

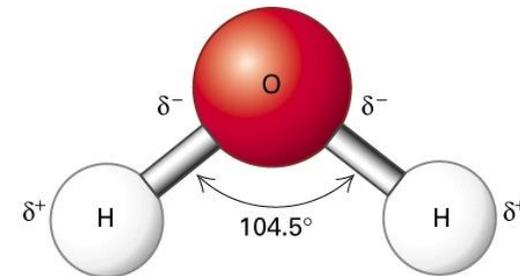
# **Requisiti di Chimica Generale e Organica**

## Cap.2

# L'Acqua e le biomolecole

**La chimica delle molecole biologiche è profondamente influenzata dal fatto che il solvente di tutte le reazioni è l'acqua**

L'ossigeno è un elemento altamente elettronegativo, il cui nucleo attrae gli elettroni.



Nel legame con 2 H, gli elettroni della molecola d'acqua si trovano molto più spesso nelle vicinanze dell'ossigeno

Questa distribuzione ASIMMETRICA forma, nella molecola stessa, due **DIPOLI ELETTRICI**, uno lungo ciascuno dei legami H-O

Come risultato avremo che ciascun H porterà una PARZIALE carica positiva ( $\delta+$ ), mentre l'O porterà una PARZIALE carica negativa ( $\delta-$ )

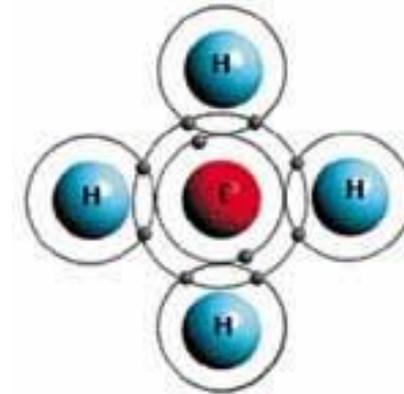
# Legami ed interazioni di rilevanza biologica

## LEGAMI FORTI: costituiscono le MOLECOLE

### legami covalenti -

Legami **forti** e normalmente **irreversibili**

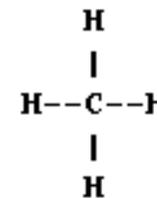
C-H	C-C	C-N	C-O	C-S
S-H	N-H	O-H	S-S	P-O



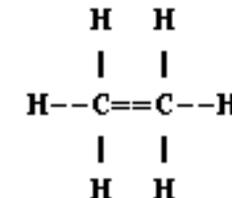
### Energie di legame

<i>Legami chimici: forze che tengono assieme gruppi di atomi e li fanno agire come nuove entità</i>	Energie di legame, kcal/mole
Energia di legame: energia necessaria a rompere il legame	C-H 98
	O-H 110
	C-C 80
	C-O 78
	H-H 103
	C-N 65
	O=O 116 (2 x 58)
	C=O 187*(2x93.5)
	C=C 145 (2 x72.5)
	(* come in CO2)

1 kcal= 4,184 kj



legame singolo



legame doppio

**LEGAMI COVALENTI: energia di legame**

**~ 100 kcal/mole**

**~ 418 kj/mole**

# Legami ed interazioni di rilevanza biologica

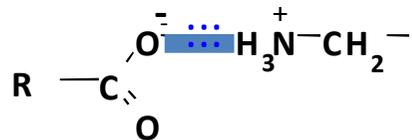
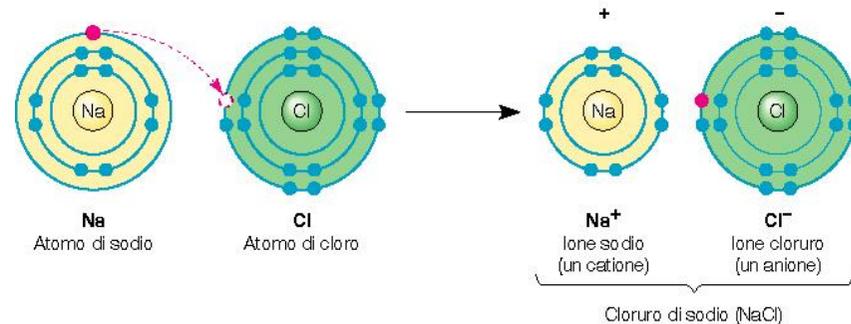
- Interazioni “Reversibili”
- Legami deboli (interazioni fra molecole)

## LEGAMI DEBOLI

### legami elettrostatici

(legami ionici / ponti salini)

