

Il vino è, da un punto di vista chimico, una complessa miscela di acqua, alcol, acidi organici, composti fenolici, zuccheri, aminoacidi e diversi minerali. Tra questi componenti, **i composti fenolici** meritano un'attenzione particolare perché **sono direttamente coinvolti nei processi di ossidazione che si verificano durante la vinificazione e l'invecchiamento** . La **frazione fenolica rappresenta nei vini rossi lo 0.2%** del peso totale (nei vini bianchi lo 0.01%), è responsabile del colore, dell'aroma e della struttura dei vini rossi (e in misura minore dei vini bianchi) e **gioca un ruolo chiave nel determinare la loro capacità antiossidante** (Karbowiak *et al.*, 2010).

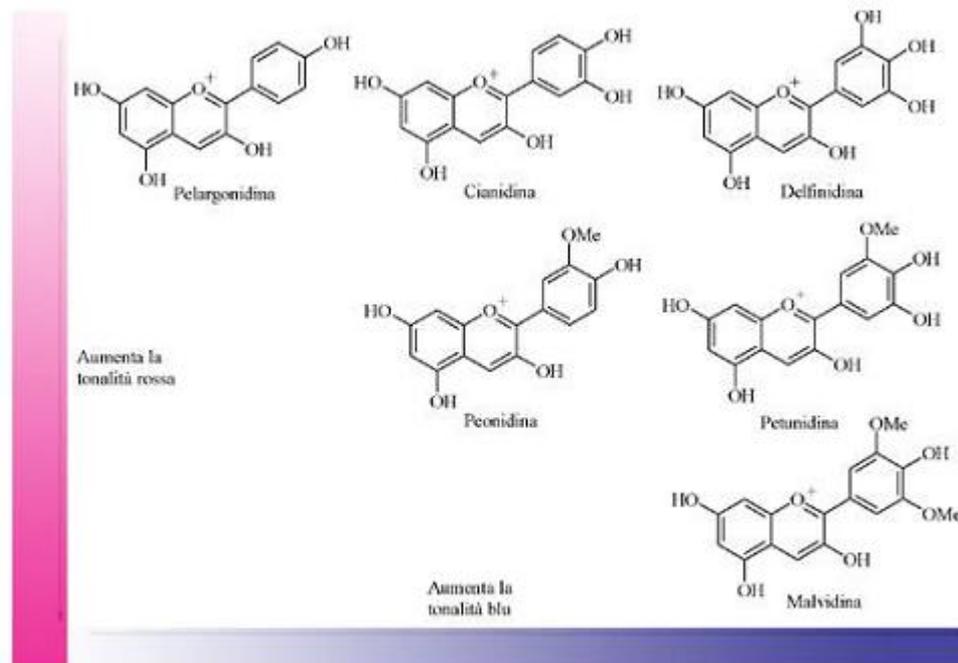
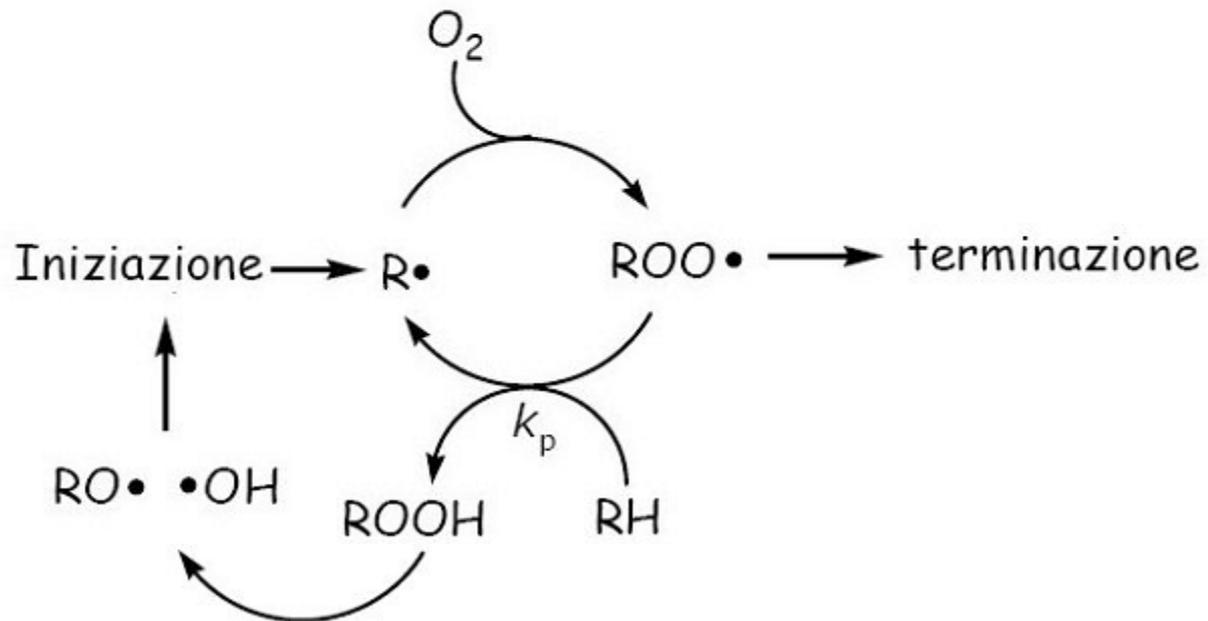


Figura 4: I possibili diversi colori delle antocianine.

