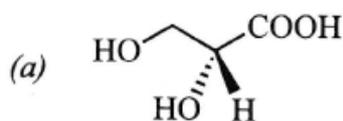
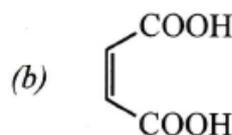


14.1 Ciascuno dei seguenti composti ha un nome comune ben conosciuto. Un derivato dell'acido glicerico è un intermedio nella glicolisi (Paragrafo 22.4). L'acido maleico è un intermedio nel ciclo degli acidi tricarbossilici (TCA). L'acido mevalonico è un intermedio nella biosintesi degli steroidi (Paragrafo 19.4). Scrivi i nomi IUPAC di questi composti. Accertati di indicare la configurazione esatta per ognuno.



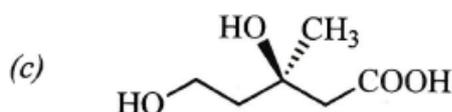
Acido glicerico

Acido (R)-2,3-diidrossipropanoico



Acido maleico

Acido cis-2-butendioico
o **Acido (Z)-2-butendioico**



Acido mevalonico

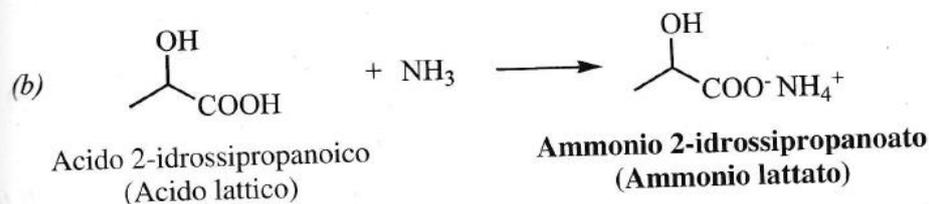
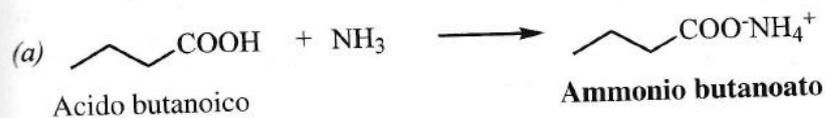
Acido (R)-3,5-diidrossi-3-metilpentanoico

14.2 Associa a ciascun composto con l'appropriato valore di pK_a .

L'acido 2,2-dimetilpropanoico ha un pK_a paragonabile a quello di un acido carbossilico alifatico non sostituito. L'acido lattico è più forte per due motivi: l'effetto induttivo del gruppo ossidrilico presente su di un atomo di carbonio sp^3 adiacente al gruppo carbossilico ed il fatto che il gruppo ossidrilico può anche stabilizzare l'anione carbossilato dell'acido deprotonato tramite un legame idrogeno intramolecolare. L'acido trifluoroacetico è ancora più forte a causa degli effetti induttivi combinati dei tre atomi di fluoro.

	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{C}\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	CF_3COOH	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}\text{COOH} \end{array}$
	Acido 2,2-dimetilpropanoico	Acido trifluoroacetico	Acido 2-idrossipropanoico (Acido lattico)
pK_a	5.03	0.22	3.08

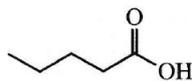
Scrivi l'equazione della reazione di ciascuno degli acidi dell'Esempio 14.3 con l'ammoniaca e assegna il nome al sale formatosi.



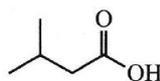
Struttura e nomenclatura

14.7 Assegna il nome e disegna le formule di struttura dei quattro acidi carbossilici di formula molecolare C₅H₁₀O₂. Quale di questi acidi carbossilici è chirale?

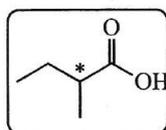
Ci sono quattro isomeri C₅H₁₀O₂ che sono acidi carbossilici, dei quali uno è chirale. Lo stereocentro è indicato con un asterisco.



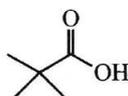
Acido pentanoico



Acido 3-metilbutanoico

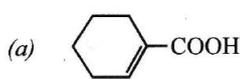


Acido 2-metilbutanoico

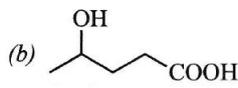


Acido 2,2-dimetilpropanoico

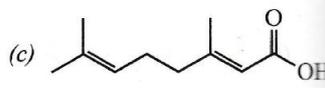
14.8 Assegna il nome IUPAC a ciascun composto.



