



Università degli Studi Kore di Enna

Facoltà di Scienze Motorie e del Benessere

CdL in "Scienze delle attività motorie e sportive"

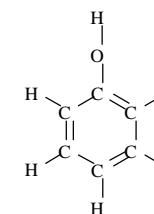
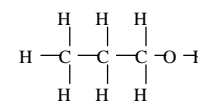
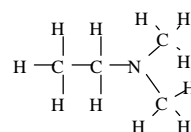
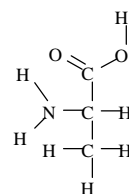
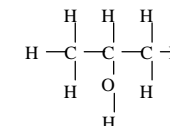
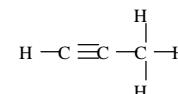
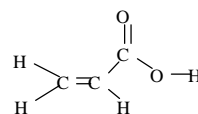
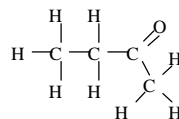
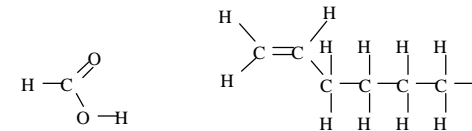
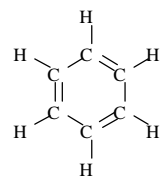
Biochimica

Domenico Ciavardelli - Ph.D.

email: domenico.ciavardelli@unikore.it

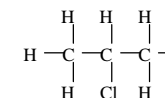
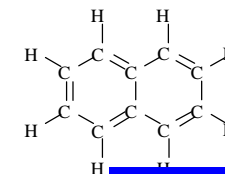
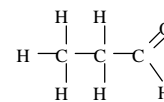
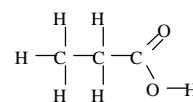
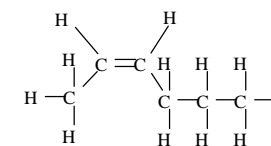
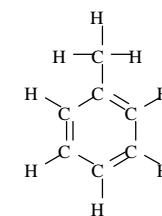
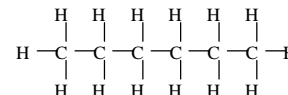
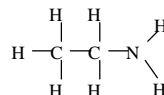
Biochimica-Esercizi 1
Domenico Ciavardelli

Esercizi: Soluzioni



❖ Sulla base delle regole proposte, calcolare il numero d'ossidazione del carbonio e dell'azoto nei seguenti composti organici.

❖ Individuare e denominare i principali gruppi funzionali presenti nelle molecole

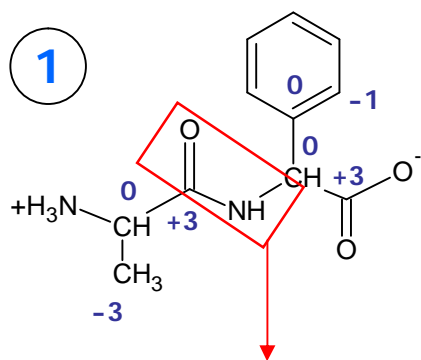


Lezioni 1, 2-Supplemento 2

Le regole per il calcolo dei numeri di ossidazione (carica formale) di un atomo in un sistema poliatomico (ovvero quando quest'atomo è legato ad altri atomi) sono le seguenti:

- Un legame tra atomi uguali non determina separazione di carica (stessa elettronegatività) e quindi non contribuisce alla carica formale dell'atomo in esame. Per questo motivo nelle molecole biatomiche omonucleari (O_2 , H_2 , N_2 , Cl_2) gli atomi hanno numero di ossidazione nullo. Per lo stesso motivo un atomo di carbonio legato a 4 atomi di carboni avrà carica formale nulla.
- L'idrogeno ha sempre carica formale +1 (tranne che nei composti con metalli alcalini ed alcalino terrosi). Questo implica che un legame con idrogeno determina una carica formale -1 per l'atomo a cui H è legato.
- L'ossigeno ha sempre carica formale -2 (tranne che nei perossidi e superossidi).

Il calcolo dei numeri di ossidazione (carica formale) di un atomo in un sistema poliatomico (ovvero quando quest'atomo è legato ad altri atomi) deve tenere conto della carica della molecola alla quale l'atomo appartiene: la somma algebrica delle cariche formali degli elementi che compongono la molecola deve essere uguale alla carica complessiva della molecola.



Gruppo amidico
Legame tra 2 AA
Dipeptide Ala-Phe

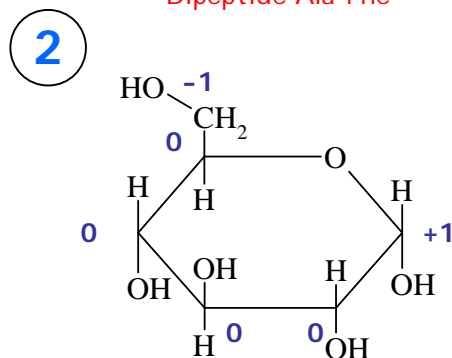
✓La molecola è complessivamente neutra (Gruppo amminico di Ala carico positivamente, gruppo carbossilico di Phe carico negativamente $\rightarrow +1-1=0$)

✓Dalla formula molecolare e dalla carica della molecola è possibile calcolare la carica media di C:

➤La formula bruta della molecola è $C_{11}H_{14}O_3N_2$

Carica della molecola = $0 = [(carica\ formale\ di\ C) \cdot (\text{numero di atomi C})] + [(carica\ formale\ di\ H) \cdot (\text{numero di atomi di H})] + [(carica\ formale\ di\ O) \cdot (\text{numero di atomi di O})] + [(carica\ formale\ di\ N) \cdot (\text{numero di atomi di N})] = x + (1 \cdot 14) + (-2 \cdot 3) + (-3 \cdot 2) = x + 14 - 6 - 6 = x + 2 \rightarrow x = -2$.