I **POLIFENOLI** sono substrati di un gran numero di reazioni chimiche, subiscono diverse variazioni di struttura nel corso dell'affinamento e dell'invecchiamento del vino modificandone le caratteristiche organolettiche.

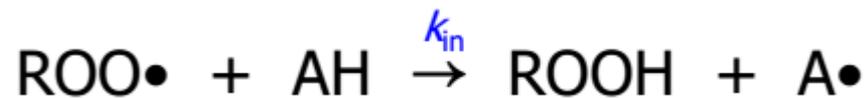
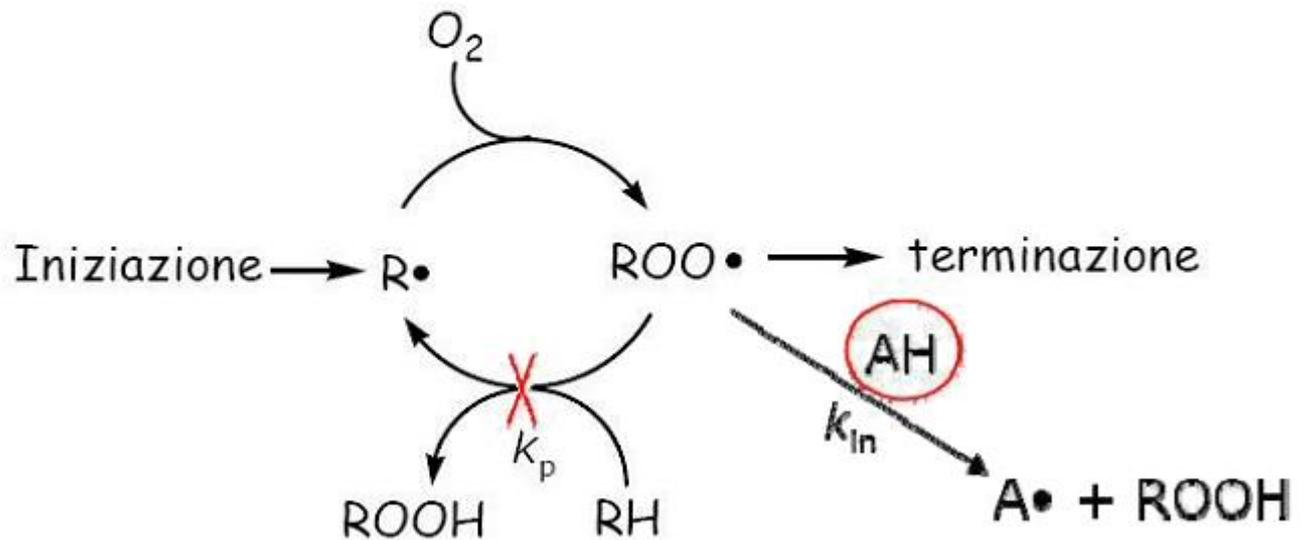
In particolare, sono tra i primi a reagire con i prodotti di perossidazione dei vini.

PROCESSO PEROSSIDATIVO



FENOLI e POLIFENOLI (antiossidanti idrogeno donatori)

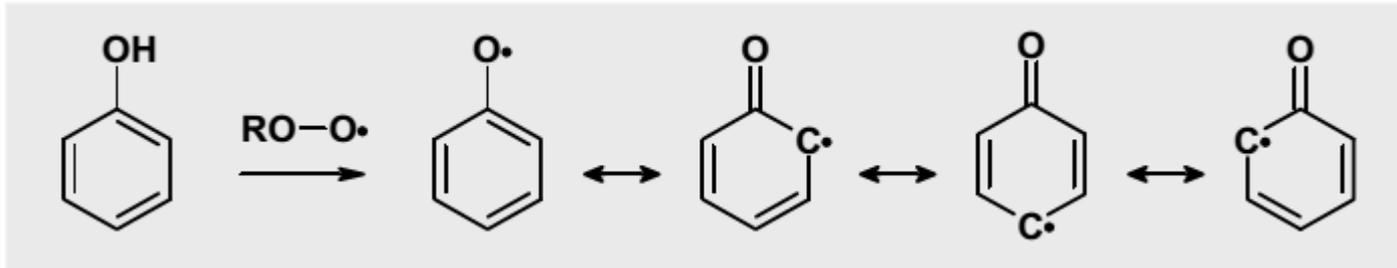
- Gli antiossidanti idrogeno donatori interrompono la catena donando un atomo di idrogeno ai radicali perossili



- La reazione di idrogeno estrazione da parte di perossiradicale su un antiossidante può avvenire solamente se:
- $BDE(A-H) < BDE(ROO-H)$.

