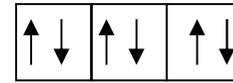
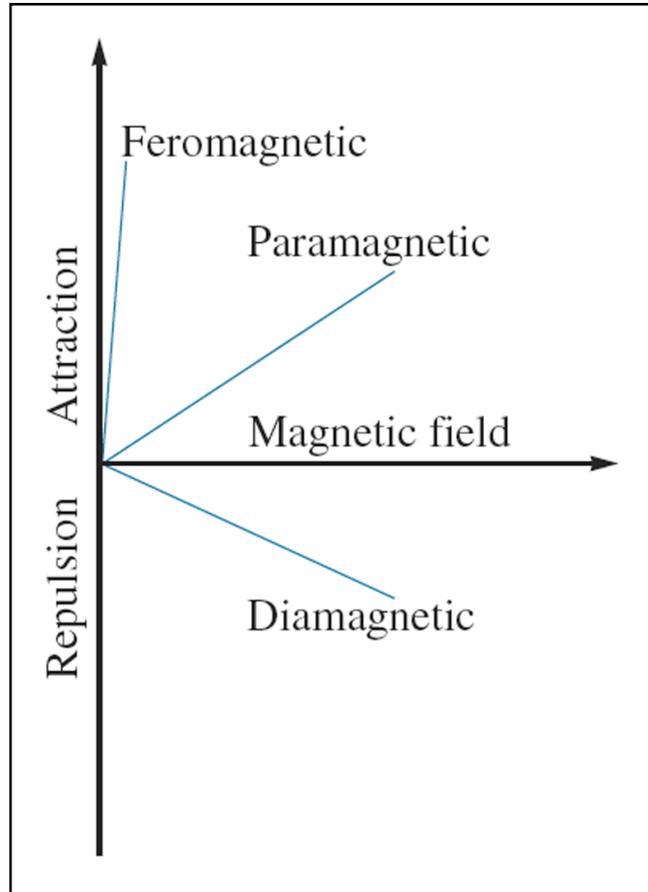
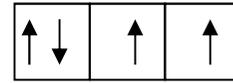


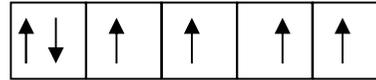
La presenza di elettroni spaiati conferisce proprietà magnetiche



Materiale diamagnetico



Materiale paramagnetico



Fe

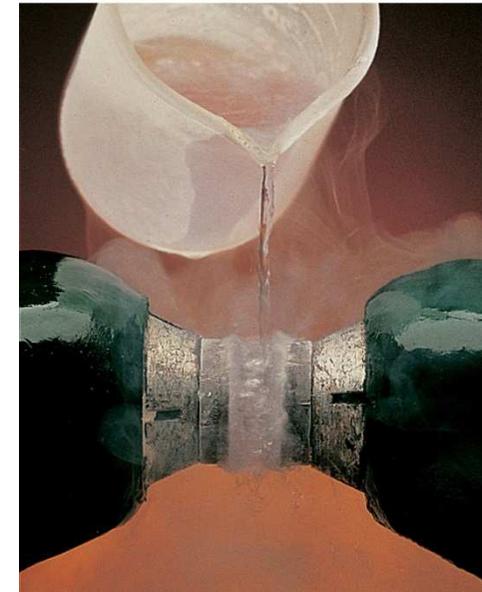
Fe, Co e Ni

Le proprietà
paramagnetiche
di O_2
 $O=O$ e $\cdot O-O \cdot$

*Specie chimiche con 1 e- spaiato sono chiamate
RADICALI LIBERI,*

vengono indicati con il simbolo " \cdot "
(che indica l'elettrone spaiato)

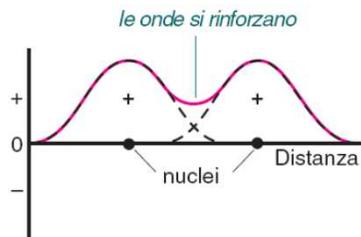
x es. $NO\cdot$ (ossido nitrico) e $\cdot O_2^-$ (anione superossido)



