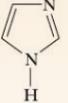


Aromaticità applicata alla chimica delle ammine aromatiche e del fenolo

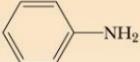
Ammine aromatiche

Ammina	Struttura	pK_a
Ammoniaca	NH_3	9.26
Ammine primarie		
metilammina	CH_3NH_2	10.64
etilammina	$CH_3CH_2NH_2$	10.81
cicloesilammina	$C_6H_{11}NH_2$	10.66
Ammine secondarie		
dimetilammina	$(CH_3)_2NH$	10.73
dietilammina	$(CH_3CH_2)_2NH$	10.98
Ammine terziarie		
trimetilammina	$(CH_3)_3N$	9.81
trietilammina	$(CH_3CH_2)_3N$	10.75
Ammine aromatiche		
anilina		4.63
4-metililanilina		5.08
4-cloroanilina		4.15
4-nitroanilina		1.0
Ammine eterocicliche aromatiche		
piridina		5.25
imidazolo		6.95

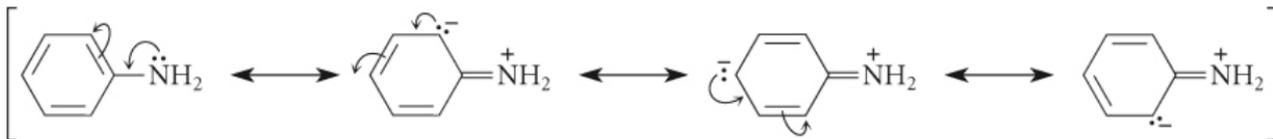
* Per ciascuna ammina, $pK_a + pK_b = 14.00$.

Le ammine aromatiche sono basi più deboli rispetto alle ammine alifatiche

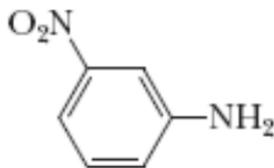
pK_a
acido coniugato

anilina		4.63
4-metilnilina		5.08
4-cloroanilina		4.15
4-nitroanilina		1.0

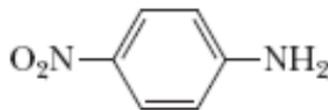
Perché l'anilina è una base più debole rispetto alle ammine alifatiche?



L'effetto del gruppo nitro (elettron attrattore) in *para* è massimo:
Massima stabilizzazione del doppietto elettronico, scarsa reattività basica



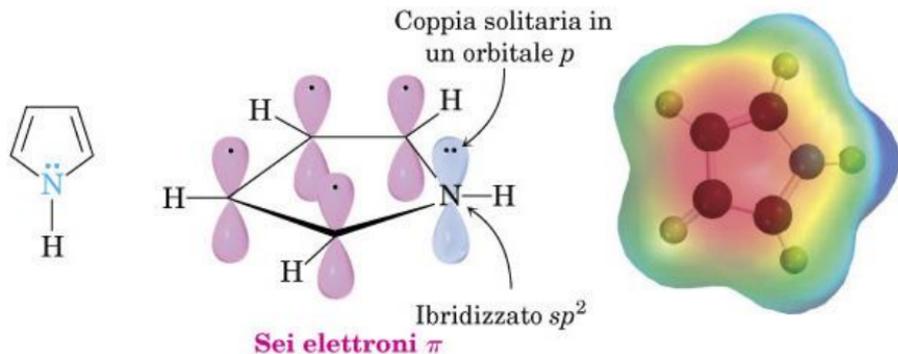
3-Nitroanilina
 pK_a 2.47



4-Nitroanilina
 pK_a 1.0

Acidi coniugati

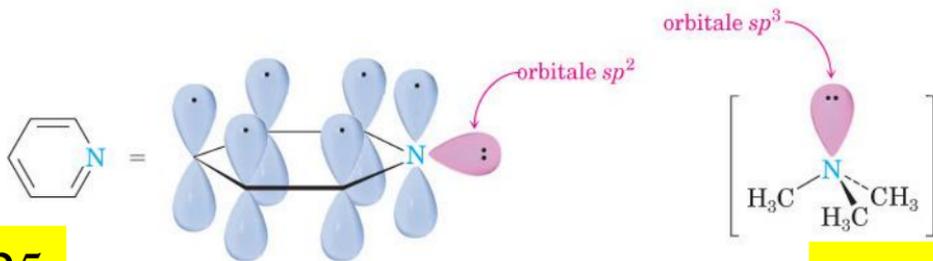
Ammine eterocicliche aromatiche



Pirrolo:

Il doppietto spaiato dell'azoto partecipa all'aromaticità: non ha reattività basica

Piridina: eterociclo aromatici a sei termini



pKa: 5,25

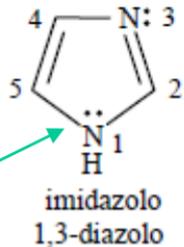
Piridina

pKa: 9,81

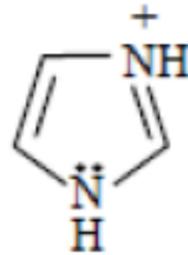
Il doppietto spaiato dell'azoto della piridina non partecipa all'aromaticità: ha reattività basica. E' una base più debole rispetto alle ammine alifatiche.

