

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI TERAMO
CORSO DI LAUREA IN BIOTECNOLOGIE

CORSO MONODISCIPLINARE DI
BIOCHIMICA (6 CFU)

Roberto Giacomini Stuffer

**IL CORSO MONODISCIPLINARE DI
"BIOCHIMICA"**

È SUDDIVISO IN DUE UNITÀ DIDATTICHE:

A) LE MOLECOLE BIOLOGICHE

**B) ENZIMOLOGIA ED ELEMENTI DI BIOLOGIA
MOLECOLARE**

L'UNITÀ DIDATTICA "LE MOLECOLE BIOLOGICHE" COMPRENDE:

- 1) I LIPIDI
- 2) I CARBOIDRATI
- 3) GLI AMMINOACIDI E LE PROTEINE
- 4) LE PROTEINE DEL CONNETTIVO
- 5) LA MIOGLOBINA E L'EMOGLOBINA

L'UNITÀ DIDATTICA "ENZIMOLOGIA ED ELEMENTI DI BIOLOGIA MOLECOLARE" COMPRENDE:

- 1) ENZIMOLOGIA
- 2) LA BIOLOGIA MOLECOLARE DEI PROCARIOTI
- 3) LA BIOLOGIA MOLECOLARE DEGLI EUCARIOTI
- 4) L'EVOLUZIONE

UNITÀ DIDATTICA
"LE MOLECOLE BIOLOGICHE"

BIOTEC.
UNITÀ DIDATTICA "LE MOLECOLE BIOLOGICHE"

GLI IDROCARBURI E I GRUPPI FUNZIONALI

(QUESTO CAPITOLO NON FA PARTE DEL PROGRAMMA D'ESAME, MA E'
PROPEDEUTICO A QUELLI CHE SEGUONO)

GLI IDROCARBURI

Sono i composti del carbonio con l'idrogeno.

Si suddividono in tre serie principali:

- **alifatici** (a catena aperta)
- **ciclici** (a catena chiusa)
- **aromatici**

GLI IDROCARBURI ALIFATICI



LA NOMENCLATURA

LA NOMENCLATURA IUPAC

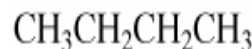
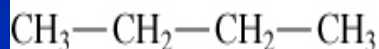
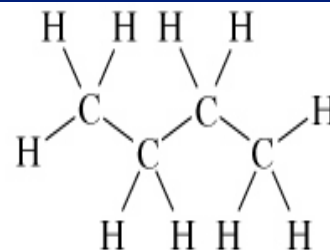
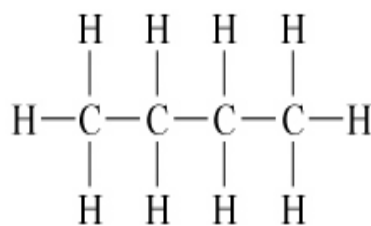
(Union Of Pure And Applied Chemistry)

Questo sistema fu elaborato per ricavare la struttura del composto dal nome sistematico e viceversa.

In precedenza il nome di ogni composto nuovo faceva riferimento all'origine o all'uso del composto stesso.

GLI ALCANI

La formula generale di un alcano è:



La nomenclatura secondo il sistema IUPAC contiene il suffisso **-ano**, **metano**, **etano**, **propano**, **butano**, **pentano**, **esano**, **eptano**, **ottano**, **nonano**, ecc.

Negli alcani, i quattro legami dell'atomo di carbonio formano angoli fra loro di circa $109,5^\circ$.

GLI ALCANI

LE PROPRIETÀ FISICHE E CHIMICHE

Sono composti apolari, quindi insolubili in acqua,

a temperatura ambiente i primi quattro alcani sono gassosi, mentre i successivi (fino al 18°) sono liquidi,

hanno punti di ebollizione estremamente bassi,

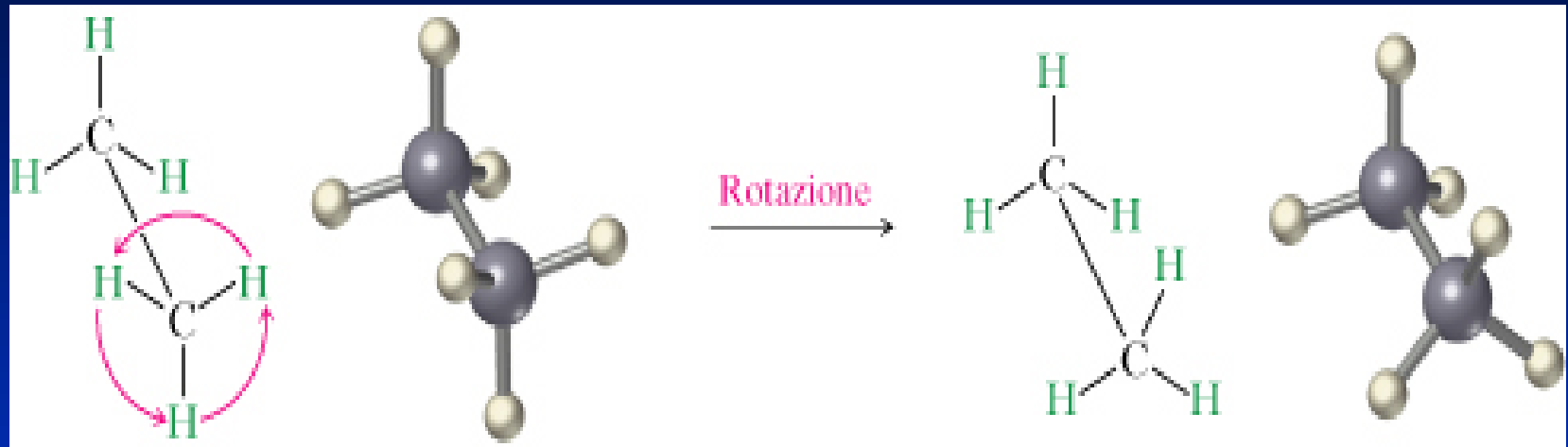
essendo composti altamente stabili non danno reazioni di addizione e sono straordinariamente poco reattivi,

é consentito un numero infinito di strutture, in conseguenza della rotazione tra i legami singoli dei C e degli H ad essi legati,

i legami C-H e C-C sono tra i più forti legami esistenti,

la piccolissima differenza di elettronegatività tra carbonio e idrogeno provoca una trascurabile polarizzazione del legame C-H.

GLI ALCANI



Due conformazioni dell'etano;
la rotazione intorno al **legame semplice carbonio-carbonio** interconverte
le diverse conformazioni.

GLI ALCANI

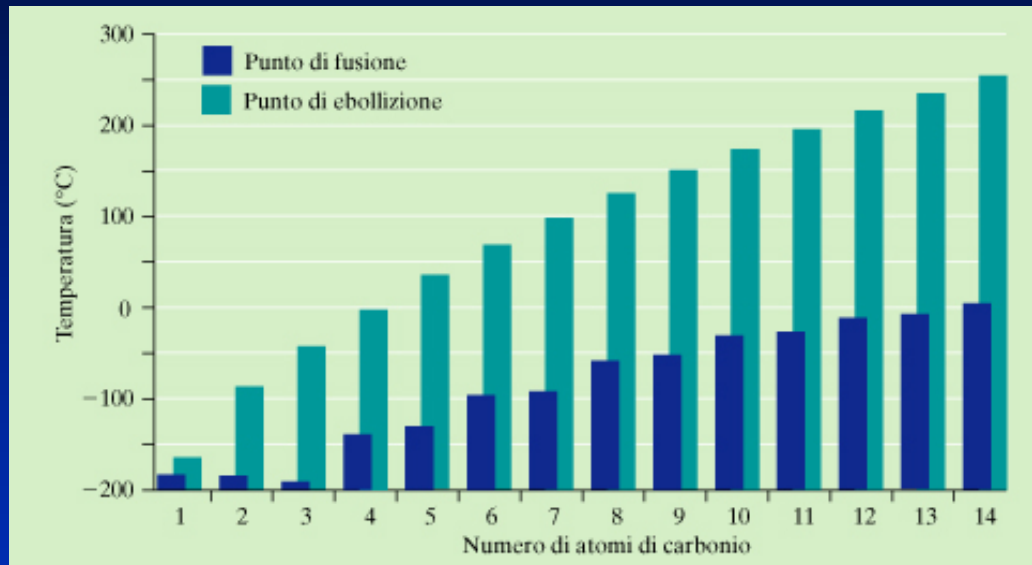
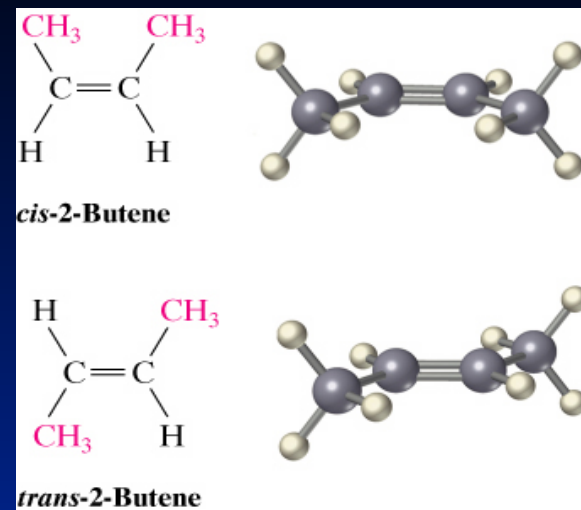


Grafico dei punti di fusione ed ebollizione degli alcani (da C1 a C14) in funzione del numero di atomi di carbonio. È evidente un aumento regolare all'aumentare delle dimensioni della molecola.