➤Dividendo per 11 (numero di atomi di C) si può calcolare il numero di ossidazione medio di C nella molecola. Oss.: la somma algebrica delle cariche formali degli atomi di C calcolate individualmente è $-3 + 0 + 3 + 0 + 3 + 0 + (-1 \cdot 5) = 3 - 5 = -2$ e coincide con quella calcolata dalla formula bruta



Glucosio, forma ciclica
emiacetalica

✓La molecola è neutra

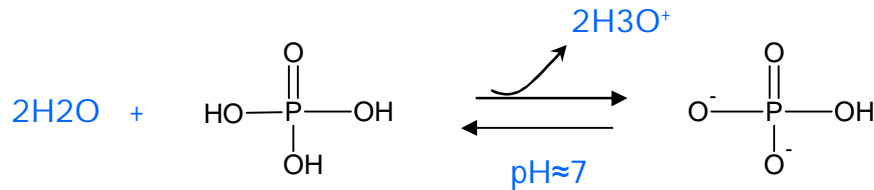
✓Dalla formula molecolare e dalla carica della molecola è possibile calcolare la carica media di C:

➤La formula bruta della molecola è $C_6H_{12}O_6$

$0 = x + (1 \cdot 12) + (-2 \cdot 6) = x + 12 - 12 = x + 0 \rightarrow x = 0$.

➤Dividendo per 6 si ottiene il numero di ossidazione medio di C che è ovviamente 0. Oss.: la somma algebrica delle cariche formali degli atomi di C calcolate individualmente è $+1 + (0 \cdot 4) + (-1) = 0$ e coincide con quella calcolata dalla formula bruta

3



Acido fosforico
(oossacido inorganico)

Forma deprotonata
dell'acido fosforico →
fosfato

A pH fisiologico il fosfato
è un anione divalente.
Questo è il motivo delle
cariche negative in
biomolecole che
contengono gruppi
fosfoesterei o
fosfoanidridici come ATP.

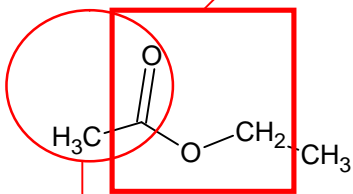
Calcolo del numero di ossidazione del
fosforo (x) nelle due forme protonata
e deprotonata

1. Acido fosforico prima della
dissociazione
✓ Formula bruta: H_3PO_4 ; Carica nulla (0,
molecola neutra)
✓ $0 = x + (+1 \cdot 3) + (-2 \cdot 4) = x + 3 - 8 \rightarrow x = +8 - 3 = +5$
2. Fosfato dopo la dissociazione a pH7
✓ Formula bruta: HPO_4^{2-} ; carica della
molecola = -2 (anione divalente)
✓ $-2 = x + (+1 \cdot 1) + (-2 \cdot 4) = x + 1 - 8 \rightarrow x = -2 - 1 + 8 = +5$

N.B.: il numero di ossidazione di P non
cambia quindi la DISSOCIAZIONE
ACIDA non è una reazione di
ossidoriduzione che coinvolge P.

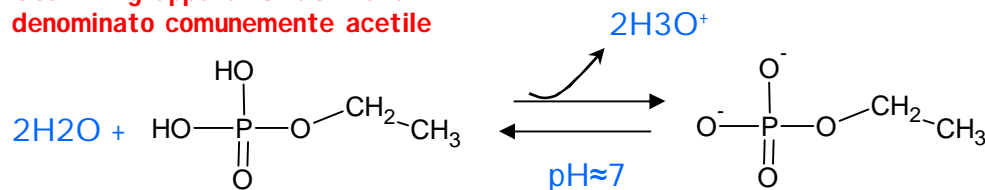
Ricordare che:

Gruppo estereo
dell'acetato di etile
(ottenuto da acido
acetico CH_3COOH e
etanolo $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)



➤ Gli esteri sono derivati di acidi
carbossilici e alcoli (condensazione
con perdita di $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{R}-\text{COOH} +$
 $\text{R}'-\text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{R}-\text{COOR}'$)

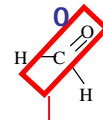
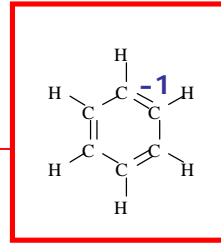
Oss.: Il gruppo CH_3-CO viene
denominato comunemente acetile



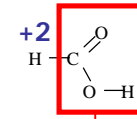
➤ Gli esteri dell'acido fosforico sono
derivati dell'acido inorganico e alcoli
(condensazione con perdita di $\text{H}_2\text{O} \rightarrow$
 $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{R}'-\text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{OR}'$)

Soluzioni

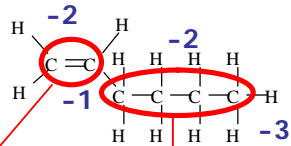
I drocarburo aromatico
(Anello aromatico) →
Benzene



Gruppo
Carbonilico legato almeno ad
Un atomo d'idrogeno
(aldeide) →
Formaldeide (aldeide più semplice:
R=H)



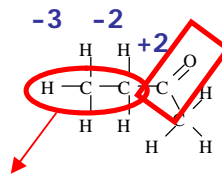
Gruppo
Carbossilico
(acido
carbossilico) →
Acido formico (acido carbossilico
Più semplice: R=H)



I drocarburo
Alifatico insaturo
(doppio legame) →
alchene

I drocarburo
Alifatico saturo
(Catena alifatica satura:
legami semplici C-C, C-H) →
alcano

1-esene (-ene: suffisso usato per gli alcheni;
1-posizione del doppio legame)

