

APPUNTI DI CHIMICA E PROPEDEUTICA BIOCHIMICA

aa 2007/2008

Giordano Perin



1

CHIMICA INORGANICA



PRINCIPI E DEFINIZIONI

ATOMO: la più piccola parte di un elemento capace di partecipare ad una reazione di trasformazione chimica.

ELEMENTO: sostanza formata da atomi di un solo tipo.

MOLECOLA: combinazione di atomi.

REAZIONE CHIMICA: processo nel quale si rompono vecchi legami e se ne generano di nuovi.

Esistono alcune leggi fondamentali a disciplinare i rapporti di combinazione fra i vari elementi presenti in natura, in particolare:

- **LEGGE DELLE PROPORZIONI DEFINITE:** gli elementi che costituiscono un composto sono in esso presenti in proporzioni ben precise.
- **LEGGE DELLE PROPORZIONI MULTIPLE:** quando un elemento A in in quantità determinata si combina con un elemento B in diverse quantità, le diverse quantità di elemento B sono fra loro multipli interi.

Le reazioni chimiche possono coinvolgere diversi tipi di elementi e di composti, per semplicità le diverse combinazioni possono essere classificate in questo modo:

1. **METALLO + OSSIGENO = OSSIDO**
 1. **CARATTERISTICHE:** molto comuni in natura.
 2. **NOMENCLATURA:**
 1. prefisso = ossido di.
 2. suffisso = oso per la valenza minore ico per la valenza maggiore.
2. **OSSIDO + ACQUA = IDROSSIDO**
 1. **CARATTERISTICHE:** sono caratterizzati dalla presenza del gruppo OH ossidrilico per con valenza 1.
 2. **NOMENCLATURA:**
 1. prefisso = idrossido di.
 2. suffisso = oso per la valenza minore, ico per la valenza maggiore.
3. **NON METALLO + OSSIGENO = ANIDRIDE**
 1. **CARATTERISTICHE:** si tratta di composti sovente presenti in natura in forma gassosa, sono molto comuni.
 2. **NOMENCLATURA:**
 1. prefisso: anidride.
 2. suffisso: osa per la valenza minore, ica per la valenza maggiore.
4. **ANIDRIDE + ACQUA = ACIDO**
 1. **CARATTERISTICHE:** composti fondamentali per la vita umana e non solo, sono presenti in natura in modi molto diversi e presentano delle caratteristiche del tutto particolari.
 2. **NOMENCLATURA:**
 1. prefisso: acido.
 2. Suffisso: sono in questo caso possibili ben quattro valenze, è quindi necessario aggiungere al termine connotativo del composto anche un prefisso, nell'ordine dalla valenza minore alla maggiore:
 1. ipo...oso.
 2. oso.
 3. ico.

4. per...ico.

5. ACIDO + IDROSSIDO = SALE

1. CARATTERISTICHE: si tratta di composti che scaturiscono da una reazione di neutralizzazione, sostanzialmente si ha la reazione di due composti a dare acqua e un sale. Sono estremamente comuni in natura.
2. NOMENCLATURA. Si utilizza il termine connotativo il gruppo dell'acido che ha partecipato alla reazione aggiungendo suffisso adeguato, in questo caso ato per la valenza minore ito per la valenza maggiore.

6. IDROGENO + METALLO = IDRACIDO

1. CARATTERISTICHE: si tratta di composti molto comuni, a questa categoria appartengono alcuni degli acidi più forti a noi noti.
2. NOMENCLATURA:
 1. prefisso: acido.
 2. Suffisso: idrico.

7. IDRACIDO + IDROSSIDO= SALE BINARIO

1. CARATTERISTICHE. Si tratta di sali non quaternari ma binari, sono molto comuni in natura.
2. NOMENCLATURA:
 1. prefisso: nome dall'elemento seguito dal suffisso uro.
 2. Suffisso: nome dell'elemento coinvolto preceduto da "di"

CONCETTI CHIAVE: nel esprimere determinati concetti in termini chimici è necessario utilizzare una terminologia particolare ed appropriata, in particolare si definiscono:

- PESO O MASSA ATOMICA: si tratta peso medio di un atomo relativo ad un dodicesimo del peso del carbonio 12. Con il termine medio si mette in luce come tale numero prenda in considerazione anche la presenza di isotopi: gli isotopi sono particolari tipi di forme di un atomo presenti in natura e differiscono unicamente per il diverso numero di neutroni presenti nel nucleo (non muta quindi la carica complessivamente ma unicamente la massa), essi vengono distinti indicando il loro numero di massa. Prendiamo il caso dell'idrogeno, esso si trova in natura in tre diverse forme:
 - IDROGENO che presenta unicamente un protone nel nucleo ed è la specie più diffusa.
 - DEUTERIO: presenta un neutrone ed un protone nel nucleo, è molto meno diffuso.
 - TRIZIO: presenta un protone e due neutroni nel nucleo, è molto meno diffuso.

Complessivamente la massa atomica dell'idrogeno sarà quindi 1,008.

L'unità di misura utilizzata per esprimere tale grandezza è il DALTON dove

$$1 \text{ dalton} = 1,6606 \cdot 10^{-24} \text{ g.}$$

- PESO O MASSA MOLECOLARE: si tratta della somma delle masse atomiche degli atomi che compongono una molecola.
- MOLE: si tratta della quantità in grammi di un elemento o di una sostanza equivalente alla sua massa molecolare.
 - MOLI = MASSA/PESO MOLECOLARE.
- NUMERO DI AVOGADRO: il numero di avogadro esprime il numero esatto di molecole o atomi (a seconda che si parli di sostanze o elementi) presenti in una mole di sostanza = $6,022 \cdot 10^{23}$.
- EQUIVALENTI: entità numerica che esprime in che quantità e in che rapporto si trova un dato composto in una reazione, si usano per reazioni e per composti particolari come:
 - ACIDI: numero di H⁺ presenti.

- BASI: numero di OH⁻ presenti.
- REDOX: numero di e⁻ scambiati.
- IONI: carica dello ione indipendentemente dal segno.

Le applicazioni di queste formule sono molto diverse, in particolare:

- EQUIVALENTI = GRAMMI / PESO EQUIVALENTE.
- PESO EQUIVALENTE = MOLI / VALENZA.
- EQUIVALENTI = MOLI * VALENZA.

In una qualsiasi reazione chimica tutti gli elementi appaiono con il medesimo numero di equivalenti.

APPLICAZIONI STECHIOMETRICHE: questi concetti sono molto utili nel momento in cui ci si trova ad affrontare un problema reale come:

determinare le percentuali di un singolo elemento presente in un composto: nota la formula è sufficiente applicare una proporzione del tipo:

PA elemento : PM molecola = X : 100

determinare la formula di un composto note le sue componenti percentuali: si tratta di un procedimento tipico in laboratorio: per prima cosa ipotizzo di possedere esattamente 100g di sostanza dopo di che:

1. prendo i singoli pesi molecolari degli elementi coinvolti.
2. Calcolo il numero di moli di ciascun elemento.
3. Calcolo del rapporto molare, ossia il quoziente fra il numero di moli di ciascun elemento e il numero di moli presente in quantità inferiore. Questi sono numeri interi e rappresentano di fatto i coefficienti stechiometrici presenti nella formula.

Nel considerare quantità di sostanze diverse coinvolte nella medesima reazione chimica è quindi importante prendere in considerazione il fatto che, per la legge delle proporzioni definite, una data quantità di reagente non necessariamente deve reagire completamente nel corso della reazione, si distinguono quindi:

- REAGENTE LIMITANTE: si tratta del reagente che si consuma completamente.
- REAGENTE IN ECCESSO: si tratta del reagente presente in quantità tali da non consumarsi completamente durante la reazione.

LE SOLUZIONI: le soluzioni sono delle sostanze liquide molto particolari presenti in natura ed estremamente importanti per quanto riguarda la nostra sopravvivenza (corpora non agunt nisi soluta). Si definisce quindi SOLUZIONE una miscela (quindi separabile) omogenea (cioè in un unica fase) formata da un SOLVENTE presente in quantità maggiori e un SOLUTO presente in quantità minori. Le soluzioni sono il modo più semplice per mettere in contatto sostanze che in situazioni normali non potrebbero interagire, spesso sono l'unico modo per rendere una sostanza assorbibile dal nostro organismo.

La concentrazione di una soluzione è un concetto fondamentale nella descrizione di una soluzione, si tratta sostanzialmente di diversi modi per esprimere in che proporzione è presente il soluto nella soluzione o in che rapporti si trova rispetto al solvente, in particolare si ricordano:

1. %p = percentuale in peso = grammi di soluto in 100 grammi di soluzione.
2. %v = percentuale in volume = ml di soluto in 100ml di solvente.
3. % = percentuale mista = grammi di soluto in 100ml di soluzione.
4. PPM = parti per milione = grammi di soluto in un milione di grammi di soluzione.
5. M = molarità = moli di soluto in un litro di soluzione.
6. N = normalità = numero di equivalenti in un litro di soluzione.
7. m = molalità = grammi di soluto in 1000 grammi di solvente.

8. $X = \text{frazione molare} = \text{moli di soluto} / \text{moli totali}.$

IL LEGAME CHIMICO

IN UNA MOLECOLA CI SONO TANTI LEGAMI QUANTE SONO LE COPPIE DI ELETTRONI CONDIVISE: un legame chimico si forma solo e unicamente perché gli atomi o le molecole in esso coinvolte acquisiscono una conformazione più stabile, energeticamente più stabile e bassa (in caso contrario il legame non si forma), in poche parole l'energia di due atomi legati insieme è inferiore dell'energia dell'atomo da solo.

ENERGIA DI LEGAME: si definisce energia di legame di una molecola l'energia necessaria a rompere un numero di avogadro di legami, più grande è tale energia più forte sarà il legame.

In diverse situazioni e casi si formano quindi diverse tipologie di legame, i diversi legami si formano in base sostanzialmente alla diversa elettronegatività che contraddistingue gli atomi coinvolti. I diversi tipi di legami conosciuti sono sostanzialmente distinguibili in due grandi categorie:

1. **LEGAMI IONICI:** sono legami la cui forza è data sostanzialmente dalla presenza sui due atomi coinvolti di cariche opposte fra loro, in particolare coinvolge quindi un METALLO e un altro elemento con carattere NON METALLICO, il primo tende a perdere elettroni, mentre il secondo ad acquisirne, si formano così degli ioni che di fatto stabilizzano la configurazione elettronica dell'atomo e rendono possibile l'attrazione elettrostatica necessaria alla formazione del legame. Molecole caratterizzate dalla presenza di questo tipo di legame generalmente presentano:
 - ◆ allo stato SOLIDO una grande stabilità quindi:
 1. reticolo cristallino molto forte.
 2. Alte temperature di fusione ed ebollizione.
 3. Alta energia di legame.
 - ◆ Allo stato LIQUIDO ciascuno ione è separato dall'altro e circondato da ioni di carica opposta, in particolare questi composti in soluzione acquosa ma non solo sono capaci di condurre la corrente elettrica e sono detti Elettroliti.
 - ◆ Allo stato GASSOSO si trovano unicamente in soluzioni estreme, a questo stadio l'energia molecolare è tale che le molecole si trovano completamente separate fra loro.
2. **LEGAME COVALENTE:** si forma tra atomi con elettronegatività simile o uguale, non prevede la formazione di ioni o di molecole con carica netta. Si tratta del legame chimico PIÙ FORTE PRESENTE IN NATURA. Il legame covalente è classificabile in due grandi categorie:
 - ◆ **LEGAME COVALENTE PURO:** si tratta di un legame covalente che si instaura fra due atomi con identica elettronegatività, in questo caso il doppietto elettronico è completamente ed equamente condiviso, tale legame si instaura praticamente solo fra atomi uguali.
 - ◆ **LEGAME COVALENTE POLARE:** si tratta di un legame che si crea fra atomi con una lieve differenza di elettronegatività, si forma un legame caratterizzato da una condivisione non equa del doppietto elettronico che si trova preferenzialmente a ruotare intorno all'atomo con maggiore elettronegatività. Si tratta di un tipo di legame estremamente diffuso.
 - ◆ **LEGAME COVALENTE DATIVO,** si tratta di un legame nel quale la coppia di elettroni condivisa viene fornita da un solo atomo, detto donatore, e ricevuta da un altro detto accettore; è quindi condizione necessaria per effettuare questa forma di legame la

presenza di un atomo dotato di un orbitale pieno e di uno dotato di un orbitale vuoto. Questo tipo di legame viene spesso definito legame accettore-donatore e il complesso che si crea in tale situazione viene definito complesso o composto di coordinazione.

In linea generale un atomo può formare tanti legami covalenti quanti sono gli orbitali che presentano un unico elettrone, il numero di legami covalenti che un atomo può formare è detto VALENZA e un solido formato di atomi fra loro uniti unicamente con legame covalente è detto SOLIDO COVALENTE.

In generale il discriminante per determinare quale sarà il legame che si formerà è il valore della elettronegatività, in particolare si valuta la differenza di elettronegatività fra i due atomi coinvolti:

$\Delta_{el} = 0$ il legame sarà un legame di tipo covalente puro.

$0 < \Delta_{el} < 2$ il legame sarà di tipo covalente polare.

$\Delta_{el} > 2$ il legame sarà di tipo ionico.

In una molecola che presenta dei legami covalenti di tipo polare si formano inevitabilmente degli squilibri di carica che si manifestano sotto forma di momenti dipolari, in particolare una molecola caratterizzata dalla presenza di una polarità si dice DIPOLO. Un dipolo è caratterizzato dalla capacità di orientarsi all'interno di un campo elettrico. È importante sottolineare che momento dipolare ed elettronegatività sono strettamente correlati, ma indicano due cose diverse, il primo indica una caratteristica fisica della molecola (comportamento in un campo elettrico) il secondo invece indica una grandezza caratteristica di un atomo e rappresenta la sua capacità di attrarre elettroni. Inoltre se una molecola presenta una polarità bilanciata, può non avere un momento dipolare.

TEORIA DEL LEGAME DI VALENZA: si basa sostanzialmente su due punti fondamentali:

1. la condivisione degli elettroni si realizza con la sovrapposizione degli orbitali atomici.
2. Gli elettroni si organizzano in coppie che si dispongono il più lontano possibile fra loro.

Queste sono le regole che sostanzialmente stanno alla base della formazione dei legami fra i vari atomi che compongono la materia.

L'IBRIDAZIONE: si tratta di un fenomeno molto diffuso, sostanzialmente un atomo, per avere a disposizione una maggiore quantità di orbitali utili alla condivisione, mutano la loro configurazione elettronica creando degli orbitali che vengono definiti ibridi e consentono una maggior predisposizione al legame covalente.



in questo modo l'atomo ha la possibilità di creare ben 4 legami covalenti, in particolare si conoscono 3 tipi di ibridazione che corrispondono a diverse modalità di legame, si riconoscono infatti due tipi di

legami covalenti con orbitali ibridi:

- LEGAME σ : si tratta di un legame covalente normale fra due atomi che coinvolge almeno un orbitale ibrido. La sovrapposizione degli orbitali è in questo caso frontale e circolare, l'asse del legame è simmetrico.
- LEGAME π : può formarsi unicamente in presenza di un legame σ , si tratta di un legame che decisamente diverso, gli elettroni condivisi si pongono in un orbitali non ibridi e posti in senso perpendicolare rispetto al legame precedentemente descritto, si tratta di una sovrapposizione laterale di orbitali, con asse centrale ma di forma chiaramente allungata. In questo modo è possibile, a seconda del tipo di ibridazione creare, per il caso del carbonio, 4 legami covalenti σ (invece di tre grazie all'ibridazione di tipo sp^3), oppure 3 legami covalenti σ e un legame covalente π (grazie all'ibridazione sp^2), oppure 2 legami covalenti σ e due legami covalenti π .

ORBITALE DELOCALIZZATO: in alcuni casi il legame di tipo π viene delocalizzato rendendo il doppietto elettronico condiviso tramite la sovrapposizione comune a tutta la molecola creando di fatto una nube elettronica.

Un esempio tipico di ibridazione di orbitali è sicuramente la molecola di acqua: L'ossigeno presenta una configurazione elettronica di questo tipo: $1s^2 2s^2 2p^4$, potrebbe quindi, condividere due elettroni a formare due coppie condivise formando così una molecola planare e caratterizzata dalla presenza di angoli di legame di 90° (planare). In realtà la molecola di acqua risulta essere ben diversa nella realtà. Anzitutto non è una molecola planare, ma una molecola tridimensionale e inoltre gli angoli di legame non sono di 90° . ma molto più api, circa 104° . Tutto questo è dovuto ad alcuni fattori molto importanti.

1. LA MOLECOLA RISULTA POLARE per la presenza di un atomo a forte elettronegatività come l'ossigeno che attira gli elettroni di legame provocando uno scompenso di carica che va ad influenzare inevitabilmente la polarità della molecola formando così un dipolo (carica negativa parziale sull'ossigeno e carica positiva parziale sull'idrogeno).
2. ANGOLI DI LEGAME: la struttura dell'acqua presenta degli angoli di legame molto diversi da quelli preventivati ad una prima analisi della struttura, inoltre presenta, prendendo in considerazione anche l'orientamento degli orbitali saturi di elettroni, una struttura tridimensionale tetraedrica, questo è dovuto a due fattori:
 1. IBRIDIZZAZIONE DEGLI ORBITALI DELL'OSSIGENO cdi tipo sp^3 , la creazione cioè di 4 orbitali isoenergetici capaci e orientati tetraedricamente nello spazio.
 2. REPULSIONE FRA I DUE ATOMI DI IDROGENO che presentano medesima carica parziale.

FORZE CHE INSISTONO FRA LE MOLECOLE: oltre hai normali legami che si instaurano tramite la condivisione di elettroni o l'attrazione elettrostatica fra due ioni opposti fra le molecole si instaurano comunemente delle interazioni di vario tipo che spesso garantiscono la stabilità di composti che altrimenti non potrebbero esistere in date forme. Queste relazioni sono estremamente importanti e diffuse in natura:

1. FORZE DIPOLO-DIPOLO: si tratta di forze che si instaurano a livello elettrostatico fra molecole polari che si orientano, in situazioni di normalità, con i poli opposti fra loro adiacenti; queste forze possono sussistere solo e unicamente se le molecole sono in stato di quiete e si trovano in fase non gassosa. Ovviamente più marcato è il dipolo, più forte è la forza che si instaura.
2. LEGAME AD IDROGENO: no si tratta di un vero e proprio legame, ma di una interazione particolarmente forte che si instaura in particolari condizioni. Perché si formi una

interazione di questo tipo è necessario che:

1. sia presente nella molecola un atomo di idrogeno.
2. Sia presente nella molecola un atomo, in posizione adiacente all'idrogeno, piccolo e fortemente elettronegativo, in particolare fluoro, ossigeno ed azoto.

L'IDROGENO DEVE FARE DA PONTE FRA DUE ATOMI FORTEMENTE ELETTRONEGATIVI.

In presenza di questi due requisiti la situazione che viene a crearsi è la seguente: l'elettrone, unico, dell'idrogeno viene fortemente attratto dalla elettronegatività dell'atomo vicino al punto che si viene a formare una carica parziale positiva sull'idrogeno di entità sensibile, anche se non unitaria, e una carica parzialmente negativa sull'atomo elettronegativo. Questa carica parziale spinge l'idrogeno ad avvicinarsi all'atomo fortemente elettronegativo che ha provocato la medesima reazione nell'idrogeno ad esso legato e presenta quindi una parziale carica negativa; complessivamente quindi si ha un effetto di compattazione decisamente, forte.

Una importante caratteristica di questo tipo di legame è sicuramente il fatto che si tratta di un legame DIREZIONALE, le molecole coinvolte si dispongono in una griglia orientata tridimensionalmente, questa caratteristica è fondamentale per comprendere per esempio le interazioni idrofobiche fra le molecole in acqua: l'acqua, interrotto il legame ad idrogeno che la compatta per la presenza di un ostacolo impermeabile, spinge sull'ostacolo stesso creando di fatto una azione di pressione che contribuisce anche all'instaurarsi di interazioni idrofobiche. NESSUN ALTRA INTERAZIONE DEBOLE O IONICA È DIREZIONALE, le uniche interazioni direzionali fra molecole sono legami covalenti e legami ad idrogeno.

3. FORZE DI LONDON: si tratta di forze estremamente diffuse, sono interessati da fenomeni di questo tipo tutti gli atomi, anche i gas nobili: i normali movimenti di elettroni all'interno dell'orbitale in cui si collocano generano delle differenze, anche se minime, a livello polare, queste, anche se piccole, provocano una serie di spostamenti a catena che orientano le molecole vicine compattando di fatto l'intera sostanza; queste forze vengono dette anche DIPOLI FLUTTUANTI. La presenza e l'entità di queste forze è direttamente proporzionale a:

1. dimensione della molecola, più grande è più elettroni ha, più è probabile che si formino interazioni di natura elettrostatica.
2. Orientamento delle molecole nello spazio, una molecola asimmetrica avrà sicuramente una distribuzione elettronica più imprevedibile.

Un esempio pratico tipico di queste interazioni sono sicuramente gli acidi grassi: si tratta di molecole di grandi dimensioni caratterizzate dalla presenza di una testa polare, rappresentata dal carbossile, e una coda apolare, di fatto un idrocarburo composto di numerosi atomi di carbonio; in una struttura del genere, se non si formassero delle interazioni deboli fra le strutture, le uniche relazioni possibili sarebbero repulsive, fra le due teste ionizzate negativamente, tuttavia gli acidi grassi si associano in numerose strutture compatte. Le interazioni deboli sono quindi importantissime per la stabilità di strutture come per esempio le membrane cellulari o le micelle, tali interazioni possono essere DIPOLI INDOTTI, creati nella molecola neutra in seguito ad un orientamento di elettroni causato dalla vicinanza con una carica netta, o DIPOLI ISTANTANEI formati per normale movimento degli elettroni negli orbitali.

I GAS

i gas sono sostanze rarefatte al punto che non si riconoscono relazioni intermolecolari fra le molecole che li compongono. In linea generale per un gas vale la relazione:

$$PV = nRT$$

dove:

- P = pressione misurata in atmosfere.
- V = volume misurato in litri.
- n = numero di moli del gas.
- R = costante dei gas perfetti = 0,0821 L*atm/mol*°K.
- T = temperatura in gradi kelvin.

Questa relazione ha delle conseguenze importantissime su tutti i gas reali che, in condizioni non estreme, rispettano questa relazione .

Una importante conseguenza, non immediata, di questa legge è la seguente:

$$P*V=n*R*T \rightarrow P*V = G*R*T/MM \rightarrow G/V= R*T/P*MM \rightarrow \text{densità} = P*MM/R*T$$

quindi, posti volume e pressione costanti, la densità di un gas è direttamente proporzionale alla sua massa molecolare.

MISCELA GASSOSA: sono miscele omogenee a tal punto rarefatte che possono essere considerate come dei punti adimensionali.

Altri importanti aspetti da prendere in considerazione relativamente al comportamento dei gas sono sicuramente due leggi molto importanti come:

1. LEGGE DELLE PRESSIONI PARZIALI: si tratta di una legge che prende in considerazione la pressione di un singolo gas all'interno di una miscela gassosa, in particolare: in una miscela gassosa la pressione complessiva è la somma delle pressioni parziali che ogni gas eserciterebbe se fosse presente nelle medesime condizioni, in particolare:

$$P_i = \chi_i * P_{tot}$$

dove: P_i è la pressione del gas preso in considerazione, χ_i è la frazione molare del gas preso in considerazione e P_{tot} la pressione totale della miscela.

2. LEGGE DI HENRY: si tratta di una legge che prende in considerazione la relazione che si instaura fra un liquido e un gas posto sopra di esso, in particolare ci dice che la quantità di gas che si scioglie in un liquido è direttamente proporzionale alla pressione con cui il gas è presente sopra il liquido.

$$C_i = k * P_i$$

dove: C_i è la concentrazione del gas nel liquido sottostante, k la sua costante di solubilità, P_i la pressione del gas sopra il liquido.

Questa legge vale anche per miscele gassose, ovviamente più alta è la pressione, maggiore sarà la concentrazione del gas nel liquido.

La costante di solubilità di un gas fondamentale come l'ossigeno è estremamente bassa, risulta quindi essenziale per il suo trasporto nel plasma la presenza di proteine di trasporto come l'emoglobina e la mioglobina.

PROPRIETÀ COLLIGATIVE:

Le proprietà colligative sono delle proprietà che DIPENDONO UNICAMENTE DALLA CONCENTRAZIONE DEL SOLUTO E NON DALLA SUA NATURA CHIMICA, sono quattro proprietà fondamentali:

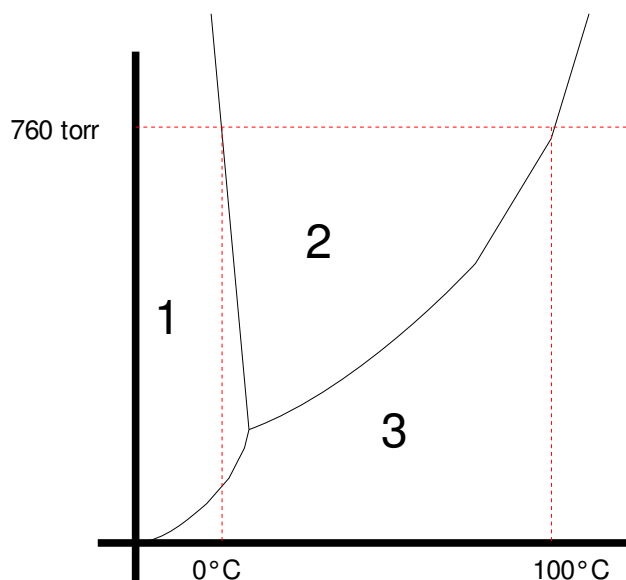
1. ABBASSAMENTO DELLA TENSIONE DI VAPORE.
2. ELEVAZIONE DEL PUNTO DI EBOLLIZIONE.
3. ABBASSAMENTO DEL PUNTO DI CONGELAMENTO.
4. PRESSIONE OSMOTICA.

ABBASSAMENTO DELLA TENSIONE DI VAPORE:

la tensione di vapore è una grandezza caratteristica di ogni composto: in un contenitore chiuso contenente un liquido si instaura naturalmente un relazione fra la componente gassosa e la componente liquida a causa delle molecole che da un lato evaporano dall'altro si immergono nel liquido; la TENSIONE DI VAPORE è la pressione che esercita la componente gassosa sulla componente liquida una volta raggiunta una situazione di equilibrio (tante molecole evaporano quante precipitano). La tensione di vapore quindi:

1. è una grandezza fisica tipica di ciascun liquido.
2. Aumenta con la temperatura.
3. Diminuisce all'aumentare delle forze intermolecolari.

È importante sottolineare che un liquido comincia a bollire unicamente quando la sua tensione di vapore è equivalente alla pressione che viene esercitata sul liquido stesso.



Vi è quindi una diretta relazione fra la tensione di vapore, la temperatura e lo stato fisico di una sostanza, in particolare possiamo, analizzando i parametri di temperatura e pressione creare per una sostanza, in questo caso l'acqua, il cosiddetto diagramma di stato:

a diverse condizioni fisiche corrispondono diversi stati fisici, in particolare si riconoscono tre aree:

1. solido.
2. liquido.
3. gassoso.

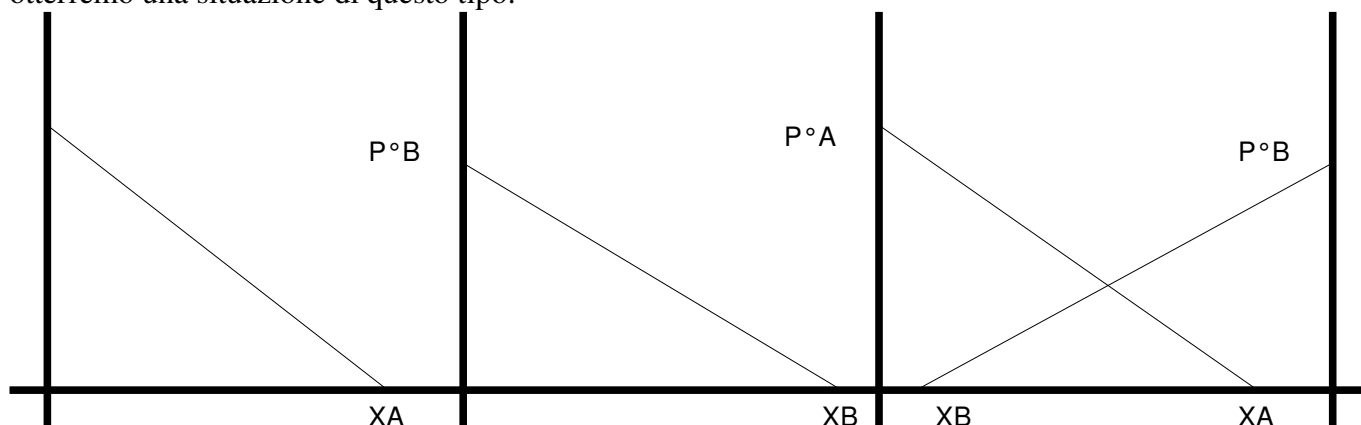
Nei punti in cui passa una linea coesistono i due stati fisici confinanti, il punto di incontro fra le tre linee è detto punto triplo, in esso si trovano a coesistere tutti e tre gli stati della materia.

In questo caso, trattandosi del diagramma di stato dell'acqua a pressione normale la temperatura di ebollizione è 100°C e quella di congelamento è 0°C.

Quando mescolo due liquidi insieme, la soluzione ottenuta avrà una tensione di vapore inferiore alle sostanze pure:

Due liquidi puri hanno tensioni di vapore rispettivamente $P^{\circ}A$ e $P^{\circ}B$; la tensione di vapore, a parità di volume disponibile, è ovviamente correlata alla quantità di sostanza presente in tale volume; ne consegue che diminuendo la quantità di una sostanza in una soluzione, il contributo di tale sostanza

alla tensione di vapore diminuirà. Se quindi in un contenitore di volume dato mettiamo due sostanze otterremo una situazione di questo tipo:



(I primi due grafici rappresentano la tensione di vapore delle due sostanze A e B sole in rapporto con la loro frazione molare, il terzo invece rappresenta i medesimi rapporti nello stesso grafico) quindi chiaramente la tensione di vapore di una soluzione non può essere uguale alla somma delle tensioni di vapore delle singole sostanze nel medesimo volume; quindi otteniamo che:

$$P_{tot} = \chi_A \cdot P^\circ A + \chi_B \cdot P^\circ B$$

Appare quindi chiaro che LA TENSIONE DI VAPORE DI UNA SOLUZIONE È SEMPRE INFERIORE ALLA TENSIONE DI VAPORE DEL SOLVENTE PURO.

L'immersione di un solido in soluzione non muta la tensione di vapore in quanto la tensione di vapore del solido è zero.

Ma la proprietà colligativa della soluzione è di fatto L'ABBASSAMENTO della tensione di vapore, non la sua presenza, quindi per quantificare tale abbassamento usiamo l'equazione:

$$\Delta P = \chi_B \cdot P^\circ A$$

ABBASSAMENTO DEL PUNTO DI CONGELAMENTO E INNALZAMENTO DELLA TEMPERATURA DI EBOLLIZIONE:

l'abbassamento del punto di congelamento è una proprietà colligativa chiaramente correlata alla tensione di vapore: mutando la tensione di vapore di un liquido aggiungendovi del soluto, andiamo inevitabilmente a modificare le sue temperature di ebollizione e congelamento.

La differenza che si viene a creare in questo caso è quantificabile con queste due equazioni:

$$\Delta t_c = k_c \cdot m$$

$$\Delta t_e = k_e \cdot m$$

dove con k_c e k_e si indicano rispettivamente le costanti crioscopica ed ebullioscopica del solvente (per l'acqua $k_c = 1,86$ $k_e = 0,512$)

CAMBIAMENTO DELLA PRESSIONE OSMOTICA:

la pressione osmotica è una particolare forza che si viene a creare in situazioni di contatto fra due soluzioni a diversa concentrazione unicamente quando il contatto in questione è mediato da una membrana semipermeabile.

OSMOSI: si definisce osmosi il passaggio di molecole di solvente dalla soluzione più diluita alla soluzione più concentrata, questo avviene in presenza di contatto mediato da una membrana

semipermeabile ovvero una membrana biologica capace di lasciar passare unicamente molecole di solvente e non di soluto. Messe a contatto due soluzioni a diversa concentrazione avviene un passaggio di acqua fra i due comparti fino al raggiungimento dell'equilibrio: a tale equilibrio contribuiscono due fattori fondamentali:

1. il passaggio di molecole da un lato all'altro della membrana.
2. La pressione esercitata dalla colonna d'acqua più alta sull'altra.

(quindi il passaggio di molecole non è esattamente identico, nemmeno in situazione di equilibrio)

La **PRESSIONE OSMOTICA** è quindi di fatto la **PRESSIONE CHE SAREBBE NECESSARIO ESERCITARE SULLA COLONNA D'ACQUA PIÙ CONCENTRATA PER OTTENERE UNA SITUAZIONE DI EQUILIBRIO IMMEDIATO** contrastando la pressione osmotica = esercitare un forza esattamente uguale alla pressione osmotica della soluzione stessa. La pressione osmotica di una soluzione è quantificabile tramite questa equazione:

$$\pi = n \cdot R \cdot T / V$$

dove n è il numero di moli di soluto presenti nella soluzione, quindi n/V altro non è che la molarità, quindi l'equazione si può scrivere in questo modo:

$$\pi = c \cdot R \cdot T$$

TONICITÀ: la tonicità è un parametro utilizzato per esprimere il rapporto a livello di concentrazione (e quindi di pressione osmotica) fra due soluzioni, una soluzione 1 rispetto ad una soluzione 2 può essere:

1. **ISOTONICA** se $\pi_1 = \pi_2$
2. **IPOTONICA** se $\pi_1 < \pi_2$
3. **IPERTONICA** se $\pi_1 > \pi_2$

un caso particolare è sicuramente rappresentato dal globulo rosso: l'eritrocita si trova nel nostro corpo ad una pressione ideale per la sua sopravvivenza, la concentrazione di questa soluzione viene usualmente definita **FISIOLOGICA**, se il globulo rosso si trova in una soluzione non fisiologica, diviene non capace di svolgere la sua funzione e spesso muore:

- Eritrocita in soluzione ipotonica: il solvente entra nell'eritrocita provocando la sua lisi, detta in questo caso **EMOLISI**.
- Eritrocita in soluzione ipertonica: il liquido interno all'eritrocita esce dai pori della membrana provocando un fenomeno detto crenatura.

PARTICOLARI APPLICAZIONI DELL'OSMOSI:

l'osmosi è un fenomeno estremamente presente in natura e si trova applicato in ambiti importantissimi ed estremamente vari, in particolare ricordiamo:

- **OSMOSI INVERSA:** applicando una pressione esterna su una soluzione concentrata e impura possiamo forzare il passaggio del liquido verso la soluzione meno concentrata o pura così da ottenere acqua pulita.
- **LASSATIVI OSMOTICI:** si tratta di sostanze saline non assimilabili dal nostro intestino, questi si accumulano nelle zone intestinali creando aree ipertoniche che attirano liquidi stimolando quindi la formazione di feci, si ricordano:
 - $MgSO_4$ (solfato di magnesio).
 - Sorbitolo.
 - Mannitolo.
- **PRESSIONE COLLOIDO OSMOTICA:** si tratta di una pressione osmotica particolarmente

importante per il corretto funzionamento del nostro sistema circolatorio e per la gestione dei fluidi corporei: il nostro corpo è composto per il 60% di acqua, su 70kg di peso, circa 42 sono acqua, questa è distribuita nel corpo:

- 2/3 intracellulare = 28l
- 1/3 extracellulare = 14l
 - 1/4 plasma = 3,5l
 - 3/4 liquido interstiziale = 10,5l

La gestione di una tale quantità di liquidi è sostanzialmente di gestita tramite due forme di pressione, idraulica ed osmotica:

- LIVELLO CELLULARE: sostanzialmente il passaggio di liquidi fra diverse cellule è gestito tramite pressione osmotica.
- LIVELLO CAPILLARE: a livello capillare si forma, per il consueto scorrere del sangue e il normale restringimento dei vasi, una forte pressione idraulica che spinge il contenuto del vaso verso l'esterno, questa pressione è quantificabile in circa 25-30 torr. Per risolvere questo problema la pressione idraulica è contrastata dalla **PRESSIONE COLLOIDO OSMOTICA**: si tratta di una pressione osmotica e viene a crearsi in conseguenza della presenza di grosse molecole proteiche dette **SIEROALBUMINE** e che riesce a contrastare la pressione idraulica, genera infatti una forza di circa 26torr. La carenza di sieroalbumina nel sangue (livello normale circa 4-5g/l) è alla base della formazione dell'edema periferico.
- FILTRAZIONE RENALE: la filtrazione renale avviene grazie alla presenza di una controllatissima pressione osmotica (45torr) che contribuisce in modo essenziale a filtrare e riassorbire i liquidi.

PROPRIETÀ COLLIGATIVE APPLICATE AD ELETTROLITI: gli elettroliti (acidi, basi, sali) si comportano in modo anomalo in acqua, generano infatti a livello molare una concentrazione superiore alla quantità immessa inizialmente (dissociazione); è quindi necessario nel momento in cui si ragiona con elettroliti, inserire un fattore correttivo capace di quantificare la differenza, questo coefficiente, da aggiungere alla equazione al momento del calcolo, viene detto “coefficiente di van't Hoff” o i :

$$i = 1 + \alpha \cdot (N - 1)$$

dove α è il coefficiente di dissociazione dell'elettrolita:

$\alpha = 0 \rightarrow$ non elettrolita.

$0 < \alpha < 1 \rightarrow$ elettrolita debole.

$\alpha = 1 \rightarrow$ elettrolita forte.

E N è il numero di frammenti che l'elettrolita dissociato forma.

TERMOCHIMICA:

ENERGIA: grandezza fisica che in ogni trasformazione si conserva sempre, è una proprietà conservativa; questa spesso si trova sotto forma di energia termica o calore.

TEMPERATURA: misura di una differenza di temperatura rispetto ad un punto fisso precedentemente fissato. In generale possiamo quantificare l'energia sotto forma di calore in questo modo:

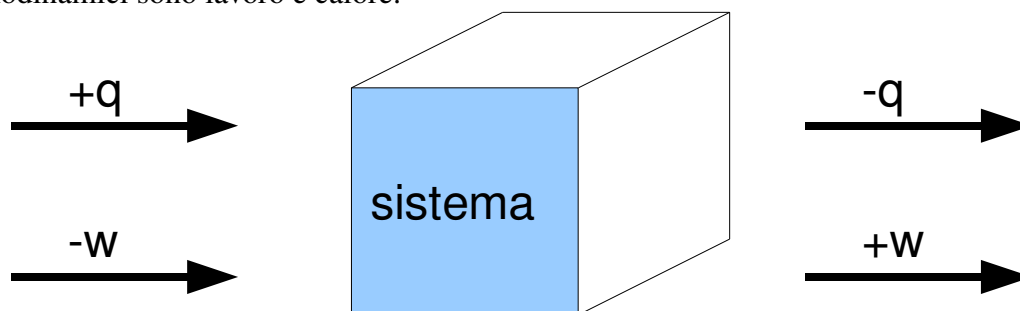
$$q = m \cdot c \cdot \Delta T$$

cioè il prodotto fra massa, capacità termica e differenza di temperatura rispetto allo stato precedente.

PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA: L'energia dell'universo è costante.

$$\Delta E = q - w$$

Come universo si intende l'insieme costituito sostanzialmente dal sistema considerato e dall'ambiente che lo circonda, in generale le forme di energia coinvolte in procedimenti termodinamici sono lavoro e calore:



un sistema che assorbe calore acquisisce energia, se invece perde calore, perde energia; un sistema che compie un lavoro perde energia, mentre un sistema che subisce un lavoro acquisisce energia.

Generalmente un sistema tipico è un gas chiuso in un contenitore e caratterizzato da un valore variabile di energia, tale valore varia in relazione ai rapporti di calore ed energia.

Un processo chimico può essere condotto in due modi sostanzialmente:

Volume costante	Pressione costante
Se $W = P \cdot \Delta V$ e $V = 0 \rightarrow W = 0$ $\Delta E = q_v$ la differenza di energia è data unicamente dal calore immesso in quanto non può essere svolto alcun lavoro.	Se $W = P \cdot \Delta V$ allora $\Delta E = q_p - P \Delta V$ ma il calore a pressione costante è definibile come ENTALPIA $= \Delta H$

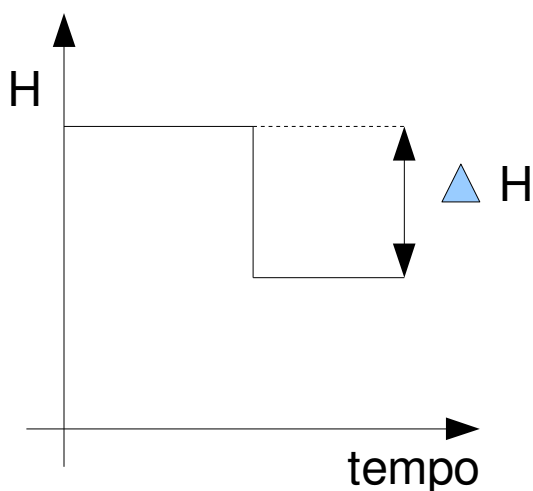
Quindi possiamo dire che:

- la differenza di energia interna è uguale al calore assorbito dal sistema in una trasformazione isocora.
- La differenza di entalpia è invece uguale al calore assorbito dal sistema in una trasformazione di tipo isobaro.

SIA ENTALPIA CHE ENERGIA INTERNA SONO FUNZIONI DI STATO, cioè non dipendono in

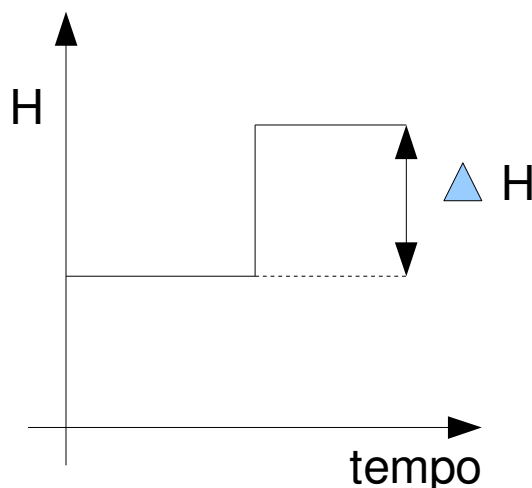
alcun modo dal percorso eseguito, ma unicamente dallo stato iniziale e finale della trasformazione. Si possono individuare sostanzialmente due tipi di trasformazioni a livello termico in chimica:

1. ESOTERMICA: si tratta di una trasformazione di questo tipo:



in questo caso il processo chimico libera calore, l'energia del sistema chimico di conseguenza diminuisce nel tempo: $\Delta H < 0$

In questo caso invece il processo chimico assorbe calore, quindi l'energia del sistema di fatto aumenta nel tempo: $\Delta H > 0$



Lo scambio di energia termica a livello chimico avviene di legami, la differenza di entalpia altro non è che la misurazione della diversa quantità energetica contenuta nei legami prima e dopo la reazione, cioè un confronto; tutto questo è esprimibile tramite l'equazione:

$$\Delta H = \sum H_{\text{prodotti}} - \sum H_{\text{reagenti}}$$

la perdita di energia indica SEMPRE UNA STABILIZZAZIONE degli elementi coinvolti.

Tipici processi che coinvolgono calore ed entalpia sono i cambiamenti di stato e in generale i processi di riscaldamento, per esempio la differenza di entalpia fra l'acqua allo stato liquido e l'acqua allo stato gassoso è di ben 540 cal/g.

Tuttavia il problema è che non posso determinare le singole entalpie dei reagenti e dei prodotti, mi trovo quindi nella situazione di dover fissare dei parametri e punti di riferimento: scelgo delle condizioni alle quali una variazione di entalpia standard da utilizzare come parametro per calcolare la variazione di entalpia di una data reazione, queste condizioni sono:

TEMPERATURA = 25°C.

PRESSIONE = 1 atm.

QUANTITÀ = 1 mole.

STATO FISICO = il più stabile a 25°C e 1 atm.

Per quanto riguarda la valutazione del valore della differenza di entalpia di una reazione chimica possiamo fissare tre regole:

1. la variazione di entalpia di una reazione chimica è direttamente proporzionale alla quantità di sostanza trasformata.
2. La variazione di entalpia di una reazione chimica è uguale e di segno opposto rispetto a quella della reazione inversa.
3. Se una trasformazione avviene in più stadi la variazione di entalpia complessiva è pari alla somma delle singole variazioni di entalpia = legge di Hess

spesso quando si fanno dei calcoli pratici per conoscere la variazione effettiva di entalpia di una reazione si ricorre al CALORE DI FORMAZIONE STANDARD = variazione di entalpia standard di reazione di formazione di una mole di prodotto dalle sue componenti = $\Delta H^\circ F$. Questa scala misura la variazione di entalpia rispetto ad uno 0 fissato arbitrariamente con la formazione del protone, cioè il $\Delta H^\circ F$ di $H^+ = 0$. Quindi possiamo calcolare l'entalpia standard di una reazione chimica attraverso questa equazione:

$$\Delta H^\circ = \sum n \Delta H^\circ F(\text{prodotti}) - \sum n \Delta H^\circ F(\text{reagenti})$$

la variazione di entalpia di una reazione chimica è uguale alla differenza fra le sommatorie dei calori di formazione dei prodotti e dei reagenti moltiplicati per il loro coefficiente stechiometrico.

Generalmente è importante sottolineare che la formazione di un composto dalle sue componenti è una reazione di tipo esotermico e provoca perdita di energia.

CINETICA CHIMICA

La cinetica chimica è la branca della chimica che studia l'andamento della reazione nel tempo.

La **TEORIA DELLE COLLISIONI** è la teoria che sta alla base di tutta la cinetica chimica: una reazione chimica è un riarrangiamento di elettroni di valenza causato dallo stretto contatto fra le molecole coinvolte e dalle loro collisioni → **UNA REAZIONE CHIMICA È IL RISULTATO DELLA COLLISIONE FRA PARTICELLE.**

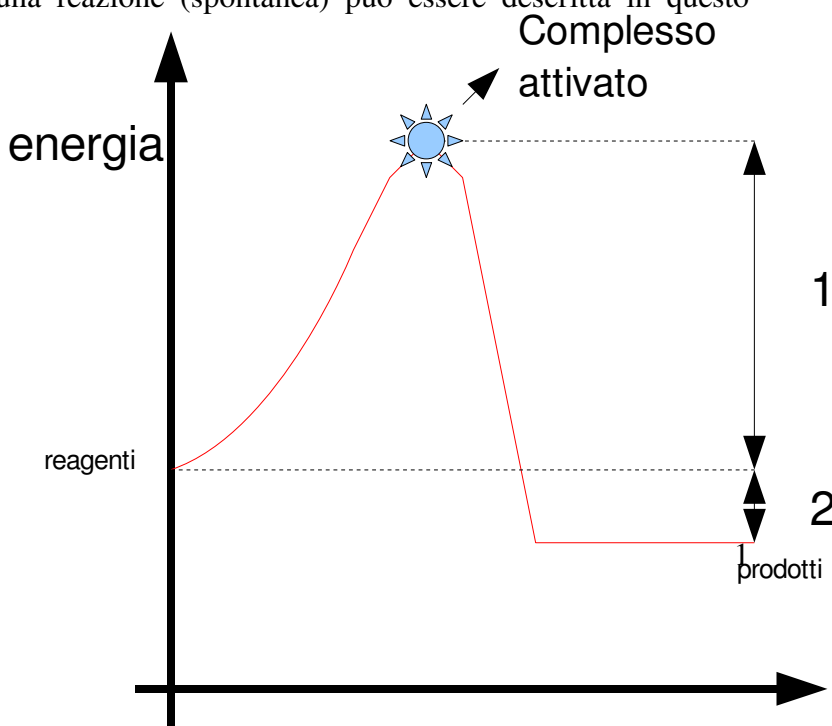
Perché una reazione si risolva in una reazione chimica le condizioni sono tre:

1. **STABILITÀ:** perché una reazione avvenga deve essere sempre conveniente, ossia deve portare i reagenti ad uno stato di stabilità superiore trasformandoli in prodotti, la **REGOLA DELL'OTTETO** stabilisce le condizioni di massima stabilità possibili.
2. **ORIENTAMENTO:** perché una collisione avvenga in modo corretto è necessario che l'orientamento della collisione sia favorevole, naturalmente le variabili sono numerose, è necessario tenere in considerazione dimensioni e caratteristiche dei reagenti; in particolare:
 1. **REAZIONI IONICHE:** gli ioni sono per natura attratti uno dall'altro, di conseguenza non è richiesto nessun orientamento particolare e le reazioni sono di conseguenza generalmente estremamente veloci.
 2. **REAZIONI COVALENTI:** le reazioni di natura covalente necessitano, al contrario delle reazioni di natura ionica, di una collisione estremamente precisa: perché avvenga la ricombinazione degli elettroni di valenza e la loro redistribuzione fra i due atomi è necessaria una collisione molto precisa; le reazioni sono quindi solitamente molto lente rispetto alle reazioni di natura ionica. In particolare più voluminoso è uno dei due reagenti, più è difficile che la collisione sia precisa e porti ad un risultato efficace.
3. **ENERGIA:** le condizioni energetiche devono essere favorevoli alla reazione, è sempre difficoltoso avvicinare a livello fisico due cariche uguali come quelle degli elettroni per consentire la loro ricombinazione, di conseguenza le particelle devono essere energeticamente cariche.

L'**ENERGIA** è un fattore fondamentale per quanto riguarda le reazioni chimiche, in particolare l'energia richiesta dai reagenti coinvolti in una reazione chimica per poter diventare di fatto prodotti è detta **ENERGIA DI ATTIVAZIONE**: si tratta dell'energia richiesta per rompere i vecchi legami e formarne di nuovi, si misura in kcal o kJoule per mole di sostanza.

Complessivamente a livello energetico una reazione (spontanea) può essere descritta in questo modo:

si ha a partire dai reagenti una crescita del livello energetico della reazione fino a raggiungere il livello dell'energia di attivazione, raggiunto tale livello l'energia comincia a diminuire fino a da arrivare (generalmente) ad un livello inferiore rispetto a quello iniziale, dove troviamo i prodotti.



Possiamo quindi complessivamente dividere una reazione chimica in tre fasi:

1. STATO INIZIALE: presenza di soli reagenti, la reazione non è ancora cominciata.
2. STATO DI TRANSIZIONE: breve momento del decorso della reazione nel quale si trova il massimo picco di energia.
3. STATO FINALE: si tratta generalmente del punto minimo a livello energetico della reazione, i generale:
 1. sono presenti unicamente prodotti (salvo il caso di reagente in eccesso).
 2. La reazione è finita.
 3. Il livello energetico è minimo.

Ogni reazione ha il proprio specifico profilo energetico che è diverso da quello delle altre reazioni, questo profilo può comprendere più picchi energetici; in ogni caso bisogna tenere presente che i composti che si collocano a livello dei picchi energetici sono instabili, i composti che si collocano a livello delle depressioni sono sicuramente i più stabili.

In ogni caso nel grafico si individuano due gap notevoli:

- 1 = ΔE_a : si tratta della differenza fra l'energia iniziale dei reagenti e l'energia di attivazione, viene definito delta di energia di attivazione calcolabile in questo modo:

$$\Delta E_a = 2,303 \cdot R \cdot T \cdot \log k/f$$

dove k è la costante cinetica della reazione e F il fattore di frequenza degli urti.

- 2 = $\Delta E_{\text{energia}}$: si tratta della differenza energetica fra reagenti e prodotti.

COMPLESSO ATTIVATO: si tratta di una entità chimica estremamente difficile da descrivere e da raffigurare, si tratta di una entità caratterizzata dalla presenza di legami parzialmente formati e parzialmente distrutti.

MISURA DELLA VELOCITÀ DI UNA REAZIONE: la velocità di una reazione chimica è la variazione della concentrazione dei reagenti dei prodotti nel tempo, in generale diciamo che $v = \Delta[A]/\Delta T$.

I fattori che influenzano la velocità di una reazione chimica sono numerosi e diversi, in particolare:

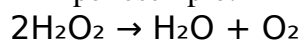
1. NATURA DEI REAGENTI: in generale i fattori che influenzano la velocità di una reazione a livello della natura dei reagenti sono:
 1. grandezza dei reagenti, più piccolo è il reagente più propenso è a creare uno scontro favorevole.
 2. Reagenti reattivi, più il reagente è propendo alla perdita di elettroni, più è probabile che la reazione vada a buon fine.
2. GRADO DEI CONTATTI DEI REAGENTI: più sono a contatto i reagenti, più è probabile che la reazione abbia successo, una reazione può essere classificabile come:
 1. Omogenea: in un'unica fase.
 2. Non omogenea: in due o più fasi.
3. CONCENTRAZIONE DEI REAGENTI NELLO SPAZIO: una maggiore concentrazione in uno spazio limitato ovviamente favorisce il contatto e quindi la reazione.
4. TEMPERATURA DELLA REAZIONE: la temperatura influenza in due modi la velocità di una reazione, in particolare:
 1. maggiore temperatura $\rightarrow$ maggiori collisioni.
 2. Diversa temperatura $\rightarrow$ diversa distribuzione energetica delle molecole, al variare della temperatura l'energia è distribuita in modo diverso fra le molecole, in particolare esiste una temperatura alla quale la maggior parte delle molecole ha raggiunto la soglia di

attivazione. Non è in ogni caso detto che ad un aumento della temperatura corrisponda un aumento della velocità della reazione, anzi è possibile che l'effetto sia contrario.