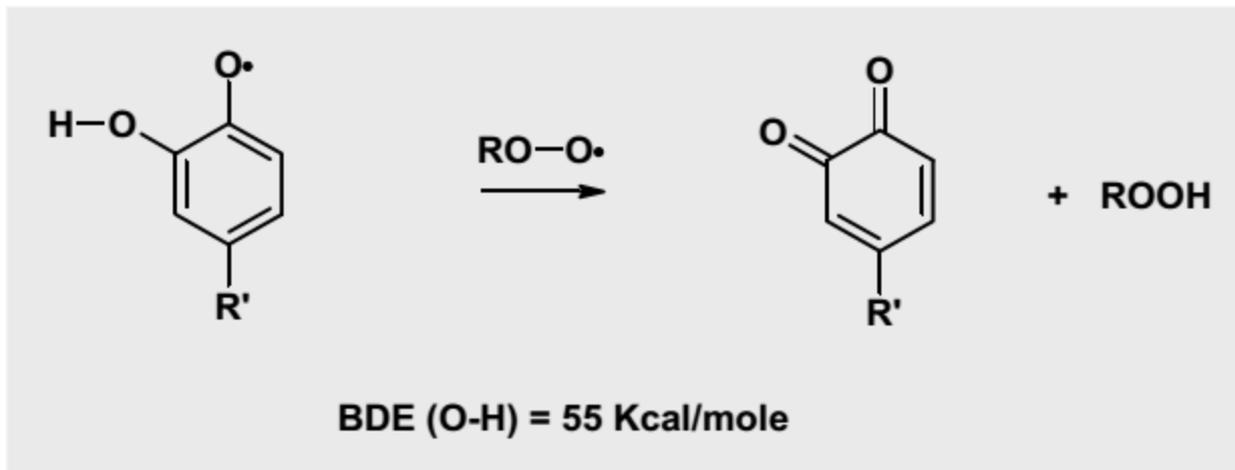


Energia di dissociazione (omolitica) del legame

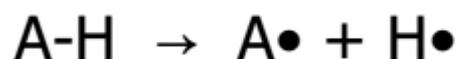


Idrossifenoli (Polifenoli)

- Gli idrossifenoli, erroneamente chiamati polifenoli possiedono due gruppi -OH e possono quindi reagire due volte con i perossiradicali per idrogeno estrazione portando a strutture chinoidi coniugate molto stabili.



- La BDE di A-H dipende sia dalla stabilità dell'antiossidante (A-H) che da quella del radicale che si forma (A•)

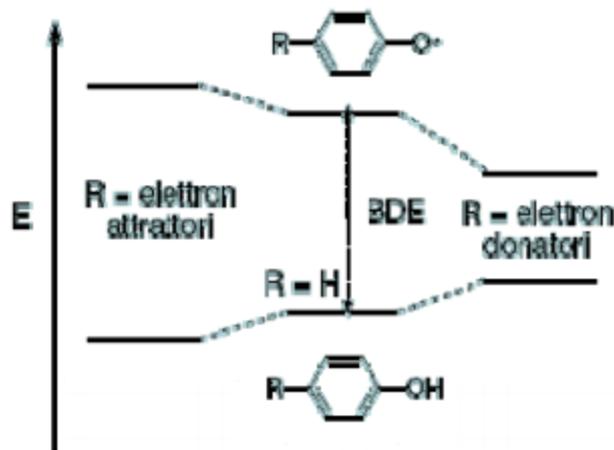


$$\text{BDE(A-H)} = \Delta H_f(\text{A}\bullet) + \Delta H_f(\text{H}\bullet) - \Delta H_f(\text{A-H})$$

Fattore energetico

- La BDE dei fenoli dipende dai sostituenti presenti sull'anello aromatico, soprattutto nelle posizioni *orto* e *para*, cioè quelle che coniugano con l'OH fenolico o con l'O• nel fenossile.
- Il gruppo -OH è un elettrone-donatore mentre il gruppo -O• è un elettrone accettore.
- I sostituenti presenti sull'anello avranno quindi un effetto opposto sulla stabilità del fenolo e su quella del fenossiradicale.

Gli elettrone-attrattori stabilizzano il fenolo di partenza e destabilizzano il fenossile, quindi fanno aumentare la BDE(OH).



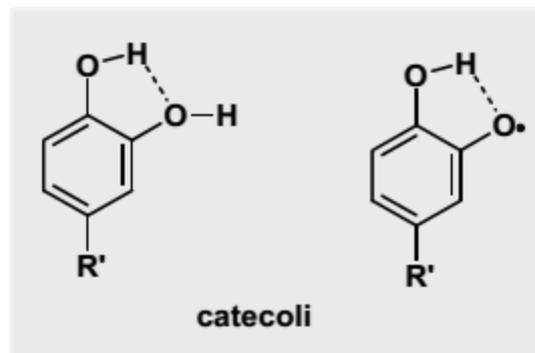
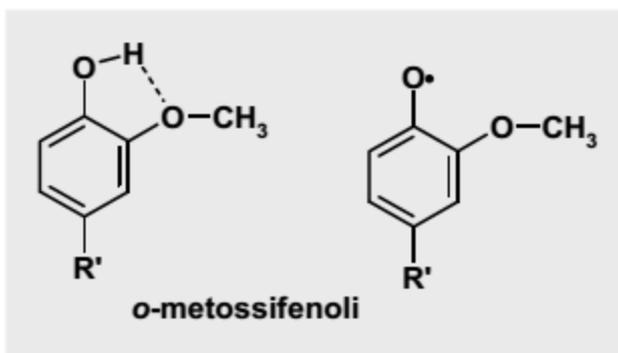
Gli elettrone-donatori stabilizzano il fenossile e destabilizzano il fenolo di partenza, quindi fanno diminuire la BDE(OH).

