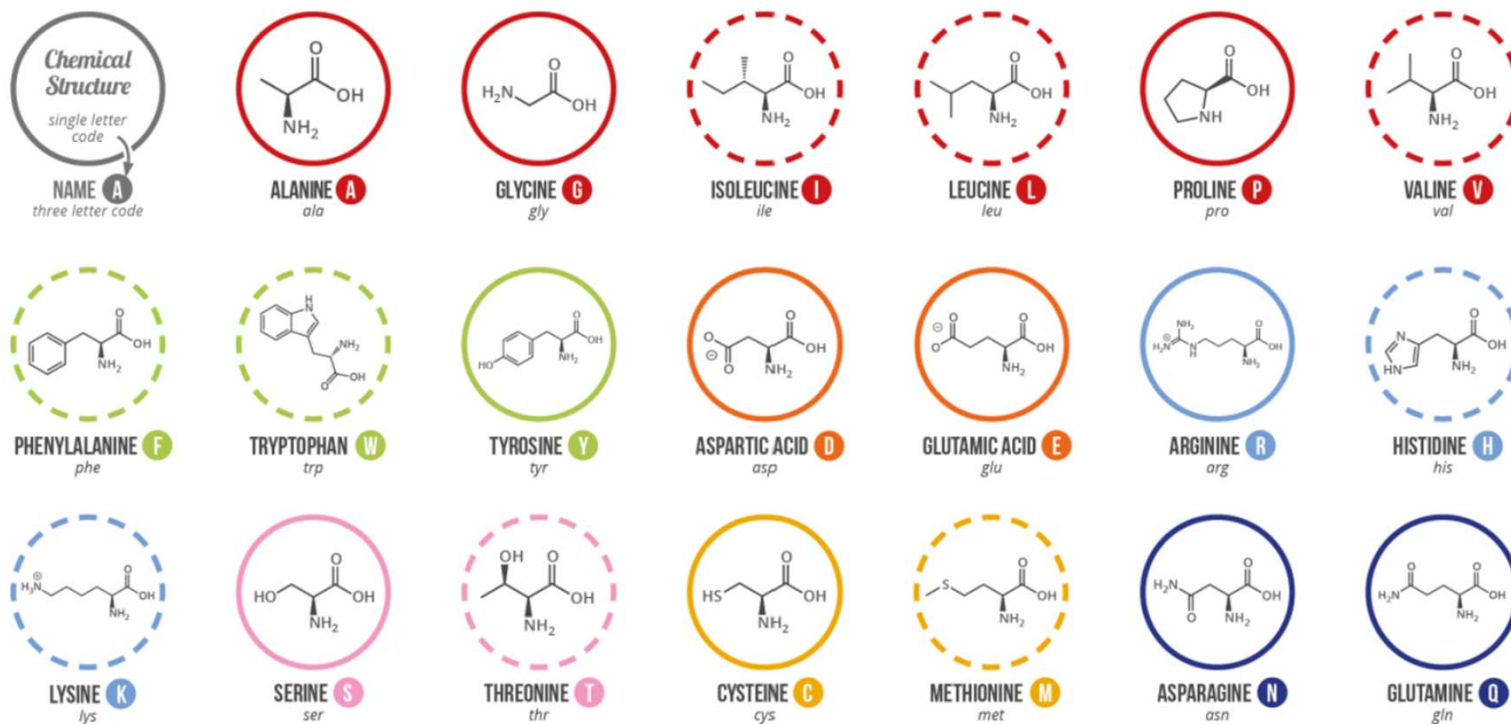
(b)



A GUIDE TO THE TWENTY COMMON AMINO ACIDS

AMINO ACIDS ARE THE BUILDING BLOCKS OF PROTEINS IN LIVING ORGANISMS. THERE ARE OVER 500 AMINO ACIDS FOUND IN NATURE - HOWEVER, THE HUMAN GENETIC CODE ONLY DIRECTLY ENCODES 20. 'ESSENTIAL' AMINO ACIDS MUST BE OBTAINED FROM THE DIET, WHILST NON-ESSENTIAL AMINO ACIDS CAN BE SYNTHESISED IN THE BODY.

Chart Key: ● ALIPHATIC ● AROMATIC ● ACIDIC ● BASIC ● HYDROXYLIC ● SULFUR-CONTAINING ● AMIDIC ○ NON-ESSENTIAL ○ ESSENTIAL



Note: This chart only shows those amino acids for which the human genetic code directly codes for. Selenocysteine is often referred to as the 21st amino acid, but is encoded in a special manner. In some cases, distinguishing between asparagine/aspartic acid and glutamine/glutamic acid is difficult. In these cases, the codes asx (B) and glx (Z) are respectively used.

table 5-1

Properties and Conventions Associated with the Standard Amino Acids

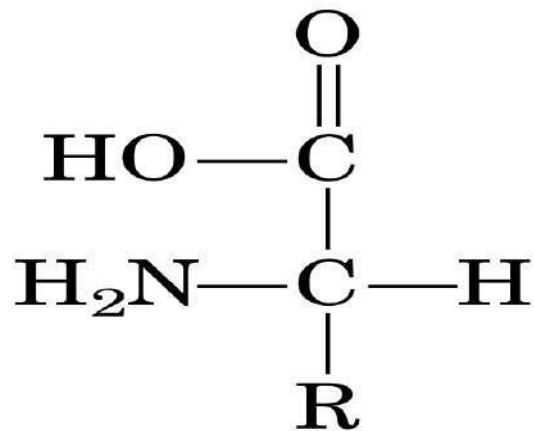
| Amino acid | Abbreviated names | | M_r | pK_a values | | | pI | Hydropathy index* | Occurrence in proteins (%) |
|-------------------------------------|-------------------|---|-------|-------------------|--|---------------------|-------|-------------------|----------------------------|
| | | | | pK_1 (-COOH) | pK_2 (-NH ₃ ⁺) | pK_R (R group) | | | |
| Nonpolar, aliphatic R groups | | | | | | | | | |
| Glycine | Gly | G | 75 | 2.34 | 9.60 | | 5.97 | -0.4 | 7.2 |
| Alanine | Ala | A | 89 | 2.34 | 9.69 | | 6.01 | 1.8 | 7.8 |
| Valine | Val | V | 117 | 2.32 | 9.62 | | 5.97 | 4.2 | 6.6 |
| Leucine | Leu | L | 131 | 2.36 | 9.60 | | 5.98 | 3.8 | 9.1 |
| Isoleucine | Ile | I | 131 | 2.36 | 9.68 | | 6.02 | 4.5 | 5.3 |
| Methionine | Met | M | 149 | 2.28 | 9.21 | | 5.74 | 1.9 | 2.3 |
| Aromatic R groups | | | | | | | | | |
| Phenylalanine | Phe | F | 165 | 1.83 | 9.13 | | 5.48 | 2.8 | 3.9 |
| Tyrosine | Tyr | Y | 181 | 2.20 | 9.11 | 10.07 | 5.66 | -1.3 | 3.2 |
| Tryptophan | Trp | W | 204 | 2.38 | 9.39 | | 5.89 | -0.9 | 1.4 |
| Polar, uncharged R groups | | | | | | | | | |
| Serine | Ser | S | 105 | 2.21 | 9.15 | | 5.68 | -0.8 | 6.8 |
| Proline | Pro | P | 115 | 1.99 | 10.96 | | 6.48 | 1.6 | 5.2 |
| Threonine | Thr | T | 119 | 2.11 | 9.62 | | 5.87 | -0.7 | 5.9 |
| Cysteine | Cys | C | 121 | 1.96 | 10.28 | 8.18 | 5.07 | 2.5 | 1.9 |
| Asparagine | Asn | N | 132 | 2.02 | 8.80 | | 5.41 | -3.5 | 4.3 |
| Glutamine | Gln | Q | 146 | 2.17 | 9.13 | | 5.65 | -3.5 | 4.2 |
| Positively charged R groups | | | | | | | | | |
| Lysine | Lys | K | 146 | 2.18 | 8.95 | 10.53 | 9.74 | -3.9 | 5.9 |
| Histidine | His | H | 155 | 1.82 | 9.17 | 6.00 | 7.59 | -3.2 | 2.3 |
| Arginine | Arg | R | 174 | 2.17 | 9.04 | 12.48 | 10.76 | -4.5 | 5.1 |
| Negatively charged R groups | | | | | | | | | |
| Aspartate | Asp | D | 133 | 1.88 | 9.60 | 3.65 | 2.77 | -3.5 | 5.3 |
| Glutamate | Glu | E | 147 | 2.19 | 9.67 | 4.25 | 3.22 | -3.5 | 6.3 |

*A scale combining hydrophobicity and hydrophilicity of R groups; it can be used to measure the tendency of an amino acid to seek an aqueous environment (- values) or a hydrophobic environment (+ values). See Chapter 12. From Kyte, J. & Doolittle, R.F. (1982) *J. Mol. Biol.* **157**, 105-132.

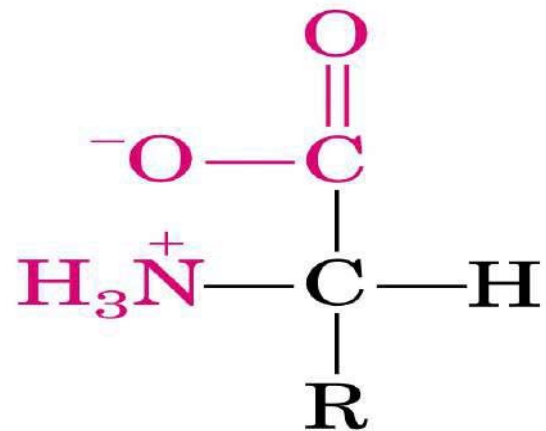
[†]Average occurrence in over 1150 proteins. From Doolittle, R.F. (1989) Redundancies in protein sequences. In *Prediction of Protein Structure and the Principles of Protein Conformation* (Fasman, G.D., ed) Plenum Press, NY, pp. 599-623.

IL COMPORTAMENTO ACIDO-BASE DEGLI AMMINOACIDI

NELLE SOLUZIONI ACQUOSE VICINE ALLA NEUTRALITA' (pH 6-7), GLI AMMINOACIDI SI IONIZZANO.



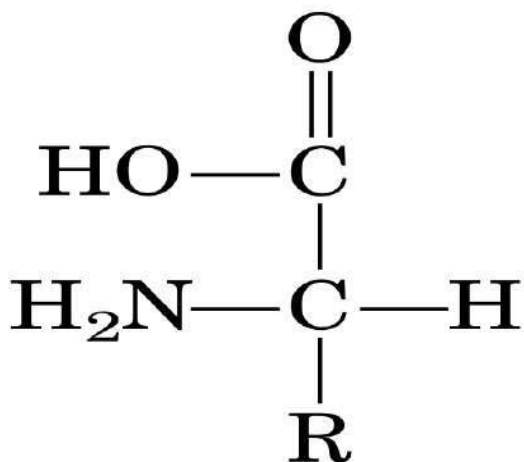
Nonionic
form



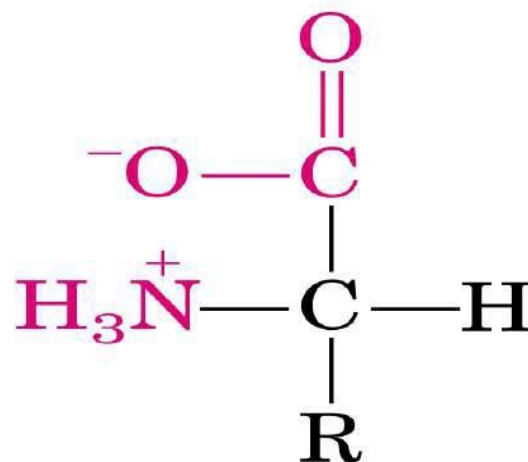
Zwitterionic
form

IL COMPORTAMENTO ACIDO-BASE DEGLI AMMINOACIDI

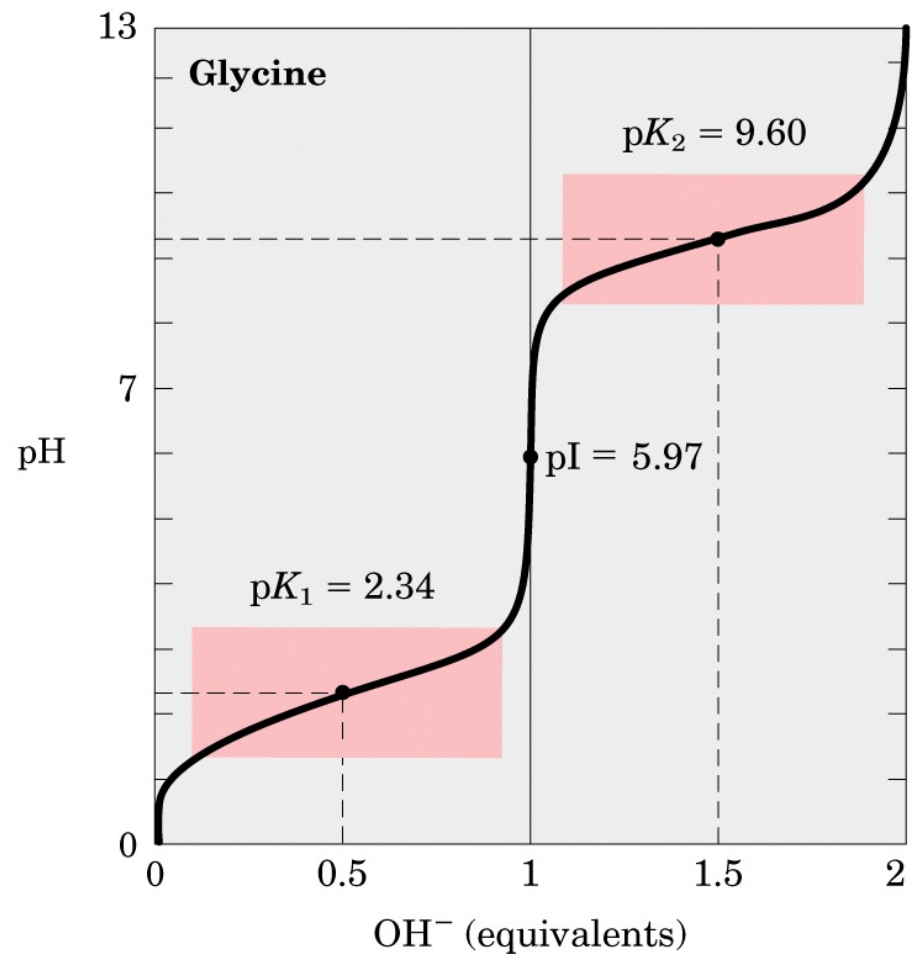
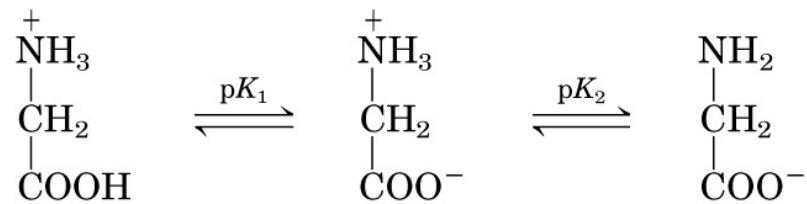
LO SWITTERIONE: è una forma ionica dipolare di un aminoacido che si forma in seguito alla cessione di uno ione H^+ dal gruppo α carbossilico al gruppo α amminico. Essendo presenti entrambe le cariche, la **carica netta è zero**.



Nonionic
form

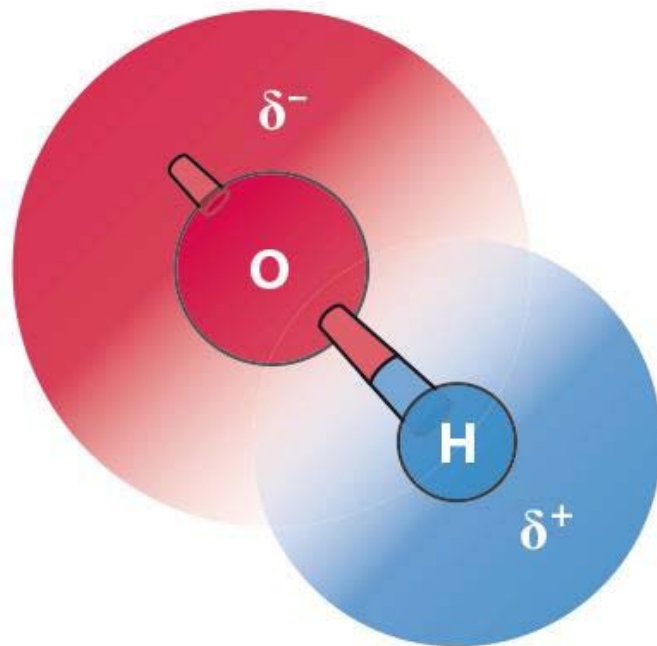


Zwitterionic
form

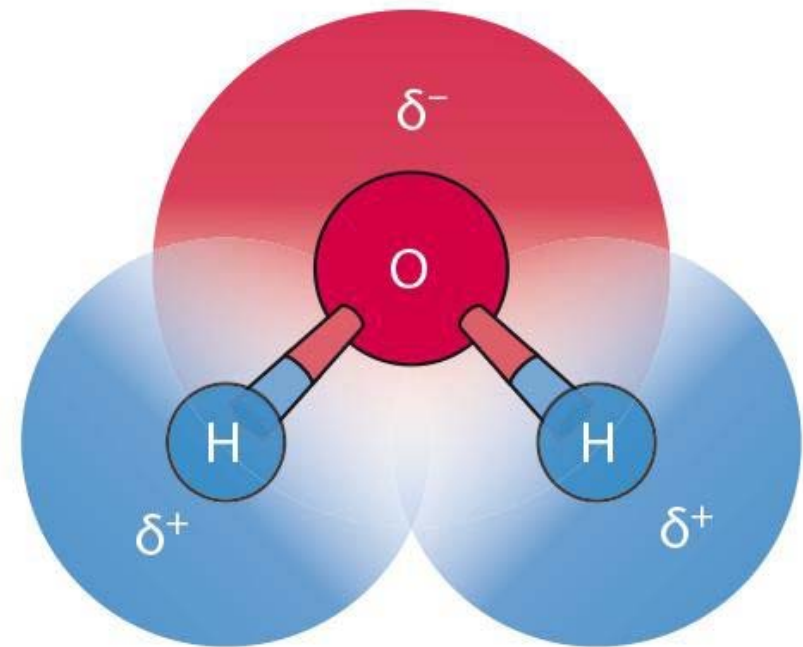


POLARITA' DI UN GRUPPO OSSIDRILE E UNA MOLECOLA D'ACQUA

(A) gruppo ossidrilico



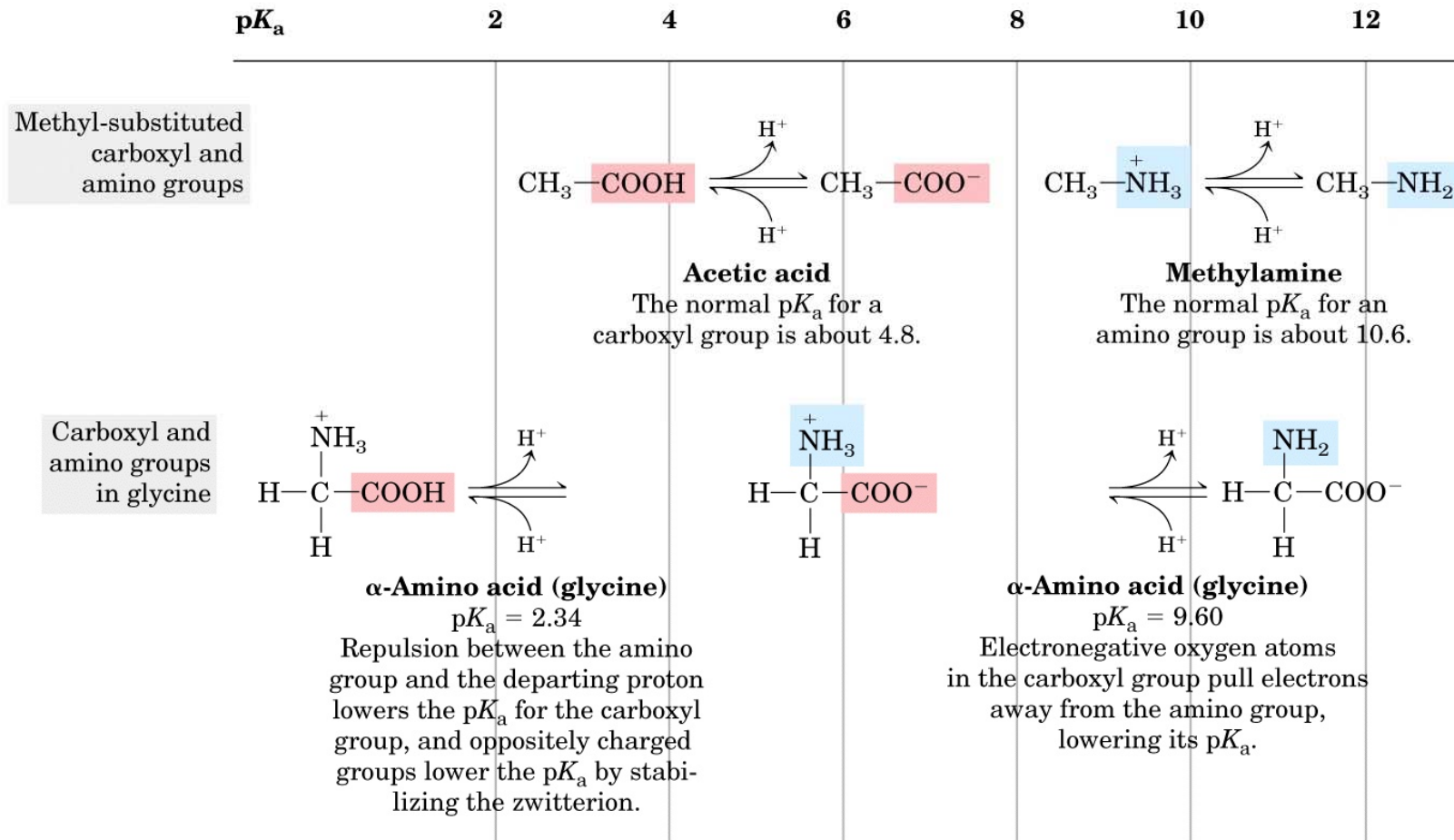
(B) molecola d'acqua



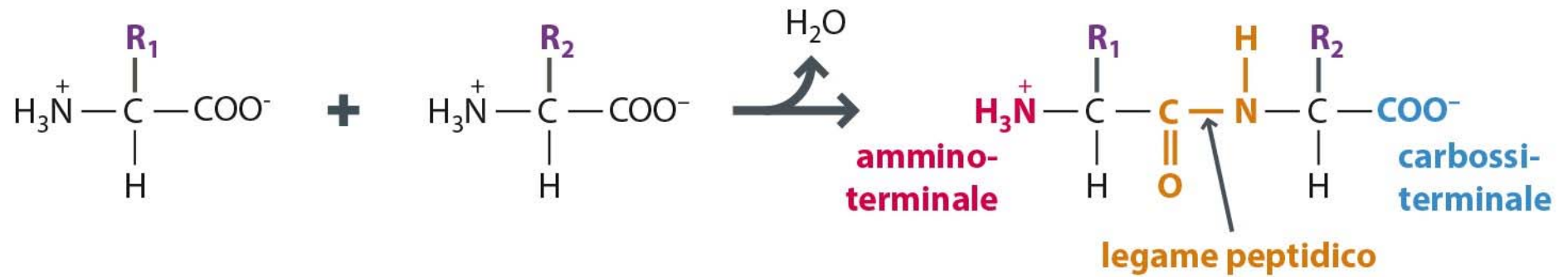
*AA polari idrofili (serina, treonina, cisteina, asparagina e glutammina)
con gruppi -OH, -SH e -CONH₂;*

*AA apolari idrofobi (alanina, glicina, fenilalanina, isoleucina, leucina,
metionina, prolina, triptofano, tirosina e valina).*

In un a.a. acido o basico ci sono 3 pKa, il PI negli acidi è tra pK₁ e pK₂, nei basici tra pK₂ e pK₃

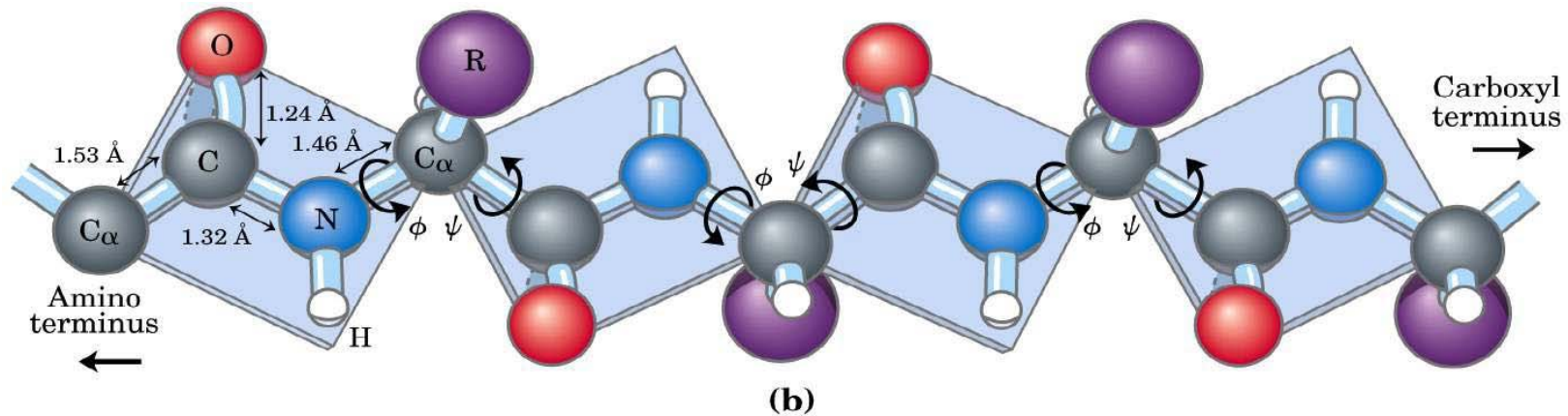


REAZIONE CHIMICA FRA DUE AA PER FORMARE UN LEGAME PEPTIDICO



Reazione di condensazione con eliminazione di una molecola di H₂O

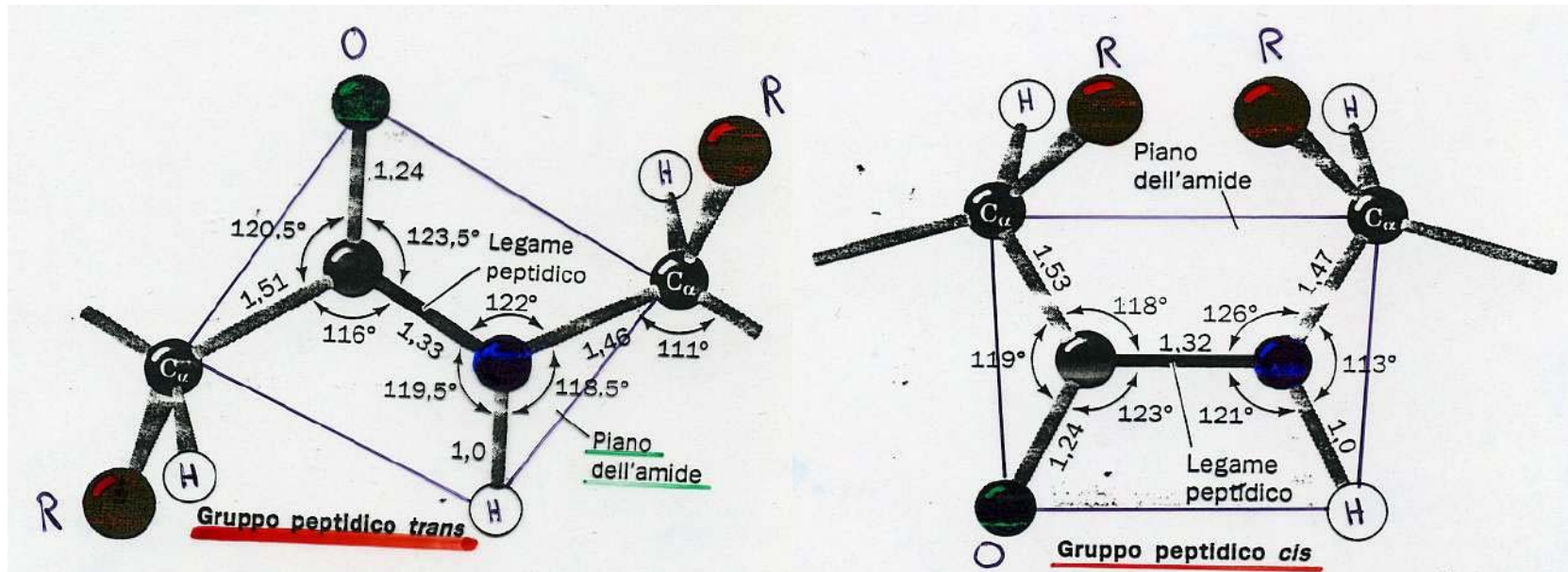
I GRUPPI PEPTIDICI SONO PLANARI E RIGIDI