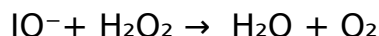
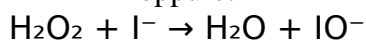
5. **PRESENZA DI CATALIZZATORI:** si tratta di un fattore estremamente importante per una reazione di tipo biologico, sostanzialmente un catalizzatore è una sostanza che **ACCELERA UNA REAZIONE CHIMICA MA VIENE RECUPERATA ALLA FINE NEL SUO STATO ORIGINARIO**. Sostanzialmente un catalizzatore **ABBASSA L'ENERGIA DI ATTIVAZIONE DI UNA DATA REAZIONE** rendendo così più facile alle molecole il passaggio.

Un tipico esempio di catalizzatore di una reazione chimica è sicuramente lo iodio rispetto all'acqua ossigenata: la reazione di trasformazione dell'acqua ossigenata in acqua e ossigeno può avvenire in modi diversi:

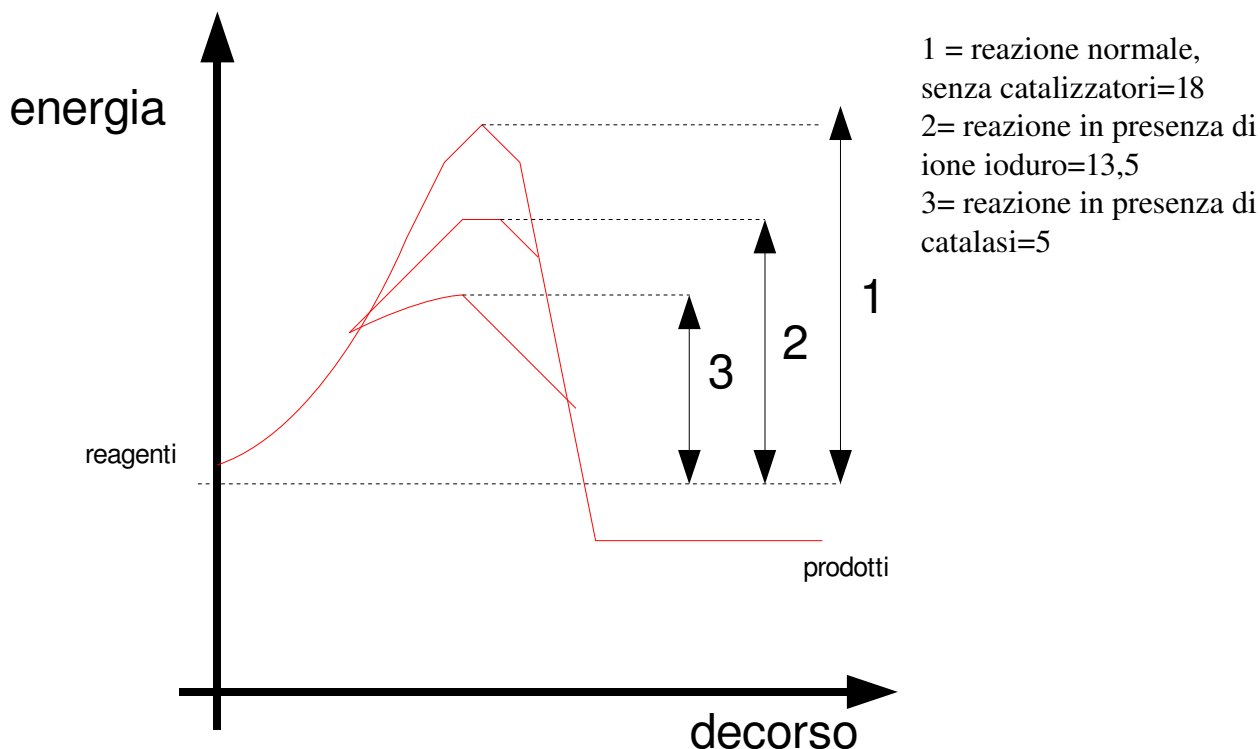
per esempio:



oppure:



La differenza sta sostanzialmente nell'andamento energetico delle reazioni visualizzabile tramite questo grafico:



EQUAZIONI CINETICHE: esprimono con la concentrazione anche la velocità di reazione, le reazioni chimiche sono suddivisibili in categorie a seconda dell'andamento cinetico da cui sono caratterizzate:

- **REAZIONI DI PRIMO ORDINE:** sono reazioni il cui andamento dipende dalla

concentrazione di un unico reagente, sono reazioni del tipo: $A \rightarrow B$. in questo caso l'equazione della velocità si può scrivere in questo modo: $v = k [A]$.

Voglio ottenere una misurazione sperimentale della velocità della reazione, so che la velocità istantanea di reazione è $v = d[A] / dt$

Posso a questo punto equiparare le due equazioni trovate:

$$v = k [A]$$

$$\rightarrow d[A]/dt = k[A] \rightarrow \log [A_0]/[A] = kt/2,303$$

$$v = d[A] / dt$$

IL DECADIMENTO DEI RADIOISOTOPI segue l'andamento di una cinetica di primo ordine, muta solo la costante di proporzionalità fra velocità e tempo, in questo caso si prende in considerazione il tempo di emivita = $t_{1/2}$ cioè il tempo al quale la concentrazione del radioisotopo è dimezzata. L'equazione si può quindi scrivere in questo modo:

$$\log [A_0] / [A_0] / 2 = kt_{1/2} / 2,303 \rightarrow \log 2 = kt_{1/2} / 2,303 \rightarrow t_{1/2} = 0,693/k$$

- REAZIONI DI SECONDO ORDINE: sono possibili più tipi di reazioni di secondo ordine, in generale una reazione è di secondo ordine se la sua velocità dipende dalla concentrazione di due reagenti o di un reagente al quadrato: $A + A = C$ e $A + B = C$ sono entrambe reazioni di secondo ordine, in esse rispettivamente l'equazione della velocità è descrivibile in questo modo: $v = k[A]^2$ e $v = k[A][B]$.

come per il caso precedente ipotizzo una situazione sperimentale e determino l'equazione della velocità istantanea:

$$v = d[A]/dt$$

$$\rightarrow d[A]/dt = k[A]^2 \rightarrow 1/[A] = 1/[A_0] + kt$$

$$v = k[A]^2$$

- REAZIONI DI ORDINE ZERO: sono reazioni la cui velocità non dipende dalla concentrazione di nessun reagente, in questo caso l'equazione della velocità si può scrivere in questo modo: $v = k$.

Di nuovo sperimentalmente ricavo la velocità istantanea:

$$v = \Delta[A] / \Delta T$$

$$\rightarrow \Delta[A] / \Delta T = k \rightarrow [A] = [A_0] - kt$$

$$v = k$$

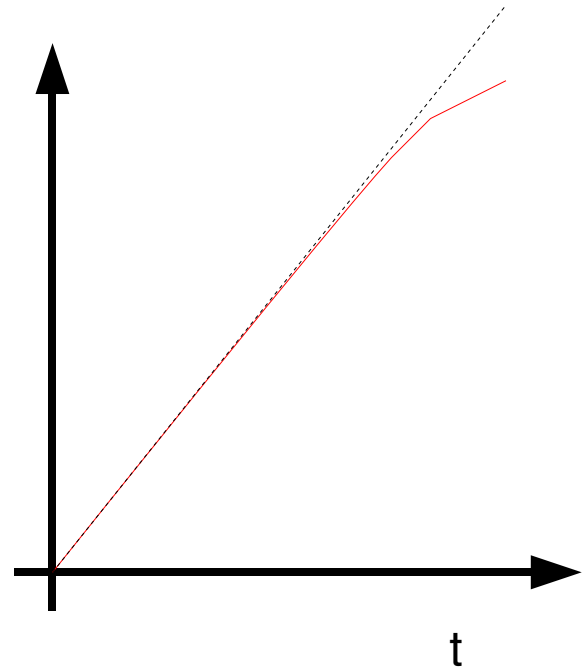
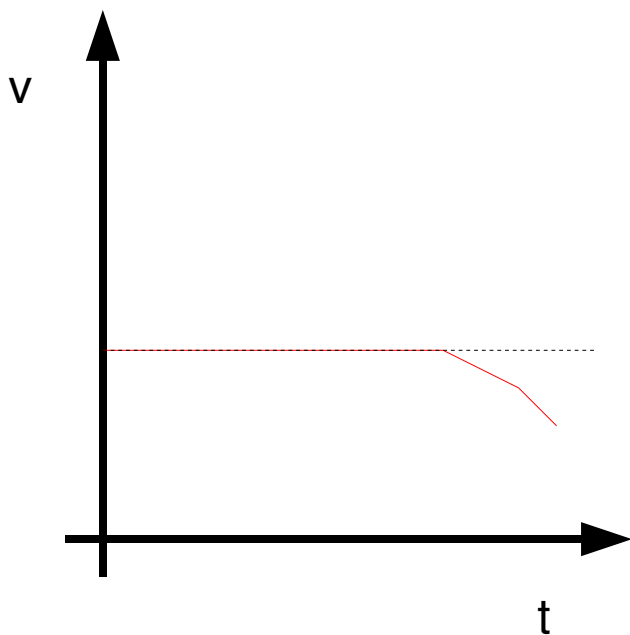
CINETICA ENZIMATICA: si tratta di una cinetica molto particolare, gli ENZIMI sono sostanze fondamentali di natura proteica tipiche dei sistemi viventi; queste:

- assicurano ad ogni reazione la giusta velocità.
- Possono regolare la velocità di una reazione biochimica.

Il SUBSTRATO è il reagente che viene riconosciuto selettivamente dall'enzima, quindi un enzima può catalizzare in modo selettivo una o comunque poche reazioni, generalmente ad una singola reazione corrisponde un unico enzima.

La cinetica enzimatica è una cinetica molto particolare, possiamo in generale rappresentare una reazione enzimatica attraverso questo schema:

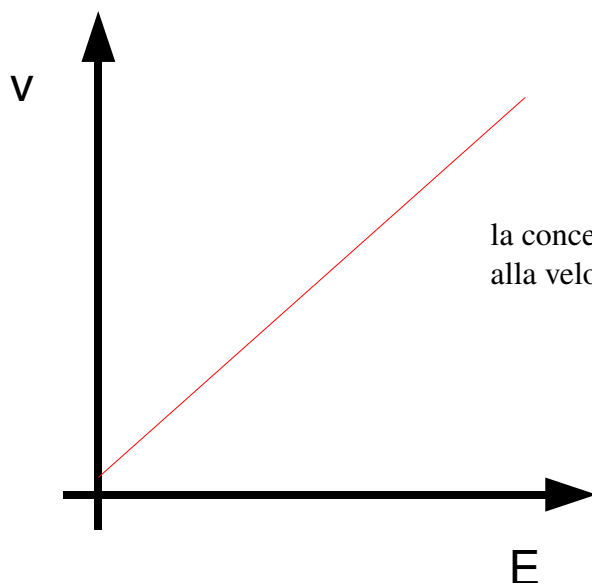
Come si può vedere la velocità della reazione di trasformazione da A a B non è costante nel tempo, il prodotto B aumenta in modo costante per una parte della reazione, ma giunti ad un certo livello la velocità diminuisce:



da un rapporto di natura lineare fra velocità e tempo si passa ad un rapporto non lineare.

La VELOCITÀ in questo caso non dipende unicamente da un fattore come potrebbe sembrare, bensì da due diversi elementi: la concentrazione del substrato S e la concentrazione dell'enzima E:

- cinetica enzimatica rispetto ad E enzima: si tratta di una cinetica di primo ordine:



la concentrazione dell'enzima è direttamente proporzionale alla velocità della reazione in questione

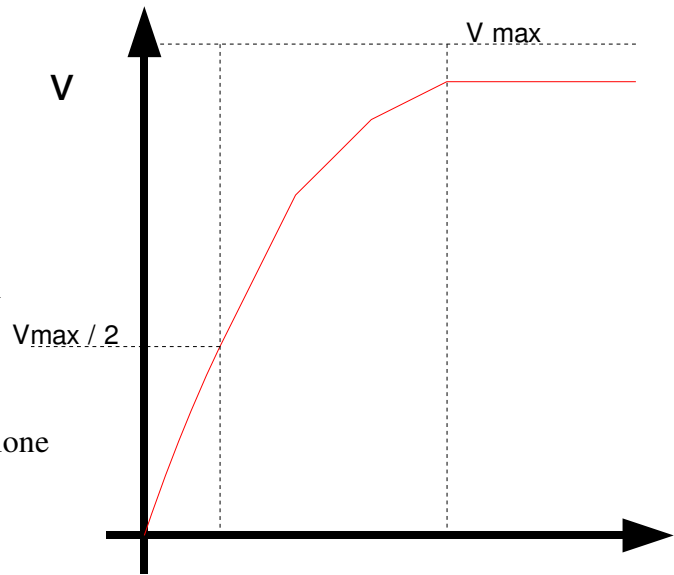
Per quanto riguarda invece la concentrazione del substrato la situazione è decisamente diversa:

In questo caso il grafico illustrante il rapporto concentrazione/velocità è divisibile in tre aree:

1. prima parte del grafico, il rapporto è di proporzionalità diretta.
2. Seconda parte del grafico, la cinetica è descrivibile come di ordine misto.
3. Si tratta in questo caso di una cinetica di ordine zero, la velocità risulta costante rispetto alla concentrazione del substrato.

Nonostante la complessità della cinetica la reazione risponde alla seguente equazione:

$$V_0 = V_{\max}[S] / k_M + [S]$$



la k_M è la costante di Michaelis-Menten, scopritore dell'equazione, in particolare la costante di Michaelis-Menten coincide numericamente con il punto in cui la velocità della reazione è esattamente la metà della velocità massima; in particolare $V_{\max}$ è il numero delle molecole di substrato trasformate da una molecola di enzima in un secondo, si tratta di fatto dell'asintoto del grafico.

MODALITÀ DI UNA REAZIONE ENZIMATICA: si tratta di una modalità generalmente standardizzata anche se avviene in modi diversi e luoghi diversi:

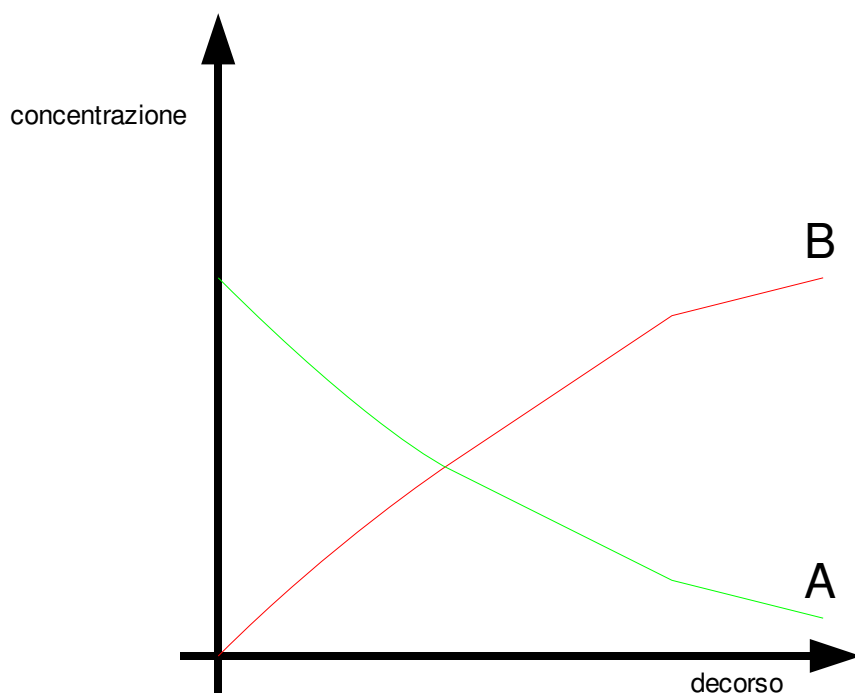
1. il substrato incontra l'enzima e si unisce a lui.
2. L'enzima e il substrato vanno a creare il complesso enzima-substrato.
3. Il substrato trasformatosi in prodotto diviene incompatibile con l'enzima, quindi se ne separa.

Il meccanismo che provoca la formazione di una tale cinetica di reazione è molto semplice: i siti attivi dell'enzima sono presenti in numero limitato, di conseguenza una volta occupati tutti i siti attivi, la reazione non procede fintanto che non si libera un sito, questo fenomeno viene definito **SATURAZIONE DA SUBSTRATO**.

L'EQUILIBRIO CHIMICO

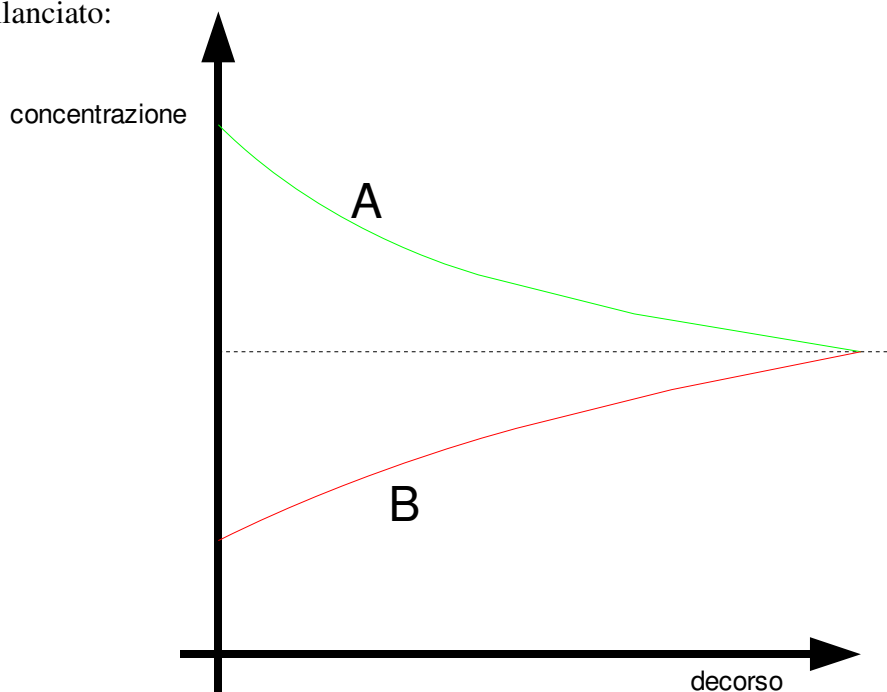
EQUILIBRIO. Condizione ove tendenze opposte si bilanciano, in chimica si assiste molto spesso all'instaurarsi di situazioni di equilibrio dinamico, si tratta di situazioni nelle quali una reazione è sempre bilanciata dalla sua reazione inversa (tensione di vapore, saturazione di soluzioni, pressione osmotica). Il concetto di equilibrio è tuttavia connaturato nella reazione chimica stessa; a riguardo si individuano due tipologie di reazioni chimiche:

- **REAZIONI A COMPLETAMENTO:** si tratta di reazioni in cui il reagente viene praticamente completamente trasformato in prodotto:



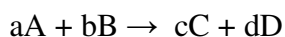
Queste reazioni non sono reversibili molto spesso.

- **REAZIONI ALL'EQUILIBRIO:** si tratta di reazioni particolarmente comuni in natura, in particolare in questo caso viene a formarsi una situazione di equilibrio più o meno bilanciato:



in questo caso la reazione è reversibile ovviamente, e al momento del raggiungimento dell'equilibrio la velocità delle reazioni diretta ed inversa sono identiche.

ESPRIMERE QUANTITATIVAMENTE LA SITUAZIONE DI EQUILIBRIO: sperimentalmente scopro che qualsiasi sia la situazione iniziale, all'equilibrio avrò una situazione tale per cui per un'equazione del tipo $X \rightleftharpoons Y$ varrà sempre la regola $[Y] / [X] = \text{konst}$; si arriva quindi alla formulazione della **LEGGE DELLE AZIONI DI MASSA**: per una equazione chimica del tipo



vale sempre la relazione:

$$[C]^c [D]^d / [A]^a [B]^b = \text{KONST}$$

Le componenti di una reazione chimica possono entrare nella legge delle azioni di massa in modi diversi.

- **LIQUIDI E SOLIDI:** liquidi e solidi puri esercitano una influenza costante nella legge delle azioni di massa e si esprimono semplicemente unitariamente, non vengono quindi inseriti.
- **SOLUTI:** partecipano all'equilibrio chimico, ma il solvente viene sempre considerato come liquido puro e il soluto considerato rispetto alla sua concentrazione.
- **GAS:** posso esprimere la presenza di un gas nella legge delle azioni di massa in due modi diversi:
 - tramite la concentrazione molare del gas ottenendo così la cosiddetta K_c .
 - Tramite le pressioni parziali ottenendo così la cosiddetta K_ple due costanti sono in forte relazione fra loro, posso passare da una costante all'altra con questa equazione:

$$K_p = K_c * (RT)^{\Delta n}$$

dove n è il numero di moli coinvolte e quindi Δn sta per la sottrazione $(c+d) - (a+b)$.

REAZIONI A COMPLETAMENTO non sono mai in realtà reazioni a completamento in assoluto, il motivo per cui vengono considerate tali è il fatto che il rapporto prodotti / reagenti è elevatissimo, quindi la K_{eq} è elevatissima.

PRINCIPIO DI LE CHATELIER: quando un sistema all'equilibrio subisce un'alterazione del suo stato, esso reagirà in modo da annullare almeno in parte l'alterazione subita, cercherà cioè di **TORNARE ALL'EQUILIBRIO**.

Le variazioni di tipo sperimentale sono tipicamente:

1. **VARIAZIONE DI CONCENTRAZIONE:** si tratta di un aumento di concentrazione dei reagenti o dei prodotti, a seconda dell'alterazione la reazione sarà diversa:
 1. incremento di uno dei reagenti: la reazione avvantaggiata sarà chiaramente la reazione diretta, per portare il valore della equazione al valore di equilibrio, verrà consumato il reagente in eccesso producendo una adeguata quantità di prodotto.
 2. Incremento di uno dei prodotti: la reazione accelerata sarà quella inversa, per riportare il valore del rapporto è necessario infatti consumare il prodotto in eccesso e bilanciare il rapporto con un'adeguata dose di reagente.
2. **VARIAZIONE DI PRESSIONE O VOLUME:** perché una variazione di questo tipo abbia una qualche conseguenza sull'equilibrio è necessario che due condizioni siano rispettate: le componenti coinvolte devono essere gassose e vi deve essere una differenza a livello di numero di moli fra reagenti e prodotti. Avremo quindi:
 1. **COMPRESSIONE:** e conseguente aumento della pressione, sarà avvantaggiata la

reazione che produce la quantità minore di moli fra le due.

2. AUMENTO DI VOLUME e diminuzione di pressione, avrò uno spostamento dell'equilibrio verso la reazione che produce il numero maggiore di moli.
3. VARIAZIONE DI TEMPERATURA: una variazione di temperatura può influire direttamente sull'equilibrio unicamente in caso di una reazione endotermica o esotermica (se la reazione diretta è endotermica, la reazione inversa sarà esotermica); in questo caso quindi:
 1. AUMENTO DI TEMPERATURA: di fatto la reazione esotermica viene inibita per la presenza di quello che può essere considerato un prodotto in eccesso; ovviamente sarà favorita una reazione di tipo endotermico.
 2. DIMINUIZIONE DI TEMPERATURA: di fatto la reazione endotermica sarà svantaggiata a causa della mancanza di reagente, la reazione di tipo esotermico sarà invece accelerata dalla mancanza di uno dei prodotti.

QUOZIENTE DI REAZIONE: si tratta di un metodo per individuare quale possa essere il destino di una reazione chimica noti i valori delle concentrazioni in un punto non all'equilibrio, si tratta sostanzialmente del calcolo della legge delle azioni di massa con concentrazioni non all'equilibrio, quindi:

$Q > K \rightarrow$ la reazione prosegue in senso inverso, il numeratore deve diminuire.

$Q = K \rightarrow$ la reazione è all'equilibrio.

$Q < K \rightarrow$ la reazione prosegue in senso diretto, il denominatore deve aumentare.

EQUILIBRIO IN SOLUZIONE

Gli equilibri in soluzione sono sostanzialmente equilibri relativi agli elettroliti, in particolare si tratta di composti che in soluzione acquosa si frammentano in entità elettricamente cariche dette IONI, sono ACIDI, BASI E SALI.

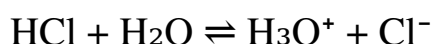
Nel corso del tempo sono state date diverse definizioni di acido e base, in particolare:

- **ARRHENIUS:**
 - ACIDO = sostanza che in soluzione rilascia ioni H^+ .
 - BASE = sostanza che in soluzione rilascia ioni OH^- .
- **BRONSTED LOWRY:**
 - ACIDO = sostanza capace di cedere protoni.
 - BASE = sostanza in grado di acquisire protoni.
- **LEWIS:**
 - ACIDO = sostanza che accetta coppie elettroniche.
 - BASE: sostanza che fornisce coppie elettroniche.

Oggi la teoria più accreditata e riconosciuta è sicuramente la teoria di Bronsted-Lowry, in particolare i capisaldi di tale teoria sono:

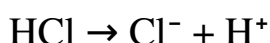
1. un acido forte cede facilmente protoni.
2. Un acido debole cede meno facilmente protoni.
3. Una base forte acquisisce facilmente protoni.
4. Una base debole acquisisce meno facilmente protoni.
5. Non esistono solo acidi o solo basi, ma unicamente coppie coniugate.
6. Ogni reazione acido-base è:
 1. un confronto fra due basi.
 2. Uno scontro fra due basi.

Per esempio:

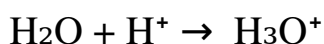


È suddivisibile in due reazioni distinte:

la reazione dell'acido:



la reazione della base:



Non esistono una sola base e un solo acido, ma ben due basi e due acidi, un acido e una base e un acido e una base coniugati, di fatto acido cloridrico e acqua sono acido e base, l'anione cloro è la base coniugata dell'acido cloridrico, l'ione ossonio è l'acido coniugato della base acqua.

Come in ogni reazione all'equilibrio viene raggiunta una situazione di stasi, in tale punto della reazione le quantità di reagenti e prodotti è determinata dalla forza delle coppie coinvolte, in particolare per acidi e basi esiste una regola molto semplice: PIÙ FORTE È UNA COMPONENTE, PIÙ DEBOLE È LA SUA SPECIE CONIUGATA. In generale si definisce un acido forte un acido che dissocia completamente in acqua, uno debole uno che non dissocia completamente. Per ottenere un parametro spesso si utilizza l'acqua.

SOSTANZE ANFOTERE: si tratta di sostanze capaci di comportarsi sia come acidi che come basi in relazione alle caratteristiche delle sostanze che li circondano, queste sono:

- IONI DI ALCUNI ACIDI POLIPROTICI: dopo la prima dissociazione lo ione risultante può, a seconda che incontri un acido o una base, comportarsi in modo diverso, cioè dissociare ulteriormente o tornare allo stato originario.
- ALCUNI IDROSSIDI: il gruppo OH^- dissociare come una base o comportarsi da acido se incontra una base più forte.
- I 20 AMMINOACIDI: presentano infatti gruppi con caratteristiche molto diverse.

LA IONIZZAZIONE DELL'ACQUA: l'acqua normalmente dissocia in piccola parte secondo la reazione:



Risponde quindi alla legge delle azioni di massa, quindi mi accorgo che:

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w = 1 \cdot 10^{-14}$$

Quindi qualsiasi reazione acido base che avvenga in un ambiente acquoso è strettamente regolata da tale principio, i valori di ione ossonio e anione idrossido sono strettamente legati fra loro, si tratta infatti di un EQUILIBRIO MOBILE REGOLATO DAL PRINCIPIO DI LE CHATELIER.

Capiamo quindi come l'indicazione della quantità di ioni ossonio è un buon indicatore per il livello di acidità di una soluzione, in particolare:

$[\text{H}_3\text{O}^+] > 1 \cdot 10^{-7} \rightarrow$ soluzione acida.

$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \cdot 10^{-7} \rightarrow$ soluzione neutra.

$[\text{H}_3\text{O}^+] < 1 \cdot 10^{-7} \rightarrow$ soluzione basica.

Tale indicazione si può esprimere in modo decisamente più contratto e facile da comprendere sono sicuramente il pH e pOH:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$$

$$\text{pK} = -\log k$$

con tali valori si ha quindi che:

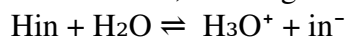
$\text{pH} = 7 \rightarrow$ soluzione neutra.

$\text{pH} > 7 \rightarrow$ soluzione basica.

$\text{pH} < 7 \rightarrow$ soluzione acida.

In pratica ci sono due modi per individuare il livello di acidità o basicità di una soluzione:

- INDICATORI: si tratta di sostanze che a seconda dell'ambiente con cui entrano in contatto mutano colore; si tratta sovente di acidi deboli, che reagiscono in acqua in questo modo:



ovviamente le due specie coniugate dell'indicatore devono avere colori diversi di modo da poter riconoscere quale delle due sia prevalente, sostanzialmente:

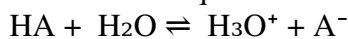
- ◆ colore per la soluzione acida $= [\text{Hin}]/[\text{in}^-] = 10/1 \rightarrow$ un punto di pH
- ◆ colore per la soluzione neutra $1/10 < [\text{Hin}]/[\text{in}^-] < 10/1$
- ◆ colore della soluzione basica $= [\text{Hin}]/[\text{in}^-] = 1/10$

naturalmente il punto di neutralità coincide con il punto di pK dell'acido debole utilizzato, il punto di equilibrio, di conseguenza sappiamo che se vediamo colore intermedio la soluzione è in condizioni di equilibrio rispetto a quell'acido, se invece vediamo il colore acido sappiamo che il pH è maggiore della pK, se vediamo un colore basico il pH sarà minore delle pK di almeno un punto. Definiamo il punto compreso fra pK +1 e pK-1 PUNTO DI VIRAGGIO, punto nel quale la situazione è neutra rispetto a quell'acido.

- INDICATORI UNIVERSALI: si tratta di miscele di indicatori, i più evoluti hanno una sensibilità intorno al mezzo punto di pH.

- PHMETRO: si tratta di uno strumento estremamente evoluto e difficile da utilizzare, utilizza una cella elettrolitica per definire, tramite trasformazione in potenziale, il valore del pH.

ACIDI FORTI E ACIDI DEBOLI: la forza di un acido dipende dal grado di dissociazione in acqua, come è possibile quantificare tale forza? Presa una qualsiasi reazione del tipo



posso stabilire una

$$K_a = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-] / [\text{HA}] = \text{costante di acidità.}$$

La costante di acidità sembra un buon metodo per quantificare la forza di un acido; in particolare si presentano due casi a questo punto:

- ACIDI FORTI: un acido forte dissocia completamente in acqua, di conseguenza non si trova più in soluzione HA, al calcolo della K_a quindi otteniamo:
 $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-] / 0 = \text{infinito}$
Per un acido forte quindi la K_a non è quantificabile; in realtà una piccolissima parte di acido non dissociato si trova sempre in soluzione, ma la quantità è così piccola da poter essere ignorata.
- ACIDI DEBOLI: un acido debole in acqua presenta un equilibrio di dissociazione decisamente diverso, per determinare la forza di un tale acido esistono due metodi:
 - Possiamo misurare la K_a e quantificarla semplicemente applicando la legge delle azioni di massa, inoltre è possibile anche trasformare tale misura in una più utilizzabile $\text{p}K_a = -\log K_a$.
 - Altro metodo molto utilizzato è sicuramente quello del grado di dissociazione, si tratta di un valore numerico che indica il livello di dissociazione di un acido in acqua,
 $\alpha = \text{moli dissociate} / \text{moli iniziali}$

sperimentalmente partendo da C moli di HA posso impostare un calcolo di questo tipo:

	[HA]	[H ₃ O ⁺]	[A ⁻]
presenti	C	-	-
formate	-	C α	C α
consumate	$\alpha\alpha$	-	-
equilibrio	C - C α	C α	C α

Quindi complessivamente se

$$K_a = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-] / [\text{HA}] \rightarrow K_a = C^2\alpha^2 / C - C\alpha \rightarrow K_a = C\alpha^2 / 1 - \alpha \text{ detta legge di diluizione di Ostwald.}$$

È importante sottolineare che mentre K_a è una costante in qualsiasi situazione, il grado di dissociazione varia con la concentrazione, ne è inversamente proporzionale.

BASI FORTI E BASI DEBOLI: anche in questo caso mi trovo a dover determinare praticamente la forza di una base, come per il caso precedente le possibilità sono due:

- BASI FORTI: la dissociazione è completa, la costante di basicità K_b risulta quindi anche in questo caso infinita.
- BASI DEBOLI: si tratta di un caso simile a quello degli acidi deboli, in particolare possiamo:
 - stabilire analogamente al caso precedente una K_b e quindi una $\text{p}K_b$.
 - Utilizzare il grado di dissociazione α anche in questo caso applicando una formula praticamente identica alla precedente:

$$K_b = C\alpha^2 / 1 - \alpha$$

COPPIE CONIUGATE ACIDO-BASE: Ogni coppia coniugataaaaa possiede due costanti diverse, una costante per una specie e una per la speconiugatatatata, in particolare una K_a per la forma protonata e una K_b per la forma deprotonata. Le due K di una coppia coniugata sono strettamente legate fra loro e questo si può vedere chiaramente dalla relazione:

$$K_a \cdot K_b = K_w \rightarrow pK_a + pK_b = pK_w = 14$$

I SALI: I sali sono elettroliti forti, si tratta di sostanze che in acqua subiscono dissociazione completa, in particolare le molecole di uno ione dissociano e vengono circondate da molecole di acqua che le avvolgono isolandole una dall'altra, gli ioni divengono così ioni idratati. Gli ioni idratati possono comportarsi in modo diverso a seconda della loro natura; si distinguono quindi tre casi:

1. **POSSONO RESTARE INALTERATI:** si tratta di un caso molto comune, gli ioni interagiscono unicamente a livello elettrostatico, completata la dissociazione, il pH della soluzione non sarà diverso dal precedente. Gli ioni che appartengono a questa categoria sono:
 1. **ANIONI CON FORZA BASICA MINORE DELL'ACQUA:** non sono capaci di strappare un protone all'acqua, restano in soluzione come semplici anioni.
 2. **CATIONI CON FORZA ACIDA INFERIORE ALL'ACQUA:** non riescono a donare il loro protone all'acqua, restano in soluzione come ioni.Si tratta sempre di specie coniugate a specie forti, sono infatti specie chimiche molto deboli.
2. **POSSONO DARE IDROLISI ACIDA:** si tratta di una categoria di ioni capace di interagire con l'acqua, in particolare possono donarle protoni. Generalmente:
 1. in loro presenza la soluzione risulterà acida.
 2. Sono acidi coniugati di basi deboli.
3. **POSSONO DARE IDROLISI BASICA:** interagiscono con l'acqua, sono sicuramente anioni capaci di strappare un protone all'acqua;
 1. in loro presenza la soluzione è basica.
 2. Sono basi coniugate di acidi deboli.

In ogni caso per la teoria Bronsted-Lowry ogni reazione di tipo salino in soluzione è riconducibile ad un equilibrio di tipo acido-base.

SALI CHE SUBISCONO UNA DOPPIA IDROLISI: sali di questo tipo generano una base ed un acido, in una situazione di questo tipo il calcolo del pH non è così immediato, è però importante sottolineare che dipende principalmente dal rapporto di forza fra le due costanti, se la K_a è più forte, la soluzione sarà acida, se invece la K_b è più forte la soluzione sarà basica.

ACIDI POLIPROTICI: si tratta di acidi che possono dare vita a più di una dissociazione, in particolare il numero di dissociazioni possibili è equivalente al numero di H^+ disponibili. Ogni dissociazione è distinta dalle altre e possiede una sua K_a specifica; naturalmente man mano che si procede con la dissociazione la K_a diviene sempre più piccola. Questi acidi hanno delle caratteristiche molto particolari:

- **LA NEUTRALIZZAZIONE** di questi acidi parte dal protone più forte e va verso il protone più debole.
- Alcuni di questi acidi presentano carattere **ANFOTERO**, dopo la prima dissociazione l'entità chimica, a seconda dell'ambiente che la circonda, può comportarsi da acido o da base; per la maggior parte dei casi la dissociazione o meno del protone successivo è data dal rapporto fra le costanti acida e basica, se prevale la prima, la dissociazione continuerà, se prevale la seconda, la dissociazione non avrà luogo.

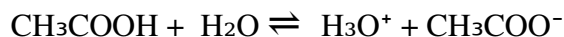
QUESTO TIPO DI DISSOCIAZIONE coinvolge un particolare caso del **PRINCIPIO DI LE**

CHATELIER: i protoni prodotti nelle dissociazioni precedenti reprimono le dissociazioni successive.

SOLUZIONI TAMPONE: le soluzioni tampone sono soluzioni che si oppongono alle variazioni di pH provocate da perturbazioni esterne = addizioni acide, addizioni basiche, diluizioni.

Queste soluzioni sono estremamente importanti in natura, in particolare possono essere costituite da diverse specie chimiche:

ACIDO DEBOLE + SUO SALE: il tampone acetato

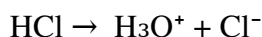


simuliamo un'offesa di natura basica: aggiungo NaOH



L'unica componente pericolosa inserita nell'ambiente della soluzione tampone è di fatto l'anione idrossido, questo semplicemente reagirà con il catione ossonio per dare due molecole di acqua, ni di conseguenza la reazione chimica all'equilibrio dell'acido acetico produrrà dell'altro ione ossoni per riportare la situazione all'equilibrio. In questo modo l'offesa basica viene neutralizzata fintantoché è presente una quantità sufficiente di acido acetico disponibile alla dissociazione.

Simuliamo quindi un'offesa di natura acida:

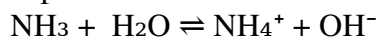


In questo caso ad agire sarà l'anione acetato, questo, combinandosi con lo ione ossonio produrrà una molecola di acqua e una molecola di acido acetico, l'acido acetico in eccesso viene consumato quindi dall'altra reazione con produzione di anione acetato. Questo processo, come il precedente, è disponibile unicamente in presenza di tutte le specie chimiche, quando una di esse viene meno, il tampone perde la sua funzione.

ACIDO: la sua funzione è quella di produrre una quantità di ione ossonio sufficiente a contrastare eventuali offese di natura basica.

SALE: la sua funzione è di produrre una quantità di anione acetato sufficiente a contrastare offese di natura acida.

BASE DEBOLE + SUO SALE: il tampone ammonio.



simuliamo un'offesa di natura acida:



per contrastare l'azione acida dello ione ossoni interviene l'anione idrossido producendo acqua, in particolare questo stimolerà la produzione di ione ammonio, che in ogni caso è un acido debole.

Simuliamo quindi un'offesa di natura basica:



In questo caso ad intervenire alla neutralizzazione sarà lo ione ossonio, questo donerà un protone all'anione idrossido trasformandolo in acqua, come conseguenza sarà quindi prodotta una maggiore quantità di ammoniaca, inoltre lo ione ammonio è coinvolto anche nella reazione del cloruro di ammonio.

DUE SALI DI UN ACIDO POLIPROTICO.

Secondo la teoria Bronsted-Lowry UN SISTEMA TAMPONE È COSTITUITO DA DUE SPECIE CHIMICHE COSTITUENTI UNA COPPIA CONIUGATA; una soluzione tampone non è insensibile agli attacchi, ma grazie alla sua costituzione è in grado di minimizzarne gli effetti.

Le soluzioni tampone sono delle soluzioni la cui efficacia di basa sostanzialmente su una situazione di equilibrio, le soluzioni tampone possono essere classificate come:

- **SOLUZIONI TAMPONE PERFETTE:** si tratta di soluzioni tampone dotate di massima capacità tamponante, LE SPECIE CHIMICHE COSTITUENTI LA COPPIA CONIUGATA SONO PRESENTI EGUALE MISURA, quando questo si verifica la soluzione tampone stabilizza il proprio pH esattamente al valore della pKa dell'acido della coppia coniugata, quindi $\text{pH} = \text{pKa}$.
- **SOLUZIONI TAMPONE BILANCIATE:** Si tratta di soluzioni tampone non perfette, ma comunque dotate di una discreta capacità tamponante, in particolare viene fissato come limite per considerare una soluzione tampone come bilanciata un rapporto fra le specie coniugate del tipo 1/10 o 10/1; nel caso in cui le specie siano in rapporti più sbilanciati di questo, la soluzione non viene considerata una soluzione tampone bilanciata e, di fatto, ha una capacità tamponante piuttosto limitata.

Di fatto una soluzione tampone ha capacità tamponante sensibile fintanto che il suo pH è di un punto superiore o di un punto inferiore alla pKa.

Date due specie coniugate è possibile calcolare il pH della soluzione tampone in cui si trovano grazie alla seguente equazione detta equazione di Handerson Asselbach:

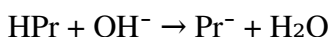
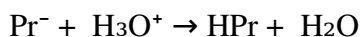
$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

SISTEMI TAMPONE FISIOLÓGICI: L'organismo umano dispone di 3 sistemi tampone di difesa, il sangue è sicuramente il liquido più rappresentato e rappresentativo nel nostro corpo e ha un pH lievemente maggiore alla neutralità in particolare il pH fisiologico è 7,40; l'intervallo vitale tollerato dal nostro corpo va da 6,8 a 7,8 circa. I tre sistemi di difesa fisiologici tipici del nostro corpo sono:

1. **TAMPONE BICARBONATO:** si tratta di un tampone particolare, interessa in particolare l'equilibrio relativo alla seconda dissociazione dell'acido carbonico (la prima ha una pKa decisamente troppo bassa per essere compatibile con la nostra fisiologia) che ha una pKa di 6,1 a 37°C. A questo punto, noto il pH fisiologico e la pKa della specie chimica posso calcolare il rapporto fra le specie chimiche protonata e deprotonata presenti nel sangue. Applicando l'equazione di handerson Asselbach scopro che le due specie sono in un rapporto decisamente sbilanciato = 20/1, come si spiega questo? Sostanzialmente il tampone bicarbonato è regolato da due grandi serbatoi che attingono dall'esterno del nostro corpo o dal sangue a seconda delle necessità, si tratta dei polmoni e dei reni, l'anidride carbonica è infatti in gran parte trasportata nel sangue sotto forma di acido carbonico.
2. **TAMPONE FOSFATO:** in questo caso la dissociazione delle tre adatta alla formazione di un tampone utilizzabile è la seconda caratterizzata da una pKa di 7,18. In questo caso a 37°C la situazione si trova in forma equilibrata, 4/1, il suo potere tamponante è quindi piuttosto forte.
3. **TAMPONE DELLE PROTEINE PLASMATICHE.** Sieroalbumine e globuline sono sicuramente le proteine più presenti nel nostro sangue: una proteina altro non è se non un ammasso organizzato di amminoacidi dotati di numerosi gruppi caratteristici ciascuno di quali dotato, spesso, di capacità acida o basica. Queste proteine presentano dei gruppi a livello sanguigno che possono essere dissociati e non, una proteina quindi sostanzialmente può presentarsi sotto tre forme diverse.
 1. **ZWITERIONE:** si tratta di una proteina caratterizzata dalla presenza di gruppi carichi sia positivamente che negativamente in quantità tale da annullarsi reciprocamente, una proteina in questo stato si trova al suo pH isoionico, ad una diversa composizione in amminoacidi corrisponde un diverso pH isoionico.

2. POLICATIONI: si tratta di proteine presenti a pH tipicamente più acido della loro pKa, non dissociano protoni.
3. POLIANIONI: si tratta di proteine tipiche di ambienti più basici della loro pKb, non assorbono protoni.

Ad una tale varietà di casi possibili corrispondono ovviamente una enorme varietà di situazioni, ma ingenerale una proteina contribuisce alla capacità tampone del nostro corpo in questo modo:



Il sistema tampone proteico più importante del nostro corpo è sicuramente il sistema tampone emoglobina, si tratta infatti di un tampone di tipo:

1. intracellulare.
2. Mobile.
3. Ubiquitario.

CALCOLO DEL PH ISOIONICO: il pH isoionico è il pH al quale una soluzione di un amminoacido si stabilizza nel momento in cui cariche positive e negative si equivalgono in numero (forma prevalentemente di anfoione); come posso capire per un qualsiasi amminoacido quale sia il suo pH isoionico? Un qualsiasi equilibrio (come quello relativo all'anfoione) si può instaurare unicamente in caso di presenza di una reazione non a completamento, in questo caso la costante di associazione che genera l'anfoione si colloca fra due reazioni di dissociazione: quella che genera di fatto l'anfoione dalla forma cationica e quella che porta dall'anfoione alla forma anionica, il pH isoionico sarà quindi esattamente coincidente con la media delle pK delle dissociazioni coinvolte nella formazione di tale equilibrio.

1. PER UN AMMINOACIDO DIPROTICO $\text{pH}_i = \text{pK}_1 + \text{pK}_2 / 2$
2. PER UN AMMINOACIDO BASICO O ACIDO è necessario valutare fra quali delle possibili dissociazioni si colloca l'anfoione e quindi fare la media delle pK delle dissociazioni stesse.

In ogni caso è importante sottolineare un fattore che giustifica di fatto la situazione di non bilanciamento dei tamponi fisiologici: tutti i tamponi finora visti sono molto sbilanciati (bicarbonato 20/1 e fosfato 5/1 a favore del sale possiamo dire), questo avviene perché un sistema tampone ha in primo luogo la funzione di limitare L'ACIDITÀ PRODOTTA DAL METABOLISMO o eventualmente in arrivo dall'esterno; inoltre le offese di natura acida sono molto più frequenti delle offese di natura basica; appare quindi evidente la necessità di avere una maggiore riserva di forme deprotonate piuttosto che protonate.

Per quanto riguarda il tampone proteico inoltre è importante sottolineare la presenza di un unico amminoacido che presenta a livello della catena radicalica dei valori di pKa compatibili con il livello di pH fisiologico, si tratta della ISTIDINA (acido alfa ammino beta imidazolico) la cui pKa è di circa 6; facendo un rapido calcolo riguardo alla situazione di equilibrio che si verrebbe ad instaurare a pH 7,4 troviamo che il rapporto sale/forma cationica è di 25/1: anche in questo caso il tampone è predisposto a reggere in maniera ottimale ad una offesa di natura acida.

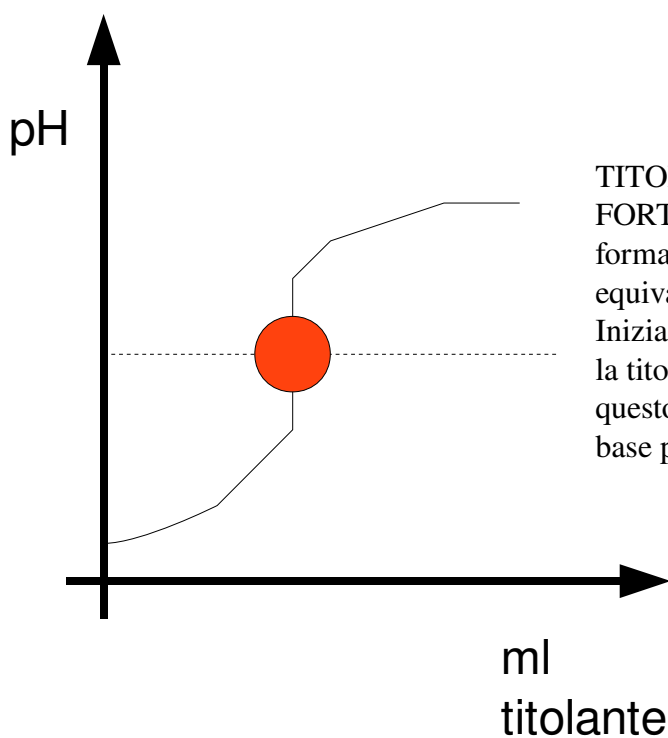
TITOLAZIONI E CURVE DI TITOLAZIONE:

La titolazione è una tecnica analitica che consente di individuare il punto di equivalenza di una reazione chimica, si tratta di una reazione di NEUTRALIZZAZIONE = mescolo una soluzione acida con una base fino a neutralizzarla o viceversa, al punto di equivalenza avrò che gli equivalenti

di acido o base versati saranno esattamente identici agli equivalenti di acido o base presenti nella soluzione titolata. Tuttavia so che gli equivalenti di una specie sono equivalenti al numero di moli moltiplicati per la valenza della specie chimica, di conseguenza so che, a parità di valenza, il numero di moli di una specie all'equivalenza è identico al numero di moli dell'altra.

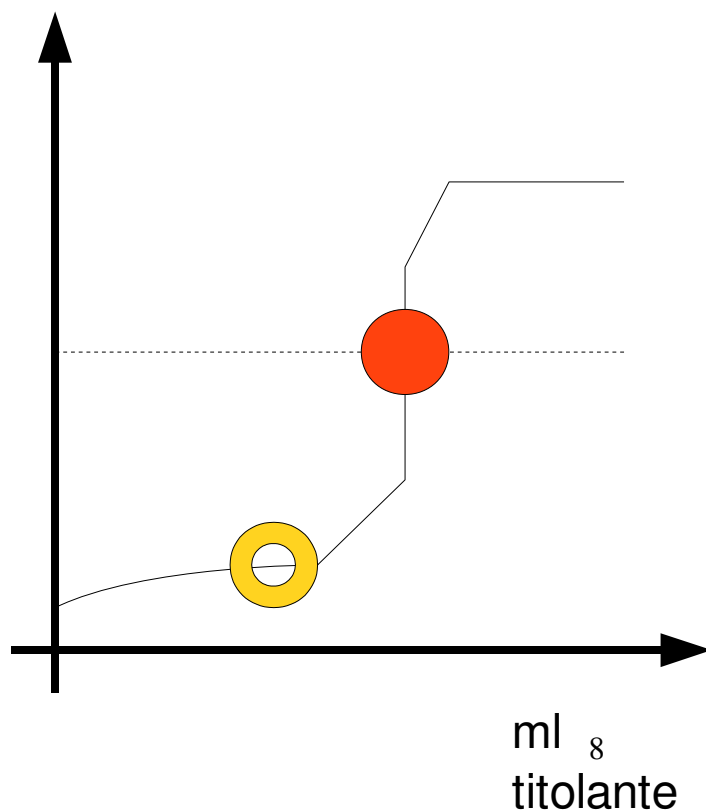
Il pH di equivalenza non è sempre la neutralità, ma dipende dalla tipologia del sale che si forma in seguito alla titolazione: se il sale è neutro il pH sarà 7, in caso di idrolisi acida il pH sarà acido, in caso di idrolisi basica sarà basico.

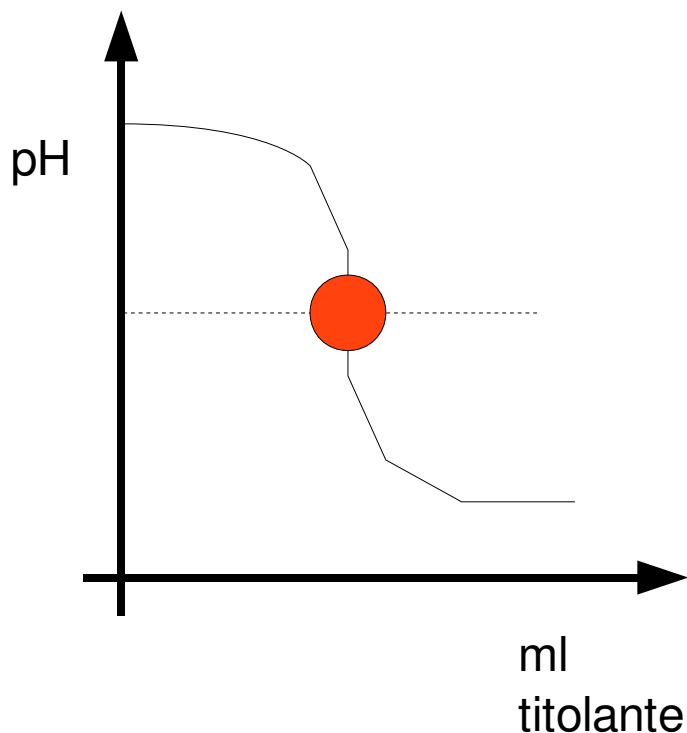
Possiamo titolare un qualsiasi acido con una qualsiasi base, tuttavia si ottengono, eseguendo operazioni diverse, risultati diversi, in particolare riconosciamo alcuni casi:



TITOLAZIONE DI ACIDO FORTE CON BASE FORTE: in questo caso la base reagisce con l'acido formando sostanzialmente un sale neutro; il punto di equivalenza è contrassegnato con il bollino rosso. Inizialmente il pH è basso per la presenza dell'acido, la titolazione porta al punto di equivalenza, a pH 7 in questo caso, e quindi con la continua aggiunta di base porta il pH a valori molto alti.