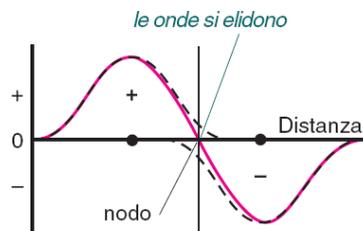
Per spiegare le proprietà di alcune molecole bisogna tenere conto di alcuni enunciati della **teoria MO (orbitale molecolare)**

• che dice che dall'unione di 2 orbitali atomici si formano 2 orbitali molecolari, uno a energia + alta: di antilegame e uno + stabile, a energia + bassa, di legame

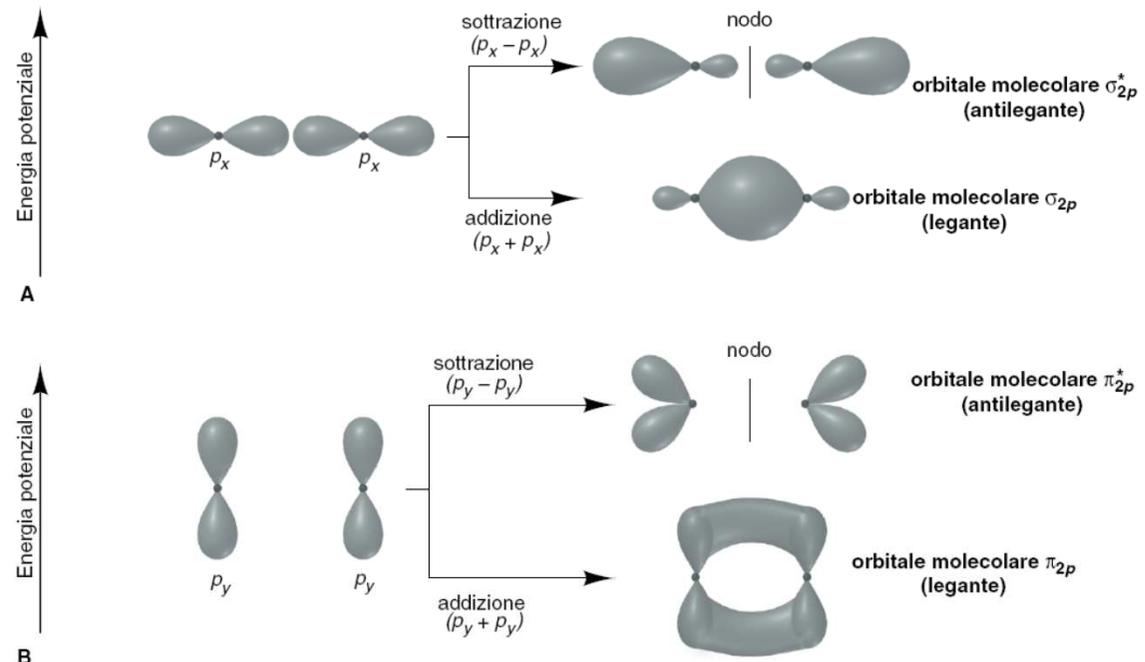
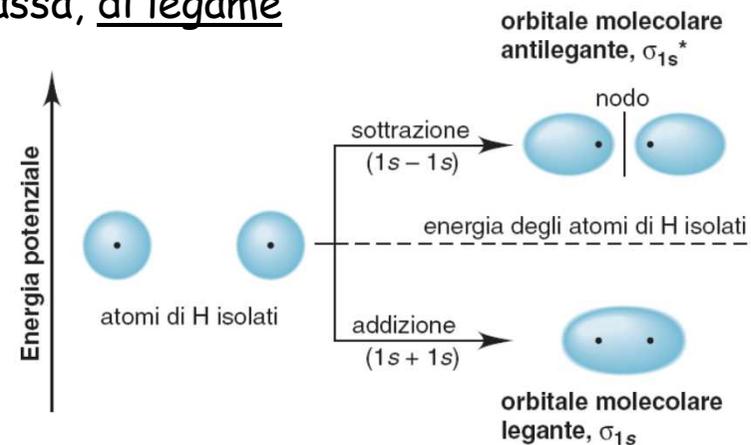
Un'analogia tra le onde luminose e le funzioni d'onda atomiche



