

Corso di Laurea Magistrale in Biologia (LM-6) Corso di Chimica Bioorganica

AA 2022-2023

Titolare del corso Prof. ssa Brigida D'Abrosca

Gruppi funzionali in chimica Bioorganica. Acidi e basi, elettrofili e nucleofili

Meccanismi di reazione in chimica Bioorganica: Meccanismi di sostituzione, eliminazione ed addizione. Aspetti termodinamici e cinetici delle reazioni. Struttura e reattività degli intermedi organici: carbocationi, radicali e carbanioni.

Chiralità di biomolecole: enantiomeri, diastereoisomeri. Prochiralità.

Sezione A Composti Bioorganici

Lipidi. Acidi grassi: struttura e nomenclatura. Lipidi idrolizzabili, trigliceridi, fosfolipidi, sfingolipidi e cere. Digestione e trasporto dei trigliceridi. Steroidi.

Carboidrati Classificazione, nomenclatura e stereochemica. Monosaccaridi: strutture cicliche, effetto anomero. Desossizuccheri. Amminozuccheri. Esteri fosforici. N-glicosidi e C-glicosidi. Disaccaridi: cellobiosio, maltosio, lattosio, saccarosio. Oligosaccaridi nei gruppi sanguigni. Omopolisaccaridi: amido, cellulosa, chitina, pectine, glicogeno, destrani. Eteropolisaccaridi: glicosamminoglicani, peptidoglicani.

Aminoacidi e Peptidi. Stereochemica e proprietà acido-basiche. Curve di titolazione di aminoacidi acidi e basici. **Enzimi:** caratteristiche generali. Classificazione degli enzimi: ossidoreduttasi, trasferasi, idrolasi, liasi, isomerasi, sintetasi.

Sezione B: La chimica organica del metabolismo

La chimica organica dei coenzimi vitaminici: vitamina B3 e coenzimi nucleotidici piridinici, vitamina B2 e coenzimi flavin adenin dinucleotidici, vitamina B3 e coenzima A, vitamina B7 e biotina, vitamina B6 e PLP.

La catalisi nelle reazioni organiche e nelle reazioni enzimatiche: catalisi acido-specifica e catalisi acida generale, catalisi basica-specifica e catalisi basica generale, catalisi nucleofila e catalisi con ioni metallici. Catalisi enzimatica: classificazione degli enzimi

Metabolismo dei lipidi. Meccanismo di azione della lipasi pancreatica. Risintesi dei triacilgliceroli. Il destino del glicerolo. Biosintesi degli acidi grassi: ACP. β -Ossidazione degli acidi grassi. Acidi grassi essenziali.

Metabolismo dei carboidrati. Digestione e idrolisi di carboidrati complessi. Il catabolismo del glucosio: la glicolisi. Le trasformazioni del piruvato, conversione in lattato, in etanolo ed in acetil CoA. Il ciclo dell'acido citrico. Gluconeogenesi. Ciclo di Krebs. Via dei pentoso fosfato.

Metabolismo degli aminoacidi

Reazione di deaminazione: aminotransferasi. Riconversione della piridossamina fosfato in piridossal fosfato. Deaminazione ossidativa del glutammato. Ciclo dell'urea.

Sezione C: Biosintesi, struttura e funzione di prodotti naturali biologicamente attivi

Via biosintetica dell'acetato. Biosintesi e proprietà biologiche delle prostaglandine. Ciclizzazione del polichetide: sintesi di composti fenolici semplici. Polichetidi ed eterocicli aromatici, aflatossine, cannabinoidi, antibiotici macrolidici, tetracicline. Biosintesi dell'eritromicina A, e dei cannabinoidi. Sistema endocannabinoidico endogeno

Via biosintetica del mevalonato. Classificazione dei terpeni. Biosintesi dell'unità biologicamente attiva: IPP. Reazione di accoppiamento dell'IPP con il DMAPP. Biosintesi del limonene e terpinenolo.

Monoterpeni: oli essenziali, piretrine, valepotriati (valeriana). Sesquiterpeni: partenolidi, bisaboleni (camomilla), artemisinina, acido abscessico.