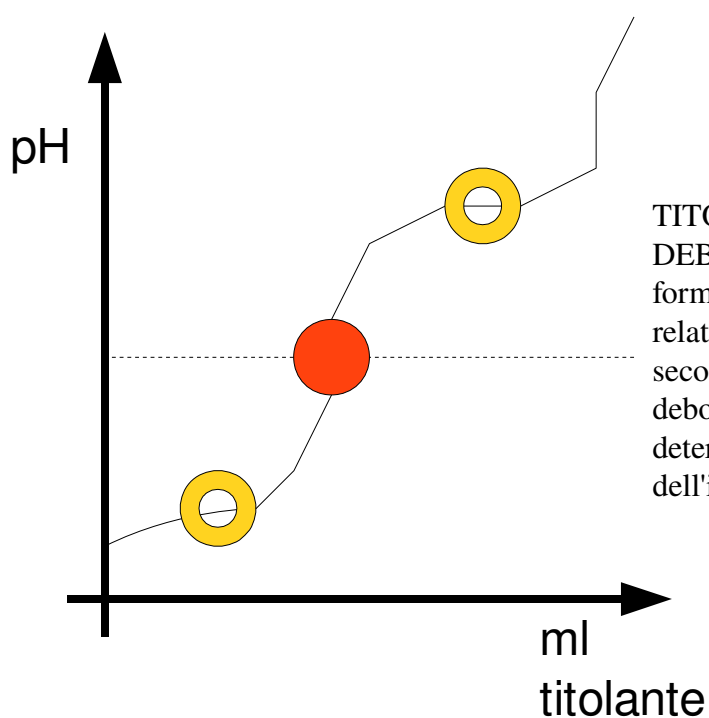
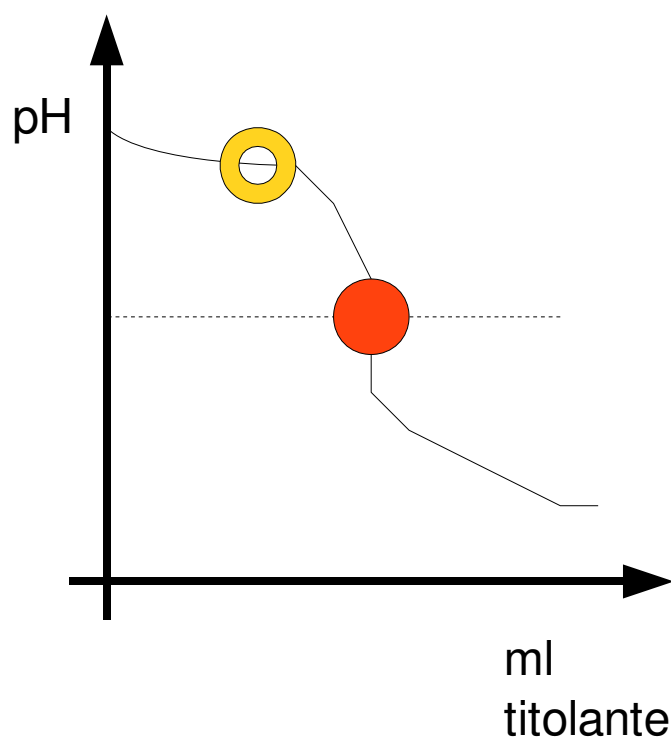
TITOLAZIONE DI ACIDO DEBOLE CON BASE FORTE: in questo caso si parte da pH molto bassi, man mano che procede la titolazione si incontra però, a differenza del caso precedente, un punto di flesso segnalato dall'anello giallo: si tratta del **TAMPONE DELL'ACIDO DEBOLE**, si arriva nella titolazione al punto in cui sono presenti in egual misura l'acido e il suo sale, creando così un tampone perfetto. Una volta neutralizzato tutto l'acido si arriva al punto di equivalenza, che in questo caso è diverso da 7, infatti il sale di un acido debole dà idrolisi basica.





TITOLAZIONE DI BASE FORTE CON ACIDO FORTE: anche in questo caso non assistiamo alla formazione di soluzioni tampone, ma, come nel primo caso, si tratta di una semplice curva il cui punto di equivalenza coincide con pH neutro (acido e base forti danno sali neutri).

TITOLAZIONE DI BASE DEBOLE CON ACIDO FORTE: anche in questo caso partiamo da pH molto alti; notevole alla formazione anche in questo caso di una soluzione tampone che per un breve tratto della curva mantiene il pH a valori quasi identici. Il punto di equivalenza anche in questo caso, come per la titolazione di acido debole con base forte, non è a pH neutro, ma più basso, un sale di base debole da infatti idrolisi acida.



TITOLAZIONE DI ACIDO DEBOLE CON BASE DEBOLE: in questo caso possiamo notare la formazione di due soluzioni tampone, la prima relativa alla coppia coniugata dell'acido debole, la seconda relativa alla coppia coniugata della base debole. Il punto di equivalenza è difficilmente determinabile e dipende dalla forza dei prodotti dell'idrolisi del sale che si forma.

PRODOTTO DI SOLUBILITÀ: un sale posto in acqua dissocia, posto un sale in soluzione avrà l'instaurarsi di due fenomeni fino al raggiungimento di una posizione di equilibrio, in particolare si avrà che:

- IL SALE SOLIDO a contatto con le molecole liquide dissocerà andando in soluzione.
- IL SALE DISCIOLTO incontrerà inevitabilmente la massa solida di sale depositata sul fondo e, almeno parzialmente, si unirà ad essa.

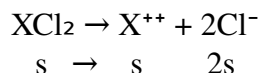
Questi due processi sono sempre presenti, ma uno prevale sull'altro fino al momento del raggiungimento di una situazione di equilibrio dinamico, giunti a tal punto, solvatazione e cristallizzazione si equivalgono → EQUILIBRIO DINAMICO → APPLICO LA LEGGE DELLE AZIONI DI MASSA. Posso quindi calcolare una costante di equilibrio per una reazione di dissociazione in acqua.

$$K_{ps} = [\text{ione positivo}] * [\text{ione negativo}]$$

Questo tipo di impostazione funziona benissimo per i sali poco solubili, per sali troppo solubili le deviazioni sono troppo elevate e non è possibile fare un calcolo preciso.

Con l'impiego della K_{ps} posso risolvere numerosi problemi:

- K_{ps} e solubilità: posso calcolare la solubilità di un sale, in particolare:



In questo caso quindi so che K_{ps} corrisponde esattamente a $4s^3 = 2s^2 * s$

- Effetto dello ione a comune: in presenza di uno ione comune presente nella soluzione la dissociazione di un sale risulta inibita, immettendo in un ambiente all'equilibrio un sale che dissociato darà l'aumento di una delle specie chimiche presenti in soluzione, vado ad attaccare l'equilibrio di solubilizzazione già instauratosi in precedenza, in particolare inserendo una quantità di sostanza elevata potrei provocare la precipitazione del sale (aggiunta di uno dei prodotti).
- Precipitazione: l'equilibrio dinamico sopra descritto si instaura unicamente in un dato caso, e le situazioni possibili in una soluzione salina sono tre:
 - SATURAZIONE: in questo caso si assiste alla formazione di corpo di fondo, il sale in fase solida e disciolto è in una situazione di equilibrio dinamico, sono quindi applicabili i principi della legge delle azioni di massa.
 - SOTTO SATURAZIONE: in questo caso non è presente corpo di fondo, non si instaura nessun equilibrio dinamico e quindi non è applicabile la legge delle azioni di massa.
 - SOVRA SATURAZIONE: si tratta di una situazione particolare per la quale in soluzione si trovano più ioni di quanti la legge delle azioni di massa prevederebbe; una situazione simile si forma generalmente in seguito all'aggiunta in soluzione di sali con ione a comune, assistiamo quindi alla precipitazione del sale fino a ristabilire la situazione iniziale di equilibrio.
- Solubilizzazione: in una soluzione satura tolgo, tramite l'uso di sostanze adeguate, una certa quantità di uno degli ioni presenti, a questo punto il prodotto degli ioni non coincide con la K_{ps} , per riportare all'equilibrio la situazione il processo di dissociazione incrementa la propria velocità fino a riportare il prodotto al valore di equilibrio (anche se in ogni caso uno ione sarà presente in maggiore concentrazione). L'uso di determinate sostanze aiuta nell'ottenere fenomeni di questo tipo, le sostanze in questione agiscono su uno degli ioni in soluzione eliminandolo dal bilancio dell'equilibrio ionico:
 - CARBONATI: agiscono sugli acidi.
 - IDROSSIDI: agiscono sugli acidi.

Giordano Perin; chimica 8: equilibrio in soluzione

- SOLFURI: agiscono contro agenti ossidanti.

ELETTROCHIMICA

L'energia elettrica altro non è che un flusso di elettroni incanalato, una reazione redox produce di fatto elettroni che se incanalati tramite un circuito divengono energia elettrica.

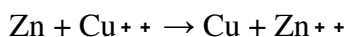
CELLA: la cella è il dispositivo all'interno del quale si svolge la reazione redox, questa cella può essere.

- VOLTAICA: si tratta di una cella che ospita una redox spontanea.
- ELETTROLITICA: si tratta di una cella che ospita una redox non spontanea, che consuma energia.

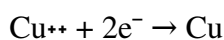
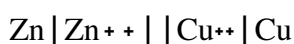
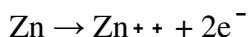
ELETTRODO: si tratta di un conduttore che distribuisce o raccoglie elettroni.

Per ottenere un flusso di elettroni, e quindi energia utilizzabile, devo tenere separate le reazioni di ossidazione e riduzione.

CELLA VOLTAICA = PILA; si tratta di un macchinario composto di varie parti che sfrutta una redox spontanea per produrre energia. Una reazione tipica per questo tipo di cella è sicuramente la seguente:



Nelle due semicelle avrò quindi una situazione di questo tipo:



Ci troviamo quindi anche in questo caso di fronte a due semireazioni che in effetti avvengono in modo indipendente in due celle indipendenti. Come tutte le reazioni anche le redox giungono ad una situazione di equilibrio nella quale convivono due entità chimiche separate definibili come OSSIDANTE E RIDUCENTE:

Zn è un donatore di elettroni, si tratta quindi di un OSSIDANTE.

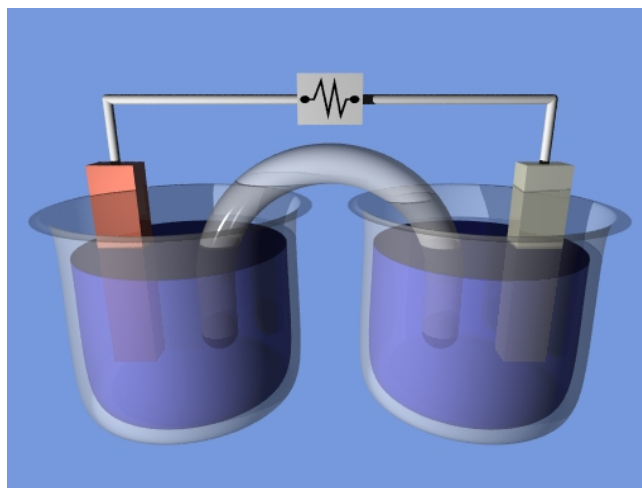
Zn^{++} è invece un accettore di elettroni, si tratta quindi di un RIDUCENTE.

Allo stesso modo per la coppia redox del rame abbiamo un accettore di elettroni, cioè un RIDUCENTE, che è Cu^{++} , e un donatore di elettroni, cioè un OSSIDANTE, che è Cu.

OGNI REAZIONE REDOX di fatto COINVOLGE DUE COPPIE REDOX, e RAGGIUNGE UNA POSIZIONE DI EQUILIBRIO DINAMICO; la concentrazione delle componenti al momento dell'equilibrio è correlata con LA FORZA RELATIVA DELLE DUE COPPIE.

IL PONTE SALINO: il ponte salino è una parte indispensabile per il funzionamento della pila, in particolare svolge due funzioni:

1. chiude il circuito.
2. Nel momento in cui avviene un passaggio anche infinitesimale di elettroni, la cella che li riceve viene di fatto una carica negativa, risulta quindi impossibile di fatto il passaggio di elettroni da una cella positiva (dalla quale sono attratti) verso una negativa (dalla quale sono respinti); per ovviare a questo problema il ponte salino con il procedere della reazione solubilizza cariche in soluzione funzionali mantenere la neutralità della cella (anioni nella prima cella, cationi nella seconda cella).



Il movimento degli elettroni è dato dalla presenza di una differenza di potenziale o forza elettromotrice, una coppia redox è tanto forte quanto riesce a generare forza elettromotrice, non posso però conoscere la forza elettromotrice di una coppia da sola, è necessario prendere una coppia redox di riferimento, in questo caso la coppia sarà H_2/H^+ che avrà come forza elettromotrice zero; altro fattore da tenere in considerazione è quello delle condizioni fisiche, in particolare si definiscono delle condizioni dette STANDARD:

temperatura: $25^\circ C$

concentrazione: 1M

pressione: 1atm

verso: riduzione, uso cioè il verso della reazione di riduzione.

SI DEFINISCE QUINDI IL POTENZIALE STANDARD DI RIDUZIONE: differenza di potenziale scatenato da una doppia redox in condizioni standard rispetto alla differenza di potenziale di riferimento della coppia H_2/H^+ . Il PSR vale per la cella di riduzione, per la cella di ossidazione è sufficiente utilizzare il PSR della cella che ospita la riduzione cambiato di segno. Il PSR può essere maggiore o minore di zero, in particolare:

ALTO PSR $\rightarrow$ si riduce $\rightarrow$ ossidante.

BASSO PSR $\rightarrow$ si ossida $\rightarrow$ riducente.

VALUTAZIONE DELLA FORZA ELETTRIMOTRICE DI UNA CELLA: si tratta di un calcolo molto comune in laboratorio (pHmetro funziona come una cella elettromotrice); in particolare si può misurare come potenziale standard:

$$E^\circ_{\text{cella}} = E^\circ_{\text{rid}} - E^\circ_{\text{ox}}$$

(che risulta essere una somma in quanto le due grandezze hanno quasi sempre segno opposto). In caso di condizioni non standard si ha:

$$E_{\text{cella}} = E^\circ_{\text{cella}} - \frac{2,303RT}{nF} \log Q$$

si tratta dell'equazione di Nernst, quindi F sta per la carica di una mole di elettroni, equivalente a 96484,56 coulomb, Q sta per il quoziente di reazione, e n numero di elettroni trasferiti. (posso quindi scrivere in definitiva $E_{\text{cella}} = E^\circ_{\text{cella}} - \frac{0,0592}{n} \log Q$)

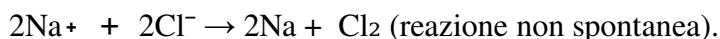
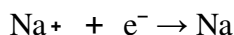
PILE A CONCENTRAZIONE: si tratta di pile che sfruttano per funzionare una differenza di concentrazione fra reagenti e prodotti, in questo caso è da considerare che una pila di questo tipo si scarica quando la reazione giunge all'equilibrio, cioè quando $Q = K$; in questo caso si avrà che $E^\circ - \frac{0,0592}{n} \log K = 0$ (con questo metodo è possibile generare una pila funzionante anche sfruttando la stessa coppia redox).

CELLE ELETTRILITICHE: spendere energia per forzare una redox non spontanea; in generale

sono possibili due casi per questo tipo di meccanismo:

1. SALE FUSO: non esiste soluzione, ma semplicemente un sale riscaldato fino a fusione e utilizzato come conduttore. In questo caso:

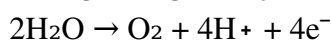
NaCl fuso nel quale sono immersi due elettrodi:



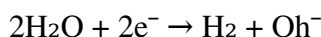
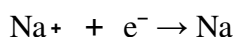
GLI ELETTRODI SONO NEUTRI.

2. SALE IN SOLUZIONE ACQUOSA: si tratta una comune soluzione salina, in questo caso, essendo presente anche l'elemento acqua, le reazioni possibili sono ben quattro, due ossidazioni e due riduzioni:

OSSIDAZIONI:



RIDUZIONI:



GLI ELETTRODI SONO NEUTRI.

Delle due avviene sempre quella meno dispendiosa dal punto di vista energetico:

ANODO = ossidazione con E° meno positivo.

CATODO = riduzione con E° meno negativo.

L'ASPETTO PIÙ INTERESSANTE DELL'ELETTROLISI È SICURAMENTE QUELLO QUANTITATIVO: ovviamente forzando una redox produco del materiale: le reazioni di ossidazione e riduzione di sali in soluzione portano alla saturazione dello ione e alla sua precipitazione come elemento. Indagando questo tipo di fenomeno mi rendo conto che LA QUANTITÀ DI SOSTANZA FORMATA È CORRELATA ALLA QUANTITÀ DI CARICA CHE HA ATTRAVERSATO LA CELLA, applicando tale affermazione a DIVERSE SOSTANZE mi accorgo che la CORRELAZIONE NON È IDENTICA PER TUTTE. Su questi punti Faraday elabora due leggi fondamentali:

1. il peso di una sostanza formatasi ad un elettrodo è proporzionale alla quantità di carica che ha attraversato la cella.
2. Per una stessa quantità di carica, la quantità di sostanza formatasi agli elettrodi è proporzionale al peso equivalente. In particolare: LA QUANTITÀ DI CARICA PARI AD UNA MOLE DI ELETTRONI ($=96484,56$) È DETTA FARADAY E TRASFORMA ESATTAMENTE UN EQUIVALENTE DI SOSTANZA.

TERMODINAMICA:

Il motore di ogni reazione chimica è l'ENERGIA, mi serve un metodo per comprendere se un dato processo chimico sia spontaneo o meno. Come visto in precedenza nell'ambito della termochimica posso sapere avere una indicazione non precisa, ma spesso affidabile relativamente alla spontaneità di una reazione valutando se questa sia o meno esotermica: generalmente una reazione di tipo esotermico, espellendo calore, abbassa il suo livello di energia giungendo ad uno stadio più stabile. Tuttavia ESISTONO DEI PROCESSI CHIMICI CHE NON RISPETTANO TALE TENDENZA, la valutazione quindi della ΔH non sembra sufficiente ai nostri fini.

L'ENTROPIA = S

L'entropia è una grandezza definita e definibile in diversi modi a livello matematico:

$S = q/T$ = rapporto fra calore e temperatura, in senso strettamente fisico.

$S = k \ln \Omega$ = prodotto fra una costante e il logaritmo naturale del numero di DISPOSIZIONI dove con disposizioni si intende il numero il rapporto fra le probabilità di disposizione delle molecole del sistema.

In ogni caso l'entropia è una FUNZIONE DI STATO termodinamica, aumenta sempre in una reazione chimica, è correlata in modo molto stretto al GRADO DI DISORDINE DEL SISTEMA.

IN OGNI PROCESSO SPONTANEO LA VARIAZIONE DI ENTROPIA È POSITIVA. Il problema che si riscontra nell'analisi di una tale grandezza fisica è unicamente pratico: nell'universo possiamo prendere in considerazione tre diversi tipi di sistemi fisici:

- CHIUSI: si tratta di sistemi caratterizzati dalla totale assenza di relazione con l'esterno, non ci sono scambi né energetici né di materia. In questo caso il criterio di spontaneità è facilmente individuabile in $\Delta S > 0$.
- NON ISOLATI: si tratta di sistemi caratterizzati dalla capacità di scambiare energia con l'ambiente circostante.
- APERTI: si tratta di sistemi caratterizzati dalla capacità di scambiare energia e materia con l'ambiente circostante.

In questi due ultimi casi, appare chiara l'impossibilità di determinare un parametro di spontaneità relativo al solo sistema, sarebbe necessario prendere considerazione tutto l'universo noto e circostante il sistema, cosa, di fatto, impossibile.

Di fatto, nota la variabile di stato entropia è possibile riformulare il secondo principio della termodinamica:

L'ENTROPIA TOTALE DELL'UNIVERSO È IN CONTINUO AUMENTO.

L'entropia è di fatto un indice dell'esaurimento dell'universo, del degenerare della sua stessa energia; più alta è l'entropia di un sistema, meno di fatto questo è capace di eseguire lavoro.

L'ENERGIA LIBERA = G

L'entropia è una grandezza molto affascinante, ma anche molto difficile da utilizzare in termini pratici, ha bisogno, a fini pratici, di una grandezza APPLICABILE AL SISTEMA, questa sarà l'ENERGIA LIBERA: l'energia libera è una grandezza che tiene in considerazione parametri relativi sia alla variazione di energia termica che alla variazione di entropia:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Come si può vedere questa funzione di stato prende in considerazione parametri sia ergonici che entropici, le possibilità quindi per una reazione chimica analizzata dal punto di vista ergonico sono tre:

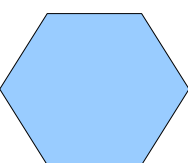
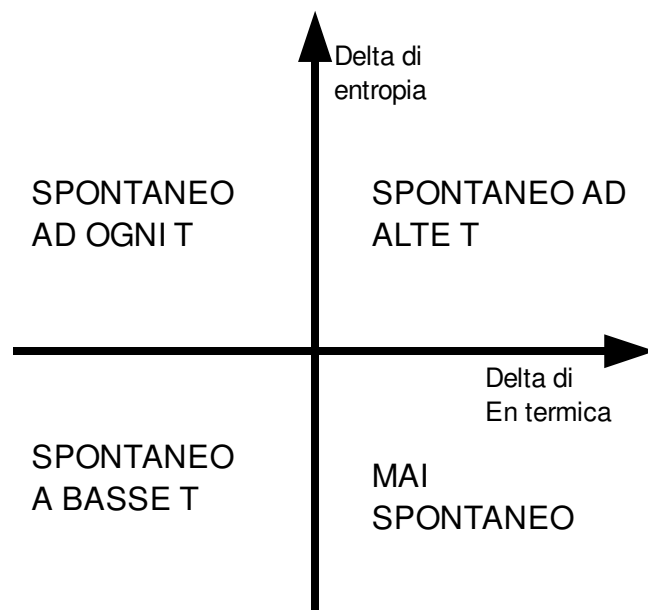
$\Delta G > 0 \rightarrow$ reazione o processo non spontaneo.

$\Delta G < 0 \rightarrow$ reazione o processo spontaneo.

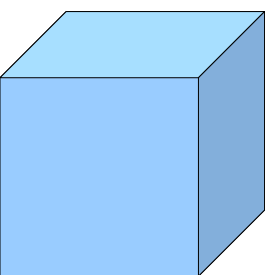
$\Delta G = 0 \rightarrow$ reazione o processo all'equilibrio.

Come si può vedere dalla equazione il contributo di $T\Delta S$ è piuttosto rilevante, in particolare la SPONTANEITÀ DI UNA REAZIONE VARIA SENSIBILMENTE CON LA TEMPERATURA:

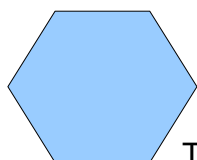
Un processo quindi caratterizzato da elevata ΔH e bassa ΔS non sarà mai spontaneo.



Ta = DELTA DI ENERGIA TERMICA



W = DELTA ENERGIA LIBERA



Tb = TEMPERATURA* DELTA DI ENTROPIA

MACCHINA TERMICA: la macchina termica è una macchina capace di trasformare calore in lavoro. Per il secondo principio della termodinamica non è possibile trasformare tutto il calore in lavoro, una parte del calore deve essere spesa per garantire la ciclicità della macchina. Possiamo paragonare un sistema chimico ad una macchina termica, in particolare:

I punti in comune fra le due situazioni sono abbastanza evidenti, in particolare una reazione non può avere luogo se non vi è una perdita entropica di energia, così come una macchina termica non può operare senza ammettere una perdita di energia; in entrambi i casi il processo porta alla formazione di una forma energetica diversa e sicuramente a contenuto energetico più basso a causa della dispersione. In ogni caso si tratta di due applicazioni fenomenologiche del secondo principio della termodinamica. Un punto resta poco chiaro: COME È POSSIBILE ASSOCIARE ΔG al lavoro visto che una grandezza è una variabile di stato e l'altra no?

Esistono modi diversi di condurre una trasformazione termodinamica, questi sono:

- **REVERSIBILE:** processo condotto in una infinita serie di passaggi infinitesimali di equilibrio.
- **IRREVERSIBILE** processo condotto tramite passaggi discosti da condizioni di equilibrio.

NON ESISTONO NEL NOSTRO UNIVERSO PROCESSI COMPLETAMENTE REVERSIBILI, MA UNICAMENTE PROCESSI DI NATURA IRREVERSIBILE, non potrebbero per definizione esistere processi di tipo irreversibile per il semplice fatto che richiederebbero un tempo infinito per giungere a compimento.

Possiamo quindi fare una considerazione di questo tipo: un processo tanto più si avvicina alla reversibilità, tanto più lavoro può produrre, allo stesso modo tanto più si discosta dalla reversibilità, tanto meno lavoro può produrre. Complessivamente possiamo quindi comprendere quale sia il legame fra le due grandezze: QUANDO IL PROCESSO VIENE CONDOTTO IN CONDIZIONI IDEALI DI REVERSIBILITÀ, ALLORA IL LAVORO COINCIDE ESATTAMENTE CON ΔG . In ogni caso si tratta quindi di un legame di natura ideale, che non è verificabile in termini pratici.

ESEMPIO: combustione di una mole di glucosio = 180g: questa può avvenire in modi diversi, in particolare:

1. SU UNA FIAMMA: produzione unicamente di energia termica.
2. IN UNA MACCHINA IDEALE: produzione di 606 kcal di energia.
3. IN UNA CELLULA DEL NOSTRO CORPO: produzione di una quantità media di calorie, questo per combinare due fattori essenziali: velocità e resa; la resa dei processi di demolizione del nostro corpo è studiata per garantire il fabbisogno energetico tramite una quantità adeguata di introito giornaliero e allo stesso tempo una velocità di demolizione sufficientemente elevata.

VALUTAZIONE E CALCOLO DI ΔG :

Il valore di ΔG dipende sostanzialmente da H e S, queste due grandezze dipendono in modo molto stretto dalle condizioni fisiche in cui si trovano i reagenti, risulta quindi necessario fissare delle condizioni come standard dalle quali partire per avere termini paragonabili:

QUANTITÀ = 1mole.

PRESSIONE = 1atm.

PRESENZA DI SOLUTI = concentrazione 1molare.

TEMPERATURA = 25°C

La ΔG calcolata a queste condizioni viene chiamata ΔG° , tuttavia le reazioni in linea generale avvengono in condizioni molto diverse, in questo caso il parametro di spontaneità non è ΔG° , ma ΔG che si calcola in questo modo:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + 2,303RT \log Q$$

dove $R=1,987$, si tratta della costante dei gas espressa in forma energetica; la temperatura viene espressa in Kelvin e Q è il quoziente di reazione.

Nel caso in cui una reazione raggiunga la condizione di equilibrio, si avrà che $Q = K$ e $\Delta G = 0$; quindi posso impostare una reazione di questo tipo:

$$\Delta G^\circ = -2,303RT \log K$$

Si può impostare un calcolo di questo tipo anche per una reazione redox, in particolare ottengo che:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

Ma per esprimere ΔG° in calorie devo esprimere F come $96487 / 4,184 = 23060 \text{ cal}$.

BIOENERGETICA: si tratta della branca della chimica che si occupa dei processi energetici negli esseri viventi, in particolare per rendere ben comprensibile tale materia è necessario introdurre nuovi concetti:

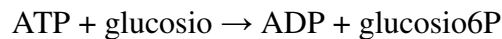
- REAZIONI ENERGETICAMENTE ACCOPPIATE: si tratta di un sistema tipicamente utilizzato per realizzare reazioni energeticamente sfavorite, sostanzialmente UNA REAZIONE CON ΔG POSITIVO VIENE ACCOPPIATA CON UNA REAZIONE CON ΔG FORTEMENTE NEGATIVO di modo da renderne possibile la realizzazione. Per poter

essere eseguito un procedimento del genere richiede due requisiti fondamentali, in particolare:

- **ENERGIA:** cioè la somma delle differenze di energia libera delle reazioni coinvolte deve essere negativa, in caso contrario non si otterrà l'effetto desiderato.
- **ACCOPIAMENTO CHIMICO:** le due reazioni devono essere collegate da una specie chimica comune, in caso contrario risulta impossibile associare le due reazioni.

Il materiale in assoluto più utilizzato all'interno del nostro corpo per ottenere effetti di questo tipo è sicuramente l'ATP: si tratta di una molecola ad alto contenuto energetico prodotta e utilizzata come comune fonte di energia all'interno del nostro corpo.

Esempio tipico è sicuramente quello della formazione del GLUCOSIO 6 FOSFATO a partire da GLUCOSIO E ATP:



le due reazioni accoppiate sono le seguenti:

$\text{ATP} \rightarrow \text{ADP} + \text{P}$ che ha una ΔG° di -7,4kcal/mole

$\text{glucosio} + \text{P} \rightarrow \text{glucosio6P}$ ΔG° di +3,3kcal/mole

complessivamente quindi il bilancio energetico è -4,1kcal/mole e l'energia risparmiata è circa il 44%, un bilancio decisamente favorevole.

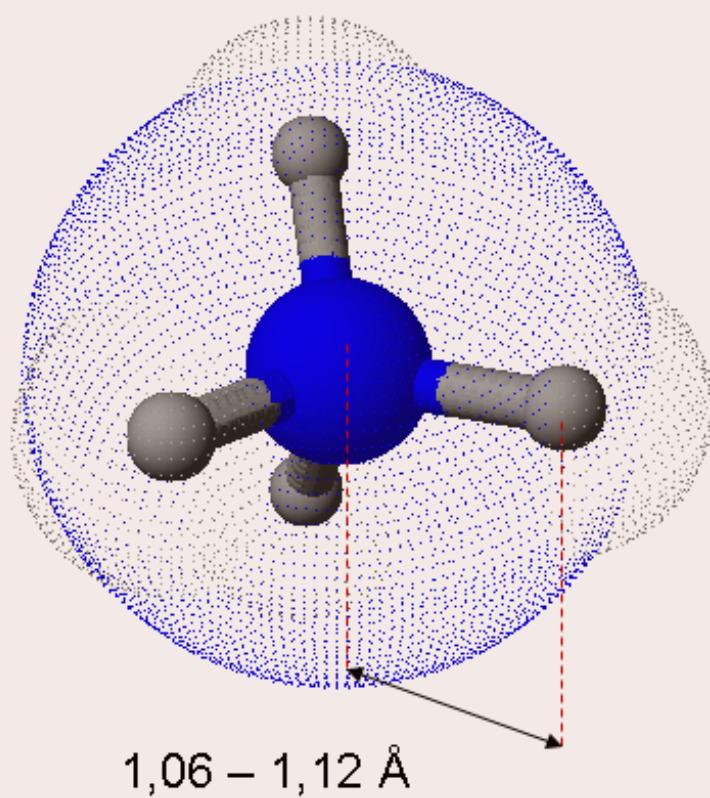
- **MOLECOLE METASTABILI:** si tratta di molecole dal profilo energetico molto particolare, il loro profilo energetico prevederebbe la loro degenerazione naturalmente, tuttavia LA LORO DEGENERAZIONE È BLOCCATA DA UNA COLLINA DI ATTIVAZIONE ESTREMAMENTE ALTA, sono quindi molecole cineticamente stabili. La degradazione di tali molecole può avvenire unicamente in presenza di dati e specifici enzimi.
- **ENERGIA METABOLICA:** il nostro organismo necessita di introdurre energia dall'esterno per poter svolgere le sue funzioni vitali, questa energia viene prelevata sotto forma alimentare e convertita in seguito in energia chimica, spendibile dalla cellula. Il nostro convertitore risponde sostanzialmente a due principi:
 - il secondo principio della termodinamica.
 - Il principio per cui la massima efficienza si ha con un dispendio di circa il 50% di energia (un grado di reversibilità decisamente elevato).

A questo proposito è importante ribadire il ruolo dell'ATP che è sicuramente il più importante dei composti che mediano la conversione dell'energia in forma utilizzabile per la cellula.

- **BIOENERGETICA E REDOX:** le reazioni redox sono indispensabili per il corretto funzionamento del nostro organismo e della nostra produzione energetica, in particolare UN ORGANISMO CHE OPERA A LIVELLO ANAEROBIO È INCAPACE DI ESEGUIRE LA CATENA RESPIRATORIA e di conseguenza RICAHA DA UNA MOLE DI GLUCOSIO UNICAMENTE 14,8kcal delle 686 disponibili; un organismo di natura aerobia, grazie all'azione di agenti ossidanti, può ricavare da una mole di glucosio ben 36 molecole di ATP e quindi utilizzare 266kcal, il 38% dell'energia contenuta in una mole di glucosio = OTTENDO ENERGIA ATTRAVERSO LO SCAMBIO DI ELETTRONI.

2

CHIMICA ORGANICA



CHIMICA ORGANICA:

Il carbonio è un elemento estremamente particolare della tavola periodica:

- grazie al fenomeno dell'ibridazione è in grado di formare ben 4 legami.
- Le sue proprietà chimico-fisiche dipendono strettamente da quello che lo circonda.

Si definiscono anzitutto per i che possono formare ben tre tipi di carbonio:

1. carbonio primario: legato ad un solo altro atomo di carbonio.
2. Carbonio secondario: legato ad altri due atomi di carbonio.
3. Carbonio terziario: legato ad altri tre atomi di carbonio.

REAGENTI E REAZIONI: esistono in chimica organica numerosi reagenti e numerose reazioni, in particolare distinguiamo:

- ◆ REAGENTI ELETTROFILI: si tratta di reagenti che possiedono una carica positiva o parzialmente positiva e sono di conseguenza attratti da reagenti con carica negativa o parzialmente negativa se non addirittura da zone caratterizzate da elevata densità elettronica come legami multipli o simili; generalmente vengono indicati con il simbolo E.
- ◆ REAGENTI NUCLEOFILI. Si tratta di reagenti che possiedono una carica negativa o parzialmente negativa, e sono quindi attratti da zone positive o parzialmente positive; appartengono a questa categoria anche elementi con doppietti elettronici esterni e non condivisi (come l'ammoniaca). Il simbolo solitamente utilizzato per indicarli è N.
- ◆ REAGENTI RADICALICI: si tratta di reagenti che presentano un elettrone disoccupato come per esempio cloro o bromo, questi tendono naturalmente a condividere tale elettrone per ottenere stabilità.

OGNI REAZIONE IN OGNI CASO PREVEDE LA ROTTURA DI UN LEGAME PER LA FORMAZIONE DI UN ALTRO, questo meccanismo di rottura, che è indispensabile, può avvenire in modi diversi:

- OMOLITICO O RADICALICO: si tratta di una rottura che avviene in modo perfettamente simmetrico e produce due entità identiche fra loro che sono generalmente instabili, si tratta infatti di reagenti di tipo RADICALICO. Una reazione di questo tipo generalmente avviene in presenza di alte temperature o raggi UV ecc... e richiede quindi una notevole dose di energia. Una volta innescata la reazione continua fino ad esaurimento del reattivo.
- ETEROLITICO O POLARE: si tratta di un meccanismo molto più comune, si tratta di una scissione che porta alla formazione di due entità una positiva e una negativa, avviene anche in assenza di energia. Spesso questo tipo di reazioni è promossa da acidi e basi e può avvenire:
 - aiutata da agente esterno.
 - Favorita da presenza di atomi a diversa elettronegatività.Questo genere di reazioni può dar luogo a formazione di CARBOCATIONI con carica positiva o CARBANIONI con carica negativa (molto poco frequenti).

Le reazioni che coinvolgono composti di natura organica sono limitate e quindi classificabili:

- REAZIONI DI SOSTITUZIONE: sono reazioni nelle quali un atomo o un gruppo legato alla catena idrocarburica viene sostituito da un altro atomo o gruppo atomico. Sono molto comuni e avvengono in condizioni normali.
- REAZIONI DI ADDIZIONE: sono reazioni che coinvolgono una catena idrocarburica dotata di legame multiplo e un composto: il composto si scinde in due componenti che

attaccano il doppio legame provocandone l'apertura, in questo modo la catena idrocarburica ha a disposizione due elettroni da condividere con le entità formatesi dalla separazione.

- REAZIONI DI ELIMINAZIONE: sono reazioni nelle quali vengono eliminati due sostituenti dando luogo alla formazione di un doppio legame e di un composto.
- REAZIONI DI OSSIDORIDUZIONE: anche i composti organici subiscono riduzione e ossidazione, tuttavia per quanto riguarda questi composti, queste reazioni sono riconducibili ad uno schema piuttosto semplice:
 - RIDUZIONE: addizione di idrogeno alla catena.
 - OSSIDAZIONE: può essere:
 - addizione di ossigeno.
 - Eliminazione di idrogeno.

Si tratta di reazioni estremamente comuni nel nostro corpo ove vengono ossidati composti per generare energia utile.

- REAZIONI DI IDROLISI: si tratta di reazioni di scissione contemporanea della catena carboniosa con una molecola d'acqua a formare generalmente due composti diversi (un alcano più piccolo e un alcool).

UN'IMPORTANZA FONDAMENTALE NELLA CHIMICA ORGANICA È SICURAMENTE DA ATTRIBUIRE AI GRUPPI FUNZIONALI: in tutte le sostanze organiche a parte gli idrocarburi compare una limitata serie di atomi o gruppi atomici ben definiti detti GRUPPI FUNZIONALI. Ogni gruppo funzionale individua ed identifica una specifica famiglia di composti organici con caratteristiche chimico fisiche proprie:

- sono unità fondamentali di classificazione dei composti.
- Sono siti di reazioni chimiche tipiche.
- Sono la base per la costruzione di regole di nomenclatura universali e riconosciute.

Quando un gruppo funzionale viene unito ad una catena idrocarburica può avere effetti molto diversi, in generale si riconoscono gruppi funzionali tipicamente:

- ELETTRONATTRATTORI: che attraggono gli elettroni della coppia di legame, generalmente presentano carica positiva o elevata elettronegatività.
- ELETTRONREPULSORI: respingono la coppia elettronica di legame verso la catena radicalica, sono generalmente dotati di carica negativa almeno parziale.

Questa classificazione tuttavia non rende bene la complessità della questione, è infatti necessario prendere in considerazione anche la NATURA DEL LEGAME CHIMICO che può essere di tipo sigma o pi-greco:

L'influenza del gruppo funzionale sul legame di tipo sigma si definisce effetto induttivo I e può essere di due tipi:

- EFFETTO INDUTTIVO -I di attrazione: il legame risulta spostato verso il gruppo funzionale generando quindi una carica parzialmente negativa sul gruppo stesso, e una parzialmente positiva sulla catena idrocarburica, più vicino è il carbonio al gruppo funzionale, più sentirà l'effetto di tale carica parziale.
- EFFETTO INDUTTIVO +I di repulsione: il legame è spostato verso la catena carboniosa generando quindi una condizione analoga alla precedente, ma con cariche opposte.

Per quanto riguarda l'influenza di un gruppo funzionale sul legame pi-greco è importante prendere in considerazione il fatto che tale legame è molto più debole. Tale effetto viene definito EFFETTO DI RISONANZA, ma non si limita ad uno spostamento di elettroni, bensì provoca LO SPOSTAMENTO DELL'INTERO DOPPIO LEGAME IN POSIZIONE ADIACENTE.

ALCANI

Gli alcani sono IDROCARBURI costituiti da legami semplici C-C, possono essere a catena LINEARE, RAMIFICATA O CICLICA. Per quanto riguarda la formula generale questa è valida unicamente per alcani di tipo lineare e ramificati, non per alcani di natura ciclica = C_nH_{2n+2} .

Gli alcani più semplici sono:

CH₄ metano.

CH₃-CH₃ etano.

CH₃-CH₂-CH₃ propano.

CH₃-CH₂-CH₂-CH₃ butano.

CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃ pentano.

Si tratta quindi di catene di atomi di carbonio e idrogeno; la particolarità di questo tipo di composti è il fatto che possono presentarsi in forme diverse dotate della medesima formula bruta dette ISOMERI = COMPOSTI AVENTI LA MEDESIMA FORMULA BRUTA MA DIVERSA FORMULA DI STRUTTURA; per esempio il butano può apparire in almeno due forme: una lineare e una ramificata, in generale diciamo che:

- L'isomeria è un fenomeno possibile unicamente dal butano in poi.
- Più alto è il numero di atomi di carbonio presenti in una molecola, più alto è il numero di isomeri possibili che possono formare.

NOMENCLATURA: per distinguere fra loro i numerosi alcani presenti in natura è necessario ricorrere a regole di nomenclatura precise e per farlo è necessario introdurre il concetto di RADICALE ALCHILICO O ALCHILE: si tratta di una entità chimica virtuale creata per indicare una catena carboniosa o un singolo atomo di carbonio che si colloca generalmente come una ramificazione di una catena carboniosa più estesa (ma non solo); per esempio riconosciamo:

CH₃- METILE.

CH₃-CH₂- ETILE

Per rendere univocamente distinguibili gli alcani tra loro fissiamo delle regole di nomenclatura IUPAC universalmente valide e riconosciute:

1. Identificare la catena carboniosa più lunga ed assegnarle il nome caratteristico:
 1. per i primi quattro si usano i nomi tradizionali METANO ETANO PROPANO BUTANO.
 2. Per i successivi si usa il prefisso numerico riferito al numero di atomi di carbonio presenti seguito dalla desinenza -ano.
2. In presenza di ramificazioni è necessario individuarle e assegnare loro il nome del radicale alchilico corrispondente.
3. Numerare gli atomi di carbonio dall'estremità più prossima alla ramificazione.
4. Abbinare ad ogni radicale alchilico riconosciuto la sua posizione nella catena carboniosa.

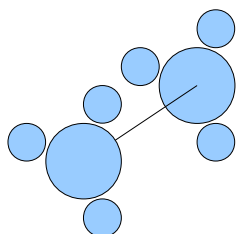
A QUESTO PUNTO NOMINARE L'IDROCARBURO in questo modo:

- elencare i gruppi alchilici in ordine alfabetico ciascuno preceduto dalla propria collocazione a livello numerico nella catena carboniosa.
- Inserire il nome della catena carboniosa più lunga seguito dalla desinenza -ano.

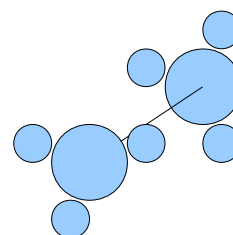
CONFORMAZIONE DEGLI ALCANI: la natura del legame sigma che caratterizza questo tipo di composti consente un fenomeno di rotazione intorno al legame stesso: questo rende possibile all'alcano variare la sua conformazione spaziale, cioè il modo in cui la molecola è orientata nello

spazio. La conformazione di una molecola ha importanti conseguenze a livello energetico, in particolare, prendendo il caso dell'etano riconosciamo:

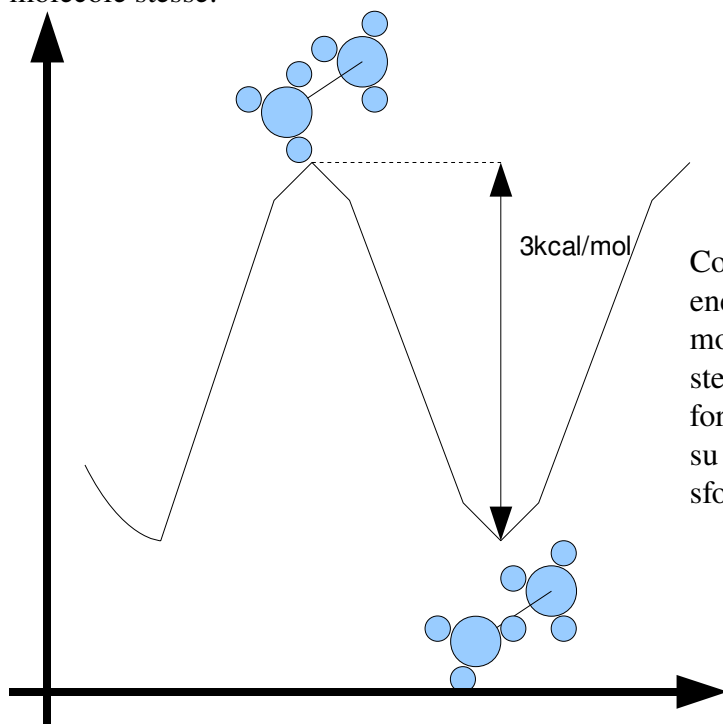
CONFORMAZIONE ECLISSATA: si tratta di una conformazione nella quale gli atomi di idrogeno si collocano linearmente fra loro nello spazio, guardano quindi la molecola da davanti ne vediamo solo tre:



CONFORMAZIONE SFALSATA: si tratta di una conformazione nella quale gli atomi di idrogeno si collocano a livello tridimensionale su rette diverse, sostanzialmente guardando la molecola frontalmente posso vedere tutti e sei:



Il numero di conformazioni possibili è ovviamente infinito come lo sono gli angoli di legame possibili. Le differenze notevoli riscontrabili fra conformazioni diverse sono correlate al contenuto energetico delle molecole stesse:



Come si può notare ovviamente il contenuto energetico della forma sfalsata è inferiore; il motivo è facilmente intuibile, molecole sullo stesso piano tendono ad esercitare una discreta forza di repulsione, mentre molecole disposte su piani diversi esercitano una sull'altra uno sforzo decisamente inferiore.

PROPRIETÀ DEGLI ALCANI: le proprietà degli alcani sono molto variabili sostanzialmente in relazione alla dimensione della catena idrocarburica e dalla sua conformazione spaziale:

- **PUNTI DI EBOLLIZIONE E CONGELAMENTO** aumentano in positivo e negativo proporzionalmente alla quantità di legami presenti nella molecola.
- **SONO COMPOSTI APOLARI**, le uniche forme di stabilizzazione possibili sono legate quindi alle interazioni generate dalle forze di London, queste variano in relazione a:
 - dimensione della catena, più grande è la catena, più sono forti le forze di London.
 - Più le molecole sono estese, più sono numerosi i punti di contatto, più sono forti le forze che legano le molecole.

I CICLOALCANI: si tratta di alcani costituiti da catene idrocarburiche cicliche: la catena si chiude ad anello su se stessa generando una struttura chiusa, in questo modo però gli angoli di legame

vengono alterati e divengono irrimediabilmente diversi dai $109,5^\circ$ canonici; si può quindi facilmente comprendere come la stabilità di questi composti sia strettamente legata alla inclinazione degli angoli di legame che si vengono a formare:

CICLOPROPANO: ANGOLI DI $60^\circ \rightarrow$ INSTABILE.

CICLOBUTANO: ANGOLI DI $90^\circ \rightarrow$ INSTABILE.

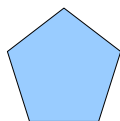
CICLOPENTANO: ANGOLI VICINI A $109,5^\circ \rightarrow$ STABILE.

CICLOESANO: ANGOLI VICINI A $109,5^\circ \rightarrow$ STABILE.

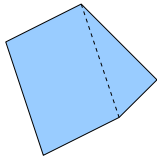
All'aumentare del numero di atomi di carbonio la stabilità viene meno in quanto gli angoli divengono troppo aperti. Gli unici due cicloalcani stabili sono quindi ciclopentano e cicloesano.

CICLOPENTANO: questo cicloalcano può presentarsi a livello di conformazione spaziale in due modi fra loro molto diversi:

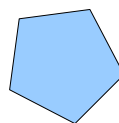
tradizionale:



envelop:



twist:

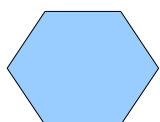


(angoli sfalsati)

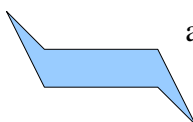
Le conformazioni spaziali sono funzionali alla stabilità del composto, in particolare ovviamente più lontani si collocano fra loro gli atomi di carbonio, più stabile è il composto.

CICLOESANO: anche questo cicloalcano può presentarsi in due forme diverse:

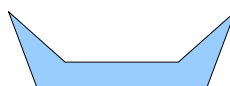
tradizionale:



a sedia:

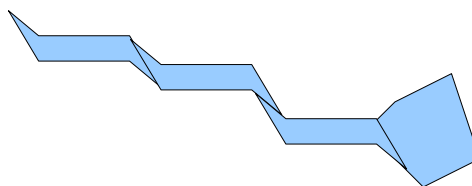
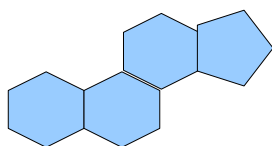


a barca:



la più stabile delle due forme è sicuramente quella a sedia per la distanza maggiore che si instaura fra i carboni del cicloalcano.

SISTEMI POLICICLICI: si tratta di sistemi di più cicloalcani associati, a formare una molecola molto grande, in particolare il CICLOPENTANOPERIDROFENANTRENE: si tratta di un composto molto presente nel nostro corpo e molto utilizzato, in particolare è base per la creazione degli STEROLI quindi del colesterolo e degli steroidi:



A livello di nomenclatura si aggiunge semplicemente il prefisso ciclo- al nome dell'idrocarburo.

REAZIONI DEGLI ALCANI: Gli alcani sono anche detti paraffine per la loro scarsa tendenza alla reattività, le reazioni tipiche sono:

- COMBUSTIONE:

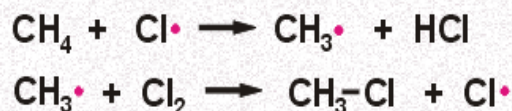


Questo tipo di reazione è molto comune e avviene continuamente nei motori a scoppio; se la reazione avviene in mancanza di ossigeno molecolare, viene a formarsi al posto dell'anidride carbonica un composto detto MONOSSIDO DI CARBONIO CO, questo ha maggiore affinità con l'emoglobina dell'ossigeno stesso, una esposizione prolungata provoca quindi saturazione dell'emoglobina e conseguente impossibilità di trasporto dell'ossigeno.

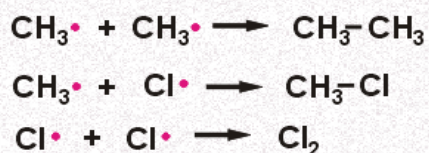
- ALOGENAZIONE:



Il profilo della reazione sembra piuttosto semplice, in realtà il tutto avviene in più fasi e con diverse modalità, in particolare si assiste alla formazione di un radicale, questo radicale provocherà una serie di reazioni a catena che porteranno alla formazione di altri radicali consumando tutto il reattivo disponibile (propagazione fino a esaurimento):



Ma una reazione di questo tipo non produce per forza due specifici prodotti, ma può, proprio per via della estrema reattività dei reagenti radicalici, formare numerosi tipi di composti:



ALCHENI:

Si tratta di idrocarburi caratterizzati dalla presenza di almeno un doppio legame C=C, come i precedenti possono essere lineari, ramificati o ciclici. La formula generale per questi composti è C_nH_{2n} ; valida per tutti tranne che per le forme cicliche.

Gli alcheni, come gli alcani, sono catene di carbonio e idrogeno, questi composti sono noti da lungo tempo, e spesso sono utilizzati per indicarli dei nomi comuni, non iupac:

$CH_2=CH_2$ etilene

$CH_2=CH-CH_3$ propilene

$CH_2=CH-CH_2-CH_3$ butilene

Per questo tipo di composti subentra un ulteriore tipo di isomeria: l'isomeria di posizione del doppio legame; il doppio legame può collocarsi all'interno della molecola in posizioni molto diverse una dall'altra, ma questo dà vita a fenomeni di isomeria unicamente a partire dal butene in poi. Anche per questo tipo di composti si introducono delle entità virtuali definite GRUPPI ALCHENILICI, in particolare spesso questi vengono definiti con una nomenclatura di tipo tradizionale:

$CH_2=CH-$ vinile.

$CH_3-CH=CH-$ 1propenile.

$CH_2=CH-CH_2-$ propenile o allile.

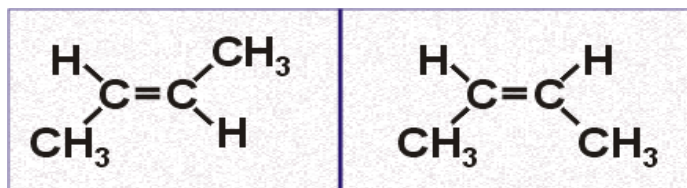
Per rendere univocamente distinguibili gli alcheni tra loro fissiamo delle regole di nomenclatura IUPAC universalmente valide e riconosciute:

1. Identificare la catena carboniosa più lunga contenente il doppio legame ed assegnarle il nome caratteristico:
 1. per i primi tre si usano i nomi tradizionali ETENE PROPENE BUTENE.
 2. Per i successivi si usa il prefisso numerico riferito al numero di atomi di carbonio presenti seguito dalla desinenza -ene.
2. In presenza di ramificazioni è necessario individuarle e assegnare loro il nome del radicale alchilico corrispondente.
3. Numerare gli atomi di carbonio dall'estremità più prossima al doppio legame.
4. Abbinare ad ogni radicale alchilico riconosciuto la sua posizione nella catena carboniosa.

A QUESTO PUNTO NOMINARE L'IDROCARBURO in questo modo:

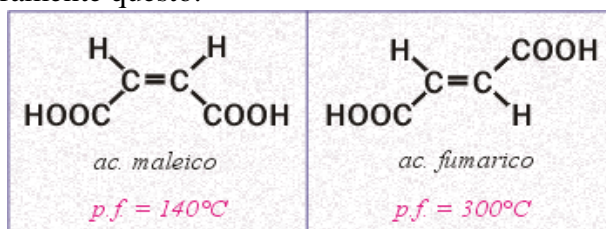
- elencare i gruppi alchilici in ordine alfabetico ciascuno preceduto dalla propria collocazione a livello numerico nella catena carboniosa.
- Inserire il nome della catena carboniosa più lunga contenente il doppio legame preceduto dal numero indicante la sua posizione.

Il doppio legame è incapace di rotazione intorno al proprio asse, il legame pi-greco impedisce la formazione di tale fenomeno. Proprio per le particolari caratteristiche del doppio legame gli alcheni presentano una ulteriore forma di isomeria: ISOMERIA GEOMETRICA; questo tipo di isomeria porta alla formazione di composti che sono chimicamente e fisicamente diversi fra loro, per esempio:



3esene cis e 3 esene trans sono due composti diversi a livello chimico e reagendo con composti identici, potranno dare vita a composti diversi.

Un caso particolare è sicuramente questo:



I due acidi qui presi in considerazione hanno caratteristiche fisiche molto diverse fra loro.

Per distinguere i due composti uno dall'altro generalmente si usa una dicitura di questo genere:

CIS indica l'isomero con i due gruppi più ingombranti dalla stessa parte.

TRANS indica l'isomero con i due gruppi più ingombranti da parti opposte.

Questo criterio tuttavia è valido ed univoco unicamente per i composti più semplici, quando si ha a che fare con composti più vari a livello di sostituenti, si utilizza il criterio E/Z: vengono fissate delle priorità relativamente ai sostituenti possibili, così da stabilire una regola universale:

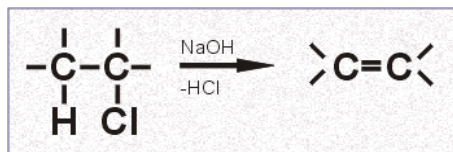
Z: i due sostituenti con priorità più elevata stanno dallo stesso lato.

