

Corso di laurea magistrale in Biologia Chimica Bioorganica

AA 2020-2021

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

Amminoacidi e Peptidi. Stereochimica e proprietà acido-basiche. Curve di titolazione di amminoacidi acidi e basici.

Carboidrati Classificazione, nomenclatura e stereochimica. 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.

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

Enzimi: caratteristiche generali. Classificazione degli enzimi: ossidoreduttasi, trasferasi, idrolasi, liasi, isomerasi, sintetasi.

Acidi nucleici e nucleotidi.

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. Glicolisi. Gluconeogenesi. Ciclo di Krebs. Via dei pentoso fosfato

Metabolismo degli amminoacidi

Reazione di deamminazione: amminotransferasi. Riconversione della piridossamina fosfato in piridossal fosfato. Deamminazione ossidativa del glutammato. Ciclo dell'urea.

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

Via dell'acetato. Biosintesi delle prostaglandine. Proprietà biologiche di prostaglandine e altri eicosanoidi. Struttura e funzione di aflatossine, antracicline, 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.

Monoterpeni: oli essenziali, piretrine, valpotriati (valeriana). Sesquiterpeni: partenolidi, bisabolene (camomilla), artemisinina, acido abscissico. Diterpeni: taxolo, giberelline, ginkgolidi (Gingko biloba). Biosintesi del limonene, terpinenolo, taxadiene ed ent-kaurene

Biosintesi del lanosterolo: ciclizzazione dello squalene, catione proto sterile, lanosterolo e cicloartenolo. Triterpeni dammaranici e lupanici. Biosintesi del colesterolo. Biosintesi degli acidi biliari
Triterpeni: liquirizia. Tetraterpeni: carotenoidi, vitamina A. Saponine steroidee: glicosidi cardioattivi (Digitale). Fitosteroli. Vitamine del gruppo D. Ecdisoni. Corticosteroidi. Progestinici. Androgeni. Estrogeni.

Via dell'acido shikimico. Biosintesi dell'acido shikimico e dell'acido corismico. Biosintesi della fenilalanina e della tirosina. Catecolammine. Deamminazione mediante PAL. Acidi cinnamici. Alcoli cinnamoidici. Biosintesi dei lignani. Enterolignani e podofillotossina. Fenilpropani. Acidi benzoici. Cumarine: proprietà farmacologiche del dicumarolo e derivati. Psoraleni. Chinoni terpenoidici: vitamina E e vitamina K. Flavonoidi: biosintesi classificazione e bioattività. Antocianine.

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 onda continua – 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 eteronomi – Spettrometria ^{13}C -NMR – Costante di accoppiamento – Spettro ^{13}C -NMR disaccoppiato - DEPT (Distorsionless Enhancement by Polarization Transfer) – Cenni di NMR bidimensionale: COSY, TOCSY, NOESY, ROESY, HETCOR, HMQC, HMBC.

Spettrometria di massa Spettrometro di massa – Sorgenti ioniche a ionizzazione elettronica – Ionizzazione chimica – Desorbimento di campo: fast atom bombardment (FAB), secondari ion mass spectrometry (SIMS), plasma desorption (PD), matrix assisted laser desorption ionization (MALDI), electrospray ionization (ESI) – Analizzatori: analizzatori a settori elettrostatico e magnetico, analizzatore a quadrupolo, trappola ionica, risonanza ionica ciclotronica a trasformata di Fourier (ICR), tempo di volo (TOF) – Principali frammentazioni osservate nei composti organici – HPLC-MS – GC-MS – Spettrometria di massa-spettrometria di massa (MS-MS).

Approccio razionale per la determinazione strutturale di molecole organiche mediante spettri combinati.

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

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

Sternhell – Kalman “Organic Structures from Spectra

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