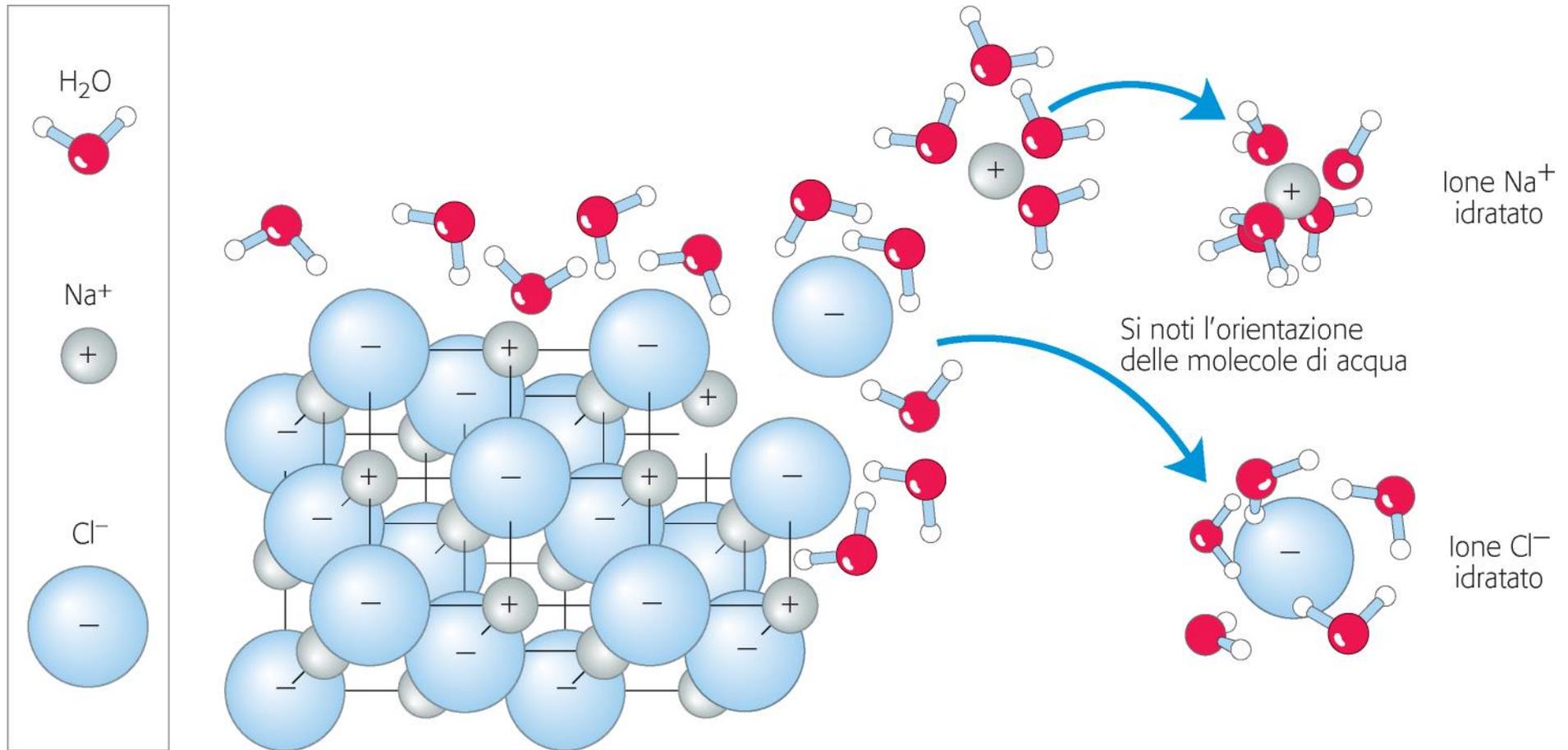
- attrazioni fra gruppi con cariche opposte
- in H<sub>2</sub>O sono legami **deboli** e **reversibili**



ENERGIA di LEGAME IONICO (in H<sub>2</sub>O):

**5 kcal/mole 20 kj/mole**

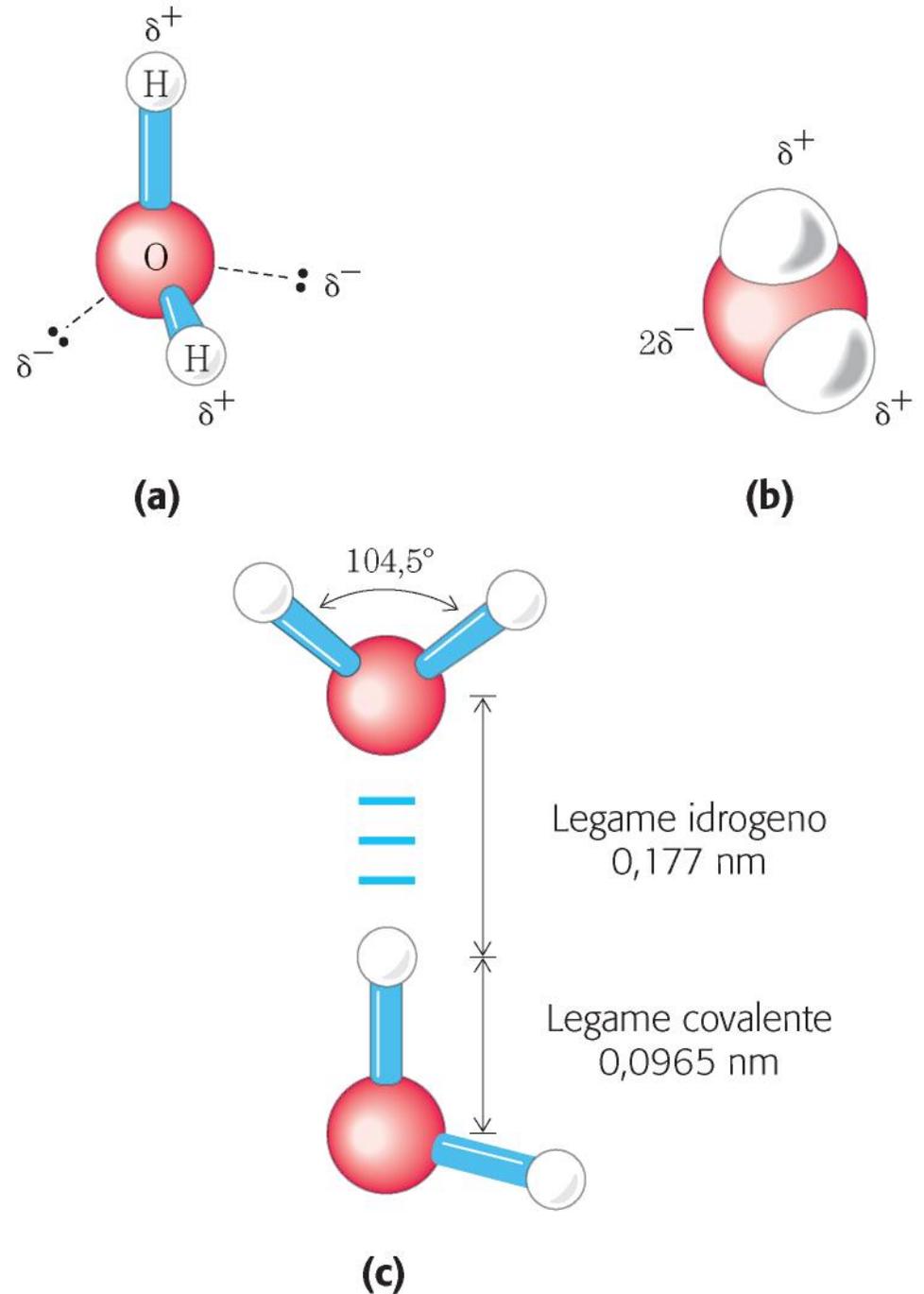
# La solubilità di una specie (ione o molecola) in H<sub>2</sub>O dipende dall'interazione elettrostatica CON le molecole d'acqua



