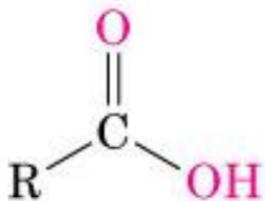
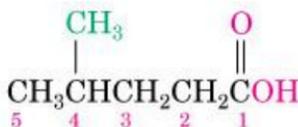


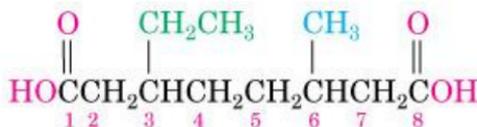
Acidi carbossilici



Acido propanoico



Acido 4-Metilpentanoico

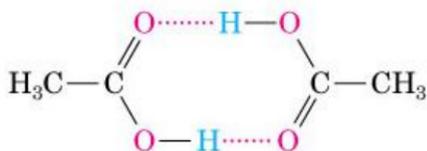


Acido 3-Etil-6-metilottandioico

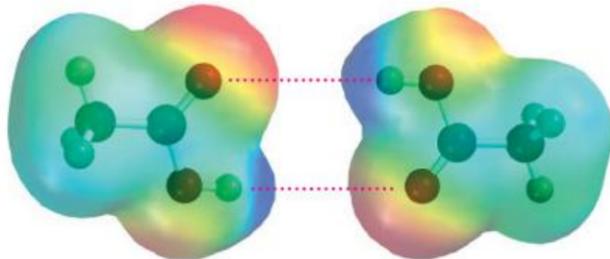
| Nome sistematico | Nome d'uso | Struttura |
|------------------|------------------|---|
| acido metanoico* | acido formico | HCO ₂ H |
| acido etanoico* | acido acetico | CH ₃ CO ₂ H |
| acido propanoico | acido propionico | CH ₃ CH ₂ CO ₂ H |
| acido butanoico | acido butirrico | CH ₃ CH ₂ CH ₂ CO ₂ H |

Proprietà fisiche

- I primi termini della serie sono liquidi incolori con odori pungenti o sgradevoli.
- Composti **polari** e, come gli alcoli, **formano legami idrogeno** con se stessi o con altre molecole.
- Di conseguenza: **punti di ebollizione elevati**, più elevati degli alcoli di pari peso molecolare.
[es. l'acido acetico e l'alcol propilico hanno lo stesso peso formula (60) e bollono rispettivamente a 118°C e 97°C].



Dimero dell'acido acetico

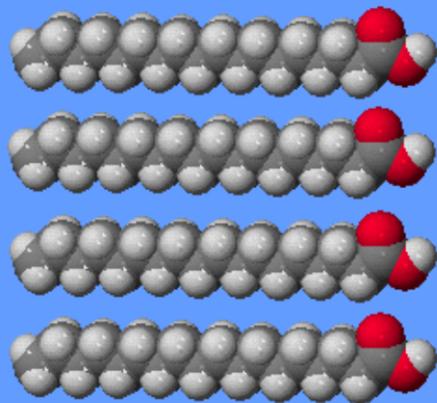


Acidi grassi saturi: solidi a temperatura ambiente

| | | |
|---|-----|-----------------|
|  | C12 | acido laurico |
|  | C14 | acido miristico |
|  | C16 | acido palmitico |
|  | C18 | acido stearico |
|  | C20 | acido arachico |

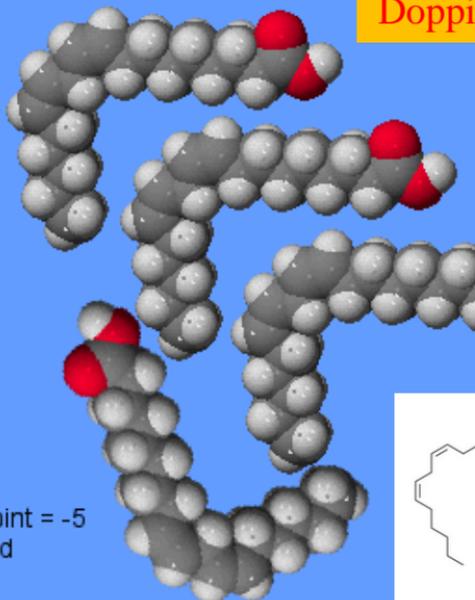
Gli acidi grassi insaturi hanno più basso punto di fusione perché instaurano interazioni intermolecolari più deboli

Stearic Acid



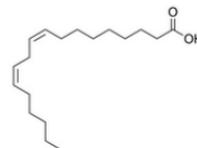
Melting Point = +70
solid

Linoleic Acid



Melting Point = -5
liquid

Doppi legami Z (cis)

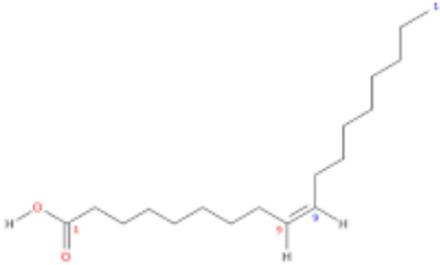


Linoleic acid

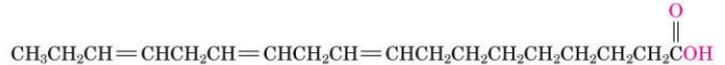
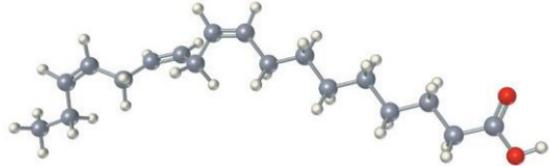


Acido stearico

Gli acidi grassi insaturi hanno più basso punto di fusione perché instaurano interazioni intermolecolari più deboli