GLI ALCENI

La formula generale di un alchene è:



Nel sistema IUPAC il nome degli alcheni deriva dall'alcano corrispondente, dove il suffisso **-ano** è sostituito con **-ene**,

La nomenclatura é: **etene** (o **etilene**), **propene**, **butene**, ecc.,

la geometria del gruppo funzionale è planare, gli angoli di legame sono di 120°, é impedita la rotazione attorno ai doppi legami.

Sono idrocarburi in cui per lo meno 2 atomi di carbonio adiacenti sono legati fra loro da un doppio legame.

GLI ALCHENI

LE PROPRIETÀ FISICHE E CHIMICHE

Reagiscono facilmente dando reazioni di addizione per formare composti saturi,

le proprietà fisiche degli alcheni sono molto simili a quelle degli alcani,

possono contenere uno o più doppi legami;

in presenza di più doppi legami si parla di **dieni**, **trieni**, ecc.

GLI ALCHINI

La formula generale degli alchini è:



Per la nomenclatura si sostituisce il suffisso **-ano** con **-ino**,

danno facilmente luogo a reazioni di addizione;

etino (o **acetilene**), **propino**, **butino**, ecc.

Sono idrocarburi in cui per lo meno 2 atomi di carbonio adiacenti sono legati fra loro da un legame triplo,

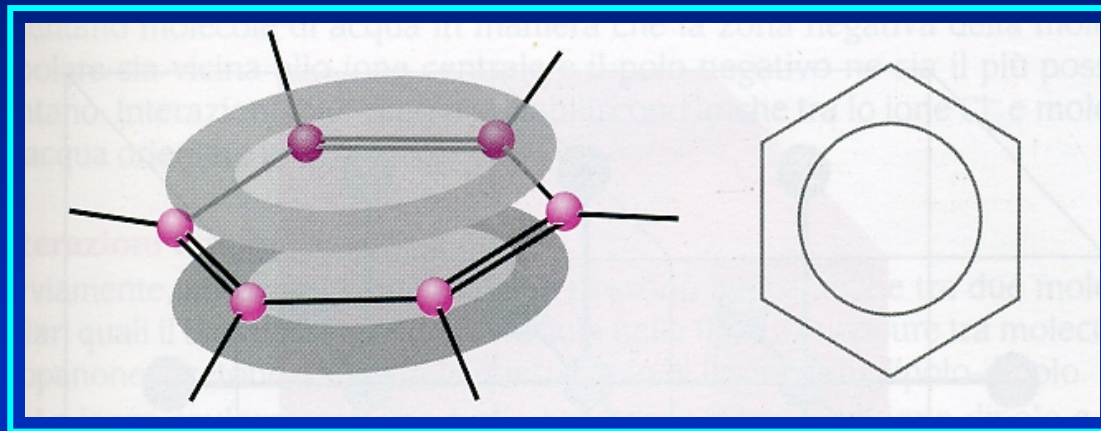
per riduzioni successive passano prima ad alcheni, poi ad alcani.

In nessun composto biologico è presente un triplo legame fra 2 atomi di carbonio.

GLI IDROCARBURI AROMATICI

Sono composti con strutture chiuse ad anello, in esse gli elettroni sono delocalizzati;

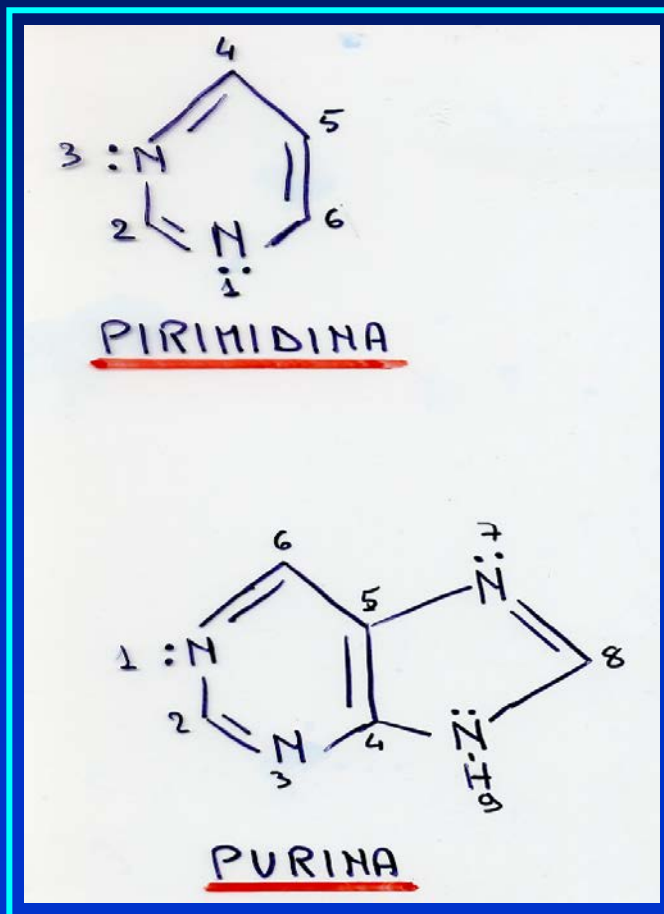
infatti, presentano doppi legami che, per la loro disposizione nella molecola, sono responsabili delle caratteristiche chimiche particolari di questi composti (es. il benzene).



Gli elettroni possono liberamente circolare in un orbitale molto più grande e non sono localizzati tra due soli atomi; una più uniforme densità elettronica determina una minore energia, quindi, sono poco reattivi.

I COMPOSTI ETEROCICLICI

Sono composti ciclici nei quali uno o più atomi sono **eteroatomi**, cioè atomi diversi dal carbonio, indipendentemente dall'aromaticità.



GLI ALCOLI

Il gruppo funzionale degli alcoli é **-OH**,

per la nomenclatura si appone al nome dell'idrocarburo il suffisso **-olo**,

sono derivati degli idrocarburi in cui uno o più atomi di idrogeno sono sostituiti con il gruppo **-OH**,

a seconda della **posizione del gruppo -OH** si parla di alcol **primario, secondario o terziario**.

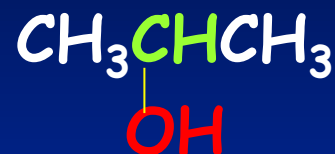
ALCOL PRIMARIO

Il gruppo -OH è sull'atomo di carbonio primario, al carbonio con l'ossidrile è legato un gruppo organico (es. etanolo).



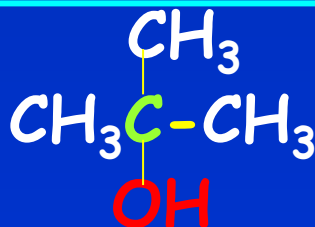
ALCOL SECONDARIO

Il gruppo -OH è sull'atomo di carbonio secondario, al carbonio con l'ossidrile sono legati due gruppi organici (es. isopropanolo).



ALCOL TERZIARIO

Il gruppo -OH è sull'atomo di carbonio terziario, al carbonio con l'ossidrile sono legati tre gruppi organici (es. 2-metil-2-propanolo).



GLI ALCOLI

Metanolo	CH_3OH	È velenoso.
Etanolo	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	È presente nelle bevande alcoliche.
Glicerolo	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	Costituisce molti lipidi.
Fenolo	La funzione $-\text{OH}$ sostituisce un atomo di H in un anello benzenico.	È molto velenoso e relativamente solubile in acqua.

GLI ALCOLI

LE PROPRIETÀ FISICHE E CHIMICHE

Data la differenza di elettronegatività tra l'ossigeno e l'idrogeno, il legame **OH** è parzialmente polarizzato,

gli alcoli più semplici sono solubili in acqua, poiché formano legami a ponte di H con le molecole d'acqua,

hanno un punto di ebollizione più alto rispetto agli idrocarburi corrispondenti, perché possono formare legami idrogeno fra loro,

sono **acidi e basi deboli**,

sono **elettroliti anfoteri**.

GLI ALCOLI

LE REAZIONI CHIMICHE

Reazioni di ossidazione: per ossidazione di un alcol primario si ottiene un'aldeide, per ossidazione di un alcol secondario si ottiene un chetone,

reazione di esterificazione: trattando un acido con un alcol si ottiene un estere,

formazione di semiacetali: un alcol reagisce con un'aldeide per formare un semiacetale,

formazione di acetali: un alcol reagisce con un semiacetale per formare un acetale,

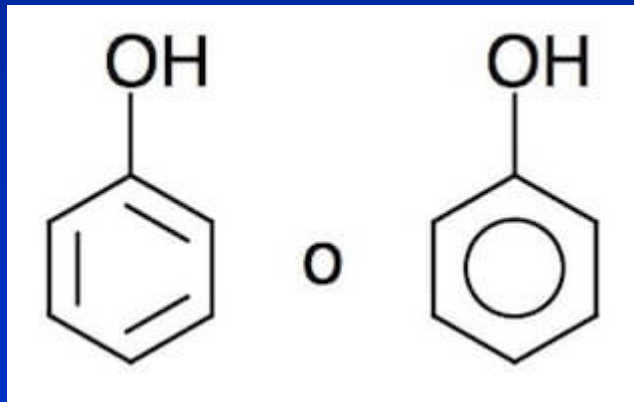
formazione di semichetali e di chetali: quando un alcol reagisce con un chetone si ha prima la formazione di un semichetale, poi di un chetale,

disidratazione: eliminando una molecola d'acqua da due molecole di alcol si ottiene un etere.