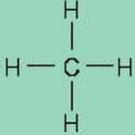
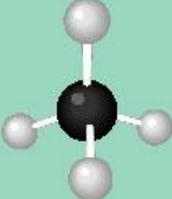
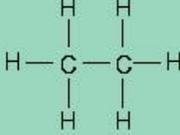
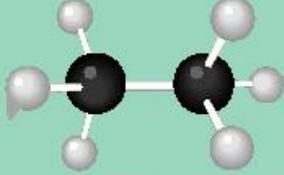
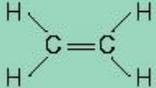
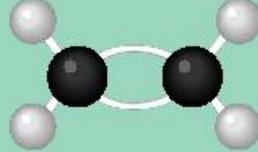
# IL LEGAME IDROGENO

Tra le molecole d'acqua, l'attrazione elettrostatica tra la  $\delta^-$  dell'O e la  $\delta^+$  dell'H di un'altra molecola dà origine a un'interazione detta **LEGAME IDROGENO**

**Molecole che formano legami idrogeno sono SOLUBILI in H<sub>2</sub>O e vengono definite IDROFILE (dal greco "amanti dell'acqua")**



**Gli atomi di H legati ad atomi di C, che non sono elettronegativi, NON possono partecipare alla formazione dei legami idrogeno**

Formula molecolare	Formula di struttura	Modello a biglie e bastoncini	Modello compatto
CH <sub>4</sub>			
<b>(a) Metano.</b> Quando un atomo di carbonio forma quattro legami semplici, la molecola ha forma tetraedrica.			
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>			
<b>(b) Etano.</b> Una molecola può avere più di un gruppo tetraedrico formato da atomi uniti da legami semplici. (L'etano consiste di due di questi gruppi.)			
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>			
<b>(c) Etere (etilene).</b> Quando due atomi di carbonio sono uniti da un doppio legame, tutti gli atomi uniti a tali atomi giacciono nel medesimo piano.			

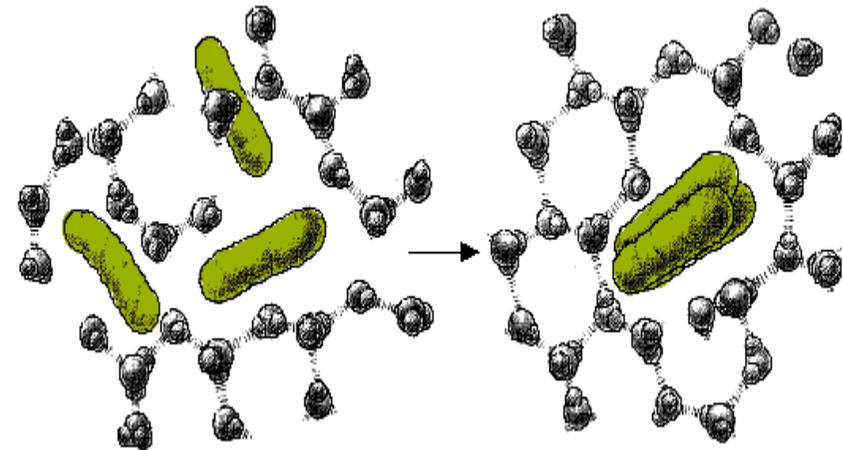
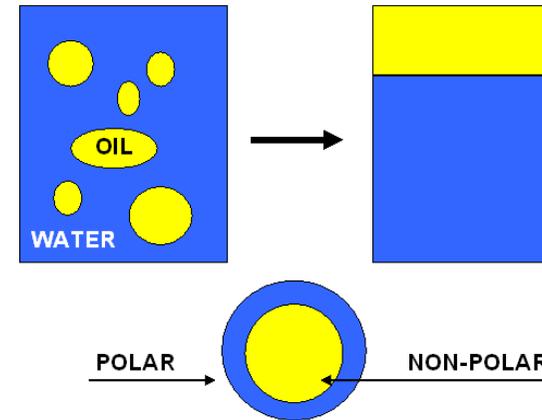
**Molecole che NON formano legami idrogeno NON sono SOLUBILI in H<sub>2</sub>O e vengono definite **IDROFOBICHE** (“che NON amano dell’acqua”)**

**Se poste in H<sub>2</sub>O tendono ad associarsi tra loro (aggregare)**

## Interazioni idrofobiche

Tendenza delle molecole apolari ad associarsi tra loro (aggregazione) minimizzando il contatto con l'acqua

- dovute alla **polarità dell'acqua**.
- aggregazione per
  - **minimizzare la superficie esposta.**
  - evitare riduzione di entropia per H<sub>2</sub>O

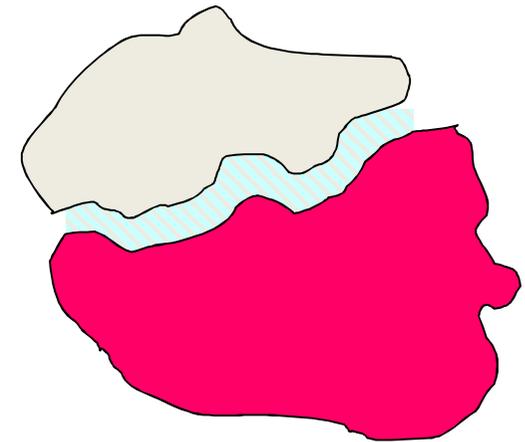
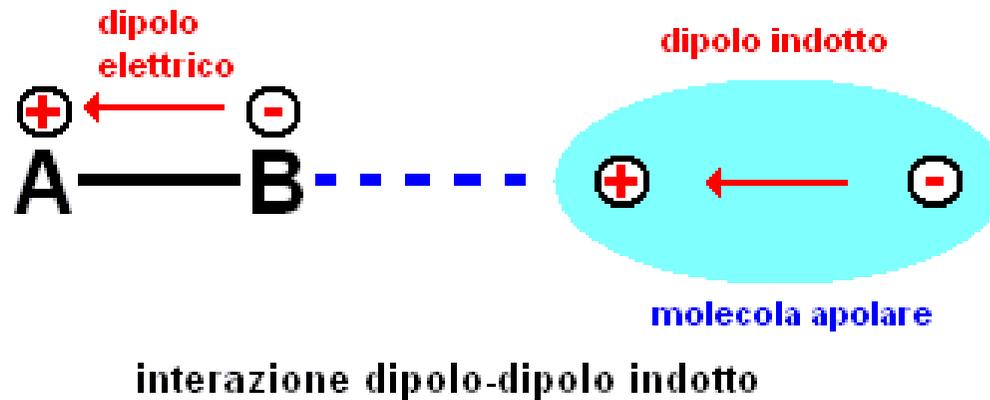