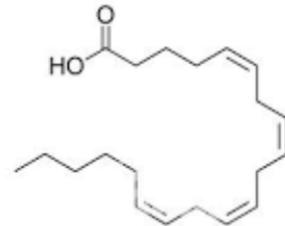


Acido oleico



Acido linolenico, un acido grasso poliinsaturo (PUFA, dall'inglese PolyUnsaturated Fatty Acid)

Doppi legami Z (cis)

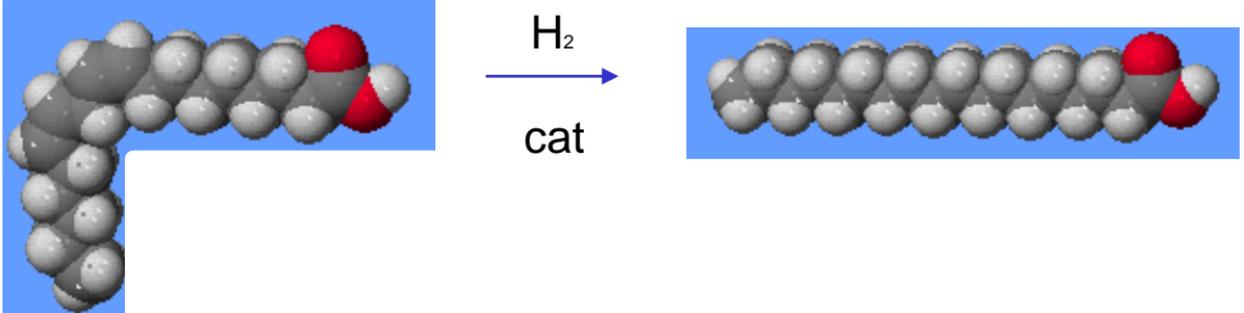


Arachidonic acid

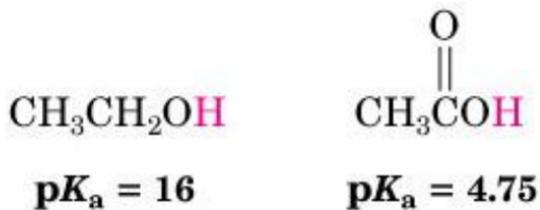
The chemical alternative: hydrogenated fatty acids

Hydrogen and a metal catalyst operating at about 100°C and under vacuum.

Unsaturated fatty acids are converted in saturated fatty acids



Acidità degli acidi carbossilici

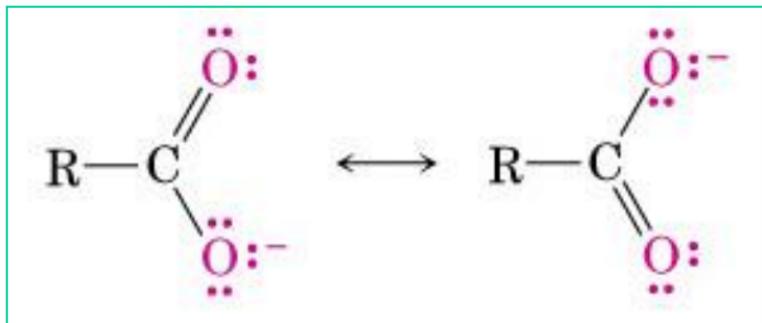


Gli acidi carbossilici sono acidi più forti degli alcoli: effetto induttivo di due ossigeni e base coniugata stabilizzata per risonanza

Base coniugata stabilizzata per risonanza:



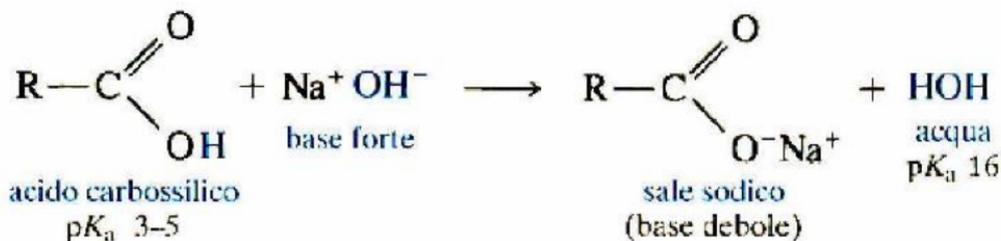
$$K_a = \frac{[\text{RCO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{RCO}_2\text{H}]} \quad \text{e} \quad \text{p}K_a = -\log K_a$$



Salificazione

La salificazione
aumenta la
solubilità in acqua

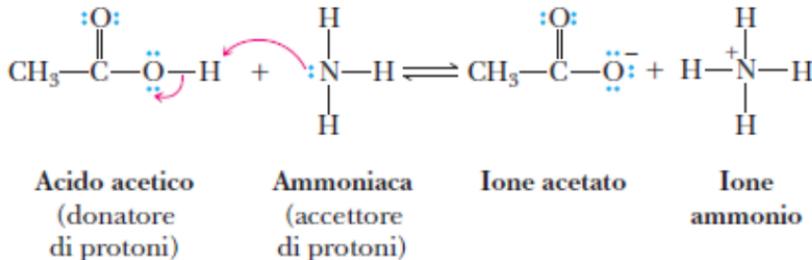
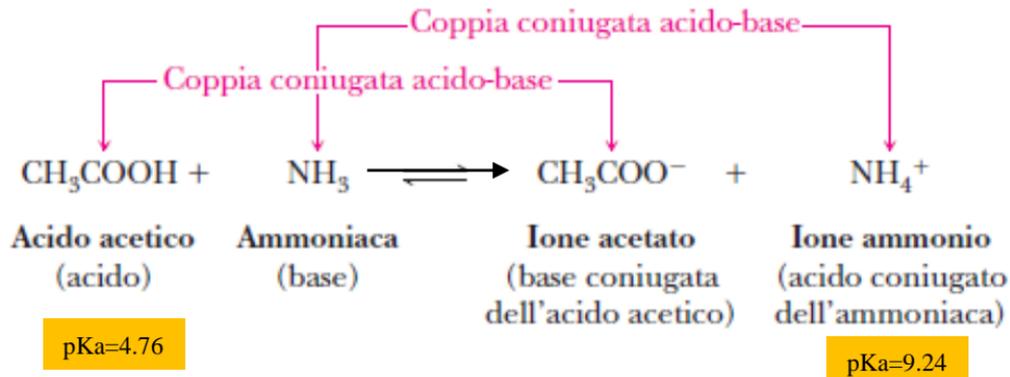
Gli acidi carbossilici reagiscono con le basi forti per formare dei sali.