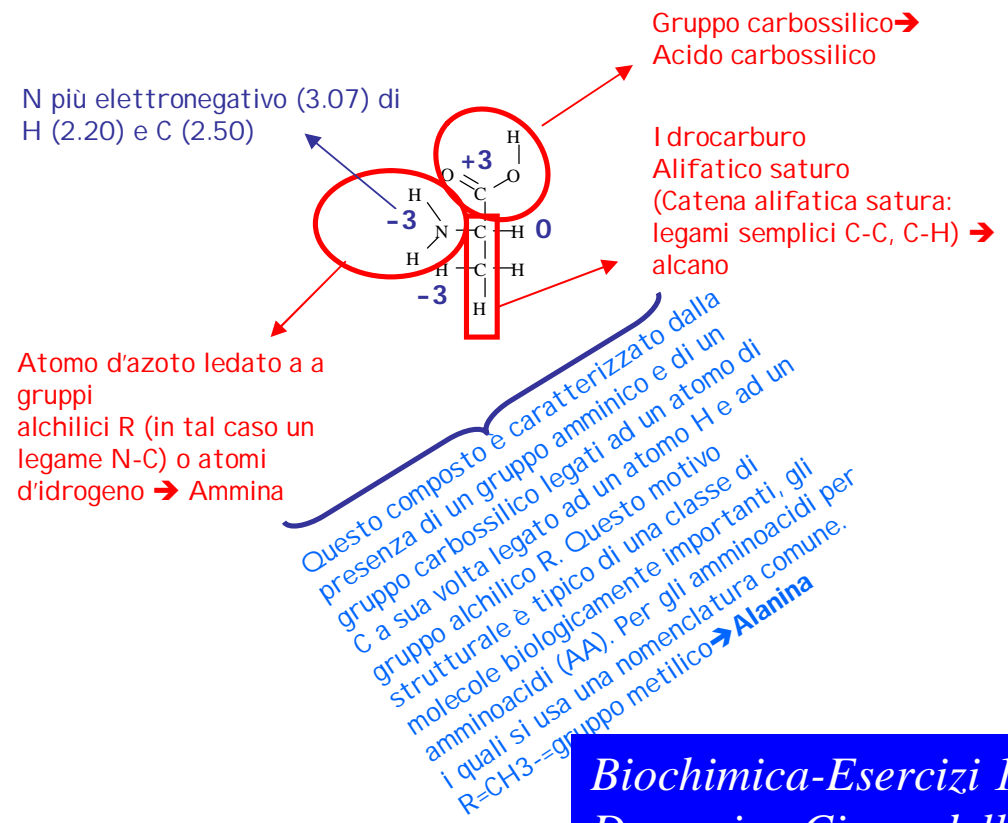
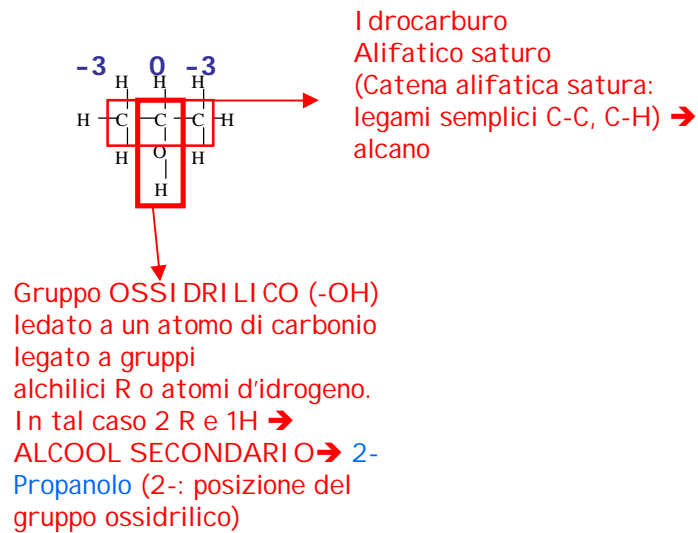
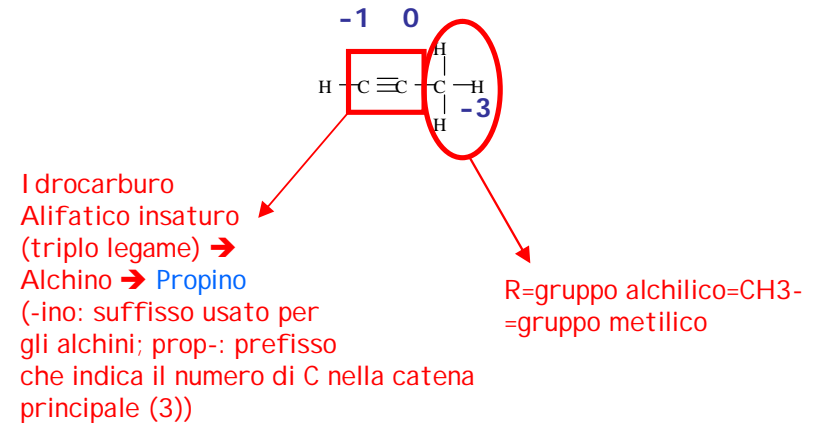


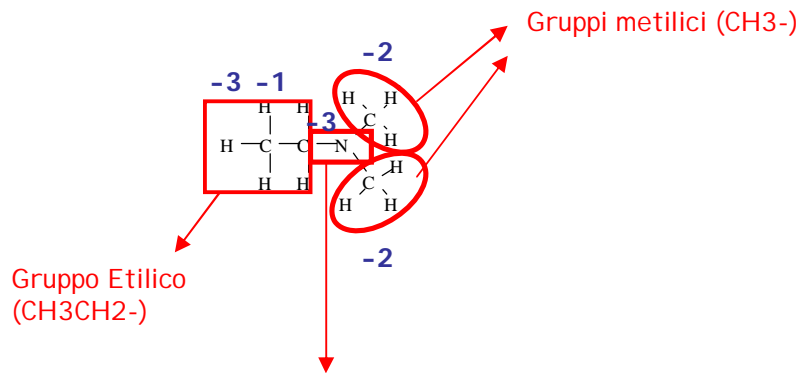
Gruppo carbonilico
Legato a due gruppi
Alchilici R → Chetone

Catena alifatica satura:
legami semplici C-C, C-H) →
Alcano
R=-CH2CH3: **gruppo etilico**