Energia di legame dell'interazione idrofobica :

**2 kcal/mole - 8 kj/mole**

## Forze attrattive di van der Waals (VDH)

- interazioni non-specifiche fra dipoli transitori



- legami **molto deboli**
- importanti solo se **moltissime interazioni** avvengono contemporaneamente

Questo richiede la **complementarità di forma** fra le due molecole che interagiscono (interazione fra superfici molecolari)

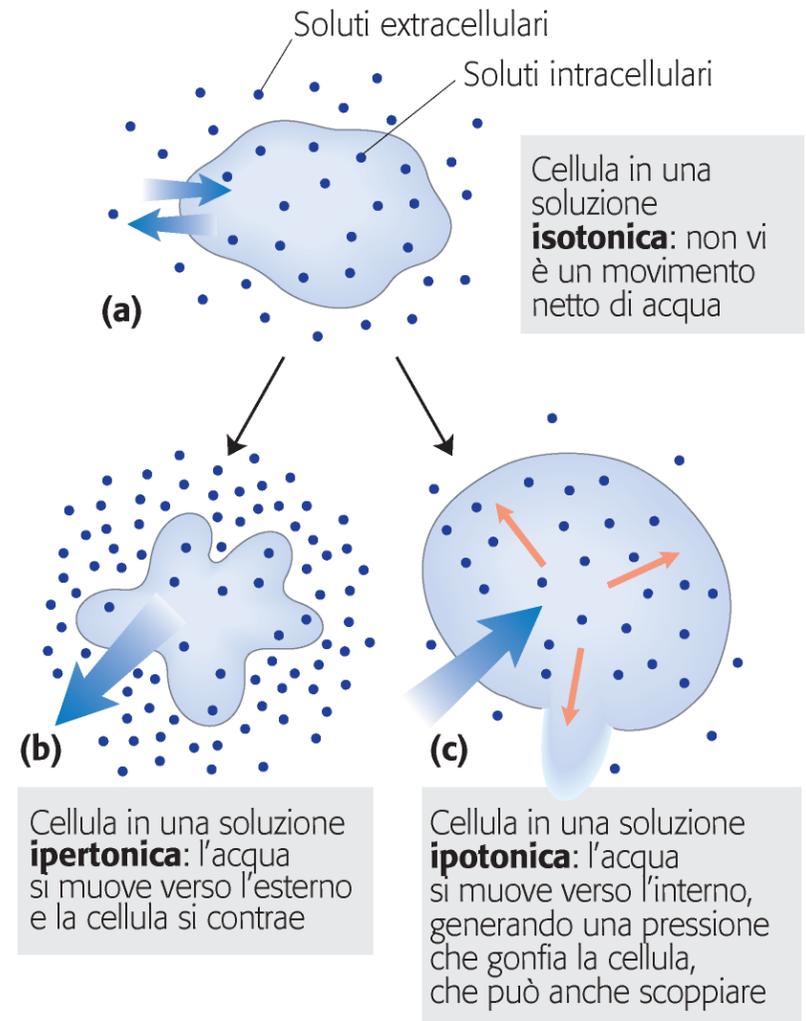
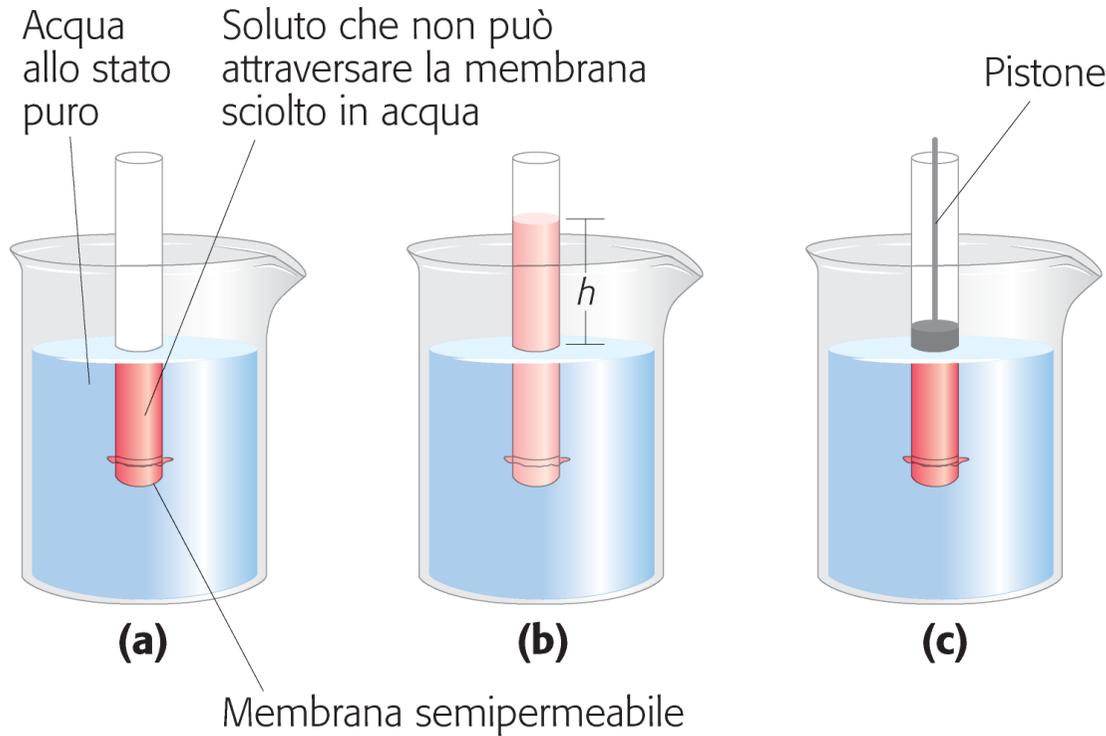
Energia di legame delle Forze di van der Waals :  
**1kcal/mole - 4 kj/mole**