Esempi per la nomenclatura:



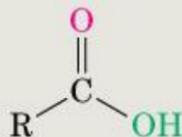
Salificazione con ammoniaca e ammine: equilibrio spostato verso destra



**ACETATO DI
AMMONIO**

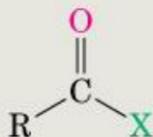
NOMENCLATURA DEGLI ACIDI CARBOSSILICI E DERIVATI

Acido carbossilico



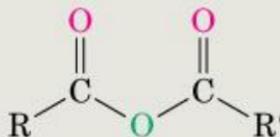
acido -ico
(acido carbossilico)

Alogenuro acilico



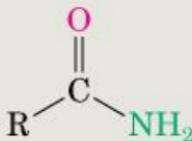
-ile alogenuro
(-carbonile alogenuro)

Anidride



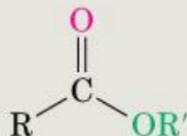
anidride

Ammide



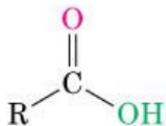
-amide
(-carbossammide)

Estere

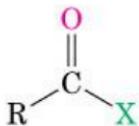


-ato
(-carbossilato)

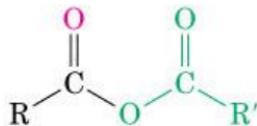
Anche i gruppi acilici presentano
il legame C=O ma hanno
diversa reattività



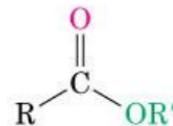
Acido carbossilico



Alogenuro acilico
(X = Cl, Br)



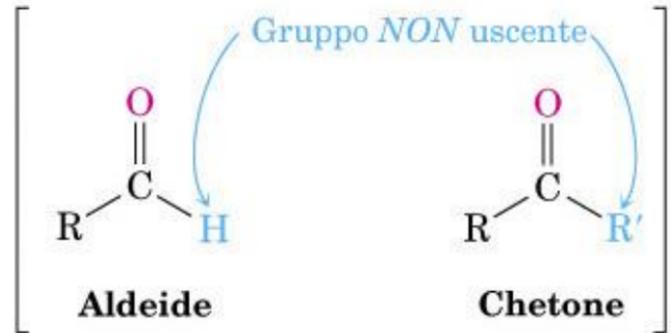
Anidride



Estere

In questi gruppi funzionali acilici il C è legato ad un atomo elettronegativo: di conseguenza hanno una diversa reattività rispetto ad aldeidi e chetoni

Differenza di reattività tra carbonili e acili

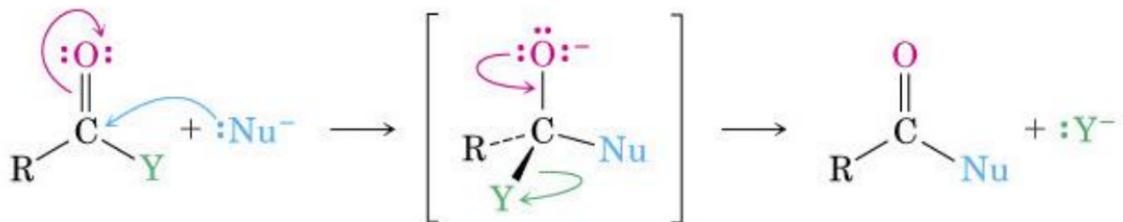


Nel gruppo carbossilico e nei gruppi acilici (derivati degli acidi carbossilici) il C è legato ad un atomo elettronegativo: di conseguenza ha diversa reattività rispetto ad aldeidi e chetoni

Sostituzione nucleofila acilica negli acidi carbossilici e nei gruppi acilici in genere: nucleofili attaccano il carbonio elettrofilo ma dopo l'addizione segue una eliminazione

1. Addizione

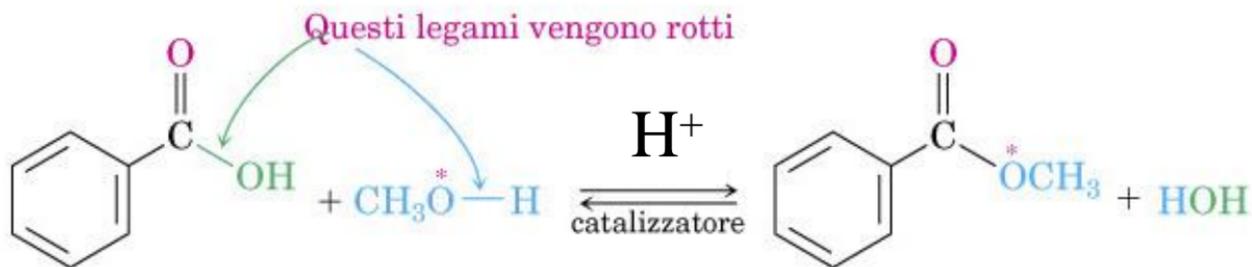
2. eliminazione



dove $\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ (alogenuro acilico); OR (estere); OCOR (anidride);
o NH_2 (ammide)

**MECCANISMO GENERALE DELLA
SOSTITUZIONE NUCLEOFILA ACILICA**

Sostituzione nucleofila acilica negli acidi carbossilici: esterificazione di Fisher (reazione reversibile)



Acido carbossilico + alcol + cat. acido = estere

Perché serve un catalizzatore acido (protone)?