I FENOLI

Sono composti nei quali almeno un gruppo ossidrilico è legato direttamente a un **carbonio** di un anello aromatico.

Per la nomenclatura dei derivati del **fenolo** (o **acido fenico**, nell'immagine) è premesso al nome fenolo il nome e la posizione del gruppo sostituyente.



I FENOLI

LE PROPRIETÀ FISICHE E CHIMICHE

Formando ponti idrogeno, i fenoli hanno una temperatura di ebollizione superiore a quella prevedibile,

sono quasi tutti insolubili in acqua, eccetto il fenolo e i bifenoli,

si può rompere il legame **O-H**, ma non il legame **C-O**.

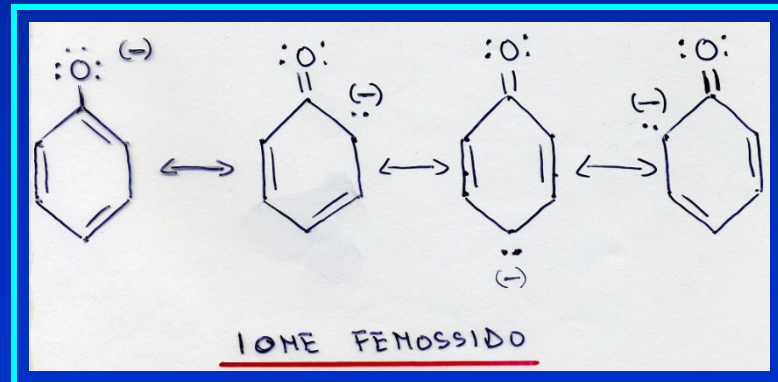
Risonanza

È quel fenomeno che permette di rappresentare una molecola con più strutture che differiscono tra loro solo per una **diversa disposizione degli elettroni** all'interno della molecola; queste diverse strutture sono dette **strutture limite di risonanza**.

L'ACIDITÀ DEGLI ALCOLI E DEI FENOLI

Gli alcol e i fenoli sono acidi deboli,

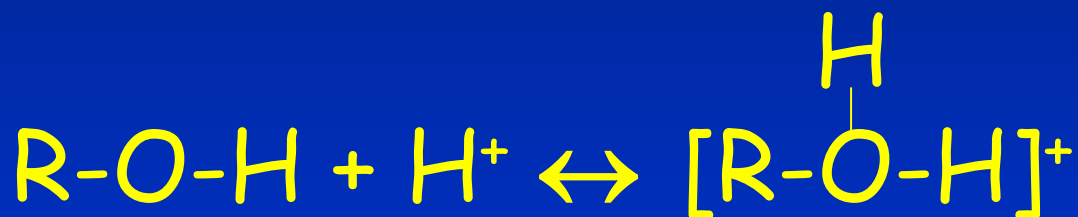
i fenoli sono più acidi degli alcoli, perché gli ioni fenossido sono stabilizzati dalla risonanza, mentre negli alcoli la carica negativa dello ione alcossido è localizzata solo sull'atomo di ossigeno.



LA BASICITÀ DEGLI ALCOLI E DEI FENOLI

Gli alcoli e i fenoli sono basi deboli,

avendo dei doppietti elettronici non condivisi sull'ossigeno,
vengono protonati dagli acidi forti.



alcol che si
comporta da base

ione alchilossonio

I TIOLI O MERCAPTANI

Sono derivati monoalchilici dell'idrogeno solforato:

H-S-H
idrogeno solforato

R-S-H
tioalcol

Il gruppo funzionale dei tioli è **-SH** (sulfidrile), chiamato gruppo sulfidrilico (o tiolico), contenente lo **zolfo**,

vi sono tioalcoli **primari, secondari, terziari,**

hanno grande tendenza a reagire con il mercurio e con altri metalli pesanti per dare sali,

la nomenclatura prescrive il suffisso **-tiolo** aggiunto al nome dell'idrocarburo.

I TIOLI

LE PROPRIETÀ FISICHE E CHIMICHE

Formando meno ponti idrogeno degli alcoli, i tioli hanno una temperatura di ebollizione e una minore solubilità in acqua dei corrispondenti alcoli,

a basso peso molecolare sono liquidi volatili e tossici,

hanno un odore **repellente**,

trattando un acido con un tioalcol si ottiene un **tioestere**,

i tioli sono ossidati facilmente **a disolfuri** da agenti ossidanti blandi come l'acqua ossigenata o lo iodio.



GLI ETERI

La formula generale degli eteri è:



dove R e R' possono essere gruppi identici o diversi,
sono ottimi solventi,

sono derivati dagli alcoli. Si ottengono dalla **condensazione di due molecole di alcol** per eliminazione di una molecola d'acqua,



Il nome dell'etere è formato aggiungendo al nome dei **due radicali** la parola etere.

GLI ETERI

LE PROPRIETÀ FISICHE E CHIMICHE

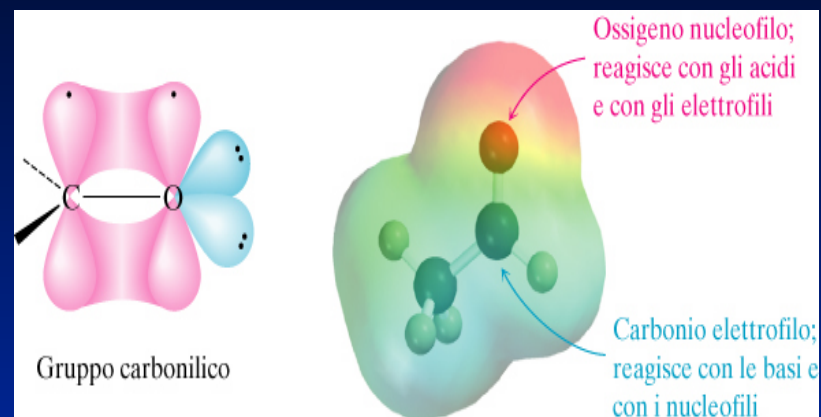
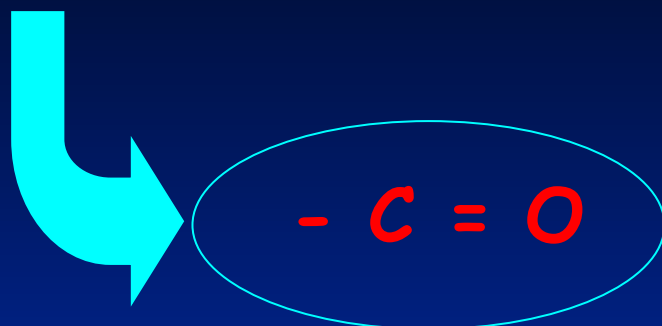
Non avendo gruppi ossidrilici **non formano ponti idrogeno**, hanno quindi una bassa temperatura di ebollizione e sono insolubili in acqua,

sono **liquidi volatili**,

sono **composti incolori**, dotati di **odori** abbastanza gradevoli,

hanno una **scarsissima reattività chimica**, perché tutti i legami sono molto forti e perché manca una polarizzazione del legame **C-O**.

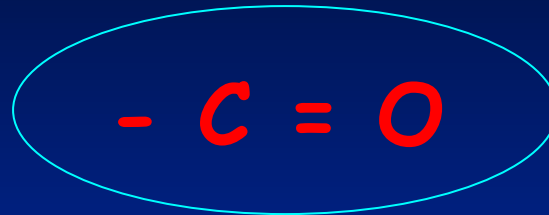
IL GRUPPO CARBONILICO



In esso vi è un parziale addensamento di **4 elettroni** di legame sull'atomo di **ossigeno**, che viene ad assumere una **parziale carica negativa** (punto di attacco da parte di **reattivi elettrofili**), mentre il **carbonio** assume una parziale carica **positiva** (punto di attacco da parte di **reattivi nucleofili**).

Inoltre, il **doppio legame** è molto reattivo e tende a scindersi in **legami semplici**.

IL GRUPPO CARBONILICO



I tre atomi legati al carbonio carbonilico si trovano sullo stesso piano, con angoli di legame di 120° .

Le aldeidi sono composti con almeno un atomo di **H** legato al carbonio carbonilico,

i chetoni sono composti in cui il carbonio carbonilico è legato ad altri due atomi di **C**.

LA NOMENCLATURA



LE ALDEIDI



I CHETONI

nel sistema IUPAC la desinenza
caratteristica è

-ALE,

es. metanale, etanale...

nel sistema IUPAC la desinenza
caratteristica è

-ONE,

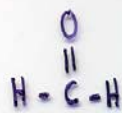
es. propanone, butanone...