Acido 1-cicloesencarbossilico



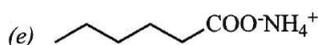
Acido 4-idrossipentanoico



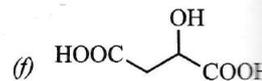
Acido (2E)-3,7-dimetil-2,6-ottadienoico



Acido 1-metilciclopentanocarbossilico

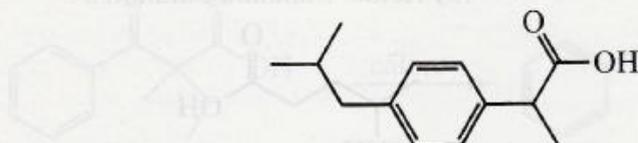


Esanoato d'ammonio



Acido 2-idrossibutandioico

14.11 Il nome IUPAC dell'ibuprofene è acido 2-(4-isobutilfenil)propanoico. Disegna la formula di struttura dell'ibuprofene.

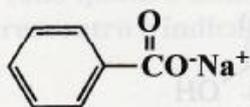


Acido 2-(4-isobutilfenil)propanoico

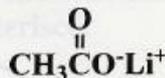
(Ibuprofene)

14.12 Disegna le formule di struttura di questi sali.

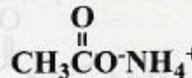
(a) Sodio benzoato



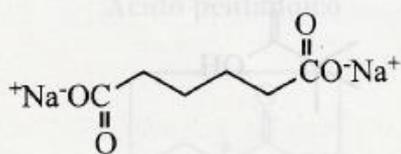
(b) Litio acetato



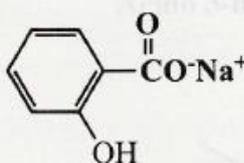
(c) Ammonio acetato



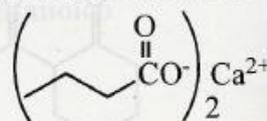
(d) Disodio adipato



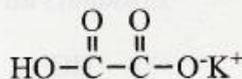
(e) Sodio salicilato



(f) Calcio butanoato



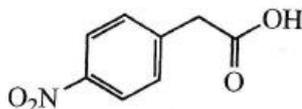
14.13 Il sale monopotassico dell'acido ossalico è presente in certi vegetali a foglia larga, come il rabarbaro. Sia l'acido ossalico che i suoi sali sono velenosi in alte concentrazioni. Disegna la formula di struttura dell'ossalato monopotassico.



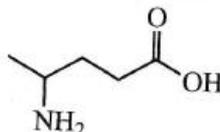
Ossalato monopotassico

14.9 Disegna le formule di struttura di questi acidi carbossilici.

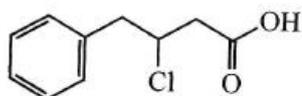
(a) Acido 4-nitrofenilacetico



(b) Acido 4-amminobutanoico



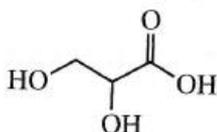
(c) Acido 3-cloro-4-fenilbutanoico



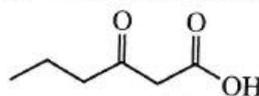
(d) Acido cis-3-esendioico



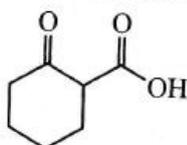
(e) Acido 2,3-diidrossipropanoico



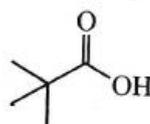
(f) Acido 3-ossoesanoico



(g) Acido 2-ossocicloesancarbossilico



(h) Acido 2,2-dimetilpropanoico



14.10 L'acido megatomoico, l'attrattivo sessuale della femmina del coleottero dal guscio nero, ha questa struttura.



Acido megatomoico

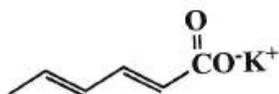
(a) Qual è il suo nome IUPAC?

Il suo nome IUPAC è acido 3,5-tetradecadienoico.

(b) Determina il numero dei possibili stereoisomeri per questo composto.