-attivare il C rendendolo più elettrofilo

-permettere la formazione di un buon gruppo uscente neutro (acqua)

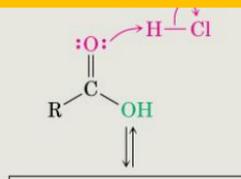
Acido carbossilico + alcol + cat. Acido = estere

1. Addizione

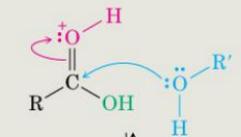
Reazione all'equilibrio:
l'estere che si forma
subisce l'attacco del
nucleofilo «acqua» per
dare un acido carbossilico
e un alcol

2. eliminazione

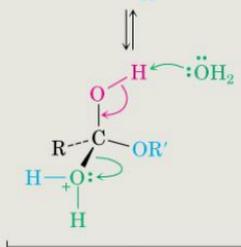
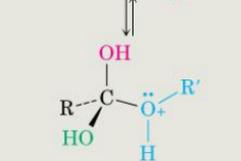
La protonazione dell'ossigeno
carbonilico attiva l'acido
carbossilico...



...nei confronti dell'attacco nucleofilo
da parte dell'alcol, dando origine a
un intermedio tetraedrico.



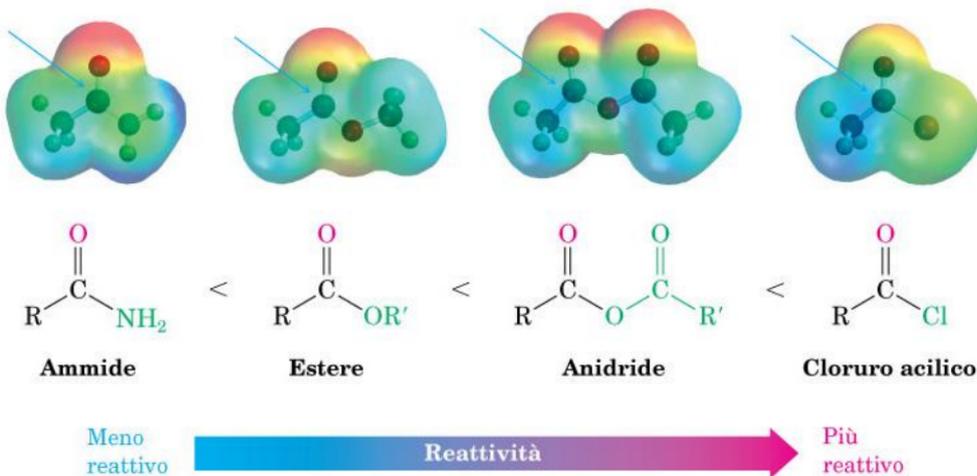
Il trasferimento di un protone da un
ossigeno all'altro genera un secondo
intermedio tetraedrico e trasforma il
gruppo —OH in un buon gruppo
uscente.



La perdita di un protone e
l'eliminazione di una molecola
d'acqua rigenera il catalizzatore e
porta alla formazione dell'estere
finale.

Estere + acqua + cat. acido = acido carbossilico + alcol

REATTIVITA' DEI GRUPPI ACILICI

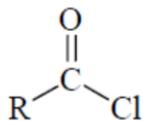


Il carbonio è elettrofilo. Gli atomi elettronegativi aumentano la sua reattività elettrofila

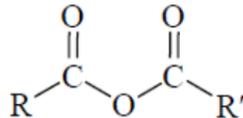
Tutti i derivati acilici subiscono idrolisi (Nu=H₂O) per dare acidi carbossilici

Perciò vengono anche considerati
derivati degli acidi carbossilici

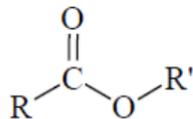
**Velocità
relative
di idrolisi**



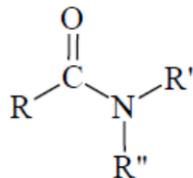
10¹¹



10⁷



1.0

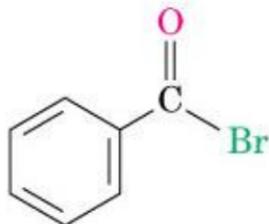


< 10⁻²

Alogenuri acilici

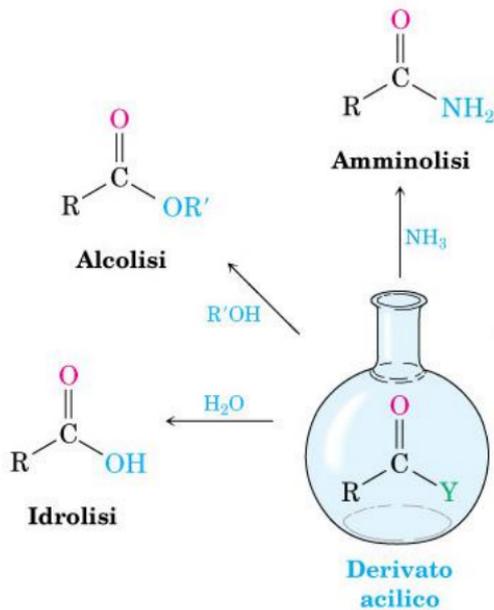


Acetile cloruro
(dall'acido acetico)