A Le ampiezze delle funzioni d'onda si sommano



B Le ampiezze delle funzioni d'onda si sottraggono

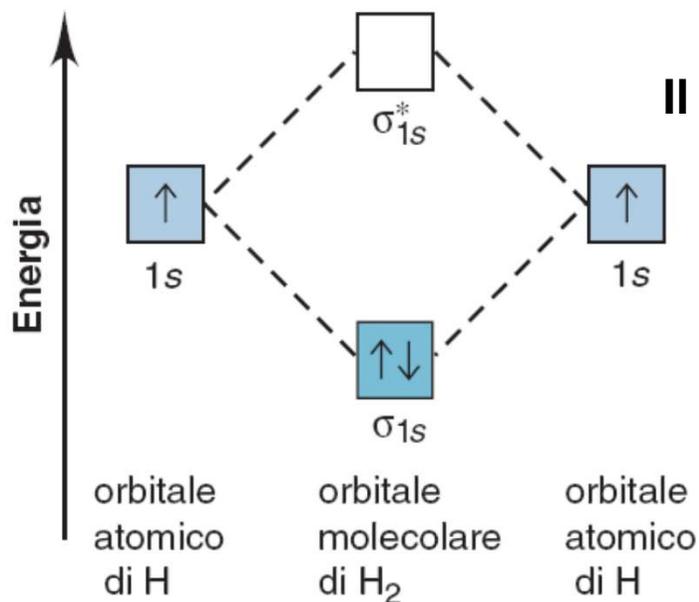


• e l'ordine di legame è la metà della differenza tra il n° di e negli orbit. molecolari leganti e il n° di e negli orbit. molecolari antileganti

• + alto è l'ordine di legame, + forte è il legame,

• un ordine di legame > 0 indica che la specie molecolare è stabile rispetto agli atomi separati,

• mentre = 0 implica assenza di stabilità netta e quindi probabilità nulla che si formerà la specie