BDE di fenoli sostituiti

p-sostituente	BDE (kcal/mol)
-NH ₂	78.4
-OCH ₃	82.1
-SR	82.9
-C(CH ₃)	84.6
-CH ₃	84.8
-Ph	84.9
-Cl	86.1
-H	86.5
-COOCH ₃	87.8
-CHO	87.9
-CN	87.9
-NO ₂	88.6

Effetto dei Ponti a Idrogeno Intramolecolari

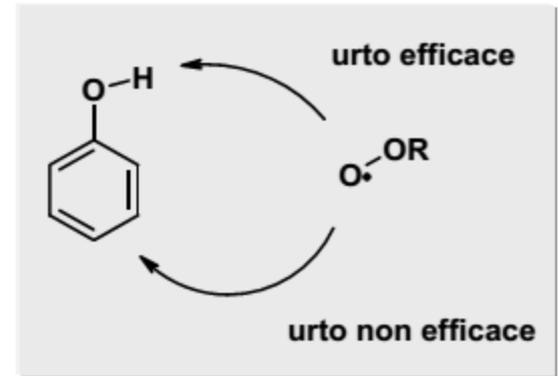
- I ponti ad idrogeno all'interno della molecola ricoprono un ruolo molto importante in quanto concorrono alla stabilizzazione del fenolo o del fenossile. Il caso più interessante è quello dei catecoli e degli orto-metossi fenoli, abbondantemente presenti in natura.



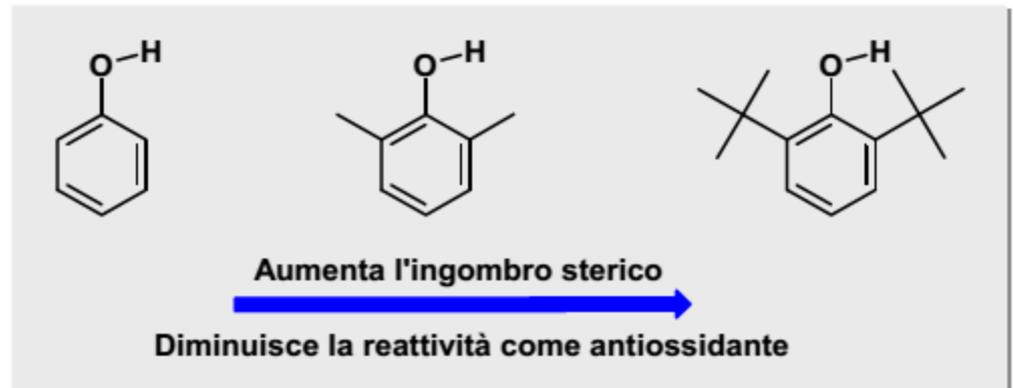
- Negli orto-metossi fenoli il ponte ad idrogeno è presente solo nel fenolo di partenza: la BDE(OH) è più alta del previsto (antiossidante peggiore) .
- Nei catecoli è presente un ponte ad idrogeno sia nel fenolo di partenza sia nel radicale fenossile, entrambi sono stabilizzati e quindi la BDE(OH) rimane bassa (buon antiossidante).

Ingombro sterico

- Affinche avvenga la reazione tra AH e ROO• deve prima avvenire l'urto tra due molecole: ovviamente gli urti efficaci sono quello che avvengono in prossimità del gruppo OH.