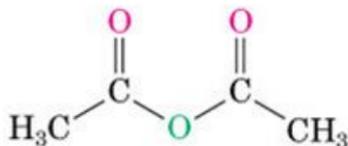


Benzoile bromuro
(dall'acido benzoico)

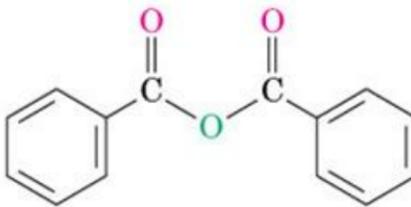
REAZIONI DEGLI ALOGENURI ACILICI



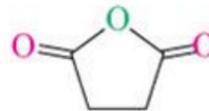
ANIDRIDI



Anidride acetica



Anidride benzoica



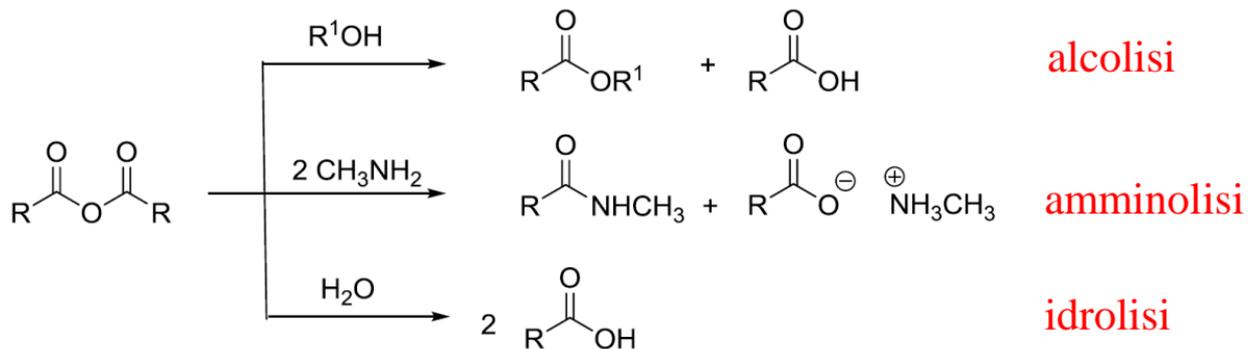
Anidride succinica

Anidride ciclica

Ottenute dalla condensazione di due gruppi carbossilici con eliminazione di una molecola di acqua

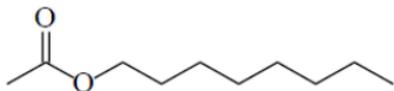
Reazioni delle anidridi

Le anidridi sono efficaci reagenti acilanti di gruppi nucleofili



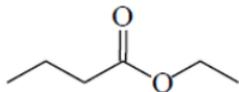
ESTERI

Aromi alimentari



ottil etanoato
(ottil acetato)

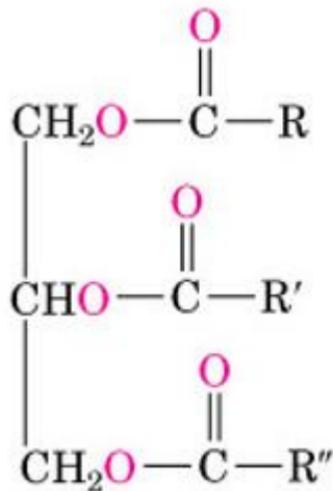
arancia



etil butanoato
(etil butirrato)

ananas

Trigliceride
(triacilglicerolo)



Le proprietà dei trigliceridi dipendono dalla composizione in acidi grassi

Tabella 26.2 Grammi di acido grasso per 100 g di trigliceride, per alcuni grassi e oli*

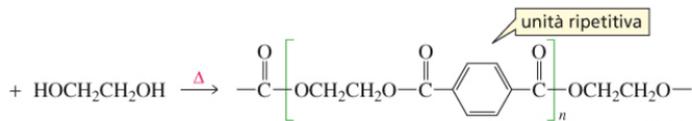
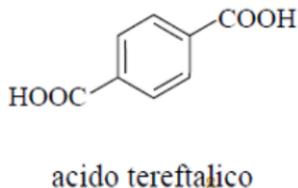
| Grasso o olio | Acidi grassi saturi | | | Acidi grassi insaturi | |
|------------------|---------------------|------------------|-----------------|-----------------------|------------------|
| | Laurico (12:0) | Palmitico (16:0) | Stearico (18:0) | Oleico (18:1) | Linoleico (18:2) |
| Grasso umano | – | 24.0 | 8.4 | 46.9 | 10.2 |
| Grasso di manzo | – | 27.4 | 14.1 | 49.6 | 2.5 |
| Grasso di burro | 2.5 | 29.0 | 9.2 | 26.7 | 3.6 |
| Olio di cocco | 45.4 | 10.5 | 2.3 | 7.5 | tracce |
| Olio di mais | – | 10.2 | 3.0 | 49.6 | 34.3 |
| Olio di oliva | – | 6.9 | 2.3 | 84.4 | 4.6 |
| Olio di palma | – | 40.1 | 5.5 | 42.7 | 10.3 |
| Olio di arachide | – | 8.3 | 3.1 | 56.0 | 26.0 |
| Olio di soia | 0.2 | 9.8 | 2.4 | 28.9 | 50.7 |

* Sono riportati solo gli acidi grassi più abbondanti; altri acidi grassi sono presenti in minor quantità.