R=-CH3: **gruppo metilico**

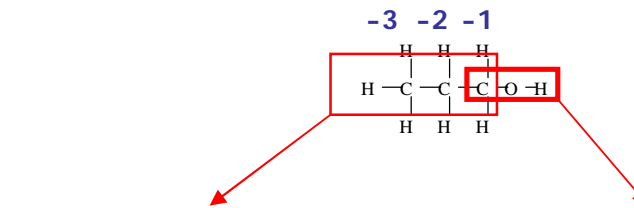
2-butanone (etil-metil chetone):
-one: suffisso usato per i chetoni
2-: posizione del gruppo carbonilico (minimo numero possibile)
Penten-: prefisso che indica il numero di C nella catena principale (5)





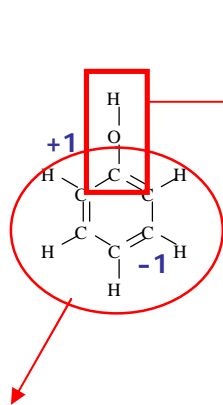
Gruppo Etilico
(CH₃CH₂-)

Atomo di azoto legato a 3
Gruppi alchilici → gruppo amminico.
AMMINA TERZIARIA →
Etil-dimetil ammina (di-: prefisso usato per
indicare la presenza di 2 gruppi)



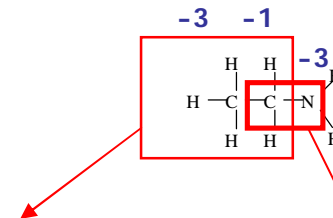
Catena alifatica satura:
legami semplici C-C, C-H) →
Alcano
R=-CH₂CH₂CH₃: **gruppo propilico**

Gruppo OSSIDRILICO (-OH)
ledato a un atomo di carbonio
legato a gruppi
alchilici R o atomi d'idrogeno.
In tal caso 1 R e 2H →
ALCOOL PRIMARIO → 1-
Propanolo (1-: posizione del
gruppo ossidrilico)



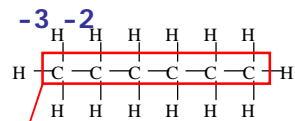
Anello aromatico → Idrocarburo aromatico

Gruppo OSSIDRILICO (-OH)
ledato a un atomo di carbonio
Appartenente ad un anello
aromatico → ALCOOL
AROMATICO →
Idrossibenzene (nome
comune: fenolo).

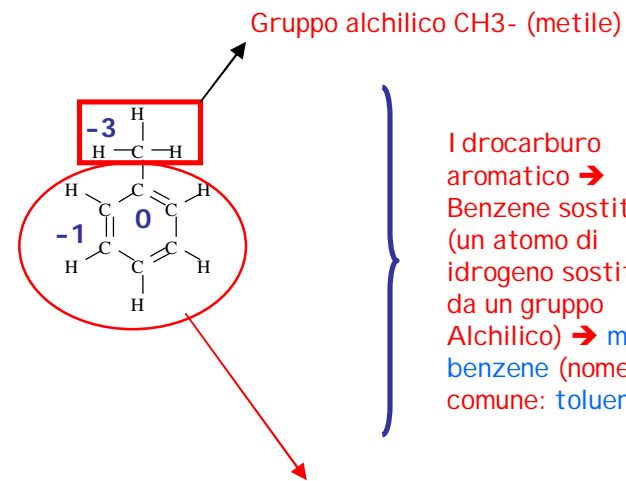


Catena alifatica satura:
legami semplici C-C, C-H) →
Alcano
R=-CH₂CH₃: **gruppo etilico**

Atomo di azoto legato a 1
Gruppo alchilico e a due H → gruppo
amminico.
AMMINA PRIMARIA →
Etil-ammina



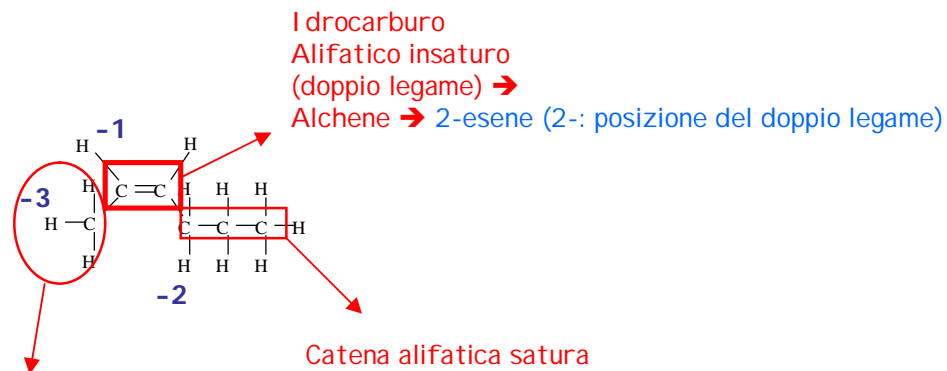
I drocarburo
Alifatico saturo
(Catena alifatica satura:
legami semplici C-C, C-H) →
Alcano → Esano (prefisso esa-: catena a 6 atomi di C)



Gruppo alchilico CH₃- (metile)

I drocarburo
aromatico →
Benzene sostituito
(un atomo di
idrogeno sostituito
da un gruppo
Alchilico) → metil-
benzene (nome
comune: toluene).