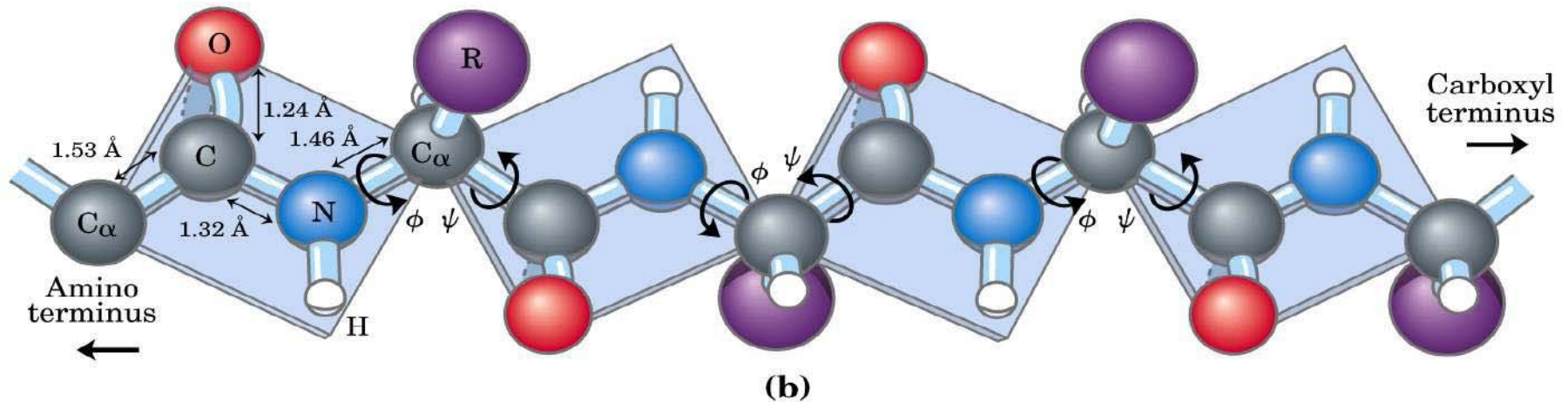
- LA RISONANZA CONFERISCE AL LEGAME PEPTIDICO IL CARATTERE DI **PARZIALE DOPPIO LEGAME**.
- GLI ATOMI DI $C\alpha$ SONO AI LATI OPPOSTI DEL LEGAME PEPTIDICO CHE LI TIENE UNITI (GRUPPO PEPTIDICO TRANS).
- $C-N = 1.49 \text{ \AA}$
- $C=N = 1.27 \text{ \AA}$

IL LEGAME PEPTIDICO

Il gruppo peptidico **trans** é più stabile del gruppo peptidico **cis** (non presente nelle proteine), che sarebbe causa di interferenze steriche.

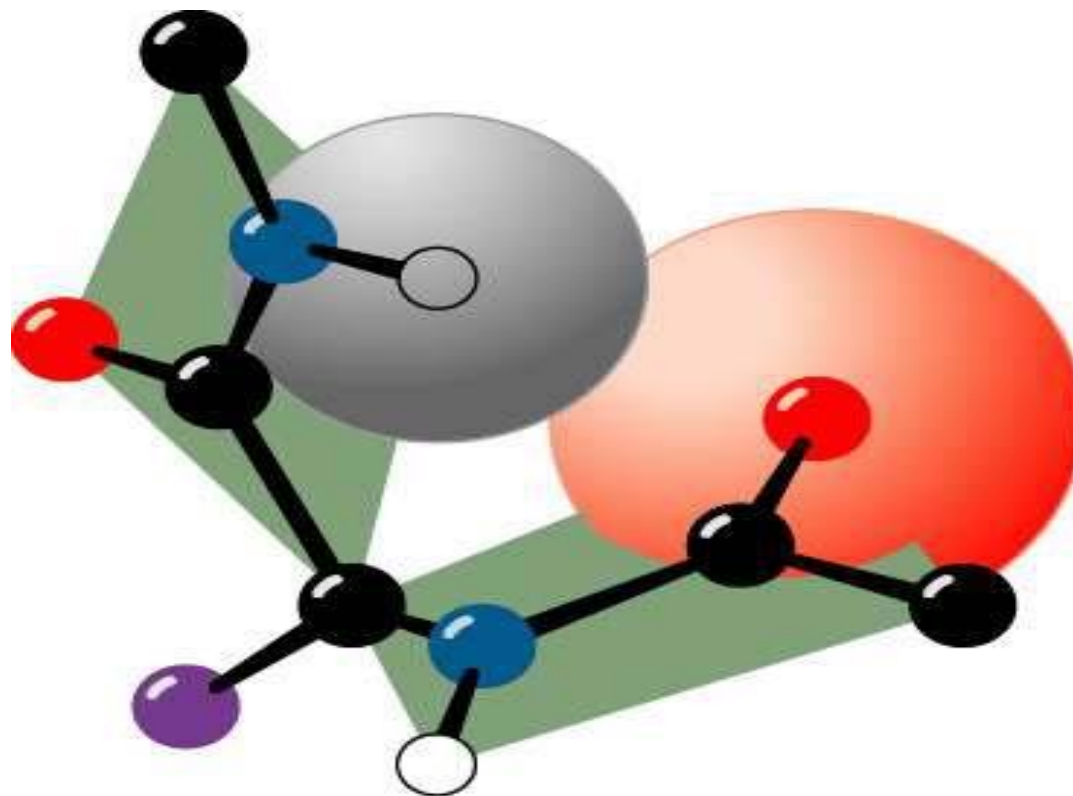


GLI ANGOLI DI TORSIONE DELLO SCHELETRO POLIPEPTIDICO

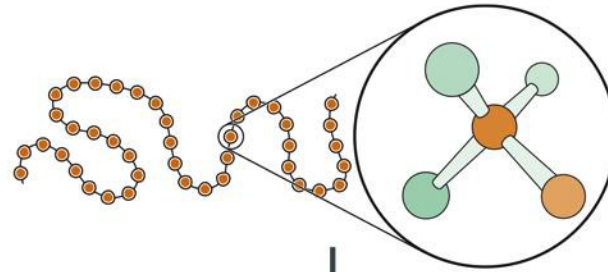


- Φ (FI) = ANGOLO DI ROTAZIONE INTORNO AL LEGAME $C\alpha-N$
- Ψ (PSI) = ANGOLO DI ROTAZIONE INTORNO AL LEGAME $C\alpha-C$

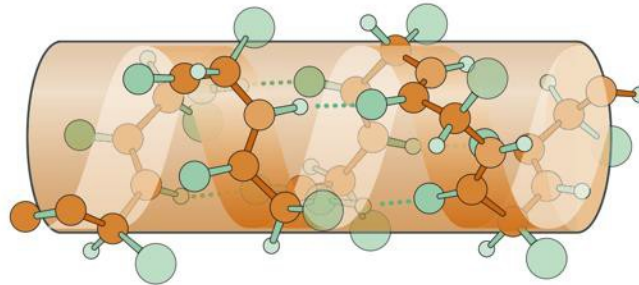
L'INTERFERENZA STERICA TRA L'OSSIGENO CARBONILICO E L'IDROGENO AMMIDICO DEL RESIDUO ADIACENTE



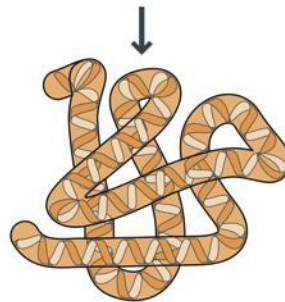
**I QUATTRO
LIVELLI
GERARCHICI
DELLA
STRUTTURA
DELLE
PROTEINE**



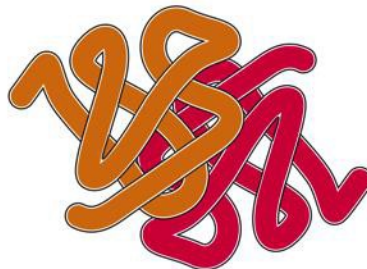
struttura primaria
sequenza degli
amminoacidi



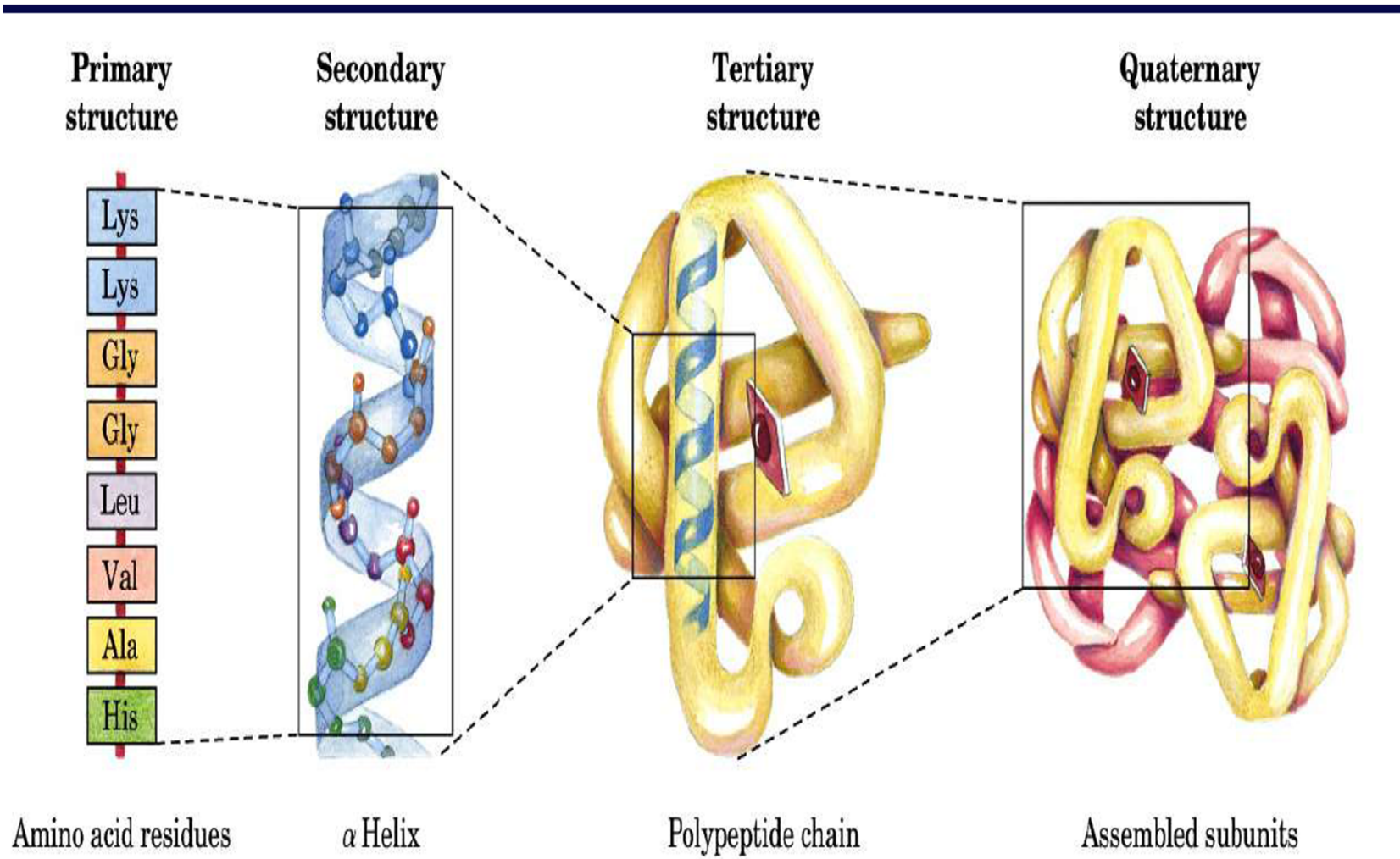
struttura secondaria
conformazione assunta
da brevi tratti della
catena polipeptidica



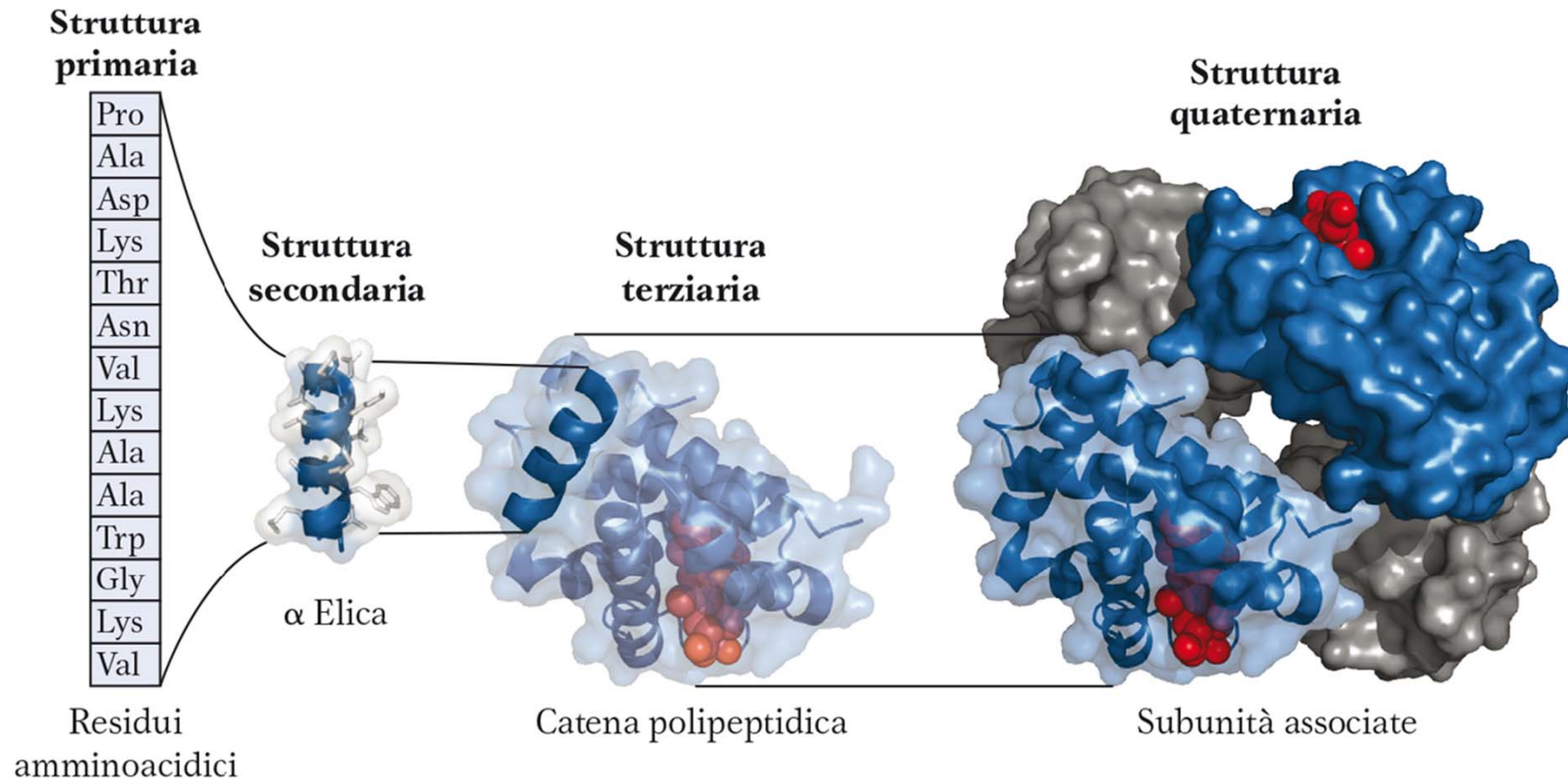
struttura terziaria
la catena polipeptidica
si ripiega in una
conformazione
tridimensionale
complessiva

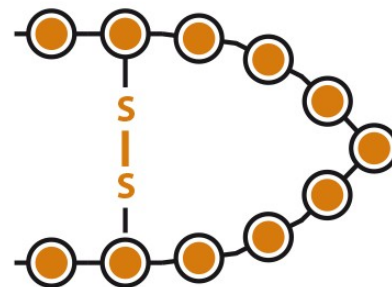
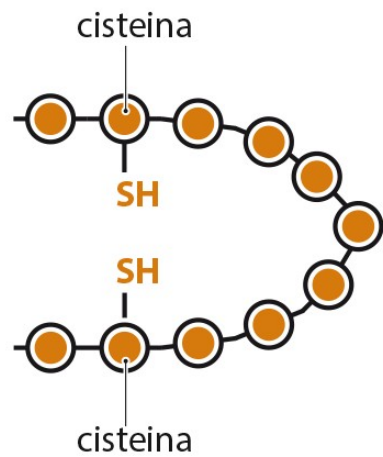
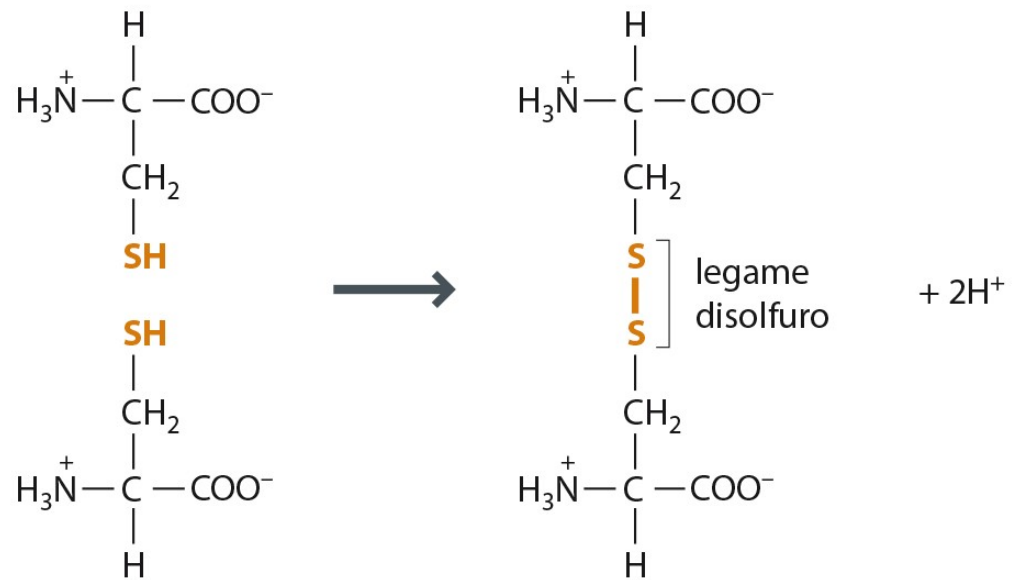


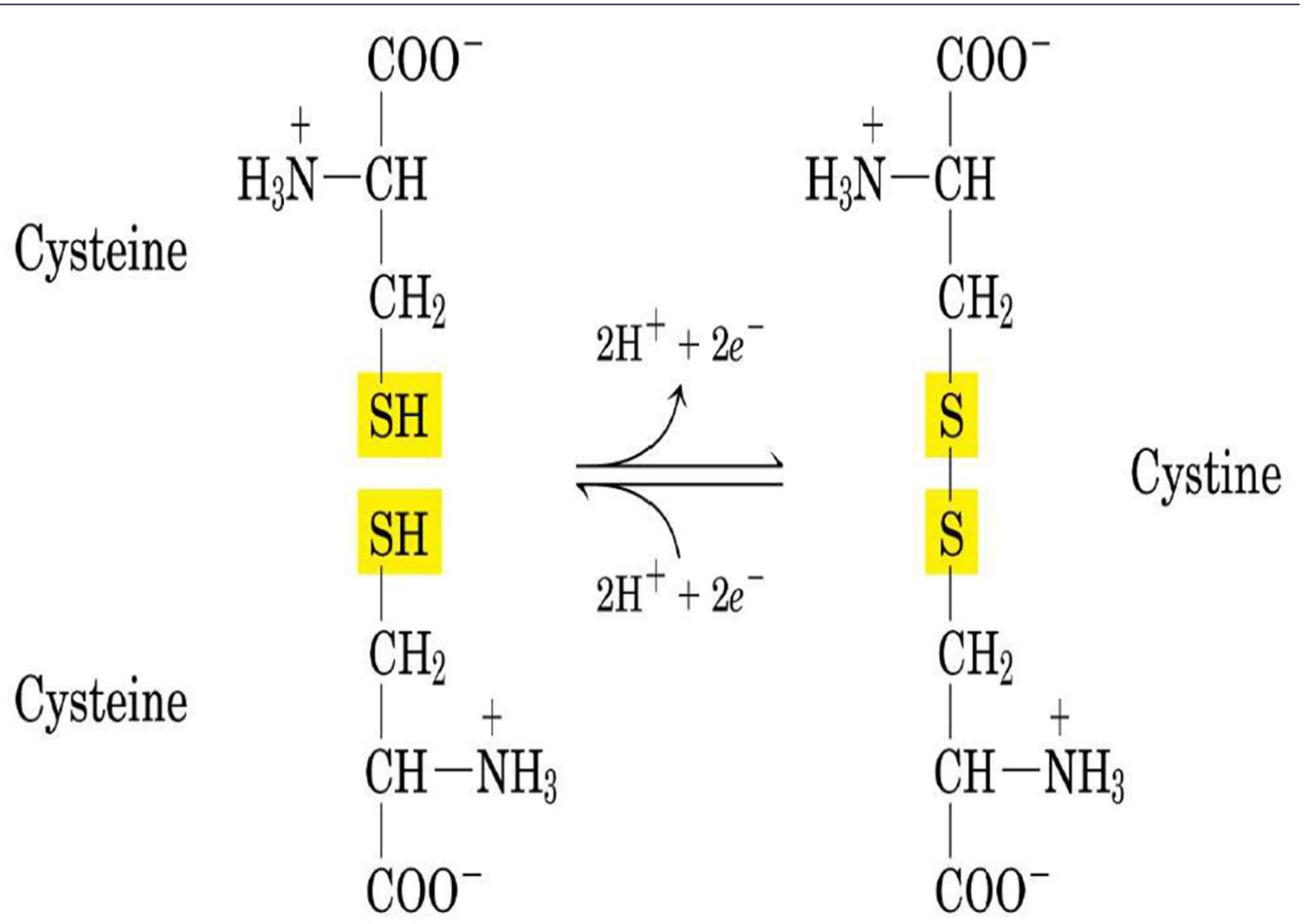
struttura quaternaria
associazione di due o più
catene polipeptidiche
a formare una proteina
con più subunità



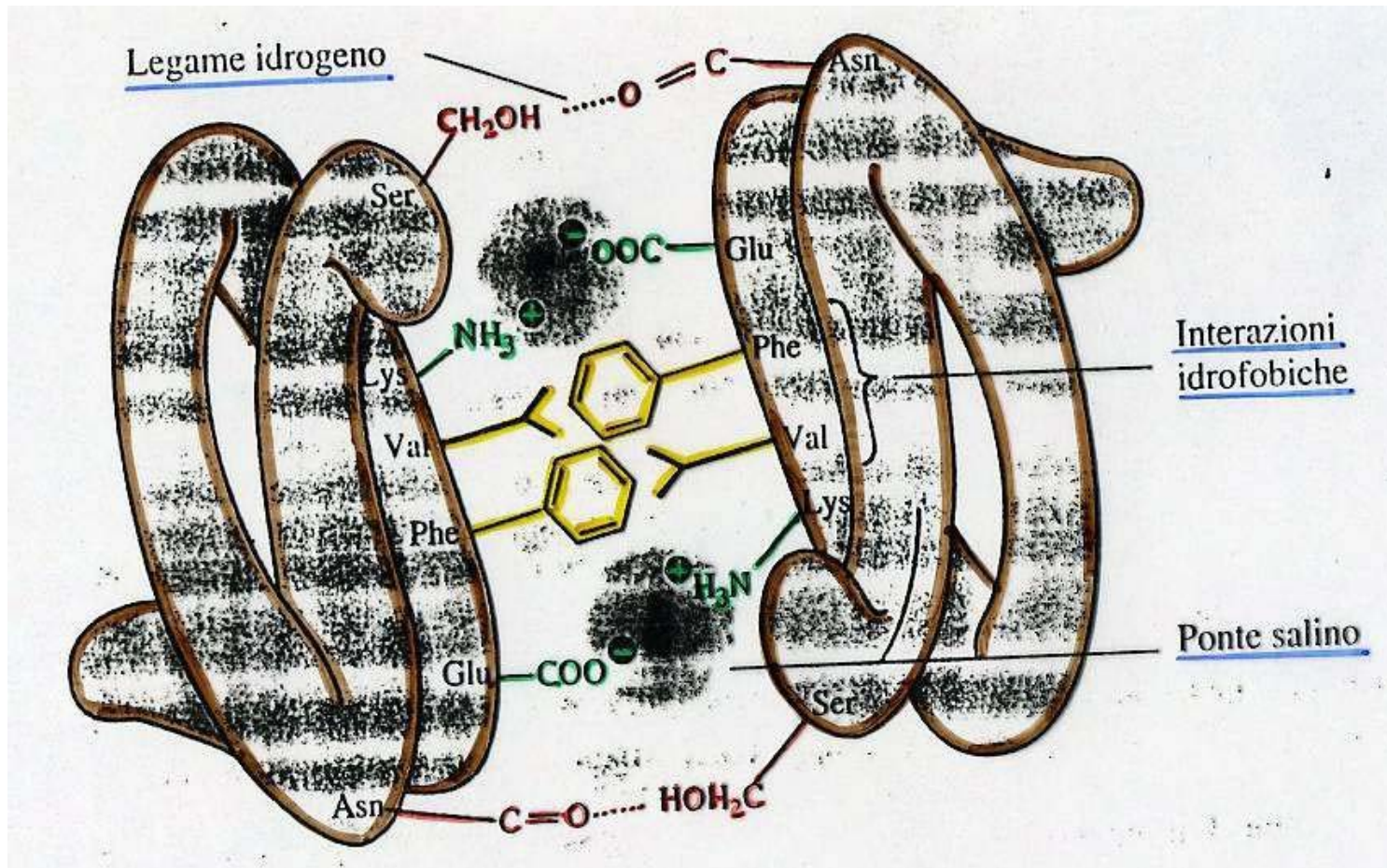
Livelli di struttura delle proteine







LE FORZE RESPONSABILI DELLA STRUTTURA QUATERNARIA



LE DIMENSIONI DELLE PROTEINE

SOLITAMENTE, LE CATENE
POLIPEPTIDICHE PIU' COMUNI
HANNO MENO DI 2000 RESIDUI
AMMINOACIDICI.