Il diagramma degli orbitali molecolari per H₂

$$\text{ordine di legame in H}_2 = \frac{1}{2} (2 - 0) = 1$$

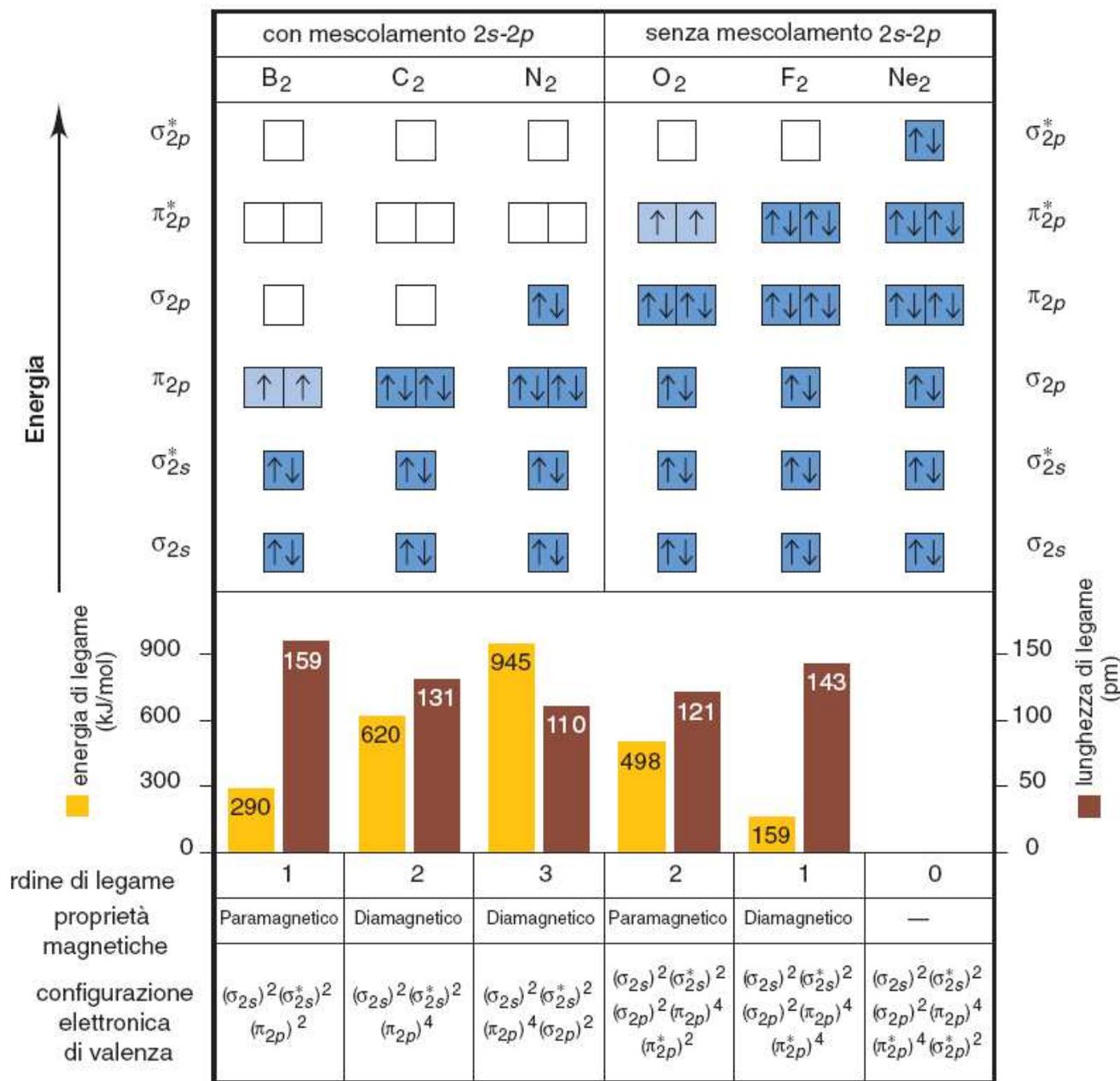


Figura 11.20 Occupazione degli orbitali molecolari e proprietà molecolari per B₂÷Ne₂. Sono mostrate la sequenza di orbitali molecolari e le loro popolazioni elettroniche per le molecole biatomiche omonucleari degli elementi del blocco p del Periodo 2 [Gruppi 3A(13)÷8A(18)]. L'energia di legame, la lunghezza di legame, l'ordine di legame, le proprietà magnetiche e la configurazione elettronica di valenza sono indicati sotto i diagrammi degli orbitali. Si noti la correlazione tra ordine di legame ed energia di legame, entrambi in relazione inversa con la lunghezza di legame.

L' O₂ è generalmente rappresentato come una molecola formata da 2 atomi uniti da un doppio legame, in realtà però è un **biradicale**, una molecola con 2 e-spaiati a spin parallelo.

L' O₂ comunque è una specie non reattiva a T corporea a meno che non venga attivato da ioni metallici, che proprio per questo motivo sono presenti in vivo a una concentrazione molto bassa (inferiore al μM),

e normalmente sono sequestrati in forma inattiva in depositi o legati alle proteine di trasporto oppure ai metalloenzimi nei siti attivi. *Tutti gli enzimi che utilizzano l'O₂ in vivo sono metalloenzimi.*

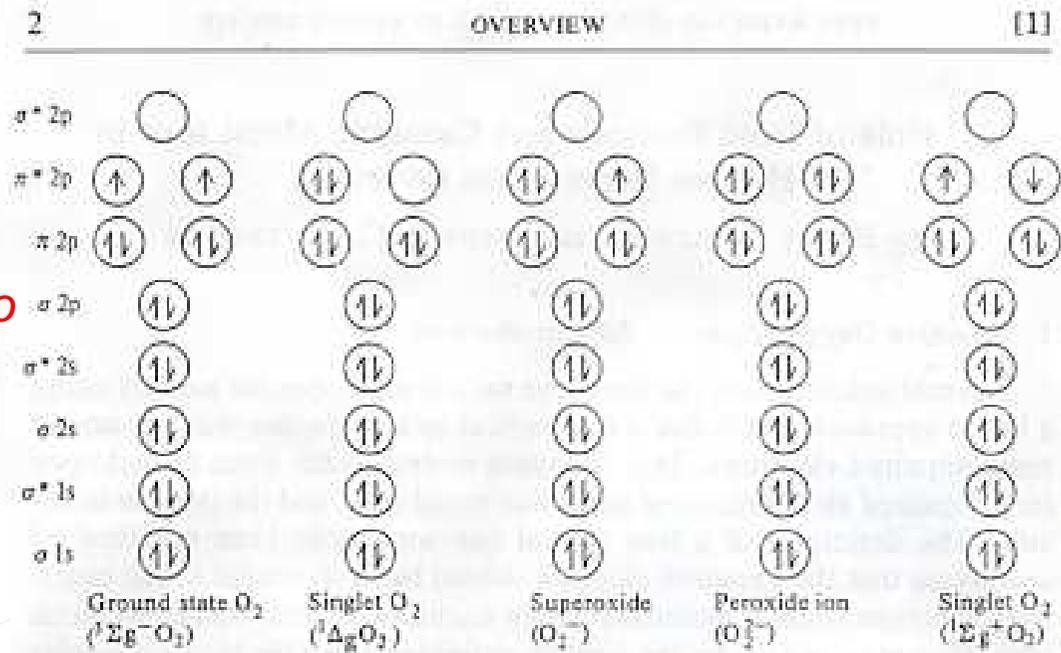
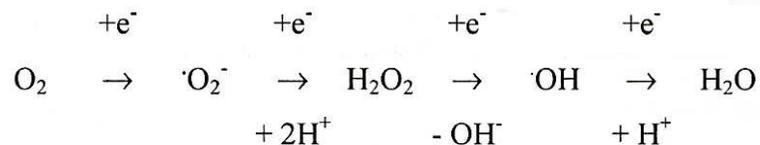