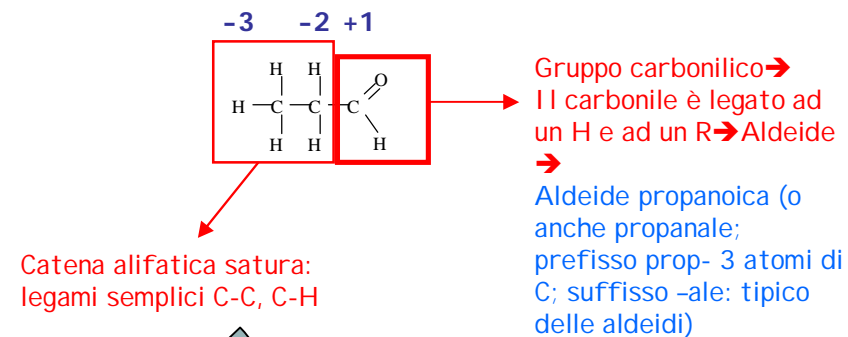
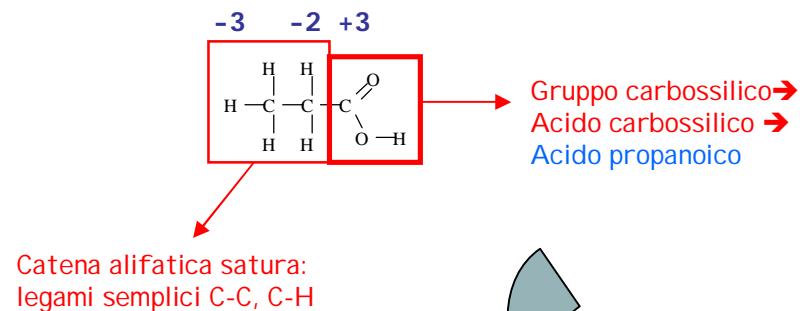
Anello aromatico → I drocarburo aromatico



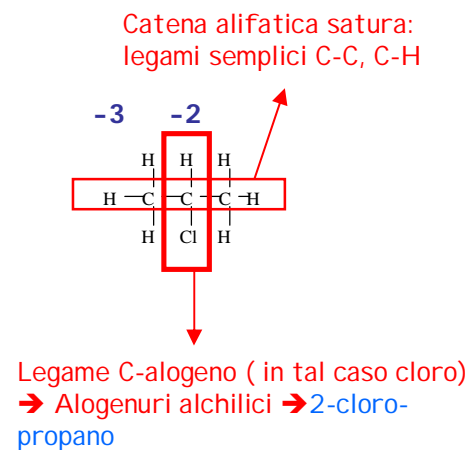
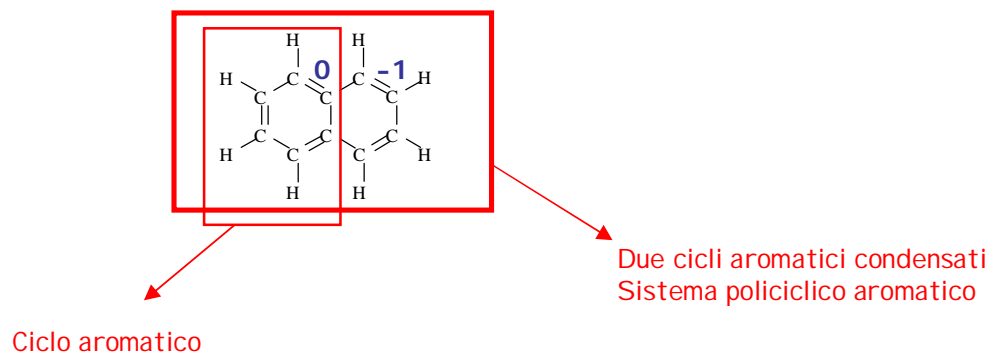
I drocarburo
Alifatico insaturo
(doppio legame) →
Alchene → 2-esene (2-: posizione del doppio legame)

Catena alifatica satura

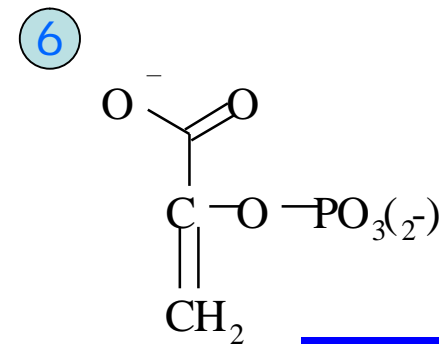
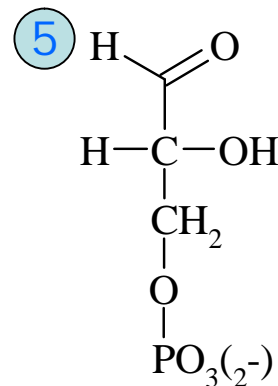
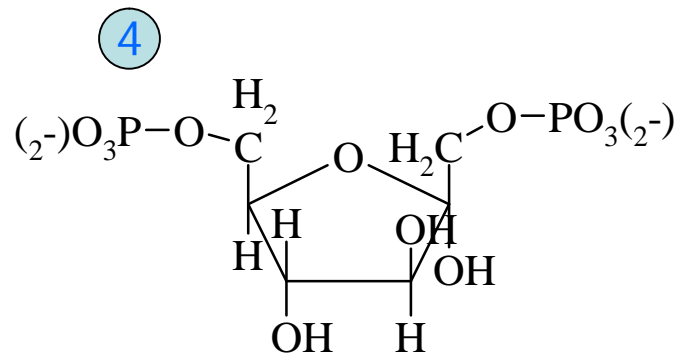
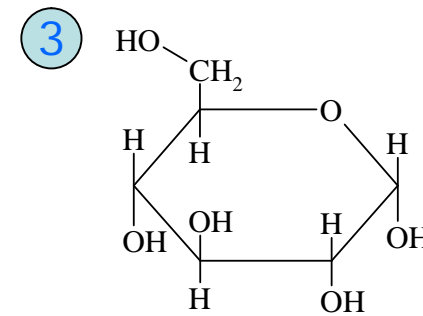
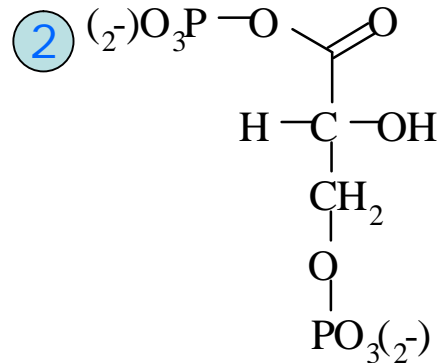
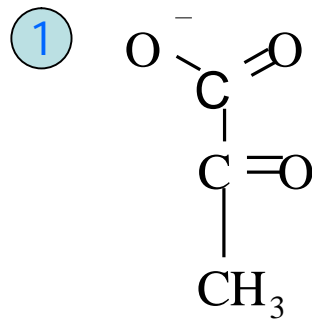
Gruppo alchilico CH₃- (metile)