QUESTI LIMITI SONO IMPOSTI:

Molecular Data on Some Proteins

| | Molecular weight | Number of residues | Number of polypeptide chains |
|---|------------------|--------------------|------------------------------|
| Cytochrome c (human) | 13,000 | 104 | 1 |
| Ribonuclease A (bovine pancreas) | 13,700 | 124 | 1 |
| Lysozyme (egg white) | 13,930 | 129 | 1 |
| Myoglobin (equine heart) | 16,890 | 153 | 1 |
| Chymotrypsin (bovine pancreas) | 21,600 | 241 | 3 |
| Chymotrypsinogen (bovine) | 22,000 | 245 | 1 |
| Hemoglobin (human) | 64,500 | 574 | 4 |
| Serum albumin (human) | 68,500 | 609 | 1 |
| Hexokinase (yeast) | 102,000 | 972 | 2 |
| RNA polymerase (<i>E. coli</i>) | 450,000 | 4,158 | 5 |
| Apolipoprotein B (human) | 513,000 | 4,536 | 1 |
| Glutamine synthetase (<i>E. coli</i>) | 619,000 | 5,628 | 12 |
| Titin (human) | 2,993,000 | 26,926 | 1 |

1) DALLA CAPACITA' DEGLI ACIDI NUCLEICI DI OPERARE DA CODICE
GENETICO

2) DALLA ACCURATEZZA DEL PROCESSO DI BIOSINTESI DELLE PROTEINE.

LA MASSA PROTEICA

LA MASSA MOLECOLARE DI UNA PROTEINA VARIA DA
10000 DALTON A VALORI SUPERIORI A **10⁶** DALTON.

$$\text{NUM. APPROSSIMATIVO} = \frac{\text{MASSA PROTEICA}}{\text{RESIDUI A.A.}} = \frac{\quad}{110}$$

110 = MASSA MEDIA DI UN RESIDUO A.A.

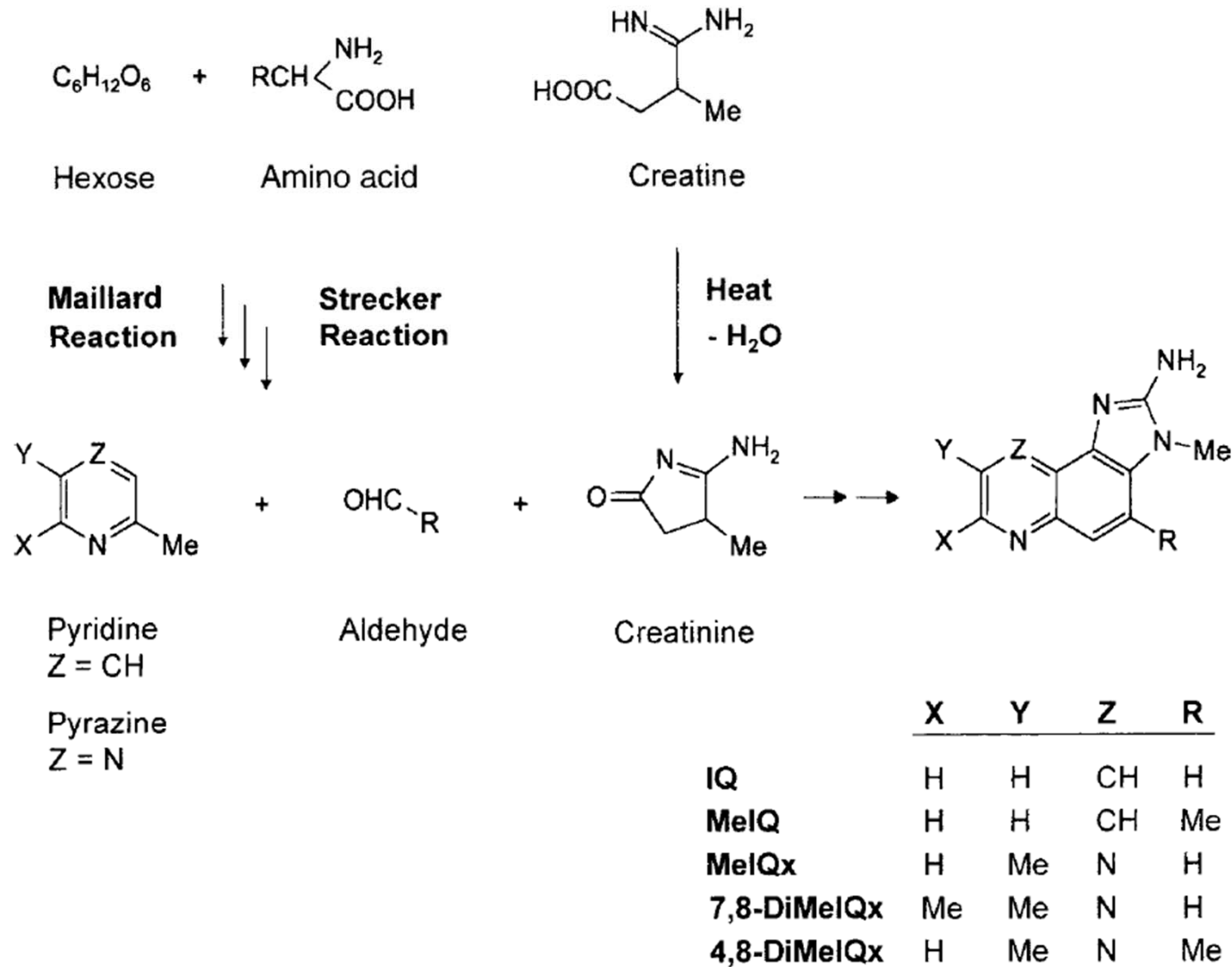


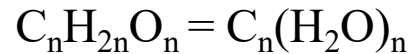
Fig. 1.8. Formation of heterocyclic amines by heating a model system of creatine, glucose and an amino acid mixture corresponding to the concentrations in beef (according to *Arvidsson et al., 1997*). For abbreviations, see Table 1.7

CARBOIDRATI

Saccaridi

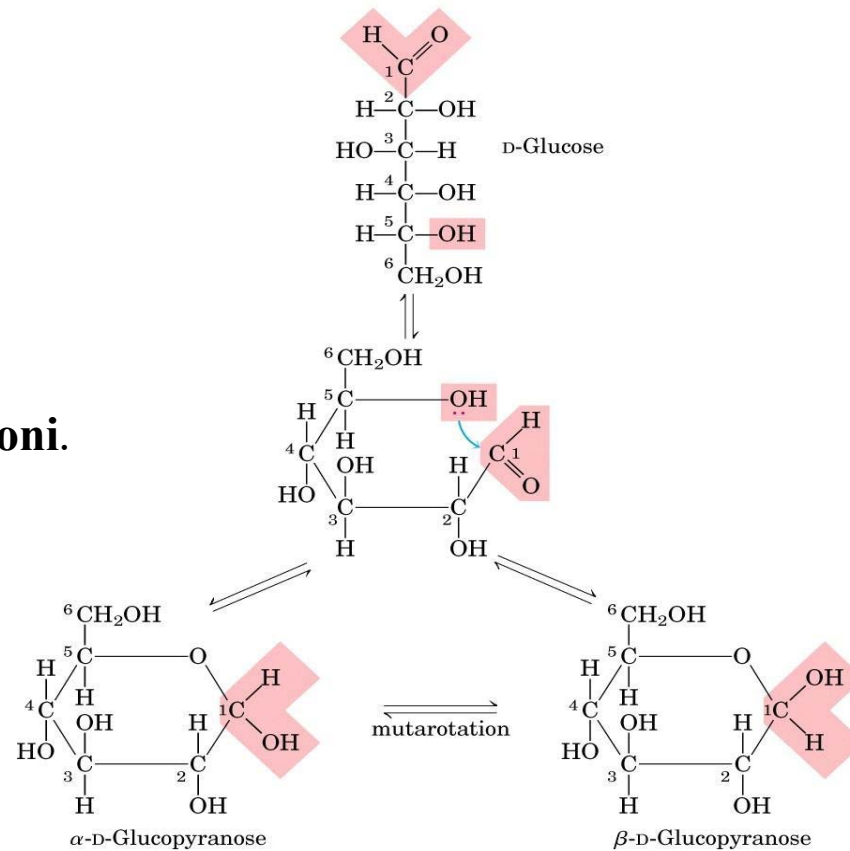
Zuccheri

Carboidrati



Sono **poliidrossialdeidi** e **poliidrossichetoni**.

I gruppi **ossidrilici** degli zuccheri sono responsabili della loro solubilità in acqua.

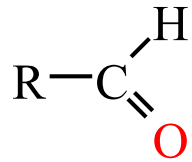


LA CHIMICA DEI CARBOIDRATI

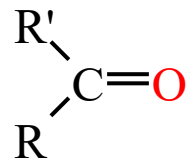
La maggior parte dei **carboidrati**, detti anche **saccaridi** o **glucidi**, è riconducibile alla formula chimica generale



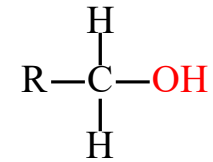
Presentano almeno un gruppo **aldeidico** o **chetonico** e **molte funzionalità alcoliche** coniugate a ciascun atomo di carbonio.



Aldeide



Chetone



Alcool

LA CLASSIFICAZIONE

Vengono classificati in base alla struttura in:

monosaccaridi (1 s.),

oligosaccaridi (2-10 s.),

polisaccaridi (> 10 s.).

LA CLASSIFICAZIONE

I monosaccaridi si possono classificare

A) in base al numero di atomi di carbonio in:

triosi (n=3)

tetrosi (n=4)

pentosi (n=5)...

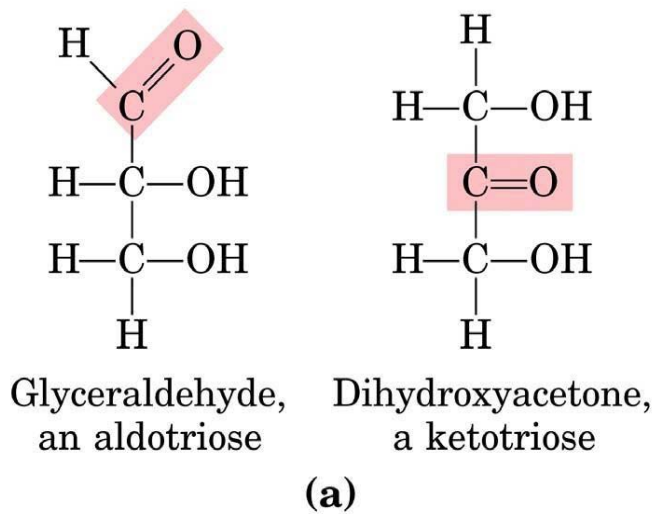
B) in base al gruppo carbonilico in:

aldosi

chetosi

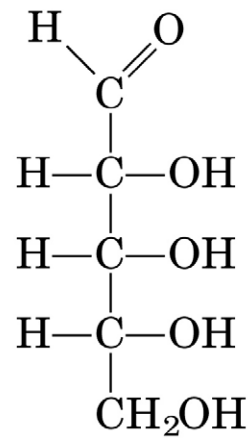
LA CLASSIFICAZIONE

I TRIOSI

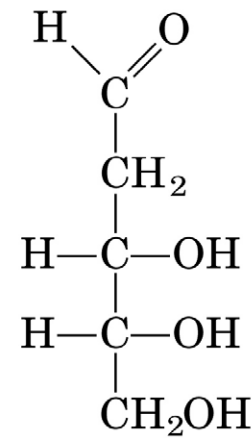


LA CLASSIFICAZIONE

I PENTOSI



D-Ribose,
an aldopentose

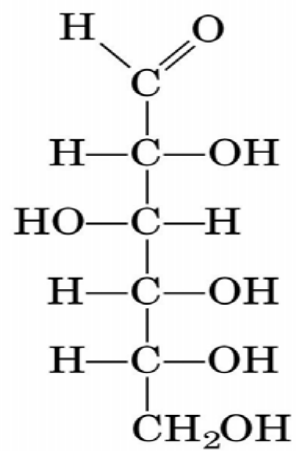


2-Deoxy-D-ribose,
an aldopentose

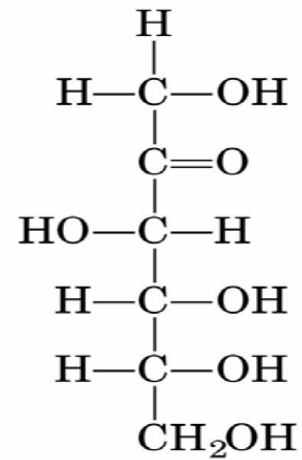
(c)

LA CLASSIFICAZIONE

GLI ESOSI



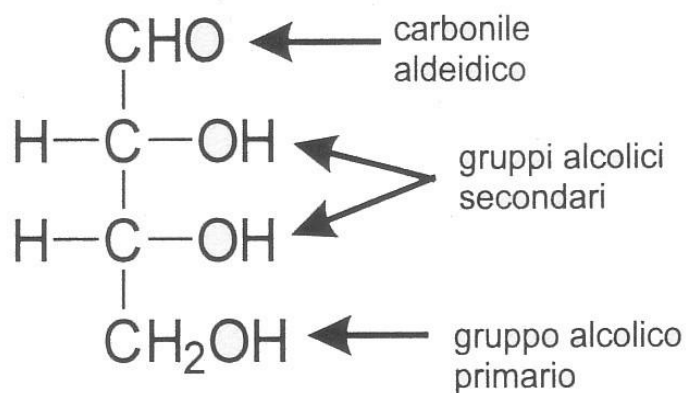
D-Glucose,
an aldohexose



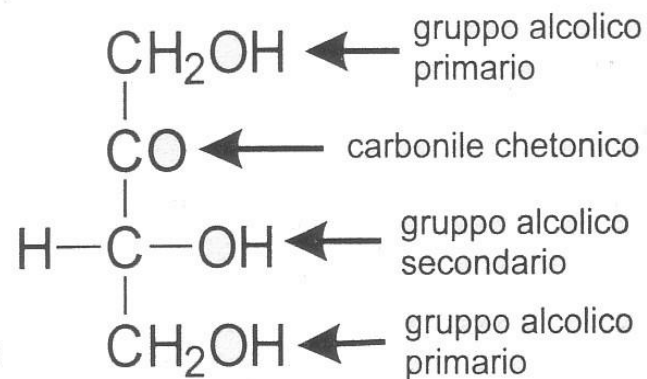
D-Fructose,
a ketohexose

(b)

CARATTERISTICHE GENERALI DI UN GLUCIDE



UN ALDOSO



UN CHETOSO

LA CHIRALITA' DEI MONOSACCARIDI

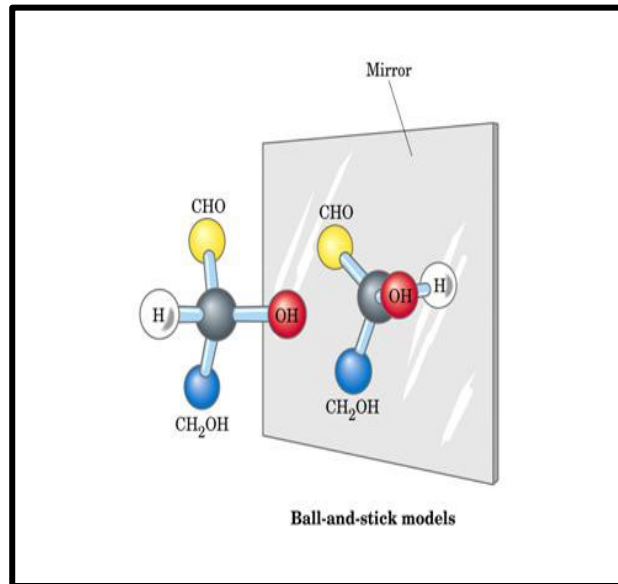
I monosaccaridi (escluso il diidrossiacetone) presentano **almeno un centro chirale** che indica la presenza di stereoisomeri.

La **chiralità** è dovuta alla presenza di almeno un **atomo tetraedrico** che possiede quattro differenti sostituenti.

Questo atomo, un carbonio, è detto **centro chirale** o **carbonio asimmetrico**.

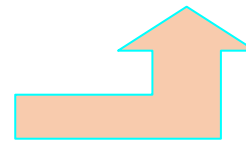


LA GLICERALDEIDE



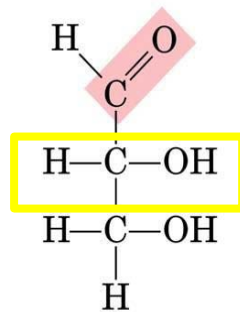
Sono stereoisomeri che
sono l'uno l'immagine
speculare dell'altro

GLI ENANTIOMERI



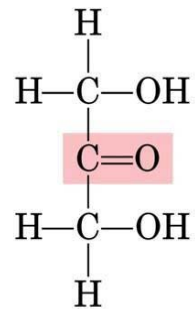
LA CHIRALITA' DEI MONOSACCARIDI

La gliceraldeide **ha** un
centro chirale



Glyceraldehyde,
an aldotriose

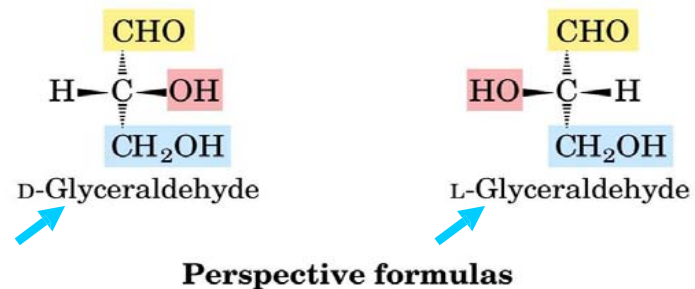
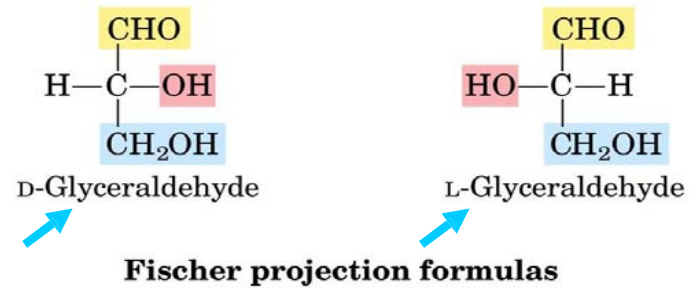
Il diidrossiacetone **non ha**
un centro chirale



Dihydroxyacetone,
a ketotriose

(a)

LA CHIRALITA' DEI MONOSACCARIDI



La gliceraldeide ha due **enantiomeri**.

Per convenzione, una delle forme è indicata con la lettera **L** e l'altra con la lettera **D**.

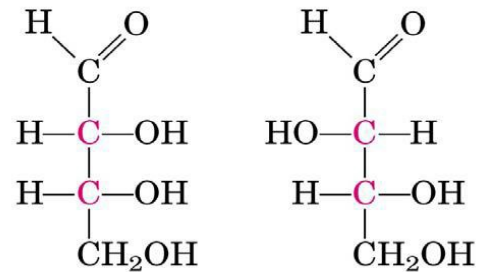
LA SERIE DEI D-ALDOSI

Three carbons



D-Glyceraldehyde

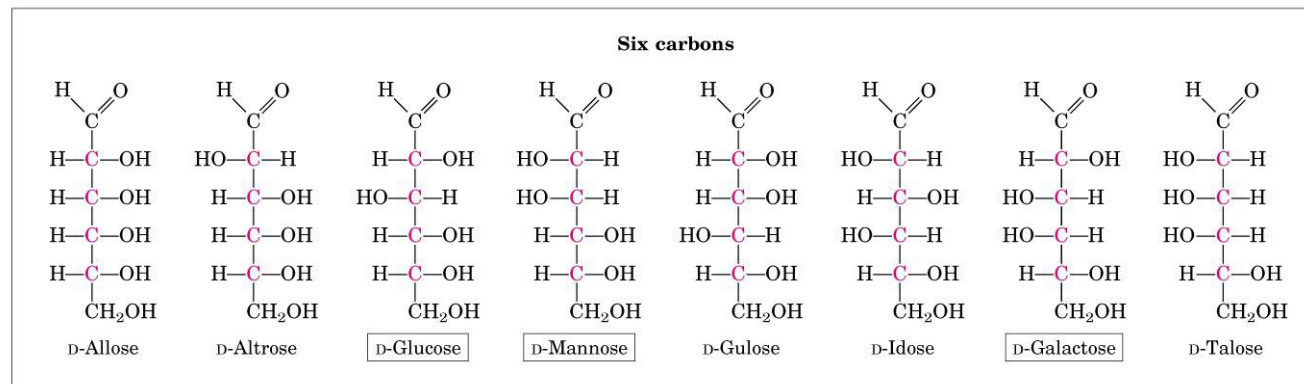
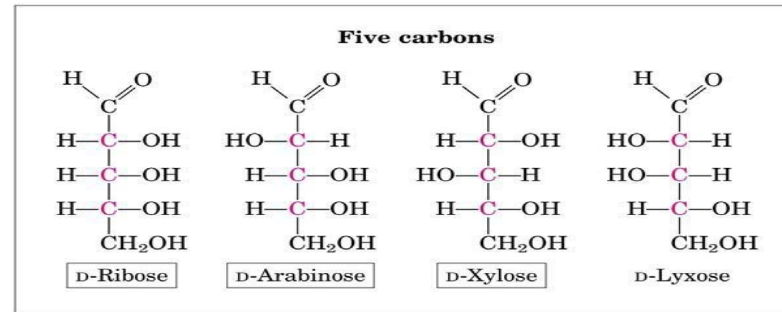
Four carbons



D-Erythrose

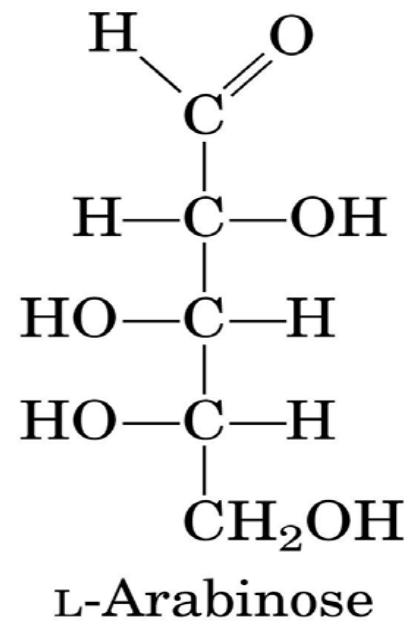
D-Threose

LA SERIE DEI D-ALDOSI



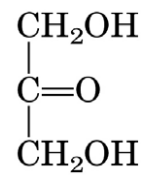
D-Aldoses
(a)

ESEMPIO DI L-ALDOSO



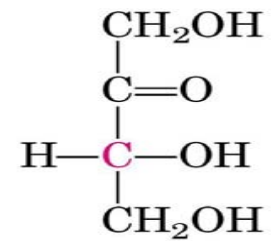
LA SERIE DEI D-CHETOSI

Three carbons



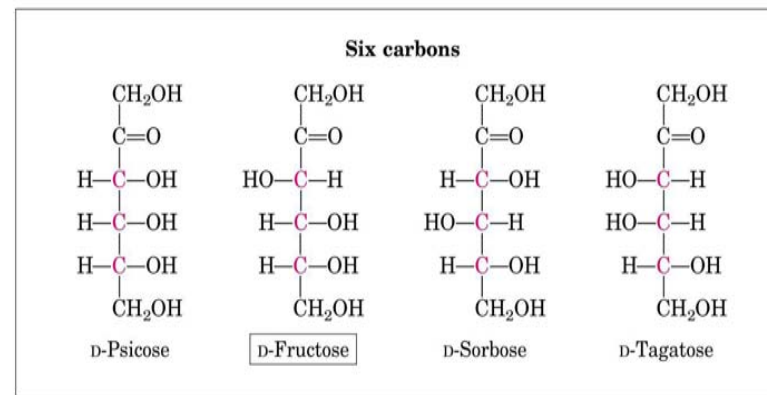
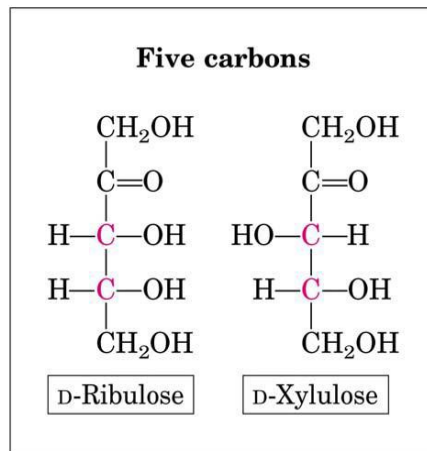
Dihydroxyacetone

Four carbons



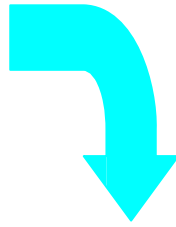
D-Erythrulose

LA SERIE DEI D-CHETOSI

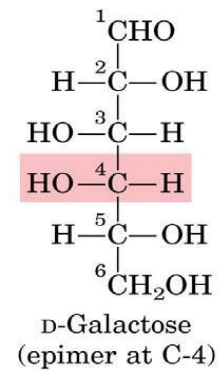
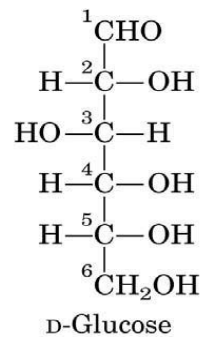
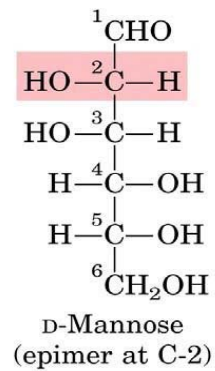


D-Ketoses
(b)

GLI EPIMERI



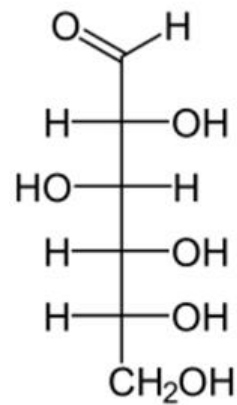
Sono stereoisomeri che differiscono per la configurazione di un solo centro chirale.