POLIESTERI

Policondensazioni per la sintesi di poliesteri a partire da:

Diacido
+
diolo



PET

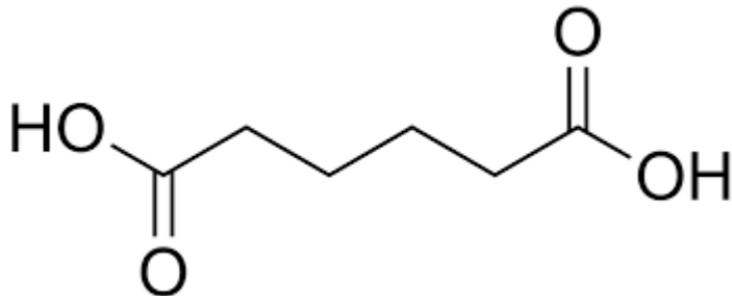
Il **polietilentereftalato** (abbreviato **PET**, **PETE**, **PETP** o **PET-P**) è un polimero termoplastico facente parte della famiglia dei poliesteri.

È molto stabile a temperatura ambiente e si decompone alla temperatura di 450 °C.

Nomenclatura di Acidi Bicarbossilici

- IUPAC: acido alcandioico
- Comune: da ricordare

| Struttura | nome IUPAC | nome comune |
|--|--------------------|-----------------|
| HOOC-COOH | acido etandioico | acido ossalico |
| HOOCCH ₂ COOH | acido propandioico | acido malonico |
| HOOC(CH ₂) ₂ COOH | acido butandioico | acido succinico |
| HOOC(CH ₂) ₃ COOH | acido pentandioico | acido glutarico |
| HOOC(CH ₂) ₄ COOH | acido esandioico | acido adipico |



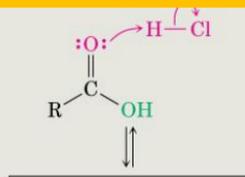
Acido adipico

Acido carbossilico + alcol + cat. Acido = estere

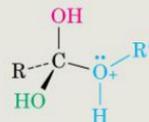
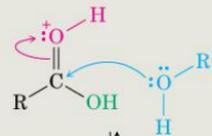
FIGURA 21.5 MECCANISMO:
L'esterificazione di Fischer. La reazione è una sostituzione nucleofila acilica acido-catalizzata di un acido carbossilico.

Reazione all'equilibrio

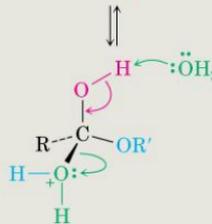
La protonazione dell'ossigeno carbonilico attiva l'acido carbossilico...



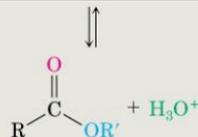
...nei confronti dell'attacco nucleofilo da parte dell'alcol, dando origine a un intermedio tetraedrico.



Il trasferimento di un protone da un ossigeno all'altro genera un secondo intermedio tetraedrico e trasforma il gruppo —OH in un buon gruppo uscente.

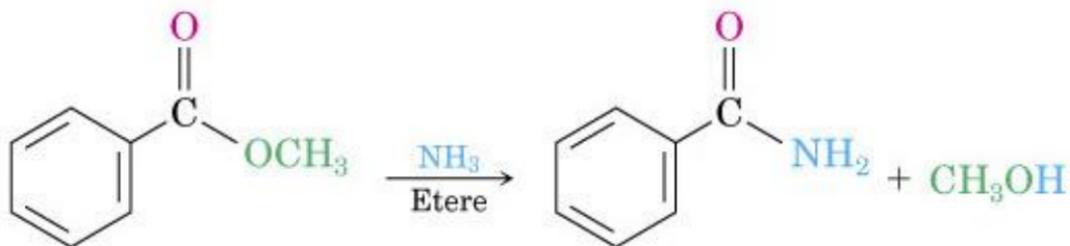


La perdita di un protone e l'eliminazione di una molecola d'acqua rigenera il catalizzatore e porta alla formazione dell'estere finale.



Estere + acqua + cat. Acido = acido carbossilico

Estere + ammina = ammido



Metile benzoato

Benzammide

AMMIDI



Acetammide
(dall'acido acetico)



Esanammide
(dall'acido esanoico)

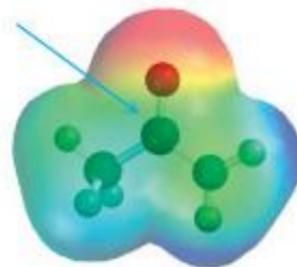
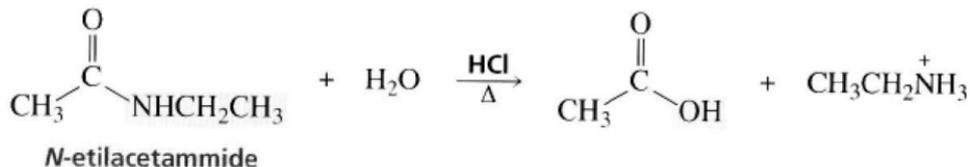
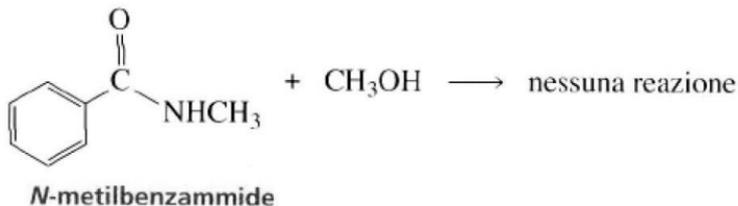


N-Metilpropanammide

IUPAC: *N*-alchilalcanammide
comune: acido -ico + ammide

AMMIDI

- Le ammidi sono poco reattive

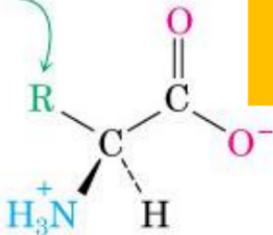


Subiscono solo idrolisi ma occorre riscaldare ed usare soluzioni di acido concentrate