E: i due sostituenti con priorità più elevata da parti opposte.

CICLOALCHENI: esistono anche cicloalcheni oltre che cicloalcani, in particolare il doppio legame insiste sempre sui carboni 1 e 2; le regole di nomenclatura sono identiche.

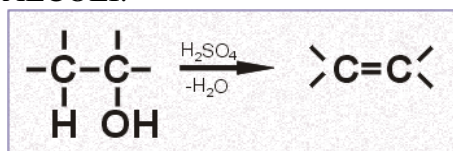
PREPARAZIONE DEGLI ALCHENI:

- ◆ DEIDROALOGENAZIONE DI ALOGENURI ALCHILICI:



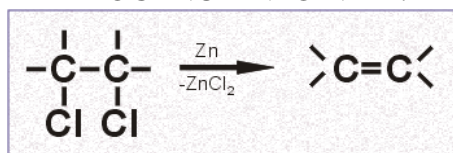
Questo tipo di reazione avviene tipicamente in ambiente basico.

- ◆ DISIDRATAZIONE DI ALCOLI:



Si ha semplicemente la fuoriuscita di acqua dal composto alcoolico.

- ◆ DEALOGENAZIONE DI DIALOGENURI VICINALI:

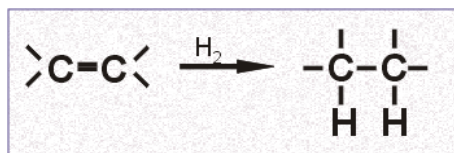


formazione di un composto di si due alogeni o di alogeni con metallo; favorita dalla presenza di metalli.

REAZIONI DEGLI ALCHENI:

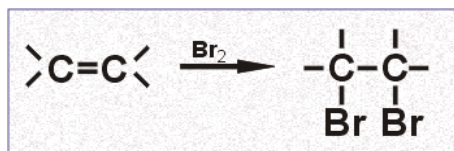
Gli alcheni, in virtù della presenza di un doppio legame, sono sicuramente dei composti più reattivi degli alcani, le reazioni possibili sono quindi numerose, ma sicuramente la reazione più comune è quella di addizione al doppio legame:

- ADDIZIONE DI IDROGENO:



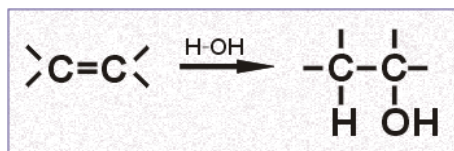
Una semplice apertura del doppio legame con formazione di un alcano.

- ADDIZIONE DI ALOGENI:



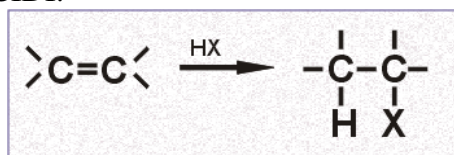
in questo caso la reazione è favorita dalla reattività dell'alogeno.

- ADDIZIONE DI ACQUA:



In questo caso si assiste ad un fenomeno di idrolisi con rottura del legame pi-greco.

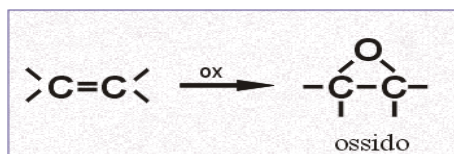
- ADDIZIONE DI IDRACIDI:



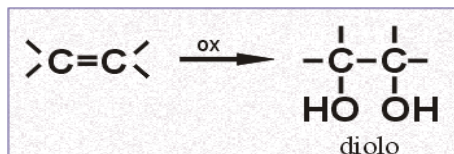
si ha la formazione di un alogenuro alchilico.

Altri tipi di reazioni possibili che coinvolgono gli alcheni sono:

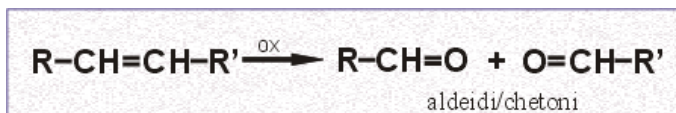
- OSSIDAZIONE, possibile addirittura in tre forme diverse:
 - con blandi ossidanti:



- con ossidanti di media forza:



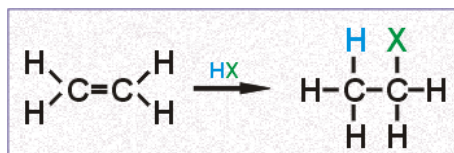
- con ossidanti forti:



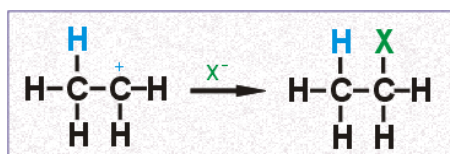
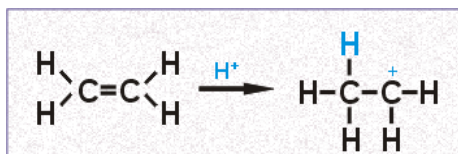
Questo tipo di reazione viene sovente utilizzata in laboratorio per comprendere con certezza la posizione del doppio legame in quanto ne provoca la definitiva ed univoca rottura.

I MECCANISMI DI ADDIZIONE ELETTROFILA:

L'addizione elettrofila al doppio legame è una reazione che avviene molto spesso, la reazione si svolge generalmente in questi termini:

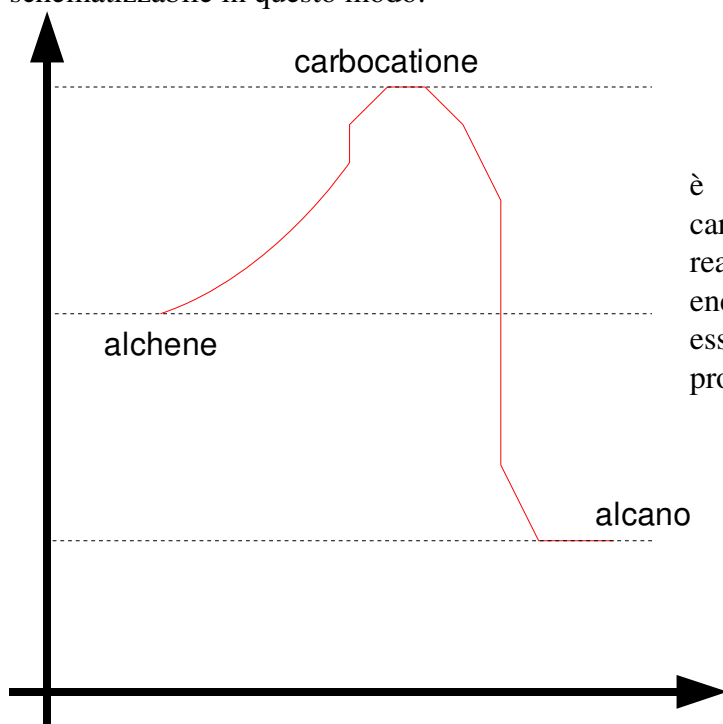


Tuttavia la reazione avviene in due fasi, non una sola, e comporta la formazione di un composto intermedio:



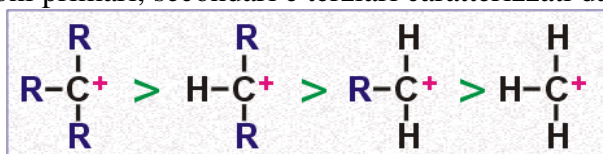
Come si può notare dalle immagini si ha la formazione in primo luogo, in seguito all'attacco elettrofilo del protone, la formazione di un CARBOCATIONE; quindi con un attacco di natura nucleofila da parte dell'alogeno si ha la formazione dell'alcano sostituito.

Questa reazione, come ogni altra, prevede una energia di attivazione; l'intero profilo della reazione è schematizzabile in questo modo:



è quindi possibile di fatto considerare il carbocatione come il complesso attivato della reazione: questo presenta il massimo livello di energia nella reazione stessa e inoltre risulta essere la forma intermedia fra reagenti e prodotti.

STABILITÀ DEI CARBOCATIONI: la chimica organica è caratterizzata dalla presenza di numerosi composti di natura apolare, esistono tuttavia dei composti di natura polare che sono più o meno stabili, questi sono i CARBOCATIONI: catene idrocarburiche cariche positivamente, si possono trovare carbocationi primari, secondari e terziari caratterizzati da diversa stabilità:



Come si può comprendere dall'immagine il carbocatione terziario è dotato in assoluto di maggiore stabilità rispetto agli altri tre, e la stabilità va via via calando fino al carbocatione metilico. La

diversa stabilità di questi composti deriva da:

- diversa grandezza delle molecole.
- Presenza o meno del gruppo -R radicalico che ha una forza +I repulsiva rispetto agli elettroni di legame che sono quindi spostati verso il carbonio carico positivamente che attenua in questo modo la sua carica.

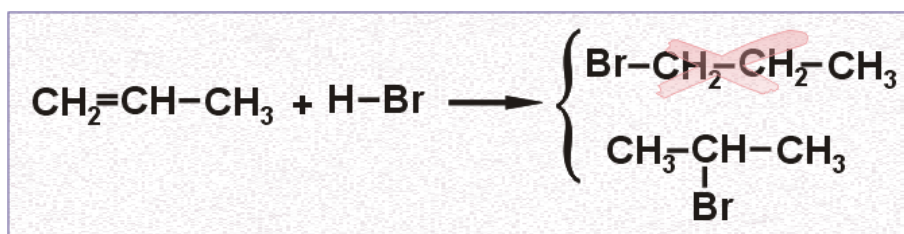
Per quanto riguarda le reazioni degli alcheni esistono delle regole ben precise che identificano, a partire dalla natura del reagente, quale o quali saranno i prodotti, in particolare i reagenti vengono suddivisi in:

SIMMETRICI: si tratta di reagenti dotati di un preciso piano di simmetria.

ASIMMETRICI; reagenti privi di piano di simmetria (doppio legame non centrale molecole non simmetriche dal punto di vista della composizione).

Reagendo fra loro reagenti simmetrici e asimmetrici danno risultati diversi:

- **SIMMETRICO+SIMMETRICO = 1 SOLO PRODOTTO.**
- **ASIMMETRICO+ASIMMETRICO = 2 POSSIBILI PRODOTTI:**



Ma dei due prodotti possibili, ne ESISTE SOLO UNO, a stabilire quale dei due esiste e quale no è la regola di MARKOVNIKOV: QUANDO UN REATTIVO ASIMMETRICO SI SOMMA AD UN ALCHENE ASIMMETRICO LA PARTE POSITIVA DEL REATTIVO SI LEGA ALL'ATOMO DI CARBONIO SP² CHE POSSIEDE IL MAGGIOR NUMERO DI PROTONI.

Questo succede per una ben precisa ragione, ipotizziamo che il composto che non esiste risulti fra i prodotti: la sua formazione richiederebbe l'attacco da parte del protone al doppio legame e quindi l'unione fra il protone e il carbonio centrale, avvenimento che porterebbe alla formazione di UN CARBOCATIONE PRIMARIO, decisamente più instabile del carbocatione secondario che si formerebbe in seguito al legame con il carbonio uno.

ALCHINI:

Si tratta di idrocarburi caratterizzati dalla presenza di un triplo legame e possono presentarsi in forma lineare, ramificata o ciclica. Per gli alchini ramificati e ciclici vale la formula generale C_nH_{2n-2} . Con la presenza del triplo legame aumenta il livello di insaturazione dei composti, e quindi la loro reattività.

Gli alchini più semplici e comuni sono:

$CH\equiv CH$ acetilene

$CH\equiv C-CH_3$ metilacetilene

$CH\equiv C-CH_2-CH_3$ etilacetilene

$CH_3-C\equiv C-CH_3$ dimetilacetilene

Questi composti possono quindi presentare isomeria di posizione del triplo legame e di catena.

I gruppi alchenilici più noti e comuni sono due, si tratta in ogni caso di entità immaginarie:

$CH\equiv C-$ etinile

$CH\equiv C-CH_2-$ 2propinile

NOMENCLATURA:

Per rendere univocamente distinguibili gli alchini tra loro fissiamo delle regole di nomenclatura IUPAC universalmente valide e riconosciute:

1. Identificare la catena carboniosa più lunga contenente il triplo legame ed assegnarle il nome caratteristico:
 1. per i primi tre si usano i nomi tradizionali ETINO PROPINO BUTINO.
 2. Per i successivi si usa il prefisso numerico riferito al numero di atomi di carbonio presenti seguito dalla desinenza -ino.
2. In presenza di ramificazioni è necessario individuarle e assegnare loro il nome del radicale alchilico corrispondente.
3. Numerare gli atomi di carbonio dall'estremità più prossima al triplo legame.
4. Abbinare ad ogni radicale alchilico riconosciuto la sua posizione nella catena carboniosa.

A QUESTO PUNTO NOMINARE L'IDROCARBURO in questo modo:

- elencare i gruppi alchilici in ordine alfabetico ciascuno preceduto dalla propria collocazione a livello numerico nella catena carboniosa.
- Inserire il nome della catena carboniosa più lunga contenente il triplo legame preceduto dal numero indicante la sua posizione.

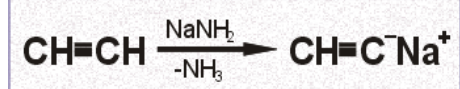
Per esempio:

$CH\equiv CH$ etino

$CH\equiv C-CH_3$ propino

$CH_3-C\equiv C-CH_3$ 2-butino

IBRIDAZIONE SP: gli alchini sono caratterizzati dalla presenza di atomi di carbonio ibridati sp; la presenza di questo tipo di ibridazione genera un fenomeno molto particolare: GLI ATOMI DI IDROGENO ASSOCIATI AD UN CARBONIO IBRIDATO SP ACQUISISCONO UNA ACIDITÀ SIGNIFICATIVA, la K_a si aggira intorno a 10^{-25} , quindi molto bassa rispetto alle K_a di acidi già visti in precedenza, tuttavia in un ambiente tipicamente apolare e caratterizzato dalla presenza di K_a nell'ordine di 10^{-70} (solventi organici) anche una K_a così piccola assume una certa importanza. Tuttavia perché un alchino si comporti da acido è necessaria la presenza di UNA BASE FORTE come per esempio la sodioammide; avvenuta la dissociazione il nuovo composto formatosi viene chiamato ACETILURO:



PREPARAZIONI DEGLI ALCHINI: è importante sottolineare che il triplo legame rende spesso i composti più piccoli particolarmente instabili, quasi esplosivi; si ricorda una reazione di preparazione:

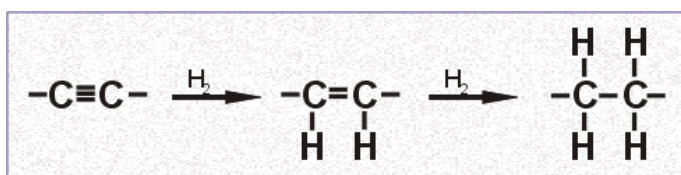
- DA ACETILURI:



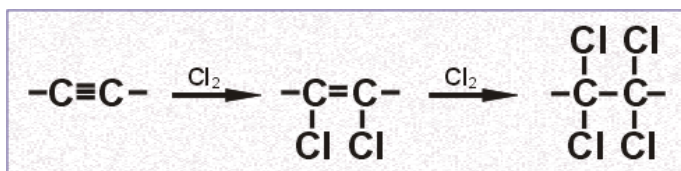
spontaneamente i composti si associano fra cariche affini così da raggiungere la neutralità, un procedimento di questo tipo è utilizzabile anche per catene idrocarburiche molto più lunghe.

REAZIONI DEGLI ALCHINI: anche in questo caso le reazioni tipiche degli alchini sono reazioni di addizione al triplo legame, che ancor più del doppio, è una zona caratterizzata da elevata densità elettronica; ogni forma di addizione porta prima alla formazione di un doppio legame, poi alla formazione di un legame singolo.

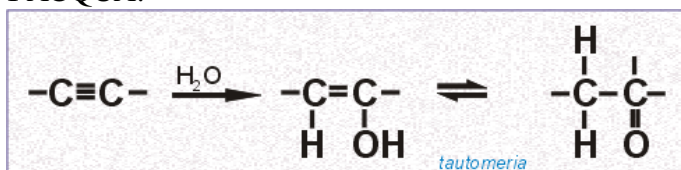
- ADDIZIONE DI IDROGENO:



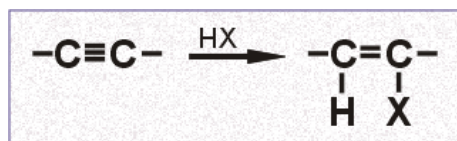
- ADDIZIONE DI ALOGENI:



- ADDIZIONE DI ACQUA:



- ADDIZIONE DI ACIDI:

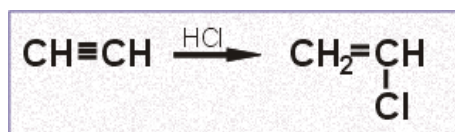


reazioni molto particolari cui possono andare incontro idrocarburi insaturi sono le reazioni di polimerizzazione: si tratta di reazioni che portano alla unione di monomeri identici per formare un materiale compatto, in particolare ricordiamo:

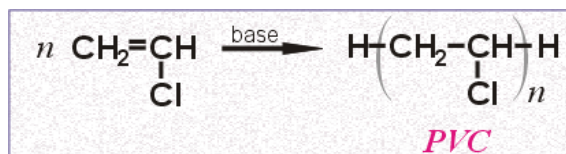
- PVC = POLIVINILCLORURO: si tratta di un polimero molto comune e utilizzatissimo; la

sua formazione avviene in due fasi:

- formazione del cloruro di vinile, in sostanza si tratta del monomero:

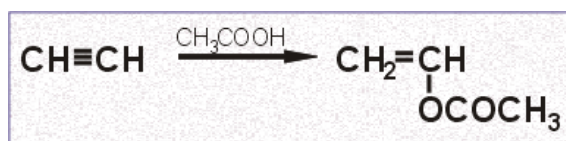


- formazione del PVC, si tratta sostanzialmente della reazione di polimerizzazione vera e propria:



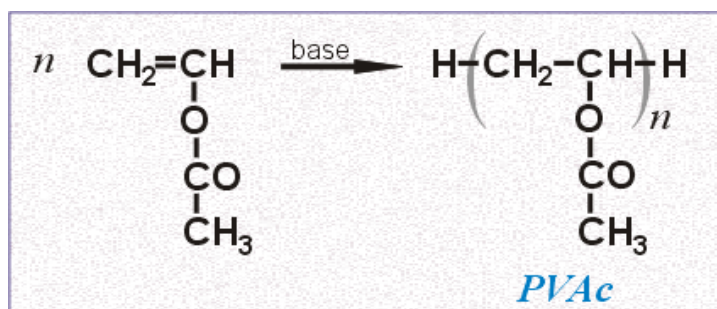
Il cloruro di vinile da solo è estremamente pericoloso per l'organismo, tuttavia, una volta associato in polimeri la sua pericolosità scompare completamente.

- PVAc = POLIVINILACETATO: si tratta di un altro polimero molto utilizzato; come per il caso precedente la formazione di questo polimero richiede due fasi:
 - formazione dell'acetato di vinile, il monomero:



in questo caso la reazione prevede il coinvolgimento di un altro composto di natura organica, l'acido acetico.

- formazione del polivinilacetato, il polimero:



I DIENI:

I dieni sono idrocarburi provvisti di due doppi legami, si possono classificare come:

1. CUMULATI: doppi legami adiacenti → l'atomo di carbonio centrale è ibridato sp.
2. CONIUGATI: alternati nella molecola.
3. ISOLATI: lontani fra loro nella molecola.

NOMENCLATURA:

Per rendere univocamente distinguibili i dieni tra loro fissiamo delle regole di nomenclatura IUPAC universalmente valide e riconosciute:

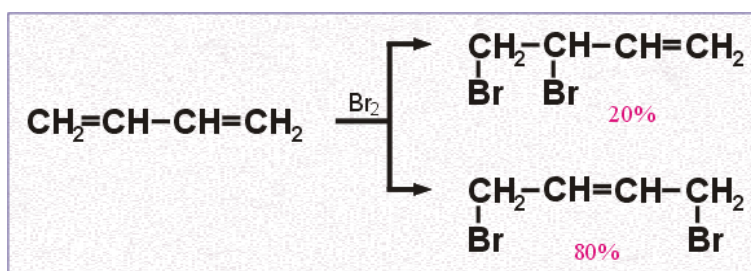
1. Identificare la catena carboniosa più lunga contenente i due doppi legami ed assegnarle il nome caratteristico:
 1. per i primi due si usano i nomi tradizionali PROPADIENE e BUTADIENE.
 2. Per i successivi si usa il prefisso numerico riferito al numero di atomi di carbonio presenti seguito dalla desinenza -diene.
2. In presenza di ramificazioni è necessario individuarle e assegnare loro il nome del radicale alchilico corrispondente.
3. Numerare gli atomi di carbonio dall'estremità più prossima uno dei due doppi legami.
4. Abbinare ad ogni radicale alchilico riconosciuto la sua posizione nella catena carboniosa.

A QUESTO PUNTO NOMINARE L'IDROCARBURO in questo modo:

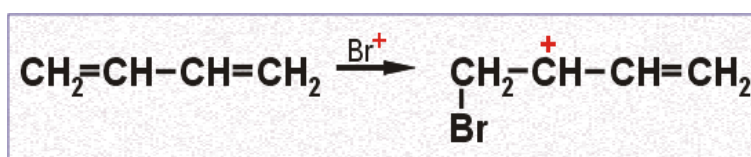
- elencare i gruppi alchilici in ordine alfabetico ciascuno preceduto dalla propria collocazione a livello numerico nella catena carboniosa.
- Inserire il nome della catena carboniosa più lunga contenente i doppi legami preceduto dal numero indicante la loro posizione.

I dieni, in virtù delle caratteristiche che li distinguono, possono presentare numerosi tipi di isomeria, ma i dieni coniugati possono presentare ben QUATTRO ISOMERI GEOMETRICI, due per ciascuno dei doppi legami presenti.

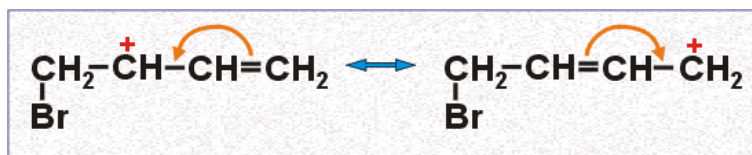
REAZIONE DI ADDIZIONE AL DOPPIO LEGAME NEI DIENI; si tratta di una reazione di addizione molto particolare in quanto porta alla formazione di due prodotti distinti in percentuali diverse:



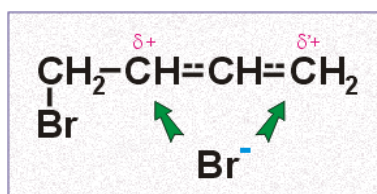
Il motivo per cui si verifica un fenomeno di questo genere è di nuovo da ricercare nelle modalità di reazione: la reazione di addizione avviene in due fasi:



Si ha ovviamente per prima cosa un attacco di natura elettrofila ad uno dei doppi legami, con la formazione di un intermedio caratterizzato dalla presenza di una carica positiva (in quanto un elettrone è condiviso con il bromo) e di un doppio legame. Una situazione di questo tipo non può sussistere in quanto il doppio legame è sensibilmente influenzato dalla presenza della carica positiva, assistiamo quindi ad un fenomeno di questo tipo:

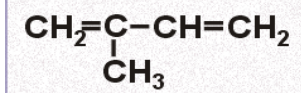


Che di fatto si concretizza in una carica distribuita fra le due posizioni, ossia un un ibrido di risonanza; quindi la seconda fase della reazione, ossia l'attacco nucleofilo dell'altro atomo di bromo avviene in questo modo:



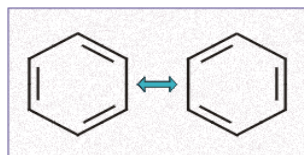
la differente percentuale dei due prodotti è dovuta alla diversa stabilità dei prodotti.

L'ISOPRENE: l'isoprene è un diene molto particolare: si trova moltissimo in natura sotto forma di polimeri molto grandi, è così presente che i suoi polimeri costituiscono di fatto una famiglia di composti detti TERPENI, di questa famiglia fanno parte composti come LIMONENE, SQUALENE, GERANIOLO ecc...



IDROCARBURI AROMATICI

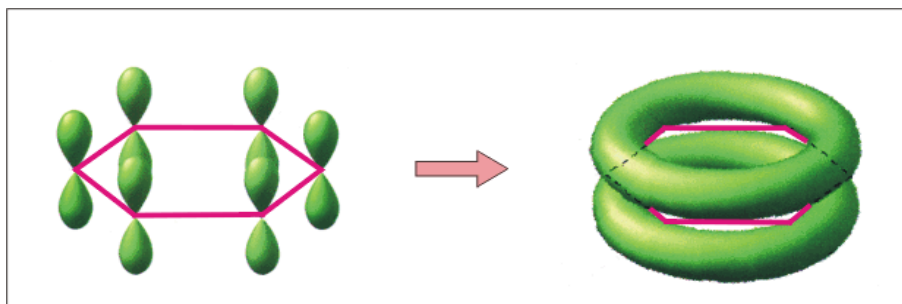
Si tratta di idrocarburi caratterizzati da odore intenso e condividono le caratteristiche del loro capostipite: il BENZENE.



Dalla sua formula il benzene sembrerebbe essere altamente insaturo e sembrerebbe esistere in due forme distinte fra loro, tuttavia presenta dei caratteri estremamente particolari come:

- elevata stabilità chimica.
- Da prevalentemente reazioni di sostituzione e non di addizione.
- Le distanze di legame fra i 6 atomi di carbonio sono tutte uguali e intermedie ai valori di legame singolo e doppio: 0,139nm.

SI GIUNGE A COMPRENDERE CHE PER IL BENZENE ESISTONO DUE FORME LIMITE POSSIBILI, E CHE IN REALTÀ QUESTO COMPOSTO SI PRESENTA COME UN IBRIDO DI RISONANZA DALLE CARATTERISTICHE MOLTO PARTICOLARI. La caratteristica che sicuramente più contraddistingue questo composto è la DELOCALIZZAZIONE DEGLI ELETTRONI PI-GRECO: tutti gli atomi di carbonio del benzene sono ibridati sp^2 e gli elettroni dei legami pi-greco sono messi in condivisione a formare un anello aromatico che dona alla molecola una straordinaria stabilità:

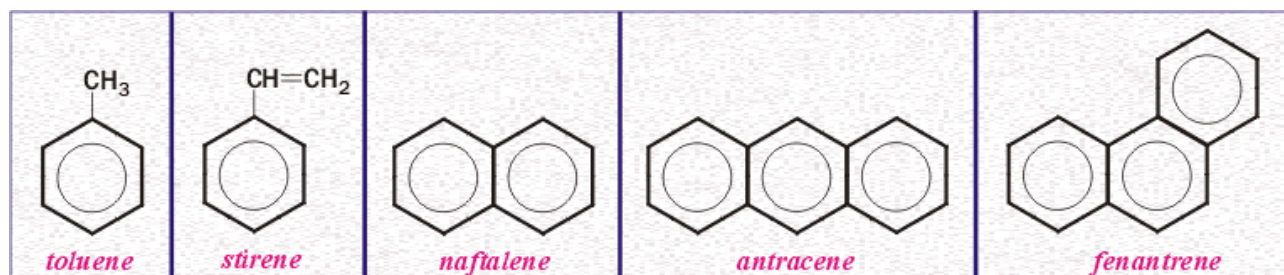


Come per gli idrocarburi normali rimuovendo un atomo di idrogeno alla molecola del benzene ottengo un gruppo virtuale detto ARILE O GRUPPO ARILICO o FENILE.

NOMENCLATURA: per quanto riguarda la nomenclatura di questi composti è importante sottolineare che tutto il sistema si basa sul capostipite della famiglia, il benzene. Complessivamente ogni gruppo legato al benzene viene considerato come un sostituito, quindi indico l'idrocarburo:

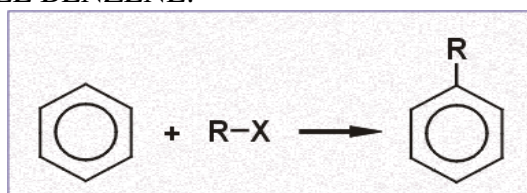
- i gruppi alchilici in ordine alfabetico, ciascuno preceduto dal numero di inserimento.
- Nome dell'idrocarburo aromatico.

Tuttavia ancora oggi si utilizzano spesso nomi di tipo tradizionale per indicare composti noti fin dall'antichità:



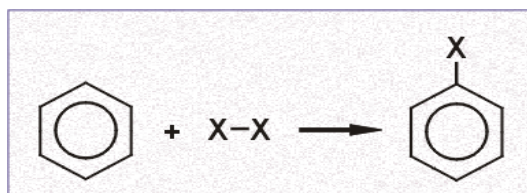
PREPARAZIONI DEGLI IDROCARBURI AROMATICI: gli idrocarburi aromatici sono dei composti molto presenti in natura, tuttavia come preparazione si segnala una reazione che, con il contributo di un alogenuro alchilico, rende possibile la formazione di un idrocarburo aromatico ben preciso a scelta dell'operatore:

- ALCHILAZIONE DEL BENZENE:



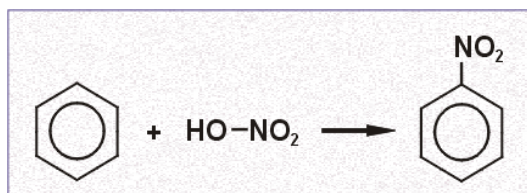
REAZIONI DEGLI IDROCARBURI AROMATICI: le reazioni cui vanno incontro queste molecole sono tipicamente reazioni di sostituzione, in particolare si ricordano:

- ALOGENAZIONE:



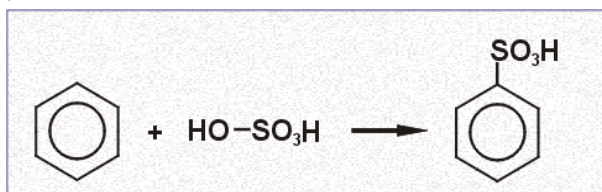
anche in questo caso si sfrutta la grande reattività degli alogeni per ottenere un composto aromatico sostituito.

- NITRAZIONE:



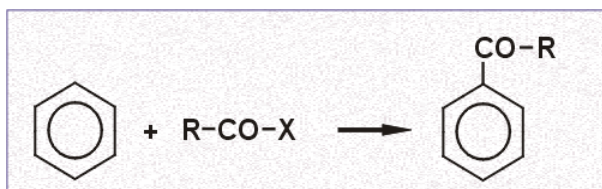
ottengo così un nitrobenzene e acqua.

- SOLFONAZIONE:



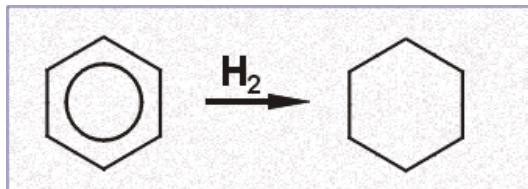
acido solforico reagisce con il benzene dando ACIDO BENZOSOLFONICO.

- ACILAZIONE:



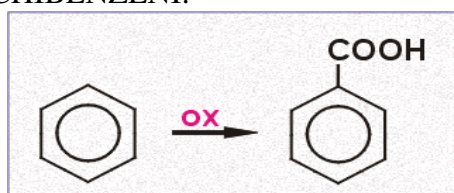
Il meccanismo sfruttato è il medesimo della alchilazione, solo che al posto di un alogenuro alchilico viene utilizzato un alogenuro alchilico.

- IDROGENAZIONE:



reazione difficile da eseguire, si ottiene un cicloesano, ma l'addizione di idrogeno chiaramente porta all'eliminazione dei doppi legami e quindi ad una perdita dell'aromaticità.

- OSSIDAZIONE DI ALCHIBENZENI:

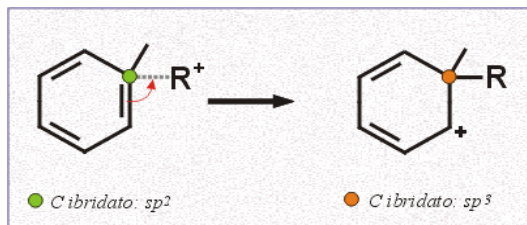


In questo caso qualsiasi gruppo presente sull'anello benzenico DIVENTA COOH.

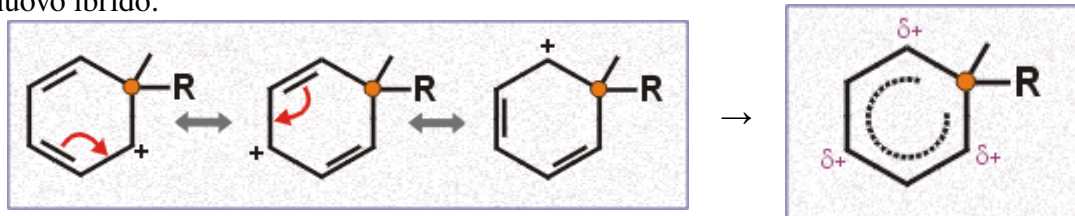
MECCANISMO DI

SOSTITUZIONE ELETTRIFILA: si tratta di un meccanismo che consta di più stadi, e che si verifica unicamente in date condizioni. Le fasi necessarie alla realizzazione sono queste:

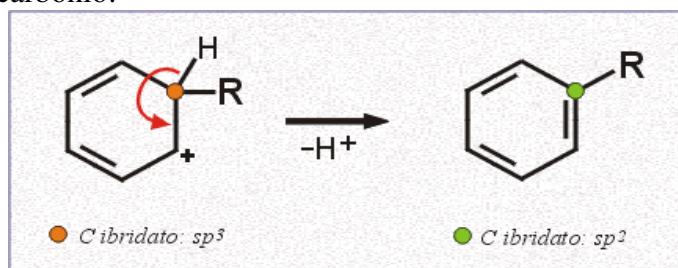
- ◆ INDUZIONE DEL REATTIVO ELETTRIFILO: è un meccanismo essenziale per ottenere un reattivo capace di reagire con il benzene, può avvenire in modi diversi, ma spesso è favorito da agenti esterni.
- ◆ ATTACCO ELETTRIFILO AL BENZENE:



L'attacco elettrofilo provoca un cambiamento considerevole nella struttura del benzene, uno dei carboni non è più ibridato sp^2 , ma sp^3 . Si assiste in conseguenza ad un fenomeno di ristabilizzazione della risonanza con spostamento del doppio legame fino a giungere ad un nuovo ibrido:

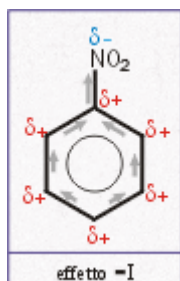


- ◆ RIPRESTINO DELL'AROMATICITÀ: la forma di risonanza creata è stabile ma sicuramente meno stabile della precedente forma che presentava tutti i carboni ibridati sp^2 ; si assiste quindi ad un meccanismo di ripristino della situazione precedente con espulsione di un atomo di carbonio:



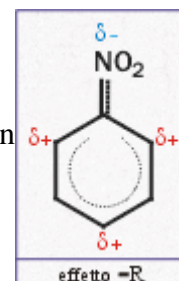
REAZIONI DI SOSTITUZIONE SUCCESSIVE ALLA PRIMA: avvenuta la prima sostituzione nell'anello benzenico, come si comporterà un eventuale secondo sostituyente? IL COMPORTAMENTO DEL SECONDO SOSTITUENTE CHE ATTACCA IL BENZENE SARÀ DETERMINATO DALLA NATURA DEL PRIMO SOSTITUENTE E DALL'EFFETTO CHE QUESTO HA SUL BENZENE, le possibilità sono quindi sostanzialmente due:

- GRUPPO ELETTRONATTRATTORE = -I e -R:



EFFETTO -I: crea una carica positiva distribuita in tutte le posizioni.

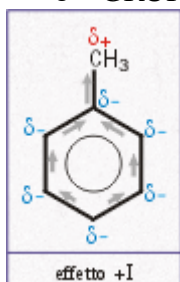
EFFETTO -R: crea una carica positiva distribuita in tre punti, in particolare i due orto e il punto para.



Complessivamente quindi l'effetto è quello di rendere la molecola carica positivamente, quindi refrattaria ad attacchi elettrofili, diciamo quindi che questi sostituenti sono:

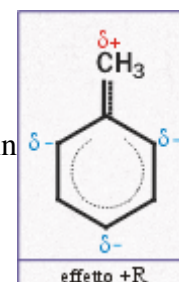
1. DISATTIVANTI: in quanto rendono più difficoltoso un ulteriore attacco elettrofilo.
2. META ORIENTANTI: in quanto la carica risulta più concentrata nelle posizioni orto e para.

- GRUPPO ELETTRONREPULSORE = +I e +R:



EFFETTO +I: crea una carica negativa distribuita in tutte le posizioni.

EFFETTO +R: crea una carica negativa distribuita in tre punti, in particolare i due orto e il punto para.



Complessivamente quindi l'effetto è quello di rendere le posizioni più favorevoli ad una ulteriore sostituzione elettrofila, quindi questi sostituenti sono:

1. ATTIVANTI: rendono più facile un attacco elettrofilo.
2. ORTO PARA ORIENTANTI: la carica negativa è infatti più concentrata nei punti orto e para.

GLI ALCOLI:

ALCOLI o ALCANOLI sono composti caratterizzati dalla presenza del gruppo funzionale -OH.

NOMENCLATURA: anche in questo caso esistono due tipologie di nomenclatura, una IUPAC ufficiale e una TRADIZIONALE:

- IUPAC: una volta individuata la catena idrocarburica più lunga contenente il gruppo OH le si dà il nome dell'alcano corrispondente eliminando la vocale finale e aggiungendo la desinenza -olo. È in questo caso possibile trovarsi di fronte a casi di isomeria di posizione del gruppo OH, è quindi necessario specificare il carbonio al quale è legato il gruppo ossidrilico.
- TRADIZIONALE: si definisce un alcool con la parola alcool seguita dal nome dell'alcano con desinenza "ilico".

Per fare un esempio:

OH-CH₂-CH₂-CH₃ = 1propanolo = alcool propilico.

CICLOALCANOLI: alcani ciclici con un gruppo ossidrilico come sostituito, semplicemente la catena viene numerata a partire dal carbonio che reca il sostituito.

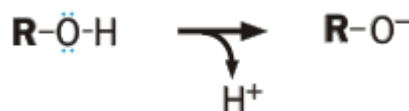
Anche per quanto concerne gli alcoli si individuano delle entità virtuali generate dal distacco dell'idrogeno dal gruppo ossidrilico = R-O- che vengono definite CARBOSSILI.

CARATTERISTICHE CHIMICO-FISICHE DEGLI ALCOLI:

- possono dare LEGAME AD IDROGENO, questa forza intermolecolare è molto forte e alza notevolmente il punto di ebollizione e rende la fase liquida resistente a temperature decisamente superiori rispetto ai corrispondenti alcani.
- Hanno carattere ANFOTERO, possono cioè comportarsi sia da acidi che da basi. È interessante valutare la forza acida e basica di questi composti, in particolare in relazione alle specie coniugate:



la Kb ha un ordine di grandezza decisamente molto piccolo,



Anche la Kb è molto piccola.

Questi composti difficilmente dissociano o prelevano protoni, ma al contrario le loro specie coniugate sì, in particolare:

LO IONE ALCANOATO derivato dalla dissociazione del gruppo alcolico è estremamente basico, più basico di OH- stesso.

LO IONE ALCHIL OSSONIO derivato dal comportamento basico dell'alcool, è un acido estremamente forte.

PREPARAZIONI DEGLI ALCOLI: le preparazioni degli alcoli sono numerose, si tratta infatti di composti molto comuni in natura e molto noti ai chimici:

- ADDIZIONE AL DOPPIO LEGAME:



ottengo un alcolo per semplice addizione al doppio legame di un alchene.

- SOSTITUZIONE DI ALOGENURO:



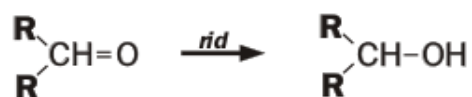
In questo caso sfrutto l'estrema reattività degli alogenuri alchilici per ottenere un alcool (la polarità generata dall'alogeno li rende reattivi)

- RIDUZIONE DI ALDEIDI E CHETONI:

In questo caso le possibilità sono due:



riduzione di un aldeide porta alla formazione di un alcool primario.



riduzione di un chetone porta invece alla formazione di un alcool secondario.

Questo tipo di reazione avviene in presenza di forti agenti riducenti come gli IDRURI, in particolare borosodiodruido e litioalluminoidruido.

REAZIONI DEGLI ALCOLI: anche le reazioni sono molto numerose, in particolare ricordiamo:

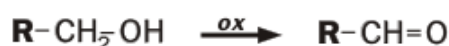
- ESTERIFICAZIONE:



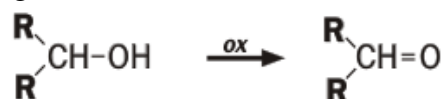
Si possono formare con tre reazioni molto simili tre diversi tipi di esteri, estere normale, estere fosforico e infine un nitrato di alchile.

- OSSIDAZIONI: anche in questo caso si riconoscono più casi:

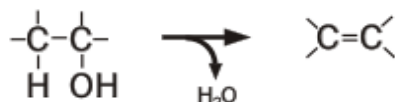
con le ALCOLI PRIMARI è possibile in primo luogo ottenere aldeidi, quindi acidi carbossilici.



Con alcoli di tipo secondario invece si possono ottenere dei chetoni, ma non è possibile (per ovvie ragioni) ottenere degli acidi carbossilici



- ELIMINAZIONE:



semplicemente l'opposto della reazione di formazione dall'alchene.

- SOSTITUZIONE:



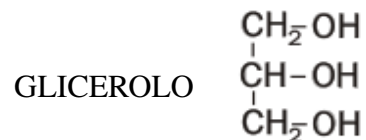
Di fatto è una reazione di neutralizzazione di un acido forte.

- FORMAZIONE DEGLI ETERI SECONDO WILLIAMSON:



Reazione molto utilizzata in laboratorio per la formazione di eteri, reagenti e prodotti si ricombinano sempre su base elettrostatica.

POLIOLI: si tratta di catene carboniose con più gruppi ossidrilici all'interno, si ricordano in particolare:



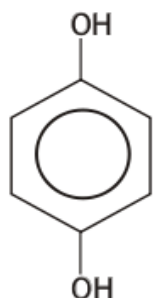
FENOLI

Si tratta di composti formati da un anello benzenico sostituito con un gruppo -OH; esistono due tipi di nomenclatura:

IUPAC = BENZENOLO.

TRADIZIONALE = FENOLO.

Questi composti sono quindi nominati in modo differente a seconda che vengano definiti in tradizionale o iupac. Un composto importante è sicuramente l'IDROCHINONE:

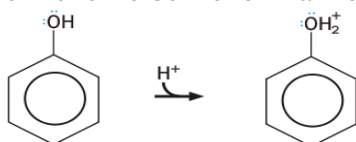


1,4-benzendiolo

idrochinone

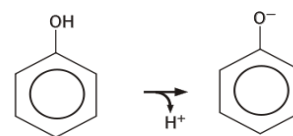
si tratta di un composto molto presente in natura per le sue peculiarità chimiche, in particolare in forme plurisostituite si può trovare nel corpo umano (ubichinone o Q10)

Anche i fenoli o benzenoli hanno caratteristiche anfotere:

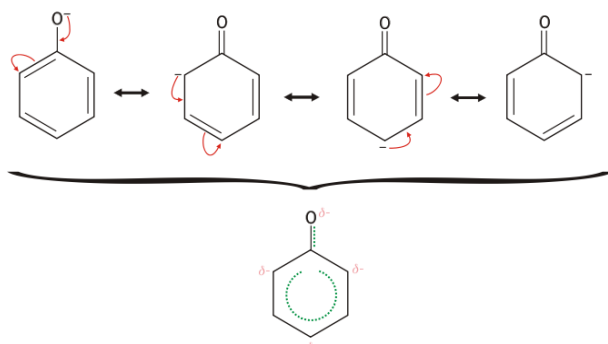


REAZIONE BASICA, in questo caso la forza basica non è molto forte, in particolare il prodotto, per via delle cariche positive che sbilanciano gli elettroni destabilizzando l'anello.

REAZIONE ACIDA, in questo caso invece la situazione è opposta, il prodotto è infatti MOLTO STABILE e la forza acida è piuttosto elevata, maggiore di quella degli alcoli.



Questo avviene per il semplice motivo che si assiste alla formazione di una forma di risonanza ancora più stabile:

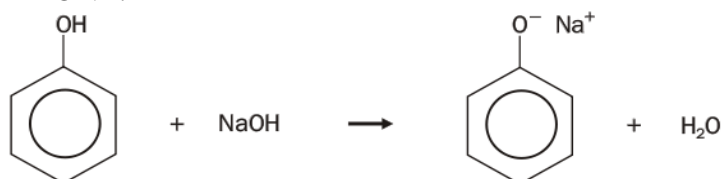


Tale forma di risonanza coinvolge anche l'ossigeno: rilasciato il protone infatti la carica negativa acquisita viene distribuita su tutta la molecola, compreso il nuovo sostituente.

QUESTA FORMA VIENE DEFINITA FENOLATO.

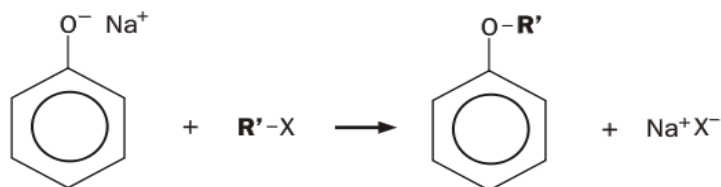
REAZIONI DI BENZENOLI E FENOLI: essendo composti molto stabili vanno spesso incontro reazioni di sostituzione o che comunque vanno ad interessare i sostituenti e non l'anello aromatico.

- NEUTRALIZZAZIONE:



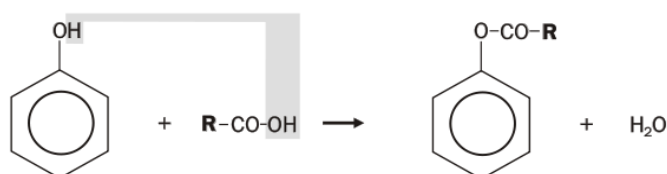
una reazione molto semplice di neutralizzazione, un acido reagisce con una base per dare sale e acqua.

- ETERIFICAZIONE:



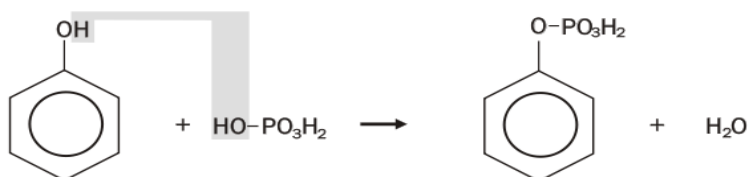
si tratta di una reazione molto simile a quella degli eteri secondo williamson, si sfrutta infatti una forte reattività degli alogenuri alchilici.

- ESTERIFICAZIONE:



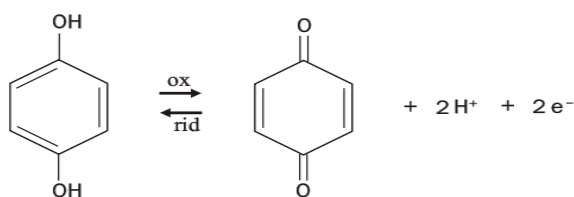
Anche in questo caso la reazione è molto simile all'eterificazione degli alcoli; questa reazione avviene in modo molto più rapido utilizzando un alogenuro alchilico.

- ESTERE FOSFORICO:

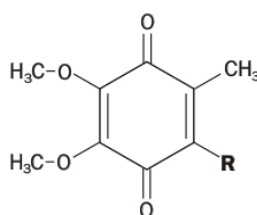


a partire dall'acido fosforico si ottiene un estere fosforico e acqua.

- SOSTITUZIONI ELETTROFILE DELL'ANELLO AROMATICO: si tratta di una reazione redox:



si tratta di una reazione redox, nel nostro corpo questo tipo di reazione viene molto utilizzato in particolare in relazione ad un composto coenzimatico particolare, il Q10 o ubiquinone: questo composto è particolarmente presente nei mitocondri e può subire a seconda delle necessità ossidazione o riduzione:



GLI ALOGENURI ALCHILICI

Si tratta di composti formati da una catena idrocarburica con un alogeno; questo in virtù della sua forte elettronegatività tende generalmente a formare una carica parziale positiva sulla molecola, per questo motivo GENERALMENTE GLI ALOGENURI ALCHILICI SONO MOLTO INSTABILI.

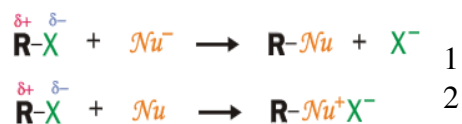
NOMENCLATURA: anche in questo caso si riconoscono due tipologie di nomenclatura iupac e tradizionale:

- IUPAC: si istituiscono dei prefissi per ciascun alogeno:
 - F = fluoro-
 - Cl = cloro-
 - Br = bromo-
 - I = iodo-seguiti dal nome della catena idrocarburica = ALOGENOALCANO; è importante anche specificare la posizione del sostituyente nella catena; se l'alogeno compare in una ramificazione la sua posizione va indicata fra parentesi.
- TRADIZIONALE: in questo caso si utilizzano dei termini specifici per indicare la presenza di alogeni, in particolare:
 - fluoruro
 - cloruro
 - bromuro
 - ioduroseguito dal termine “di alchile”.

Esistono anche dei composti che sovente vengono definiti con terminologia tradizionale, in particolare:

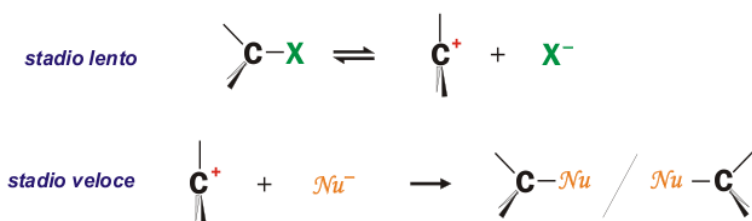


La reazione tipica degli aloalcani è la SOSTITUZIONE NUCLEOFILA a causa della forte polarità della molecola; questo tipo di reazione può avvenire con due tipi di sostituenti diversi: NUCLEOFILO CON CARICA NEGATIVA(1) e NUCLEOFILO CON DOPPIETTO ELETTRONICO LIBERO(2):



Inoltre per questo tipo di reazione si riconoscono due diverse cinetiche:

- SN1 sostituzione cinetica di primo tipo $v=k[\text{R-X}]$. Questa reazione avviene in due stadi diversi, uno lento e uno veloce:



La velocità di questa reazione dipende unicamente dal primo stadio, quello più lento, è infatti una **CINETICA DI PRIMO ORDINE**. Questo tipo di meccanismo si applica unicamente a carboni di tipo terziario in quanto prevede la formazione di un carbocatione, e l'unico carbocatione abbastanza stabile da essere prodotto come intermedio è il carbocatione terziario.

- SN2 sostituzione cinetica di secondo tipo $v=k[R-X][Nu]$. Questa reazione avviene in un unico stadio veloce in quanto non prevede la formazione di un carbocatione:



Questo tipo di reazione avviene tipicamente per carboni primari.

Carboni secondari seguono uno dei due destini a seconda dei casi e di altri fattori che vanno presi in considerazione.

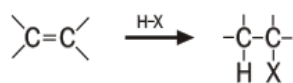
PREPARAZIONE DEGLI ALOGENURI ALCHILICI:

- CON CLORURO O BROMURO DI TIONILE:

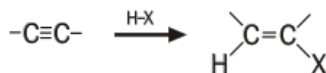


In questo caso è essenziale l'utilizzo del cloruro di tionile, in particolare questa reazione va a completamento perché HCl e biossido di zolfo evaporano semplicemente lasciando il campione e stimolando la reazione diretta fino al completamento.

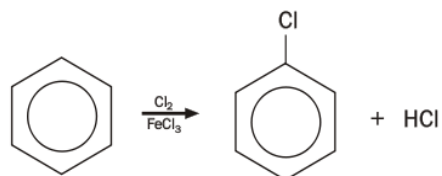
- DA ALCHENE:



- DA ALCHINO:



- DA BENZENE:



REAZIONI DEGLI ALOGENODERIVATI: le reazioni sono numerose e questo è dovuto alla forte reattività di questa categoria di composti.

- IDROLISI:



questa reazione di formazione di alcoli è molto semplice, tuttavia non va a completamento, si utilizza in laboratorio come alternativa la seguente reazione $R-X + Na^+OH^- \longrightarrow R-OH + Na^+X^-$

- ETERIFICAZIONE:



Anche questa reazione sfrutta la reattività degli alogenuri per ottenere un composto altrimenti difficilmente ottenibile; una reazione alternativa è la sintesi degli eteri secondo

williamson.

- REAZIONE DI FORMAZIONE DI UN ALCHINO DA ACETILURO:



Tipica reazione di formazione di un alchino.

- FORMAZIONE DI UN CIANURO:



Anche in questo caso si sfrutta la reattività degli alogenuri per ottenere un composto particolare come un cianuro.

- ESTERIFICAZIONE:



In questo caso si sfrutta la reattività sia degli alogenuri alchilici che degli alogenuri alchilici.

- FORMAZIONE DI AMMINE:



Si assiste alla formazione di un'ammina e di un idrossiacido.