Diterpeni: taxolo, giberelline, ginkgolidi (Ginkgo biloba). Biosintesi di taxadiene ed ent-kaurene.

Triterpeni: biosintesi e ciclizzazione dello squalene. Biosintesi del lanosterolo e cicloartenolo. Triterpeni dammaranici e lupanici. Biosintesi del colesterolo. Saponine steroidee: glicosidi cardioattivi (Digitale). Fitosteroli. Vitamine del gruppo D. Ecdisoni. Corticosteroidi. Progestinici. Androgeni. Estrogeni.

Tetraterpeni: carotenoidi, vitamina A.

Via dell'acido shikimico.

Biosintesi degli intermedi della via biogenetica per la sintesi di fenilalanina e tirosina. Acidi benzoici e tannini. Catecolammine. Deaminazione mediante PAL: acidi cinnamici e alcoli cinnamoilici. Accoppiamento ossidativo di alcoli cinnamoilici e biosintesi di lignani, podofillotossina. Fenilpropani. Biosintesi e bioattività di cumarine e psoraleni. Chinoni terpenoidici: vitamina E e vitamina K. Classificazione dei flavonoidi. Antocianine: variazioni strutturali in soluzioni acido-base.

Sezione D: Spettroscopia interpretativa organica

Metodi spettroscopici La radiazione elettromagnetica – Interazione energia radiante-materia – Energia atomica e molecolare – Stati fondamentali ed eccitati.

Spettroscopia nell'ultravioletto Spettri elettronici e di assorbimento – Orbitali molecolari e transizioni permesse e osservabili spettroscopicamente – Legge di Lambert-Beer – Gruppi cromofori e auxocromi – Effetti ipocromici e ipercromici – Effetti batocromici ed ispocromici – Transizioni $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ - Sistemi coniugati – Fluorescenza.

Spettroscopia nell'Infrarosso Energia vibrazionale – Vibrazioni molecolari: stretching, bending – Legge di Hooke dell'oscillatore armonico semplice – Gradi di libertà - Fattori che modificano il numero teorico delle vibrazioni fondamentali – Intensità di un assorbimento IR – Fattori che influenzano la frequenza di assorbimento – Regole di selezione – Principali assorbimenti IR.

Spettroscopia di Risonanza Magnetica Nucleare Nuclei attivi all'NMR – Numero quantico di spin – rapporto giromagnetico – Stati di spin in un campo magnetico – Fenomeno della risonanza magnetica nucleare – Rilassamento spin-spin e spin- reticolo – Strumentazione: spettrometro a trasformata di Fourier – Spettrometria ^1H -NMR – Chemical shift – Anisotropia diamagnetica – Accoppiamento spin-spin – Costante di accoppiamento: equazione di Karplus-Conroy – Disaccoppiamento – Effetto nucleare Overhauser – Intensità del segnale e integrazione – Protoni su eteroatomi – Spettrometria ^{13}C -NMR – Costante di accoppiamento – Spettro ^{13}C -NMR disaccoppiato - DEPT (Distorsionless Enhancement by Polarization Transfer) – Spettrometria di massa Spettrometro di massa – Sorgenti ioniche a ionizzazione elettronica – Ionizzazione chimica – Desorbimento di campo: fast atom bombardment (FAB), matrix assisted laser desorption ionization (MALDI), electrospray ionization (ESI) – Analizzatori: analizzatore a quadrupolo, trappola ionica, risonanza ionica ciclotronica a trasformata di Fourier (ICR), tempo di volo (TOF) – Principali frammentazioni osservate nei composti organici.

Testi di riferimento

Appunti delle Lezioni e materiale didattico fornito dal docente

Paula Y. Bruice Chimica Organica III edizione EDISES capitoli 20-26

Dewick “Chimica, biosintesi e bioattività delle sostanze naturali” Ed. Piccin

Per consultazione : McMurry-Begley “The organic Chemistry of Biological Pathways”

M. Hesse - H. Meier - B. Zeeh- Metodi spettroscopici in chimica organica- Ed. EdiSES

Sternhell – Kalman “Organic Structures from Spectra