NOIENCLATURA

16

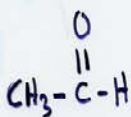
NEL SISTEMA IUPAC LA DESINENZA CARATTERISTICA

PER LE ALDEIDI È -ALE



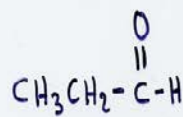
METANALE

(FORMALDEIDE)



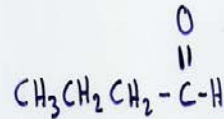
ETANALE

(ACETALDEIDE)



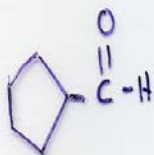
PROPANALE

(PROPIONAL-
DEIDE)



BUTANALE

(n-BUTIRALDEIDE)



CICLOPENTAN CARBALDEIDE

(FORMILCICLOPENTANO)



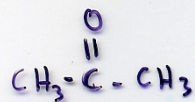
BENZALDEIDE

(BENZENCARBALDEIDE)

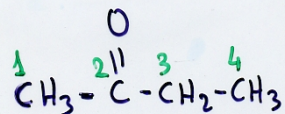
(ALDEIDE BENZOICA)

NEL SISTEMA IUPAC LA DESINENZA DEI CHETONI

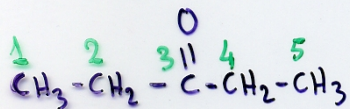
E' - ONE



PROPANONE
(ACETONE)



2-BUTANONE
(ETIL METIL CHETONE)



3-PENTANONE
(DIETIL CHETONE)



CICLOESANONE

LE ALDEIDI E I CHETONI

LE PROPRIETÀ FISICHE E CHIMICHE

Le **aldeidi** possono aggregarsi formando legami idrogeno, quindi, la temperatura di ebollizione è superiore a quella aspettata, ma inferiore a quella degli alcoli corrispondenti,

a basso peso molecolare hanno una qualche solubilità,

i **chetoni**, non formando legami idrogeno fra loro, hanno la temperatura di ebollizione in funzione del loro peso molecolare,

i chetoni inferiori sono solubili in acqua,

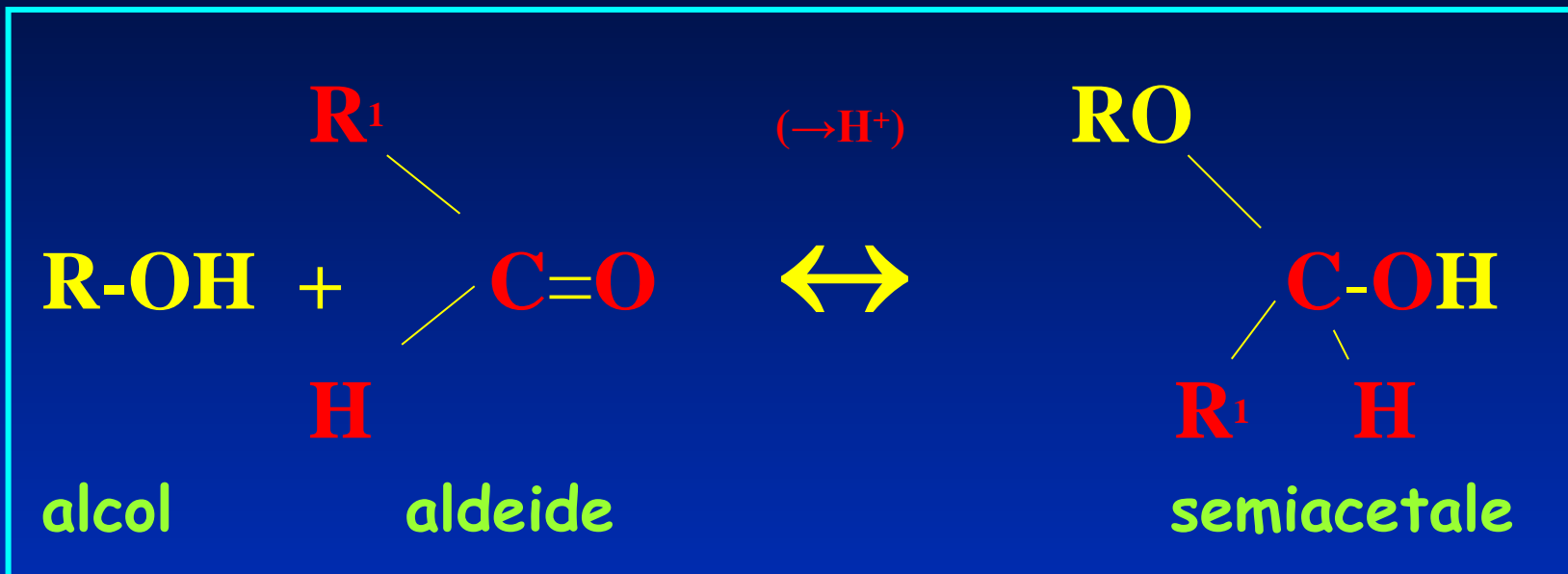
i gruppi **aldeidico** e **chetonico** sono gruppi prochirali.

L'ADDIZIONE DI ALCOLI

L'addizione di alcoli ad aldeidi determina la formazione di **semiacetali** e poi di **acetali**.

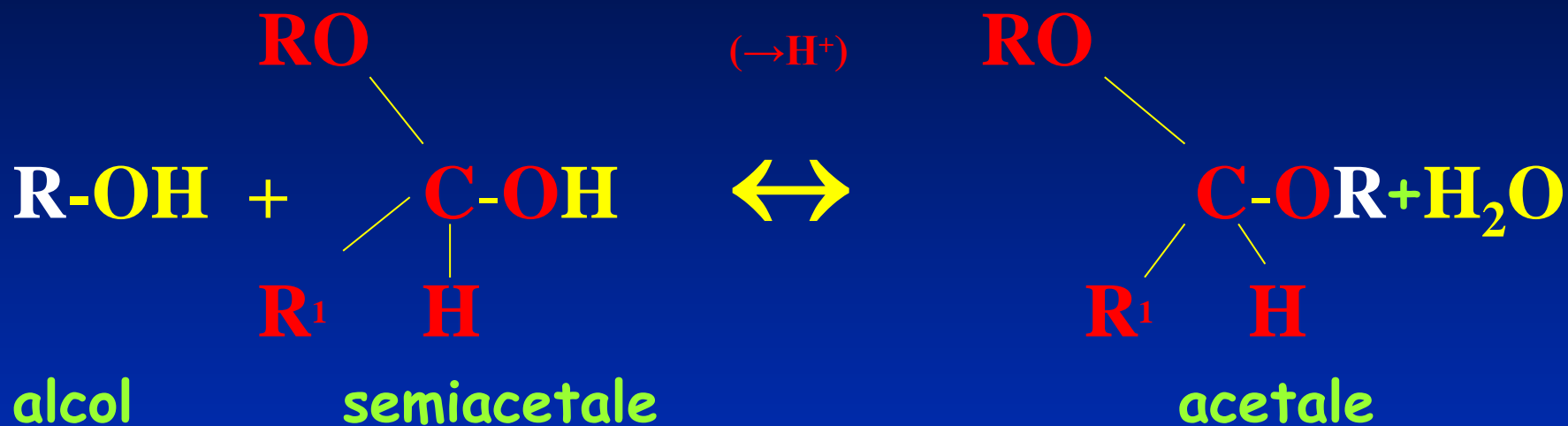
L'addizione di alcoli a chetoni determina la formazione di **semichetali** e poi di **chetali**.

L'ADDIZIONE DI ALCOLI AD ALDEIDI E CHETONI CON FORMAZIONE DI SEMIACETALI E SEMICHETALI



I chetoni reagiscono con gli alcoli in maniera analoga formando i **semichetali**.

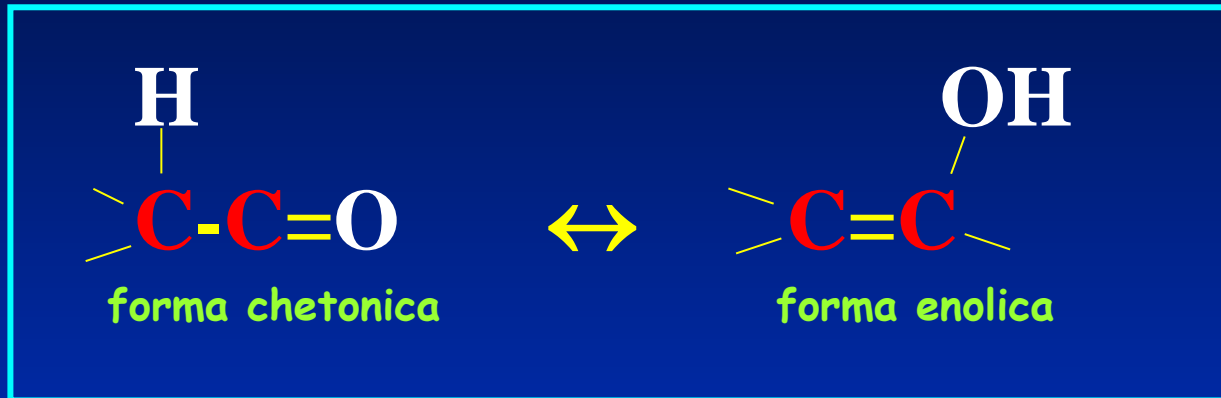
L'ADDIZIONE DI ALCOLI A SEMIACETALI E SEMICHETALI CON FORMAZIONE DI ACETALI E CHETALI



I semichetali reagiscono con gli alcoli in maniera analoga formando i **chetali**.