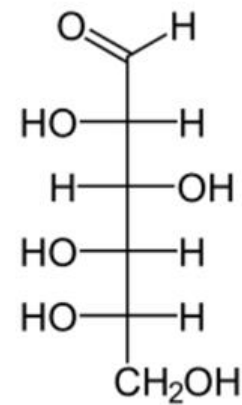
La maggior parte dei carboidrati naturali appartiene alla famiglia stereochimica **D**.

L'**L-glucosio** é l'immagine speculare (l'enantiomero) del **D-glucosio**.

Nelle forme **L**-
vanno invertite le
posizioni degli
ossidrili dei C
chirali rispetto
alle forme **D**-.



D-Glucose

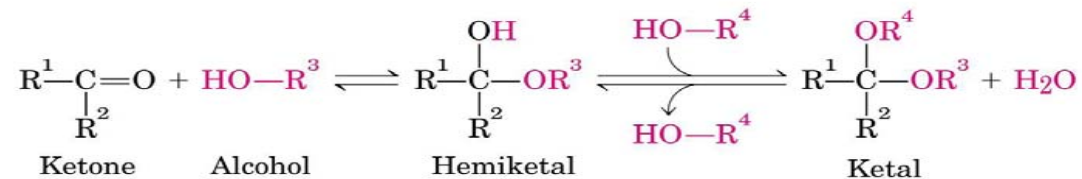
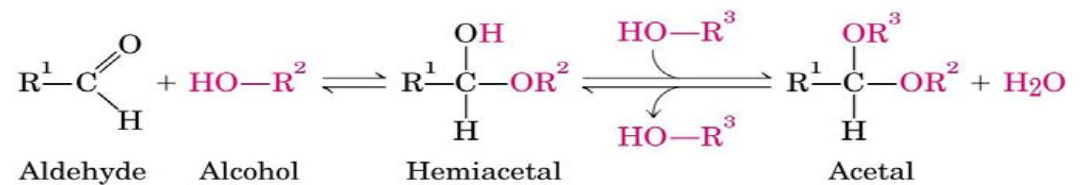


L-Glucose

GLI EMIACETALI E GLI EMICHETALI SONO LE FORME CICLICHE DEGLI ZUCCHERI

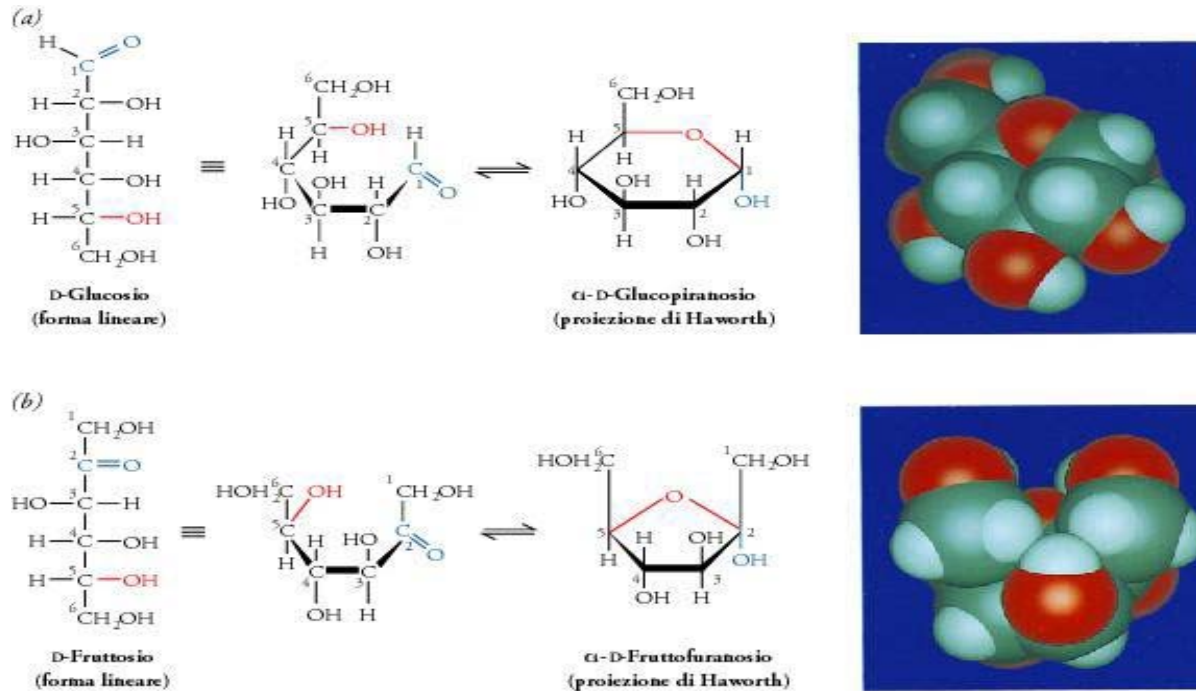
Un'aldeide può reagire con un alcol in un rapporto **1:1** formando un **emiacetale**.

Un chetone può reagire con un alcol in un rapporto **1:1** formando un **emichetale**.



GLI ZUCCHERI CICLICI

I monosaccaridi che formano anelli a **cinque** atomi sono detti **furanosi**,
i monosaccaridi che formano anelli a **sei** atomi sono detti **piranosi**.

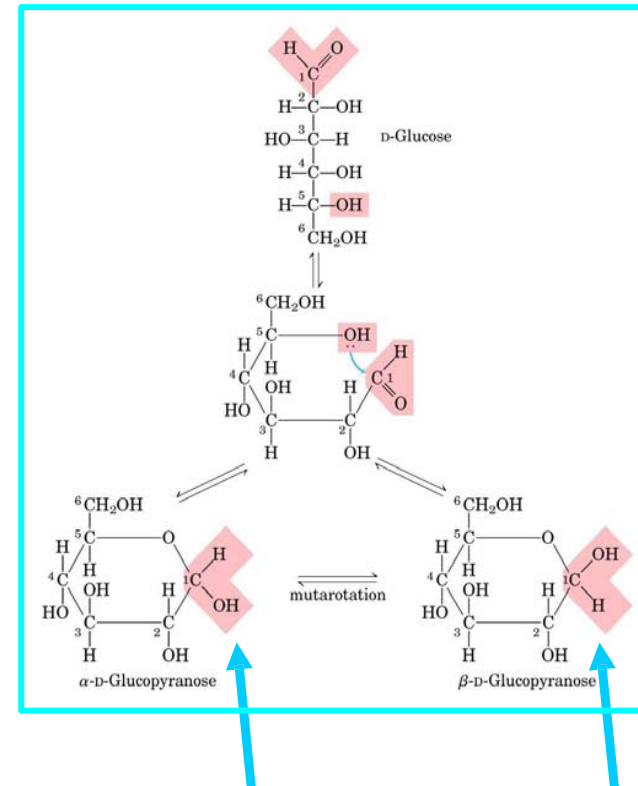


GLI ANOMERI

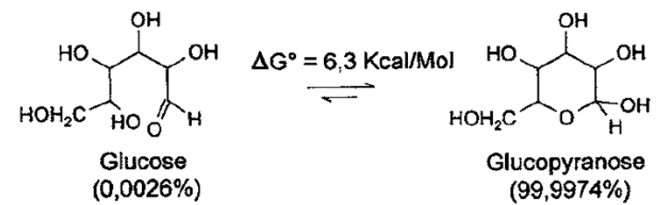
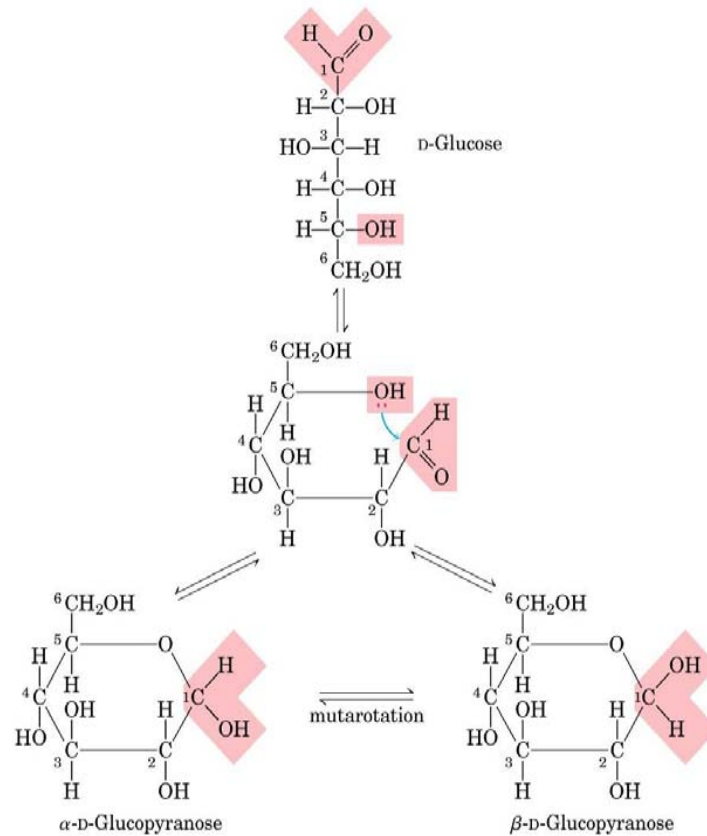
Nella forma **aldeidica aciclica** del glucosio, il C1 è **achirale** mentre nelle strutture cicliche è **chirale**.

Quindi, sono possibili due forme semiacetaliche (α , β).

Il carbonio semiacetalico è detto carbonio **anomero**.

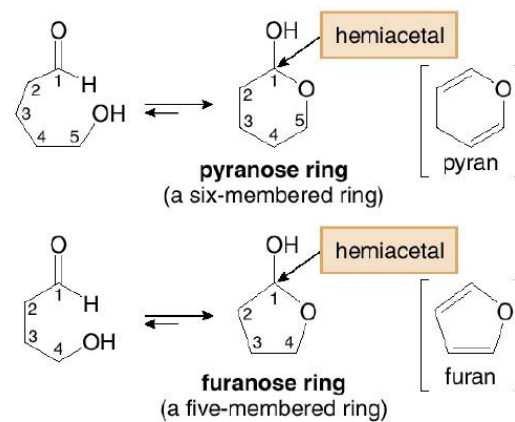


LA FORMAZIONE DELLE DUE FORME CICLICHE DEL GLUCOSIO



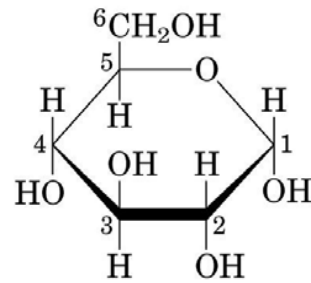
PIRANOSI e FURANOSI

I gruppi ossidrilici e carbonilici dei monosaccaridi possono subire una reazione di ciclizzazione intramolecolare per formare emiacetali ciclici a cinque o sei termini.

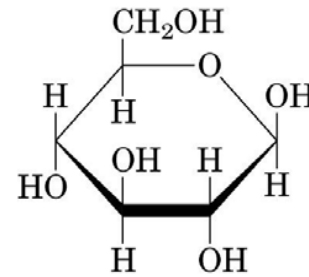


- A six-membered ring containing an O atom is called a *pyranose* ring.
- A five-membered ring containing an O atom is called a *furanose* ring.

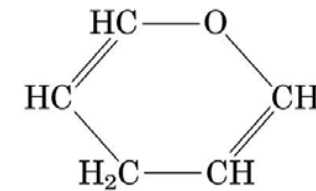
GLI ZUCCHERI CICLICI: FURANOSI E PIRANOSI



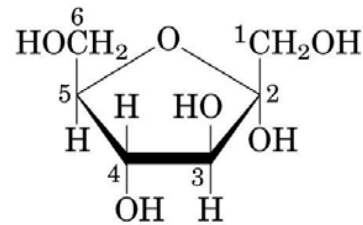
α-D-Glucopyranose



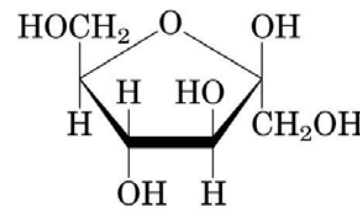
β-D-Glucopyranose



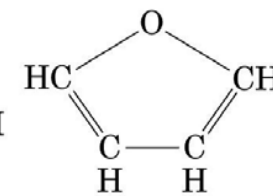
Pyran



α-D-Fructofuranose

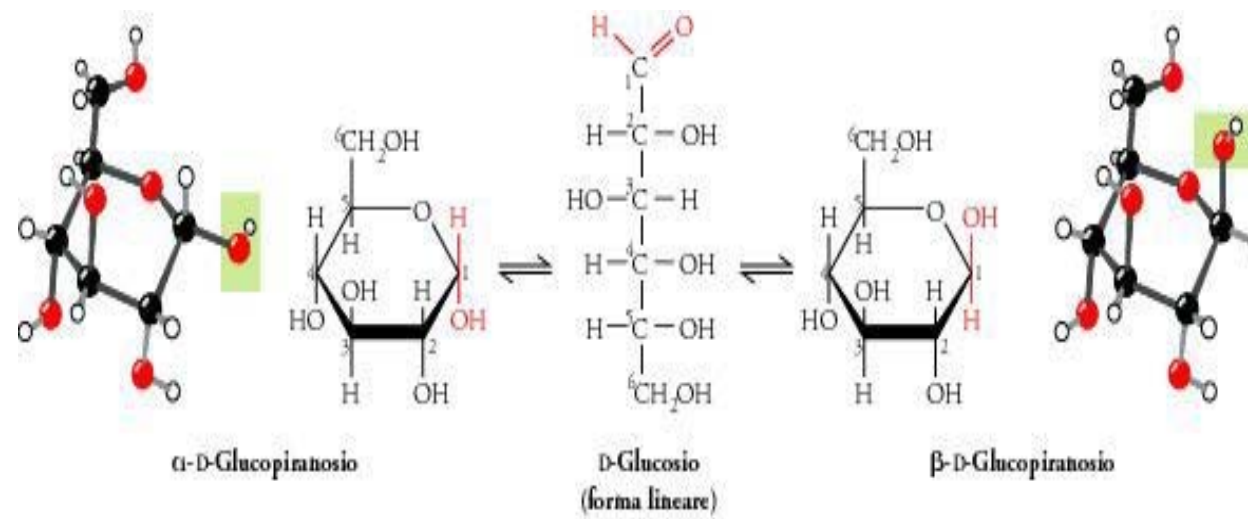


β-D-Fructofuranose



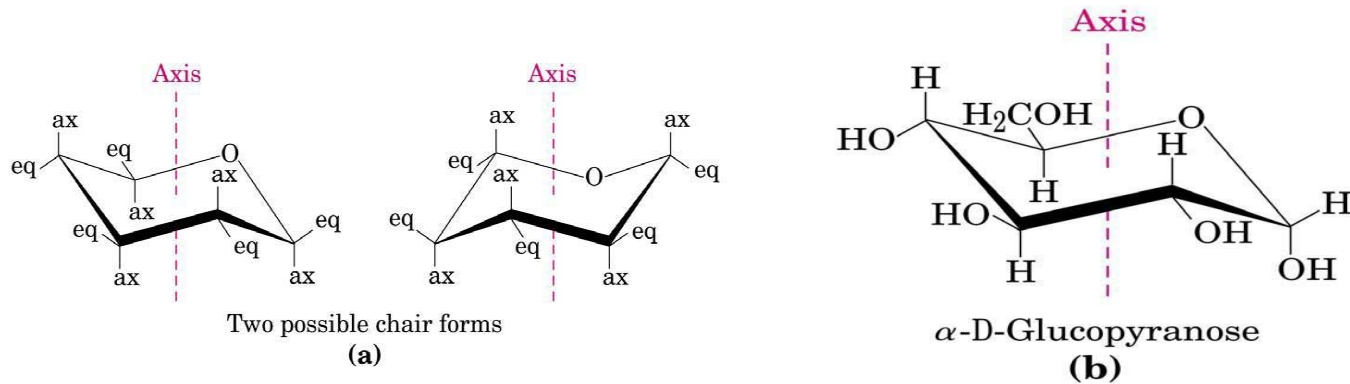
Furan

GLI ANOMERI α E β DEL GLUCOSIO



LE FORMULE CONFORMAZIONALI

Esse sono le più fedeli alla realtà.



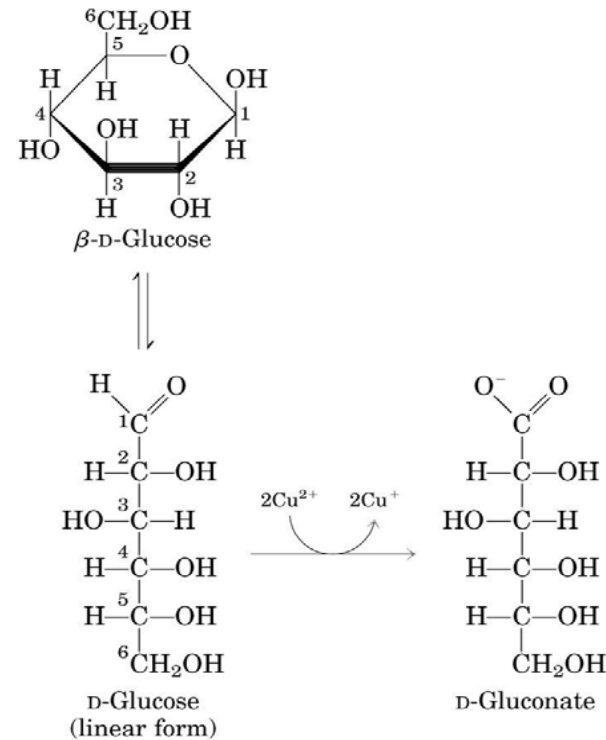
- **assiali**, che si proiettano quasi parallelamente all'asse verticale che attraversa l'anello,
- **equatoriali**, che si proiettano quasi perpendicolarmente all'asse verticale

I MONOSACCARIDI SEMPLICI SONO AGENTI RIDUCENTI

I monosaccaridi (gli aldosi) possono essere **ossidati** da agenti ossidanti relativamente blandi come gli ioni ferrico (Fe^{3+}) e rameico (Cu^{2+}),

il carbonio del gruppo aldeidico viene **ossidato** a gruppo carbossilico,

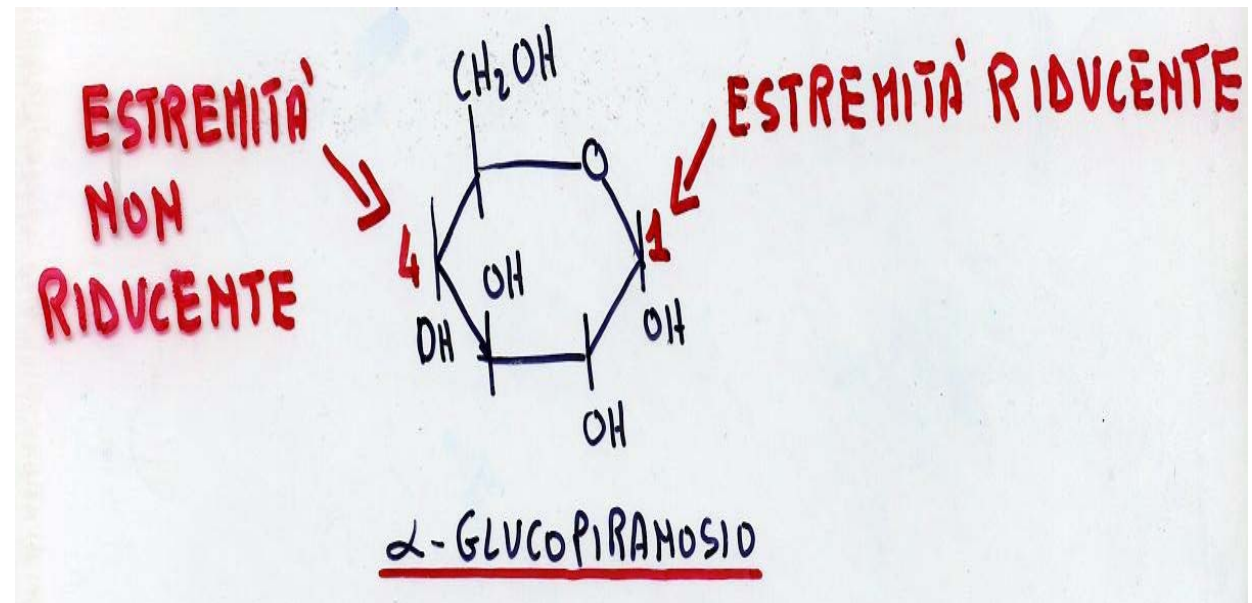
gli zuccheri in grado di ridurre gli ioni Fe^{3+} e Cu^{2+} sono detti “**zuccheri riducenti**” (es. il glucosio).



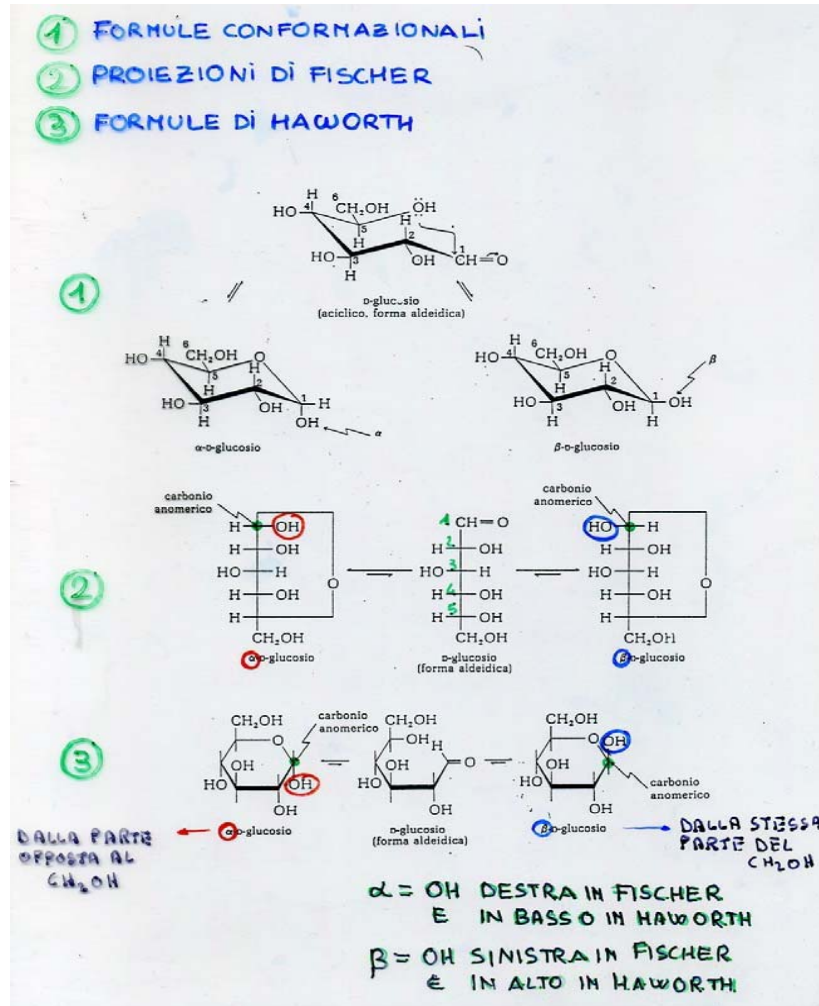
(a)

L'OSSIDORIDUZIONE DEGLI ZUCCHERI

Le **ESTREMITA' RIDUCENTI** sono le estremità dei gruppi aldeidici e chetonici liberi di uno zucchero in grado di ridurre particolari sostanze (i chetosi possono essere isomerizzati ad aldosi).