Amminoacidi, peptidi e proteine

α -amminoacidi che costituiscono le proteine

Catena laterale



α -Aminoacido primario

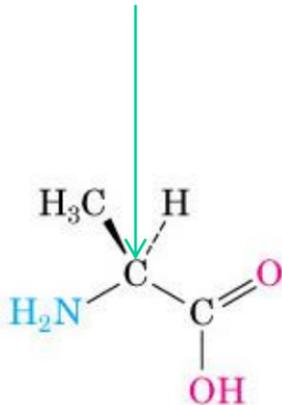
Gli amminoacidi sono molecole chirali (esclusa Gly R=H)

Al carbonio α sono legati:

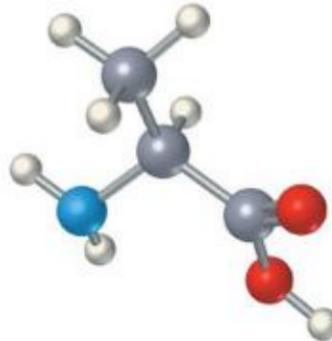
- Carbossile
- Ammine
- Catena laterale

α -amminoacidi che costituiscono le proteine

Carbonio α



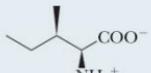
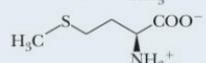
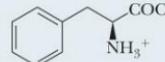
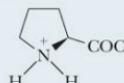
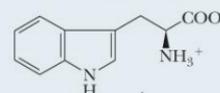
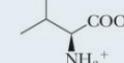
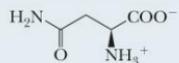
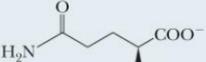
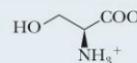
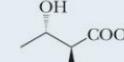
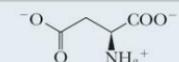
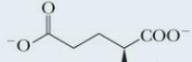
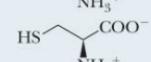
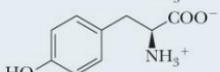
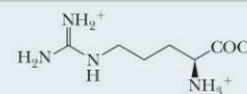
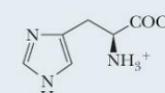
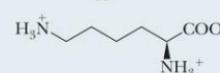
Alanina (un amminoacido)



Ala (A)

Ogni amminoacido viene codificato da una sigla a 3 lettere e da una a 1 lettera

Tabella 27.1 | 20 amminoacidi comuni che si trovano nelle proteine

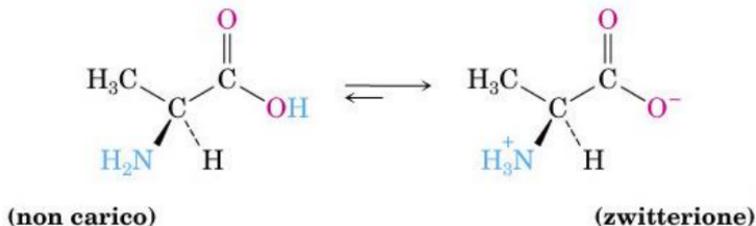
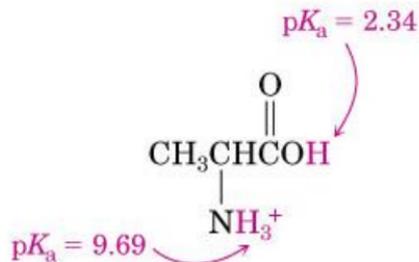
| Catene laterali non polari | |
|---|-------------------------------------|
|  | Alanina (Ala, A) |
|  | Glicina (Gly, G) |
|  | Isoleucina (Ile, I) |
|  | Leucina (Leu, L) |
|  | Metionina (Met, M) |
|  | Fenilalanina (Phe, F) |
|  | Prolina (Pro, P) |
|  | Triptofano (Trp, W) |
|  | Valina (Val, V) |
| Catene laterali polari | |
|  | Asparagina (Asn, N) |
|  | Glutammina (Gln, Q) |
|  | Serina (Ser, S) |
|  | Treonina (Thr, T) |
| Catene laterali acide | Catene laterali basiche |
|  | Acido aspartico (Asp, D) |
|  | Acido glutammico (Glu, E) |
|  | Cisteina (Cys, C) |
|  | Tirosina (Tyr, Y) |
|  | Arginina (Arg, R) |
|  | Istidina (His, H) |
|  | Lisina (Lys, K) |

Le catene laterali determinano le diverse proprietà dei 20 amminoacidi che sono più comuni nelle proteine e che sono codificati dal DNA

* Ciascun gruppo ionizzabile è riportato nella forma presente in maggior concentrazione a pH 7.0.

Gli amminoacidi hanno gruppi acidi e basici che formano sali interni: zwitterioni