LA TAUTOMERIA CHETO-ENOLICA

Molte aldeidi e molti chetoni esistono come miscela in equilibrio tra due forme, dette forma **chetonica** e forma **enolica**.



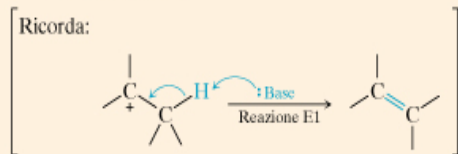
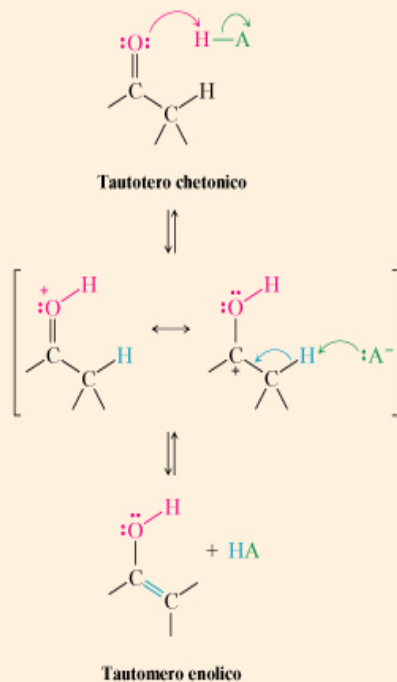
Quando una aldeide (o un chetone) ha adiacente al gruppo carbonilico **un atomo di carbonio a cui è legato un idrogeno (idrogeno in alfa)**, può dare la **tautomeria cheto-enolica**, ovvero una reazione di trasferimento protonico che trasforma una aldeide (o un chetone) in un enolo.

Le due forme differiscono per la posizione di un protone e di un doppio legame; le due forme dell'aldeide e del chetone sono dette **tautomeri**.

LA TAUTOMERIA CHETO-ENOLICA

La protonazione dell'ossigeno carbonilico da parte del catalizzatore acido HA genera un catione che è rappresentato da due strutture di risonanza.

La perdita di H⁺ dalla posizione α per reazione con la base A⁻ fornisce il tautomero enolico e rigenera il catalizzatore HA.

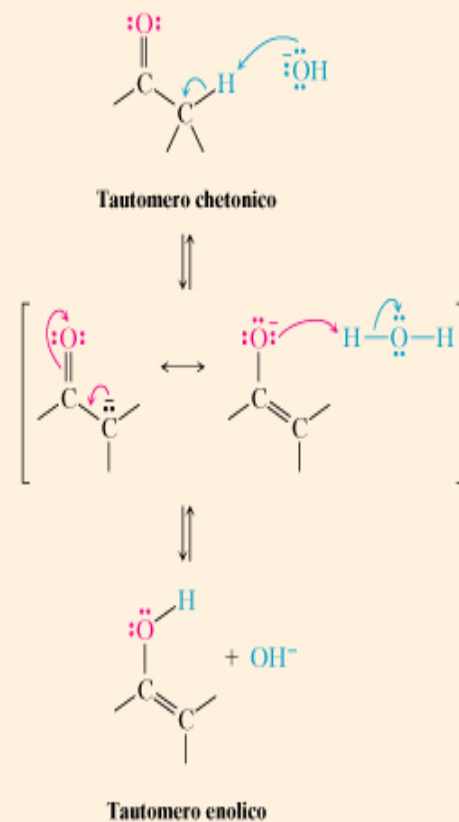


© 1999 JOHN MCMURRY

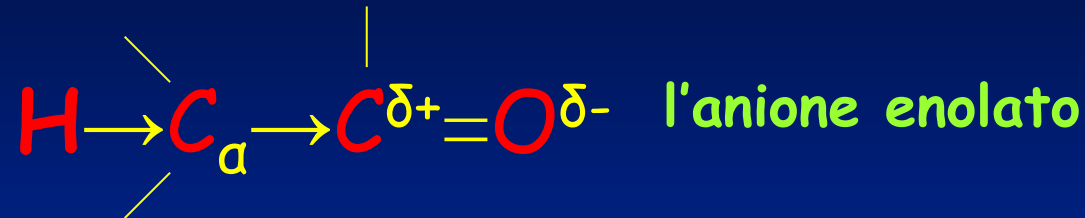
La base rimuove un idrogeno acido dalla posizione α del composto carbonilico formando un anione enolato che ha due strutture di risonanza.

La protonazione dell'anione enolato sull'atomo di ossigeno porta alla formazione dell'enolo e rigenera il catalizzatore basico.

© 1999 JOHN MCMURRY

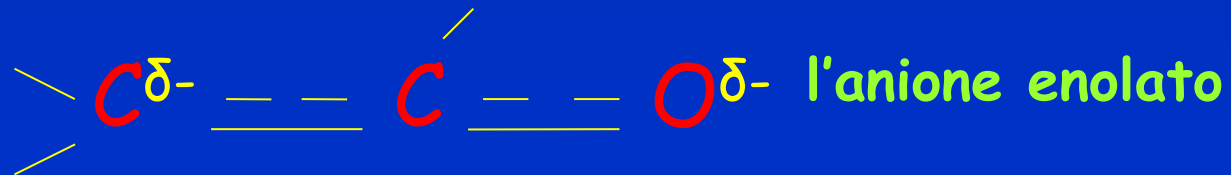


L'ACIDITÀ DEGLI IDROGENI IN α



Un idrogeno che si trova su un carbonio adiacente (**in alfa**) a un carbonio carbonilico è più acido dei comuni idrogeni C-H.

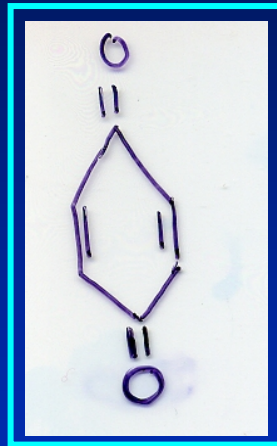
Infatti, la carica negativa **dell'anione enolato** è distribuita tra l'atomo di carbonio in alfa e l'atomo di ossigeno carbonilico.



I CHINONI

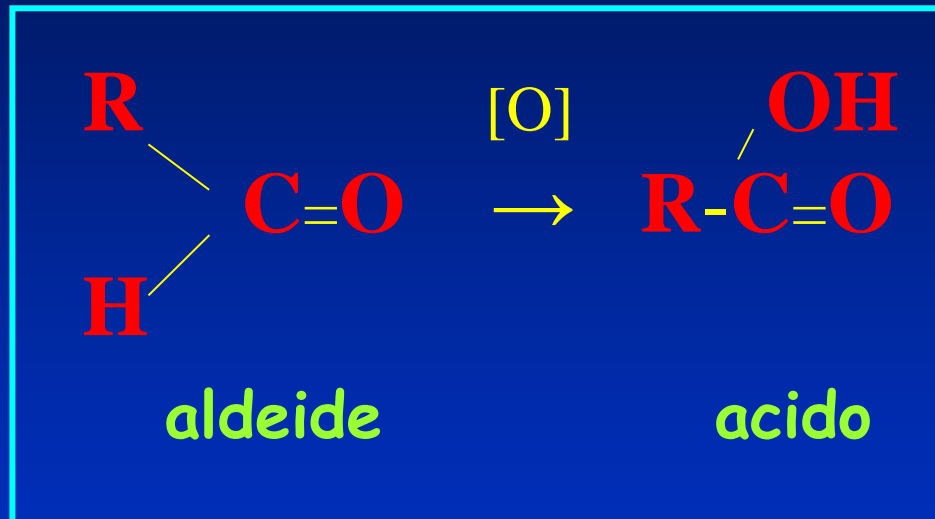
I chinoni sono dichetoni ciclici in cui il carbonio del gruppo chetonico fa parte di un anello insaturo:

es. **1,4 benzochinone (parabenzochinone)**.



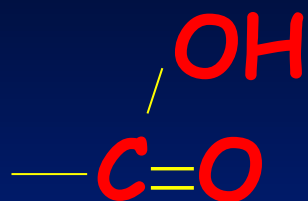
Vi sono 2 benzochinoni, di cui il più importante è il **parabenzochinone**, che fa parte della molecola del **coenzima Q** e della **vitamina K**.

L'OSSIDAZIONE DEI COMPOSTI CARBONILICI



Per ossidazione di un'aldeide si ottiene un acido con lo stesso numero di atomi di carbonio; i chetoni non sono ossidati, perché non hanno attaccato al gruppo carbonilico un atomo di idrogeno.

GLI ACIDI CARBOSSILICI



gruppo carbossilico



- Nella **nomenclatura IUPAC**, al posto della lettera finale **-O** del nome dell'alcano corrispondente, si mette il suffisso **-OICO** e si premette la parola **acido**; il più semplice è l'**acido formico**, (o **metanoico**).