IL GRUPPO ALDEIDICO DEGLI ALDOSI (FORMA APERTA) PUÒ ESSERE OSSIDATO A GRUPPO CARBOSSILICO

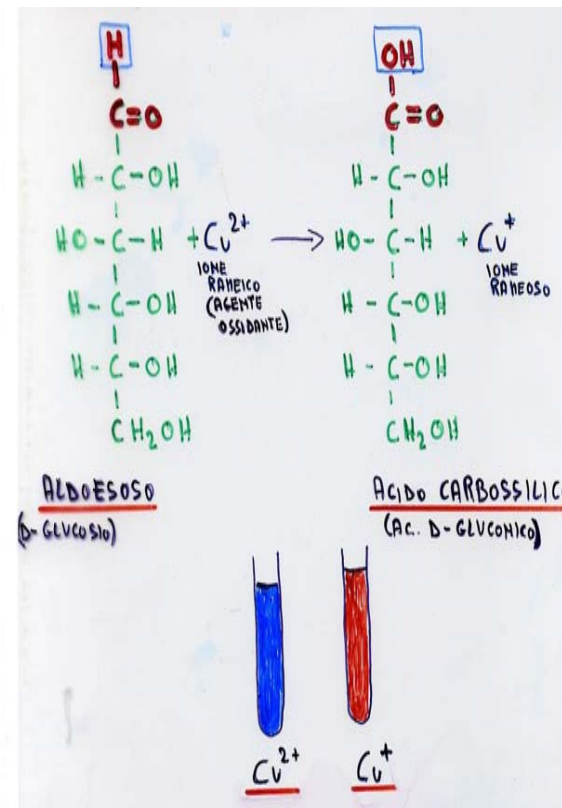


L'OSSIDORIDUZIONE DEGLI ZUCCHERI

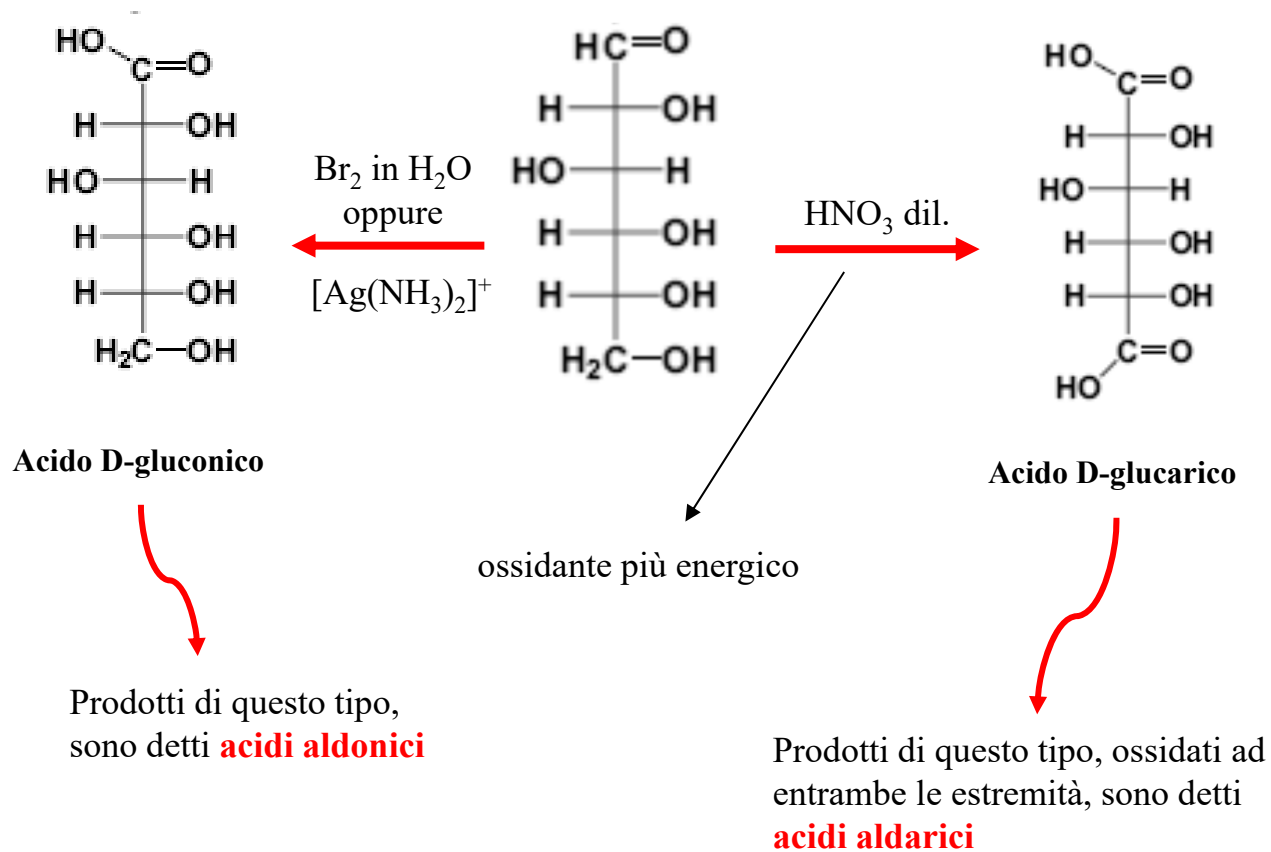
I test di Benedict e di Fehling per gli zuccheri riducenti utilizzano la riduzione da Cu^{2+} a Cu^+ .

Le soluzioni di ioni Cu^{2+} sono **azzurre** mentre quelle di Cu^+ sono **rosso mattone**.

Misurando la quantità di agente ossidante che viene ridotta è possibile **determinare** la **concentrazione** dello zucchero, poiché i monosaccaridi semplici sono agenti riducenti.

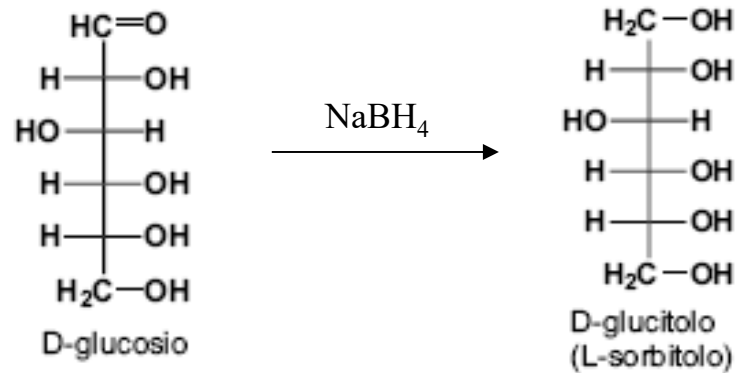


OSSIDAZIONE DEI MONOSACCARIDI



RIDUZIONE DEI MONOSACCARIDI

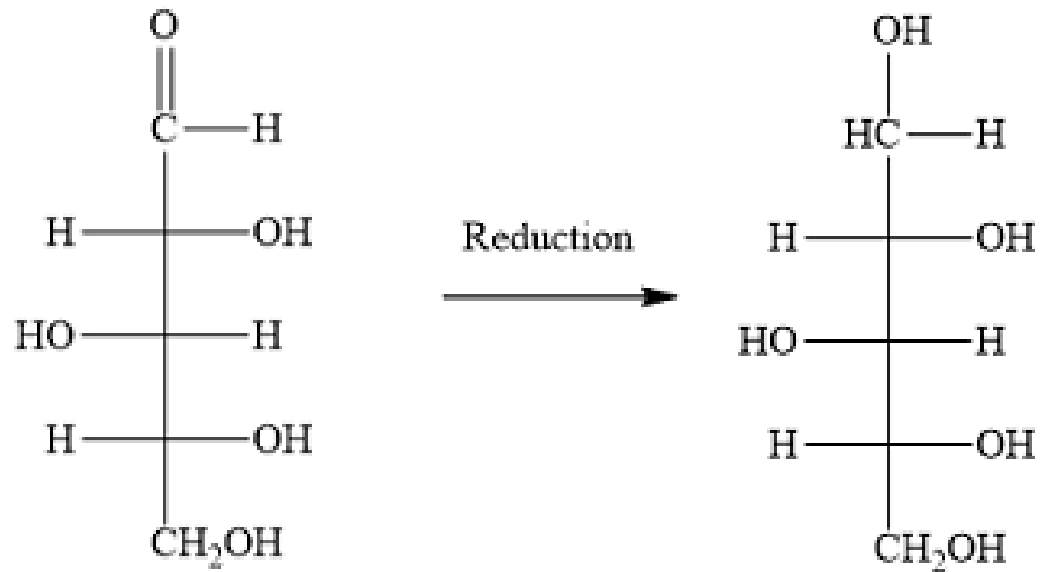
Anche se all'equilibrio la forma aperta è presente in minima quantità, questa è sufficiente a far sì che i monosaccaridi diano le reazioni tipiche della funzione aldeidica, tra cui le riduzioni e le ossidazioni:



Il glucitolo (sorbitolo) è un dolcificante naturale (adatto ai diabetici). E' dolce leggermente più del glucosio.

In generale, i prodotti di riduzione sono chiamati **alditoli**, e sono dei polioli, ossia posseggono molti gruppi OH.

Il gruppo aldeidico può essere ridotto per idrogenazione catalitica o con sodio boroidruro. Ad esempio la riduzione del D-xilosio dà luogo alla formazione del D-xilitolo utilizzato quale dolcificante nelle gomme masticanti “senza zucchero”.



PROPRIETÀ FISICHE DEI MONOSACCARIDI

- ❖ I monosaccaridi hanno molti gruppi OH, sono quindi molecole **polari**
- ❖ Sono solidi cristallini con bassissima **volatilità**
- ❖ Sono solubili in acqua e, al contrario, insolubili in solventi organici poco polari come l'etere etilico o l'acetato di etile (si sciolgono moderatamente in etanolo o metanolo)
- ❖ Sono **dolci**, ma non tutti e non tutti allo stesso modo (gli zuccheri L non sono dolci).
- ❖ Dando valore convenzionale 100 alla dolcezza del saccarosio (lo zucchero di cucina, un disaccaride), abbiamo:
 - D-glucosio: 74
 - D-fruttosio: 174
 - D-galattosio: 0,22

MUTAROTAZIONE

In soluzione acquosa i monosaccaridi sono una miscela all'equilibrio dei due possibili anomeri. Quando li si cristallizza però, a seconda del solvente, tendono a precipitare in forma pura, come uno solo dei due anomeri. Nel caso del glucosio è possibile ottenere sia l' α che il β in forma cristallina pura.

Cosa succede se sciolgo, ad esempio, l'anomero α in acqua e misuro il potere ottico rotatorio?

Inizialmente il valore di $[\alpha]_D$ è pari a + 112

Se continuo ad effettuare misure nel tempo noterò però che il valore muta, diminuendo

Dopo un certo tempo il valore smette di scendere e si stabilizza a + 52.7

Se invece parto dall'anomero β ?

Inizialmente il valore di $[\alpha]_D$ è pari a + 18.7

Se continuo ad effettuare misure nel tempo noterò però che il valore muta, aumentando

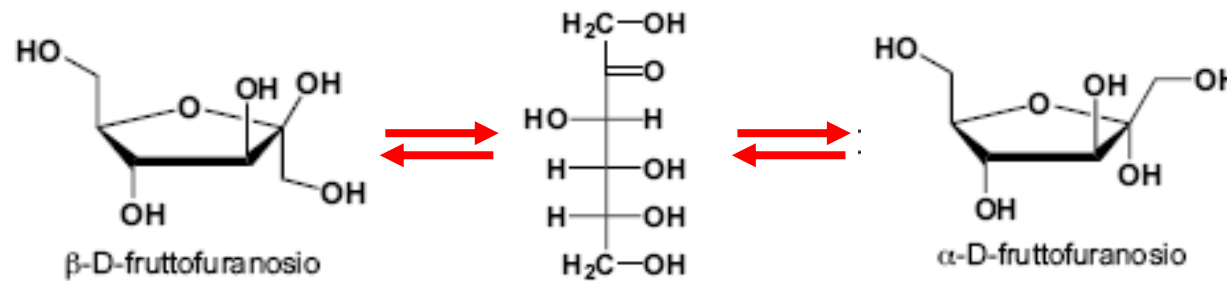
Dopo un certo tempo il valore smette di salire e si stabilizza a + 52.7

Questo curioso fenomeno è detto “**mutarotazione**”

Il fenomeno della mutarotazione si spiega con il fatto che l'anomero puro iniziale si converte lentamente nell'altro fino a raggiungere una situazione di equilibrio. Il potere ottico specifico finale riflette la percentuale dei due anomeri all'equilibrio:

$$(+ 112 \times 0,37) + (+ 18.7 \times 0,63) = + 52.3$$

Il fenomeno della mutarotazione è caratteristico di tutti i monosaccaridi. Vediamo il caso del frutto-furanosio:



Nel caso del fruttosio i due criteri (preferenza per cicli a 6, preferenza per la ciclizzazione di un alcol secondario) sono in conflitto. Quindi in realtà esistono in soluzione sia le forme **furanosiche** che le forme **piranosiche**. Tuttavia, in molti derivati di interesse biologico (ad es. il saccarosio) prevale la forma furanosica.

I DISACCARIDI

Sono formati da due monosaccaridi, uniti con legame etere (tra 2 OH- con perdita di H₂O) (legame O-glucosidico). I più importanti in biochimica umana sono:

SACCAROSO = GLUCOSO + FRUTTOSO (è lo zucchero di canna)

LATTOSO = GALATTOSO + GLUCOSO (è lo zucchero del latte)

MALTOSIO = GLUCOSO + GLUCOSO (è lo zucchero del malto)

Enzimi idrolitici specifici (idrolasi) situati sull'epitelio intestinale idrolizzano il legame glucosidico e consentono l'assorbimento dei monosaccaridi. Il deficit di lattasi causa **l'intolleranza al lattoso** (diarrea da fermentazione batterica del lattoso non assorbito).

DISACCARIDI

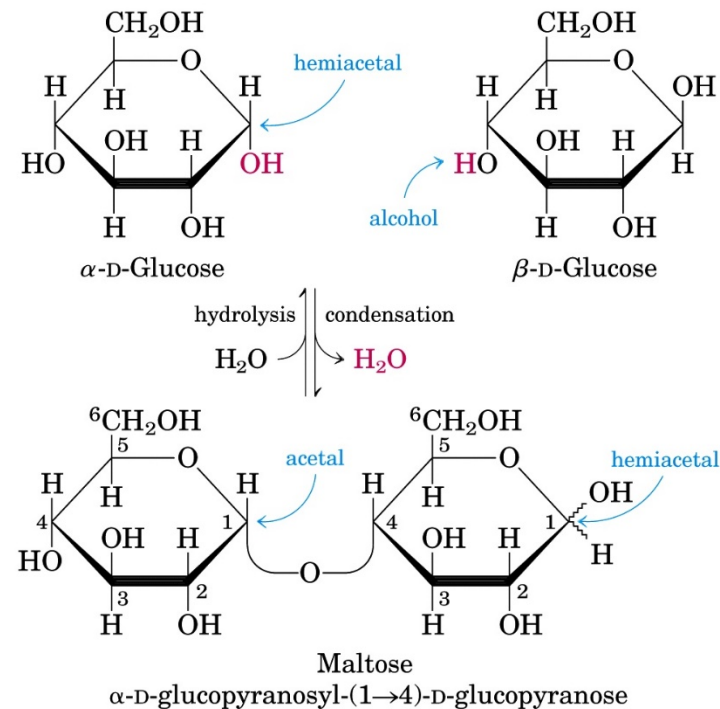
MALTOSIO

Il maltosio è formato da due unità di D-glucosio unite con un **legame glicosidico**

1,4 e con **configurazione anomérica α**

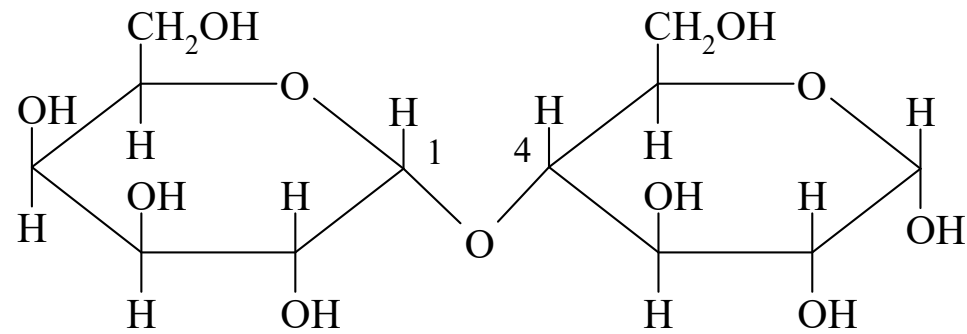
Il maltosio, prodotto di degradazione dell'amido, è un disaccaride formato da due unità di glucosio legate da un legame $\alpha(1\rightarrow4)$ glicosidico tra l'OH in C₁ di una molecola di glucosio e l'OH in C₄ di un'altra, con l'eliminazione di acqua e formazione del legame *O*-glicosidico.

L'inverso di questa reazione è l'idrolisi, cioè l'attacco di acqua sul legame glicosidico.



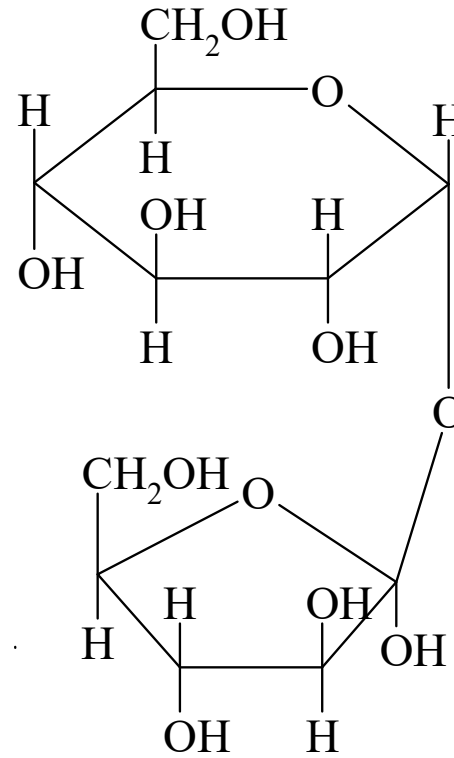
LATTOSIO

Zucchero del latte, è un disaccaride formato da una unità di glucosio e una di galattosio legate da un legame $\alpha(1 \rightarrow 4)$ glicosidico tra l'OH in C₁ della molecola di galattosio e l'OH in C₄ del glucosio:



SACCAROSIO

Lo zucchero di canna è un eterodisaccaride formato da una unità di glucosio ed una di fruttosio connessi da un legame diglicosidico $\alpha(1 \rightarrow 2)\beta$



I DISACCARIDI

Essi sono costituiti da **due** unità saccaridiche legate tra loro da un **legame glicosidico**,

il composto viene scritto con **l'estremità non riducente** a sinistra, La lettera **O** precede il nome della prima unità monosaccaridica (O = atomo di ossigeno che lega i due zuccheri),

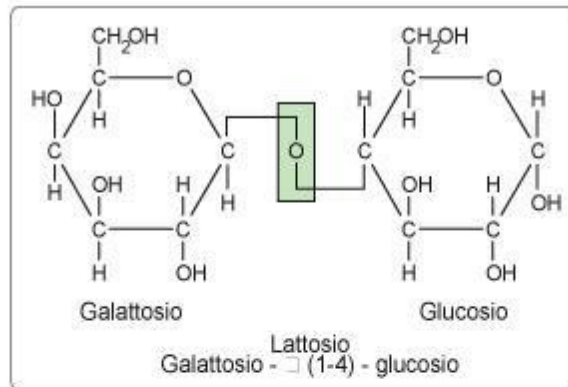
la configurazione a livello dell'atomo di carbonio anomero che congiunge il primo zucchero al secondo viene indicata con α o β .

I DISACCARIDI

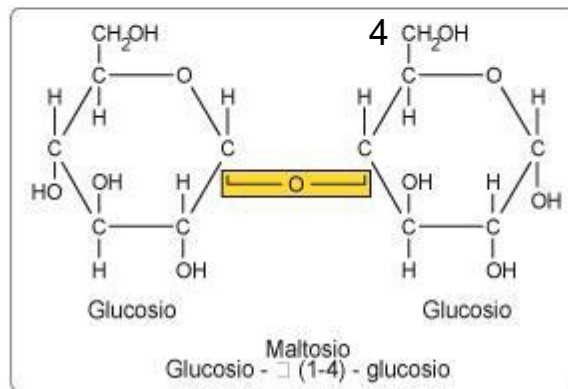
Le strutture ad anello del primo zucchero sono chiamate **furanosil** o **piranosil**,

i due atomi di carbonio uniti dal legame glicosidico sono indicati tra parentesi, con una freccia interposta [es. **(1→4)**],

le strutture ad anello del secondo zucchero sono chiamate **furanosio** o **piranosio**.



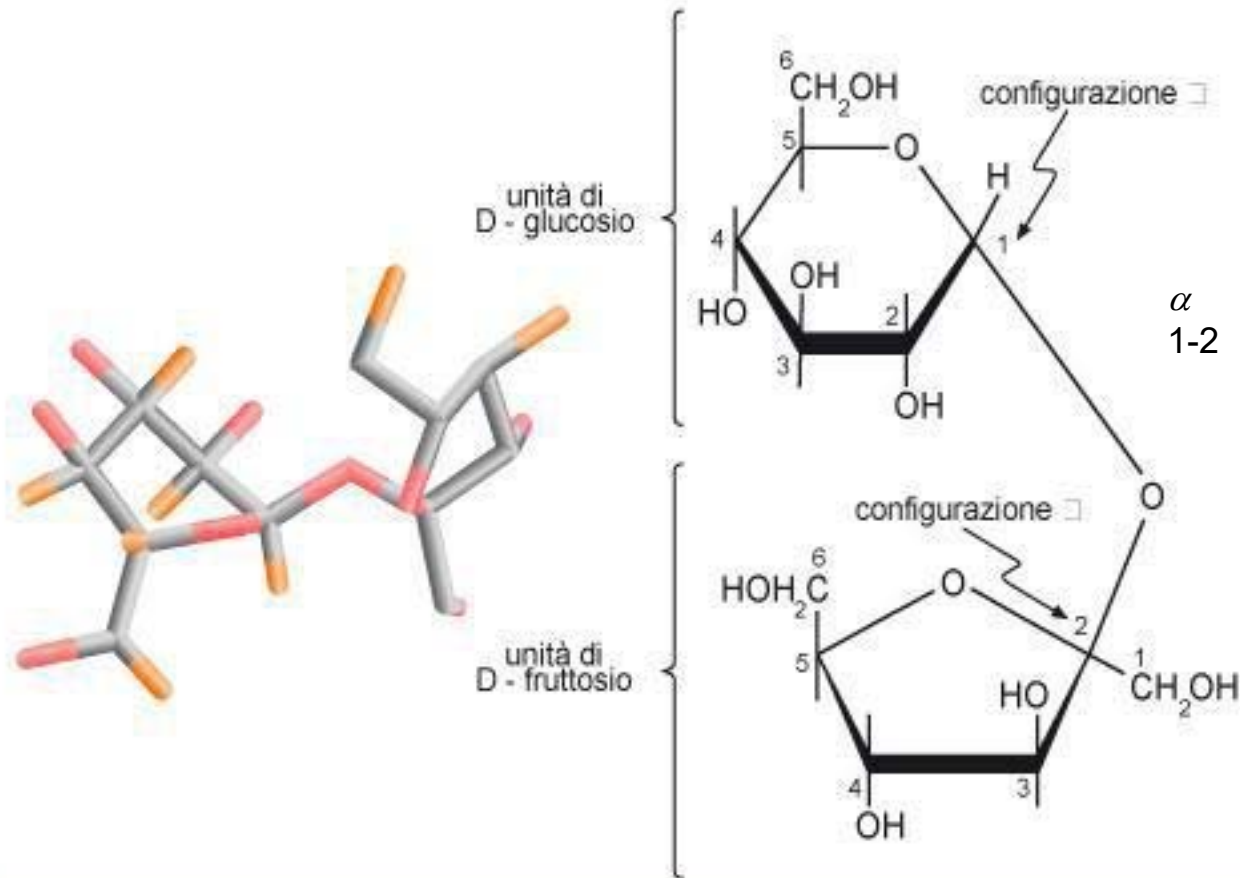
β
1-4



α
1-4

LATTOSIO E MALTOSIO

Zucchero da cucina



DISACCARIDI : SACCAROSIO

Il saccarosio

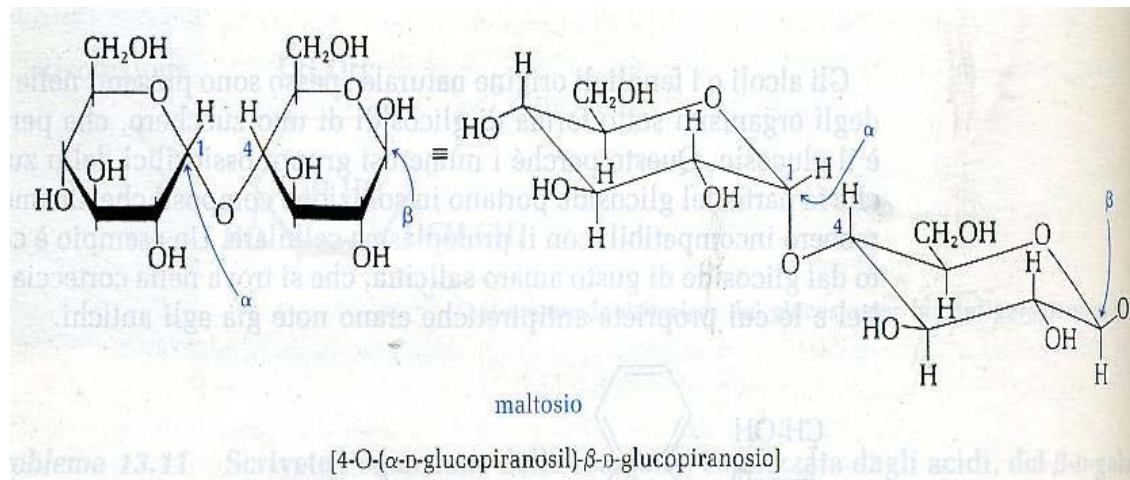


Lo zucchero invertito

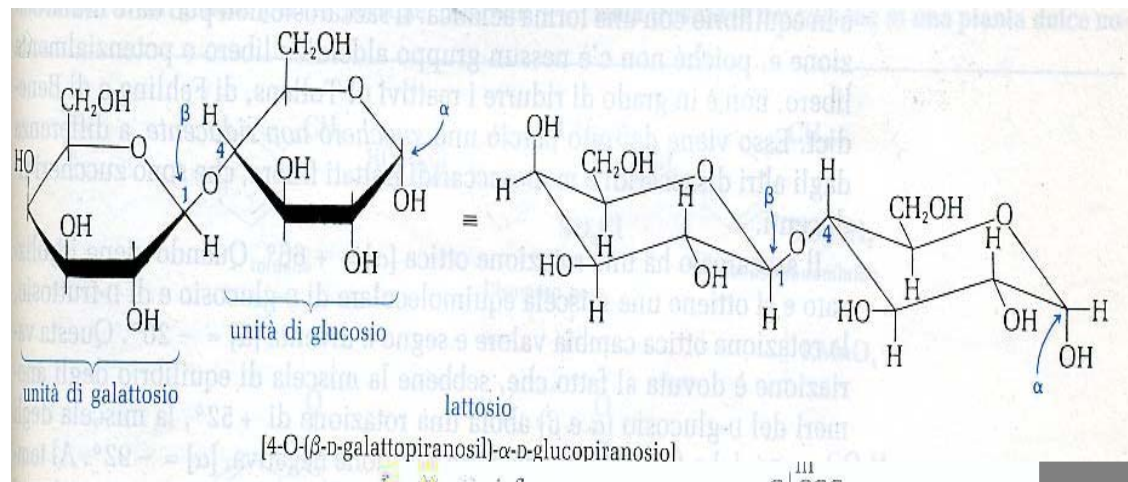
In ambiente debolmente acido (industrialmente si usa l'acido citrico) o per azione dell'enzima invertasi il saccarosio si idrolizza prontamente nei due monosaccaridi che lo costituiscono.

Questo processo viene detto "inversione" e la miscela che si ottiene zucchero invertito a causa dell'effetto dell'idrolisi sulle proprietà di rotazione ottica della soluzione.