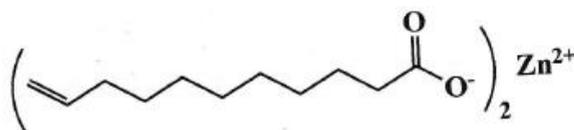
Sono possibili quattro stereoisomeri; ciascun doppio legame può avere sia configurazione E che Z (cis o trans).

14.14 Il potassio sorbato viene aggiunto come conservante in certi cibi per impedire a batteri e muffe di causare il deterioramento del cibo e per estenderne il periodo di conservazione. Il nome IUPAC del potassio sorbato è potassio (2E,4E)-2,4-esadienoato. Disegna la formula di struttura del potassio sorbato.



Potassio (2E,4E)-2,4-esadienoato
(Potassio sorbato)

14.15 Lo zinco 10-undecenoato, il sale di zinco dell'acido 10-undecenoico, viene usato per trattare certe infezioni fungine, in particolare la tinea pedis (il piede d'atleta). Disegna la formula di struttura di questo sale di zinco.

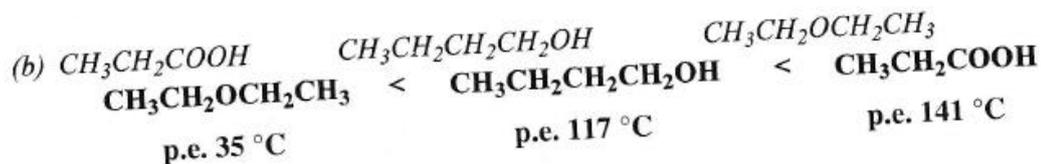
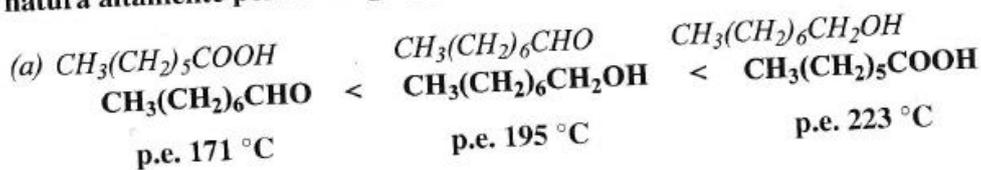


Zinco 10-undecenoato

Proprietà fisiche

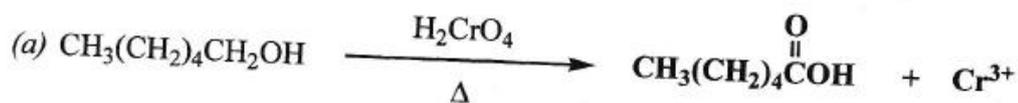
14.16 Sistema i composti di ciascun gruppo in ordine di punto di ebollizione crescente:

Maggiore è la capacità di formare legami idrogeno, più alto è il punto di ebollizione. Sia gli acidi carbossilici che gli alcoli agiscono come donatori ed accettori di legami idrogeno, per cui hanno maggiore capacità di formare legami idrogeno rispetto a chetoni, aldeidi ed eteri. Gli acidi carbossilici hanno un maggior grado di legami idrogeni data la natura altamente polare del gruppo carbossilico.

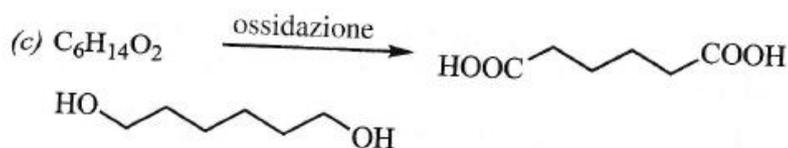
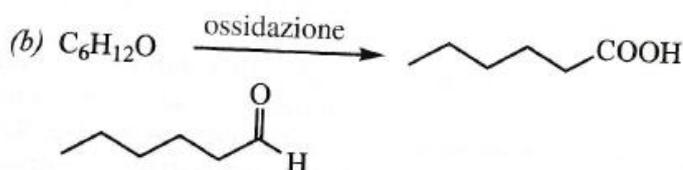
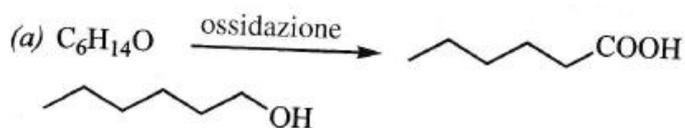


Preparazione degli acidi carbossilici

14.17 Disegna la formula del prodotto formato trattando ciascun composto con acido cromico caldo, H_2CrO_4 .



14.18 Disegna la formula di struttura di un composto di data formula molecolare che, per ossidazione con acido cromico, dà l'acido carbossilico o dicarbossilico mostrato.