- FORMAZIONE DI TIOLI:



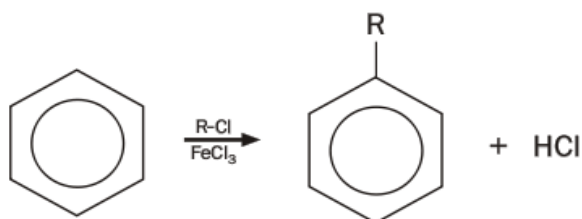
si tratta di una reazione identica alla reazione di formazione di un alcolo (zolfo e ossigeno sono chimicamente piuttosto simili)

- FORMAZIONE DI TIOETERI:



Anche in questo caso la reazione è praticamente identica alla precedente di eterificazione.

- ALCHILAZIONE DEL BENZENE:



Non tutti gli alogenoderivati sono così instabili, esistono degli alogenoderivati stabile molto utilizzati in svariati campi:

CHCl_3 *cloroformio*

ClCH=CCl_2 *trielina*

$\text{CF}_3\text{-CH(Cl)Br}$ *alotano*

CHCl_2F *"freon"*

I freon sono numerosi, qui se ne riporta un solo tipo, le differenze si riconoscono principalmente in base alle diverse percentuali di cloro e fluoro.

GLI ETERI:

Si tratta di composti che presentano il gruppo funzionale R-O-R, possono essere:

- SIMMETRICI = R-O-R
- ASIMMETRICI = R-O-R'

NOMENCLATURA: anche in questo caso esistono due tipi di nomenclatura, iupac e tradizionale:

- IUPAC: per dare nome ad un etere si fa riferimento ad al gruppo virtuale ALCOSSILE formalmente derivato dagli alcoli, in particolare si tratta del gruppo ossidrilico privato dell'idrogeno, per esempio:

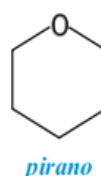
- CH₃-O- metossile.
- CH₃-CH₂-O- etossile.

Il nome viene quindi attribuito con la dicitura ALCOSSIALCANO, cioè al nome del alcossile presente segue il nome della catena idrocarburica ad esso legata, trattata, si fatto, come un pendaglio.

- TRADIZIONALE: in questi caso la situazione è molto diversa, la catena viene divisa in tre parti: i due alchili e l'ossigeno (o gruppo etereo) centrale; il nome viene attribuito con la dicitura ALCHILALCHILETERE, indicando cioè il gruppo etereo di fatto come nucleo della molecola.

PARTICOLARI TIPI DO ETERI: esistono eteri dalle conformazioni particolari come:

- ETERI CICLICI: si tratta di eteri nei quali il gruppo etereo è legato a due atomi di carbonio, in particolare si ricordano FURANO E PIRANO:



- OSSIRANI o OSSIDI: si tratta di particolari forme caratterizzate dalla presenza del gruppo  come per gli eteri, anche per gli ossidi esistono due tipologie di nomenclatura:
 - IUPAC: si prende come parte centrale della molecola il gruppo contenente l'ossigeno e i due atomi di carbonio cui è legato, che viene definito ossirano, le altre parti della molecola vengono trattate come pendagli.
 - TRADIZIONALE: si utilizza in questo caso il termine OSSIDO, seguito dal nome della catena idrocarburica che lo compone con desinenza -ene, questo perché si considera l'ossido di fatto come derivato dell'ossidazione blanda di un alchene.

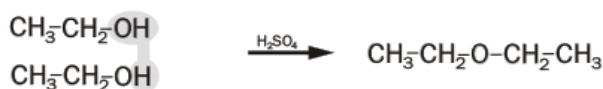
PREPARAZIONI DEGLI ETERI E DEGLI OSSIRANI:

- SINTESI DEGLI ETERI SECONDO WILLIAMSON:



Tipica reazione molto utilizzata, va a completamento grazie alla reattività di alogenuri alchilici e acilici.

- DISIDRATAZIONE DI DUE ALCOLI:



Questo tipo di reazione avviene generalmente in presenza di un forte agente disidratante come per esempio acido solforico.

- SINTESI DI OSSIRANI DA ALCENI TRAMITE OSSIDAZIONE:

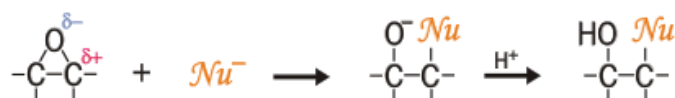


- FORMAZIONE DI ALCOL E ALOGENURO ALCHILICO:

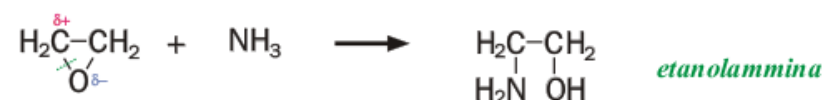
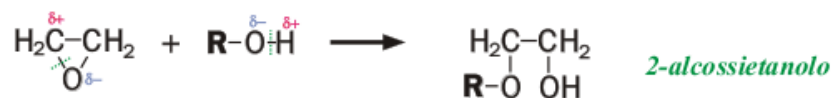
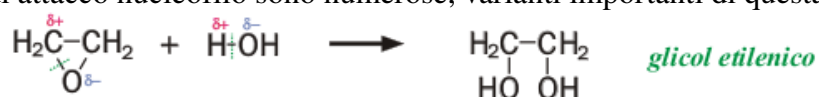


la reazione procede rapida a completamento per la reattività dell'alogenuro alchilico, inoltre la presenza dell'acido spinge alla disidratazione dell'alcol a formare un ulteriore alogenuro, in questo modo la reazione procede ancora più velocemente.

- ATTACCO NUCLEOFILO ALL'OSSIRANO:



Questo è lo schema generale di un possibile attacco nucleofilo all'ossirano, tuttavia le reazioni di attacco nucleofilo sono numerose, varianti importanti di questa reazione sono:



COMPOSTI ORGANICI DELLO ZOLFO

Lo zolfo ha caratteristiche chimiche molto simili all'ossigeno, in particolare a livello elettronico, è però molto più grande e meno elettronegativo dell'ossigeno. Nella chimica organica si ritrovano numerosi gruppi funzionali contenenti lo zolfo:

- $R-SH$ = TIOLI.
- $R-S-R$ = TIOETERI.
- $R-S-S-R$ = DISOLFURI.
- $R-O-SO_3-H$ = IDROGENOSOFONATI DI ALCHILE.
- $R-SO-R$ = SOLFOSSIDI.
- $R-SO_2-R$ = SOLFONI.

I TIOLI: i tioli sono composti caratterizzati dalla presenza del gruppo funzionale $R-SH$, (sono l'equivalente degli alcoli). Anche in questo caso la nomenclatura è duplice:

- IUPAC: si usa la dicitura ALCANTIIOLO, si utilizza sostanzialmente il nome della catena idrocarburica seguito dalla desinenza -tiolo, come per gli alcoli è sempre necessario specificare la posizione del gruppo $-SH$.
- TRADIZIONALE: il gruppo tiolico $-SH$ viene definito MERCAPTANO, la molecola viene definita quindi con il nome della catena idrocarburica che la compone seguito dal termine mercaptano ad indicare la presenza del gruppo tiolico = ALCHILMERCAPTANO.

I tioli presentano delle caratteristiche chimiche particolari, legate in particolare all'acidità di questi composti: i tioli hanno carattere acido fortemente marcato:



In particolare $R-SH$ ha una K_a maggiore di quella dell'acqua, mentre $R-S^-$ ha una K_b di poco inferiore a OH^- ; si tratta infatti di un acido debole la cui base coniugata non può essere che forte. La base forte generata viene chiamata ALCANTIOLATO.

PREPARAZIONE DEI TIOLI:

- CON SALE DI ACIDO SOLFIDRICO:



Anche in questo caso si sfrutta la reattività di alogenuro alchilico per ottenere un tiolo e un sale facilmente isolabile.

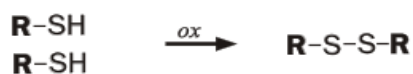
REAZIONI DEI TIOLI:

- NEUTRALIZZAZIONE:



Neutralizzo un acido debole con una base forte.

- OSSIDAZIONE CON FORMAZIONE DI DISOLFURO:



Questa reazione viene molto utilizzata nel nostro corpo in particolare per la formazione di ponti disolfuro fra cisteine, fondamentale per la formazione di alcune proteine del nostro corpo.

- INTOSSICAZIONE DA METALLI PESANTI:



reazione molto pericolosa per il corpo umano, avviene in presenza di metalli pesanti che hanno una elevatissima affinità con il gruppo -SH, questi sono Hg, Cd, Pb; la struttura stessa che si forma ha caratteristiche tossiche per l'organismo umano ed è estremamente resistente ad attacchi esterni.

TIOETERI: sono l'equivalente degli eteri caratterizzati dalla presenza del gruppo funzionale R-S-R. Anche in questo caso sono presenti due tipologie di nomenclatura:

- IUPAC: in questo caso si definisce un gruppo molto simile al gruppo alcossile detto ALCHILTIO derivato formalmente dal tiolo con l'eliminazione dell'idrogeno, quindi complessivamente il nome del composto sarà ALCHILTIOALCANO.
- TRADIZIONALE: la catena viene divisa in tre parti, due alchili e un nucleo centrale detto solfuro; il nome del composto sarà quindi composto dal nome delle due catene idrocarburiche seguito dal termine solfuro = ALCHILALCHILSOLFURO.

PREPARAZIONE:

- CON ALOGENURO ALCHILICO:



Anche in questo caso si sfrutta la reattività di un alogenuro alchilico e la presenza di un sale da neutralizzazione di un tiolo per ricombinare i reagenti su base elettrostatica e ottenere un tioetere.

ALDEIDI E CHETONI

Aldeidi e chetoni sono composti di natura organica caratterizzati dalla presenza del gruppo funzionale CARBONILICO:



Il gruppo funzionale in questione è uno dei gruppi più importanti e presenti della chimica organica, oltre a caratterizzare questi composti, si ritrova all'interno di gruppi funzionali di altri composti molto presenti nella chimica organica, in particolare ACIDI CARBOSSILICI, ESTERI, AMMIDI, ALOGENURI ALCILICI E ANIDRIDI; questo gruppo funzionale ha caratteristiche particolari perché presenta una polarizzazione molto forte sull'atomo di ossigeno.

ALDEIDI:

anche in questo caso, come per moltissimi altri composti della chimica organica, si riconoscono due tipi di nomenclatura:

- IUPAC: semplicemente prendo in considerazione la catena idrocarburica sulla quale si innesta il gruppo aldeidico e le do desinenza -ALE = ALCANALE (nel caso in cui si tratti di una catena idrocarburica insatura è sufficiente usare il termine alchen o alchin seguito dalla desinenza "ale"). La numerazione della catena idrocarburica parte sempre dal carbonio legato all'ossigeno, che sarà ovviamente il numero 1.

ALCANDIALI: posso creare dei composti caratterizzati dalla presenza di due gruppi funzionali aldeidici (non più di due ovviamente).

Nel caso in cui il gruppo aldeidico sia legato ad un cicloalcano, per determinare il nome dell'idrocarburo definisco il gruppo $\text{CH}=\text{O}$ carbaldeide, quindi il nome del composto sarà in definitiva cicloalcancarbaldeide.

- TRADIZIONALE: per blanda riduzione di un acido carbossilico si ottiene una aldeide, gli acidi carbossilici sono composti noti fin dall'antichità, quindi in nomenclatura tradizionale si fa riferimento ad essi: il nome dell'aldeide si ricava utilizzando il termine aldeide seguito dal nome dell'acido aggettivato = ALDEIDE ACIDOCARBOSSILICA.

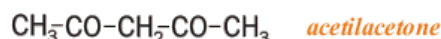
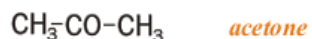
Nel caso in cui sia presente una ramificazione la sua posizione viene specificata tramite l'uso di lettere greche, questa forma di conteggio parte non dal carbonio adiacente l'ossigeno, ma dal carbonio adiacente il gruppo funzionale, che viene così definito carbonio alfa.

CHETONI:

Anche per i chetoni si utilizzano due tipologie di nomenclatura:

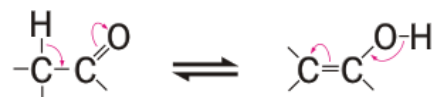
- IUPAC: semplicemente si utilizza il nome della catena idrocarburica e si sostituisce la desinenza canonica con la desinenza "one". Dal pentanone in poi è possibile isomeria di posizione del gruppo chetonico, in questo caso è necessario specificare la posizione del gruppo stesso. Anche in questo caso posso creare degli alcan dioni, devo semplicemente specificare la posizione dei gruppi chetonici nella molecola.
- TRADIZIONALE: in questo caso si divide la molecola in tre parti, i due alchili e il gruppo funzionale, la molecola viene quindi definita in questo modo: ALCHIL ALCHIL CHETONE.

Alcuni nomi tradizionali molto utilizzati e non rispondenti alla regola sopra descritta sono:



Aldeidi e chetoni presentano delle caratteristiche particolari e correlate fra loro:

LA TAUTOMERIA: si tratta di un fenomeno molto particolare che caratterizza composti organici molto comuni come le basi azotate e molti altri:



un aldeide o un chetone può esistere in una dei queste due forme in modo non esattamente identico dal punto di vista probabilistico (per questioni di stabilità) si tratta di forme ESISTENTI IN PERCENTUALE DIVERSA, ma sempre e comunque COESISTENTI.

Normalmente la forte elettronegatività dell'ossigeno tende ad attrarre gli elettroni pi greco del doppio legame, come conseguenza il carbonio del gruppo funzionale si carica positivamente e tende quindi ad attrarre il doppietto elettronico del legame carbonio-ossigeno, come conseguenza si assiste al distacco dell'idrogeno che andrà a saturare la carica negativa dell'ossigeno.

ACIDITÀ DELL'IDROGENO DEL CARBONIO ALFA: si tratta di un fenomeno per cui una aldeide tende a cedere l'idrogeno associato al carbonio alfa, la pKa si aggira intorno a 15,5, intermedia fra acqua e alcoli; l'anione enolato che ne deriva risulta invece molto forte, si colloca fra OH⁻ e lo ione alcolato.

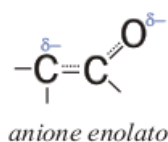
I DUE FENOMENI SONO CORRELATI:

l'acidità del carbonio alfa è decisamente favorita dalla polarità dei legami all'interno della molecola, questa è tale per cui il legame carbonio-protone tende a rompersi facilmente. Anche il fenomeno della TAUTOMERIA è favorito dalla forte polarità dei legami.

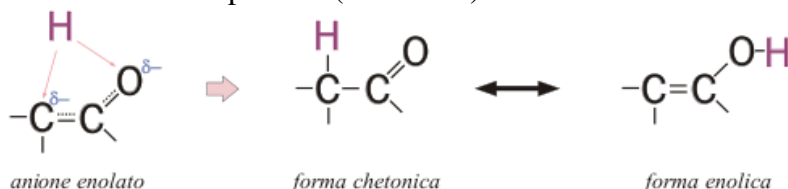
In ogni caso con il distacco dell'idrogeno dal carbonio alfa assistiamo alla formazione dello ione ENOLATO la cui struttura è:



ma una struttura del genere non può esistere in natura in quanto in essa convivono un doppio legame e una carica negativa, di conseguenza si assiste alla formazione di UNA FORMA DI RISONANZA ESTREMAMENTE STABILE:



Quindi un'aldeide o un chetone, dissociato il protone, si stabilizzano in questa forma di risonanza; ora immaginiamo di attaccare con un protone (elettrofilo) la molecola:



i due fenomeni sono quindi STRETTAMENTE CORRELATI FRA LORO.

IN OGNI CASO, UNA VOLTA RIENTRATO IL PROTONE NELLA MOLECOLA QUESTA SI STABILIZZA IN UNA DELLE DUE FORME.

Una reazione tipica delle aldeidi e dei chetoni è sicuramente l'attacco nucleofilo al carbonio del gruppo funzionale; a riguardo la reattività fra aldeidi e chetoni è molto diversa:

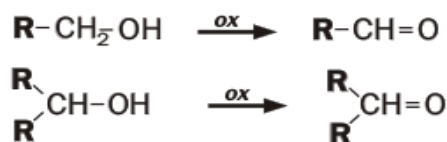
- **ALDEIDI:** hanno una catena idrocarburica e un idrogeno legati al carbonile, di conseguenza

l'ingombro sterico è limitato e l'attacco decisamente più facile.

- CHETONI: hanno due catene idrocarburiche legate al carbonile, di conseguenza l'ingombro sterico è piuttosto consistente e l'attacco nucleofilo decisamente più difficile.

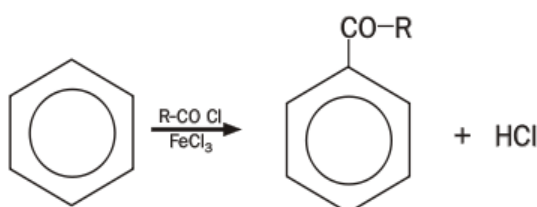
PREPARAZIONI DI ALDEIDI E CHETONI:

- BLANDA OSSIDAZIONE DI ALCOLI:



Ossidazione di alcol primario porta alla formazione di una aldeide, di un alcol secondario invece la formazione di un chetone. Naturalmente per le aldeidi è possibile proseguire ad acidi carbossilici.

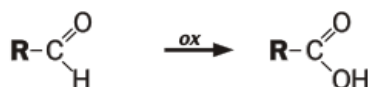
- ACILAZIONE DI BENZENE:



Anche in questo caso si sfrutta la reattività di agenti alogenati, risulta però necessario un agente come il tricloruro di ferro a stimolare la reazione in questione.

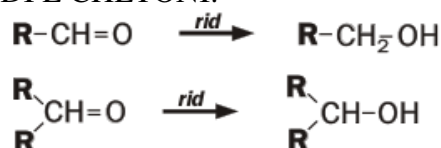
REAZIONI DI ALDEIDI E CHETONI:

- OSSIDAZIONE DI ALDEIDI:



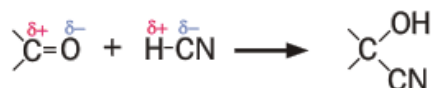
Reazione estremamente importante e molto comune nella chimica organica, naturalmente valida unicamente per le aldeidi, non per i chetoni.

- RIDUZIONE DI ALDEIDI E CHETONI:



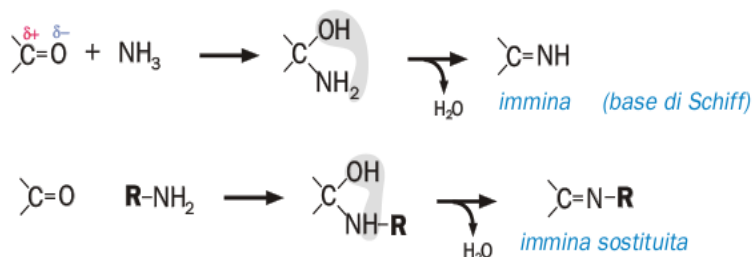
Questa reazione, di nuovo molto comune nella chimica organica, avviene generalmente in presenza di forti riducenti come sodioboro idruro e litioalluminio idruro.

- FORMAZIONE DI CIANIDRINA:



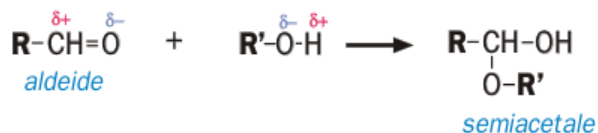
Questa reazione è estremamente importante per i sistemi viventi in quanto con il gruppo CN è possibile, in pratica, aggiungere un atomo di carbonio alla catena.

- FORMAZIONE DI IMMINE O BASI DI SHIFF:

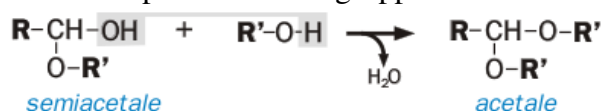


Altra reazione estremamente importante, passando per un intermedio caratterizzato dalla presenza di ben due gruppi funzionali, e quindi generalmente instabile, si arriva alla formazione di una IMMINA (primaria o secondaria a seconda del reagente), composto dalle caratteristiche basiche particolarmente presente nel nostro corpo.

- FORMAZIONE DI EMIACETALI E ACETALI:



Per prima cosa si assiste alla formazione di un semiacetale o emiacetale, si tratta di un composto caratterizzato dalla presenza di un gruppo di natura eterea e un gruppo alcolico

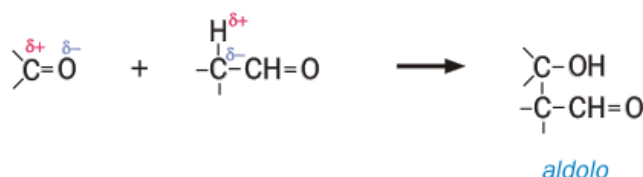


La reazione prosegue con la formazione di un secondo legame etereo che va a coinvolgere di fatto il gruppo funzionale alcolico presente nell'emiacetale.

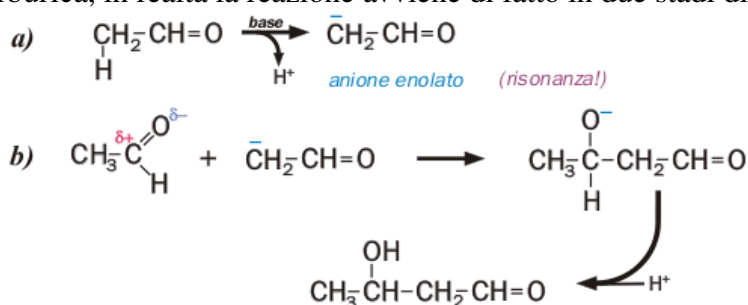
Questo tipo di reazione è estremamente importante per quanto riguarda la formazione di polimeri di monosaccaridi, i legami fra le diverse molecole avvengono infatti principalmente in questo modo.

Il medesimo meccanismo è applicabile ai chetoni, ma per le aldeidi si parla di ALDEIDE → SEMIACETALE → ACETALE per i chetoni invece si parla di CHETONE → SEMICHETALE → CHETALE.

- FORMAZIONE DELL'ALDOLO:



Questo tipo di reazione è estremamente importante perché consente l'allungamento della catena idrocarburica, in realtà la reazione avviene di fatto in due stadi distinti:

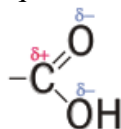


come si può notare la prima fase della reazione consiste sostanzialmente alla formazione di un forte reagente nucleofilo (ione enolato che è soggetto anche ad un fenomeno di risonanza) capace di attaccare il carbonio del gruppo funzionale carbonilico; in seguito all'attacco il doppio legame si rompe e si forma un composto caratterizzato dalla presenza di due gruppi funzionali detto ALDOLO.

Questo tipo di reazione è estremamente importante per il corpo umano e avviene nelle nostre cellule molto spesso proprio perché consente, partendo da composti comuni come ALDEIDI E CHETONI di creare un discreto allungamento della catena idrocarburica.

GLI ACIDI CARBOSSILICI:

Si tratta di composti noti fin dall'antichità tanto che per essi si utilizza spesso la nomenclatura comune; sono caratterizzati dalla presenza di questa struttura:



Formalmente derivato dal gruppo carbonile e detto CARBOSSILE.

Anche in questo caso si riconoscono due tipologie di nomenclatura, tuttavia è importante sottolineare che la nomenclatura tradizionale è molto più utilizzata rispetto alla nomenclatura IUPAC.

- **NOMENCLATURA TRADIZIONALE:** semplicemente trattandosi di composti noti fin dall'antichità si utilizzano i nomi che furono attribuiti a questi composti al momento della scoperta. La presenza di eventuali ramificazioni viene indicata con lettere greche a partire dal carbonio adiacente il gruppo carbossilico:



- **NOMENCLATURA IUPAC:** in questo caso semplicemente si utilizza il termine acido seguito dal nome della catena idrocarburica con desinenza “oico” = ACIDO ALCANOICO. In presenza di sostituenti la posizione viene certificata con dei numeri a partire dall'atomo di carbonio che costituisce il carbossile.

Esistono degli acidi alcadionici, caratterizzati dalla presenza di due gruppi carbossilici, sono molto presenti in natura e partecipano a numerose reazioni:

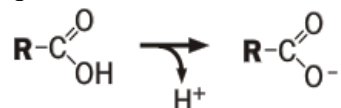


Nel caso, molto frequente in cui il gruppo carbossilico sia legato ad un idrocarburo aromatico la si indica con il termine “carbossile”, per esempio:



Anche per gli acidi carbossilici si creano per convenzione dei gruppi virtuali generati dalla sottrazione del gruppo OH al carbossile (di fatto disidratazione per formare un legame con un altro composto) che vengono detti ALCANOILI: acido alcanoico → alcanoile.

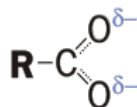
CARATTERISTICHE CHIMICHE: chimicamente questi composti sono caratterizzati da una elevata acidità, questo succede perché si attua un fenomeno di risonanza particolare dopo la dissociazione del protone; il fenomeno è di tale portata che la pKa di questi composti si aggira intorno a 5 (varia a seconda della composizione della catena idrocarburica). Il processo di dissociazione del protone avviene in questo modo:



Il protone dissocia, si forma quindi una entità nella quale convivono una carica negativa e un doppio legame nella struttura, quindi, è troppo instabile per esistere in questo stato, il processo di stabilizzazione avviene in questo modo:



L'elettrone spaiato tende a formare un doppio legame per stabilizzare la molecola, allo stesso tempo l'elettronegatività dell'ossigeno attrae fortemente gli elettroni presenti a livello del doppio legame; questo fenomeno di attrazione-repulsione porta in definitiva alla formazione di una struttura di questo tipo:



Estremamente stabile e dotata di scarsa energia.

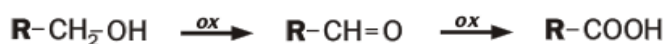
Un processo come questo porta alla formazione di un composto molto più stabile e risulta quindi estremamente vantaggioso per la molecola stessa, per questo gli acidi carbossilici hanno una così forte tendenza a dissociare protoni.

Questo fenomeno si genera per tutti gli acidi carbossilici, ma non tutti presentano la medesima forza acida, questo dipende in modo molto forte dalla natura della catena idrocarburica che la molecola presenta:

- **R ELETTRONATTRATTORE:** si genera, in seguito alla dissociazione del protone, una ulteriore distribuzione della carica che interessa una parte più estesa della molecola, ad una maggiore distribuzione corrisponde una maggiore stabilità, di conseguenza la forza acida di questi composti è più elevata.
- **R ELETTRONREPULSORE:** in questo caso in seguito alla dissociazione la carica negativa si concentra in una zona molto più ristretta, di conseguenza il contributo alla stabilità della molecola sarà minore; questi acidi hanno una forza acida inferiore.

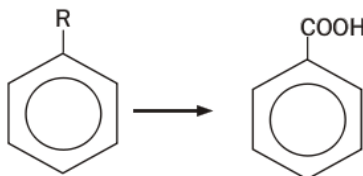
PREPARAZIONI DEGLI ACIDI CARBOSSILICI:

- **OSSIDAZIONE DI ALCOLI PRIMARI:**



Naturalmente per ossidazioni progressive si ottengono prima una aldeide quindi un acido carbossilico. Partendo dagli alcoli è necessario utilizzare un agente fortemente ossidante.

- OSSIDAZIONE DI ALCHILBENZENI:



Ossidando un qualsiasi alchilbenzene si ottiene un acido benzoico.

- IDRATAZIONE DI CIANURI:



Aggiungendo una molecola di acqua ad un cianuro ottengo in primo luogo una amide, con una ulteriore idratazione, molto difficile vista la estrema stabilità delle ammidi, è possibile ottenere un acido carbossilico e una molecola di ammoniac.

REAZIONI DEGLI ACIDI CARBOSSILICI:

- NEUTRALIZZAZIONE:



Si tratta di una reazione molto comune, una semplice neutralizzazione acido-base.

- ESTERIFICAZIONE:



Di fatto anche in questo caso l'acido viene neutralizzato, ma si ottengono, grazie alla presenza di un alcol, un estere e una molecola di acqua che, di fatto, assorbe il protone.

- FORMAZIONE DI UN ALOGENURO ACILICO:



Questa reazione si utilizza per ottenere dei reagenti particolarmente reattivi come gli alogenuri acilici che vengono utilizzati poi per numerose reazioni diverse, in particolare l'uso del cloruro di tionile o del bromuro di tionile è particolarmente importante in quanto prodotti come HCL e SO2 sono volatili: la volatilizzazione di due prodotti spinge l'equilibrio della reazione verso destra portandola, di fatto, a completamento.

- AMMIDIFICAZIONE:

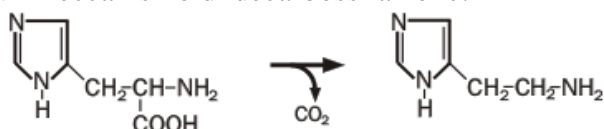


Otengo una amide con uscita di una molecola di acqua.

- DECARBOSSILAZIONE:

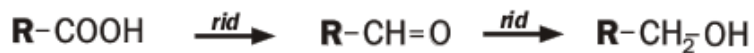


Si tratta di una reazione che avviene molto spesso in natura e nelle cellule del corpo umano per molecole molto complesse, un caso sicuramente importante è quello della istamina che viene attivata proprio grazie ad un meccanismo di decarbossilazione:



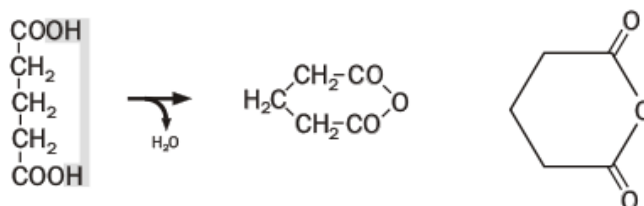
La fuoriuscita di anidride carbonica di fatto attiva la istamina, un antistaminico inibisce tale reazione rendendo inattivabile la istamina stessa.

- RIDUZIONE AD ALDEIDI E ALCOLI:



Si tratta semplicemente della reazione opposta alla reazione di formazione di un acido carbossilico a partire da un alcol.

- CICLIZZAZIONE:



Si ottiene un eterociclo caratterizzato dalla presenza di un atomo di ossigeno con uscita di una molecola di acqua.

DERIVATI DEGLI ACIDI CARBOSSILICI:

I composti derivati dagli acidi carbossilici sono numerosi e presentano caratteri anche molto diversi uno dall'altro:

$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{R}'\text{-O} \end{array}$	<i>esteri</i>	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{X} \end{array}$	<i>alogenuri acilici</i>
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{H}_2\text{N} \end{array}$	<i>ammidi</i>	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array}$	<i>anidridi</i>

Si tratta di composti accomunati da una paternità comune, in particolare derivano dagli acidi carbossilici per ADDIZIONE NUCLEOFILA CON SUCCESSIVA RIFORMAZIONE DEL CARBONILE, una reazione che solitamente avviene in due fasi diverse:

In questa prima reazione assistiamo all'attacco nucleofilo e quindi alla distruzione del carbonile con formazione di un carbonio tetraivalente e, di fatto, chirale; tuttavia la carica negativa presente sull'ossigeno rende il composto instabile, assistiamo quindi ad una reazione che porta alla riformazione del carbonile: riformazione del doppio legame dell'ossigeno e quindi uscita del gruppo Nu-C-O^- $\rightarrow$ $\text{Nu-C(=O)-R} + \text{U}^-$ originariamente presente nel carbonile che lascia spazio al reagente nucleofilo.

Più l'agente nucleofilo è elettronegativo, più sarà reattivo il derivato, infatti:

ALOGENURI ACILICI > ANIDRIDICI > ACIDI CARBOSSILICI > ESTERI > AMMIDI

ALOGENURI ACILICI: si tratta di composti formalmente derivati dalla sostituzione dell'ossidrile presente nel carbossile con un alogeno.

NOMENCLATURA: per quanto concerne la nomenclatura si definisce il composto come ALOGENURO DI ALCANOILE, cioè al nome aggettivato dell'alogeno si fa seguire il nome dell'acido carbossilico da cui la molecola formalmente deriva con desinenza "ile".

PREPARAZIONE DI ALOGENURI ACILICI:

- CON CLORURO DI TIONILE:



La presenza del cloruro di tionile è fondamentale in quanto di fatto HCl e SO₂ sono composti volatili, la mancanza di due prodotti nell'equilibrio della reazione da una forte spinta verso i prodotti e porta la reazione a completamento.

REAZIONI DEGLI ALOGENURI ACILICI:

- FORMAZIONE DI UN AIDO CARBOSSILICO:



- ETERIFICAZIONE:



- AMMIDIFICAZIONE:



Di fatto gli alogenuri acilici danno le medesime reazioni degli acidi carbossilici, ma sono

molto più reattivi e, di conseguenza, molto più utilizzati.

ANIDRIDI: sono composti particolarmente complessi che possono essere

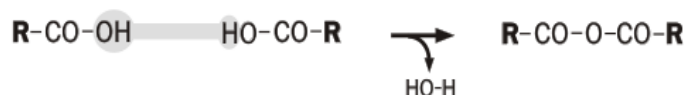


Questi composti derivano formalmente da DISIDRATAZIONE DI DUE ACIDI CARBOSSILICI.

NOMENCLATURA: come per gli alogenuri la nomenclatura iupac e tradizionale sono molto simili, in particolare si utilizza il termine anidride seguito dall'aggettivo qualificativo indicante l'acido o gli acidi da cui l'anidride deriva, in pratica la dicitura sarà ANIDRIDE ACIDOCARBOSICA ACIDOCARBOSSILICA (se asimmetrica naturalmente). Una anidride può derivare anche da un acido bicarbossilico, in questo caso il nome sarà semplicemente ANIDRIDE ACIDOBICARBOSSILICA.

PREPARAZIONI DELLE ANIDRIDI:

- DISIDRATAZIONE DI DUE ACIDI CARBOSSILICI:



Reazione molto difficile da portare a completamento, in ogni caso non è la più redditizia.

- ALOGENURO ACILICO E SALE DI ACIDO CARBOSSILICO:



Questa reazione, grazie soprattutto alla presenza dell'alogenuro acilico e del sale, che sono composti estremamente ionizzati, va a completamento in modo molto veloce.

REAZIONI DELLE ANIDRIDI:

- IDRATAZIONE AD ACIDI CARBOSSILICI:



Si tratta formalmente della reazione opposta alla reazione di formazione dell'anidride stessa.

- ESTERIFICAZIONE:



Utilizzando un alcol ottengo un estere e uno dei due acidi carbossilici da cui formalmente era nata l'anidride

- AMMIDIFICAZIONE:



il meccanismo è il medesimo della reazione precedente, ottengo una ammidina e uno dei due acidi carbossilici dai quali l'anidride trae origine.

ESTERI: sono composti formalmente derivati dalla sostituzione dell'idrogeno del carbossile con una catena idrocarburica, sono composti abbastanza stabili e molto presenti in natura.

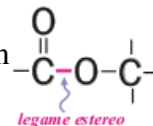
NOMENCLATURA: per convenzione si utilizza l'entità virtuale derivata dall'acido per

eliminazione dell'atomo di idrogeno, l'ALCANOATO; il nome del composto sarà quindi semplicemente ALCANOATO DI ALCHILE dove alchile è il nome della catena che formalmente sostituisce l'idrogeno del carbossile.

Il legame estereo è il legame che si instaura fra l'atomo di carbonio del carbossile e l'atomo di ossigeno che è legato alla catena idrocarburica che segue:

Naturalmente possono esistere esteri diversi da quello normale con l'ossigeno, in particolare si ricorda l'esterefosforico:

dove il carbonio è sostituito da un atomo di fosforo (molto importante per macromolecole come il DNA).



PREPARAZIONI DEGLI ESTERI:

- DISIDRATAZIONE DI ALCOOL E ACIDO CARBOSSILICO:



Reazione che viene ancora utilizzata, ma non va a completamento, anche in questo caso si tende a coinvolgere nella reazione un composto come un alogenuro acilico:



In questo modo la reazione va a completamento per la volatilizzazione dell'acido cloridrico.

- ESTERIFICAZIONE DI UNA ANIDRIDE:



Utilizzano un alcol ottengo un estere e uno dei due acidi carbossilici da cui formalmente era nata l'anidride.

- DA ALOGENURO ALCHILICO E SALE DI ACIDO CARBOSSILICO:



Anche in questo caso la reazione va a completamento con la formazione di un sale come NaCl grazie soprattutto alla presenza di composti alogenati.

REAZIONI DEGLI ESTERI:

- IDROLISI:



Una semplice reazione di idrolisi che porta alla formazione di un acido carbossilico e di un alcol.

- AMMONOLISI:



Il meccanismo è il medesimo, la reazione porta semplicemente alla formazione di un alcol e di una amide.

- RIDUZIONE DI ESTERI:

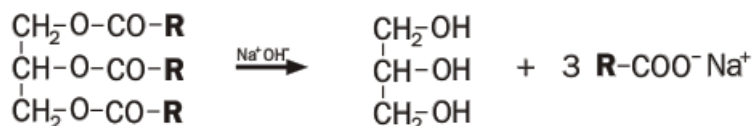


Una reazione di riduzione, che si estrinseca in una semplice aggiunta di idrogeno, porta alla formazione di due alcoli a partire da un estere.

MECCANISMI DI REAZIONE:

Gli esteri, come già detto, sono composti molto presenti in natura e i meccanismi di reazione che interessano le loro caratteristiche sono numerosi, fra questi ricordiamo:

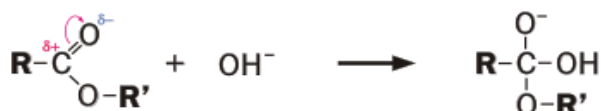
- **SAPONIFICAZIONE:** un sapone altro non è che un estere di trigliceride, la sua struttura è molto semplice, la reazione di saponificazione vera e propria è la seguente:



Di fatto la molecola è formata da una parte idrofoba e una idrofila, la sua azione pulente è dovuta al fatto che la parte idrofoba della molecola, in ambiente acquoso, circonda lo sporco, mentre la parte idrofila intesse relazioni con l'ambiente acquoso stesso; la molecola di sporco viene quindi lavata via con l'acqua.

- **IDRATAZIONE DI UN ESTERE:** la reazione che porta alla formazione di un acido carbossilico di un alcol a partire da un estere avviene in una lunga serie di passaggi, questi sono:

➤ **ATTACCO NUCLEOFILO** alla struttura:



L'anione idrossido attacca il carbonile andando a romperne di fatto la struttura e portando il carbonio centrale ad ibridazione sp³.

➤ **RIFORMAZIONE DEL CARBOSSILE** con fuoriuscita dell'alcolato:



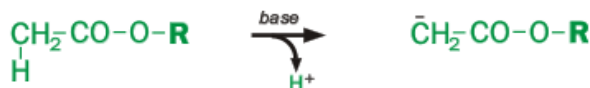
Si ha di fatto la formazione del carbossile per fuoriuscita dell'alcolato.

➤ **DISSOCIAZIONE DEL PROTONE** e saturazione dell'alcolato:



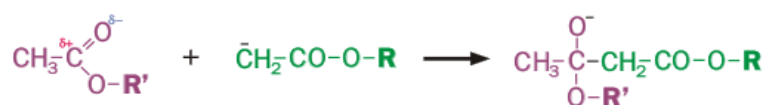
dissociazione del protone va a saturare la carica negativa dell'anione.

- **CONDENSAZIONE DI GLAISEN:** si tratta di una reazione molto particolare che permette l'allungamento, anche notevole, della catena idrocarburica; avviene in più fasi:
 - **CREAZIONE DI UN REAGENTE NUCLEOFILO:**



Sfrutto l'acidità dell'idrogeno sul carbonio in alfa al carbossile di un estere per ottenere un reagente nucleofilo capace di aggredire il carbonile.

- **ATTACCO AL CARBONILE:**



Il nucleofilo attacca e rompe la struttura del carbonile creando un carbonio sp^3 e tetrasostituito caratterizzato dalla presenza di un atomo di ossigeno carico negativamente.

- RIPRESTINO DEL CARBONILE:

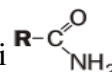


SI riforma il doppio legame con l'ossigeno con l'uscita dalla molecola di un anione alcolato.

CON LA RIFORMAZIONE DEL CARBONILE OTTENGO UN ALLUNGAMENTO NOTEVOLE DELLA CATENA IDROCARBURICA.

AMMIDI: si tratta di composti estremamente stabili caratterizzati dalla presenza di un gruppo molto esteso che presenta, oltre ad un atomo di ossigeno, anche un atomo di azoto:

Di fatto le ammidi possono essere, a seconda del numero di atomi di idrogeno legati all'azoto che sono sostituiti da catene idrocarburiche, semplici (2 atomi di idrogeno), monosostituite (1 atomo di idrogeno e una catena R), bisostituite (2 catene R).

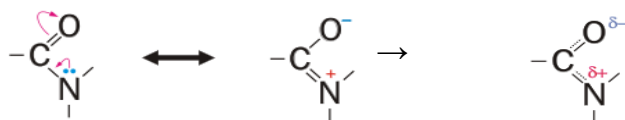


NOMENCLATURA: anche in questo caso nomenclatura iupac e tradizionale sono molto simili tra loro: prendo il nome dell'acido, tolgo il suffisso “oico” e il termine “acido” e inserisco il suffisso “ammide”; in caso di presenza di gruppi alchilici legati all'azoto devo precisarne il nome premettendo al nome della molecola il nome della catena e una N a specificarne la posizione. In pratica quindi si utilizza il termine N ALCHIL N ALCHIL ACIDOCARBOSSILAMMIDE (per ammidi bisostituite).

CARATTERISTICHE CHIMICHE: la stabilità è una caratteristica fondamentale di questo composti, tale stabilità è sorprendente a prima vista: il legame fra carbonio e azoto dovrebbe essere un legame singolo, soggetto quindi a rotazione, e dovrebbe essere lungo circa 0,147nm; inoltre dal punto di vista elettrostatico il doppietto elettronico dell'azoto e la forte concentrazione elettronica sull'ossigeno dovrebbe rendere la molecola molto polare, la presenza dell'azoto con doppietto elettronico non impegnato dovrebbe dare carattere basico al composto; in definitiva la molecola non dovrebbe quindi essere così stabile. In realtà osserviamo alcune cose:

1. LA ROTAZIONE SULL'ASSE DEL LEGAME È ASSENTE.
2. LA LUNGHEZZA DEL LEGAME, misurata, RISULTA DI 0,132nm.
3. LA MOLECOLA È ESTREMAMENTE STABILE.
4. PROPENSIONE AL LEGAME AD IDROGENO.
5. SCARSA BASICITÀ.

Tutto questo è dovuto ad un fenomeno di risonanza:



Quindi:

- il doppio legame risulta distribuito sui due atomi impedendo la rotazione e portando entrambi i legami alla lunghezza di 0,132nm.
- La molecola risulta polarizzata in modo uniforme, quindi guadagna molto in stabilità.
- Gli atomi di idrogeno legati all'azoto sono attratti dalla carica parzialmente negativa dell'ossigeno formando legame ad idrogeno.
- Il doppietto elettronico dell'atomo di azoto è parzialmente distribuito su tutta la molecola, non può quindi assumere un protone.

PREPARAZIONE DELLE AMMIDI:

- AMMINA CON ACIDO CARBOSSILICO:

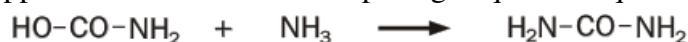


é uno dei metodi possibili per ottenere una ammide monosostituita, tuttavia la reazione non è molto veloce e nemmeno conveniente, lo stesso risultato, ma molto più velocemente, si può ottenere coinvolgendo un alogenuro: $\text{R-CO-Cl} + \text{R}'\text{-NH}_2 \longrightarrow \text{R-CO-NH-R}' + \text{HCl}$ dove HCl volatilizza portando la reazione a completamento in modo estremamente rapido.

- FORMAZIONE DELL'UREA: si tratta di una reazione complessa utilizzata dal nostro organismo per smaltire senza creare depositi tossici gli scarti azotati, il processo prevede la formazione di una diammide e avviene in due fasi distinte; coinvolge inoltre anche una molecola di acido carbonico:



Per prima cosa si assiste alla reazione di formazione dell' ACIDO CARBAMMICO che contiene un gruppo ammidico. La reazione prosegue quindi in questo senso:



Si assiste alla formazione dell'UREA, una diammide, contenente quindi il doppio della quantità di azoto rispetto all'acido carbammico, che verrà espulsa dall'organismo.

REAZIONI DELLE AMMIDI:

- RIDUZIONE:



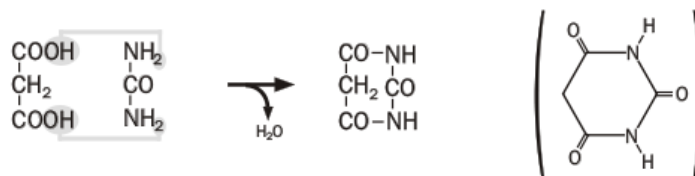
che si traduce in una aggiunta di idrogeno e porta alla formazione di una ammina primaria.

- IDRATAZIONE:



Questa reazione, a causa della stabilità della ammide, è molto difficile da ottenere.

- FORMAZIONE DI ACIDO BARBITURICO: si tratta di una reazione che avviene comunemente nel corpo umano a formare un composto complesso ed eliminabile:



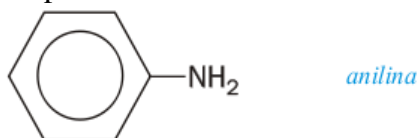
La reazione avviene fra una molecola di urea e una di acido malonico (un acido bicarbossilico a tre atomi di carbonio).

LE AMMINE:

Le ammine sono dei composti formalmente derivati dall'ammoniaca per sostituzione di uno o più atomi di idrogeno con catene idrocarburiche; in base al numero di atomi di idrogeno sostituiti con catene R una ammina può essere primaria (una sola catena R e due atomi di idrogeno), secondaria (due catene R e un atomo di idrogeno) o terziaria (tre catene R).

per questi composti si utilizzano sovente due tipi di nomenclatura, tradizionale e iupac:

- IUPAC: si presentano più casi possibili:
 - AMINE PRIMARIE: semplicemente si prende il nome della catena idrocarburica R e si sostituisce la vocale finale -o con la desinenza -ammina = ALCANAMMINA.
 - AMMINE SECONDARIE E TERZIARIE: in questo caso si individua una catena principale, generalmente la più lunga, mentre gli altri sostituenti vengono trattati come alchili specificando il fatto che sono legati all'atomo di azoto premettendo al nome una N maiuscola = N ALCHIL N ALCHIL ALCANAMMINA.
 - DIAMMINE: nel caso in cui il composto presenti due gruppi amminici è necessario precisare la posizione dei due gruppi nella molecola e utilizzare la desinenza -diammina.
- NOMENCLATURA COMUNE: si pone come centro della molecola il gruppo amminico, tutte le altre parti della molecola vengono trattate di fatto come alchili =ALCHIL ALCHIL ALCHIL AMMINA. Alcuni composti presentano delle caratteristiche particolari come per esempio le ammine aromatiche:

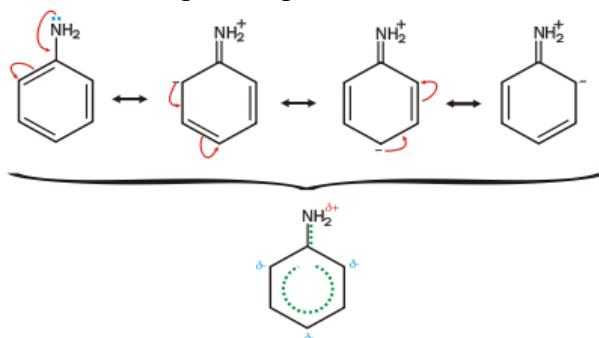


In linea generale la nomenclatura delle ammine aromatiche fa riferimento alla benzammina:



CARATTERISTICHE CHIMICHE DELLE AMMINE: Le ammine, essendo di fatto derivato formale dell'ammoniaca, presentano carattere basico e formano ioni di diversa natura (alchilammonio, dialchilammonio, trialchilammonio e addirittura tertralchilammonio); tuttavia fra ammine diverse dotate di sostituenti diversi si riscontrano caratteristiche differenti:

- AMMINE ALIFATICHE > AMMINE AROMATICHE: la basicità delle ammine aromatiche è molto inferiore a quella delle ammine alifatiche, questo avviene per l'instaurarsi di un fenomeno di risonanza che dà a questo tipo di ammine una forte stabilità:



Il doppietto elettronico capace in condizioni normali di accettare un protone viene parzialmente coinvolto nell'anello aromatico sottostante e risulta quindi meno disponibile.

- AMMONIACA < AMMINA PRIMARIA < AMMINA SECONDARIA: le ammine che portano fino a due sostituenti risultano di fatto più basiche dell'ammoniaca, questo avviene perché il gruppo R è un gruppo elettronrepulsore e tende ad emarginare il doppietto elettronico così da rendere la molecola più basica. Questo non succede per le ammine terziarie perché subentra un fattore di natura sterica, tre sostituenti generano un ingombro tale da rendere la molecola molto meno accessibile all'attacco di un protone.
- AMMIDI < AMMINE: questo avviene per il fenomeno di risonanza tipico del legame ammidico visto in precedenza che inibisce la basicità dell'ammide impegnando il suo doppietto elettronico.

Altra caratteristica delle ammine è sicuramente la capacità di dare legame ad idrogeno (presenza di atomo fortemente elettronegativo al quale sono legati uno o più atomi di idrogeno), questo comporta ovviamente un innalzamento delle temperature di ebollizione un abbassamento delle temperature di congelamento rispetto ai corrispettivi idrocarburi.

PREPARAZIONI DELLE AMMINE:

- CON ALOGENURI ALCHILICI:

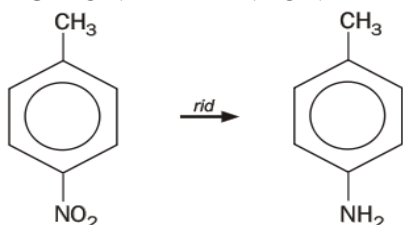


si tratta di una reazione efficace, tuttavia nel corso del processo si instaura una forma di equilibrio acido-base fra l'ammoniaca e l'acido alogenidrico (che non lascia la soluzione per la presenza appunto della base) che impedisce di portare la reazione a completamento; per ovviare a questo problema in laboratorio si utilizza



Lo stesso meccanismo è utilizzabile per ottenere ammine secondarie e terziarie.

- RIDUZIONE DI BENZONITRILI:



Non è possibile in alcun modo eseguire un attacco nucleofilo al benzene, l'unico modo quindi per ottenere una benzammina è la riduzione di un gruppo nitrilico già sostituito.

- RIDUZIONE DI NITRILI:



in pratica una aggiunta di idrogeno al nitrile porta alla formazione di una ammina primaria.

- RIDUZIONE DI AMMIDI:



In questo caso oltre all'aggiunta di idrogeno si ha anche una sottrazione di ossigeno.

REAZIONI DELLE AMMINE:

- NEUTRALIZZAZIONE:



Una semplice reazione di neutralizzazione che comporta la formazione di un sale di alchilammonio.

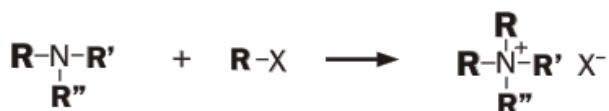
- NEUTRALIZZAZIONE CON ACIDO CARBOSSILICO:



Otengo in questo caso una ammide monosostituita e una molecola di acqua; la medesima reazione ma molto più veloce e a completamento è ottenibile in questo modo:

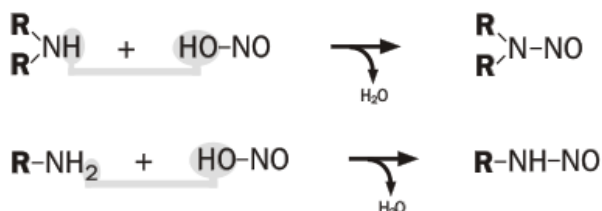


- PREPARAZIONE DI UN SALE DI TETRALCHILAMMONIO:



La reazione è simile alla reazione di preparazione di una ammina terziaria o secondaria o primaria, con la differenza che uno dei reagenti è una ammina terziaria e che porta alla formazione di ammine tetrasostituite.

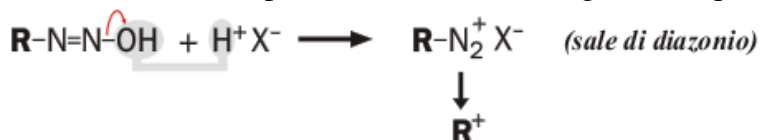
- FORMAZIONE DI NITROSAMMINE:



Questo tipo di reazione coinvolge un acido nitroso e porta alla formazione di un composto molto particolare detto nitrosammina; questi composti sono estremamente pericolosi per l'organismo in quanto sono soggetti ad un fenomeno di questo tipo:



la nitrosammina subisce un fenomeno di tautomeria che porta alla formazione di questi due composti, l'ultimo dei due risulta però molto instabile e degenera in questo modo:



Il sale di diazonio è estremamente pericoloso perché produce carbocationi che vanno a reagire in modo particolare con molecole acide presenti nello stomaco formando carbocationi ionizzanti che danneggiano le strutture molecolari del corpo umano.

I NITRILI:

Si tratta di composti caratterizzati dalla presenza del gruppo funzionale $C\equiv N$.

NOMENCLATURA: come di consueto per i composti di natura organica si utilizzano due tipologie di nomenclatura:

- IUPAC: semplicemente si prende il nome della catena idrocarburica e vi si aggiunge la desinenza “nitrile” = ALCANONITRILE.
- TRADIZIONALE: in questo caso si fa riferimento all'acido carbossilico corrispondente (cioè dall'acido carbossilico dal quale il nitrile formalmente deriva; al nome dell'acido si toglie la desinenza -ico e si aggiunge la desinenza “onitrile” = ACIDOCARBOSSILONITRILE.