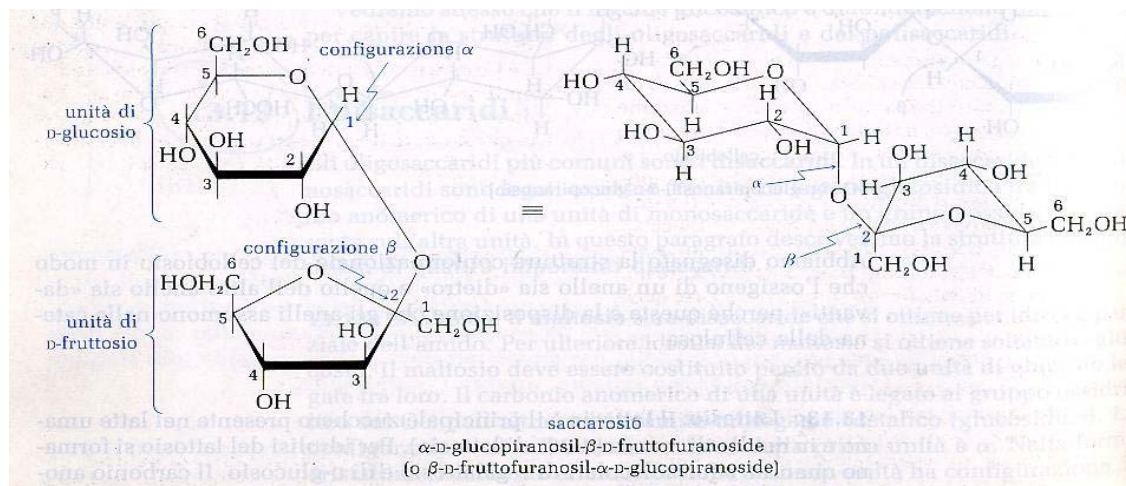
IL MALTOSIO



IL LATTOSIO

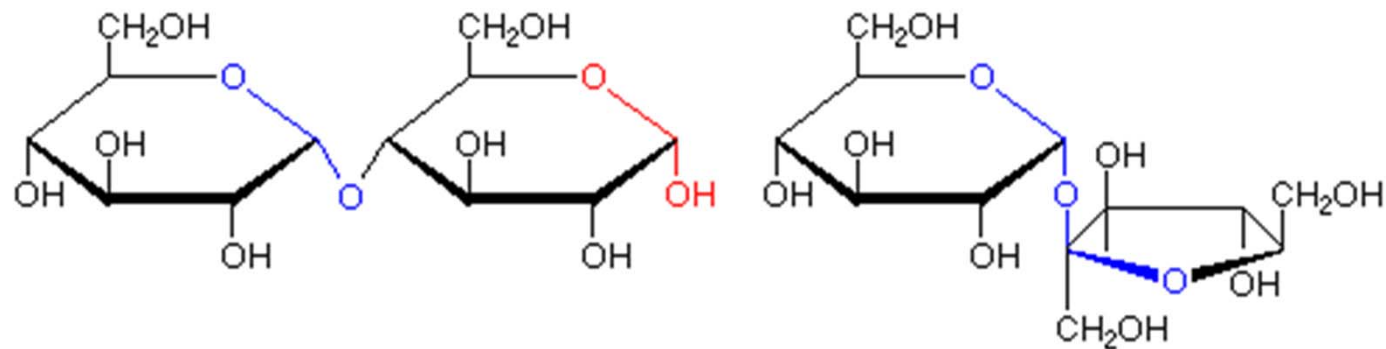


IL SACCAROSIO



I disaccaridi **riducenti** hanno solo uno dei loro due carboni anomERICI coinvolti nel legame glicosidico, mentre l'altro è libero e può convertirsi in una forma a catena aperta con un gruppo aldeidico. **Il gruppo funzionale aldeidico consente allo zucchero di agire come agente riducente**

Il Maltosio ha una gruppo funzionale emiacetale riducente (in rosso). Nel saccarosio entrambi i carboni anomERICI sono in forma acetalica non riducente (in blu)



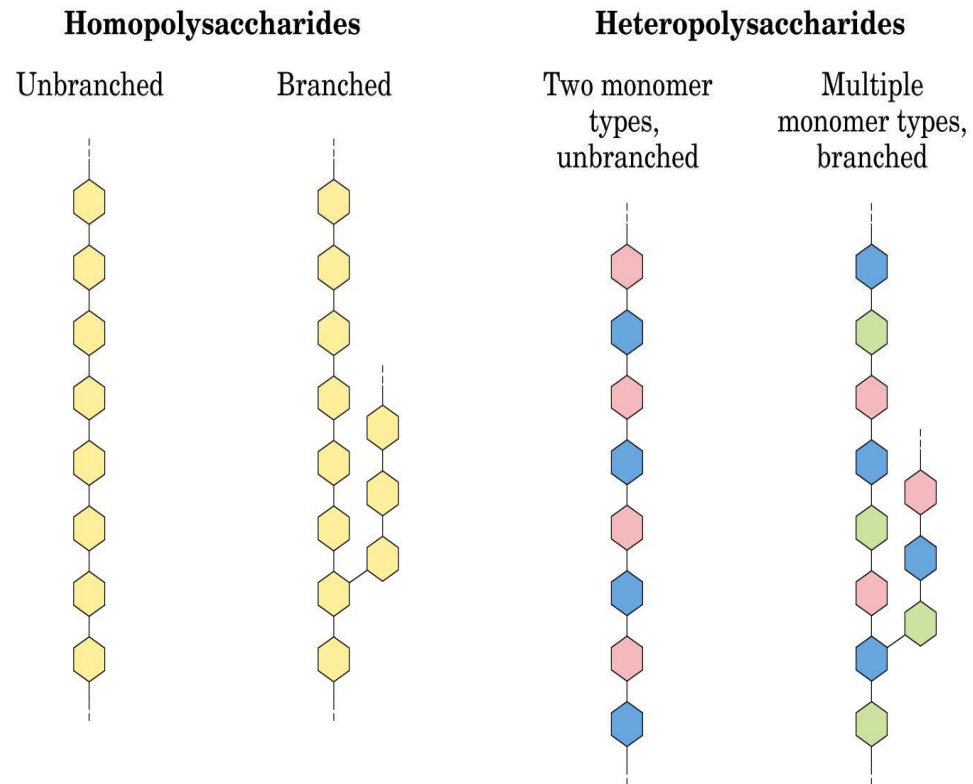
maltose (contains **hemiacetal**) reducing

Sucrose (**acetal** only) non-reducing

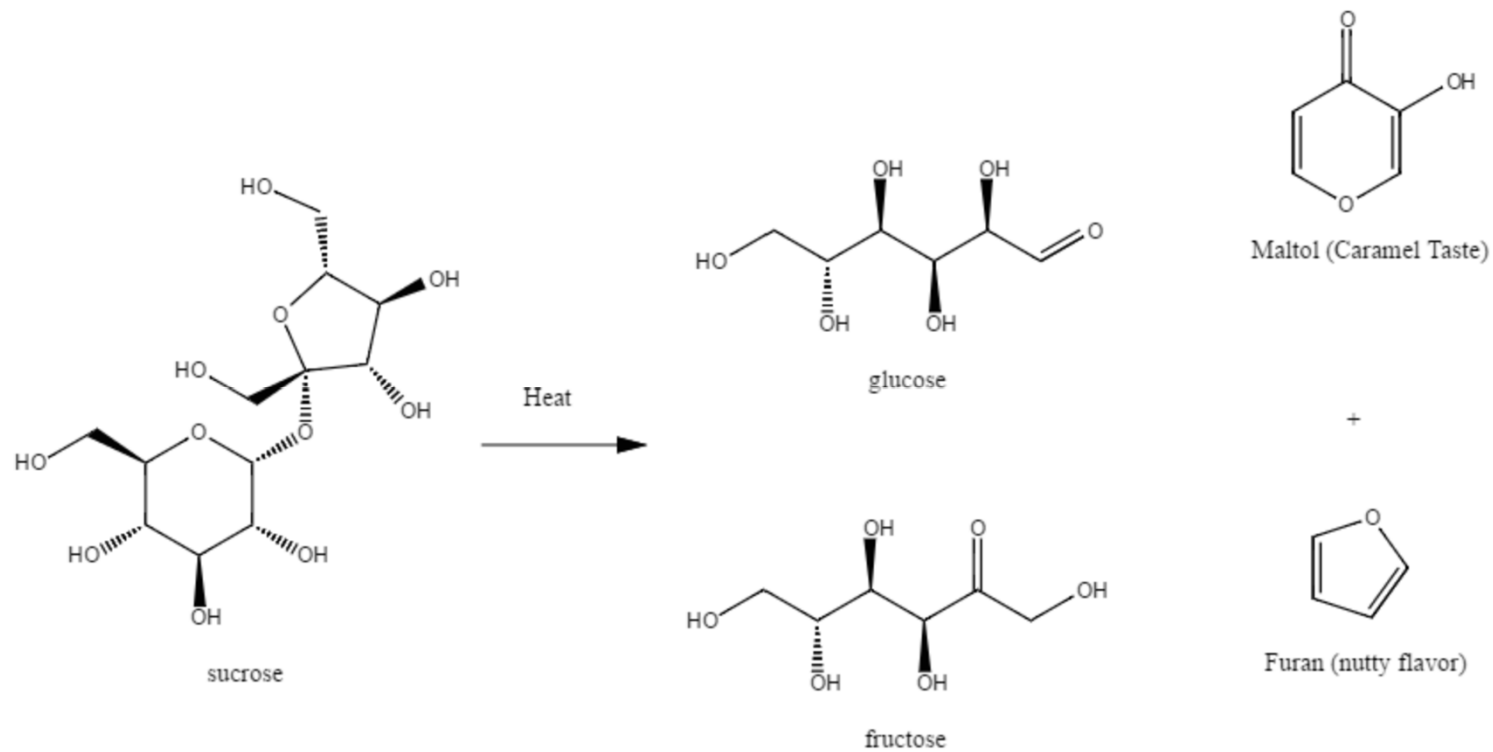
Le forme emiacetaliche cicliche degli aldosi possono aprirsi e dare un'aldeide e alcuni chetosi possono tautomerizzare e trasformarsi in aldosi. Tuttavia, gli acetali, compresi quelli che si trovano nei legami polisaccaridici, non possono diventare facilmente aldeidi libere!!

I POLISACCARIDI

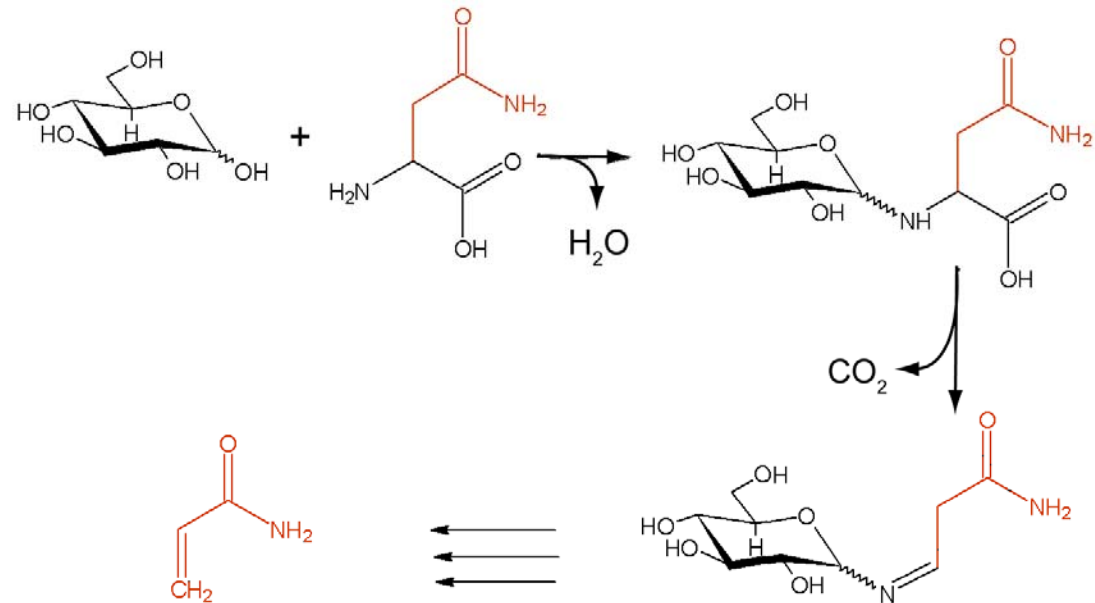
**ESSI HANNO
CATENE
CONTINUE O
RAMIFICATE.**



Esempio di caramellizzazione dello zucchero da tavola (saccarosio) che si trasforma in una sostanza aromatica di nocciola (furano e maltolo)



Panoramica del meccanismo della reazione di Maillard. La base di schiff perde una molecola di CO_2 e si aggiunge all'acqua. Notare l'interazione tra il gruppo amminico dell'amminoacido (asparagina) e il carbonio carbonilico dello zucchero (glucosio). Il prodotto finale è l'acrilammide.



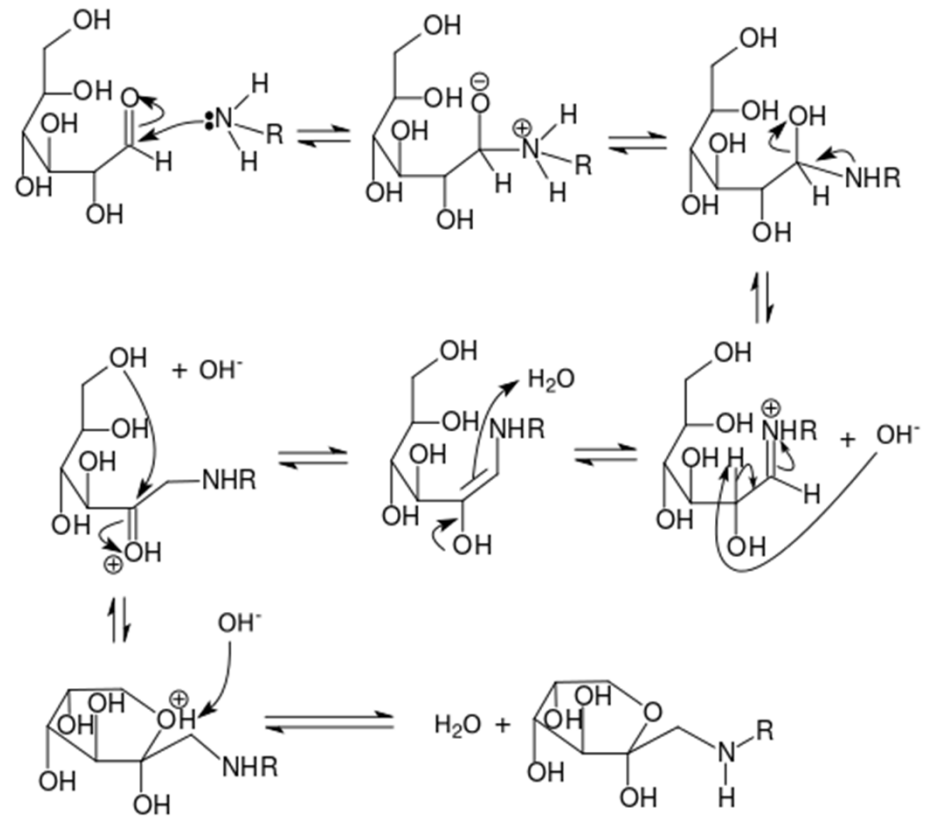
Gli zuccheri riducenti reagiscono con gli amminoacidi nella reazione di Maillard, una serie di reazioni che si verificano durante la cottura di cibi ad alte temperature e che è importante per determinare il sapore del cibo.

Meccanismo chimico della reazione di Maillard:

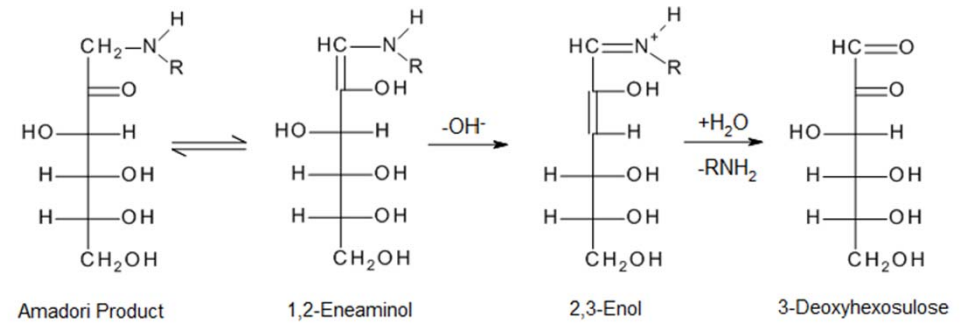
1. Il gruppo carbonile dello zucchero reagisce con il gruppo amminico dell'amminoacido, producendo glicosilammina N-sostituita e acqua
2. La glicosilammina instabile subisce un riarrangiamento di Amadori, formando chetosammine

Sono noti diversi modi in cui le chetosammine reagiscono ulteriormente:

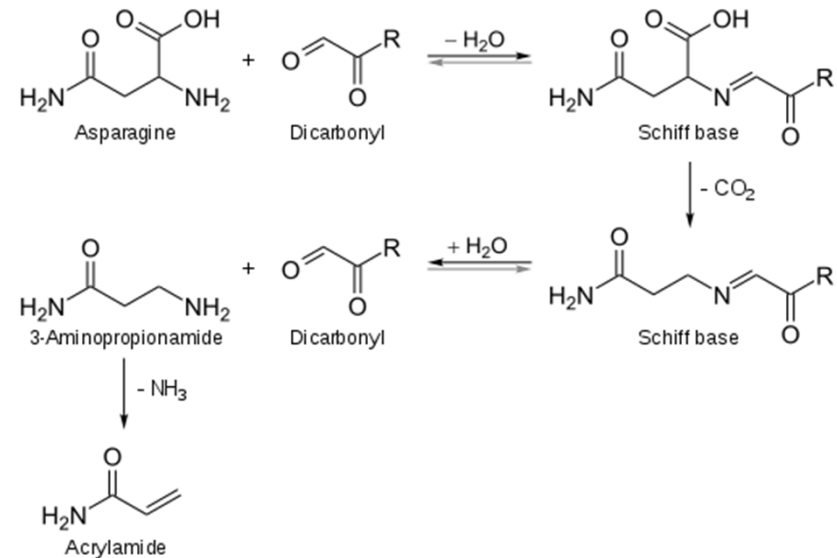
1. Produce due molecole d'acqua e riduttori
2. Si possono formare diacetile, piruvaldeide e altri prodotti di fissione idrolitica a catena corta.
3. Produce polimeri azotati marroni e melanoidine



I prodotti Amadori a catena aperta subiscono ulteriore disidratazione e deaminazione per produrre dicarbonili. Questo è un intermedio cruciale.



I dicarbonili reagiscono con le ammine per produrre aldeidi di Strecker attraverso la degradazione di Strecker. L'acrilammide, un possibile cancerogeno per l'uomo, può essere generato come sottoprodotto della reazione di Maillard tra zuccheri riducenti e amminoacidi, in particolare l'asparagina, entrambi presenti nella maggior parte dei prodotti alimentari.



LIPIDI

Classificazione lipidi

Dal punto di vista nutrizionale

- Lipidi di deposito o trigliceridi (98%)
- Lipidi cellulari : fosfolipidi, glicolipidi e colesterolo con funzioni strutturali

Dal punto di vista chimico

- Lipidi complessi o saponificabili (gliceridi, fosfolipidi, glicolipidi, cere)
- Lipidi semplici o non saponificabili (terpeni, steroidi, prostaglandine)

A. Classification according to “acyl residue” characteristics

I. Simple lipids (not saponifiable)

Free fatty acids, isoprenoid lipids (steroids, carotenoids, monoterpenes), tocopherols

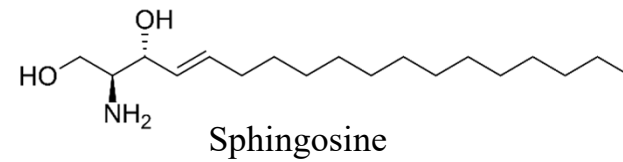
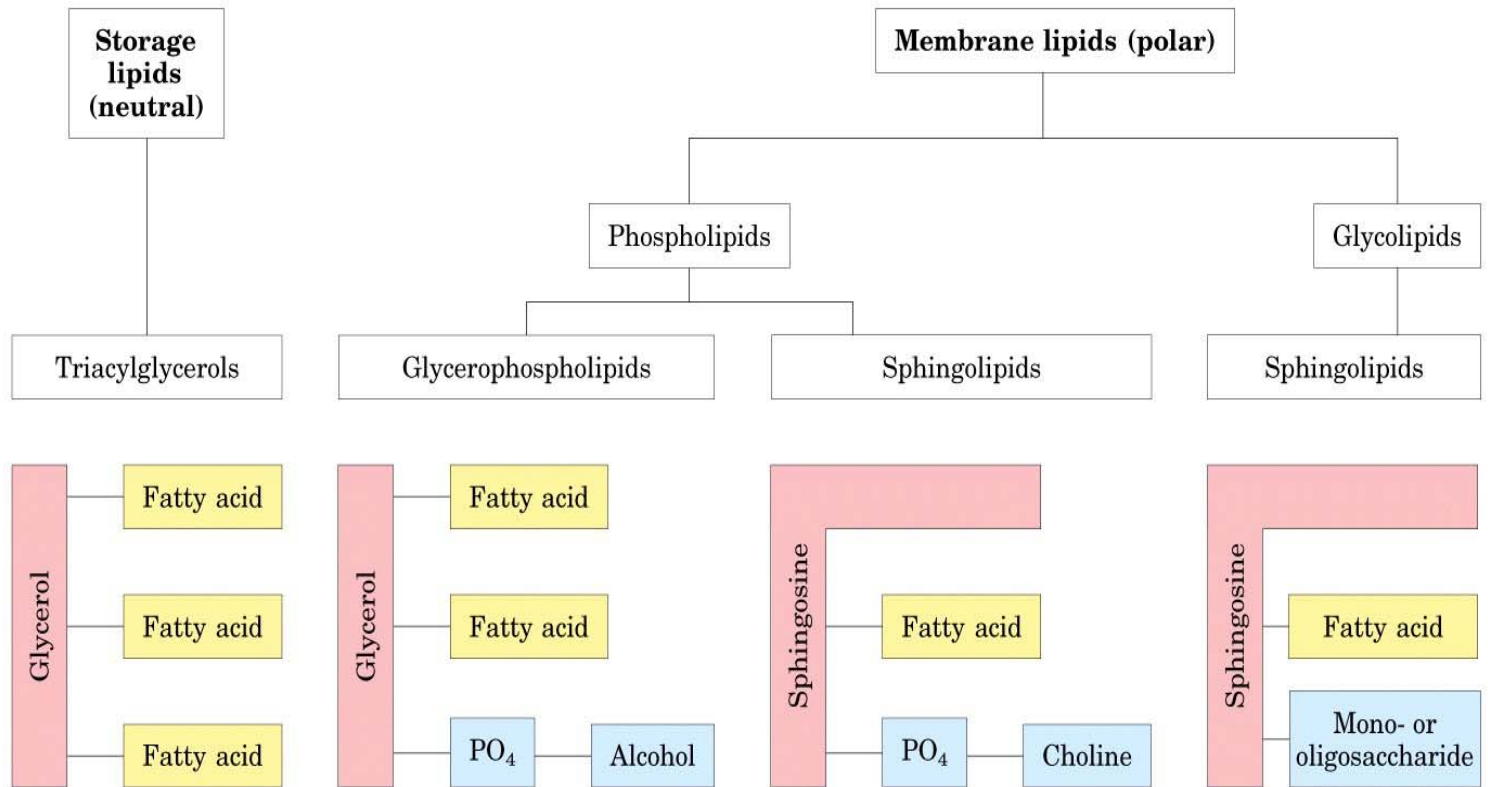
II. Acyl lipids (saponifiable) **Constituents**

| | |
|-------------------------------|--|
| Mono-, di-, triacyl-glycerols | Fatty acid, glycerol |
| Phospholipids (phosphatides) | Fatty acid, glycerol or sphingosine, phosphoric acid, organic base |
| Glycolipids | Fatty acid, glycerol or sphingosine, mono-, di- or oligosaccharide |
| Diol lipids | Fatty acid, ethane, propane, or butane diol |
| Waxes | Fatty acid, fatty alcohol |
| Sterol esters | Fatty acid, sterol |

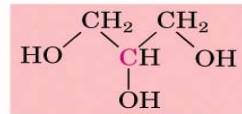
B. Classification according to the characteristics “neutral–polar”

| Neutral lipids | Polar (amphiphilic) lipids |
|---------------------------------|----------------------------|
| Fatty acids (>C ₁₂) | Glycerophospholipid |
| Mono-, di-, triacyl-glycerols | Glyceroglycolipid |
| Sterols, sterol esters | Sphingophospholipid |
| Carotenoids | Sphingoglycolipid |
| Waxes | |
| Tocopherols ^a | |

^a Tocopherols and quinone lipids are often considered as “redox lipids”.

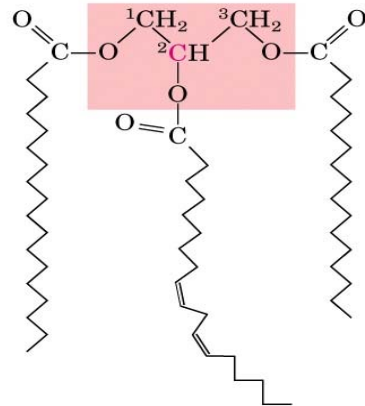
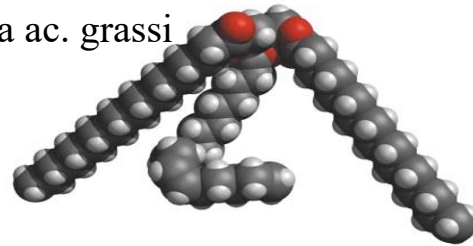


TRIGLICERIDI saponificabili



Glycerol

Posizione 2 occupata preferenzialmente da ac. grassi insaturi

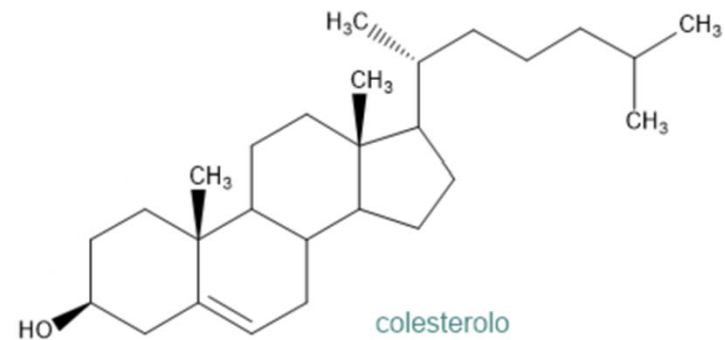


1-Stearoyl, 2-linoleoyl, 3-palmitoyl glycerol, a mixed triacylglycerol

- Grassi = solidi
- Oli = liquidi

Lipidi non saponificabili

Gli steroidi sono molecole con struttura ad anello, derivati dall'idrocarburo ciclopentanoperidrofenantrene, di cui il più importante rappresentante è il colesterolo. Esso è un componente delle membrane cellulari ed è precursore degli ormoni steroidei, come il testosterone, gli estrogeni e il progesterone, della vitamina D e dei sali biliari.