**Acidità degli acidi carbossilici**

14.19 Qual è l'acido più forte di ciascuna coppia?

(a) Il fenolo (pK_a 9,95) o l'**acido benzoico** (pK_a 4,17)

Ricorda che il pK_a è il \log_{10} negativo di K_a . Minore è il pK_a , più forte è l'acido, così l'acido benzoico risulta essere quello più forte.

(b) L'acido lattico ($K_a 8.4 \times 10^{-4}$) o l'acido ascorbico ($K_a 7.9 \times 10^{-5}$)

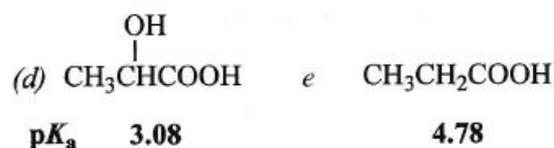
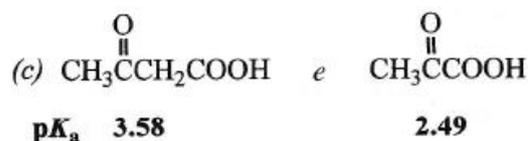
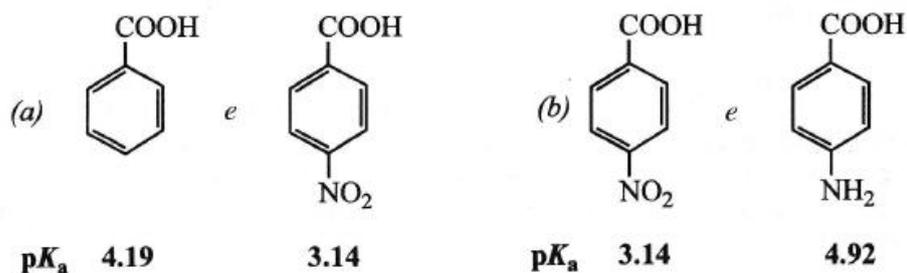
Maggiore è il valore di K_a , più forte è l'acido, così l'acido lattico risulta essere quello più forte.

14.20 Sistema i seguenti composti in ordine di acidità crescente: acido benzoico, alcol benzilico e fenolo.

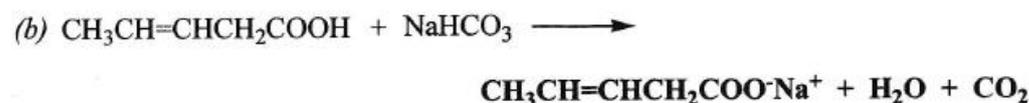
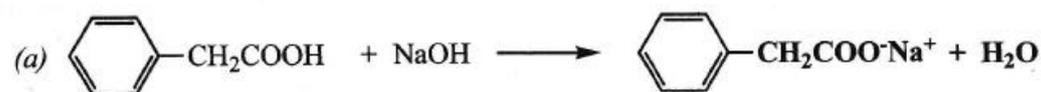
Occorre ricordare i valori di pK_a per gli alcoli (pK_a 16-18), fenoli (pK_a 10-11) ed acidi carbossilici (pK_a 4-5). Usando questi valori, possiamo stabilire un ordine di acidità per i seguenti composti:

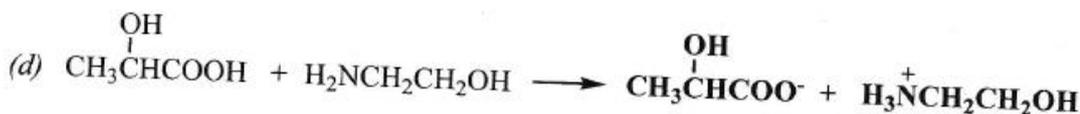


14.21 Assegna a ciascun acido l'appropriato pK_a .



14.22 Completa le seguenti reazioni acido-base:





14.23 Il valore normale del pH del sangue varia tra 7.35 e 7.45. In queste condizioni, ti aspetti che il gruppo carbossilico dell'acido lattico (pK_a 4.07) si trovi principalmente come gruppo carbossilico o come anione carbossilato? Spiega.