PREPARAZIONI DEI NITRILI:

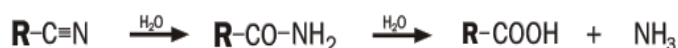
- CON ALOGENURI ACILICI:



ancora una volta sfruttando la reattività di questi composti è facile ottenere un nitrile con formazione di un sale facilmente isolabile.

REAZIONI DEI NITRILI:

- IDRATAZIONE:



in questo caso è importante sottolineare che vista la stabilità delle ammine è molto difficile ottenere una reazione che porti alla formazione di acido carbossilico e ammina.

- RIDUZIONE AD AMMINA:



riduzione che anche in questo caso si traduce in una aggiunta di idrogeno.

COMPOSTI BIFUNZIONALI:

Sono composti caratterizzati dalla presenza di più di un gruppo funzionale, in particolare ricordano i composti recanti i gruppi:

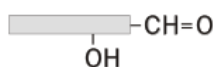
- OH = idrossi.
- CO = ossi.
- NH₂ = ammino.

Le caratteristiche di questi composti variano molto in funzione della distanza fra i due gruppi in questione, in particolare:

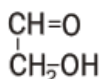
1. se i due gruppi si collocano lontani fra loro avremo a che fare con composti a carattere misto.
2. Se i due gruppi si collocano vicini fra loro generalmente si influenzano vicendevolmente generando effetti particolari.
3. In alcuni casi i due gruppi funzionali possono reagire fra loro dando vita a strutture funzionali diverse.

NOMENCLATURA GENERALE: per tutti questi composti a prescindere dai gruppi funzionali coinvolti, si danno delle regole di nomenclatura generali: si individua uno dei due gruppi come principale e l'altro viene trattato come un sostituito, è quindi necessario individuarlo univocamente e indicarlo con la appropriata desinenza. Per individuare la posizione dei sostituenti si individuano gli atomi di carbonio tramite numeri arabi nella nomenclatura iupac e tramite lettere greche nella nomenclatura tradizionale.

IDROSSIALDEIDI:

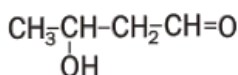


composti caratterizzati dalla presenza dei gruppi funzionali carbonilico e alcolico, in particolare si ricordano:



aldeide glicolica

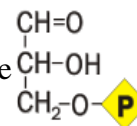
sono composti particolarmente presenti nel nostro organismo in forme soprattutto fosfatate; in particolare si ricorda a riguardo la



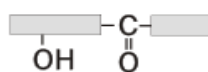
aldeide β-idrossi butirrica

GLICERALDEIDE TRE FOSFATO:

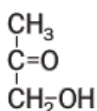
si tratta di un composto estremamente importante nel nostro organismo e coinvolto in un fenomeno di tautomeria con il diidrossiacetone fosfato.



IDROSSICHETONI:

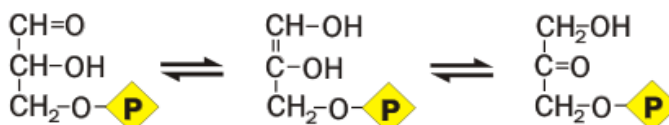


composti caratterizzati dalla presenza dei gruppi funzionali chetonico ed alcolico, anch'essi molto presenti in natura, si ricordano:



idrossiacetone

che si può presentare in forma diidrossilata e in particolare nel nostro corpo nella forma sopracitata di diidrossiacetone fosfato, coinvolto in un equilibrio tautomerico importantissimo per il nostro corpo:

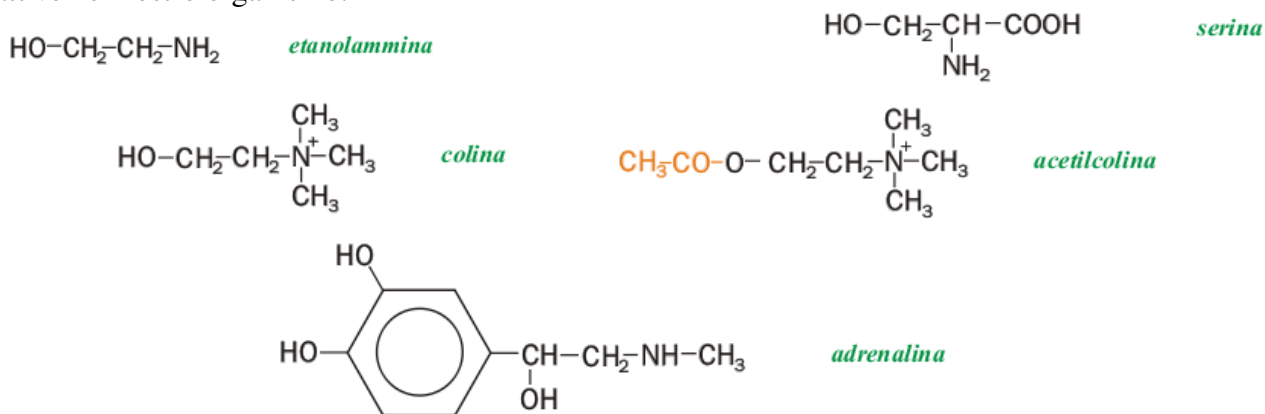


in pratica si assiste allo scivolamento del doppio legame prima dal gruppo aldeidico all'adiacente

legame carbonio-carbonio, quindi al legame fra carbonio centrale e gruppo alcolico che diviene così gruppo chetonico. Entrambi questi composti sono coinvolti in numerose reazioni cellulari.

AMMINOALCOLI:

composti caratterizzati dalla presenza di NH_2 OH gruppi funzionali amminico e alcolico, presentano dei caratteri particolari: generalmente quando due gruppi funzionali si collocano vicini fra loro l'atomo composto manca di stabilità, tuttavia in questo caso questa instabilità non sussiste. Il motivo di tale stabilità è dovuto ad un fenomeno di natura elettronica che si instaura fra i due gruppi presenti: il gruppo alcolico e in particolare l'idrogeno di questo gruppo, privato parzialmente del suo elettrone dalla elettronegatività dell'azoto, è fortemente attratto dalla presenza di un doppietto elettronico presente sull'atomo di azoto; l'attrazione è così forte da generare sovente la CICLIZZAZIONE DELLA MOLECOLA portando quindi a saturazione il doppietto elettronico e quindi ANNULLANDO LA BASICITÀ DELLA MOLECOLA. A questa categoria di composti appartengono numerose biomolecole molto attive nel nostro organismo:



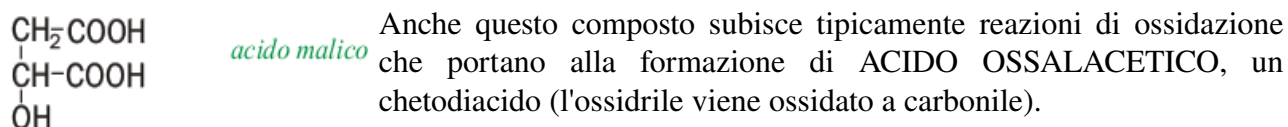
IDROSSIACIDI:

Si tratta di composti caratterizzati dalla presenza dei gruppi funzionali alcolico e carbossilico, si classificano sulla base della posizione del gruppo alcolico rispetto al gruppo carbossilico in:

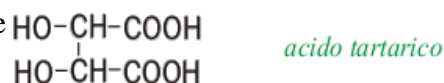
ALFA IDROSSIACIDI: si tratta di idrossiacidi estremamente diffusi, in particolare ricordiamo:



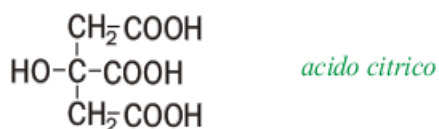
In particolare l'acido lattico si accumula nei muscoli quando questi lavorano in assenza di ossigeno, tramite un meccanismo di ossidazione viene quindi trasformato in ACIDO PIRUVICO che è un alfa chetoacido.



L'acido tartarico viene ricordato in particolare per il fatto che presenta due forme otticamente attive e una forma meso.



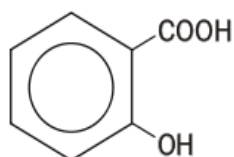
Si tratta di uno dei numerosi intermedi del ciclo di Krebs.



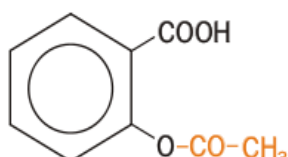
CARATTERISTICHE CHIMICHE: la presenza di due gruppi funzionali così vicini dona a questa classe di composti delle caratteristiche molto particolari:

- **ACIDITÀ:** si tratta di composti caratterizzati da una pKa piuttosto ridotta: sono ancora più acidi dei corrispondenti acidi carbossilici, questo avviene perché al MOMENTO DELLA DISSOCIAZIONE IL FENOMENO DI RISONANZA CHE SI INSTAURA A LIVELLO DEL CARBOSSILE VIENE AMPLIATO ANCHE AL GRUPPO OSSIDRILICO.
- **PRESENZA DI LEGAME AD IDROGENO** in particolare rispetto ai corrispondenti acidi carbossilici questi composti posseggono un gruppo alcolico con il quale incrementare il numero di legami ad idrogeno possibili; presentano così punti di ebollizione e congelamento più elevati.

BETA IDROSSIACIDI: caratterizzati dalla presenza di un gruppo alcolico legato al carbonio beta della catena, in particolare ricordiamo:



ac. salicilico

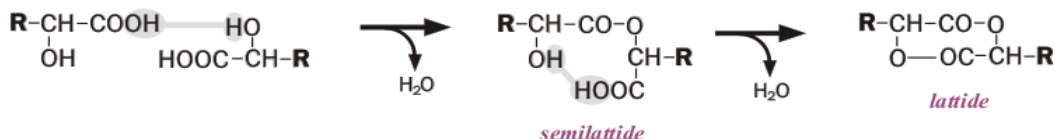


ac. acetilsalicilico

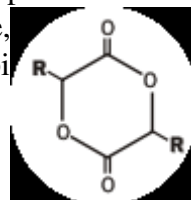
l'acido salicilico per semplice acetilazione dà ACIDO ACETIL SALICILICO, componente base di moltissimi farmaci anche molto comuni come l'aspirina.

REAZIONI DI ALFA E BETA IDROSSIACIDI:

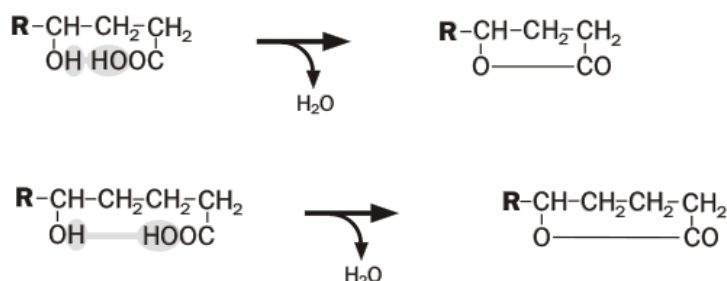
- **FORMAZIONE DI EMILATTIDI E LATTIDI:**



si tratta di una reazione che avviene generalmente in presenza di calore, in particolare si ha un fenomeno di doppia esterificazione che porta alla formazione del lattide, un composto derivato dalla formazione di due legami esterei fra due gruppi alcolici e due carbossilici di due idrossiacidi diversi:

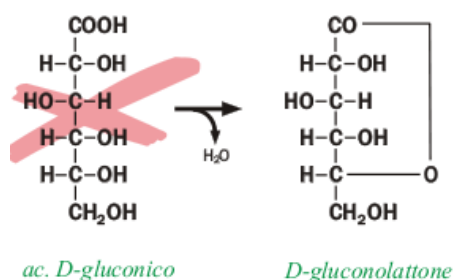


- **FORMAZIONE DI LATTONI:**



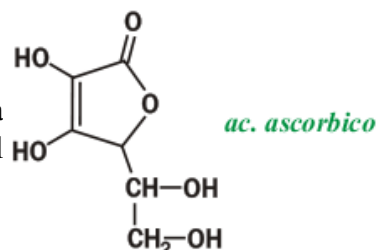
Si tratta della medesima reazione ma con altri idrossiacidi, in particolare si ricordano alcuni casi in cui la formazione del lattide avviene internamente alla molecola stessa: si tratta di gamma e delta idrossiacidi, ma anche per idrossiacidi particolari come l'acido citrico.

- **FORMAZIONE DEL D-GLUCANOLATTONE:**



altra reazione estremamente importante per il nostro organismo, non esiste la forma acida dell'acido glucuronico, essa ciclizza immediatamente in glucanollattone.

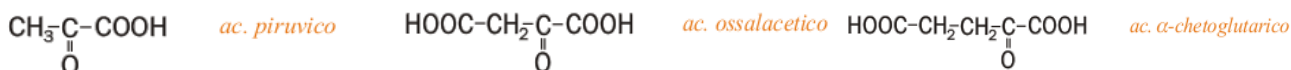
Un composto particolarmente importante dal punto di vista metabolico è sicuramente l'acido ascorbico o vitamina C (sintesi del collagene).



CHETOACIDI:

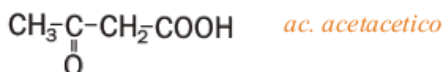
si tratta di composti caratterizzati dalla presenza dei gruppi funzionali carbossilico e carbonilico; come gli idrossiacidi sono classificati in base alla posizione del gruppo chetonirispetto aloal carbossile in:

ALFA CHETOACIDI: in particolare importantissimi a livello metabolico:



acido piruvico è un metabolita molto comune, acido ossalacetico allo stesso modo si trova nel nostro organismo, acido alfa chetoglutarico è estremamente importante come accettore unico di gruppi amminici nella catabolizzazione di amminoacidi.

BETA CHETOACIDI: si tratta di nuovo di composti particolarmente presenti a livello fisiologico, in particolare ricordiamo:



I chetoacidi in generale sono tipicamente soggetti a serie di reazioni tipiche:

- SONO FACILMENTE RIDUCIBILI:
 - acido piruvico → acido lattico.
 - Acido ossalacetico → acido malico.
 - Acido acetacetico -->acido beta idrossi butirrico.
- DECARBOSSILANO FACILMENTE:



in particolare questo tipo di reazione avviene spesso nel nostro corpo.

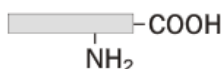
- DISSOCIANO IL PROTONE: il carbonile tende a potenziare la forza dell'acido in quanto il fenomeno di risonanza si allarga alla parte chetonica della molecola.
- PRESENTANO TAUTOMERIA CHETO-ENOLICA:



per scivolamento del doppio legame in posizione adiacente il gruppo chetonico diviene gruppo alcolico.

Questa caratteristica è estremamente importante per quanto concerne alcune forme di decarbossilazione che prevedono l'utilizzo del coenzima tiamina pirofosfato essenziale per la decarbossilazione di molecole.

AMMINOACIDI:



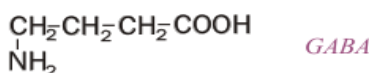
si tratta di composti caratterizzati dalla presenza dei gruppi funzionali carbossilico ed amminico, come molti altri composti bifunzionali sono classificabili in base alla posizione del gruppo amminico rispetto a quella del carbossile:

ALFA AMMINOACIDI: recano il gruppo amminico sul carbonio adiacente al carbossile, in particolare a questa categoria appartengono **TUTTI E VENTI GLI AMMINOACIDI PRIMARI**. I venti amminoacidi primari inoltre presentano delle caratteristiche particolari:

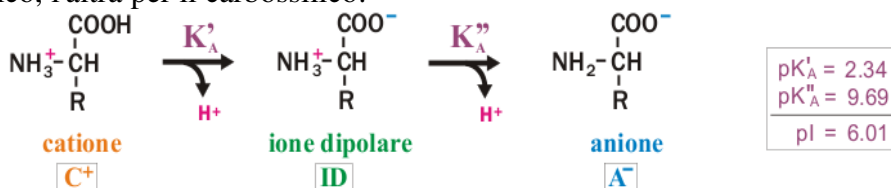
- sono tutti presenti come stereoisomeri D.
- sono tutti caratterizzati dalla presenza di un carbonio chirale tranne la glicina.

BETA AMMINOACIDI: si tratta di composti abbastanza presenti in natura, sicuramente notevole la presenza della **BETA ALANINA**.

- **GAMMA AMMINOACIDI:** si tratta di composti meno presenti, ma che svolgono delle funzioni estremamente importanti, in particolare ricordiamo:



trattandosi di amminoacidi presentano due gruppi funzionali con carattere molto diverso uno dall'altro, in particolare sono capaci di dare almeno due dissociazioni, una per il gruppo amminico, l'altra per il carbossilico:



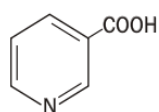
Emergono chiaramente alcuni punti fondamentali già richiamati riguardo al sistema tampone proteico: un amminoacido può esistere in tre forme, una cationica, una anionica e una forma zwiterionica; il pH al quale l'amminoacido si trova nella sua forma zwiterionica viene definito pH isoelettrico, il suo valore è calcolabile facendo la media fra le pKa delle dissociazioni fra cui lo zwiterione si trova (è possibile che anche la catena R presenti un gruppo dissociabile).

COMPOSTI ETEROCICLICI:

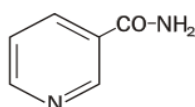
I composti eterociclici sono composti costituiti da una struttura ciclica caratterizzata dalla presenza di uno o più eteroatomi (atomi diversi dal carbonio); questi composti possono essere classificati sulla base del numero di lati che compongono l'eterociclo e del numero e tipo di eteroatomi in essi presenti in questo modo:

- **ETEROCICLI A 6 TERMINI CON UN ETEROATOMO:** si tratta di composti molto comuni e che spesso partecipano alla formazione di composti chimici più complessi:

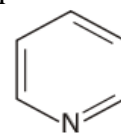
- **PIRIDINA:** si tratta dell'eteroatomo base di questa categoria, in particolare da esso derivano per esempio:



ac. nicotinico (vit. PP)



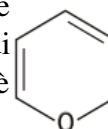
nicotinammide



piridina

si tratta di due composti fondamentali, il primo indirettamente in quanto si tratta di una vitamina e il secondo direttamente, per la sintesi di due coenzimi essenziali per il nostro metabolismo: NAD⁺ e NADP⁺.

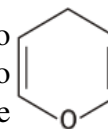
- **PIRANO:** si tratta di un composto equivalente strutturalmente parlando alla piridina, ma presenta un atomo di ossigeno al posto di un atomo di azoto; la differenza strutturale tra 2H e 4H pirano è data dalla diversa posizione di uno dei doppi legami.



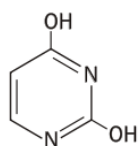
2H-pirano

- **ETEROCICLI A 6 TERMINI CON DUE ETEROATOMI:**

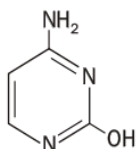
a questa categoria appartengono composti essenziali per il nostro organismo come le basi azotate pirimidiniche, derivato del composto definito pirimidina appunto caratterizzato dalla presenza di due eteroatomi di azoto:



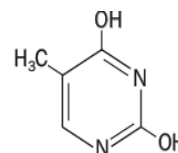
4H-pirano



*2,6-diidrossipirimidina
URACILE*



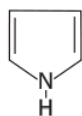
*2-idrossi-6-amminopirimidina
CITOSINA*



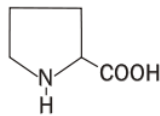
*2,6-diidrossi-5-metilpirimidina
TIMIDINA*

- **ETEROCICLI A 5 TERMINI CON UN ETEROATOMO:**

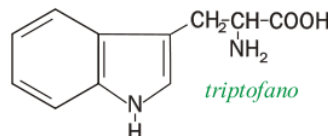
- anche in questo caso eterocicli di questo tipo partecipano alla formazione di strutture essenziali al nostro corpo come amminoacidi (triptofano e prolina) ma non solo:



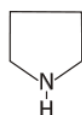
pirrolo



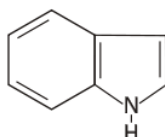
prolina



triptofano



pirrolidina

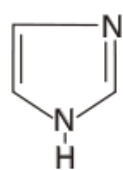


indolo

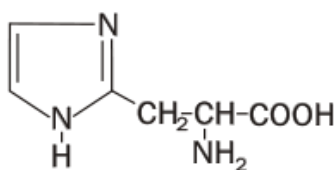


furano

- **ETEROCICLI A 5 TERMINI CON DUE ETEROATOMI:** a questa categoria appartiene un amminoacido essenziale e suoi derivati: la istidina e quindi l'istamina.

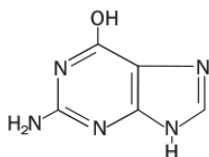


imidazolo

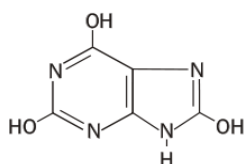


istidina

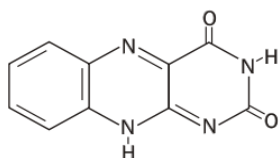
- **MISTI:** categoria fondamentale per la composizione di strutture chimiche fondamentali per il nostro organismo:



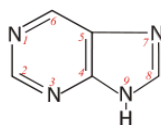
2-ammino-6-idrossi purina
GUANINA



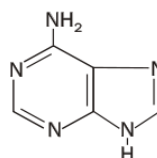
2,6,8-triidrossi purina
AC. URICO



allossazina



purina



6-ammino purina
ADENINA

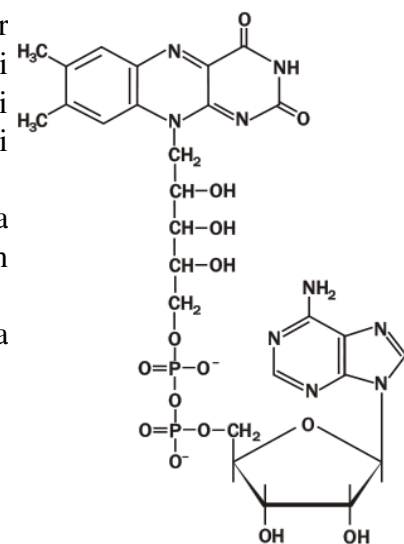
in particolare ricordiamo sicuramente che GUANINA e ADENINA partecipano, essendo basi puriniche, alla formazione del DNA, l'acido urico (i cui problemi di smaltimento generano la GOTTA) è il prodotto terminale del catabolismo delle basi puriniche. L'allossanzina è essenziale per la formazione della FAD e FMN, due coenzimi essenziali per le reazioni di ossidoriduzione.

CARATTERISTICHE CHIMICHE: le caratteristiche chimiche particolari di questi composti sono legate prevalentemente alla presenza degli eteroatomi stessi, in particolare ricordiamo:

- **BASICITÀ:** la basicità di questi composti è variabile prevalentemente in relazione all'impegno della componente elettronica dell'eventuale atomo di azoto nella struttura aromatica; in particolare:
 - **PIRIDINA:** presenta un carattere lievemente basico con una pK_b di circa 8,8.
 - **PIRROLO E IMIDAZOLO:** presentano addirittura un carattere lievemente acido, ma praticamente impercettibile in soluzione.
- **TAUTOMERIA:** moltissimi composti appartenenti a questa categoria possono presentarsi in due distinte forme date da fenomeni tautomerici di scivolamento del doppio legame da una posizione a quella adiacente: il fenomeno è il medesimo che interessa le molecole di gliceraldeide tre fosfato e diidrossi acetone fosfato. Per quanto riguarda le basi azotate queste si presentano in percentuali minime nelle loro forme alternative, in ogni caso per quanto riguarda tali forme queste tendono a dare, per la diversa conformazione, fenomeni di malappaiamento.

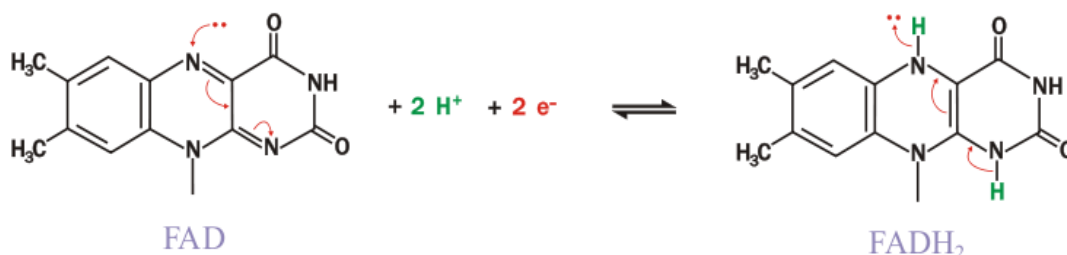
I COENZIMI REDOX NAD E FAD: si tratta di due composti essenziali per la catalizzazione di reazioni di ossidoriduzione a livello del nostro organismo, in particolare ricordiamo:

- **FAD:** flavina adenina dinucleotide, la parte attiva del coenzima è la



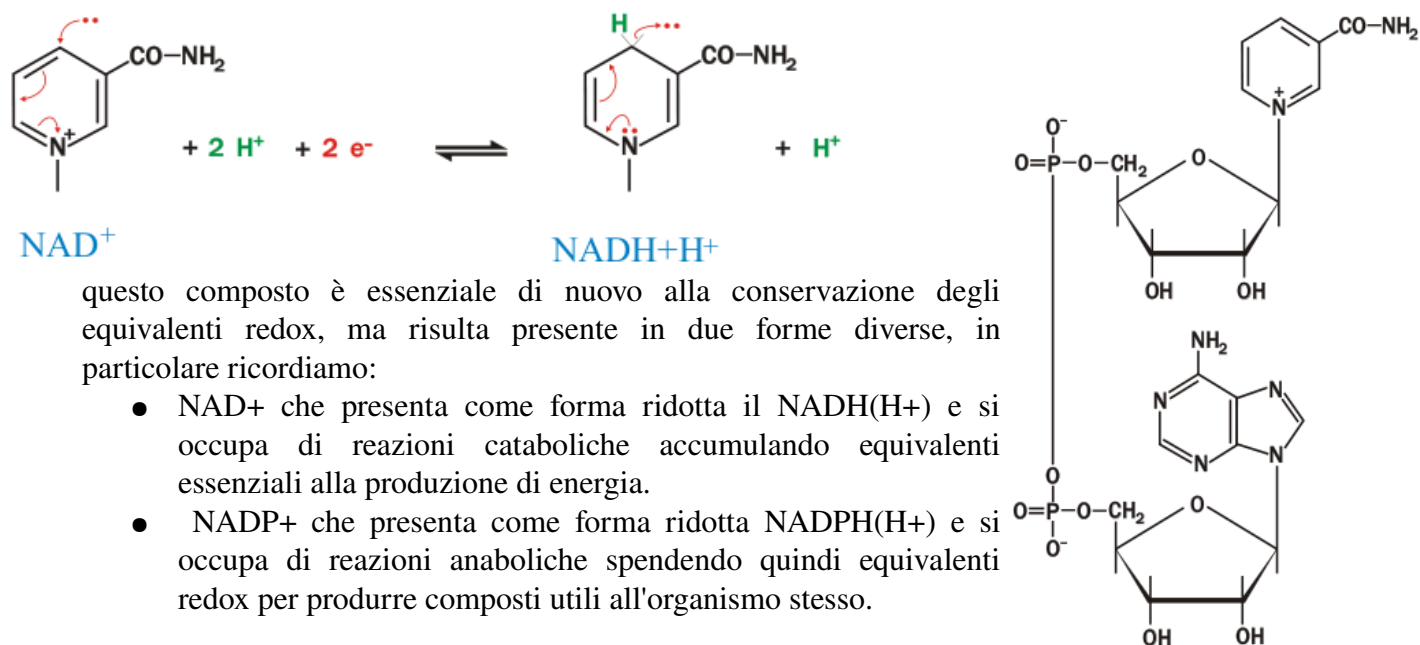
FAD (flavinadenindinucleotide)

componente isoallossanzinica, questa agisce così:



il composto è essenziale alla conservazione di equivalenti redox a livello cellulare, equivalenti poi utili in quanto fonte essenziale di energia.

- NAD: nicotinammide adenina dinucleotide, altro composto essenziale per le reazioni redox intracellulari, in particolare la componente attiva della molecola è la nicotinammide, eteroatomo a 6 atomi di carbonio:



questo composto è essenziale di nuovo alla conservazione degli equivalenti redox, ma risulta presente in due forme diverse, in particolare ricordiamo:

- NAD⁺ che presenta come forma ridotta il NADH(H⁺) e si occupa di reazioni cataboliche accumulando equivalenti essenziali alla produzione di energia.
- NADP⁺ che presenta come forma ridotta NADPH(H⁺) e si occupa di reazioni anaboliche spendendo quindi equivalenti redox per produrre composti utili all'organismo stesso.

NAD⁺ (nicotinammideadenindinucleotide)

3

PROPEDEUTICA BIOCHIMICA



INTRODUZIONE:

CELLULA: sistema isotermico di molecole organiche capace di autocostruirsi, autoriprodursi, ed estrarre energia e materiali dall'ambiente circostante; complessivamente possiamo dire che in una cellula convivono composti organici molto diversi che intessono delle relazioni altrettanto complesse generando delle catene di reazioni chimiche, facilitate dalla presenza di catalizzatori organici, gli enzimi, essenziali per la vita.

Una cellula posta in un ambiente generalmente:

- entra in equilibrio con esso raggiungendo uno stato chimico e fisico che nel tempo, a meno che non incorrano variazioni ambientali considerevoli, non subisce mutamenti considerevoli.
- Lavora secondo un principio di MASSIMA ECONOMIA: nelle cellula non avvengono mai reazioni prive di senso o immotivate, ciascuna reazione ha un fine preciso.

Il sistema di autoreplicazione della cellula è garantito dalla presenza del DNA: una catena di nucleotidi che contiene di fatto tutte le informazioni essenziali al corretto funzionamento cellulare; tale sistema è inoltre in grado di autoripararsi in caso di danni.

Gli atomi che compongono le macromolecole fondamentali al nostro organismo sono relativamente pochi, ricordiamo sicuramente: carbonio (C), ossigeno (O), idrogeno (H), azoto (N), fosforo (P), zolfo (S); sono presenti numerosissimi ioni dalle molteplici funzioni, sicuramente sodio e potassio per il mantenimento del corretto potenziale di membrana, ma anche calcio, essenziale messaggero intracellulare, magnesio, cofattore di numerosi enzimi, e cloro.

Il carbonio è sicuramente l'elemento più presente a livello cellulare, possiamo dire che risulta essenziale soprattutto per la sua estrema versatilità che si esprime generalmente tramite fenomeni di ibridazione che, attraverso la presenza di doppi legami, vanno ad influenzare in modo molto consistente la conformazione tridimensionale delle molecole e, quindi, la loro funzione:

- IBRIDAZIONE $sp^3 \rightarrow 4$ orbitali sigma.
- IBRIDAZIONE $sp^2 \rightarrow 3$ orbitali sigma + 1 orbitale π greco.
- IBRIDAZIONE $sp \rightarrow 2$ orbitali sigma + 2 orbitali π greco.

Due caratteristiche fondamentali delle biomolecole sono sicuramente:

POLIFUNZIONALITÀ: si tratta della presenza di due o più gruppi funzionali all'interno della stessa molecola, in particolare ricordiamo gli amminoacidi, ma anche i carboidrati.

ASIMMETRIA: le biomolecole si presentano spesso asimmetriche a livello tridimensionale, questa asimmetria genera fenomeni di **STEREoisomeria**, causati dalla presenza di un carbonio definito **CHIRALE**, cioè tetrasostituito. Due casi molto comuni sono sicuramente **GLICERALDEIDE** e **ALANINA**, rispettivamente uno zucchero e un amminoacido: il fenomeno della stereoisomeria è un fenomeno che, come noto, si estrinseca a livello della deviazione della luce diretta contro la soluzione contenente il composto organico in questione, in base alla deviazione subita è possibile determinare di quale dei due stereoisomeri si tratti. I fenomeni di stereoisomeria sono estremamente importanti per quanto concerne la azione enzimatica: moltissimi enzimi presentano un fenomeno definito **STEREOSPECIFICITÀ**, riconoscono cioè uno solo dei due stereoisomeri di un composto.

Le biomolecole nel loro complesso sono suddivisibili in quattro grandi categorie:

- **PROTEINE:** composti dalle svariate funzioni, possiamo ricordare:
 - funzione enzimatica, cioè catalitica rispetto a reazioni cellulari.
 - Funzione strutturale, come il collagene.
 - Funzione di trasporto, come la emoglobina.

- **ACIDI NUCLEICI:** in particolare ricordiamo:
 - DNA depositario della informazione genetica.
 - RNA molecole polifunzionali.
- **MONOSACCARIDI:** che presentano numerose funzioni diverse:
 - **CONSERVAZIONE DI ENERGIA** come amido per i vegetali e glicogeno per gli animali.
 - **STRUTTURALE** come la cellulosa, essenziale per gli organismi vegetali.
 - Presentano inoltre svariate funzioni intracellulari: possono essere utilizzati come segnalatori di membrana associati a lipidi (glicolipidi) o a proteine (glicoproteine).
- **LIPIDI:** si tratta di composti molto energetici caratteristicamente **IDROFOBI**, presentano diverse funzioni:
 - costituzione di membrane.
 - **Riserva energetica:** presentando infatti atomi di carbonio massimamente ridotti, tali molecole rappresentano la fonte energetica biologica più nutriente (il nostro corpo sfrutta infatti meccanismi di ossidazione per produrre energia).

Possiamo dire che a ciascuna categoria di macromolecole corrisponde una serie di polimeri di varia natura con diverse funzioni.

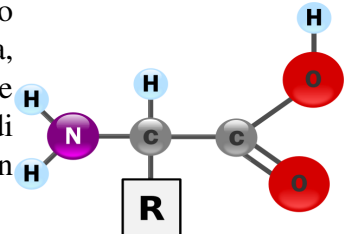
I composti sopracitati possono essere inseriti in una classificazione gerarchica:

1. organelli cellulari → composti molecolari complessi essenziali al funzionamento cellulare.
2. Strutture sopramolecolari → come membrane o ribosomi, sono generalmente associati tramite legami deboli.
3. Macromolecole → come proteine, DNA, RNA, polisaccaridi.
4. Blocchi di costruzione biomolecolari → come amminoacidi, monosaccaridi, basi azotate ed acidi grassi.

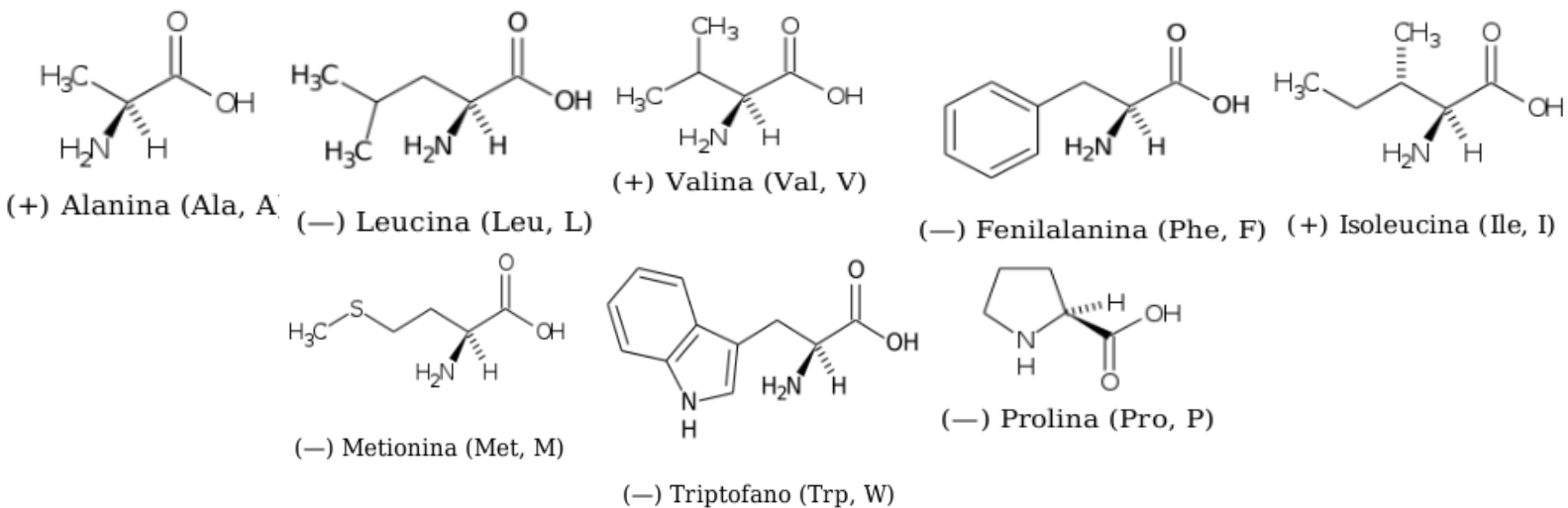
AMMINOACIDI E LEGAME PEPTIDICO

Gli amminoacidi, come noto dalla chimica organica, sono composti di natura bifunzionale, presentano infatti un gruppo CARBOSSILICO (-COOH) e uno AMMINICO (-NH₂).

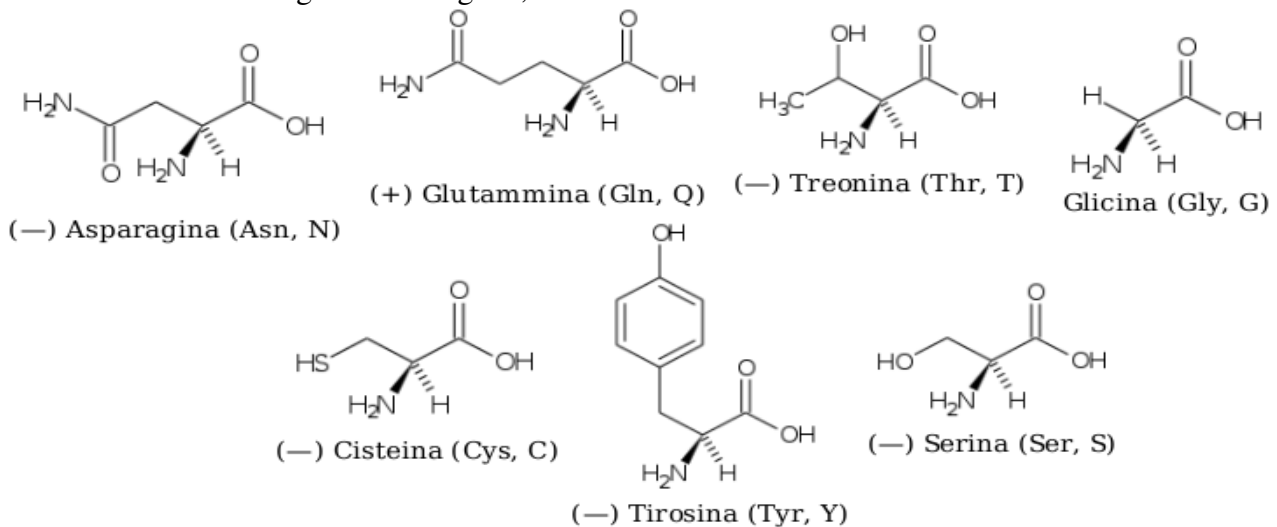
Gli amminoacidi che partecipano alla formazione della proteine sono unicamente 20 e appartengono tutti alla categoria degli amminoacidi alfa, essi si differenziano fra loro unicamente per la diversa catena R che possiedono, la natura stessa della catena R differenzia i 20 amminoacidi alfa essenziali (che compongono cioè le proteine del nostro corpo) in alcuni gruppi fondamentali:



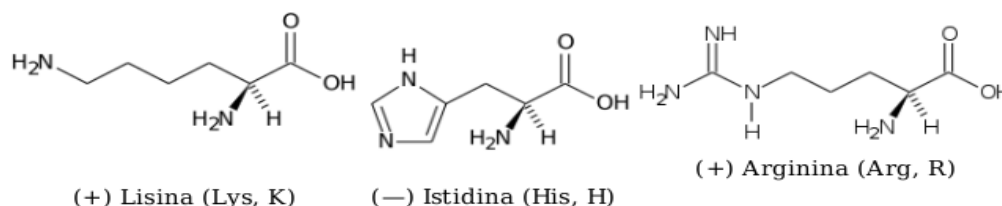
- **AMMINOACIDI IDROFOBICI:** sono tipicamente apolari e non possono partecipare alla formazione di legami ad idrogeno, questi sono:



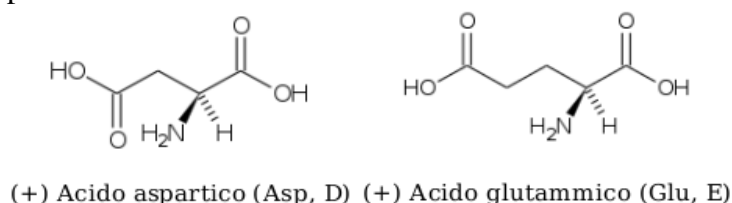
- **AMMINOACIDI NEUTRI APOLARI:** sono amminoacidi che, pur non presentandosi in forma ionizzata normalmente, presentano una polarità tale da rendere possibile la formazione di legami ad idrogeno; sono:



- **AMMINOACIDI BASICI:** sono amminoacidi caratterizzati dalla presenza di una catena laterale tipicamente basica, sono molto presenti ed essenziali in quanto partecipano, in particolare la PROLINA, alla formazione di sistemi tampone proteici ematici:



- **AMMINOACIDI ACIDI:** sono amminoacidi caratterizzati dalla presenza di una catena laterale acida, in particolare:



possiamo quindi dire che ogni amminoacido presenta almeno due k_A , una per il gruppo carbossilico e una per il gruppo amminico, gli amminoacidi dotati di catena laterale ionizzabile, acida o basica che sia, presentano invece anche una k_R .

L'ACIDO ASPARTICO si presenta completamente dissociato a pH fisiologico.

LA PROLINA è un amminoacido con struttura particolare, presenta una conformazione diversa rispetto agli altri amminoacidi alfa essenziali: il gruppo amminico risulta coinvolto nella formazione di un ciclo a 5 termini; questa particolarità genera due effetti:

- muta la basicità del composto.
- Elimina possibilità rotazionali della molecola al punto che un peptide in cui siano presenti residui di prolina non potrà formare una alfa elica (quantomeno non in corrispondenza della prolina stessa).

Le proteine presenti a livello del nostro corpo sono formate unicamente da questi 20 amminoacidi; questi sono:

1. tutti alfa amminoacidi.
2. Tutti eccetto la prolina presentano un carbonio chirale, presentano quindi fenomeni di rotazione della luce in soluzione.
3. Se analizzati con il criterio D/L questi amminoacidi risultano tutti di tipo L.

il criterio L è un criterio utile per distinguere tra loro due stereoisomeri, in particolare possiamo dire che tale sistema funziona in questo modo:

- si dispone centralmente il carbonio chirale.
- Si pone superiormente ad esso il sostituito più ossidato, che per gli amminoacidi è COOH .
- Si pone inferiormente il sostituito più ridotto, che per gli amminoacidi è sempre R.

il composto a questo punto si definisce:
L → se il sostituito che non è l'atomo di idrogeno si colloca sulla sinistra rispetto al carbonio chirale.

D → se il sostituito che non è l'atomo di idrogeno si colloca sulla destra rispetto al carbonio chirale.

Un metodo di raffigurazione per le molecole tridimensionali è il metodo di Fisher: si tratta semplicemente di un metodo di raffigurazione che prevede la disposizione dei legami molecolari in

questo modo:

- si pongono i legami uscenti dal piano del foglio in orizzontale.
- Si pongono i legami entranti dal piano del foglio in verticale.

Si raffigura la molecola semplicemente ponendo i sostituenti sul piano del foglio.

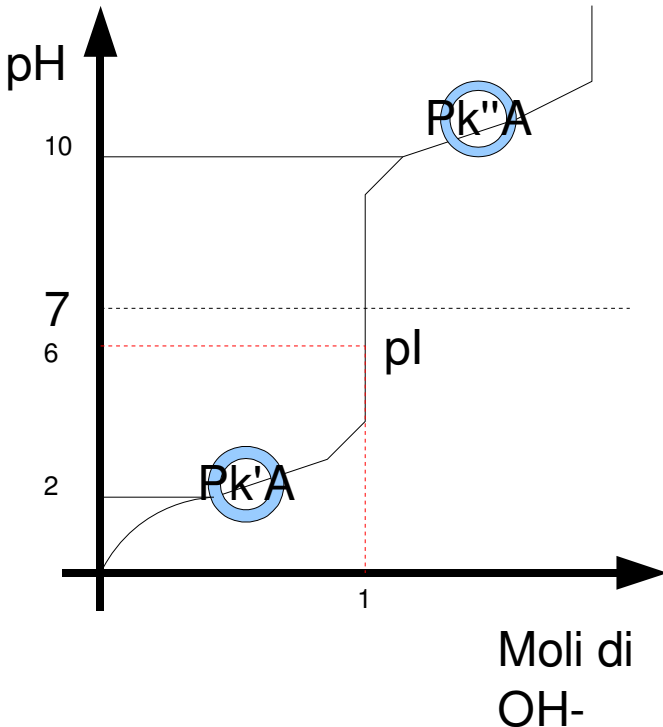
CARATTERISTICHE ACIDO BASE:

essendo caratterizzati dalla presenza di due gruppi ionizzabili gli amminoacidi possono presentarsi almeno in tre distinte forme; CATIONICA, DI IONE DIPOLARE, ANIONICA; questa particolarità si traduce ovviamente in una particolare curva di titolazione:

AMMINOACIDO NON IONIZZABILE: presenta una curva di titolazione particolare:

si riconoscono a livello di questa curva almeno tre punti notevoli:

1. $pK'A \rightarrow$ si tratta di un tampone perfetto: con il procedere della titolazione si assiste alla dissociazione del gruppo carbossilico, nel momento in cui metà della quantità di amminoacido presente si presenti in forma di zwitterione l'altra metà in forma cationica si assisterà alla formazione di un tampone perfetto cui corrispondono:
 1. $pH = pK_a$.
 2. Variazioni di pH minime.
2. $pI \rightarrow$ si tratta del punto della curva in cui tutto l'amminoacido presente si trovi in forma di zwitterione: viene detto, come già sottolineato, pH isoeletttrico.
3. $pK''A \rightarrow$ si tratta di nuovo di un tampone perfetto costituito in questo caso dalla compresenza in uguale quantità delle forme zwitterionica e anionica della molecola amminoacidica.

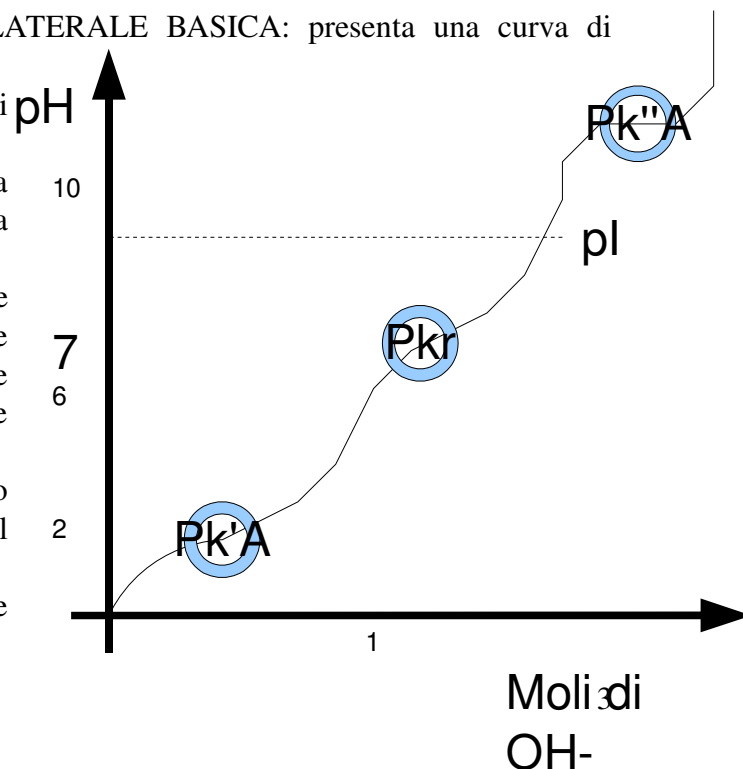


AMMINOACIDO IONIZZABILE A CATENA LATERALE BASICA: presenta una curva di titolazione ancora diversa:

possiamo riconoscere almeno quattro punti fondamentali, in particolare ricordiamo:

- $pK'A \rightarrow$ primo tampone perfetto fra la forma dicationica e monocationica dell'amminoacido.
- $pK_r \rightarrow$ si tratta del tampone perfetto che viene a crearsi fra le forme monocationica e zwitterionica dell'amminoacido, in particolare in questo caso è relativo alla dissociazione del gruppo amminico della catena laterale.
- $pK''A \rightarrow$ di nuovo un tampone perfetto legato alla dissociazione del gruppo amminico del gruppo amminico principale.

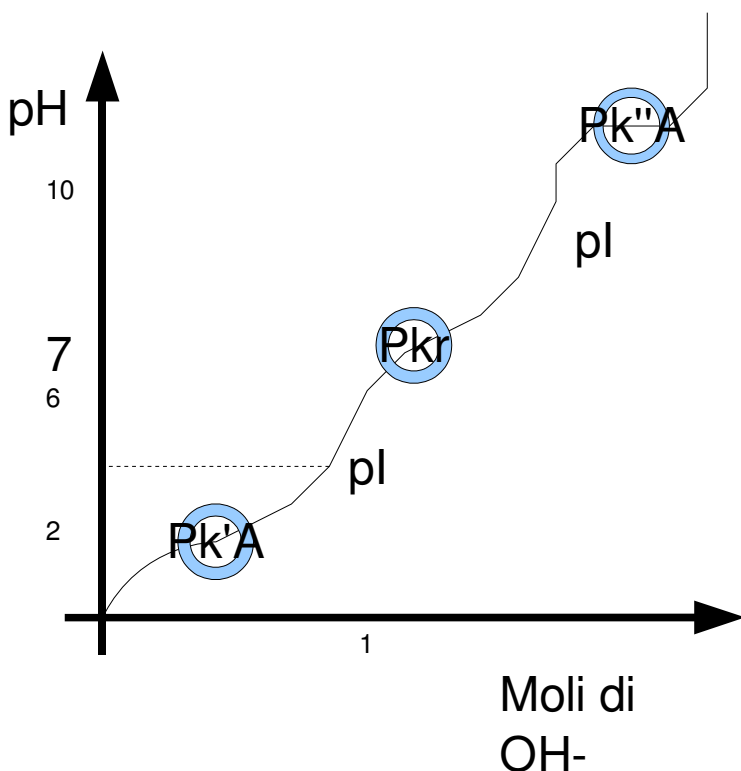
Per quanto riguarda il pI , essendo presenti tre



possibili forme dell'amminoacido in questione, viene a collocarsi tra la seconda e la terza dissociazione cioè nel momento in cui:

- il gruppo amminico principale risulta associato e quindi positivo.
- Il gruppo amminico della catena laterale risulta dissociato e quindi non carico.
- Il gruppo carbossilico principale risulta ovviamente associato e quindi carico.

AMMINOACIDO IONIZZABILE A CATENA LATERALE ACIDA: presenta una curva di taratura simile a quella di un amminoacido a catena laterale basica:



riconosciamo di nuovo quattro punti notevoli, in particolare:

- $pK'A \rightarrow$ tampone perfetto derivato dalla dissociazione del protone del gruppo carbossilico.
- $Pkr \rightarrow$ tampone perfetto deriva dalla dissociazione del protone della catena della catena radicalica.
- $pK''A \rightarrow$ tampone perfetto derivato in questo caso dalla dissociazione del protone del gruppo amminico principale.

In questo caso lo zwitterione si colloca tra la prima dissociazione e la seconda, cioè nel momento in cui:

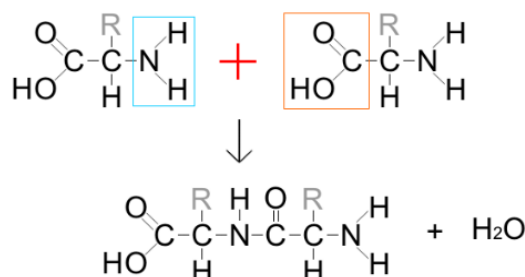
- il gruppo carbossilico principale risulta dissociato e quindi negativamente carico.
- Il gruppo carbossilico della catena laterale risulta associato e quindi neutro.
- Il gruppo amminico risulta associato e quindi carico positivamente.

Per individuare la presenza di amminoacidi in una soluzione si utilizza spesso un sistema che sfrutta la reattività di un composto detto NINIDRINA che agisce a livello del gruppo amminico rendendolo visibile tramite colorazione blu-viola e di conseguenza quantificabile spettrofotometricamente.

IL LEGAME PEPTIDICO:

il legame peptidico è il legame che viene ad instaurarsi fra due amminoacidi con produzione di una molecola di acqua; la formazione di tale legame risulta essenziale per quanto riguarda la formazione di molecole come PEPTIDI, PROTEINE e POLIPEPTIDI.

Il legame in questione è molto simile, se non identico, ad un legame ammidico, e come tale presenta delle caratteristiche particolari:



Il legame che viene a formarsi infatti:

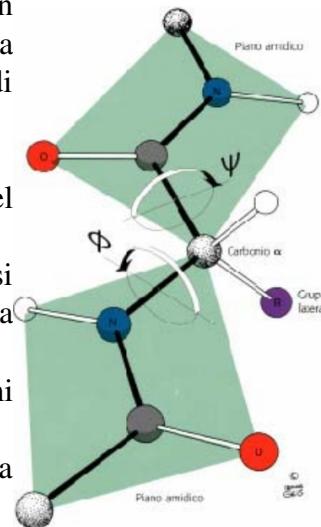
- non presenta forme di rotazione a livello del legame C-N.
- Presenta una lunghezza pari a $1,33\text{\AA}$ contro gli $1,48$ normali.