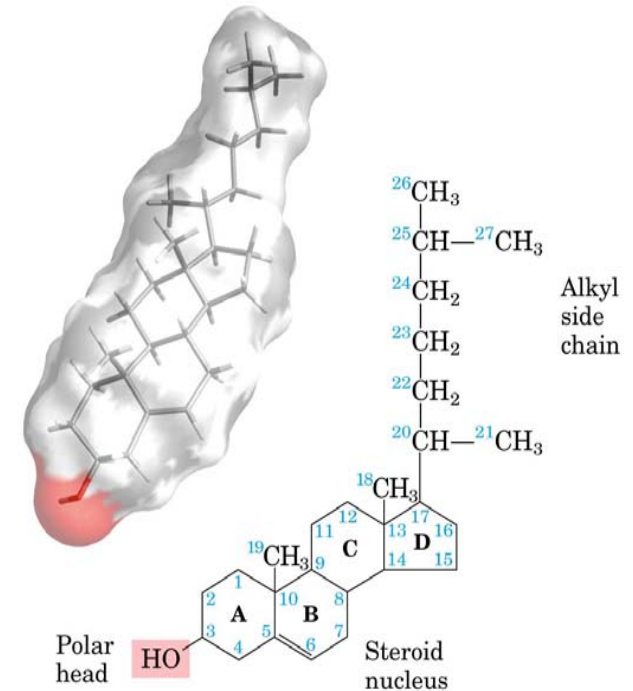


Colesterolo costituente che conferisce rigidità alle membrane biologiche, precursore di ormoni steroidei di acidi biliari.

Di origine

- Esogena (quota della dieta < 300mg/d)
- Endogena (biosintesi inversamente proporzionale a quello introdotto con la dieta)

Quando in eccesso è esterificato da ac. grassi insaturi o saturi, e questi ultimi poco solubili si depositano nelle arterie (arteriosclerosi)

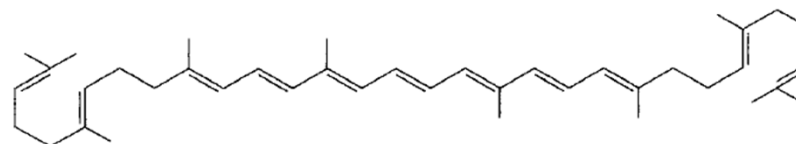


I CAROTENOIDI sono TETRATERPINOIDI

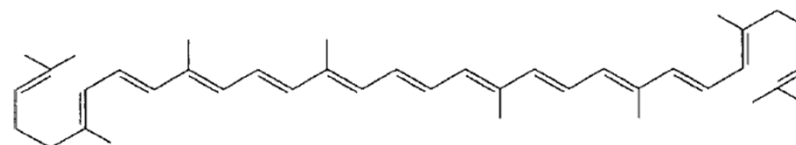
Table 3.55. Carotenoids in various food

| Food | Concentration (ppm) ^a | Food | Concentration (ppm) ^a |
|----------|----------------------------------|---------|----------------------------------|
| Carrots | 54 | Peaches | 27 |
| Spinach | 26–76 | Apples | 0.9–5.4 |
| Tomatoes | 51 | Peas | 3–7 |
| Apricots | 35 | Lemons | 2–3 |

^a On dry weight basis.



ξ-Carotene (7, 8, 7', 8'-tetrahydro-ψ, ψ-carotene) (III)

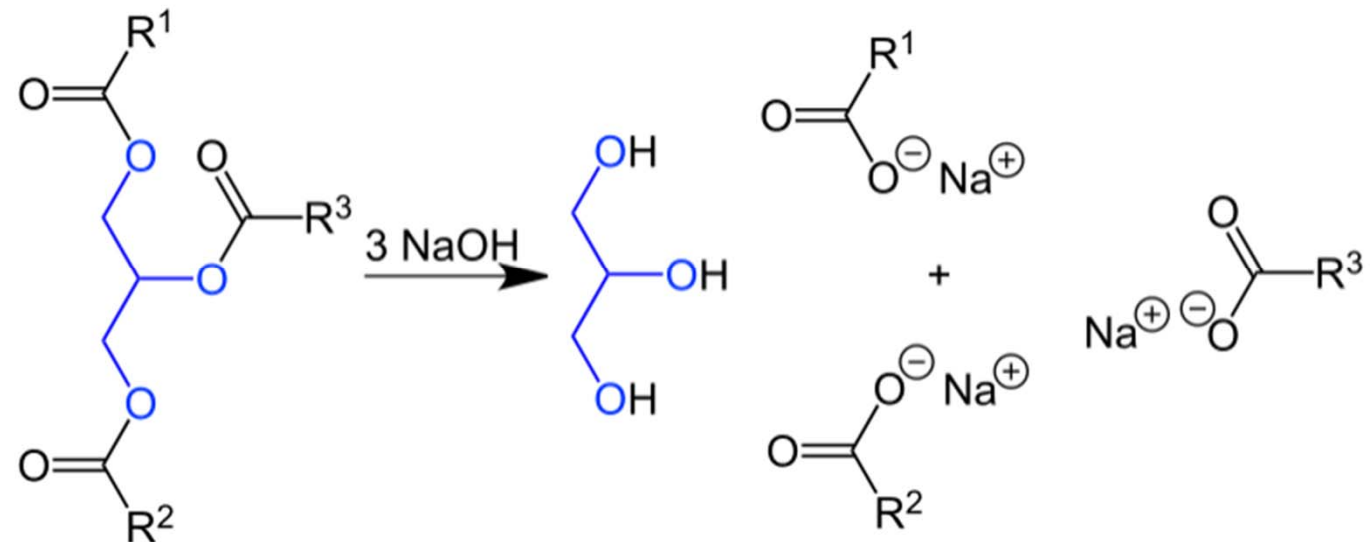


Lycopene (ψ, ψ-carotene) (IV)

Table 3.56. Carotenes (ppm) in some tomato cultivars

| Cultivar | Phytoene (I) | Phytofluene (II) | β-Carotene (VII) | ξ-Carotene (III) | γ-Carotene (V) | Lycopene (IV) |
|------------|--------------|------------------|------------------|------------------|----------------|---------------|
| Campbell | 24.4 | 2.1 | 1.4 | 0 | 1.1 | 43.8 |
| Ace Yellow | 10.0 | 0.2 | trace | 0 | 0 | 0 |
| High Beta | 32.5 | 1.7 | 35.6 | 0 | 0 | 0 |
| Jubilee | 68.6 | 9.1 | 0 | 12.1 | 4.3 | 5.1 |

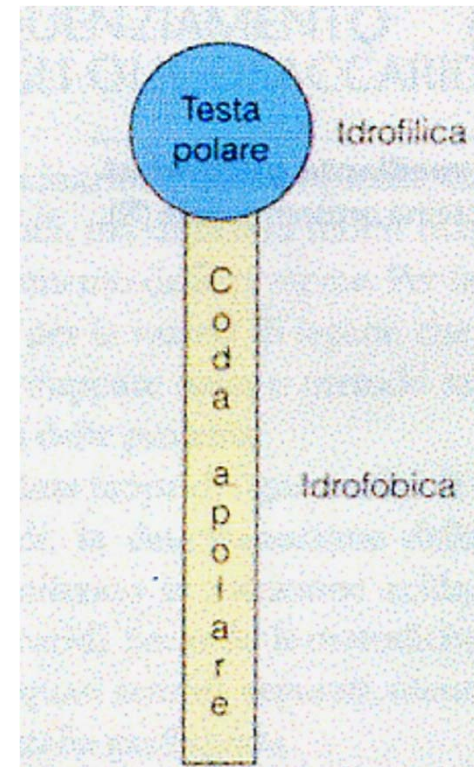
I **lipidi saponificabili** contengono al loro interno una funzione esterea e possono subire il processo di saponificazione. Appartengono questa categoria i gliceridi, i fosfolipidi e le cere.



LA STRUTTURA MOLECOLARE E LE PROPRIETÀ DEGLI ACIDI GRASSI

Sono molecole anfipatiche, costituite da una testa idrofilica polare e da una coda idrofobica apolare, essi hanno forte tendenza ad associarsi mediante interazioni non covalenti, in ambiente acquoso; questi legami coinvolgono le code apolari (interazioni di van der Waals)

La testa polare è costituita da gruppi idrofilici $-\text{COOH}$ ed ha una forte tendenza ad interagire con l'acqua formando legami idrogeno. La coda apolare è costituita da un gruppo alchilico idrofobico del tipo $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_n$. All'aumentare della lunghezza della catena idrocarboniosa, diminuisce il contributo relativo del gruppo funzionale alle proprietà fisiche della molecola e minore è la solubilità in acqua del composto.



Acidi grassi= acidi carbossilici a lunga catena apolare da C-12 saturi (solidi) o insaturi (liquidi), a numero pari di C.

La temperatura di fusione aumenta con l'aumentare della lunghezza della catena idrocarburica e diminuisce con il crescere del suo grado di insaturazione.

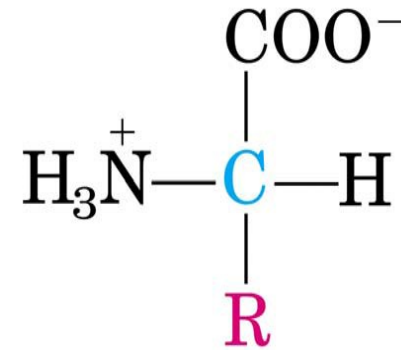
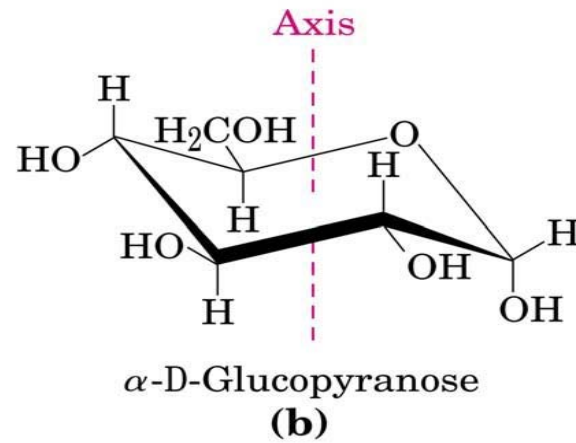
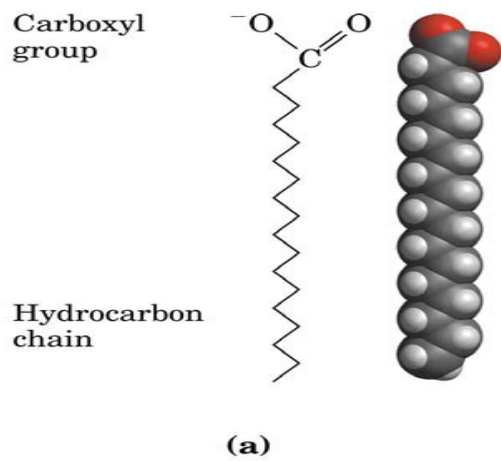
table 11-1

| Carbon skeleton | Structure* | Systematic name [†] | Common name (derivation) | Melting point (°C) | Solubility at 30 °C (mg/g solvent) | |
|-------------------------------|--|--|--|--------------------|------------------------------------|---------|
| | | | | | Water | Benzene |
| 12:0 | CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH | <i>n</i> -Dodecanoic acid | Lauric acid (Latin <i>laurus</i> , "laurel plant") | 44.2 | 0.063 | 2,600 |
| 14:0 | CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH | <i>n</i> -Tetradecanoic acid | Myristic acid (Latin <i>Myristica</i> , nutmeg genus) | 53.9 | 0.024 | 874 |
| 16:0 | CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH | <i>n</i> -Hexadecanoic acid | Palmitic acid (Latin <i>palma</i> , "palm tree") | 63.1 | 0.0083 | 348 |
| 18:0 | CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH | <i>n</i> -Octadecanoic acid | Stearic acid (Greek <i>stear</i> , "hard fat") | 69.6 | 0.0034 | 124 |
| 20:0 | CH ₃ (CH ₂) ₁₈ COOH | <i>n</i> -Eicosanoic acid | Arachidic acid (Latin <i>Arachis</i> , legume genus) | 76.5 | | |
| 24:0 | CH ₃ (CH ₂) ₂₂ COOH | <i>n</i> -Tetracosanoic acid | Lignoceric acid (Latin <i>lignum</i> , "wood" + <i>cera</i> , "wax") | 86.0 | | |
| 16:1(Δ ⁹) | CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH | <i>cis</i> -9-Hexadecenoic acid | Palmitoleic acid | -0.5 | | |
| 18:1(Δ ⁹) | CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH | <i>cis</i> -9-Octadecenoic acid | Oleic acid (Latin <i>oleum</i> , "oil") | 13.4 | | |
| 18:2(Δ ^{9,12}) | CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH | <i>cis</i> -, <i>cis</i> -9,12-Octadecadienoic acid | Linoleic acid (Greek <i>linon</i> , "flax") | -5 | | |
| 18:3(Δ ^{9,12,15}) | CH ₃ CH ₂ CH=CHCH ₂ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH | <i>cis</i> -, <i>cis</i> -, <i>cis</i> -9,12,15-Octadecatrienoic acid | α-Linolenic acid | -11 | | |
| 20:4(Δ ^{5,8,11,14}) | CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH=CHCH ₂ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₃ COOH | <i>cis</i> -, <i>cis</i> -, <i>cis</i> -, <i>cis</i> -5,8,11,14-Icosatetraenoic acid | Arachidonic acid | -49.5 | | |

*All acids are shown in their nonionized form. At pH 7, all free fatty acids have an ionized carboxylate. Note that numbering of carbon atoms begins at the carboxyl carbon.

[†]The prefix *n*- indicates the "normal" unbranched structure. For instance, "dodecanoic" simply indicates 12 carbon atoms, which could be arranged in a variety of branched forms; "*n*-dodecanoic" specifies the linear, unbranched form. For unsaturated fatty acids, the configuration of each double bond is indicated; in biological fatty acids the configuration is almost always *cis*.

trigliceridi sono la forma molecolare più efficace di accumulo di energia, in generale, **meno ossigeno** è presente in una molecola, **maggiore** è il suo **contenuto in energia**,



Acidi grassi e loro sali = MOLECOLE ANFIPATICHE

Acidi carbossilici, per lo più a NUMERO PARI di atomi di C (più abbondanti C16 - C20)

Formula generale $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$

forma sintetica $\text{R}-\text{COOH}$

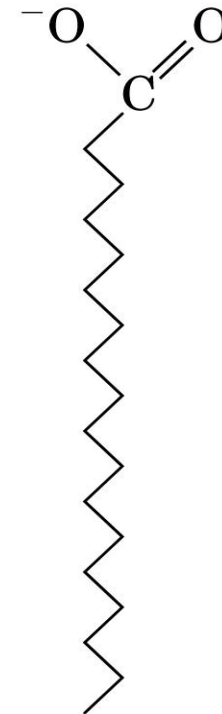
A pH fisiologico si trovano nella forma ionizzata $\text{R}-\text{COO}^-$
acido debole - **$\text{pK}_a = 4.5$**

$\text{pK}_a = \text{pH} \rightarrow [\text{COOH}] = [\text{COO}^-]$

$\text{pK}_a > \text{pH} \rightarrow [\text{COOH}]$

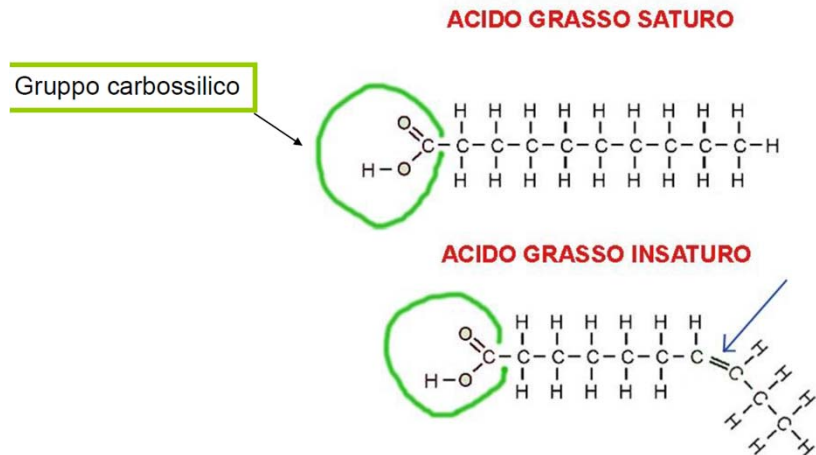
$\text{pK}_a < \text{pH} \rightarrow [\text{COO}^-]$

Carboxyl group



Hydrocarbon chain

(a)



GLI ACIDI GRASSI SONO CLASSIFICATI IN BASE ALLA STRUTTURA DELLA CATENA IDROCARBURICA



SATURI - senza doppi legami

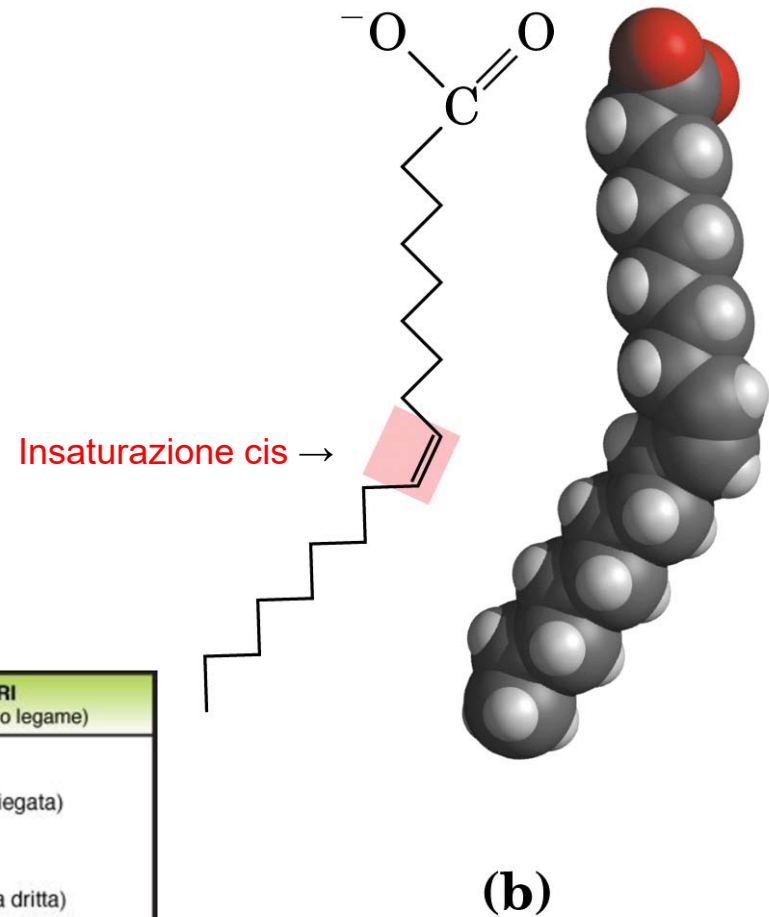
catena satura in H, completamente ridotta

MONOINSATURI - un doppio legame

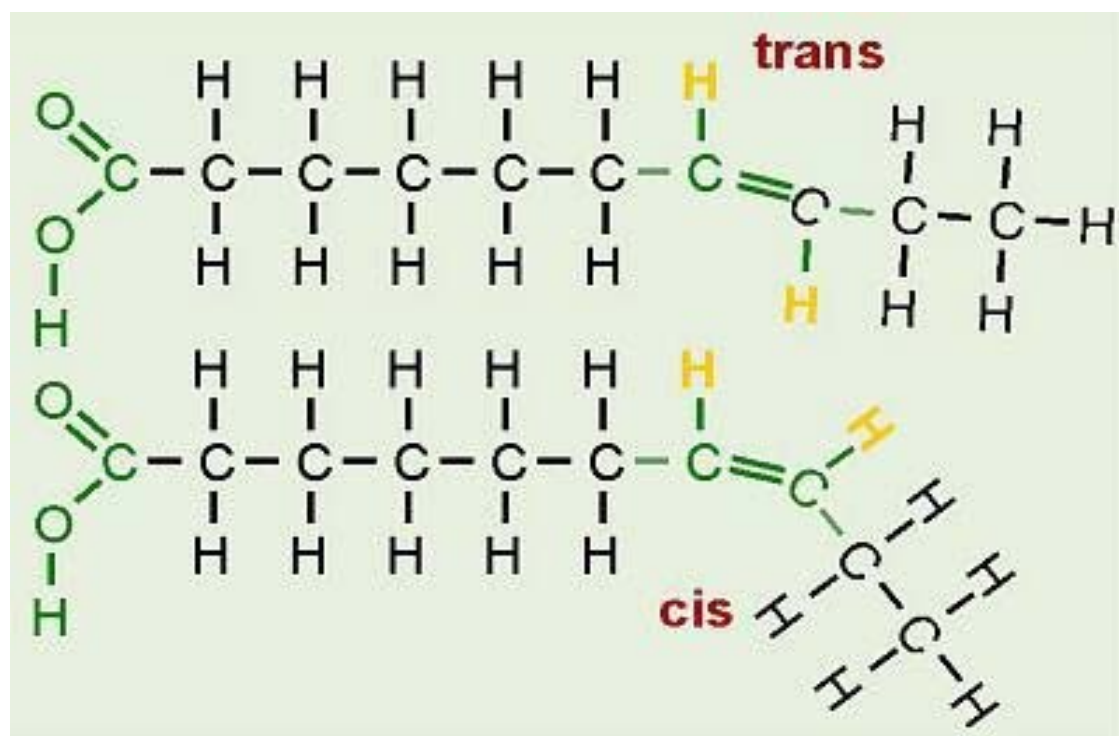
POLINSATURI - almeno due doppi legami

I doppi legami sono in genere nella forma stereoisomera cis

| TIPI DI ACIDI INSATURI (in base alla struttura del doppio legame) | |
|---|----------------------|
|  | Cis (forma piegata) |
|  | Trans (forma dritta) |



Differenza tra acidi grassi CIS e TRANS



Numerazione degli atomi di C

-con i numeri: inizio dal C

carbossilico (metile terminale n)



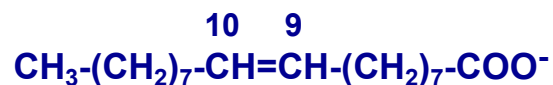
-con le lettere dell'alfabeto greco:

Inizio dall'atomo di C vicino al gruppo carbossilico (metile terminale *Omega*)



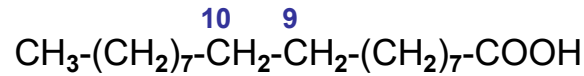
acido grasso: identificato da due numeri che indicano il numero di atomi di carbonio ed il numero dei doppi legami, separati dal simbolo :

posizione doppio legame: indicata con il simbolo Δ (delta maiuscolo) seguito dai numeri soprascritti



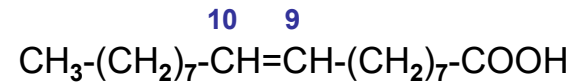
C18:1c Δ ⁹

c corrisponde a cis; t = trans



acido stearico (18:0) **Burro, lardo,**

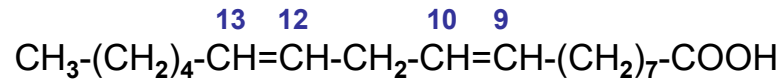
olio di palma, nel fegato viene convertito in ac. oleico



acido oleico (18:1cis Δ^9) (serie n-9)

olio d'oliva

acido grasso essenziale: alimenti di origine vegetale, soia, girasole

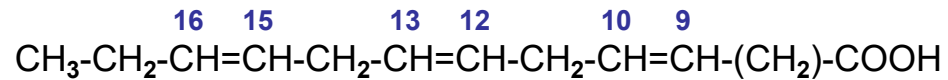


acido linoleico

18:2cis $\Delta^{9,12}$

n-6 (ω 6)

acido grasso essenziale: alimenti di origine vegetale, germe di grano, noci



acido α -linolenico

(18:3cis $\Delta^{9,12,15}$)

n-3 (ω 3)

Numerazione classica: posizione del doppio legame a partire dal carbossile

più comune: posizione del primo doppio legame a partire dal metile terminale (**n-** oppure **ω**)

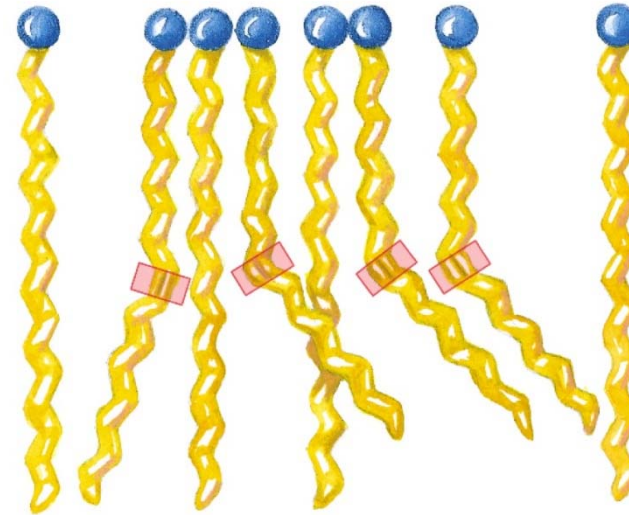
Acidi grassi saturi possono impacchettarsi strettamente
→ p.f. più alti, consistenza
cerosa



Saturated
fatty acids

(c)

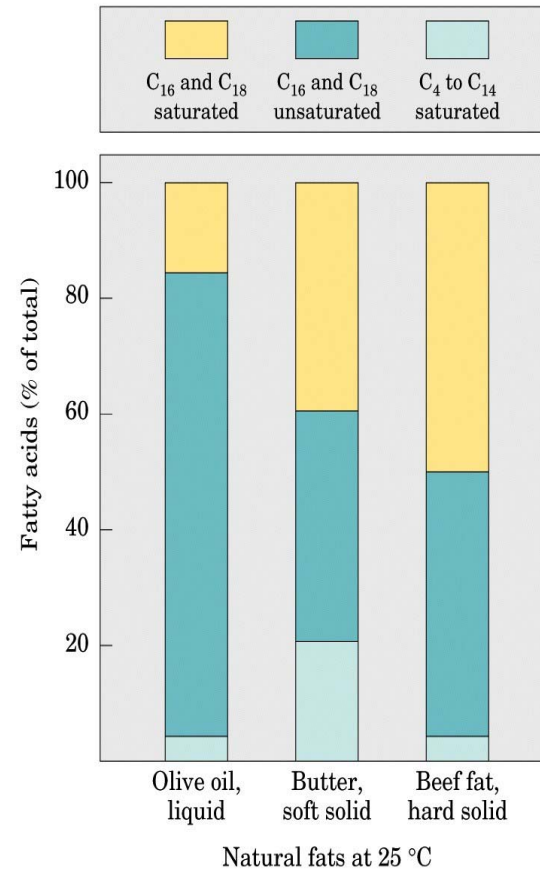
Acidi grassi insaturi non
possono impacchettarsi come
i saturi → p.f. Più bassi



Mixture of saturated and
unsaturated fatty acids

(d)

La composizione in acidi grassi
dei lipidi presenti in:
olio di oliva,
burro, grasso
di bue



ACIDI GRASSI SATURI più comuni

Corta catena (C4:0-C6:0)

acido butirrico
acido esanoico

Grassi del latte
vaccino e derivati



Media catena (C8:0-C14:0)

acido laurico (C12:0)
acido miristico (C14:0)

Oli tropicali (cocco, palma)
(*termine industriale: oli vegetali*)

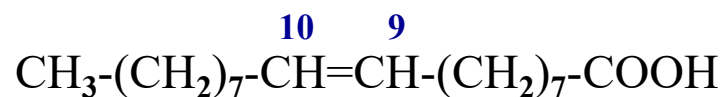


Lunga catena \geq C16

acido palmitico (C16:0)
acido stearico (C18:0)

nei grassi animali e
vegetali
burro di cacao

ACIDI GRASSI MONOINSATURI



acido oleico

acido cis-9-ottadecenoico (18:1c Δ^9)

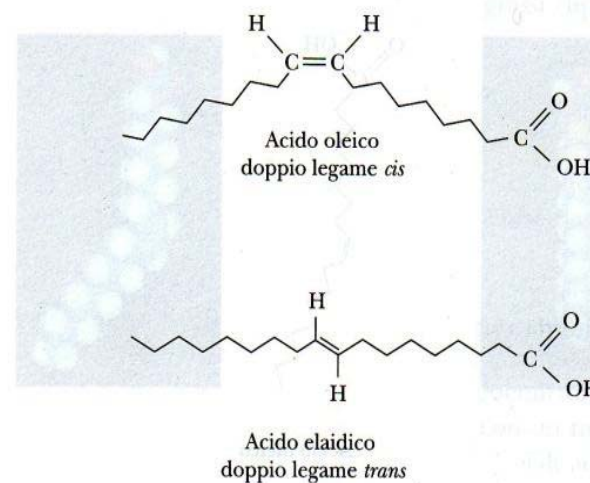
il più abbondante acido grasso presente sia nei grassi animali che vegetali.