## Confronto tra le energie di legame

**LEGAMI COVALENTI: ~ 100 kcal/mole      ~ 418 kJ/mole**

LEGAMI IONICI :	5 kcal/mole	20 kJ/mole
LEGAMI IDROGENO:	5 kcal/mole	20 kJ/mole
INT. IDROFOBICHE:	2 kcal/mole	8 kJ/mole
VAN DER WAALS:	1 kcal/mole	4 kJ/mole

# PRESSIONE OSMOTICA



☞ **Che cosa accadrebbe se un sacchetto del volume di 10ml, formato da una membrana permeabile solo all'acqua e contenente acqua pura, venisse immerso nel mare?**

**La soluzione fisiologica è costituita da NaCl 0.9%  
Come si dovrebbe procedere per preparare una soluzione isotonica con la soluzione fisiologica partendo da un altro soluto?**

La soluzione fisiologica (0.9% NaCl) ha una concentrazione di 0.15M NaCl

Questo perché il

- a) Il PM NaCl è 60 Da.
- b) nella sol. fisiologica ci sono 9g/litro
- c)  $9g/60g/mole = 0.15M$

NaCl si dissocia completamente in  $Na^+$  e  $Cl^-$  ciascuno dei quali avrà concentrazione di 0.15M:  
quindi la soluzione fisiologica avrà un'osmolarità di 0.3 osmolare (o 300 mOsm)



# Equazione di Henderson-Hasselbalch

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acido}]}$$

☞ Sapendo che il pKa dell'acido acetico è 4.76, qual è il rapporto  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]/[\text{CH}_3\text{COOH}]$  in un tampone acetato a pH 5?

*Deve essere utilizzata l'equazione di Henderson-Hasselbalch:*

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log [\text{CH}_3\text{COO}^-]/[\text{CH}_3\text{COOH}]$$

$$5 = 4.76 + \log [\text{CH}_3\text{COO}^-]/[\text{CH}_3\text{COOH}]$$

$$0.24 = \log [\text{CH}_3\text{COO}^-]/[\text{CH}_3\text{COOH}]$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-]/[\text{CH}_3\text{COOH}] = \mathbf{1.7}$$

☞ **L'aspirina è un acido carbossilico il cui pKa è 3. Per essere assorbita deve passare attraverso le membrane delle cellule che rivestono lo stomaco e l'intestino tenue. Le molecole elettricamente neutre attraversano le membrane più facilmente delle molecole cariche (diffusione). Considerato che il pH del succo gastrico è circa 1 e quello dell'intestino tenue circa 6, in quale di questi due distretti verrà assorbita la maggior quantità di aspirina?**

$$pH = pKa + \log \frac{\text{base}}{\text{acido}}$$

*R-COOH forma non dissociata, elettricamente neutra (acido)*

*R-COO<sup>-</sup> forma dissociata, carica negativamente (base)*

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

### **DUODENO**

$$6 = 3 + \log \frac{A^-}{HA}$$

$$6 - 3 = \log \frac{A^-}{HA}$$

$$\log \frac{A^-}{HA} = 3$$

*$A^-/HA = 10^3 = 1000$  ☞ la forma carica è 1000vv> della forma neutra*

### **STOMACO**

$$1 = 3 + \log \frac{A^-}{HA}$$

$$1 - 3 = \log \frac{A^-}{HA}$$

$$\log \frac{A^-}{HA} = -2$$

*$A^-/HA = 10^{-2} = 0.01$  la forma carica è 1/100 della forma neutra*

# REAZIONI DELLA BIOCHIMICA

## I GRUPPI FUNZIONALI

La struttura delle molecole organiche riunisce diversi raggruppamenti atomici caratteristici, i **GRUPPI FUNZIONALI**.

Ognuno di essi ha una reattività propria e particolare, che dipende poco dal resto della molecola.

Possono essere riconosciuti e trattati in maniera indipendente.

Ogni gruppo funzionale subisce reazioni caratteristiche.

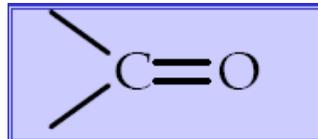
**La presenza di un gruppo funzionale ci dice che la molecola subirà delle reazioni caratteristiche di quel gruppo funzionale**

Ossidrile



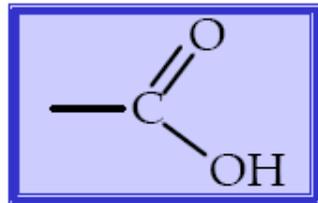
alcoli

Carbonile



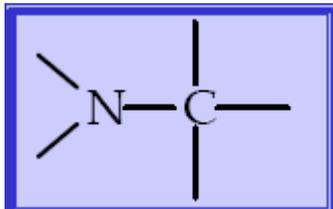
aldeidi e chetoni

Carbossile



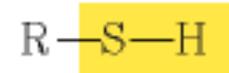
acidi carbossilici

Amminico

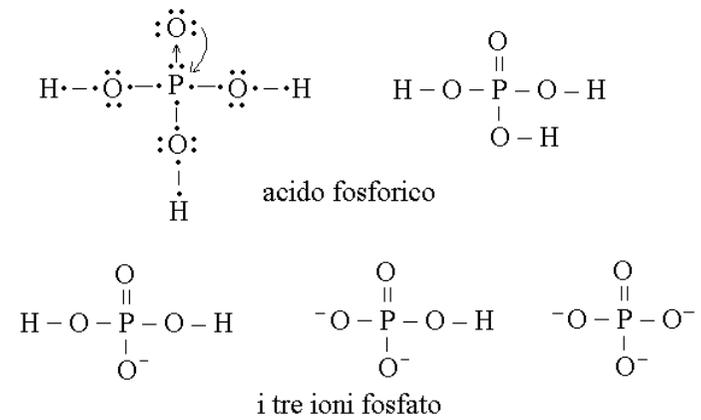
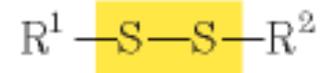