Queste particolarità sono dovute al fatto che la struttura del legame si presenta come ibrida fra singola e doppia in virtù della presenza di una forma di RISONANZA: il doppio legame che verrebbe ad instaurarsi tra carbonio e ossigeno del gruppo carbossilico finisce per risultare distribuito fra l'ossigeno in questione, il carbonio ad esso associato e l'azoto limitrofo; in questo modo la carica elettrica stessa risulta distribuita fra i tre atomi. Per poter raggiungere una tale conformazione i due atomi di azoto e carbonio presentano una forma di ibridazione:

- CARBONIO → presenta una forma di ibridizzazione $sp^2 = 3$ sigma + 1 pi greco.
- AZOTO → presenta una ibridizzazione $sp^2 = 3$ sigma + 1 pi greco.

Una simile struttura di legame presenta ovviamente delle conseguenze significative a livello pratico, possiamo dire che:

- ISOMERIA CIS TRANS: un peptide, vista la non rotazione a livello del legame, può presentarsi nelle due forme cis o trans; naturalmente a causa dell'ingombro sterico l'isomero più stabile risulta essere quello TRANS.
- COSTITUZIONE DEL PEPTIDE: nel momento in cui viene a formarsi un peptide vero e proprio questo presenterà una struttura particolarmente rigida caratterizzata dalla presenza di due piani rettangolari e di due soli angoli di legame possibili:
 - ϕ → fra un carbonio alfa e l'azoto coinvolto nel legame peptidico.
 - ψ → fra il medesimo carbonio alfa e il carbonio carbossilico coinvolto nel legame peptidico adiacente al precedente.
- CATENA POLIPEPTIDICA: si tratta di una catena costituita da numerosi amminoacidi legati tra loro tramite legame peptidico, possiamo dire che a livello di una struttura di questo tipo riconosciamo:
 - SCHELETRO COVALENTE → dato dalla concatenazione dei legami peptidici.
 - CATENE LATERALI → di vario tipo dipendenti dalla natura dell'amminoacido stesso.
 - DUE GRUPPI uno carbossilico e uno amminico non coinvolti nella formazione di legami peptidici:
 - N TERMINALE o AMMINO TERMINALE → gruppo amminico convenzionalmente considerato apertura della catena polipeptidica.
 - C TERMINALE o CARBOSSI TERMINALE → gruppo carbossilico considerato convenzionalmente come gruppo di chiusura.



Per convenzione si usa scrivere un peptide a partire quindi dalla sua estremità ammino terminale, posta a sinistra, alla sua estremità carbossi terminale, posta invece a destra.

Una volta descritto chimicamente un polipeptide questo viene denominato secondo le normali regole di nomenclatura utilizzate per gli acidi carbossilici:

$R-CO-$ = acile → CH_3-CO- = acetile → GLICINA- $CO-$ = GLICILE

quindi la struttura del peptide si nomina a partire dalla estremità ammino terminale alla carbossi terminale indicando i singoli amminoacidi coinvolti come acili fino all'ultimo denominato invece normalmente:

ALANIL GLUTAMIL GLICIL LISINA

dove la alanina apre la catena e la lisina la chiude.

PEPTIDI E PROTEINE

si riconoscono a livello del nostro organismo e di tutto il mondo vivente numerosi peptidi e proteine di interesse biologico, questi possono essere classificati in grandi categorie:

- **ORMONI:** peptidi secreti da ghiandole specifiche con target molto preciso, sono prodotti in particolare da ghiandole endocrine come IPOFISI, PANCREAS e CORTECCIA SURRENALE; si ricordano in particolare:
 - INSULINA → secreta dalle cellule beta del pancreas; stimola l'assorbimento tissutale del glucosio ematico, si tratta di un peptide costituito di due catene unite fra loro da un ponte solfuro fra due molecole di cisteina. Mantiene il glucosio ematico a valori fra 80 e 110.
 - GLUCAGONE → secreto dalle cellule alfa del pancreas, si tratta dell'ormone antagonista della insulina, inibisce quindi l'assorbimento cellulare del glucosio e stimola la mobilitazione delle riserve intracellulari (glicogeno).
 - CORTICOTROPINA → prodotta dall'ipofisi, si tratta di un ormone essenziale alla regolazione della attività della ghiandola surrenale in quanto stimola la produzione di aldosterone e cortisolo.
 - OSSITOCINA → secreto dalla ipofisi, ormone costituito di 9 catene peptidiche; la sua funzione è di stimolare la contrazione della muscolatura liscia, in particolare quella uterina:
 - durante il parto per stimolare la fuoriuscita del feto.
 - Nell'orgasmo femminile stimolando la risalita degli spermatozoi nelle vie interne genitali femminili.
 - BRADICHININA → costituita anch'essa da 9 residui peptidici, inibisce l'infiammazione tissutale.
 - ENCEFALINE → dette OPPIACEI ENDOGENI, si occupano in particolare della inibizione degli stimoli del dolore, presentano effetto analgesico.
- **PEPTIDI DI ALTRA NATURA:** secreti da specie vegetali o animali, in particolare ricordiamo:
 - AMMANITINA: veleno secreto dai funghi.Questi peptidi di natura vegetale possono presentare funzioni svariate fra cui anche quella di antibiotico, essenziale per le terapie antibatteriche.

Le funzioni biologiche delle proteine sono numerose, in particolare:

- **ENZIMI** → presentano funzione catalitica.
- **PROTEINE DI TRASPORTO** → trasportano a livello plasmatico molecole altrimenti insolubili nel sangue:
 - emoglobina che negli eritrociti si occupa di legare e trasportare l'ossigeno nonché altre molecole ad essa compatibili (in alcuni casi in modo molto pericoloso come il monossido di carbonio).
 - Lipoproteine → trasportano lipidi, altrimenti insolubili a livello plasmatico, a fegato e altri organi.
 - Proteine di membrana → mediano il trasporto in entrata e uscita dalla cellula in modo estremamente preciso e controllato.
- **PROTEINE CON FUNZIONE NUTRITIZIA o DI RISERVA** → si tratta di proteine che

presentano un particolare valore nutritizio in quanto contengono, in modo più o meno completo, i 20 amminoacidi:

- SEMI di molte piante sono ricchi in proteine, sicuramente la soia risulta particolarmente importante.
- OVOALBUMINA presente nell'albume dell'uovo indispensabile alla crescita dell'uovo fecondato.
- CASEINA → presente nel latte in particolare, indispensabile per i mammiferi in crescita.
- FERRITINA → proteina legante il ferro indispensabile sia per il suo trasporto plasmatico che per la sua assunzione e accumulo.
- **PROTEINE LEGATE A SISTEMI CONTRATTILI:**
 - actina e miosina → si occupano in particolare di garantire la contrazione muscolare ma partecipano nel garantire la funzionalità di vari processi a livello del nostro organismo.
 - Tubulina → componente principale di microtubuli e ciglia batteriche, ma non solo.
- **PROTEINE STRUTTURALI:**
 - collagene → componente principale di legamenti, tendini e cartilagine nonché della parte organica dell'osso; il cuoio stesso è costituito di collagene.
 - Elastina → proteina che dà elasticità a legamenti e determinati tipi di cartilagini.
 - Cheratina → costituisce tessuti molto solidi e robusti come capelli, unghie, corna e penne.
 - Fibrina → costituisce strutture filamentose come tela di ragno ecc...
- **PROTEINE A FUNZIONE DIFENSIVA:**
 - immunoglobuline o anticorpi → attaccano agenti esogeni facilitandone la eliminazione.
 - Fibrinogeno e trombina → proteine essenziali per i meccanismi di coagulazione.
 - Proteine del complemento → proteine di varia natura con funzione difensiva sia specifica che aspecifica.
- **PROTEINE DI REGOLAZIONE:**
 - ormoni → funzione regolativa corporea importantissima sia a breve termine che a lungo termine.
 - Repressori → inibiscono o scatenano la trascrizione di date sequenze di DNA, in particolare nei batteri sono particolarmente presenti.

Le proteine possono infine essere classificate in base alla loro forma e conformazione:

- **PROTEINE GLOBULARI** si tratta di proteine ripiegate su sé stesse di modo da assumere una forma tipicamente globulare, in particolare possiamo dire che:
 - sono generalmente proteine che si muovono in ambiente acquoso.
 - Presentano funzioni di trasporto, anticorpale, di riserva ecc...
 - sono ovviamente solubili in ambiente acquoso.
- **PROTEINE FIBROSE** sono allungate a forma di cordoncino, quasi tubulari:
 - presentano funzione strutturale o protettiva o contrattile.
 - Non sono solubili in soluzione acquosa.

Le proteine presenti in natura inoltre possono essere classificate come:

- **SEMPLICI** → costituite unicamente da amminoacidi.
- **CONIUGATE** → costituite anche da altri elementi e gruppi legati alle catene alchiliche degli amminoacidi come ZUCCHERI o LIPIDI; l'emoglobina presenta per esempio una struttura molto particolare (costituita di azoto ferro carbonio e ossigeno) detta EME essenziale per legare l'ossigeno.

LA DENATURAZIONE DELLE PROTEINE: definiamo:

1. **PROTEINA NATIVA** = proteina che conserva la sua attività biologica.
2. **PROTEINA DENATURATA** = proteina che ha perso la sua attività biologica.

La denaturazione è un processo che può essere causato tipicamente dalla esposizione ad agenti esterni definiti proprio per questo denaturanti:

- calore.
- PH estremi.
- Solventi organici.
- Solventi particolari come l'urea.
- Detergenti.

La **DENATURAZIONE** è un fenomeno che interessa i legami deboli altera quindi la disposizione tridimensionale della molecola proteica rendendola inutile; tutte le proteine possono subire processi di denaturazione e tutte sono più o meno soggette a diversi metodi di denaturazione, non tutte tuttavia recuperano la loro funzionalità, e quindi la loro conformazione nativa, inseguito alla eliminazione dell'agente denaturante.

LA STRUTTURA DELLE PROTEINE:

Ciascuna proteina è individuabile inequivocabilmente sulla base di quattro strutture descrittive essenziali:

- **STRUTTURA PRIMARIA:** corrisponde alla composizione e sequenza degli amminoacidi contenuti nella proteina, tale struttura ci da informazioni relativamente a:
 - numero degli amminoacidi presenti.
 - Tipologia degli amminoacidi presenti.
 - Ordine degli amminoacidi stessi nella struttura.
- **STRUTTURA SECONDARIA:** descrive alcune tipologie di strutture tridimensionali che una catena polipeptidica o una sua parte può assumere nello spazio, tali strutture sono ordinate e geometricamente descrivibili.
- **STRUTTURA TERZIARIA:** descrive la struttura complessiva del peptide nella sua interezza e sviluppo nello spazio.
- **STRUTTURA QUATERNARIA:** descrive le formazioni covalenti che si associano tra loro tramite legami non covalenti o di natura comunque diversa rispetto al legame peptidico; possiamo dire che descrive nel suo complesso la somma delle strutture terziarie. Esiste naturalmente unicamente per proteine di tipo polimerico.

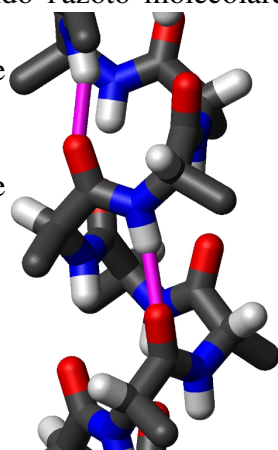
LA **STRUTTURA SECONDARIA** assume caratteri particolarmente significativi per quanto concerne la struttura e funzione definitive della proteina stessa, dobbiamo tener presente che alla sua formazione contribuiscono:

- rigidità delle strutture molecolari, in particolare legata naturalmente alla rigidità dei legami peptidici e dell'ingombro sterico che le conformazioni, generalmente trans, generano.
- Repulsione o attrazione fra i gruppi -R che possono influenzarsi vicendevolmente.
- Volume dei gruppi R stessi.
- Prolina: come noto l'amminoacido prolina, vista la sua particolare struttura da al complesso peptidico una rigidità ancor maggiore. La prolina inoltre, presentando l'azoto molecolare impegnato, non può dare legame ad idrogeno.

In ogni caso è importante sottolineare che strutture secondaria, terziaria e quaternaria sono direttamente dipendenti, ovviamente, dalla primaria.

STRUTTURE SECONDARIE NOTEVOLI:

1. **ALFA ELICA:** si tratta di una struttura elicoidale tipica di numerose



proteine, in particolare possiamo dire che risulta **STABILIZZATA DALLA PRESENZA DI LEGAMI AD IDROGENO** che vengono ad instaurarsi fra l'ossigeno del gruppo carbossilico e gli idrogeni legati all'azoto del gruppo amminico. In particolare:

1. UNA SINGOLA ELICA È FORMATA DA 3,6 AMMINOACIDI.
2. LA LUNGHEZZA DI UNA ELICA COMPLETA È DI 5,4 Å.
3. L'ELICA È AVVOLTA IN SENSO DESTROSO, cioè da sinistra verso destra e in alto.
4. I GRUPPI R SPORGONO DALL'ELICA LATERALMENTE, queste donano stabilità all'elica.
5. NON SONO PRESENTI:
 1. catene laterali cariche o se lo sono in minima percentuale, destabilizzerebbero la struttura.
 2. Prolina in quanto la sua rigidità rende impossibile l'instaurarsi dell'elica stessa.
6. LA STRUTTURA NEL SUO COMPLESSO È UN ARTICOLARSI DI PIANI VICINI inclinati fra loro di circa un centinaio di gradi.

In realtà esistono numerose strutture elicoidali peptidiche diversificate loro per **NUMERO DI AMMINOACIDI PER SPIRA, LUNGHEZZA DELLE SPIRE, COMPATTEZZA, AVVOLGIMENTO DESTROSO O SINISTROSO.**

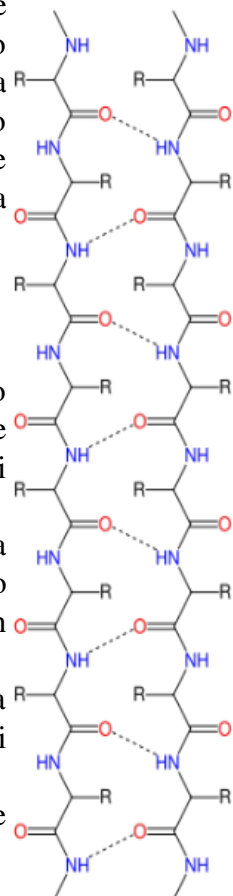
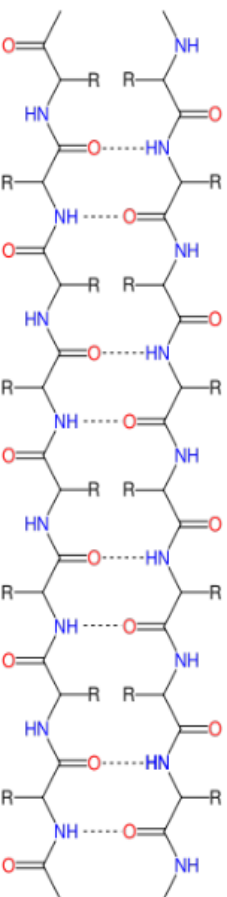
2. **BETA FOGLIETTO:** si tratta di una struttura complessa e quasi planare costituita da una serie di amminoacidi allineati in file parallele a costituire un foglio con delle pieghe, su tali pieghe naturalmente si colloca il carbonio alfa, unico carbonio con capacità rotazionale della struttura. Le forze che di fatto tengono unita la struttura sono le medesime, i legami ad idrogeno, ma associate in modo decisamente diverso. Le catene R naturalmente sporgono superiormente e inferiormente rispetto alla struttura della catena amminoacidica. Tale struttura può esistere solo se:

1. sono presenti catene parallele tra loro.
2. I componenti delle catene R presentano ingombro sterico ridotto.

Possiamo riconoscere due tipologie di strutture a beta foglietto, in particolare:

1. **PARALLELA:** le due catene parallele si aprono con il medesimo gruppo funzionale, o amminico o carbossilico, quindi i legami ad idrogeno che vengono ad instaurarsi non risultano perpendicolari alla catena, ma obliqui; si indica simbolicamente come un freccia = $\rightarrow$.
2. **ANTIPARALLELA:** le due catene cominciano con due gruppi distinti uno amminico l'altra carbossilico, quindi i legami ad idrogeno risultano perpendicolari alla catena; si indica simbolicamente con due frecce rivolte in direzione contraria = $\nleftrightarrow$.
3. **BETA TURN:** struttura amminoacidica consistente in due estremità di beta foglietto con un'ansa che le collega, l'ansa deve essere costituita di amminoacidi con ingombro sterico minimo.

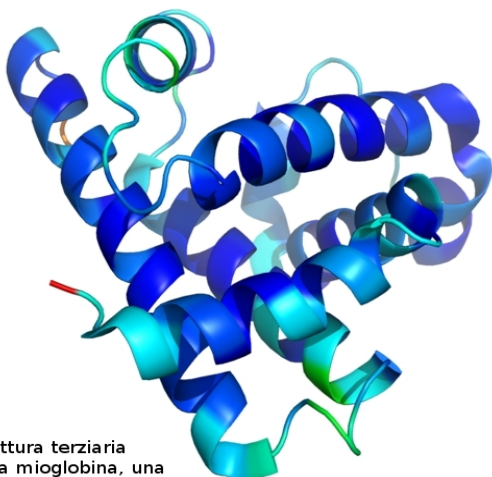
Ovviamente una struttura a beta foglietto che rechi una ansa beta non può che essere costituita di un solo polipeptide.



STRUTTURA TERZIARIA: possiamo dire che la struttura terziaria di una proteina dipende direttamente dalla sua composizione amminoacidica e che risulta stabilizzata da relazioni intermolecolari particolari di natura sia covalente che non covalente, ma in ogni caso diverse dal

legame peptidico tradizionale:

- **FORZE IDROFOBICHE E IDROFILICHE:** l'ambiente di lavoro di una struttura proteica influenza moltissimo la sua conformazione tridimensionale, in particolare possiamo dire che:
 - **ACQUA o SOLUZIONE ACQUOSA:** si tratta di un ambiente tipicamente polare, possiamo dire che una proteina in una tale soluzione risulterà inevitabilmente orientata in questo modo:
 - amminoacidi a catena laterale neutra si porranno nel centro della molecola, lontani il più possibile dall'acqua e vicini il più possibile fra loro.
 - Amminoacidi a catena laterale polarizzata o polare si porranno perifericamente verso l'ambiente acquoso con il quale sono in grado di instaurare relazioni di natura ionica o polare.
 - **MEMBRANA O SOLUZIONE APOLARE:** possiamo dire che anche in questo caso la molecola risulterà orientata ma in senso opposto rispetto al caso precedente, in particolare possiamo dire che verranno esposti perifericamente i gruppi apolari e centralmente quelli polari.
- **LEGAMI AD IDROGENO:** che si possono instaurare tra ossigeno di un gruppo carbossilico e idrogeno legato ad un atomo di azoto (fa eccezione naturalmente la prolina); risultano fondamentali sia per la stabilizzazione delle strutture molecolari proteiche sia primaria che secondaria.
- **INTERAZIONI ELETTROSTATICHE:** interazioni che tipicamente coinvolgono catene ionizzate e fenomeni di polarizzazione.
- **FORZE DI DISPERSIONE DI LONDON O DI VAN DER WAALS:** si tratta di forze dipolari che vengono a crearsi per induzioni momentanee di dipoli; sono molto numerose e quindi significative vista la complessità delle molecole coinvolte.
- **PONTI DISOLFURO:** si tratta di relazioni covalenti che possono instaurarsi tra due molecole di cisteina per la ossidazione dei gruppi tiolici in esse presenti. Sono essenziali per la stabilizzazione di numerose strutture proteiche.



struttura terziaria della mioglobina, una globulina molto comune.

La variabilità complessiva delle strutture proteiche è quindi molto elevata e viene data dalla diversa combinazione dei 20 amminoacidi essenziali nella formazione di catene tridimensionale e di strutture via via più complesse.

PROTEINE FIBROSE:

le proteine fibrose svolgono numerose funzioni diverse a livello del mondo animale:

- **PROTEZIONE ESTERNA:** costituiscono lo strato più esterno della pelle, le unghie, i

capelli, le penne, le corna e tutti i tessuti duri.

- **SUPPORTO E FORMA:** costituiscono la maggior parte dei tessuti di rivestimento e supporto come collagene, cartilagini e ossa.

Possiamo dire che la loro forma e struttura sono date, ovviamente, dalla sequenza amminoacidica stessa: ad una sequenza amminoacidica corrispondono pochissime conformazioni spaziali a bassa energia.

ALFA CHERATINE: si tratta di una famiglia di proteine molto simili tra loro e che si occupano sostanzialmente di costituire strutture di rivestimento solide. La struttura tridimensionale tipica di queste catene peptidiche è l'alfa elica; possiamo dire che la struttura nel suo complesso risulta così organizzata:

- tre filamenti ad alfa elica si dispongono intrecciandosi fra loro come una corda, in questo modo la struttura guadagna moltissimo in rigidità.
- Nove di questi filamenti si organizzano in una struttura circolare che ne chiude due al centro (per un totale di 11).

in questo modo il livello di rigidità della struttura incrementa notevolmente.

BETA CHERATINE: si tratta di una famiglia di proteine meno rigida e resistente, partecipa per esempio alla formazione della seta o della tela di ragno, si tratta di una struttura **ELASTICA** e **RELATIVAMENTE ROBUSTA**. La struttura tipica di queste proteine è il beta foglietto caratterizzato dalla presenza di numerose piccole catene R che sporgono al di sopra e al di sotto del foglietto stesso. Queste catene sono:

- praticamente sempre antiparallele.
- Prive di ponti disolfuro.

PROTEINE GLOBULARI:

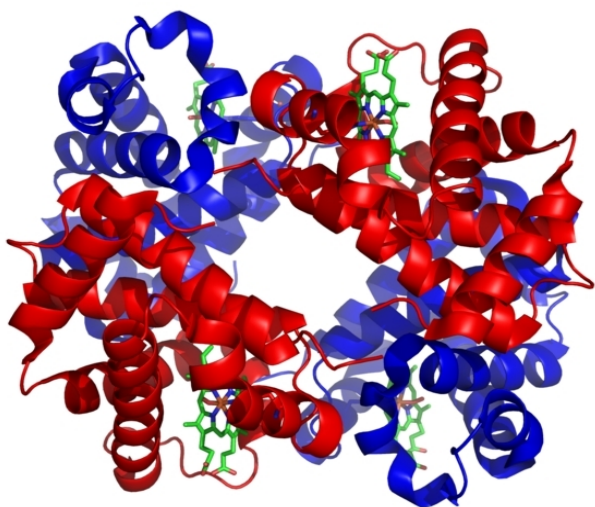
Queste proteine hanno struttura e funzione molto complesse, la catena polipeptidica è avvolta in strutture di notevole dimensione e presenta forma molto variabile; vista la complessità strutturale l'effetto della denaturazione è molto sentito.

MIOGLOBINA: si tratta della proteina che si occupa del trasporto dell'ossigeno a livello muscolare (in particolare media il passaggio dell'ossigeno dalla emoglobina al citocromoC della catena respiratoria mitocondriale); è caratterizzata dalla presenza di una sola catena polipeptidica e di un gruppo **FERROPROTOPORFIRINICO** essenziale per legare l'ossigeno. Mioglobine di specie differenti presentano notevoli omologie funzionali.

PROTEINE OLIGOMERICHE: sono proteine costituite da due o più catene polipeptidiche tenute insieme da legami non peptidici, possiamo dire che come tali presentano una struttura complessa e un peso molecolare elevato. Un tipico esempio tipico di proteina oligomerica è sicuramente la emoglobina: si tratta di una struttura tetramerica caratterizzata dalla presenza di:

- 4 catene polipeptidiche simili alla mioglobina:
 - due catene alfa.
 - Due catene beta.
- 4 gruppi eme o ferroporofirinici.

La sua presenza è fondamentale per risolvere il problema della bassa solubilità dell'ossigeno nel sangue: la emoglobina lega infatti l'ossigeno a livello alveolare per rilasciarlo a livello tissutale dove lo cede alla mioglobina. Essenziale per



emoglobina: si vedono in modo molto chiaro i gruppi ferroporofirinici (in verde).

la motilità della proteina e la sua funzione è L'ERITROCITA: si tratta di una cellula priva di organelli e di nucleo con vita media di 120 giorni, sostanzialmente trasporta la emoglobina, e quindi l'ossigeno, a livello circolatorio.

ANEMIA FALCIFORME: si tratta di una malattia genetica associata ad una disfunzione eritrocitaria estremamente pericolosa:

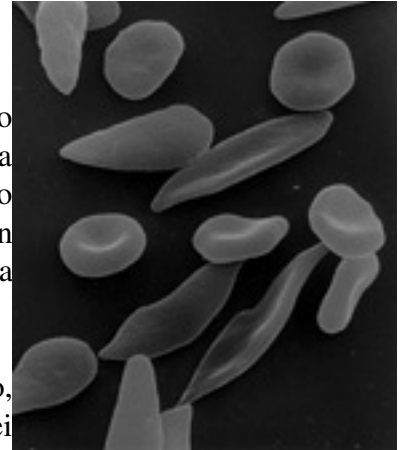
- HbA → emoglobina normale.
- HbS → emoglobina alterata da anemia falciforme.

Nel complesso la malattia è data dalla presenza di una alterazione genetica a livello di una tripletta nucleotidica:

- GAG = glutammato = emoglobina normale.
- GTG = valina = emoglobina alterata.

La mutazione, definita puntiforme, provoca uno scambio molto pericoloso in quanto valina e glutammato sono due amminoacidi dalla natura estremamente diversa; il problema si estrinseca in questo modo: la emoglobina alterata, una volta deossigenata, si associa in strutture compatte e precipita all'interno dell'eritrocita dandogli una forma tipicamente a falce, tale deformazione genera:

- debolezza eritrocitaria, gli eritrociti divengono più fragili.
- Maggiore difficoltà a scorrere a livello del flusso sanguifero, in particolare a livello capillare, dove possono creare dei blocchi.
- Mancanza del trasporto dell'ossigeno ai tessuti.



I CARBOIDRATI:

Si tratta di molecole importantissime e diffusissime in natura, sono al centro del metabolismo di moltissimi esseri viventi del nostro pianeta, in particolare dell'uomo e sono prodotti unicamente dalla piante verdi. Le funzioni che rivestono sono estremamente importanti:

- fonte di energia chimica.
- Riserva di energia chimica nelle forme di amido e glicogeno.
- Struttura e supporto in particolare in riferimento alla cellulosa.
- Lubrificazione articolare, in particolare ricordiamo i GAG o glicosamminoglicani, disaccaridi di amminozuccheri acidi.
- Riconoscimento cellulare e specificità biologica, in particolare in relazione ai gruppi sanguigni ma non solo (glicocalice).

I carboidrati possono essere classificati come:

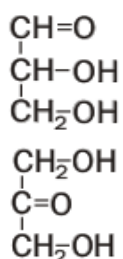
POLI IDROSSI ALDEIDI = un gruppo aldeidico + due gruppi alcolici almeno.

POLI IDROSSI CHETONI = un gruppo chetonico + due gruppi alcolici almeno.

Sono inoltre classificabili in base alla loro complessità strutturale in:

- monosaccaridi → sono unità monoglucidiche costituite da una sola unità poli-idrossichetonica o poli-idrossialdeidica.
- Oligosaccaridi → catene brevi di oligosaccaridi, possiamo dire da 2 a 10 unità monosaccaridiche.
- Polisaccaridi → lunghe catene di monosaccaridi, di dimensioni maggiori di 10 unità-

i due zuccheri in assoluto più semplici per le due categorie sono sicuramente i triosi, precursori delle due serie aldeidica e chetonica:



gliceraldeide

diidrossiacetone

si tratta di due zuccheri estremamente presenti in natura, in particolare nella loro forma fosforilata, ed estremamente importanti per quanto concerne catene di reazioni come GLICOLISI e via dei PENTOSO FOSFATO. Sicuramente fra le due serie isomeriche D ed L la più presente in natura è la serie D al punto che si prende in considerazione solo quella.

Il DIIDROSSIACETONE, primo elemento della serie dei chetosi, non da fenomeni di stereoisomeria (non presenta infatti carbonio

chirale); il fenomeno della stereoisomeria comincia a livello dell'elemento della serie a 4 atomi di carbonio.

In linea generale per creare l'elemento successivo di una serie omologa inserisco fra il carbonio carbonilico e quello successivo un gruppo di questo tipo: H-C-OH; inserisco di conseguenza un nuovo centro chirale e quindi creo due nuovi stereoisomeri.

GLI ALDOSI:

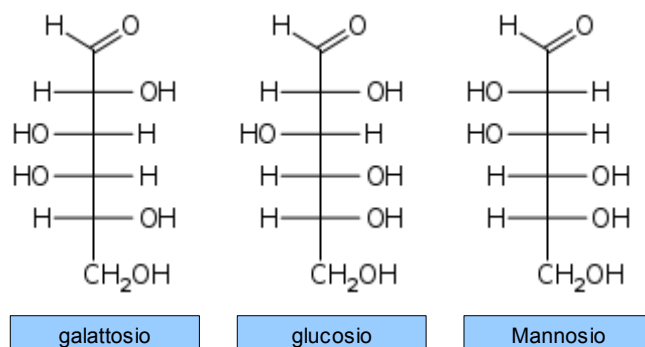
TETROSI: sono meno presenti in natura, in particolare si ricordano:

- ERITROSIO essenziale elemento della via dei pentoso fosfato.
- TREOSIO.

PENTOSI: naturalmente incrementa il numero degli stereoisomeri, in particolare ricordiamo di questa serie IL D-RIBOSIO essenziale per la costituzione dei nucleotidi. Presenta tutti gli ossidrili sulla destra.

ESOSI: a 6 atomi di carbonio, sono tutti identici per formula bruta, ma diversi a livello di formula di

struttura; a tale categoria appartengono numerosissimi zuccheri fondamentali per la vita umana:



per quanto concerne la definizione della serie stereoisomerica ricordiamo che a fare da discriminare è il carbonio chirale più distante dal carbonio carbonilico.

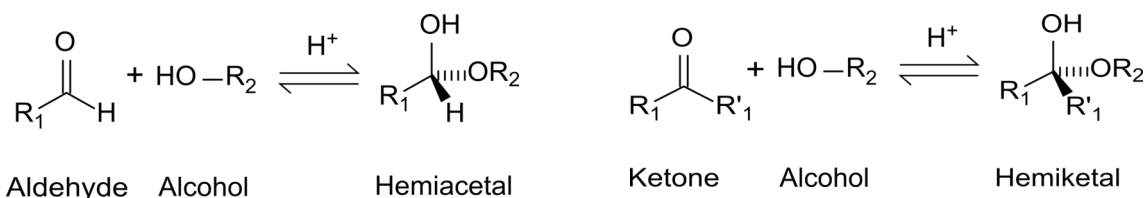
EPIMERI: si tratta di due carboidrati che differiscono fra loro unicamente per la posizione di un gruppo ossidrilico:

- glucosio e mannosio sono EPIMERI in C2.
- Galattosio e glucosio sono EPIMERI in C4.

EMIACETALI ED EMICHETALI: si tratta di composti che si formano a partire dalla reazione fra un chetone (con formazione di un emichetale) o una aldeide (emiacetale) e un alcol:

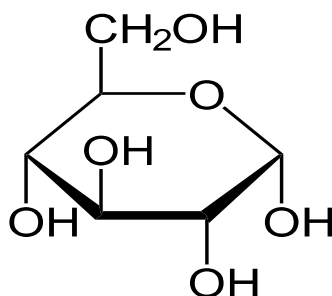
si tratta quindi di composti caratterizzati dalla presenza di un gruppo etero e di un gruppo ossidrilico; assumono dei caratteri particolari:

- chetoni ed aldeidi → sp^2 → planare.
- Emiacetali ed emichetali → sp^3 → tridimensionale.



Il fenomeno di formazione degli emiacetali è fondamentale per quanto concerne la **CICLIZZAZIONE DEI CARBOIDRATI**, in particolare pentosi ed esosi.

CICLIZZAZIONE DEI MONOSACCARIDI: si tratta di un fenomeno che prevede la reazione del gruppo carbonilico di uno zucchero con uno dei gruppi alcolici dello zucchero stesso con conseguente formazione di una molecola ciclica, in particolare:

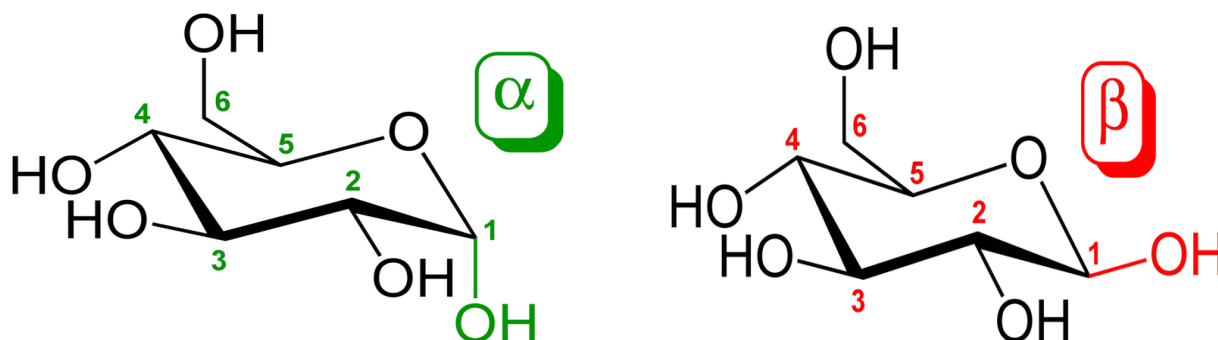


sono naturalmente possibili due distinte forme di ciclizzazione a seconda che il gruppo carbonilico reagisca con il quarto o con il quinto ossidrile della molecola formando quindi nei due casi

rispettivamente un ciclo a sei atomi di carbonio, che viene definito convenzionalmente piranosico, o uno a sei termini, che viene invece definito convenzionalmente furanosico.

La disposizione spaziale del composto naturalmente, come per i cicloalcani, è diversa e legata all'ingombro sterico dei sostituenti.

Sono possibili due distinte forme di ciclizzazione la cui diversità è dovuta alla diversa direzione di attacco da parte del gruppo carbonilico rispetto alla struttura del gruppo ossidrilico; tali composti vengono detti anomeri e sono classificati come ALFA E BETA a seconda che il gruppo ossidrilico emiacetalico si collochi rispettivamente al di sotto o al di sopra del piano della molecola:



LA MUTAROTAZIONE: si tratta di un fenomeno che viene ad instaurarsi nel momento in cui vengono posti nella medesima soluzione i due anomeri alfa e beta del glucosio; ciascuno di essi presenterebbe di per sé stesso un dato potere rotatorio rispetto alla luce rivolta alla soluzione (i due centri anomericici sono infatti centri chirali) che è rispettivamente di $+112,2^\circ$ per l'anomero alfa e di $+18,7^\circ$ per l'anomero beta; tuttavia dopo poco tempo la soluzione di glucosio dell'uno o dell'altro anomero presenta una capacità rotatoria rispetto alla luce di $+57,7^\circ$. Tale fenomeno, detto **MUTAROTAZIONE**, è dovuto al fatto che un anomero posto in soluzione si riapre e riciclizza continuamente fino a portarsi ad una situazione di **EQUILIBRIO DINAMICO** nella quale sono presenti in soluzione:

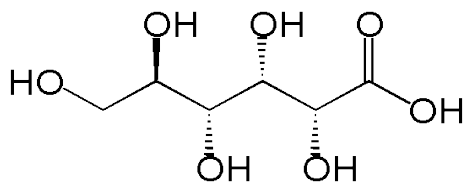
- forma anomericca alfa.
- Forma anomericca beta.
- Forma aperta (anche se in minima quantità).

In un rapporto sempre identico. La capacità rotatoria è stabilizzata a $+57,7^\circ$ e non a livelli medi rispetto alle due capacità rotatorie anomericche in quanto all'equilibrio per le forme cicliche la forma beta risulta più presente (in un rapporto alfa = 40%, beta = 60%) in virtù della sua maggiore stabilità (presenta infatti sostituenti con maggiore ingombro sterico da parti opposte).

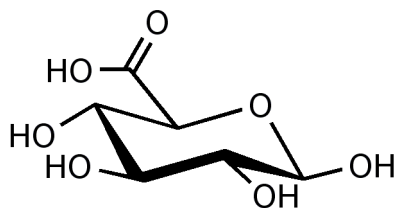
DERIVATI DEL GLUCOSIO:

- **GLUCOSIO 6P:** composto essenziale per la vita cellulare, deriva dalla fosforilazione in posizione del glucosio tramite l'utilizzo di una molecola di ATP che viene idrolizzata ad ADP.
- **GLUCOSIO 6S:** presenta un gruppo solfato legato in posizione 6.
- **GLUCOSAMMINA:** presenta un gruppo amminico a livello del carbonio 2.
- **N-ACETILGLUCOSAMMINA:** presenta un gruppo amminico in posizione 2 associato ad un acetile che, di fatto, sostituisce un idrogeno del gruppo amminico stesso.

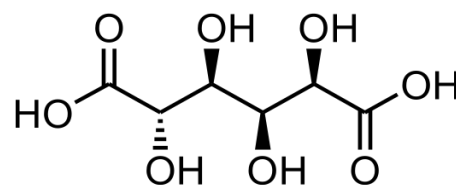
FORME OSSIDATE DEL GLUCOSIO: si tratta di forme del glucosio che si presentano come ossidate in punti diversi della molecola, si ricordano in particolare:



Acido gluconico



Acido glucuronico



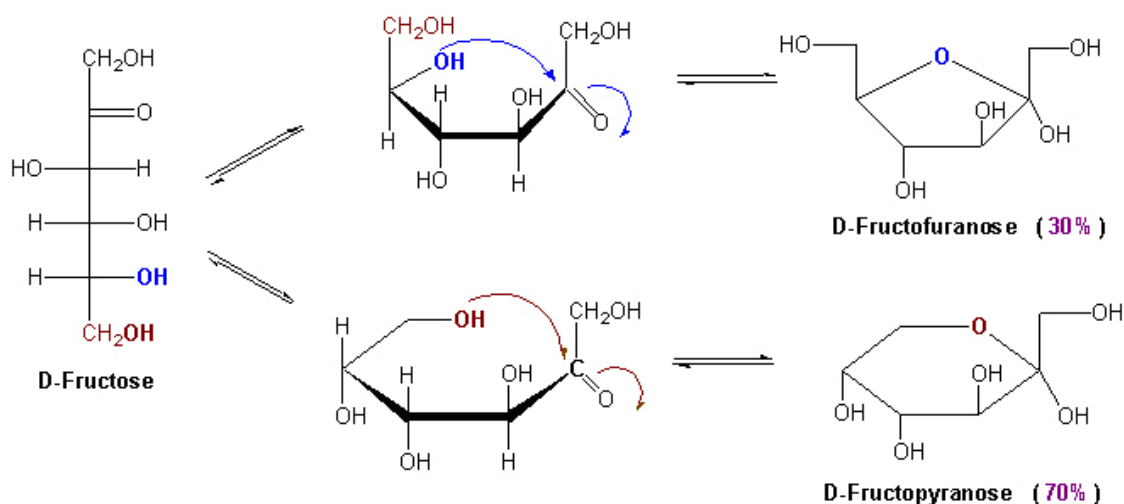
Acido saccarico

I CHETOSI:

oltre al precursore DIIDROSSIACETONE si ricorda sicuramente la presenza di zuccheri chetosi:

- TETROSI, ne esiste solo uno naturalmente.
- PENTOSI: ne esistono due, in particolare si ricorda il RIBULOSIO essenziale nella VIA DEI PENTOSO FOSFATO.
- ESOSI: sono quattro e risultano abbastanza comuni in natura, in particolare ricordiamo il FRUTTOSIO essenziale zucchero della frutta:

Isomeric Forms of Fructose



I DISACCARIDI:

si tratta di zuccheri composti da due monosaccaridi uniti tra loro da legame GLICOSIDICO.

IL LEGAME GLICOSIDICO: si assiste alla formazione di un legame glicosidico nel momento in cui un GRUPPO OSSIDRILICO di uno zucchero reagisce con il CARBONIO ANOMERICO di un altro formando un ACETALE o LEGAME GLICOSIDICO appunto. La particolarità di questo tipo di legame è che, impegnando il carbonio anomerico di uno dei due zuccheri (quello a sinistra) questo perde:

- capacità di dare mutarotazione.
- Carattere di ossidabilità

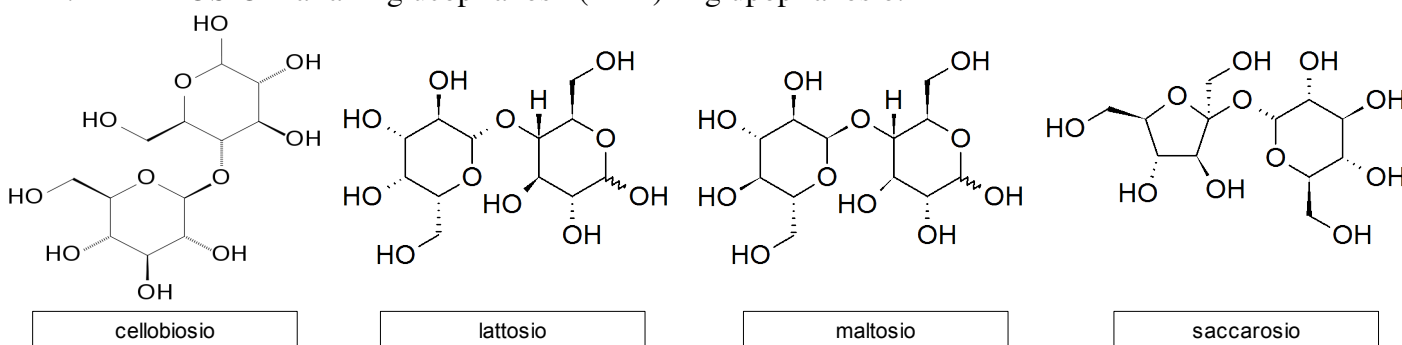
naturalmente tali caratteristiche (eccetto che per il saccarosio) vengono conservate dallo zucchero il cui carbonio anomerico non è coinvolto nella formazione del legame.

I DISACCARIDI presenti in natura sono numerosi, sicuramente si ricordano:

1. LATTOSIO = beta-D-galattopiranosil (1→4) D-glucopiranosio.
2. SACCAROSIO = alfa-D-glucopiranosil (1→2) beta-D-fruttofuranosio.

In questo caso vengono persi completamente la capacità di mutarotazione e il carattere ossidabile della molecola, ENTRAMBI I CARBONI ANOMERICI SONO INFATTI COINVOLTI NEL LEGAME GLICOSIDICO.

3. CELLOBIOSIO = beta-D-glucopiranosil (1→4) D-glucopiranosio.
4. MALTOSIO = alfa-D-glucopiranosil (1→4) D-glucopiranosio.



I POLISACCARIDI:

Si tratta di molecole costituite di un numero elevato di monosaccaridi, possiamo dire che sono importantissimi in natura, composti di numerosissime unità monomeriche presentano funzione di:

- riserva di zuccheri, in particolare per quanto riguarda AMIDO E GLICOGENO.
- Elementi strutturali, in particolare pareti cellulari e connettivo, essenziale a riguardo la CELLULOSA.

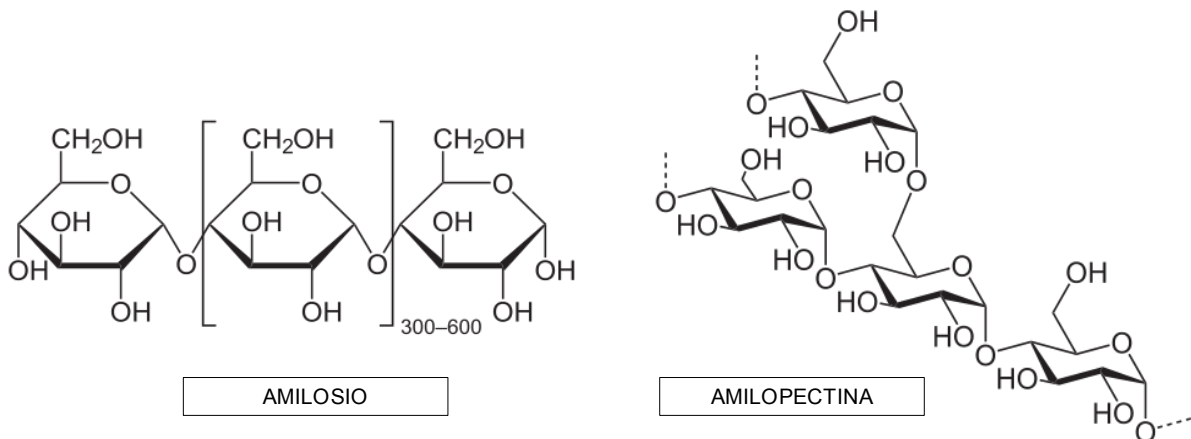
A seconda dei monomeri che compongono il polisaccaride questo può essere classificato come OMOPOLISACCARIDE, costituito di un solo tipo di monosaccaride, o ETEROPOLISACCARIDE, costituito di diverse tipologie di monosaccaride.

I POLISACCARIDI DI RISERVA:

si tratta di polisaccaridi che vengono costruiti con la funzione di immagazzinare materiali nutritivi, si presentano a livello cellulare in forma di granuli fortemente idratati a causa dei numerosi legami ad idrogeno che si possono instaurare tra ossidrili e acqua. Si ricordano sicuramente:

1. AMIDO: polimero di riserva delle piante, costituito di due parti distinguibili:
 1. AMILOSIO → lunghe catene di alfa glucosio unite da legame glicosidico alfa 1 → 4; può raggiungere i 500.000 u.m.a.
 2. AMILOPECTINA → si tratta di nuovo di catene di D glucosio legate tramite legami alfa 1 → 4, presentano però ogni 23-30 residui una ramificazione associata alla catena principale tramite un legame glicosidico alfa 1 → 6; il peso molecolare naturalmente aumenta molto.

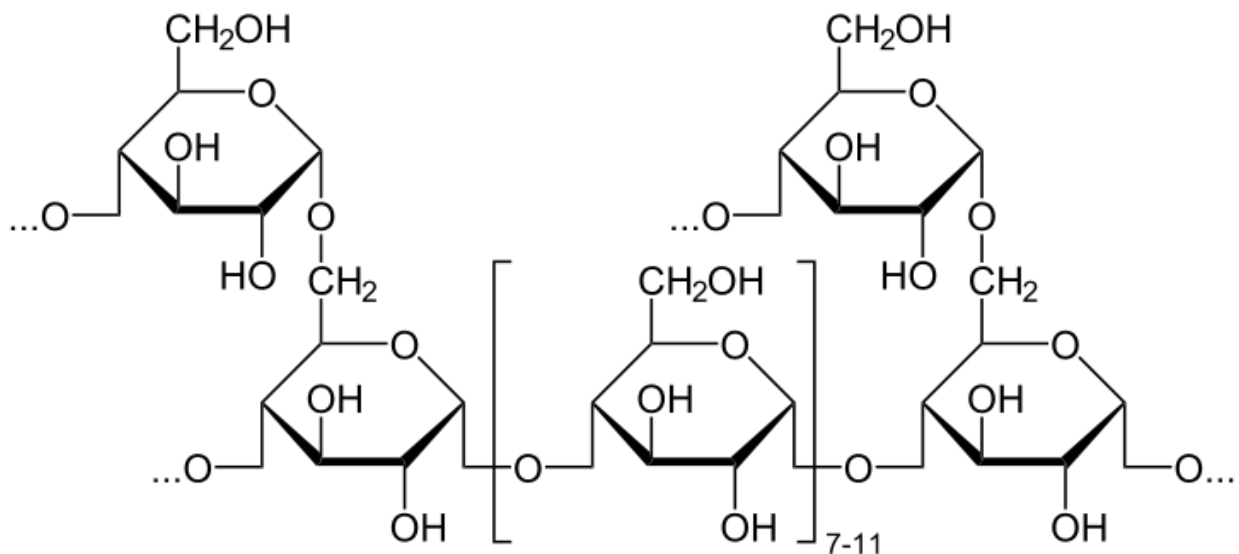
L'amido è generalmente molto idratato, tuttavia è importante sottolineare che la risposta delle due componenti alla esposizione all'acqua è decisamente diversa: l'amilopectina, presentando delle diramazioni, può instaurare legami ad idrogeno intramolecolari che ne riducono la affinità con l'acqua. Assume nella cellula una forma SPIRALIZZATA.



2. GLICOGENO: polimero del glucosio **TIPICAMENTE ANIMALE**, molto simile strutturalmente alla AMILOPECTINA ma presenta diramazioni molto più frequenti, ogni 8-12 residui circa (con ovvia influenza sul livello di idratazione), risulta particolarmente presente a livello di:

1. fegato dove risulta essenziale come riserva da riversare in circolo.
2. Nel muscolo scheletrico dove viene invece direttamente utilizzato.

La struttura del glicogeno:



In tutti gli organismi il GLUCOSIO NON VIENE CONSERVATO COME TALE ma in forma di aggregati polisaccaridici per due motivi:

- **PRESSIONE OSMOTICA** che si verrebbe a creare nel caso in cui o monosaccaridi fossero presenti come tali.
- **TRASPORTO e FRUIBILITÀ**, in particolare per quanto riguarda le forme con catena laterale, possiamo dire che il glicogeno risulta:
 - facilmente trasportabile in ambiente acquoso.
 - Facilmente attaccabile da enzimi catabolizzanti contemporaneamente a livello delle diverse diramazioni.

CELLULOSA: si tratta di una sostanza fibrosa tipica delle piante, si tratta di un **POLIMERO DEL GLUCOSIO** ma caratterizzato dalla presenza di legame di tipo **BETA** e non **ALFA**, glicosidico,

questo rende le molecole:

- più stabili.
- Indigeribili all'organismo umano, in quanto non siamo dotati di enzimi digestivi per legami di tipo beta glicosidico.
- Grazie alla distribuzione allineata sovrapposta delle fibre stesse la molecola risulta:
 - satura a livello di legami ad IDROGENO e quindi praticamente INSOLUBILE.
 - Resistente e compatta.
- Inoltre le fibre si organizzano in strutture sovrapposte e inclinate fra loro a 90° di modo da creare una parete estremamente compatta.

LA PARETE CELLULARE BATTERICA: si tratta di un complesso glicoproteico organizzato in lunghe catene polisaccaridiche e parallele unite tra loro dalla presenza di corte catene peptidiche, i polisaccaridi presenti sono NACETIL GLUCOSAMMINA e ACIDO N ACETIL MURAMMICO; l'organizzazione complessiva è raffigurabile in questo modo:

GLICOPROTEINE: si tratta di strutture proteiche alle quali vengono associate, ovviamente posttaduzionalmente, catene glucidiche, presentano svariate funzioni, in particolare:

- costituiscono il glicocalice.
- Vengono secrete da cellule ghiandolari a produzione sierosa.

PROTEOGLICANI: si tratta di strutture molto complesse e dal peso molecolare elevato che si collocano principalmente a livello del tessuto connettivo, in particolare nelle **CARTILAGINI**; sono costituiti di:

- **UN NUCLEO DI ACIDO IALURONICO** che costituisce l'anima della struttura complessiva del proteoglicano, ad esso si associano perpendicolarmente
- **MATRICI PROTEICHE** centrale e
- **NUMEROSI GAG** o glicosamminoglicani, disaccaridi acidi di varia natura, associati perpendicolarmente ad essa.

Essendo altamente idratabili consentono un richiamo di ioni e acqua nel momento in cui la articolazione sia posta sotto stress così da ampliare o diminuire la dimensione della stessa.

I LIPIDI:

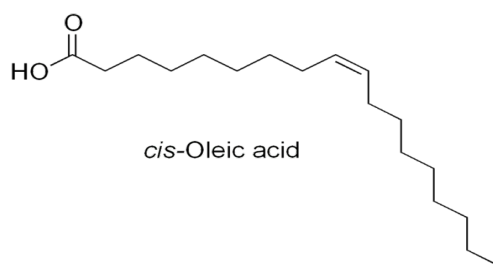
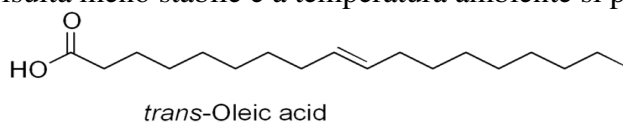
i lipidi sono sostanze organiche oleose grasse ed insolubili in acqua, è possibile solubilizzare queste sostanze unicamente tramite l'uso di solventi non polari. A questa categoria di composti partecipano numerose classi diverse.

GLI ACIDI GRASSI: si tratta di acidi carbossilici caratterizzati da una catena carboniosa molto lunga, almeno di 14 atomi di carbonio:

- i più comuni vanno da 14 a 20 atomi di carbonio.
- La maggior parte di essi presenta un numero pari di atomi di carbonio.

Per ciascuno di essi riconosciamo quindi due componenti, UNA IDROFOBICA e una IDROFILICA che sono rispettivamente la TESTA POLARE CARBOSSILICA e la CODA APOLARE IDROFOBICA. Per quanto riguarda la catena apolare possiamo riconoscere due casi distinti:

- ALCANO → l'acido grasso viene detto SATURO, la assenza di doppi legami comporta:
 - linearità della molecola che non presenta pieghe.
 - Stabilità della molecola che a temperatura ambiente si presenta SOLIDA.
- ALCHENE → l'acido grasso risulta insaturo, le insaturazioni si possono presentare unicamente dal carbonio numero 9 in poi:
 - la conformazione della molecola risulta quasi sempre CIS, acidi grassi insaturi a conformazione TRANS sono generalmente creati per la manipolazione ad alte temperature degli oli.
 - La molecola risulta meno stabile e a temperatura ambiente si presenta LIQUIDA.