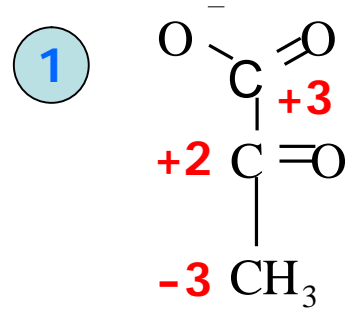
Aldeide stato
ridotto rispetto
all'acido
carbossilico



❖ Porre in ordine crescente per stato d'ossidazione del carbonio i seguenti composti valutando lo stato d'ossidazione medio di C dalla formula bruta. Ricordare che la formula bruta di una molecola indica la composizione atomica del composto (ad esempio la formula bruta del glucosio è C₆H₁₂O₆). Nel calcolo del numero di ossidazione medio del carbonio considerare la carica della molecola. Il fosforo nei gruppi fosfato ha numero di ossidazione +5.



Soluzioni

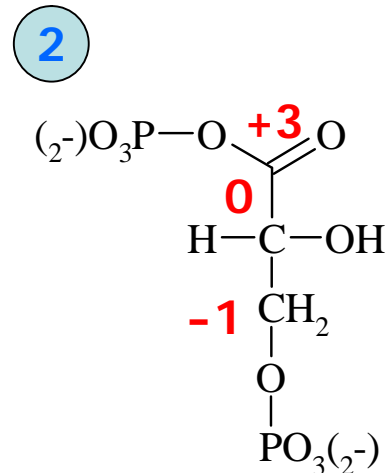


Formula molecolare: $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_3^-$

Calcolo della carica formale media di C

$$-1 = [x + (+1 \cdot 3) + (-2 \cdot 3)] = x + 3 - 6 \rightarrow x = 6 - 3 - 1 = +2$$

Gli atomi di carbonio sono 3 $\rightarrow 2/3 =$ numero di ossidazione medio di C



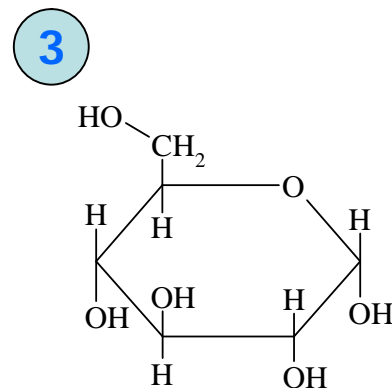
Formula molecolare: $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_7\text{P}_2^{4-}$

Calcolo della carica formale media di C

$$-4 = [x + (+1 \cdot 4) + (-2 \cdot 10) + (+5 \cdot 2)] = x + 4 - 20 + 10 \rightarrow$$

$$-4 - 4 + 20 - 10 = x = +2$$

Gli atomi di C sono 3 $\rightarrow 2/3 =$ numero di ossidazione medio di C



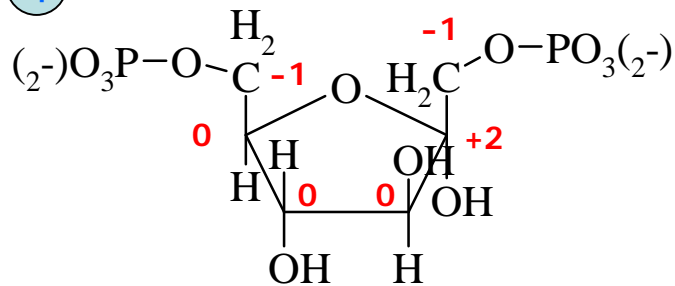
Formula molecolare: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$

Calcolo della carica formale media di C

$$0 = [x + (+1 \cdot 12) + (-2 \cdot 6)] = x + 12 - 12 \rightarrow$$

$x = 0$ (Vedi sopra, slide 5). Numero do ossidazione medio di C=0

4



Formula molecolare: $C_6H_{10}O_{12}P_2^{(4-)}$

Carica complessiva della media = -4

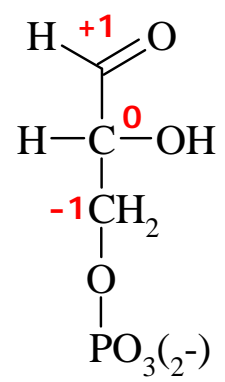
Calcolo della carica formale complessiva di C

$$-4 = [x + (+1 \cdot 10) + (-2 \cdot 12) + (+5 \cdot 2)] =$$

$$x + 10 - 24 + 10 = x - 4 \rightarrow x = 0.$$

Numero di ossidazione medio di C = 0

5



Formula molecolare: $C_3H_5O_6P^{(2-)}$

Carica complessiva della media = -2

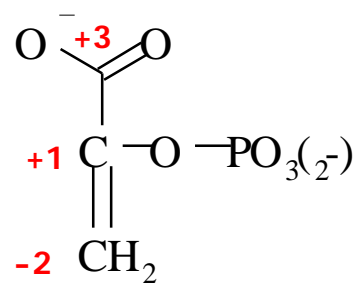
Calcolo della carica formale complessiva di C