β α
3 2 1



nome IUPAC: **ac.2-bromopropanoico**

nome comune: **ac.α-bromopropionico**

GLI ACIDI CARBOSSILICI

Gli acidi organici si dividono in **saturo** e **non saturo**, questi ultimi contengono almeno un doppio o un triplo legame,

Un acido si definisce **monocarbossilico** se ha un solo gruppo carbossilico, **bicarbossilico** se ne ha due, ecc.,

si chiamano **acidi grassi** quegli acidi in cui il gruppo **R** è costituito da una lunga catena carboniosa non ramificata,

oltre alla **nomenclatura IUPAC** si adoperano nomi d'uso che ricordano da quale materiale l'acido è stato preparato per la prima volta (es. l'**ac. formico** dalle formiche).

GLI ACIDI CARBOSSILICI

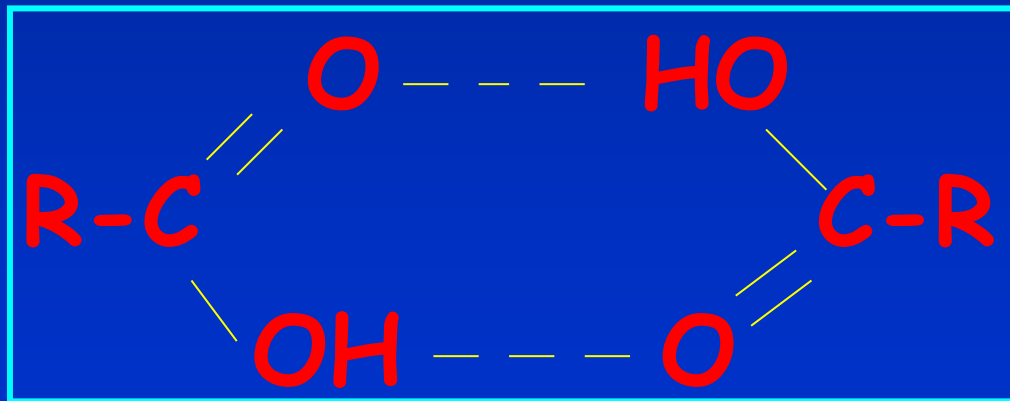
LE PROPRIETÀ FISICHE E CHIMICHE

I primi termini della serie sono **liquidi e incolori**,

gli acidi carbossilici sono composti **polari**,

hanno punti di ebollizione piuttosto elevati per il loro peso molecolare,

hanno proprietà di formare **legami idrogeno** con se stessi e con altre molecole;
questo spiega la loro **elevata solubilità** in acqua.



GLI ACIDI CARBOSSILICI

LE PROPRIETÀ FISICHE E CHIMICHE

Per aumentare la solubilità in acqua, un acido organico può essere salificato, così si avrà la formazione di legami **ione-dipolo** tra l'**anione** e le molecole d'**acqua**,

la solubilità aumenta se nella molecola vi sono **altri gruppi idrofilici**, ad esempio alcolici, aldeidici, tiolici, carbossilici, ecc.,

Negli animali gli acidi organici sono quasi completamente **dissociati**, quindi sotto forma di **ioni**.

GLI ACIDI CARBOSSILICI

LE REAZIONI CHIMICHE

Reazioni di salificazione: gli acidi organici trattati con una base danno i sali,

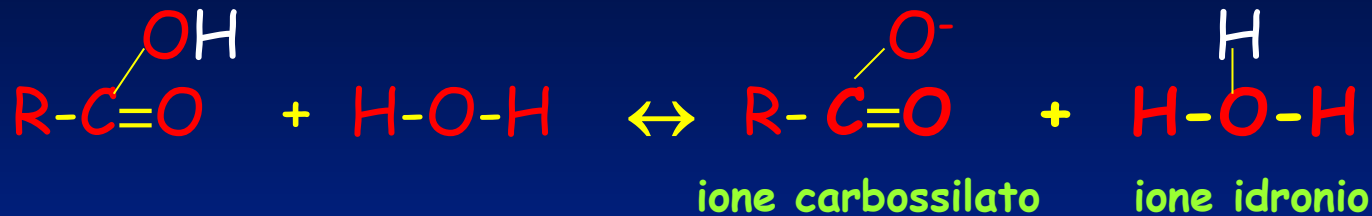
reazioni di esterificazione: gli acidi carbossilici reagendo con un alcol danno gli esteri e reagendo con i tioalcoli danno i tioesteri,

reazioni di disidratazione: eliminando una molecola d'acqua da due molecole di acido carbossilico si ottiene un'anidride organica,

reazione di decarbossilazione: per ossidazione del carbonio del gruppo carbossilico si ottiene anidride carbonica e un idrocarburo.

L'ACIDITÀ

Gli acidi carbossilici si dissociano per formare un anione carbossilato e uno ione idronio.



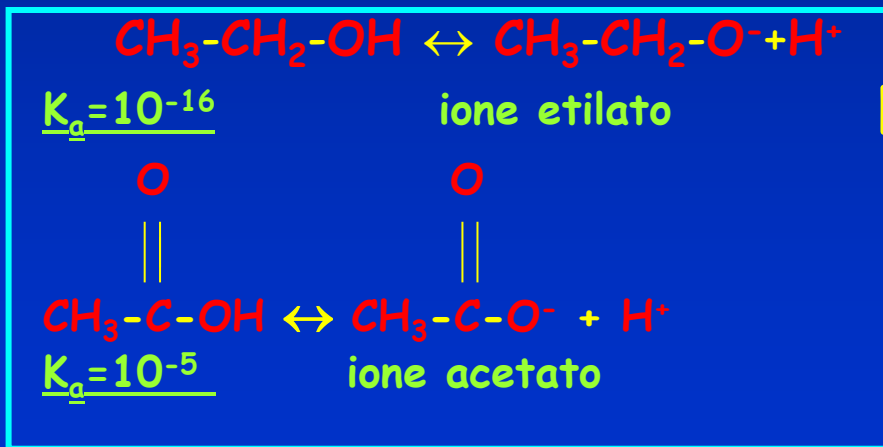
L'acidità viene espressa quantitativamente dalla costante di acidità o di ionizzazione (K_a): $\text{p}K_a = -\log K_a$ ($\text{p}K_a$ tra 4 e 5)

$$K_a = \frac{[\text{RCO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{RCO}_2\text{H}]} \quad \text{p}K_a = -\log K_a$$

LA RISONANZA DELLO IONE CARBOSSILATO

Nello **ione etilato** la carica negativa é localizzata su un solo atomo di ossigeno, mentre nello **ione carbossilato** (es. l'**acetato**) può essere delocalizzata per risonanza.

La carica negativa é infatti dispersa su 2 atomi di ossigeno, per cui ogni atomo di ossigeno ne porta la metà, così lo **ione acetato** viene **stabilizzato per risonanza** e aumenta l'acidità.

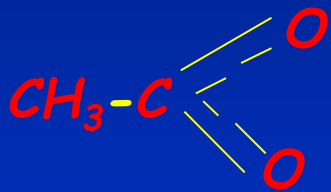


L'EFFETTO DELLA STRUTTURA SULL'ACIDITÀ

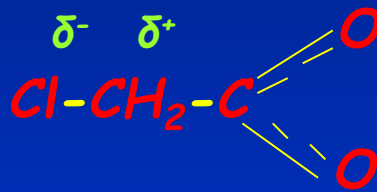
L'effetto induttivo dei gruppi legati al carbossile:

i gruppi elettron-attrattori (es. il **cloro**) fanno crescere l'acidità.

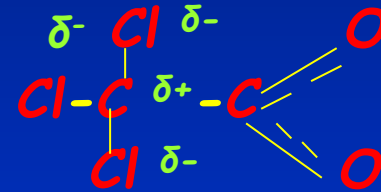
Gli elettroni sono infatti attratti in direzione dell'atomo di **Cl** e la carica tende a disperdersi su un maggior numero di atomi; quindi, quanto più numerosi sono gli atomi di **Cl**, tanto maggiore è l'effetto e **maggiore è la forza dell'acido**.



acetato



cloroacetato



tricloroacetato

I gruppi elettron-repulsori fanno diminuire l'acidità.

LA SALIFICAZIONE DEGLI ACIDI

Gli acidi carbossilici reagiscono con le basi per formare dei sali.



Il nome dei sali degli acidi organici e dell'anione si forma sostituendo la desinenza **-ico** con quella **-ato**.

Nelle cellule animali non si hanno gli ac. carbossilici, ma i loro sali; la carica negativa degli anioni è neutralizzata dalla carica positiva di ioni **Na⁺** e **K⁺**.

I CHETOACIDI

Gli acidi organici, che contengono anche un gruppo carbonilico, sono spesso chiamati con il termine generico di chetoacidi.