ammine

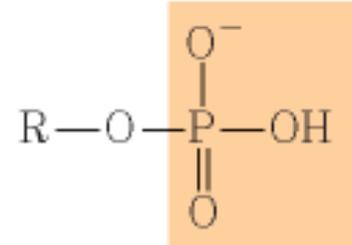
Sulfidriile



Disolfuro



Fosforile



$$pK_1 = 4$$

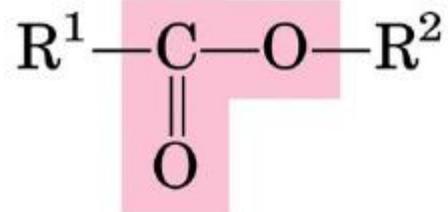
$$pK_2 = 6.8$$

$$pK_3 = 10$$

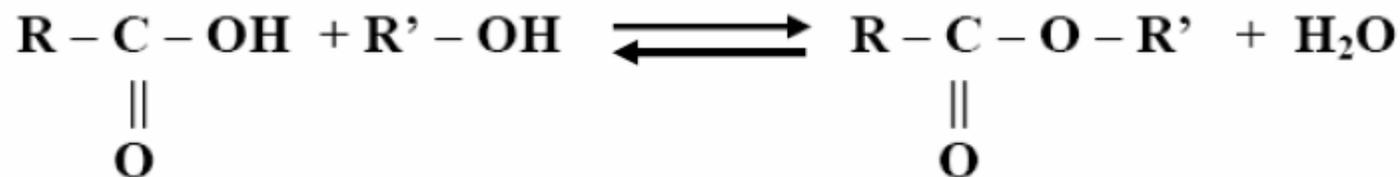
# REAZIONI PRINCIPALI DEI GRUPPI FUNZIONALI

\*

**1. Estere**

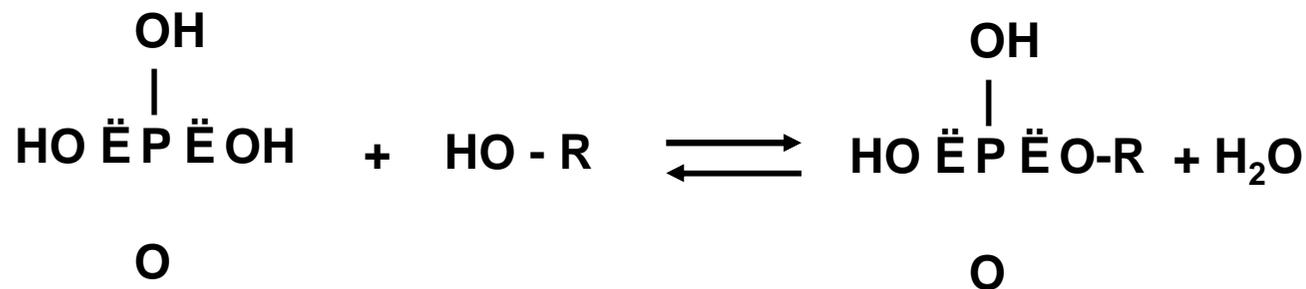


**CARBOSSILE + OSSIDRILE**  
**COOH + OH = legame estere**

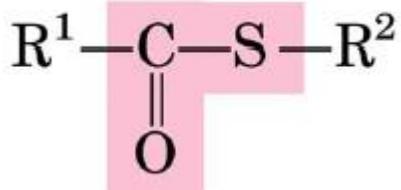


**1b. Fosfoestere**

**Ac. Fosforico + OSSIDRILE**



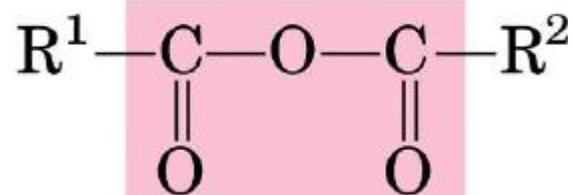
**2. Tioestere**



**CARBOSSILE + SULFIDRILE**  
**COOH + SH = legame tioestere**

\*

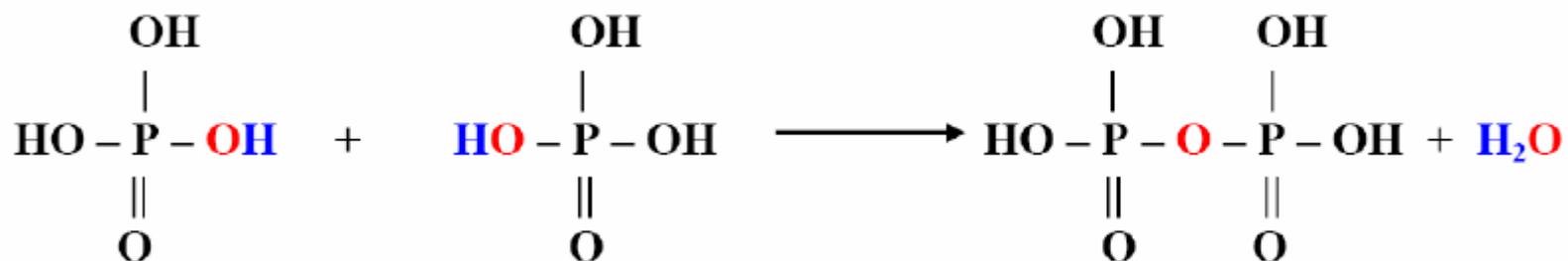
### 3. Anidride



2 CARBOSSILI

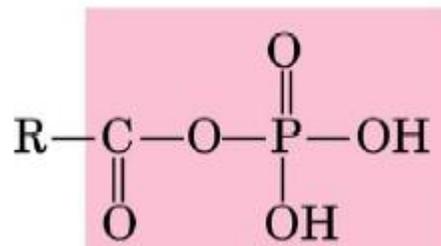
COOH + COOH = legame anidridico

FOSFO-anidridico se reagiscono 2 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