FIG. 1. Singlet states of O₂.

I ROS sono la forma reattiva e/o parzialmente ridotta dell'O₂.

Oxygen Radicals	
Singlet oxygen	Electronically excited state of oxygen, following UV or other irradiation; reacts with a number of biological molecules, including membrane lipids to initiate peroxidation.
Superoxide	Mild oxidant and reductant with limited biological activity; releases Fe(II) from some iron complexes and iron-sulfur proteins, enabling hydroxyl radical production by the Fenton reaction; has limited membrane permeability.
Hydrogen peroxide	Oxidizing agent; reacts slowly with reducing agents such as thiols; reacts with reduced iron and copper salts to generate hydroxyl radicals; reacts with heme proteins and peroxidases to initiate radical reactions and lipid peroxidation; membrane permeable.
Hydroxyl radical	Extremely reactive with most biological molecules; causes modification of DNA (with base modification and strand breaks), protein damage and enzyme inactivation, lipid peroxidation, through radical mechanisms; very short range of action;

Le reazioni di Fenton e Haber-Weiss

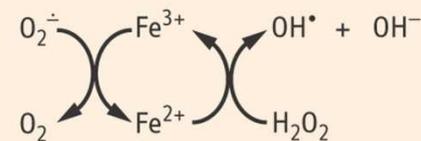
A Reazione di Fenton



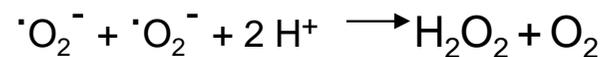
B Reazione di Heber-Weiss



C Reazione di Heber-Weiss catalizzata da metalli



Reazione catalizzata dalla superossido dismutasi



Biochimica

Ambrosiana

Nel mitocondrio comunque vi sono enzimi protettivi come la Mn-superossido dismutasi (SOD-2) e la glutazione perossidasi.



Un altro enzima che trasforma l' H_2O_2 ad H_2O è la CATALASI

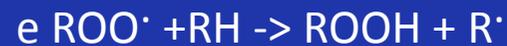
Quando una **specie radicalica** reagisce con una molecola non radicalica si innesca una **catena radicalica di reazioni**, caratterizzata da 3 fasi:

INIZIO o generazione del radicale



1

PROPAGAZIONE della catena



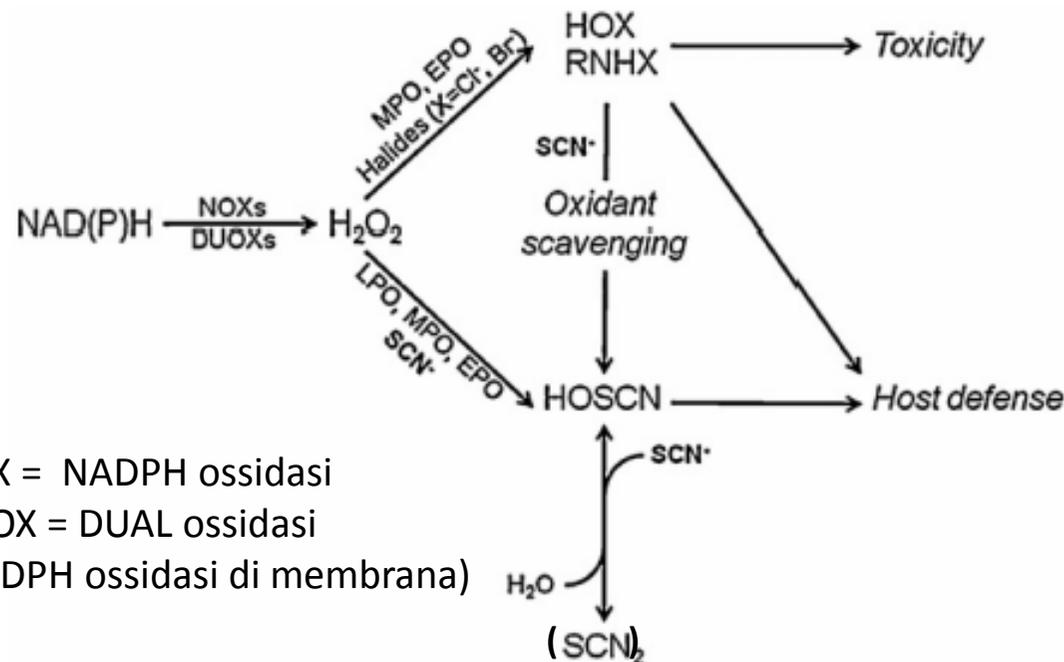
2

TERMINAZIONE

3



H_2O_2 è prodotta anche dalle cellule deputate alla nostra protezione dai microrganismi, ma può anche essere prodotta dai microrganismi stessi. H_2O_2 la troviamo anche nella saliva, insieme a ioni Na, K, Cl, Fosfati, Carbonati, proteine (glicoproteine) tra cui anticorpi ed enzimi protettivi, per es. il lisozima che taglia la parete batterica (rompe il legame tra gli zuccheri che la compongono) e vari tipi di enzimi perossidasi. Nella saliva come in altri fluidi dell'organismo troviamo anche gli ioni tiocianato (SCN^-), anch'essi hanno un effetto protettivo



NOX = NADPH ossidasi
 DUOX = DUAL ossidasi
 (NADPH ossidasi di membrana)

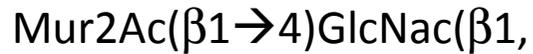
MPO = mieloperossidasi
 LPO = lattoperossidasi
 EPO = perossidasi eosinofili

HOSCN = ipotiocianato

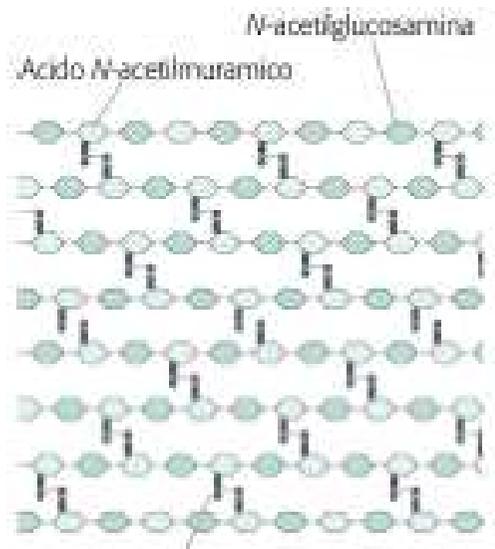
infatti eliminano ipoclorito e altre sostanze potenzialmente tossiche oltre che microbicide e i suoi metaboliti come HOSCN non sono tossici

Gli eteropolisaccaridi hanno funzione strutturale

nella parete batterica componente rigida costituita dalla ripetizione lineare



+ filamenti sono legati tra loro da piccoli peptidi a formare il **PEPTIDOGLICANO**



L'enzima lisozima contenuto nelle lacrime e nella saliva rompe questo legame glucosidico

Gli antibiotici beta-lattamici inibiscono le transpeptidasi che stabilizzano le membrane batteriche