$$-2 = [x + (+1 \cdot 5) + (-2 \cdot 6) + (+5 \cdot 1)] =$$

$$x + 5 - 12 + 5 = x - 2 \rightarrow x = 0$$

Numero di ossidazione medio di C = 0

6



Formula molecolare: $C_3H_2O_6P^{(3-)}$

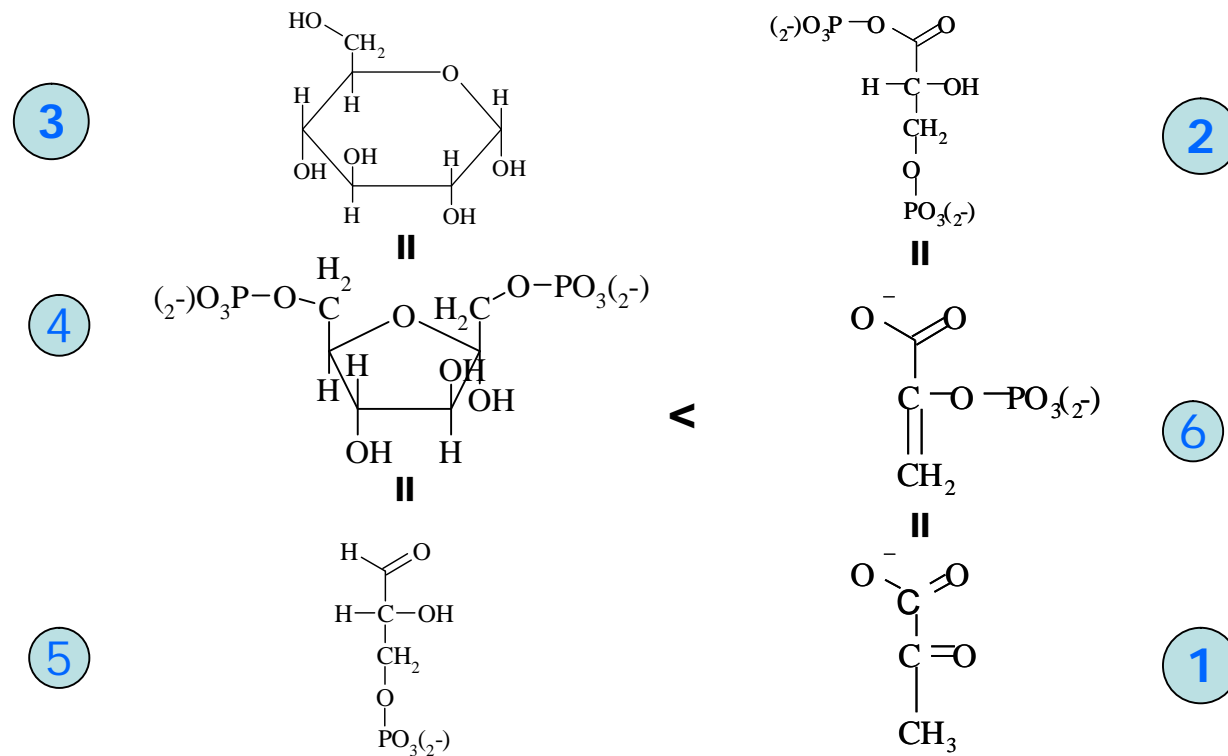
Carica complessiva della molecola = -3

Calcolo della carica formale media di C

$$-3 = [x + (+1 \cdot 2) + (-2 \cdot 6) + (+5 \cdot 1)] =$$

$$x + 2 - 12 + 5 = x - 5 \rightarrow x = +2$$

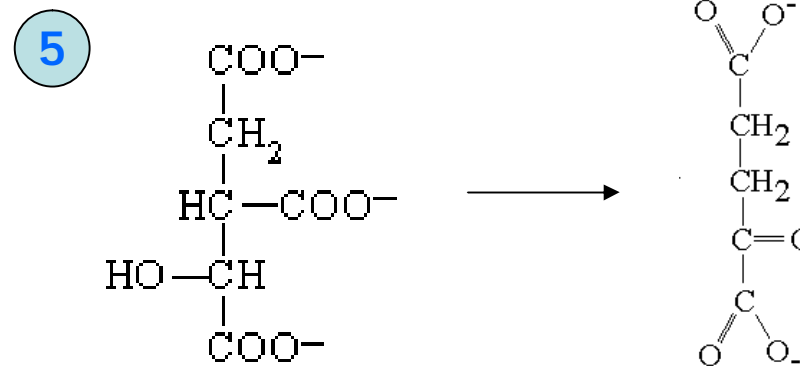
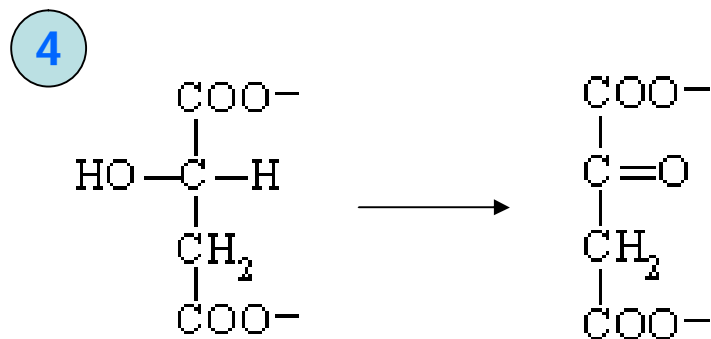
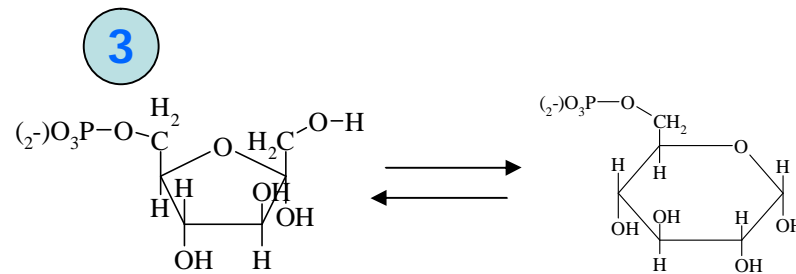
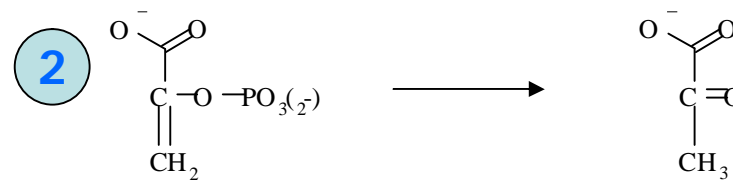
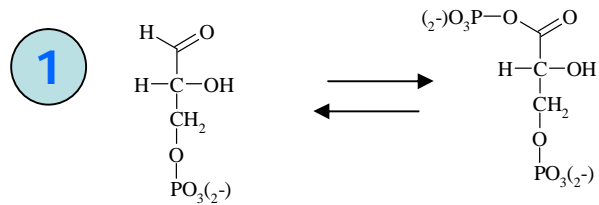
Numero di ossidazione medio di C = 2/3