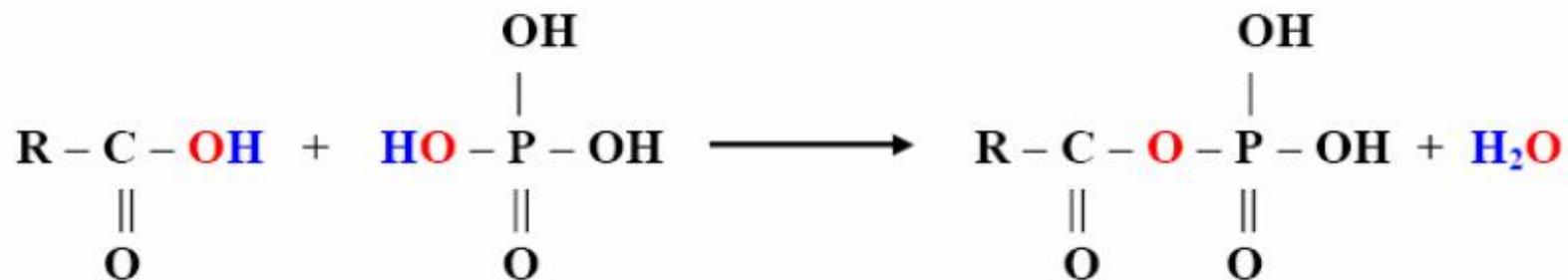


\*

#### 4. Anidride Mista

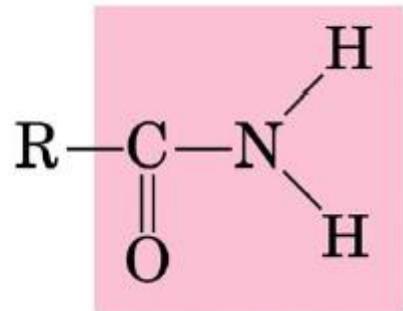


1 CARBOSSILE ..... + 1 ACIDO INORGANICO  
 $\text{COOH} + \text{H}_3\text{PO}_4$  (fosfato) = legame anidridico misto

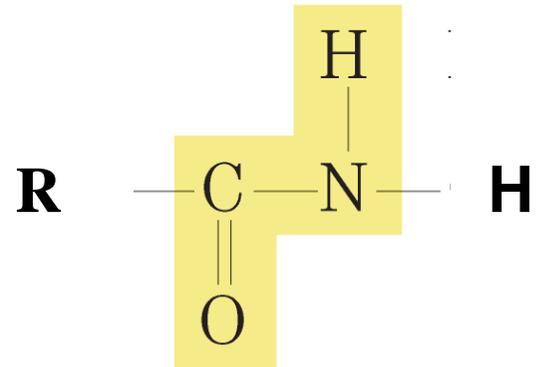
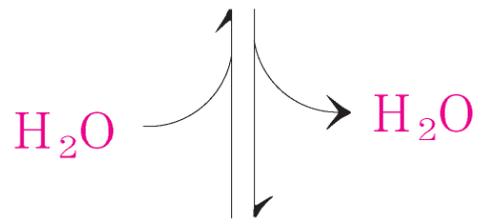
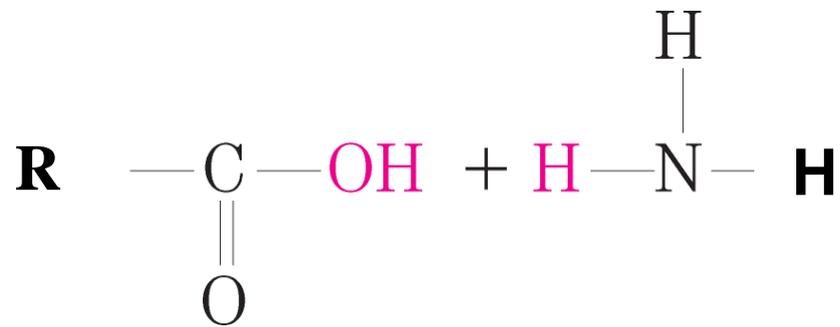