α

2 1

Alfa-chetoacido



β

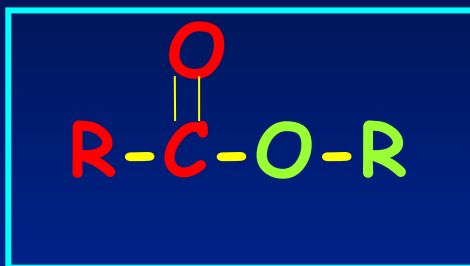
3 2 1

Beta-chetoacido

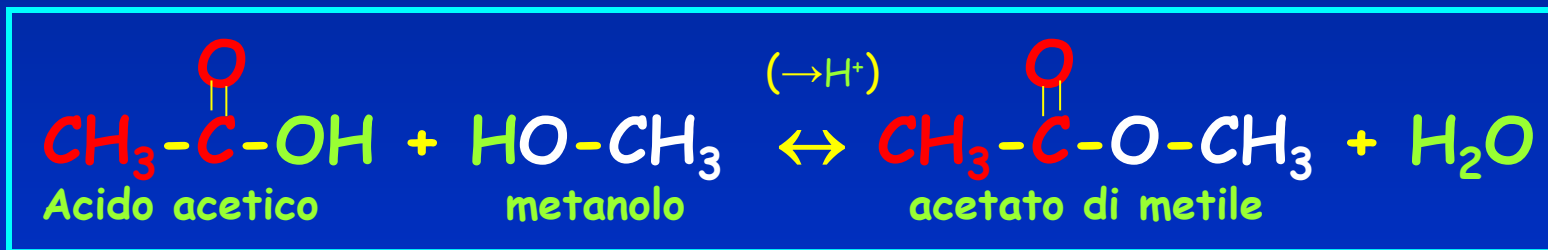
Il **gruppo chetonico** aumenta la solubilità in acqua; gli **alfa** e i **beta chetoacidi** sono formati nelle nostre cellule dalla **ossidazione degli alfa e beta-idrossiacidi** (es. **ac. piruvico**).

GLI ESTERI

Gli esteri derivano dagli acidi organici per sostituzione del gruppo $-OH$ con un gruppo $-OR$.



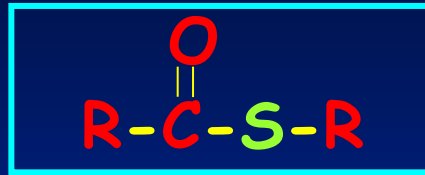
Gli esteri sono sintetizzati facendo reagire un alcol con un acido organico, con l'eliminazione di una molecola d'acqua.



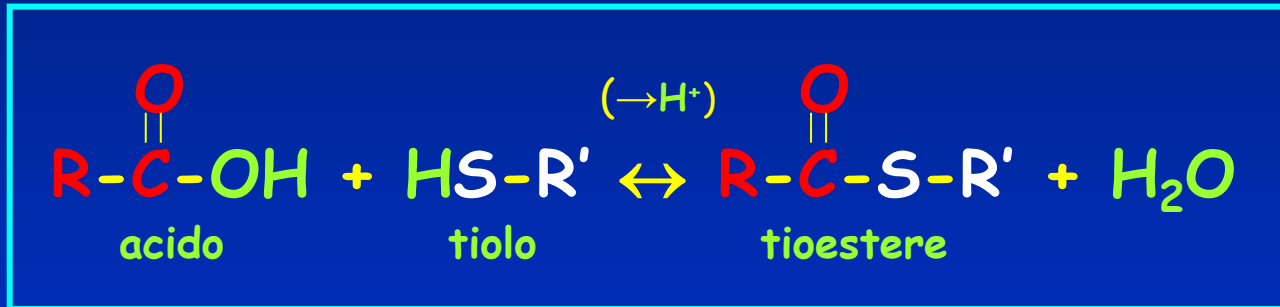
La nomenclatura degli esteri è analoga a quella dei sali.

I TIOESTERI

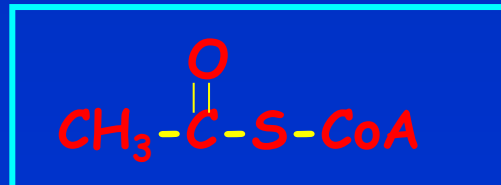
Hanno la stessa struttura generale degli esteri, in cui un atomo di zolfo sostituisce un atomo di ossigeno.



Quando un acido organico reagisce con un tiolo si forma un **tioestere**.



Un importante tioestere è l'**acetil-coenzima A**.



L'ACETIL-COENZIMA A

Esso permette l'utilizzo del prodotto della glicolisi, il **piruvato**, nel ciclo di Krebs,

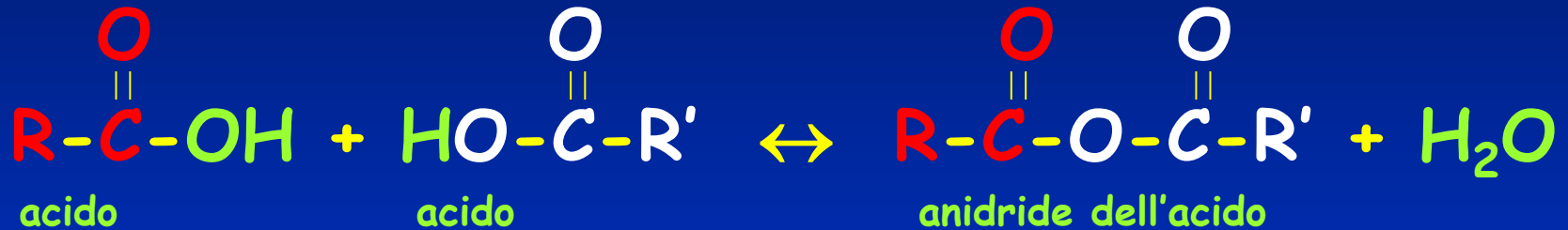
è il **punto d'incontro** del metabolismo degli zuccheri, delle proteine e dei lipidi;

inoltre, è precursore dell'**HMG-CoA**, componente fondamentale delle vie di sintesi del colesterolo.

HMG-CoA: 3-idrossi-3-metilglutaril-coenzima A.

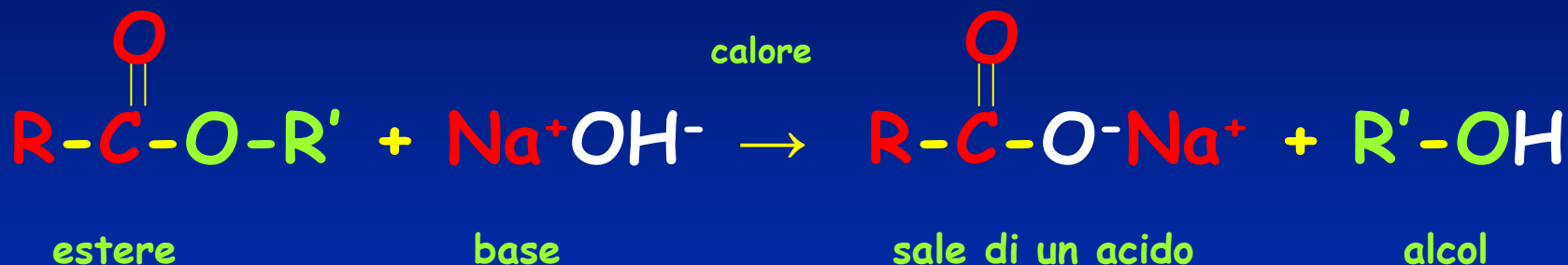
LE ANIDRIDI

Le anidridi derivano dagli acidi carbossilici per eliminazione di una molecola d'acqua da due gruppi carbossilici.

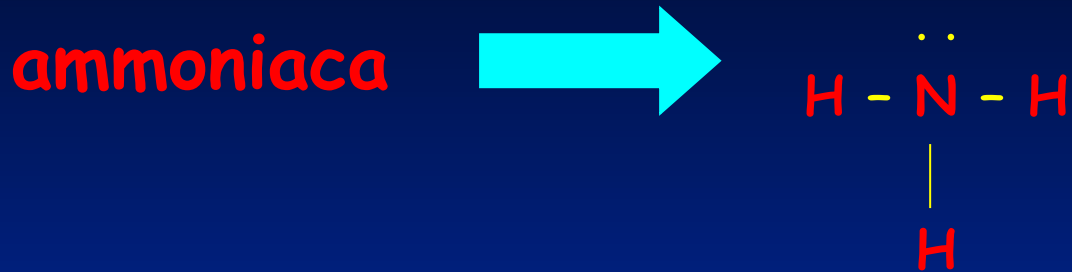


LA SAPONIFICAZIONE DEGLI ESTERI

Si definisce **saponificazione**
l'idrolisi alcalina degli esteri.



LE AMMINE

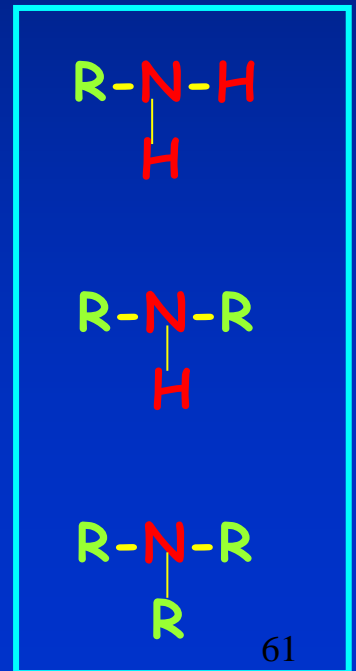


Le ammine derivano dall'ammoniaca e si distinguono in

ammine primarie: un H è sostituito da un gruppo R,

ammine secondarie: due H sono sostituiti da gruppi R,

ammine terziarie: tre H sono sostituiti da gruppi R.