Tipico dell'olio di oliva di cui costituisce l'80% degli acidi grassi

ISOMERIA CIS

Il legame cis, a differenza del legame trans, genera un angolo rigido nella catena idrocarburica



ACIDI GRASSI POLINSATURI

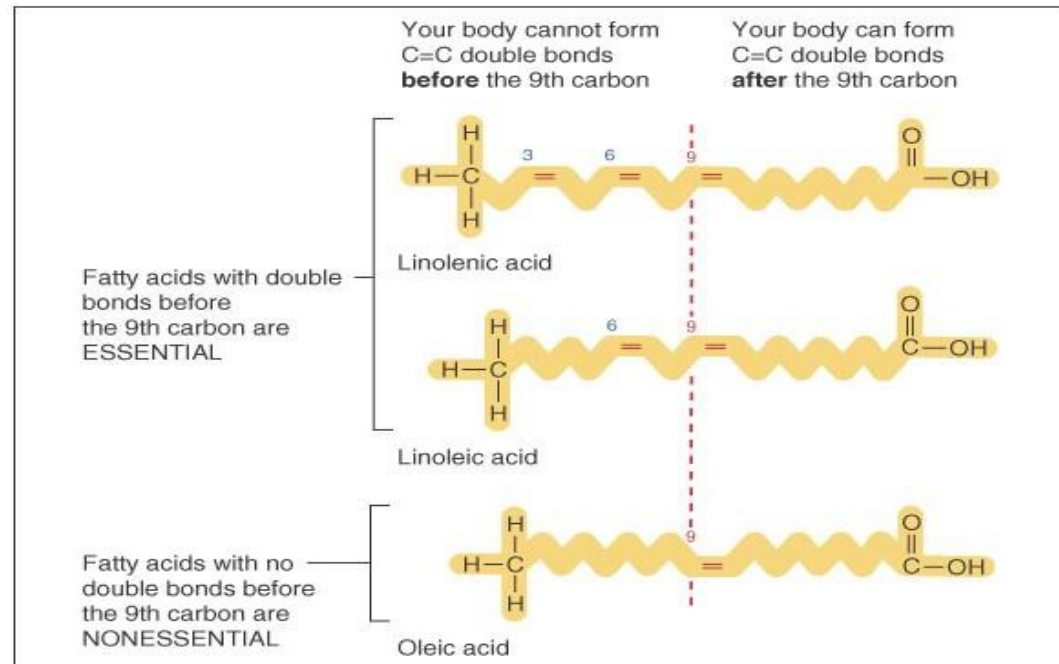
Acido linoleico ed acido α -linolenico sono acidi grassi essenziali

Sono definiti essenziali (AGE) perché da questi l'uomo sintetizza tutti gli altri polinsaturi disponendo di enzimi come l'elongasi e la desaturasi che permettono l'allungamento della catena carboniosa e la loro deidrogenazione.

Sono i precursori degli acidi polinsaturi a lunga catena rispettivamente

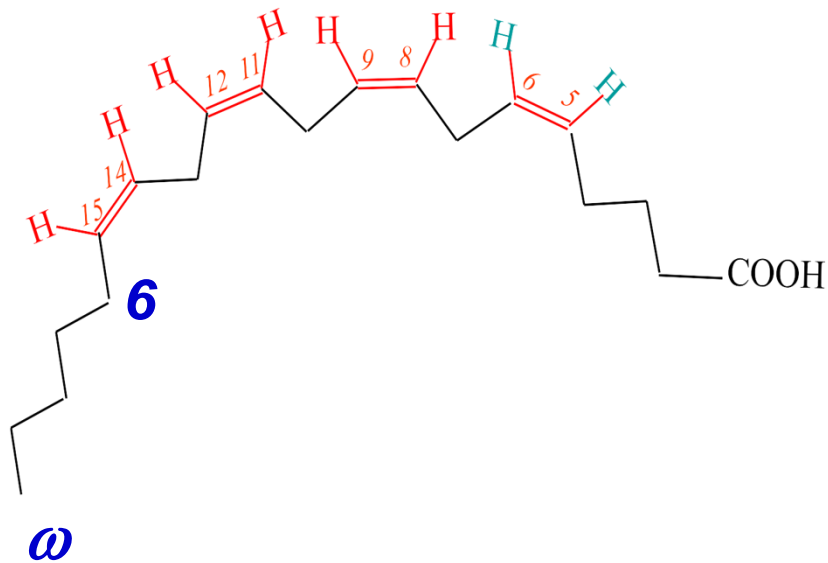
della serie n-6 (ω 6) (linoleico)

della serie n-3 (ω 3) (linolenico)



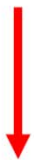
acido arachidonico (20:4, ω -6)

acido *tutto cis*- Δ 5,9,12,15-eicosatetraenoico



- **Acido arachidonico**
l'acido arachidonico è ampiamente diffuso in natura e può essere assunto attraverso gli alimenti - in particolare quelli animali (uova, pesce e carne) - o sintetizzato dall'organismo a partire dall'acido linoleico.
- l'acido arachidonico è considerato un grasso semiessenziale,
- L'acido arachidonico è presente in buone quantità anche nel latte materno (più del doppio rispetto a quello vaccino).

• SATURI



POCO REATTIVI

INSATURI



MOLTO REATTIVI

OLIO



OLIO D'OLIVA

OLIO DI SEMI

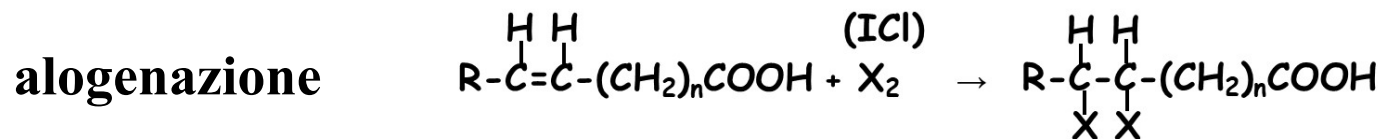
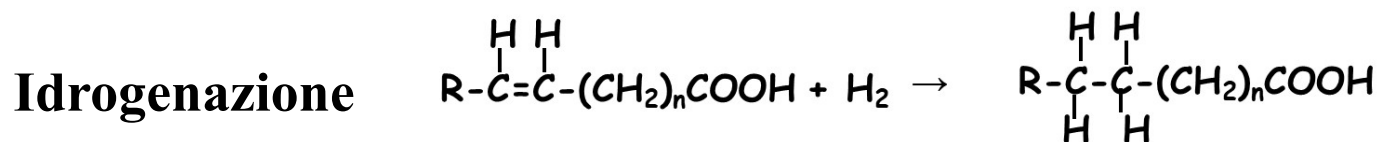


RICCO DI MONOINSATURI

RICCHI DI POLIINSATURI omega 6

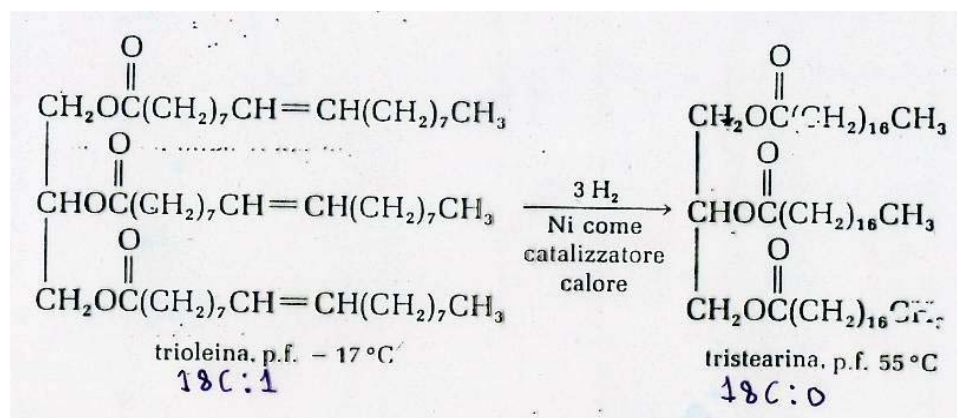
LE REAZIONI CHIMICHE

Gli acidi grassi insaturi danno luogo a tipiche reazioni di addizione:



IL PROCESSO DI INDURIMENTO

Gli **oli vegetali**, altamente insaturi, vengono trasformati in **grassi vegetali solidi**, per idrogenazione catalitica di alcuni o di tutti i doppi legami,



(es. la **margarina** è ottenuta per idrogenazione dell'olio di cotone, di soia, di arachidi).

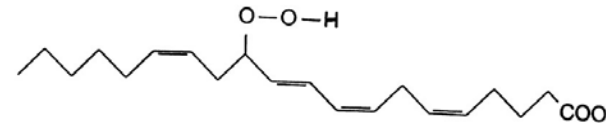
❖ idrogenazione

A livello commerciale viene usata per produrre grassi di maggiore consistenza da grassi vegetali insaturi



❖ (auto)ossidazione

favorita da luce ed aria inibita da antiossidanti (vit E)



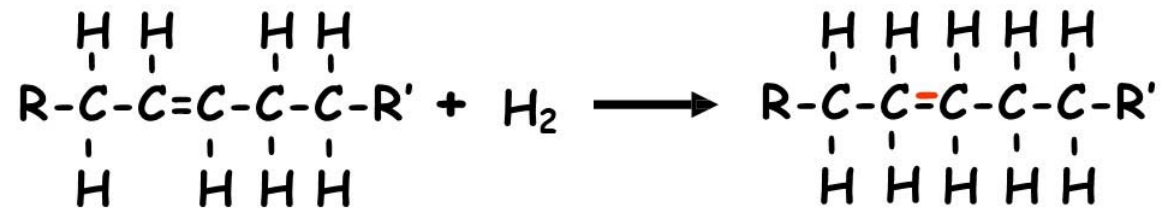
***perossido:** formato per l'attacco dell'ossigeno alla posizione allilica, più prona a generare radicali*

*conseguente formazione di aldeidi ed acidi grassi volatili (**rancidità**)*

Nell'organismo: ossidazione di membrane cellulari e lipoproteine

Idrogenazione

L'idrogenazione di un acido grasso consiste nella **saturazione** dei doppi legami presenti (i legami doppi vengono ridotti a legami semplici), in questo modo si cambiano sia le proprietà chimiche che quelle fisiche: il grasso idrogenato è più resistente all'irrancidimento e a T ambiente è solido



IDROGENAZIONE degli acidi
grassi polinsaturi ha come
conseguenze

totale

parziale

Acidi grassi saturi

Acidi grassi insaturi TRANS

In tal modo **si innalza il punto di fusione** e il grasso idrogenato appare di "maggiore consistenza".
Nella preparazione della margarina o di oli (girasole, mais, soia) viene effettuata una parziale idrogenazione ottenendo un grasso trans- insaturo.

OLIO VEGETALE e IDROGENAZIONE

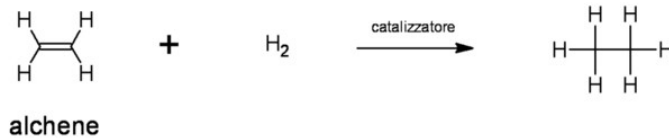
Gli acidi grassi polinsaturi, contenuti negli oli di origine vegetale, sono particolarmente instabili, e quindi vanno incontro rapidamente ad ossidazione e irrancidimento.



IDROGENAZIONE



L'acido grasso diventa "meno insaturo", e quindi meno soggetto a irrancidimento, cosa molto gradita alle industrie alimentari che possono allungare di molto la vita dei prodotti.

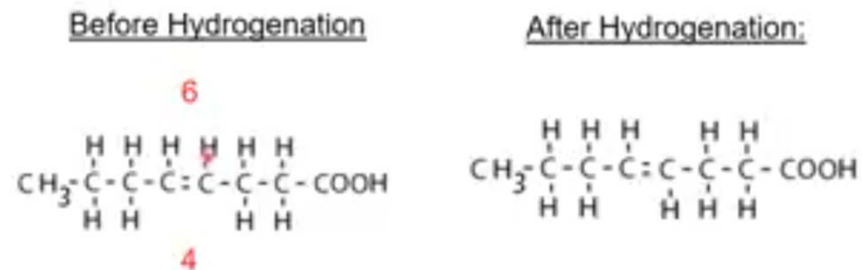


Idrogenazione

Durante questo processo avvengono trasformazioni stereochemiche e spostamenti di doppi legami che in natura non esistono o sono molto raramente presenti. **Il risultato è industrialmente soddisfacente, poiché si produce un grasso vegetale a buon mercato. L'organismo umano non dispone delle strutture enzimatiche necessarie a regolare la trasformazione metabolica di queste molecole.**



Il doppio legame in conformazione trans conserva una struttura lineare, molto più facilmente “impacchettabile”, quindi solida a temperature più elevate e in grado di irrigidire le membrane in cui essa è incorporata.



Reattività dei lipidi con insaturazioni

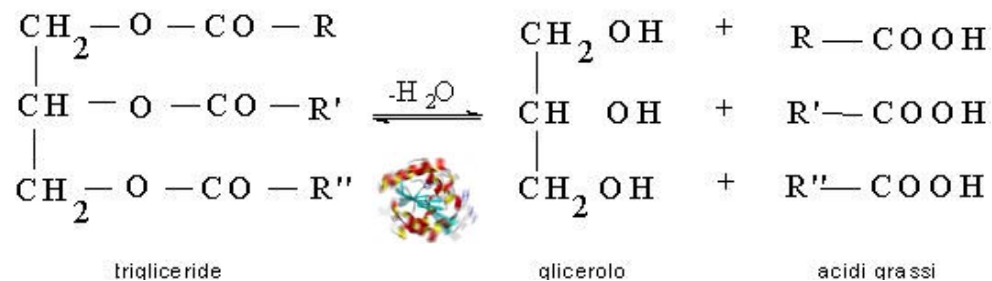
- A causa della predominanza **di acidi grassi insaturi**, i lipidi di origine vegetale risultano più reattivi rispetto a quelli di origine animale caratterizzati da un più elevato contenuto di acidi grassi saturi.
- Queste sostanze non vanno incontro a modificazioni di rilievo finché rimangono racchiuse, all'interno della cellula, nel loro tessuto originale. In questa sede si conservano integri fino a quando non vengono innescati i processi biologici legati alla germinazione oppure quando gli alimenti sono sottoposti a processi di lavorazione che arrecano danno alle particelle contenenti il grasso .
- I lipidi non più protetti dalle membrane integre possono infatti entrare **in rapporto diretto con l'ossigeno atmosferico**, venire dispersi su un'ampia superficie e **trovarsi a contatto con tracce di metalli presenti nei tessuti vegetali**, che agiscono come catalizzatori del processo di ossidazione. Possono inoltre essere **esposti alla luce** e ad altri agenti ossidanti esogeni, la cui azione **si somma a quella degli enzimi lipolitici endogeni**, presenti nei tessuti dei semi e a quelli **esogeni prodotti dai microrganismi ad essi associati**.

REAZIONI DEI LIPIDI

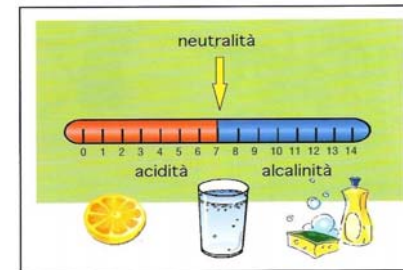
- Le reazioni dei lipidi durante l'**immagazzinamento** e la **trasformazione** possono essere suddivise in *reazioni enzimatiche* e *reazioni non enzimatiche*.
- **Le reazioni enzimatiche operate da enzimi esogeni ed endogeni** sono coinvolte nei processi di idrolisi, ossidazione ed isomerizzazione dei trigliceridi e degli acidi grassi.
- **Le reazioni non enzimatiche** sono limitate alla via ossidativa (autossidazione) ed alla isomerizzazione.

IDROLISI ENZIMATICA DEI LIPIDI

- Gli enzimi responsabili del fenomeno idrolitico a carico dei lipidi sono la *lipasi* ed in minor misura la *fosfolipasi*, la *glicolipasi* e l'*esterasi*.
- *Azione degli enzimi lipolitici*
- In condizioni di **umidità**, **temperatura** e **pH** favorevoli, gli enzimi lipolitici si attivano ed idrolizzano, attraverso una reazione di trans- esterificazione, i trigliceridi in acidi grassi liberi, saturi ed insaturi;



Si può verificare durante il normale ciclo di lavorazione delle olive e dei semi. Durante questi processi è necessario controllare accuratamente **umidità**, **temperatura** e **pH**.

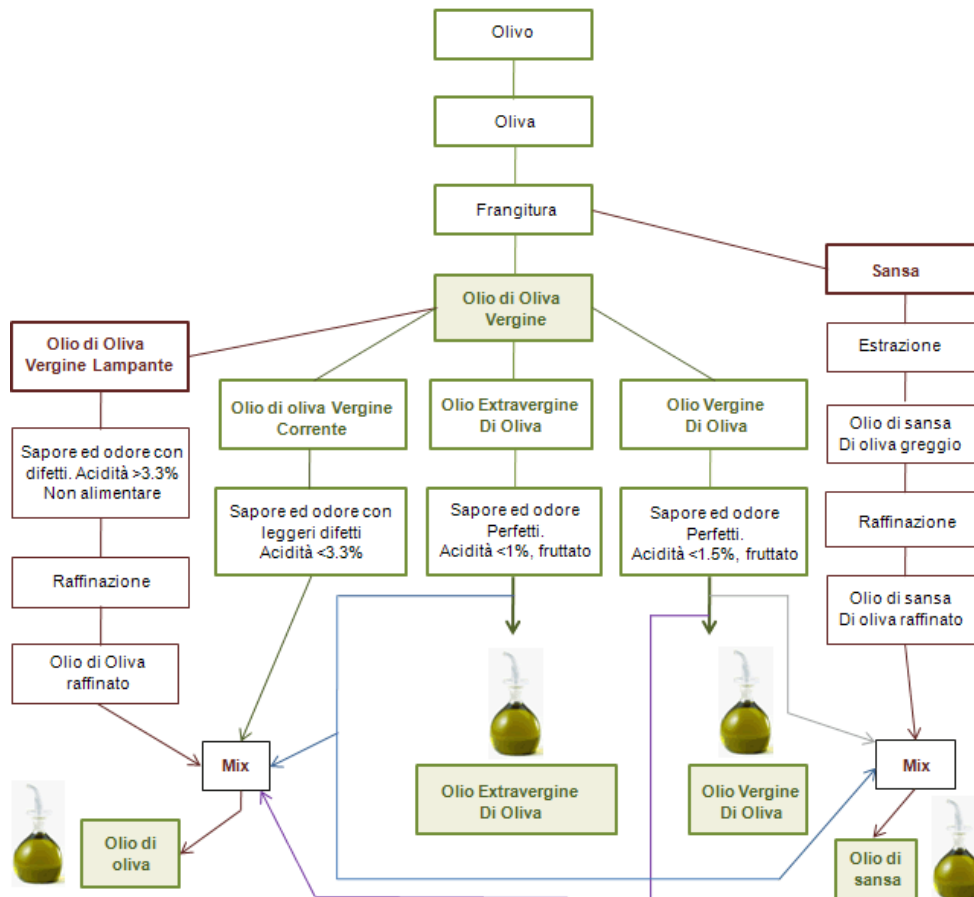


- **Le reazioni catalizzate da questi enzimi comportano, come già accennato, la liberazione di acidi grassi liberi e sono pertanto responsabili dell'incremento dell'acidità che viene frequentemente registrato,**

**durante lo stoccaggio,
negli oli estratti dai semi
dell'oleaginose**

**a seguito della movimentazione
meccanica dei semi e dell'azione
lesiva provocata dagli insetti.**

ACIDITA' dell'olio



Classificazione degli oli di oliva

Olio extravergine di oliva acidità non superiore allo 0,8%

Olio di oliva vergine acidità non superiore allo al 2%

olio di oliva vergine lampante acidità superiore al 2%

Olio di oliva ottenuto dalla miscela di olio di oliva raffinato e olio di oliva vergine, diverso dal lampante, con acidità non superiore al 2%

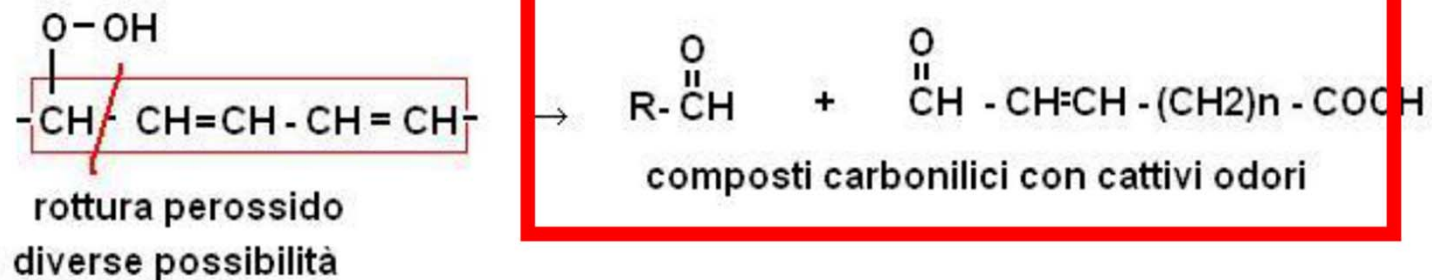
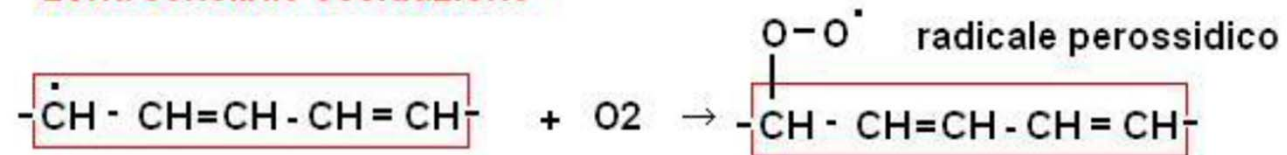
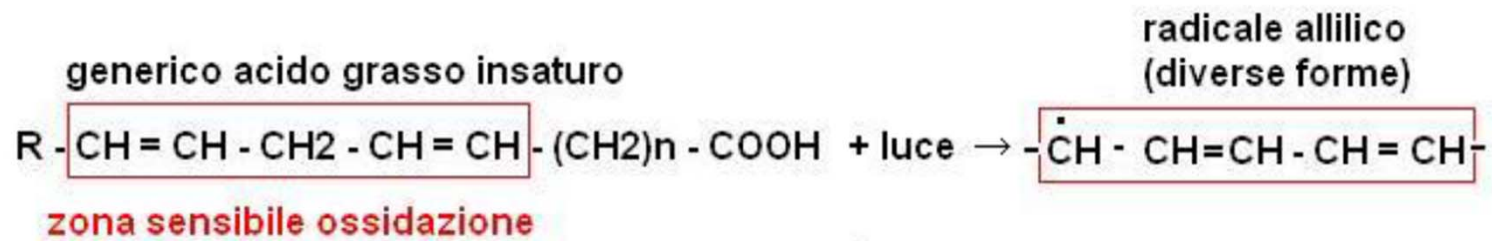
Olio di sansa di oliva ottenuto dalla miscela di olio di sansa di oliva raffinato e olio di oliva vergine, diverso dal lampante, con acidità non superiore al 1%

Reazioni non enzimatiche

Autossidazione lipidica

(irrancidimento)

- La catena di reazioni tra ossigeno e lipidi chiamata cumulativamente col nome di **ossidazione lipidica** riveste un ruolo chiave nell'alimentazione.
- **Essa rappresenta infatti la causa principale del deterioramento di aroma, gusto, aspetto e addirittura consistenza degli oli, nonché del decadimento di qualità e sicurezza nutrizionali.**
- Le reazioni ossidative vengono descritte solitamente focalizzando l'attenzione sui cibi ricchi di lipidi. Queste tuttavia rivestono un ruolo importante anche in alimenti in cui queste molecole sono presenti in basse percentuali, quali i vegetali. Il motivo risiede nel fatto che alcuni prodotti dell'ossidazione incidono sulle caratteristiche dei cibi (aroma, in particolare) anche in ridottissime concentrazioni.



I substrati maggiormente interessati dall'irrancidimento ossidativo sono quelli contenenti un'alta percentuale di acidi grassi insaturi; questo fenomeno riguarda non solo i prodotti agroalimentari ma anche i cosmetici e i sistemi biologici. Oltre ad alterare il sapore e la qualità nutrizionale delle derrate alimentari l'ossidazione dei lipidi può portare alla formazione di composti tossici per la salute del consumatore e causare alcune patologie quali l'arteriosclerosi e altre malattie a sfondo degenerativo come l'Alzheimer, il cancro, le infiammazioni, l'invecchiamento (M. Laguerre et al., 2007).

Gli aspetti macroscopici dell'autossidazione si manifestano con fenomeni di aumento della viscosità dell'olio, sino a formare per alcuni oli detti "siccativi" (lino, tung, oiticica) film permanenti; ciò avviene con sviluppo di calore che può giungere fino all'autocombustione. Successivamente, a più lunga scadenza, si sviluppano i tipici odori di rancido (P. Capella et al., 1997).