\*

**5. CarbAmide**

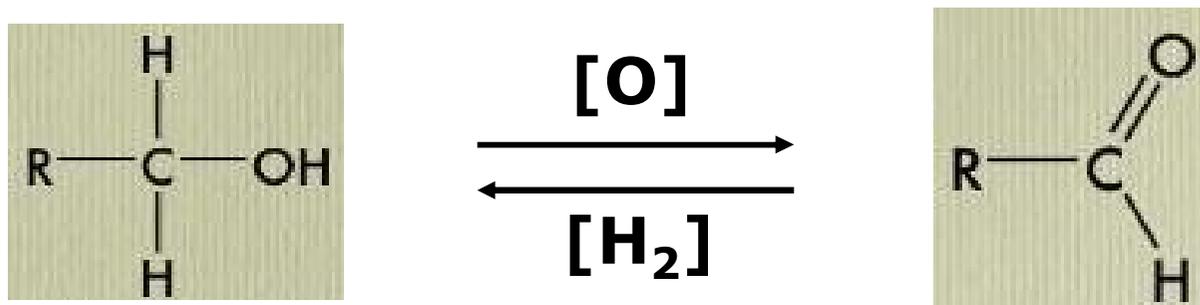


**CARBOSSILE + AMINA**  
**COOH + NH2 = legame carbamidico**

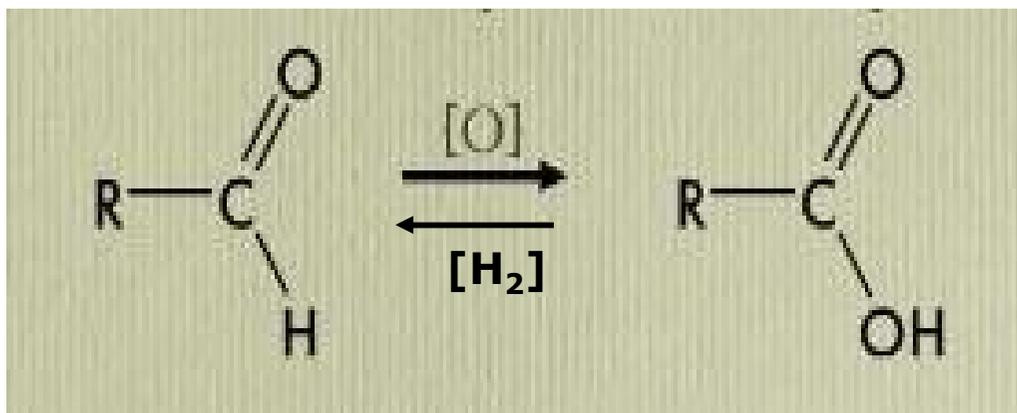


\*

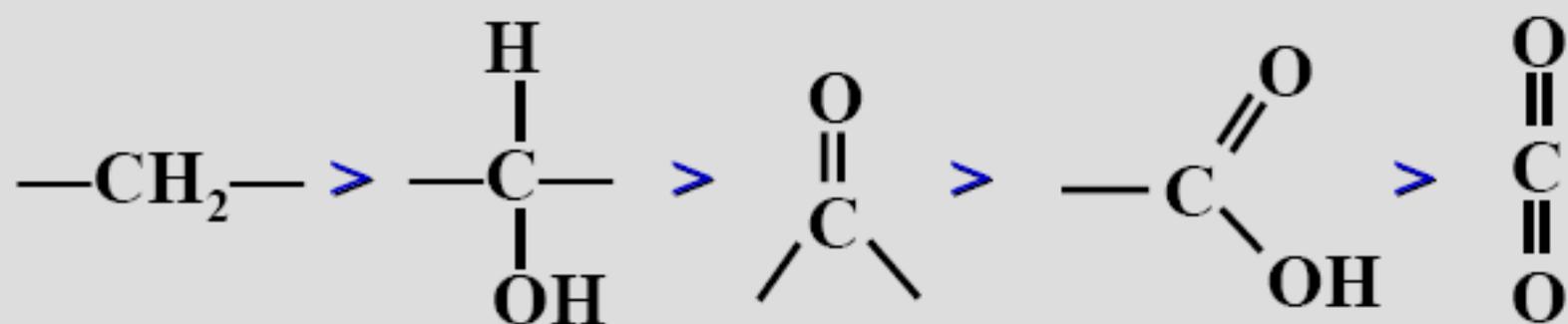
**Aldeidi e Chetoni si ottengono dall'Ossidazione degli Alcoli**



**L'Ossidazione di Aldeidi e Chetoni genera Acidi Carbossilici**



## Stati di riduzione del carbonio

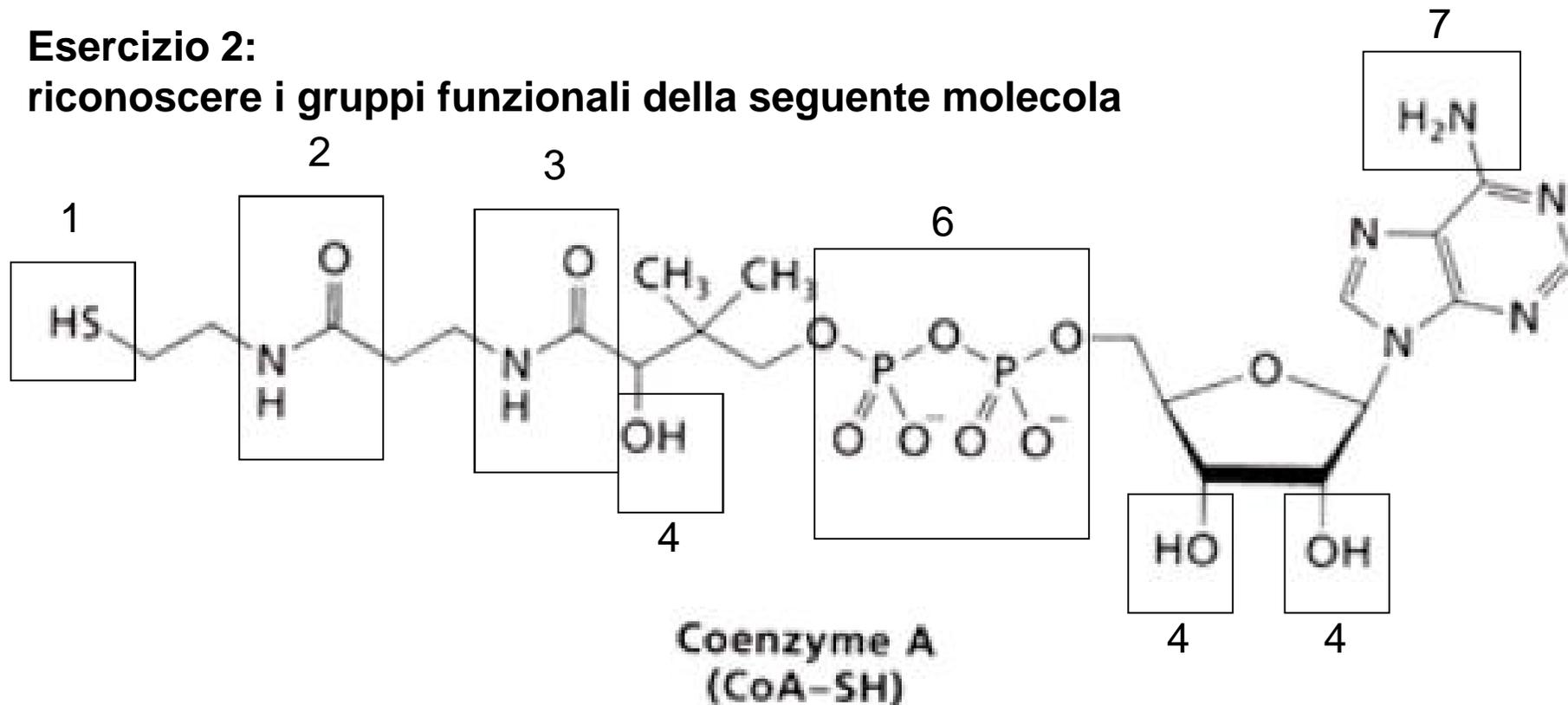


Pienamente ridotto:  
e' legato ad atomi  
poco elettronegativi

Pienamente  
ossidato: e' legato  
ad atomi molto  
elettonegativi

\*

**Esercizio 2:**  
riconoscere i gruppi funzionali della seguente molecola



1. Sulfidrile (gruppo sulfidrilico)

2-3. Amide È CarbAmide (gruppo amidico)

4. Ossidrile

6. FOSFO-anidride

7. Ammina (gruppo amminico)