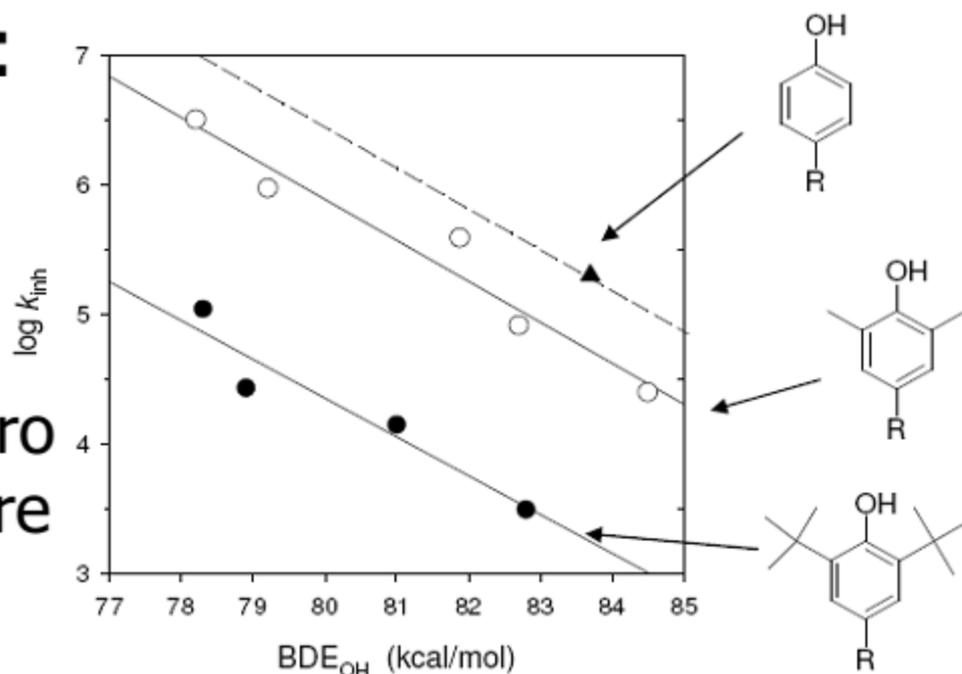


- Se nelle posizioni orto all'OH fenolico ad esempio ci sono sostituenti ingombranti, la percentuale di urti efficaci diminuisce.



Relazione struttura-reattività

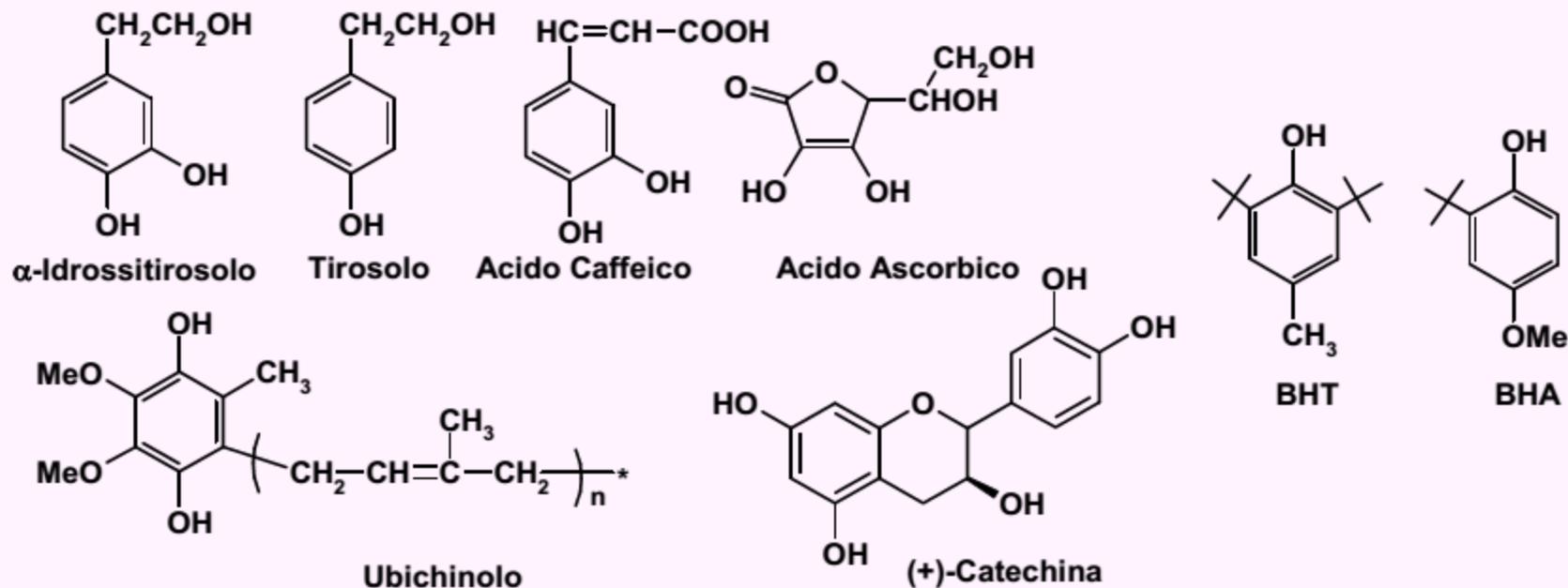
- Dal grafico si può vedere come sia il fattore energetico che quello sterico influenzino la k_{in} :
 - Esiste una relazione logaritmica tra la BDE(OH) e la k_{in} .
 - Maggiore è l'ingombro sterico in *orto*, minore la k_{in} .



- La Vitamina E riassume tutti i fattori che caratterizzano un buon antiossidante:
 - C'è un ridotto ingombro sterico in posizione *orto*
 - Ci sono sostituenti elettron-donatori in posizione *orto* e *para*
 - Ha una lipofilia e un peso molecolare adeguati al materiale da stabilizzare.