Ricorda che:

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{HA}]}$$

così dividendo entrambi i membri per $[\text{H}^+]$ si ha

$$\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{K_a}{[\text{H}^+]}$$

Dove $[\text{H}^+]$ può essere calcolata dal pH, $[\text{HA}]$ è la concentrazione dell'acido lattico, e $[\text{A}^-]$ è la concentrazione della base coniugata carbossilato. Perciò, se il rapporto $K_a/[\text{H}^+]$ è maggiore di 1, $[\text{A}^-]$ sarà la forma predominante. Se il rapporto $K_a/[\text{H}^+]$ è minore di 1, allora $[\text{HA}]$ sarà la forma predominante. Ricorda che $\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+]$, così un pH di 7.4 corrisponde a $[\text{H}^+] = 4.0 \times 10^{-8} \text{ M}$.

$$pK_a = -\log_{10} K_a \quad \text{così per l'acido lattico,} \quad K_a = 10^{-(K_a)} = 8.4 \times 10^{-4}$$

$$\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{K_a}{[\text{H}^+]} = \frac{8.4 \times 10^{-4}}{4.0 \times 10^{-8}} = 2.1 \times 10^4$$

Perciò, l'acido lattico, nel plasma sanguigno, esisterà principalmente come anione carbossilato.

14.24 Il pK_a dell'acido ascorbico (Paragrafo 16.6) è 4.76. Ti aspetti che l'acido ascorbico sciolto nel plasma sanguigno (pH 7.35-7.45) si trovi principalmente come acido ascorbico o come anione ascorbato? Spiega.

Utilizzando le relazioni ed i calcoli del Problema 14.23, a $\text{pH} = 7.4$, $[\text{H}^+] = 4.0 \times 10^{-8}$:

$$\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{K_a}{[\text{H}^+]} = \frac{1.7 \times 10^{-5}}{4.0 \times 10^{-8}} = 4.3 \times 10^2$$

Perciò l'acido ascorbico esisterà principalmente come anione ascorbato.

14.25 L'acido ascorbico in eccesso viene escreto con le urine, il cui pH varia normalmente tra 4.8 e 8.4. Quale forma dell'acido ascorbico ti aspetti che sia presente nelle urine a pH 8.4, quella libera o quella anionica? Spiega.

Utilizzando le relazioni ed i calcoli del Problema 14.23, a pH = 8.4, $[H^+] = 4.0 \times 10^{-9}$:

$$\frac{[A^-]}{[HA]} = \frac{K_a}{[H^+]} = \frac{7.9 \times 10^{-5}}{4.0 \times 10^{-9}} = 2.0 \times 10^4$$

Perciò, al pH 8.4 delle urine, l'acido ascorbico esisterà principalmente come anione ascorbato.

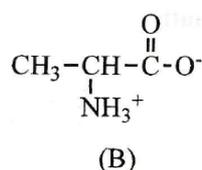
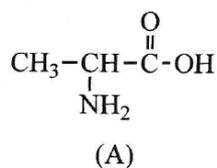
14.26 Il pH del succo gastrico umano varia normalmente tra 1.0 e 3.0. Quale forma dell'acido lattico (pK_a 4.07) ti aspetti che sia presente nello stomaco, quella indissociata o l'anione?

Utilizzando le relazioni ed i calcoli del Problema 14.23, a pH = 3.0, $[H^+] = 1.0 \times 10^{-3}$:

$$\frac{[A^-]}{[HA]} = \frac{K_a}{[H^+]} = \frac{8.4 \times 10^{-4}}{1.0 \times 10^{-3}} = 0.85$$

Perciò, l'acido lattico esisterà principalmente nella forma acida protonata nei succhi gastrici a pH < 3.0.

14.27 Qui di seguito sono riportate due formule di struttura dell'amminoacido alanina (Paragrafo 19.2). L'alanina è meglio rappresentata dalla formula di struttura A o dalla B? Spiega.



Gli amminoacidi hanno sia componenti acidi che basici sulla stessa molecola ed esisteranno come il sale interno detto zwitterione (struttura B).