Gruppo carbossilico più acido dell'acido acetico

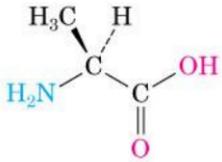


Alanina

| Amino Acid | Abbreviation | | pK ₁ | pK ₂ | pK _R | pI |
|---------------|--------------|----------|-----------------|-------------------------------|-----------------|-------|
| | 3-Letters | 1-Letter | -COOH | -NH ₃ ⁺ | R group | |
| Alanine | Ala | A | 2.34 | 9.69 | - | 6.00 |
| Arginine | Arg | R | 2.17 | 9.04 | 12.48 | 10.76 |
| Asparagine | Asn | N | 2.02 | 8.80 | - | 5.41 |
| Aspartic Acid | Asp | D | 1.88 | 9.60 | 3.65 | 2.77 |
| Cysteine | Cys | C | 1.96 | 10.128 | 8.18 | 5.07 |
| Glutamic Acid | Glu | E | 2.19 | 9.67 | 4.25 | 3.22 |
| Glutamine | Gln | Q | 2.17 | 9.13 | - | 5.65 |
| Glycine | Gly | G | 2.34 | 9.60 | - | 5.97 |
| Histidine | His | H | 1.82 | 9.17 | 6.00 | 7.59 |
| Isoleucine | Ile | I | 2.36 | 9.60 | - | 6.02 |
| Leucine | Leu | L | 2.36 | 9.60 | - | 5.98 |
| Lysine | Lys | K | 2.18 | 8.95 | 10.53 | 9.74 |
| Methionine | Met | M | 2.28 | 9.21 | - | 5.74 |
| Phenylalanine | Phe | F | 1.83 | 9.13 | - | 5.48 |
| Proline | Pro | P | 1.99 | 10.60 | - | 6.30 |
| Serine | Ser | S | 2.21 | 9.15 | - | 5.58 |
| Threonine | Thr | T | 2.09 | 9.10 | - | 5.60 |
| Tryptophan | Trp | W | 2.83 | 9.39 | - | 5.89 |
| Tyrosine | Tyr | Y | 2.20 | 9.11 | 10.07 | 5.66 |
| Valine | Val | V | 2.32 | 9.62 | - | 5.96 |

From Lehninger Principle of Biochemistry.

Un di-peptide (Ala-Ser)

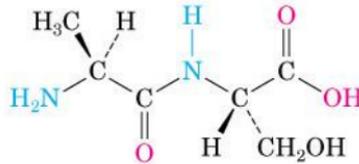


Alanina (Ala)

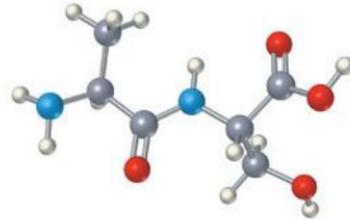
+



Serina (Ser)



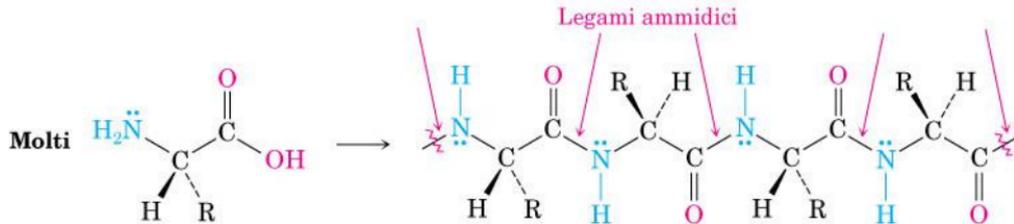
Alanilserina (Ala-Ser)



Si forma un legame ammidico (peptidico) con eliminazione di una molecola d'acqua

L'amminoacido terminale che ha il gruppo amminico libero è chiamato **N-terminale**, mentre quello con il gruppo carbossilico libero è detto **C-terminale**. I peptidi sono nominati partendo dall'**N-terminale** è aggiungendo il suffisso **il** alla sigla dell' amminoacido corrispondente, tranne al C- terminale.

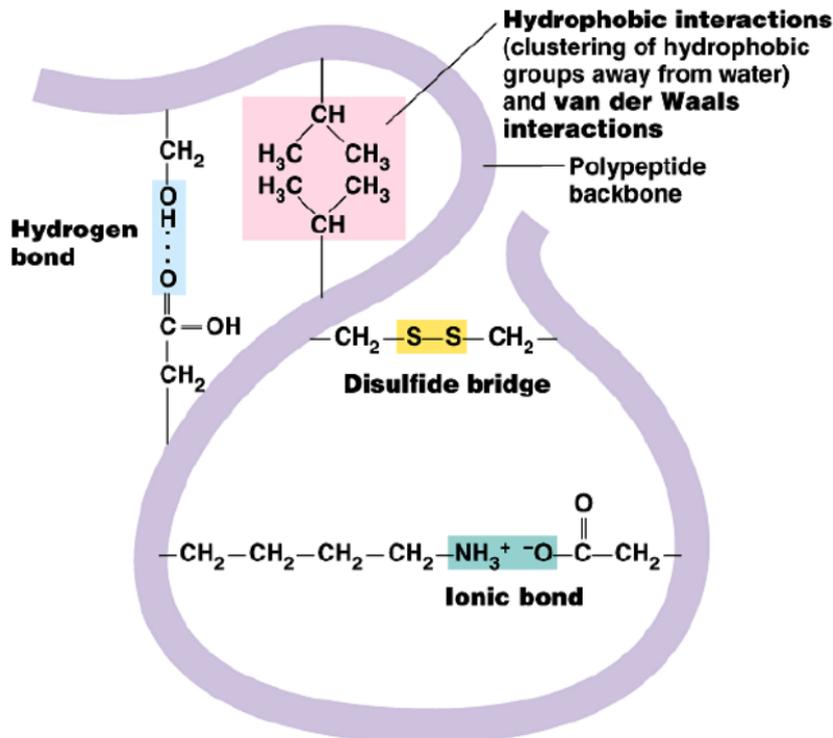
Una catena peptidica



Peptide è un polimero di aminoacidi legati da legami di tipo Ammidico.

Una proteina ha un peso molecolare maggiore di 6000 Dalton

La conformazione delle proteine viene determinata dall'instaurarsi di diversi tipi di interazioni elettrostatiche o legami ionici e covalenti



Struttura terziaria



Simulazione al computer della struttura tridimensionale di un cristallo di una proteina globulare (lipasi, un enzima)