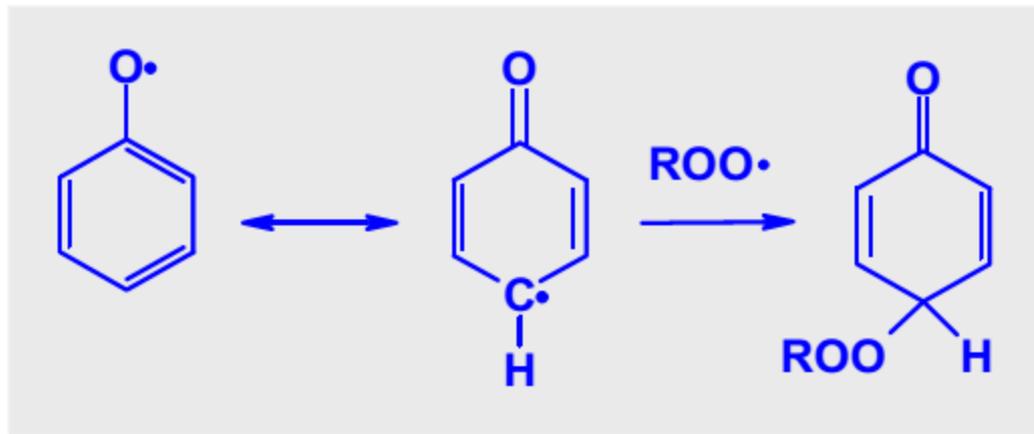


Antiossidanti per IDROGENO DONAZIONE

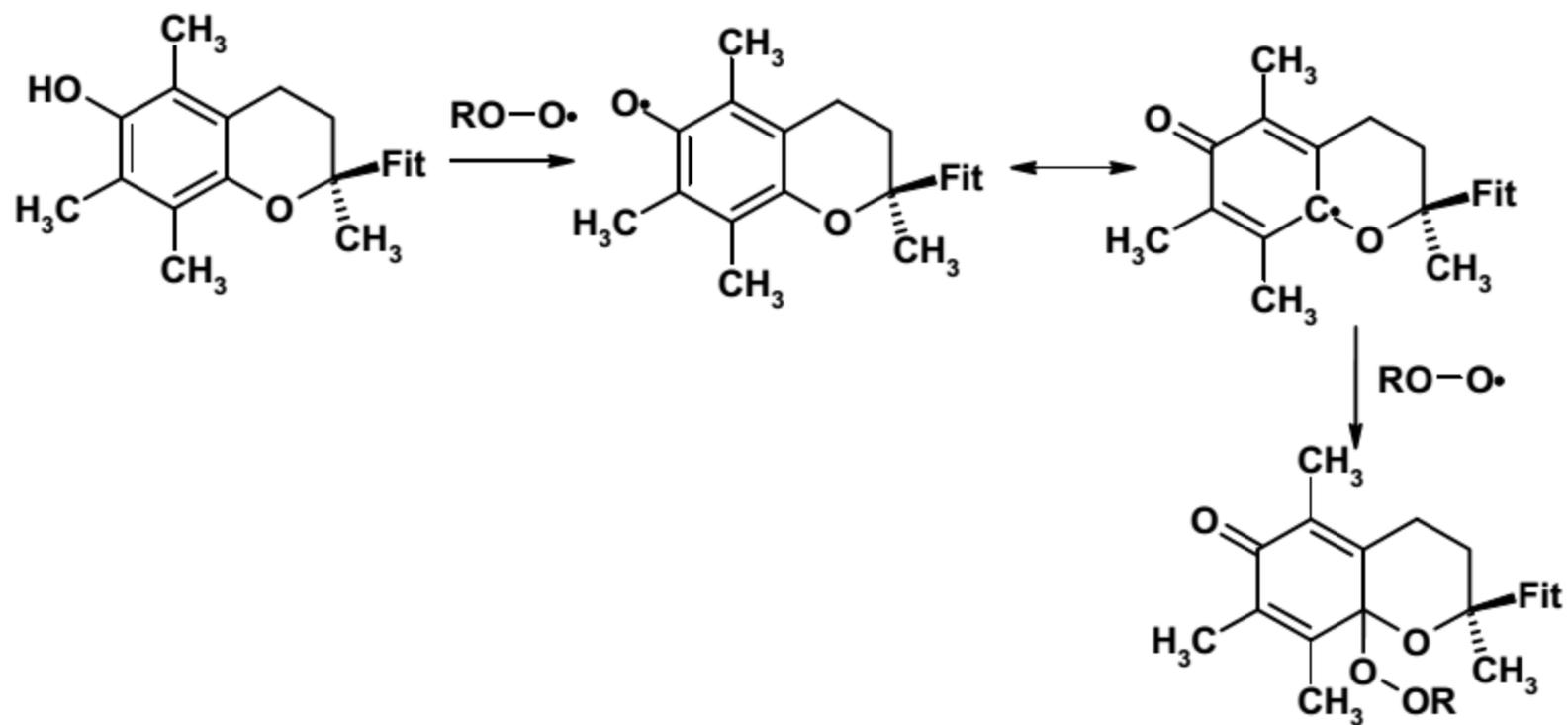


Antiossidanti per ACCOPPIAMENTO RADICALICO

- L'efficienza della Vitamina E e dei fenoli, come antiossidanti è anche dovuta al fatto che il radicale fenossile, che si forma durante il processo di inibizione, intrappola un secondo perossiradicalico in una veloce reazione di accoppiamento.



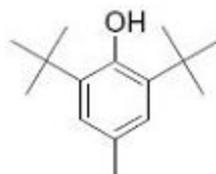
Vitamina E



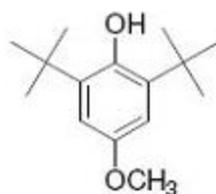
Antiossidanti fenolici sintetici

I fenoli sono comunemente impiegati per ostacolare la degradazione ossidativa di alimenti, cosmetici e farmaci. Gli esempi riportati permettono di notare che esistono tre categorie di fenoli: i fenoli semplici, i catecoli (*orto*-diidrossibenzene) e gli idrochinoni (*para*-diidrossibenzene).