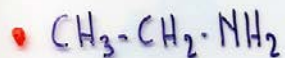


LA NOMENCLATURA

NELLE AMMINE ALIFATICHE

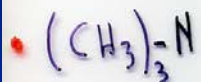
SI PREMETTONO I NOMI DEI GRUPPI ALCHILICI

LEGATI ALL'AZOTO AL SUFFISSO -AMMINA



ETILAMMINA

(PRIMARIA)



TRIHETILAMMINA

(TERZIARIA)

I COMPOSTI CHE HANNO UN GRUPPO AMMINICO LEGATO

AD UN ANELLO AROMATICO VENGONO CONSIDERATI

DERIVATI DELL'ANILINA



ANILINA



p-BROMO ANILINA

LE AMMINE

PROPRIETÀ FISICHE

Le ammine possono formare **ponti idrogeno**,

hanno temperatura di fusione e di ebollizione **superiori** a quelle attese in base al loro peso molecolare,

l'azoto ha elettronegatività minore dell'ossigeno, quindi, i legami idrogeno sono **più deboli** di quelli formati dall'ossidrile alcolico,

conseguentemente, le ammine bollono a **temperatura minore** degli alcoli a uguale peso molecolare,

il carattere idrofobico del gruppo **R** provoca una diminuzione della loro solubilità in acqua.

LE AMMINE

PROPRIETÀ CHIMICHE

Le ammine sono **composti basici**, poiché l'azoto ha un doppietto di elettroni non impegnato in legami,

una **ammina primaria** è **più** basica dell'**ammoniaca** e **meno** basica di un'**ammina secondaria**,

un'**ammina aromatica** (es. l'**anilina**) è **meno** basica di un'**ammina alifatica** (es. la **metilammina**),

quando un'ammina è in **presenza di un acido**, il gruppo amminico si protonizza e l'azoto assume una carica positiva, che viene neutralizzata dall'anione dell'acido.

LA BASICITÀ DELLE AMMINE

Le ammine, come l'ammoniaca, danno soluzioni acquose basiche:

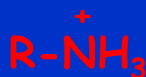


La costante d'equilibrio di questa reazione prende il nome di costante di basicità K_b

$$K_b = \frac{[\text{R-NH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{R-NH}_2]} \quad \text{p}K_b = -\log K_b$$

IL PRINCIPIO GENERALE

- I **GRUPPI ELETTRON-REPULSORI (GRUPPI R)** PROVOCANO UN AUMENTO DELLA BASICITÀ DELLE AMMINE, MENTRE I **GRUPPI ELETTRON-ATTRATTORI** PROVOCANO UNA DIMINUZIONE DELLA BASICITÀ DELLE AMMINE.
- I **GRUPPI ELETTRON-ATTRATTORI** AUMENTANO L'ACIDITÀ DEGLI ACIDI CONIUGATI:



LE AMMINE AROMATICHE SONO BASI MOLTO PIU' 38
DEBOLI DELLE AMMINE ALIFATICHE

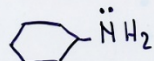
Es.

ANILINA



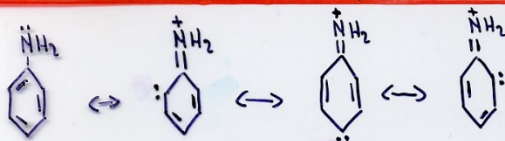
$K_b = 4,2 \cdot 10^{-10}$

CICLOESILAMMINA



$K_b = 5,5 \cdot 10^{-4}$

QUESTO E' DOVUTO ALLA DELOCALIZZAZIONE PER
RISONANZA DEL DOPPIETTO ELETTRONICO NON CONDIVISO,
POSSIBILE NELL'ANILINA, MA NON NELLA CICLOESILAMMINA



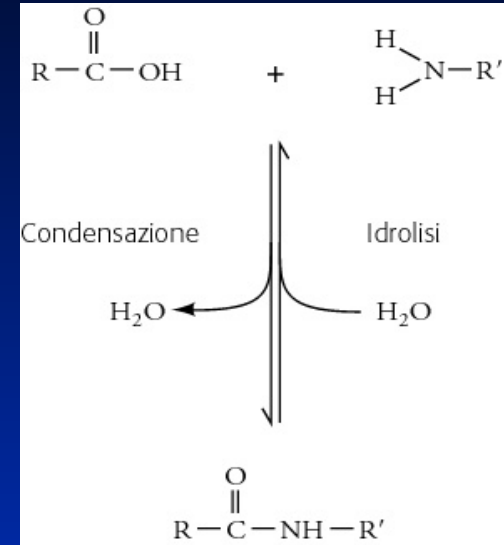
STRUTTURE DI RISONANZA DELL'ANILINA

LA RISONANZA STABILIZZA LA FORMA NON PROTONATA
DELL'ANILINA

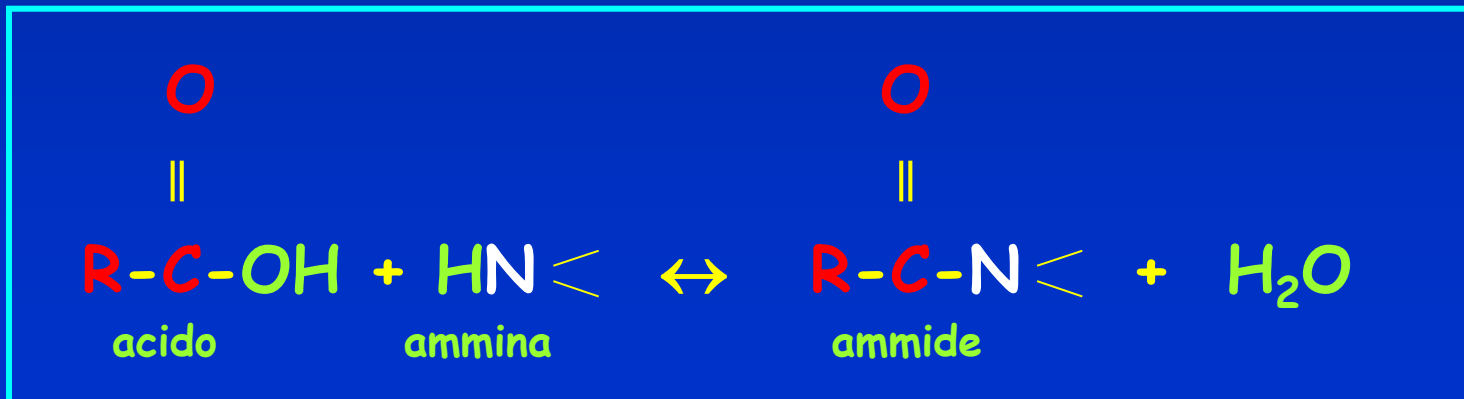
IL DOPPIETTO ELETTRONICO NON CONDIVISO E'
DELOCALIZZATO E QUINDI E' MENO DISPONIBILE
AD ESSERE CEDUTO AD UN PROTONE.

LE AMMIDI

Un'ammide è un composto contenente azoto.



Le ammidi derivano dalla reazione tra un **acido** e una **ammina**.



LA BASICITÀ DELLE AMMINE E DELLE AMMIDI



ammina

DOPPIETTO SULL'AZOTO LOCALIZZATO, DISPONIBILE PER LA PROTONAZIONE

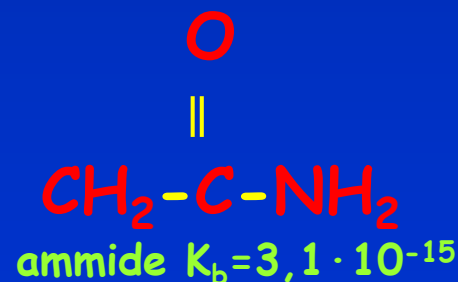


DOPPIETTO SULL'AZOTO DELOCALIZZATO, MENO DISPONIBILE PER LA PROTONAZIONE

L'effetto della delocalizzazione si evidenzia dai più bassi valori di K_b delle **ammidi** rispetto a quelli delle **ammine**.



ammina $K_b = 4,7 \cdot 10^{-4}$



LE AMMINE PRIMARIE SONO ACIDI MOLTO PIÙ DEBOLI DEGLI ALCOLI



Il pK_a delle ammine primarie é ≈ 40

Il pK_a degli alcoli é ≈ 16

Il motivo é che l'azoto é molto meno elettronegativo dell'ossigeno e quindi stabilizza la carica negativa meno efficacemente.

LE AMMIDI SONO ACIDI MOLTO PIU' FORTI DELLE AMMINE



I loro valori di pK_a sono vicini a quelli degli **alcoli**, infatti, la carica negativa dello **ione ammidato** può essere delocalizzata per risonanza;

l'**azoto dell'ammide** porta una parziale carica positiva, è quindi più facile per l'ammide perdere un protone, anch'esso carico positivamente.

LE IMMINE

Sono composti organici che derivano formalmente da **aldeidi** e **chetoni** per sostituzione dell'atomo di ossigeno carbonilico con un atomo di azoto. Sono quindi caratterizzate dalla presenza del gruppo funzionale **$>C=N-$**

L'ADDIZIONE di NUCLEOFILI ALL'AZOTO



Ammina primaria

Prodotto di addizione tetraedrico



Immina (base di Schiff)



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	$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}=\text{NH}$
Amminico	$-\text{NH}_2$	Estere	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{O}-\text{R} \end{array}$	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	$-\text{SH}$