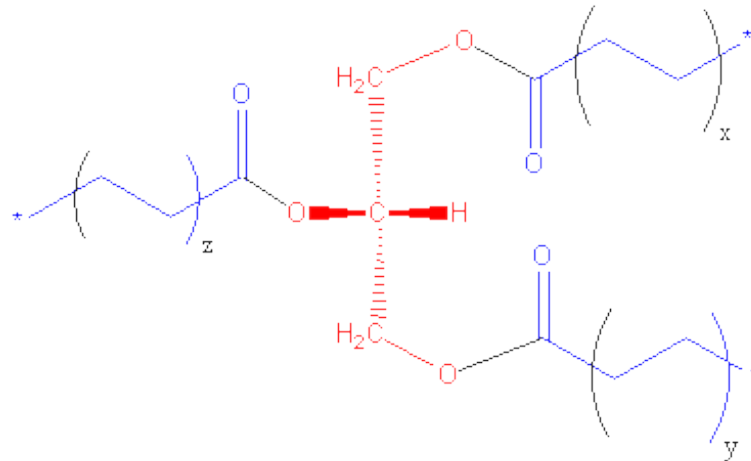
I TRIGLICERIDI: quelli che convenzionalmente vengono definiti GRASSI, si tratta del risultato di un processo di condensazione tra TRE ACIDI GRASSI e una MOLECOLA DI GLICEROLO formando dei legami di tipo ESTEREO fra carbossili e ossidrili della quattro molecole.

Sono classificabili come:

1. SEMPLICI nel momento in cui tutte le tre catene R siano uguali.
2. MISTI se le catene R risultano fra loro diverse.

Il nostro corpo accumula questi composti preferenzialmente per alcune ragioni fondamentali:

1. sono apolari, quindi insolubili, non generano quindi eccessivi accumuli di liquidi come i glucidi.
2. Presentano un impatto osmotico minimo.
3. Sono estremamente energetici: 9kcal/g contro le 4kcal/g dei glucidi, questa differenza è dovuta allo stato degli atomi di carbonio che sono negli acidi grassi ad uno stadio decisamente più RIDOTTO e sono quindi maggiormente ossidabili.



LE CERE: sono ESTERI derivati dalla esterificazione di un alcool a lunga catena e di un acido grasso; entrambe le catene devono essere di dimensioni maggiori ai 14 atomi di carbonio. Sono presenti:

- sulle ali dei volatili che contribuiscono a impermeabilizzare.
- Ricoprono il plankton.

LIPIDI DI MEMBRANA: differiscono dai trigliceridi in quanto possiedono uno o più gruppi polari, i più presenti in natura sono sicuramente i FOSFOLIPIDI, elementi essenziali per la costituzione delle membrane cellulari, non vengono mai conservati in grande quantità. Sono classificabili in:

- FOSFOGLICERIDI: strutturalmente presentano:
 - anima di GLICEROLO.
 - Due ACIDI GRASSI ad esso esterificati.
 - In una posizione periferica si associa la TESTA POLARE DELLA MOLECOLA tramite legame FOSFOESTEREO, associata quindi ancora al gruppo alcolico, e al gruppo fosfato si lega una componente aggiuntiva.

I fosfogliceridi differiscono fra loro proprio per la COMPONENTE legata al GRUPPO FOSFATO, si ricordano in particolare:

- acido fosfatidico.
- Fosfatidiletanolamina.
- Fosfatidilcolina.
- Fosfatidilserina.
- Fosfatidilinositolo.

Per la degradazione di tali molecole, processo estremamente delicato in quanto strettamente legato alla sopravvivenza della cellula, esistono degli appositi enzimi detti FOSFOLIPASI:

- FOSFOLIPASI A1 → attacca il primo legame estereo.
- FOSFOLIPASI A2 → attacca il secondo legame estereo.
- FOSFOLIPASI C → attacca il legame fosfoestereo fra glicerolo e fosfato.

- FOSFOLIPASI D → attacca il legame fosfoestereo fra fosfato e teste polare.

Il veleno di alcuni serpenti contiene FOSFOLIPASI aspecifiche che attaccano le membrane dei globuli rossi distruggendoli.

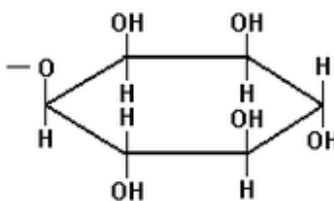
Glycerophospholipids

$Z = -H$ Phosphatidic acid

$Z = -CH_2-\underset{\substack{| \\ NH_2}}{CH}-COOH$ Phosphatidylserine

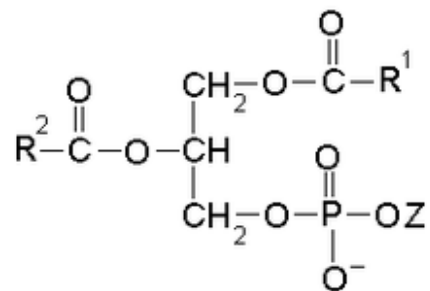
$Z = -CH_2-CH_2-\overset{+}{NH}_3$ Phosphatidylethanolamine

$Z = -CH_2-CH_2-\overset{+}{N}(CH_3)_3$ Phosphatidylcholine

$Z =$  Phosphatidylinositol

$Z = -CH_2-CHOH-CH_2OH$ Phosphatidylglycerol

$Z = -CH_2-CHOH-CH_2-O-\overset{\overset{O}{||}}{P}-O-CH_2-\underset{\substack{| \\ O \\ | \\ C=O \\ | \\ R_2}}{CH}-CH_2-\underset{\substack{| \\ O \\ | \\ C=O \\ | \\ R_1}}{CH_2}$ Bisphosphatidyl glycerol



- SFINGOLIPIDI: si tratta di lipidi costituiti da:
 - MOLECOLA DI ACIDO GRASSO A LUNGA CATENA.
 - MOLECOLA DI AMMINOALCOOL AD ESSO ASSOCIATA.
 - TESTA POLARE ALCOOLICA esterificata come per i fosfogliceridi.

LA SFINGOSINA è l'elemento fondamentale di queste molecole: si tratta di un amminoalcol a lunga catena risultato generalmente di una sintesi endogena a partire da PALMITATO e SERINA.

LE SFINGOMIELINE: sono sfingolipidi contenenti fosforo, sono i più semplici in assoluto e i più abbondanti, si ricordano in particolare:

1. FOSFOCOLINA.
2. FOSFOETANOLAMMINA.

la struttura generale è identica a quella di un fosfolipide, possiamo dire che delle due code

tipiche dei lipidi di membrana una appartiene all'amminoalcol sfingosina l'altra all'acido grasso ad essa esterificato.



I CEREBROSIDI: si tratta di sfingolipidi privi di FOSFORO, presentano natura meno polare e una testa di TIPO ZUCCHERINO, in particolare generalmente:

- GLUCOSIO.
- GALATTOSIO.
- N ACETIL GLUCOSAMMINA.

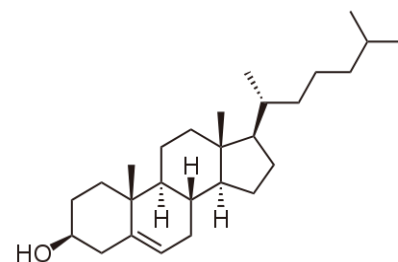
Sono per questo spesso definiti GLICOSFINGOLIPIDI o GLICOLIPIDI.

OLIGOGLICOSILCERAMMIDI: si tratta di molecole costituite di numerose unità glucidiche associate ad un'anima di ceramide (sfingosina + acido grasso), contribuiscono alla formazione del GLICOCALICE per esempio ma sono soprattutto essenziali per la individuazione dei gruppi sanguigni:

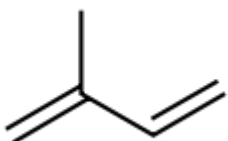
- GRUPPO 0: glucosio + galattosio + n acetil galattosamina + galattosio + fruttosio.
- GRUPPO A: esasaccaride, presenta associato alla serie più lunga delle due catene glucidiche una n acetil galattosamina.
- GRUPPO B: rispetto al gruppo A presenta una molecola di galattosio al posto della n acetil galattosamina.

QUINDI alla formazione delle membrane PARTECIPANO LIPIDI DI VARIA NATURA sia fosfolipidi che glicolipidi che possono in entrambi i casi appartenere alla serie di lipidi derivati del GLICEROLO o DELLA SFINGOSINA.

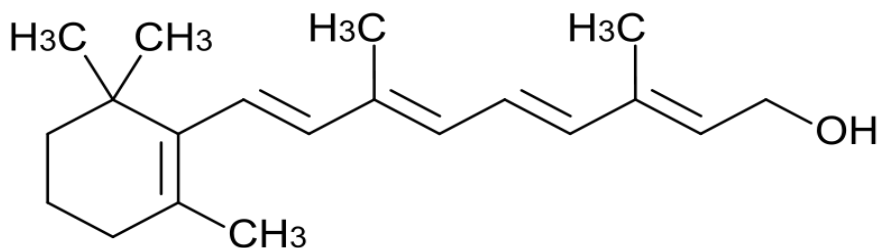
GLI STEROIDI: si tratta di una serie di lipidi derivati dal CICLOPENTANOPERIDROFENANTRENE, il più noto sicuramente il colesterolo, componente fondamentale delle membrane plasmatiche: presenta un gruppo ossidrilico che rende la molecola anfipatica, presenta inoltre natura rigida ed interponendosi tra gli altri lipidi di membrana presenta FORTE INFLUENZA SULLA FLUIDITÀ DELLA MEMBRANA STESSA. Si associa in lipoproteine plasmatiche LDL in particolare dove si presenta in forma esterificata; è il precursore fondamentale degli ormoni steroidei.



I TERPENI: si tratta di composti polimerici derivati dalla condensazione di diverse molecole di ISOPRENE; l'isoprene è un composto chimico essenziale in natura per le sue capacità polimeriche, va a comporre sostanze chimiche fondamentali per il nostro organismo come per esempio la vitamina A e suoi derivati.



I



GANGLIOSIDI: si tratta di sfingolipidi caratterizzati dalla presenza di teste polari molto grandi composte da diverse unità glucidiche (tra cui acido sialico, che presenta carica negativa a pH7); sono componenti estremamente importanti delle membrane cellulari, contribuiscono alla formazione di sistemi di ricezione e di comunicazione intercellulare. I processi di sintesi e degradazione di questi composti sono regolati geneticamente, mutazioni genetiche di sistemi di smaltimento possono portare alla formazione di problemi anche molto seri a partire da DEFICIENZE fino ad INCOMPATIBILITÀ CON LA VITA.

EICOSANOIDI: sono ACIDI GRASSI POLIINSATURI a 20 atomi di carbonio, contenenti da 3 a 5 insaturazioni e loro derivati che sono classificabili in tre grandi categorie:

- PROSTAGLANDINE.
- TROMBOSSANI.
- LEUCOTRIENI.

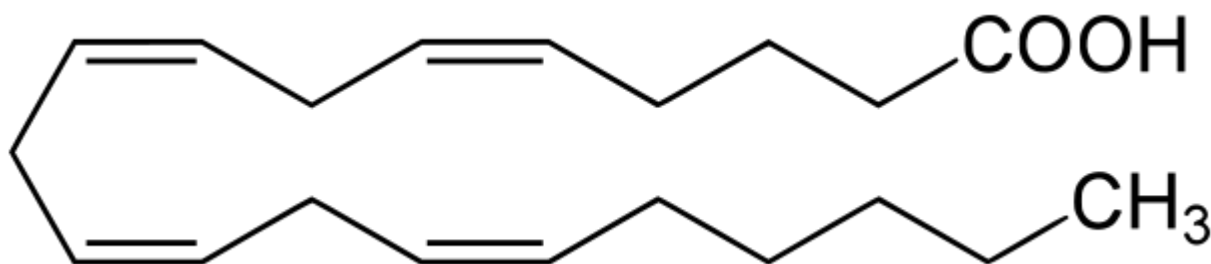
I loro precursori sono ACIDI GRASSI ESSENZIALI come acido LINIOLEICO e LINOLENICO, tali acidi grassi sono detti essenziali in quanto la loro struttura è la seguente:

ACIDO LINIOLEICO → 18:2, cis- Δ^9 , Δ^{12} .

ACIDO LINOLENICO → 18:3, cis- Δ^9 , Δ^{12} , Δ^{15} .

I mammiferi infatti NON SONO CAPACI DI INSERIRE INSATURAZIONI IN POSIZIONE 9, per questo tali composti devono essere assunti dall'esterno.

Da questi due composti si ricava il PRECURSORE FONDAMENTALE DEGLI EICOSANOIDI: L'ACIDO ARACHIDONICO:



In linea generale possiamo dire che gli eicosanoidi sono caratterizzati da:

- elevato e rapido ricambio metabolico.
- Presentano un effetto estremamente specifico a livello di un dato citotipo.
- Agiscono a livello locale e per questo differiscono dagli ormoni (che agiscono invece in luoghi molto distanti dal loro luogo di origine).

possiamo dire che diversi EICOSANOIDI presentano diversa AZIONE a livello del nostro organismo, in particolare ricordiamo che:

- PROSTAGLANDINE: in linea generale stimolano la formazione del SECONDO MESSAGGERO cAMP, si tratta di un secondo messaggero dalle molteplici funzioni, molto diverse anche da cellula a cellula, possiamo dire che agiscono come:

- STIMOLATORI ALLA CONTRAZIONE DELLA MUSCOLATURA LISCIA in particolare rispetto alle tonache muscolari dei vasi sanguiferi.
- STIMOLATORI DI PROCESSI INFIAMMATORI.
- TROMBOSSANI: sono prodotti dalle piastrine e possono portare alla formazione di coaguli e riduzione del flusso sanguifero in prossimità degli stessi.
- LEUCOTRIENI: inducono la contrazione muscolare delle vie aeree polmonari, una sovrapproduzione può portare a situazioni di ASMA.

Le prostaglandine sono sintetizzate in particolare a partire da acidi grassi con 3-5 insaturazioni, presentano inoltre tre ossidrili che donano alla molecola una natura parzialmente idrofila.

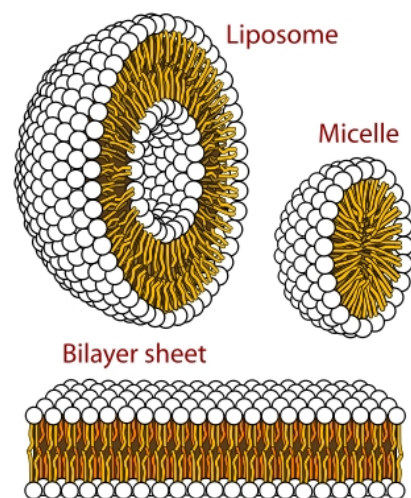
COMPORTAMENTO DI COMPOSTI AMFIPATICI IN ACQUA: composti anfipatici (parzialmente apolari e parzialmente polari) come sono per esempio i lipidi di membrana, presentano in acqua un comportamento molto particolare che varia molto in relazione alla concentrazione che presentano nella soluzione acquosa in cui si trovano:

- SOSTANZE AMFIPATICHE a UNA CODA APOLARE:
 - MONOSTRATO SUPERFICIALE: le teste idrofile si immergono nell'acqua mentre la componente idrofoba emerge dalla stessa.
 - MICELLE: i composti si organizzano in sfere così costituite:
 - le componenti idrofobe si rivolgono verso l'interno della struttura, isolate dal contatto con la soluzione.
 - Le componenti idrofile si rivolgono invece verso l'esterno entrando in contatto con l'ambiente acquoso.
- SOSTANZE AMFIPATICHE a DUE CODE APOLARI:
 - MONOSTRATO SUPERFICIALE: si tratta di una organizzazione molto simile alla precedente, il composto presenta la testa polare immersa nell'acqua e la parte apolare rivolta verso l'esterno della soluzione.
 - LIPOSOMA: in questo caso le componenti amfipatiche si organizzano in una sfera così costituita: due strati di lipidi si sovrappongono portando le componenti apolari a contatto fra loro e rivolgendo le componenti polari rispettivamente verso l'interno e verso l'esterno così da delimitare due aree distinte spazialmente parlando. Complessivamente possiamo dire che questa forma di organizzazione risulta utilissima in farmacologia in quanto consente di veicolare nell'organismo del paziente qualsiasi sostanza semplicemente ponendola in uno di questi LIPOSOMI.

Come sottolineato sia per le componenti amfipatiche a una coda che per quelle a due code idrofobiche si possono formare diverse strutture in soluzione: il discrimine per determinare se si formerà l'una o l'altra è dato sostanzialmente da due fattori:

- IL LIVELLO DI CONCENTRAZIONE DELLE COMPONENTI AMFIPATICHE STESSE.
- LA SUPERFICIE DELLA SOLUZIONE ESPOSTA ALL'ARIA.

Questo perché SOLO NEL MOMENTO IN CUI NON VI SIA PIÙ SPAZIO A LIVELLO DELLA SUPERFICIE LE COMPONENTI AMFIPATICHE SI ORGANIZZERANNO IN SISTEMI SFERICI ALL'INTERNO DELLA SOLUZIONE STESSA.



ACIDI NUCLEICI

gli ACIDI NUCLEICI sono molecole importantissime depositarie della informazione genetica e della sua TRADUZIONE, possiamo schematizzare il processo di traduzione in questo modo:



solo in rari casi, in alcuni VIRUS, ad essere depositario della informazione genetica è l'RNA, negli altri casi è SEMPRE IL DNA.

DNA: si tratta di un POLINUCLEOTIDE, risultato della condensazione quindi di diversi nucleotidi caratterizzati dalla presenza di legame FOSFODIESTEREO; un nucleotide è composto di:

- UNA BASE AZOTATA.
- UNA MOLECOLA DI DEOSSIRIBOSIO.
- DEI GRUPPI FOSFATO.

RNA: si tratta di nuovo di un POLINUCLEOTIDE, molto simile al DNA a livello strutturale, ma caratterizzato dalla presenza di:

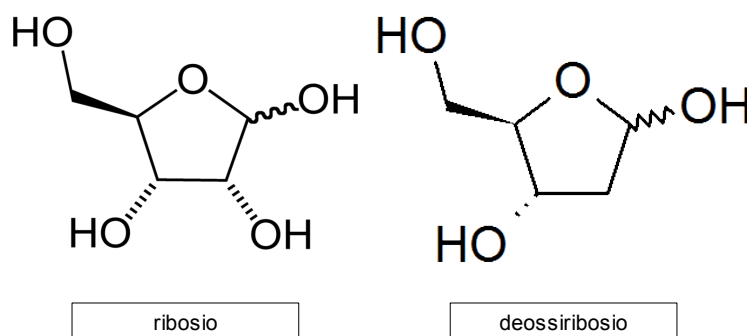
- UNA BASE AZOTATA DIVERSA RISPETTO ALLE 4 CHE COMPONGONO IL DNA.
- UNA MOLECOLA DI RIBOSIO e non di deossiribosio.
- DEI GRUPPI FOSFATO.

I nucleotidi possiamo quindi dire che in linea generale sono composti di:

GRUPPI FOSFATO: si tratta di gruppi derivati dell'acido fosforico associati allo zucchero pentoso tramite legame FOSFOESTEREO.

ZUCCHERO PENTOSO: diverso appunto a seconda che si tratti di DNA o di RNA, in particolare:

- DNA = DEOSSIRIBOSIO.
- RNA = RIBOSIO.

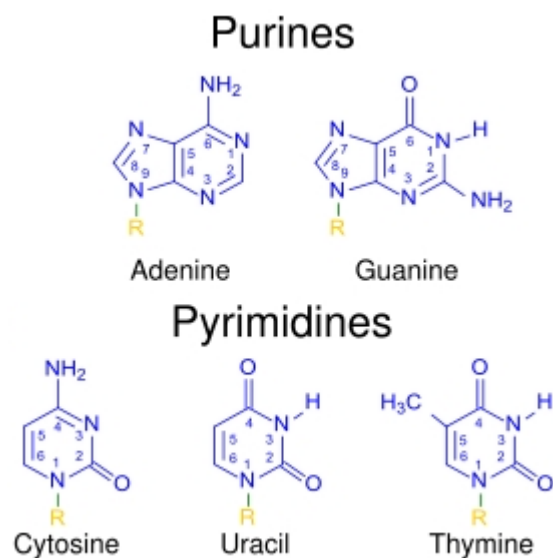


La differenza è minima a livello strutturale ma essenziale a livello chimico: IL DEOSSIRIBOSIO si presenta MENO SOGGETTO AD ATTACCHI DI TIPO IDROLITICO in quanto presenta un atomo di ossigeno in meno; tale conformazione si spiega in virtù del ruolo biologico delle due molecole: il DNA deve essere il più possibile protetto da fenomeni di alterazione legati ad attacchi di tipo chimico (e non solo).

BASE AZOTATA: si tratta di una struttura ad anello contenente azoto e legata al carbonio 1' dello zucchero pentoso, DNA ed RNA sono composti di quattro basi azotate ciascuno, tuttavia una base differisce a livello delle due catene polinucleotidiche:

- DNA: costituito di:

- due basi PURINICHE:
 - adenina.
 - Guanina.
- Due basi PIRIMIDINICHE:
 - timina.
 - Citosina.
- RNA: costituito di:
 - due basi PURINICHE:
 - adenina.
 - Guanina.
 - Due basi PIRIMIDINICHE:
 - citosina.
 - Uracile.



Definiamo in particolare per quanto riguarda questo tipo di composti e la loro organizzazione strutturale:

- NUCLEOSIDE = base azotata + pentoso.
- NUCLEOTIDE = base azotata + pentoso + gruppi fosfato.

NOMENCLATURA: si distinguono numerose specie chimiche composte dagli elementi sopracitati, in particolare ricordiamo che:

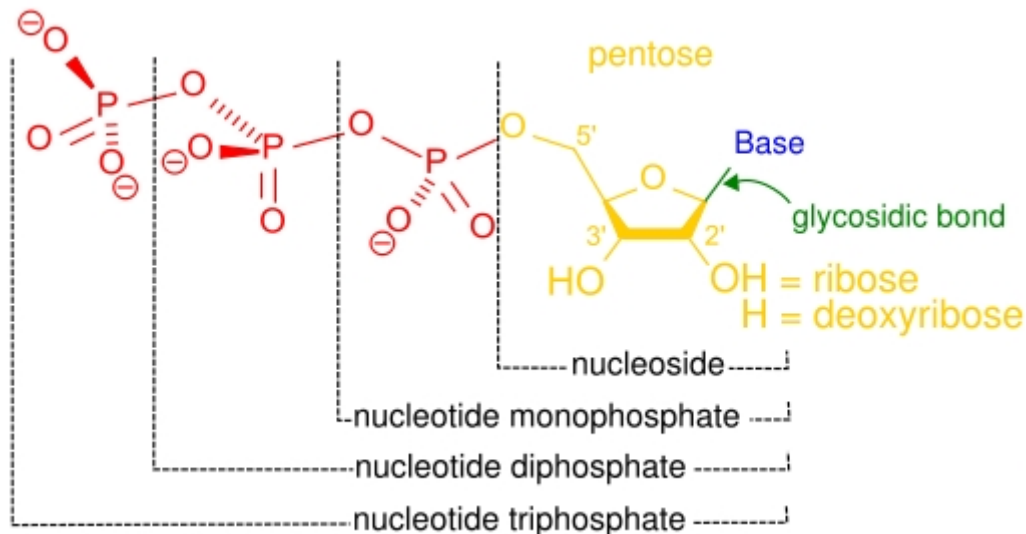
	BASE	NUCLEOSIDE	NUCLEOTIDE
DNA	adenina	deossiadenosina	dAMP dADP dATP
	guanina	deossiguanosina	dGMP dGDP dGTP
	citosina	deossicitidina	dCMP dCDP dCTP
	timina	deossitimidina	dTMP dTDP dTTP
RNA	adenina	adenosina	AMP ADP ATP
	guanina	guanosina	GMP GDP GTP
	citosina	citidina	CMP CDP CTP

	uracile	uridina	UMP UDP UTP
--	---------	---------	-------------

Dove chiaramente:

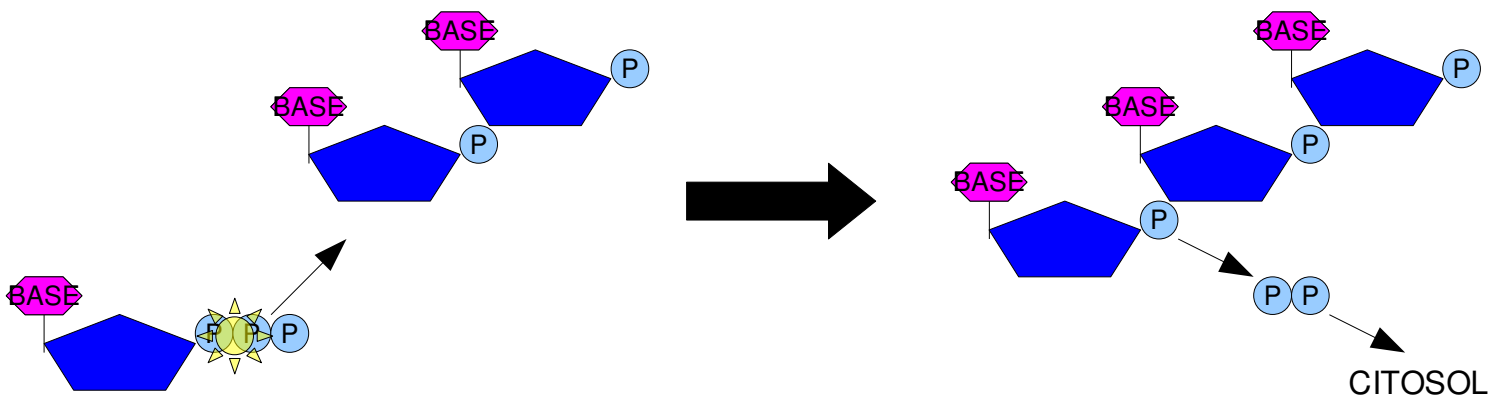
- “d” rappresenta LA PRESENZA DI DEOSSIRIBOSIO piuttosto che RIBOSIO.
- Le lettere M, D, T rappresentano:
 - M = monofosfato.
 - D = difosfato.
 - T = trifosfato.

I fosfati vengono indicati nell'ordine dal più vicino al pentoso al più lontano come ALFA BETA E GAMMA.



IL LEGAME TRA NUCLEOTIDI:

i nucleotidi vengono sintetizzati nella forma di NUCLEOTIDI TRIFOSFATO, questo risulta essenziale per i meccanismi di formazione dei legami FOSFOESTEREI dove il legame, detto per la precisione FOSFODIESTEREO viene a crearsi tra IL GRUPPO FOSFATO LEGATO AL CARBONIO 5' DEL PENTOSO e l'estremità 3' DEL PENTOSO DI UN ALTRO NUCLEOTIDE. La formazione di tale legame è garantita dalla ENERGIA DI IDROLISI DEI GRUPPI FOSFATO ASSOCIATI AL RIBOSIO in questo modo:



si distinguono quindi due estremità distinte:

- 3' → che altro non è se non l'estremità dello zucchero cui si lega tramite legame fosfoestereo

un nucleotide a quello vicino.

- 5' che è l'estremità legante il fosfato libera che apre la catena.

UN FILAMENTO NUCLEOTIDICO SI LEGGE SEMPRE IN DIREZIONE 5' → 3'.

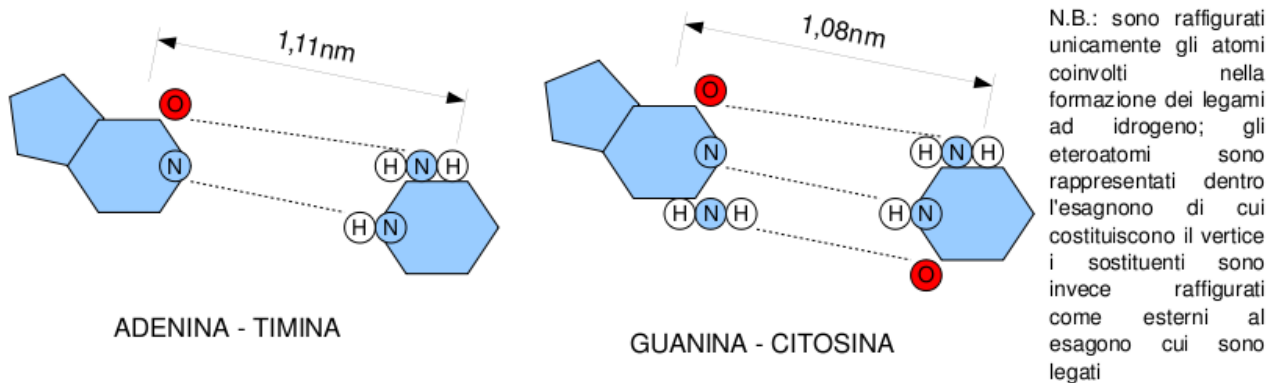
IL DOPPIO FILAMENTO:

una volta associati in catene i nucleotidi tendono spontaneamente ad instaurare delle relazioni con nucleotidi di altre catene limitrofe, in particolare possiamo dire che DUE CATENE NUCLEOTIDICHE SI APPAIANO a COPPIE generando UN DOPPIO FILAMENTO COSÌ ORGANIZZATO:

- l'ADENINA si appaia unicamente con la TIMINA formando DUE LEGAMI AD IDROGENO.
- La CITOSINA si appaia unicamente con la GUANINA generando TRE LEGAMI AD IDROGENO.

La formazione di una struttura di questo tipo è essenziale per garantire al filamento INTEGRITÀ STRUTTURALE infatti in tali condizioni le distanze di legame tra le basi sono estremamente simili:

- A-T = 1,11 nm.
- G-C = 1,08 nm.



Formatasi la DOPPIA ELICA DEL DNA un'altra forza STABILIZZANTE interviene nella stabilizzazione della doppia elica: SI INSTAURANO FRA LE COMPONENTI APOLARI DELLA CATENA NUCLEOTIDICA FORZE APOLARI ESTREMAMENTE IMPORTANTI.

Come per le proteine anche per il DNA si riconosce la presenza di STRUTTURE PRIMARIE e SECONDARIE:

- LA STRUTTURA PRIMARIA altro non è se non la sequenza delle basi nucleotidiche.
- LA STRUTTURA SECONDARIA è una struttura tridimensionale che risulta IDENTICA PER TUTTI I VIVENTI: LA DOPPIA ELICA, avvolgimento elicoidale del DNA che presenta un passo di 3,4Å.

In natura esistono in realtà diverse tipologie di ELICHE, si ricorda sicuramente la presenza di:

- ELICA A → tipica dell'RNA.
- ELICA B → la più comune, tipica del DNA.
- ELICA Z → si presenta raramente nel DNA e la sua funzione è tuttora ignota, sembra avere un ruolo nella selezione della espressione genica.

L'RNA:

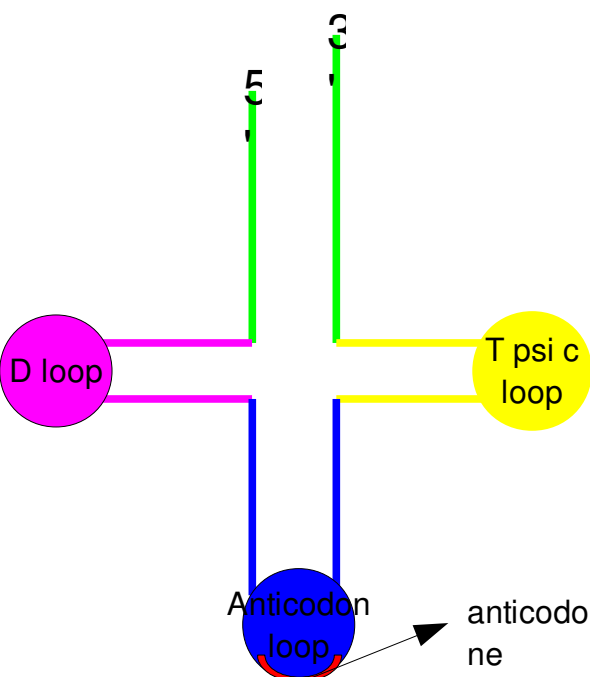
L'RNA differisce dal DNA per la presenza del RIBOSIO al posto del DEOSSIRIBOSIO e per la sostituzione della TIMINA con l'URACILE. Esistono diverse tipologie di RNA, queste sono classificabili in base alla loro FUNZIONE in:

- RNA MESSAGGERO O mRNA: trasporta l'informazione del DNA ai meccanismi cellulari di SINTESI PROTEICA, presenta una vita BREVE, viene degradato in breve tempo una volta trasmesso il segnale e codificata la proteina, in caso contrario la proteina verrebbe tradotta continuamente.
- RNA TRANSFER o tRNA: attiva gli amminoacidi per la sintesi proteica e assicura loro la corretta POSIZIONE nel POLIPEPTIDE, sono metabolicamente stabili. La loro azione è sostanzialmente di legare a sé stessi i singoli amminoacidi attivandoli.
- RNA RIBOSOMIALE o rRNA: la sintesi delle proteine ha luogo a livello RIBOSOMIALE, sui RIBOSOMI, si tratta di strutture metabolicamente ESTREMAMENTE STABILI al punto che si pensa rappresentino il residuo del corredo genetico di un essere un tempo indipendente.

Nell'RNA la TIMINA è sostituita con l'URACILE per un motivo molto semplice: normalmente la CITOSINA, la terza base pirimidinica, tende a deaminare trasformandosi in URACILE, se fosse presente a livello del DNA l'URACILE il SISTEMA DI RIPARAZIONE DEL DNA non potrebbe distinguere una molecola di uracile da una citosina deaminata; per risolvere questo problema a livello del DNA si trova la TIMINA che altro non è se non un URACILE METILATO.

RNA MESSAGGERO: si tratta, come già detto, dell'RNA responsabile della trascrizione del segnale genetico e del suo trasporto al citosol, possiamo dire che presenta una STRUTTURA SECONDARIA detta ELICA A: si tratta di una struttura non canonica e spesso imprevedibile a livello tridimensionale in quanto PRESENTA DEGLI ACCOPPIAMENTI NON CANONICI DI BASI AZOTATE.

RNA TRANSFER: ha una funzione fondamentale nella traduzione del segnale, strutturalmente parlando è costituito di 4 subunità diverse così definite:



IN VERDE zona accettrice: qui risiede l'amminoacido nel momento in cui si sta formando la proteina. Tale amminoacido si lega alla struttura dell'RNA tramite il CARBONIO ALFA CARBOSSILICO che si lega SULL'OSSIDRILE DEL RIBOSIO IN POSIZIONE 3'.

IN GIALLO ansa t-psi-c: così definita per la presenza di una base anomala, la PSEUDO URIDINA.

IN BLU ansa dell'anticodone: ove risiedono le tre basi azotate complementari alla sequenza di DNA codificante per l'amminoacido associato al tRNA in questione.

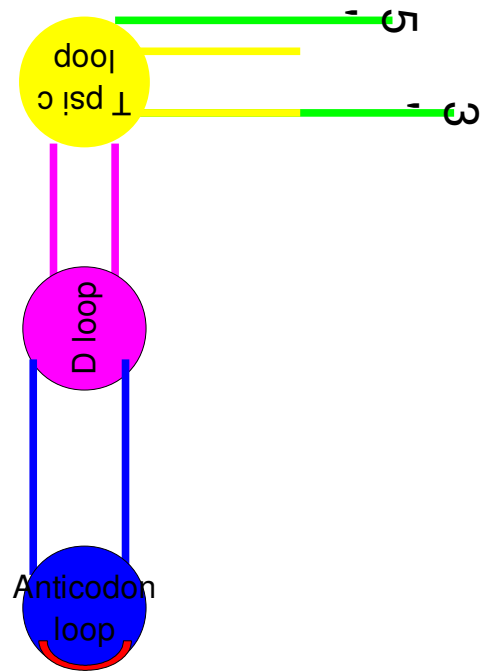
IN VIOLA ansa D.

LA STRUTTURA REALE DELL'RNA è decisamente diversa dalla struttura planare qui raffigurata, possiamo dire che assume una forma di questo tipo:

possiamo dire che:

- le anse D e T-psi-C si sovrappongono fra loro.
- LE AREE:
 - anticodonica.
 - Accettrice.

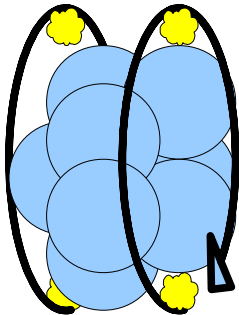
Risultano invece esposte in modo molto evidente di modo da rendere più funzionale la molecola e stimolare la sua attività.



LE PROTEINE NUCLEICHE:

il DNA degli eucarioti è estremamente esteso, raggiunge i due metri di lunghezza ma viene ALTAMENTE COMPRESSO grazie alla azione di proteine come gli ISTONI che vanno a creare degli aggregati con il DNA detti CROMATINA.

Esistono 5 tipi di ISTONI: H1, H2A, H2B, H3, H4; tali strutture si aggregano andando a formare degli OTTAMERI (complessi di 8 proteine) associati a DNA e stabilizzati dall'ulteriore inserimento di un istone H1 a stabilizzare il tutto.



IN AZZURRO centralmente e più grandi le proteine costituenti l'ottamero, si tratta di coppie delle proteine H2A, H2B, H3, H4.

IN NERO il doppio avvolgimento della doppia elica del DNA intorno all'ottamero.

IN GIALLO le proteine H1 che, interponendosi tra la catena del DNA e le proteine istoniche vanno a stabilizzare la struttura.

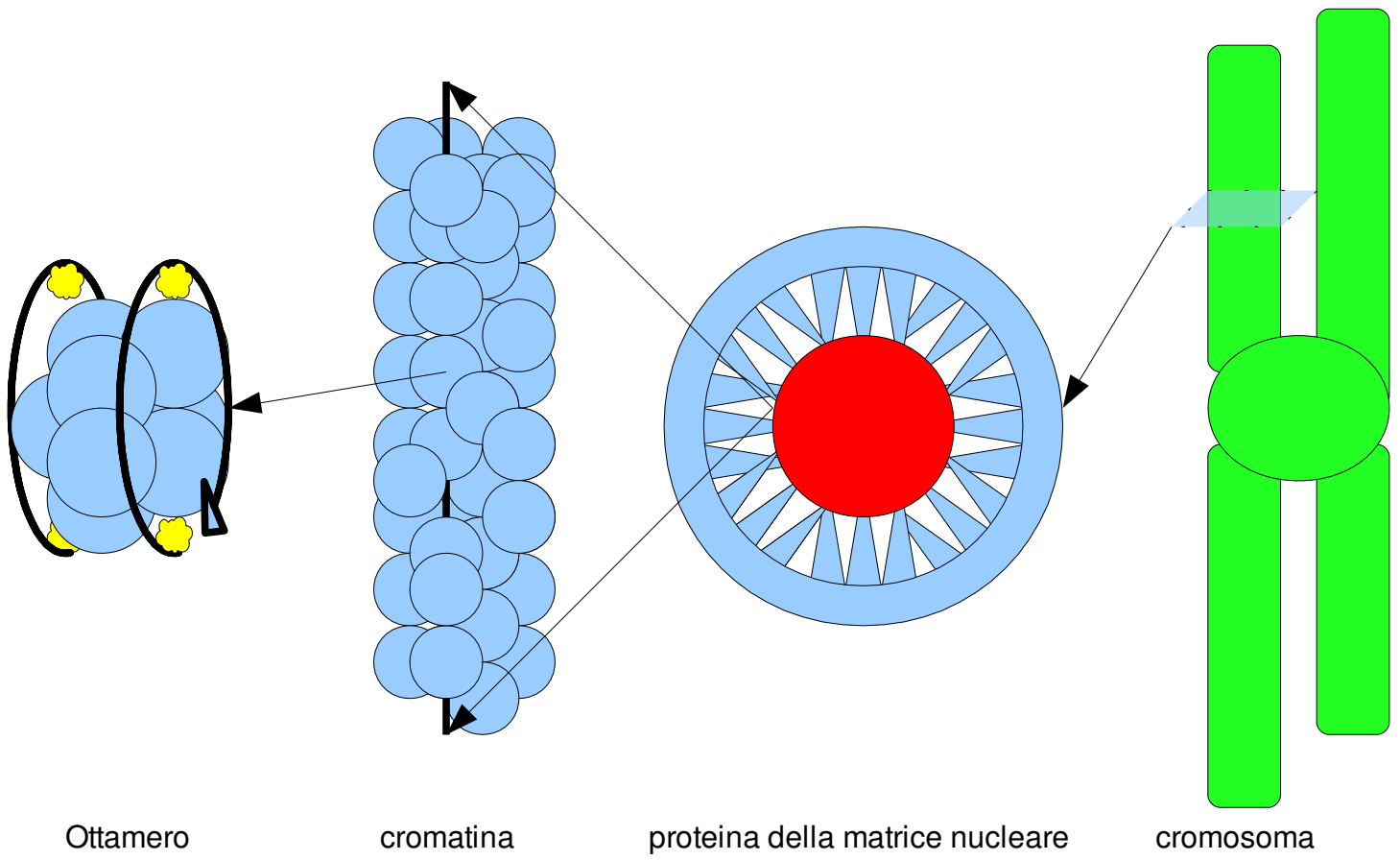
GLI ISTONI sono proteine di natura tipicamente basica che vanno grazie alla presenza di tali cariche positive riescono a attrarre il DNA e le sue cariche negative (i fosfati) compattando la struttura.

ISTONI e DNA complessati vanno a formare il cosiddetto NUCLEOSOMA.

Tuttavia la compattezza non è sufficiente a garantire la chiusura di un materiale tanto voluminoso nel nucleo, a questo punto i sistemi adottati dalla cellula sono i seguenti:

- GLI ISTONI SI COMPATTANO INTORNO AD UNA FIBRA PROTEICA andando a costituire la cosiddetta CROMATINA. Tale meccanismo provoca la compattazione della struttura fino a 30nm di diametro.
- LE FIBRE DI CROMATINA si associano con le due estremità a quelle che vengono definite PROTEINE DELLA MATRICE CELLULARE andando a costituire una struttura a raggiera. Struttura delle proteine della matrice e loro natura (anionica cationica ecc...) non sono ancora note.
- TALI STRUTTURE A RAGGERA SI APPAIANO UNA SULL'ALTRA ANDANDO A FORMARE IL CROMOSOMA portando la compattazione del genoma ai massimi livelli

consentiti, 10-30 micrometri di diametro.



COENZIMI:

I coenzimi presenti nel nostro corpo sono numerosi e presentano natura molto diversa uno dall'altro, in particolare ricordiamo due COENZIMI REDOX estremamente importanti:

FAD: flavina adenina dinucleotide.

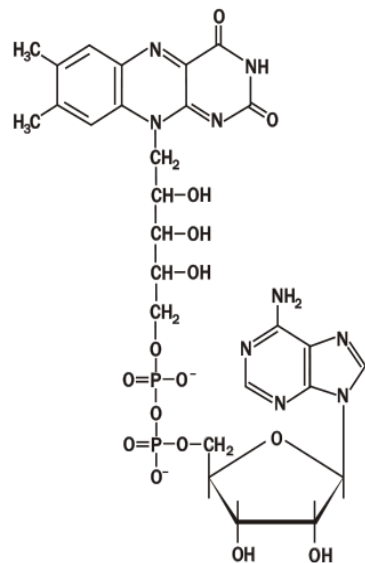
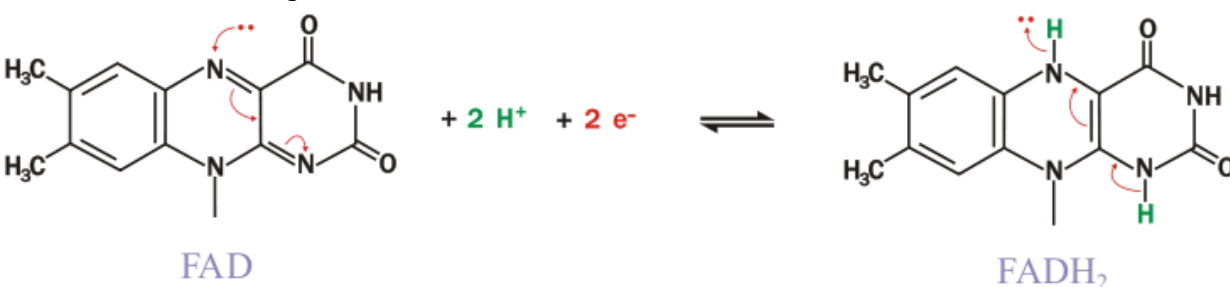
NAD: nicotinammide adenina dinucleotide.

Un coenzima di per sé altro non è se non un composto, diverso dall'enzima, che si occupa di completare l'azione dell'enzima stesso garantendo la RIUSCITA DELLA REAZIONE CHIMICA; spesso si tratta di uno ione o di un composto di varia natura; spesso elementi presenti in tracce nel nostro organismo sono COENZIMI di diverse e varie reazioni:

1. FLAVINA ADENINA DINUCLEOTIDE: si tratta di una struttura dinucleotidica composta di due distinte parti quindi:

1. UN NUCLEOTIDE VERO E PROPRIO la adenina.
2. UN NUCLEOTIDE ALTERNATIVO costituito di:
 1. una struttura alternativa alla base azotata, un derivato della VITAMINA PP o NICOTINAMMIDE (acido nicotinico).
 2. Un polialcool detto RIVITOLO a 5 atomi di carbonio.

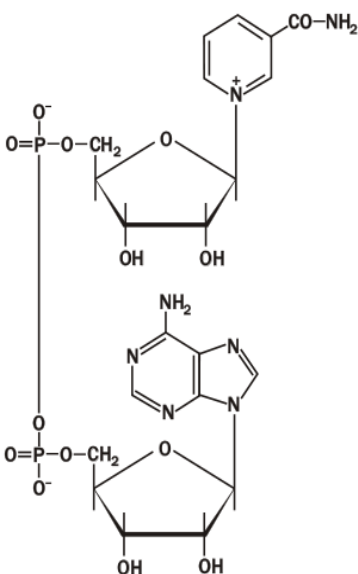
LA REATTIVITÀ DI QUESTO COMPOSTO è data dalla presenza di due atomi di AZOTO nelle posizioni 1 e 5: questi due atomi di azoto ASSUMONO SU DI SE DUE ATOMI DI IDROGENO RIDUCENDOSI in questo modo:



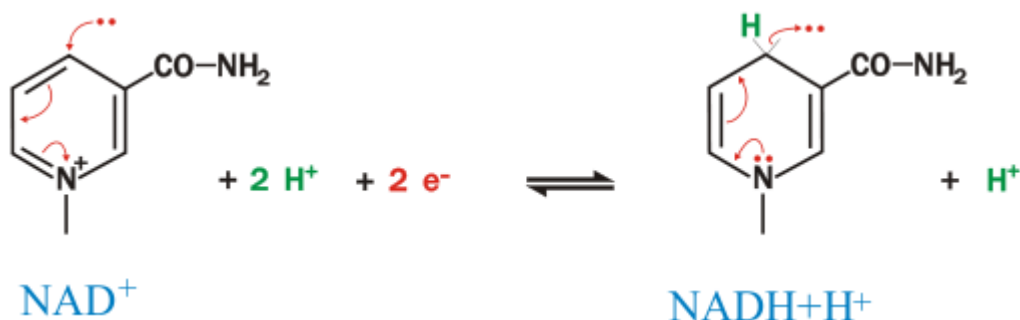
FAD (flavinadenindinucleotide)

si riconoscono quindi:

1. FAD forma ossidata del coenzima.
2. FADH₂ forma ridotta del coenzima.
2. NICOTINAMMIDE ADENINA DINUCLEOTIDE: si tratta di un coenzima dalla struttura simile a quella di un nucleotide caratterizzato dalla presenza di una struttura chimica analoga ad una base: LA NICOTINAMMIDE che è anche il CENTRO ATTIVO DELLA MOLECOLA:



NAD⁺ (nicotinammideadenindinucleotide)



Perin Giordano; propedeutica biochimica 7: coenzimi

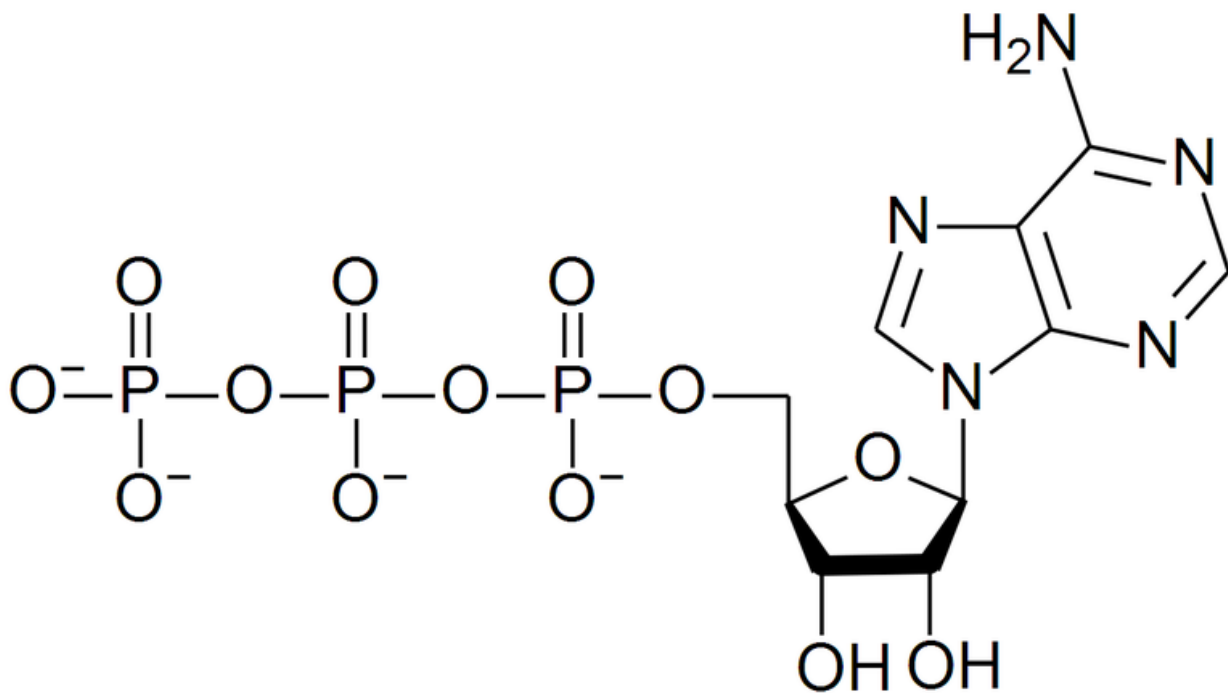
naturalmente si riconoscono le due forme ridotta (NADH (H+)) e ossidata (NAD+).
Si riconosce anche la presenza di un ulteriore coenzima derivato della NICOTINAMMIDE:
 NADP+ , si tratta di una struttura identica a quella NAD+ , tuttavia presenta un gruppo fosfato esterificato in posizione 2' sul pentoso della struttura nucleotidica.

L'ATP:

l'ATP è la moneta di scambio energetico cellulare, si tratta di un nucleotide trifosfato costituito quindi di ADENINA, RIBOSIO E TRE GRUPPI FOSFATO; è estremamente importante per la ELEVATA ENERGIA DI IDROLISI DEL LEGAME TRA I GRUPPI FOSFATO CHE LO COMPONGONO = 7,4 kcal/mol.

Viene utilizzato dalle cellule per numerose funzioni:

- ACCUMULO DI ENERGIA: in particolare rispetto al muscolo scheletrico ma anche per tutte le altre cellule del nostro corpo.
- ACCOPPIAMENTO DI REAZIONI altrimenti energeticamente non possibili.
- SINTESI DI RNA.
- SINTESI DI ALTRI NUCLEOTIDI che possono poi essere utilizzati per:
 - sintetizzare RNA.
 - Sintetizzare DNA grazie alla azione di enzimi che trasformano ribonucleotidi in deossiribonucleotidi (difosfonucleoside reductasi).



Il materiale pubblicato è posto sotto [licenza creative commons](#)



[Leggi le note legali.](#)

Trovi una raccolta dei miei appunti e molto altro su

www.sonofgreatmatrix.altervista.org

nella sezione "I MIEI APPUNTI".

Tutte le immagini non prodotte da me (e di conseguenza poste sotto la medesima licenza sopra descritta) sono tratte:

- DA WIKIPEDIA e sono quindi poste sotto licenza, nello specifico le licenze possono essere:
 - [Creative Commons Attribution-ShareAlike 3.0 Unported License.](#)
 - [GNU Free Documentation License.](#)

Ogni immagine riporta uno specifico link alla pagina di riferimento su wikipedia dove sono indicate le specifiche licenze.

- DA UNA VECCHIA EDIZIONE DEL GRAY'S ANATOMY del 1918 che ha perso il diritto d'autore, tali immagini sono completamente opensource e le [trovate qui.](#)

Nonostante le mie attenzioni e le attenzioni delle persone che mi aiutano (e che ringrazio) sicuramente possono essere presenti degli errori o delle imprecisioni che vi invito, se possibile, a segnalarmi. Per qualsiasi problema, errori, consigli, informazioni mandami una mail a:

figliodibuonamatrix@gmail.com



Giordano Perin

I miei appunti li trovi anche su:
www.sonofgreatmatrix.altervista.org
Per qualsiasi problema mandami una mail a:
pperin@alice.it
figliodibuonamatrix@gmail.com