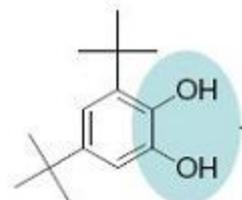
2,5-di-terz-butil-idrossitoluene (BHT)



2,5-di-terz-butil-idrossianisolo (BHA)

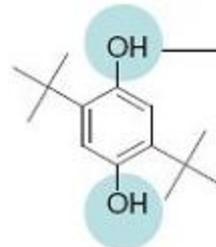


3,5-di-terz-butil-catecolo (DTBC)



catecolo

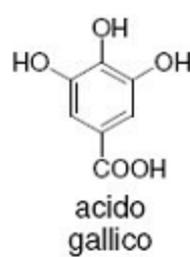
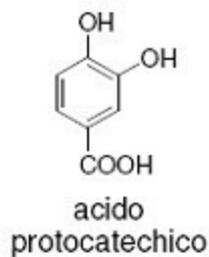
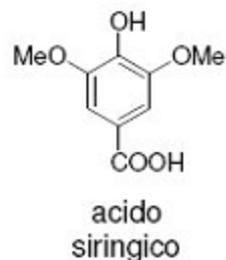
3,6-di-terz-butil-idrochinone (DTHQ)



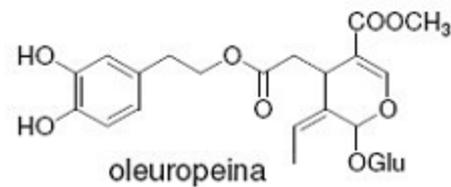
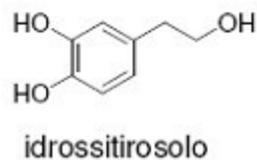
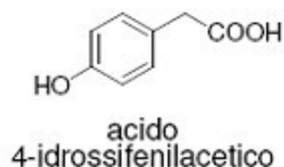
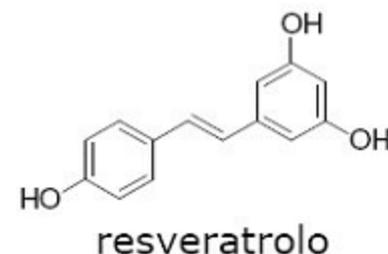
idrochinone

Antiossidanti fenolici naturali

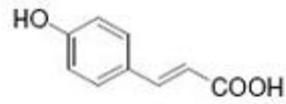
Sono abbondantemente presenti nelle piante, dove svolgono svariate funzioni, come ad esempio: colorazione dei petali, difesa dai patogeni, antiossidanti, mattoni per la biosintesi della lignina.