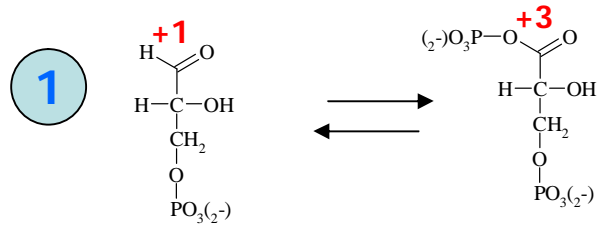
Numero d'ossidazione medio del Carbonio

Commento: molti avranno riconosciuto nei composti mostrati in precedenza gli intermedi della prima fase della respirazione cellulare, la glicolisi. In particolare il composto 2 (1,3-difosfo glicerato) è il prodotto dell'ossidazione della gliceraldeide 3-fosfato (composto 5) che richiede la riduzione del coenzima NAD⁺ a NADH e H⁺. Questa è l'unica reazione di ossidoriduzione della glicolisi. Quindi gli intermedi derivati dall'1,3-difosfoglicerato non presenteranno alterazioni della carica formale media di C.

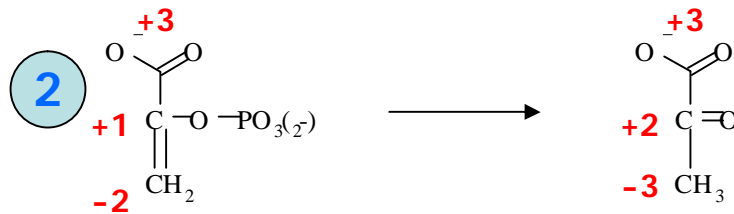
❖ Indicare quali delle seguenti trasformazioni sono reazioni di ossidoriduzione e specificare se si tratti di una ossidazione o di una riduzione.



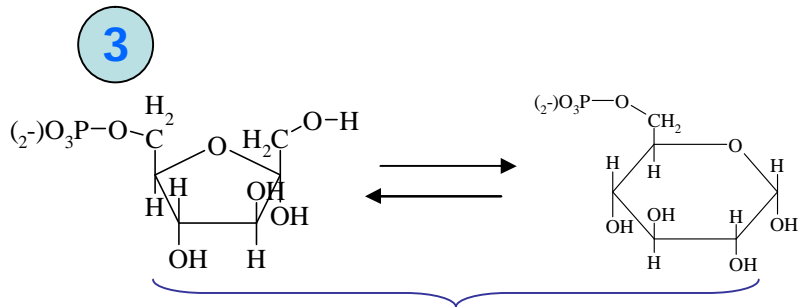
Soluzioni



Ossidazione (aldeide ossidata a carbossile in un'anidride mista)



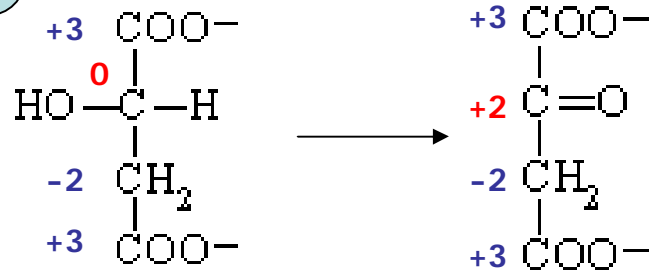
La carica media del carbonio (+2/3) non cambia: non è una reazione di ossidoriduzione



La carica media del carbonio non cambia: non è una reazione di ossidoriduzione ma un'isomerizzazione

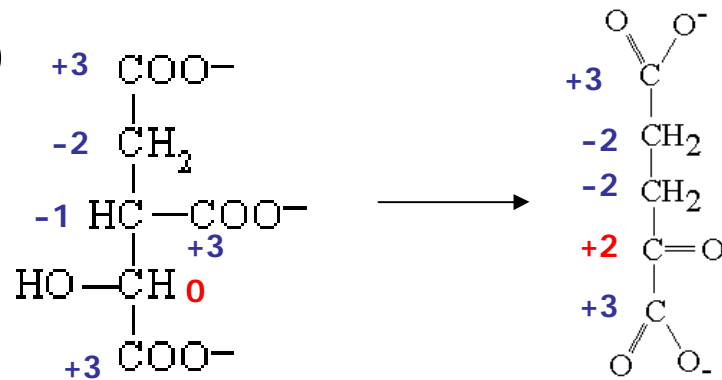
Stessa formula molecolare $C_6H_{11}O_9P$, diversa formula di struttura → ISOMERI

4



Ossidazione (il gruppo ossidrilico, C⁰ ossidato a chetone C⁺²)

5



Ossidazione (il gruppo ossidrilico, C⁰ ossidato a chetone C⁺²)

Commento: molti avranno riconosciuto nelle reazioni mostrate alcune reazioni della glicolisi (reazioni 1, 2, 3) e del ciclo di Krebs (reazioni 4, 5, 6).

La reazione 1 è l'unica reazione di ossidoriduzione della glicolisi (prima fase della respirazione cellulare) che comporta l'ossidazione del gruppo aldeidico ad anidride mista ed è associata alla riduzione di nicotinammide adenina dinucleotide (NAD⁺). Le reazioni 2 e 3 non richiedono ossidazione o riduzione di coenzimi e quindi non sono processi ossidoriduttivi.

Le reazioni 4 e 5 sono invece reazioni del ciclo di Krebs e corrispondono alle reazioni 8 e 3 del ciclo di Krebs ovvero alla trasformazione del malato ad ossalacetato (ultima reazione del ciclo) e dell'isocitrato ad α -chetoglutarato che richiedono la simultanea riduzione di NAD⁺ a NADH + H⁺. Tali processi sono quindi ossidazioni.