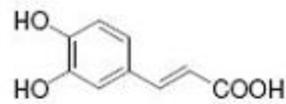
TANNINI



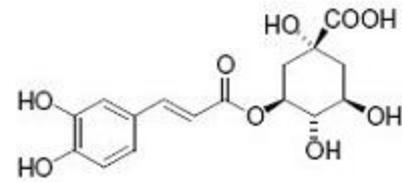
ACIDI CINNAMICI



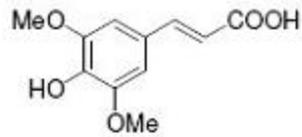
acido
para-cumarico



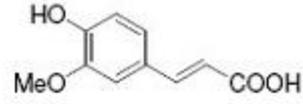
acido
caffeico



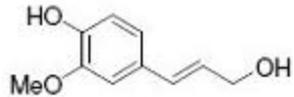
acido clorogenico



acido
sinapico

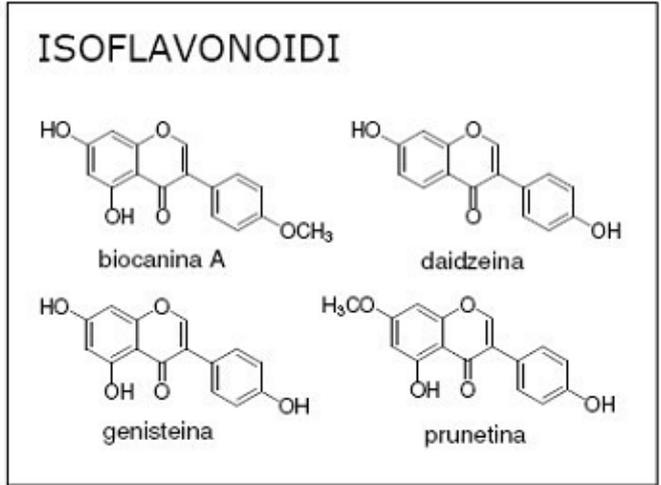
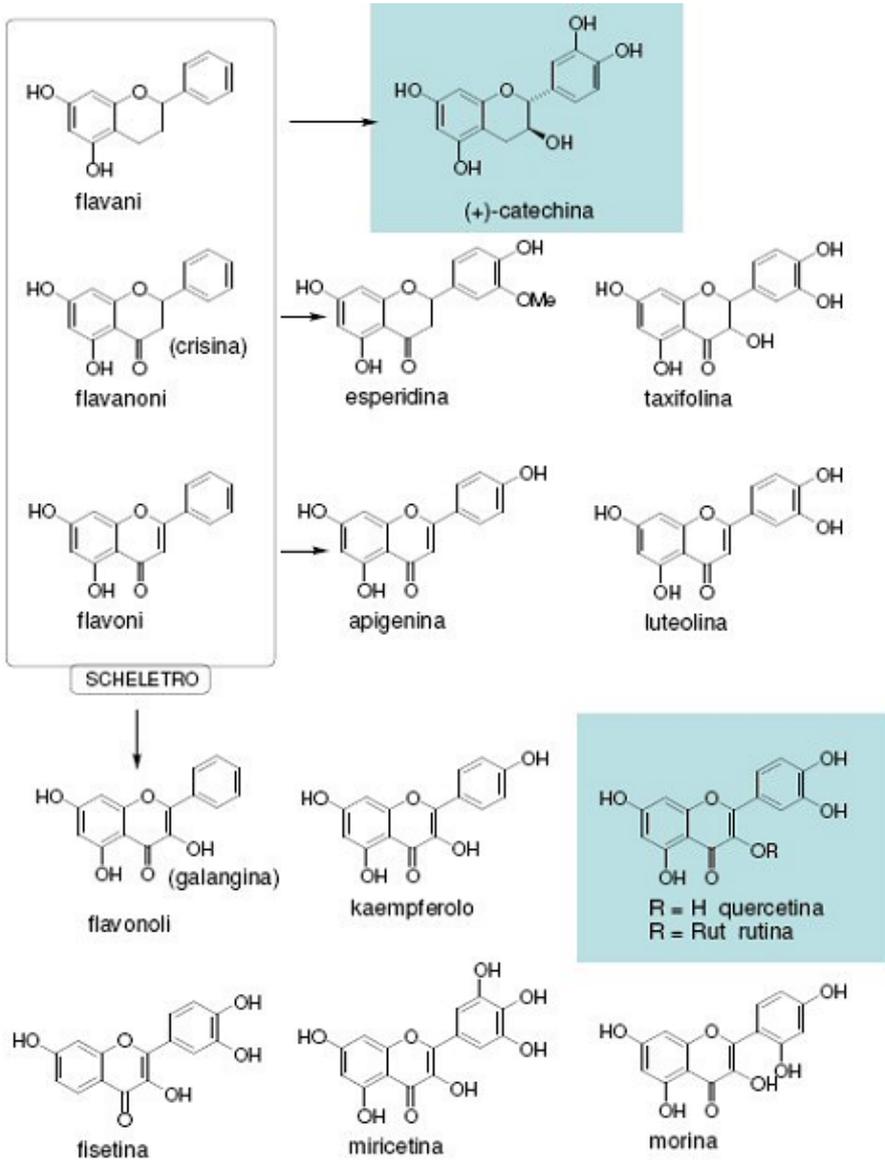


acido
ferulico

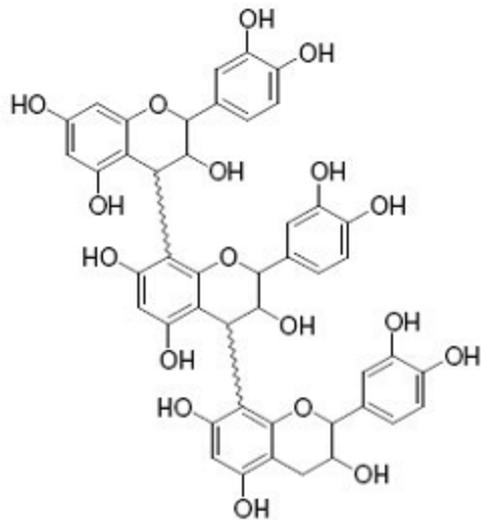


alcool coniferilico

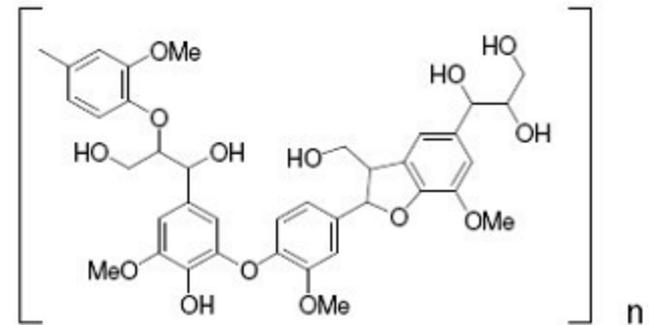
FLAVONOIDI



POLIMERI



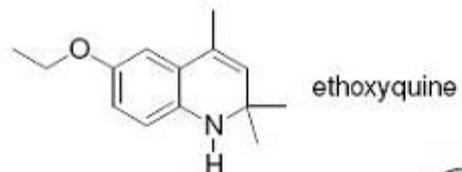
proanthocianidine



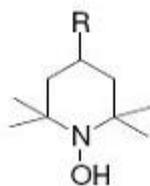
lignina

Altri antiossidanti

Ammine aromatiche



Ossidrilammine



Vitamina C