Il doppietto della piridina è collocato in un orbitale sp^2 : maggiore carattere s rispetto al doppietto dell'ammina alifatica

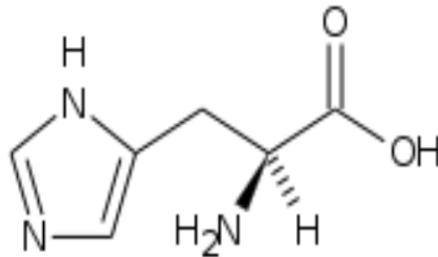
L'imidazolo presenta un solo N dotato di reattività basica



Doppio che partecipa all'aromaticità: no basico

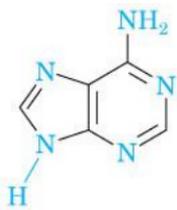


Acido coniugato:
 $pK_a=7$



Istidina: un aminoacido

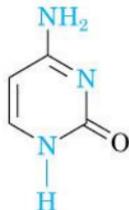
Basi azotate degli acidi nucleici



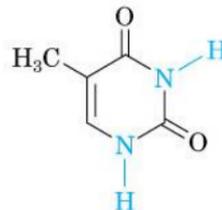
Adenina (A)
DNA
RNA



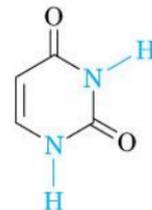
Guanina (G)
DNA
RNA



Citosina (C)
DNA
RNA

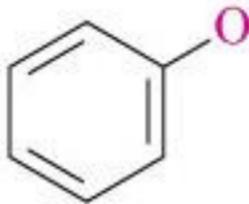


Timina (T)
DNA



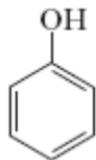
Uracile (U)
RNA

Fenolo

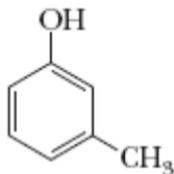


Fenolo: p.e. = 1

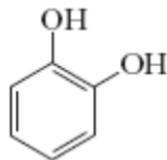
Derivati del Fenolo



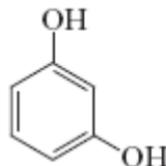
Fenolo



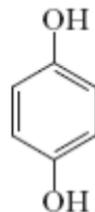
3-Metilfenolo
(*m*-Cresolo)



1,2-Benzendiolo
(Catecolo)

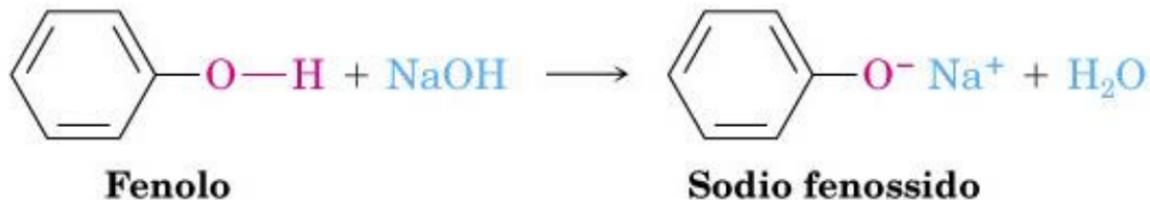


1,3-Benzendiolo
(Resorcinolo)



1,4-Benzendiolo
(Idrochinone)

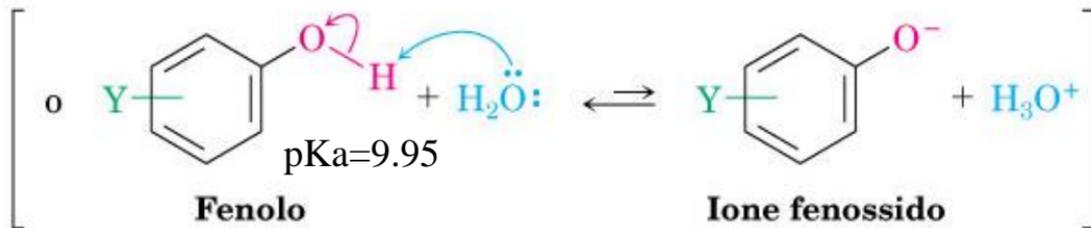
Il fenolo è un acido più forte degli alcol



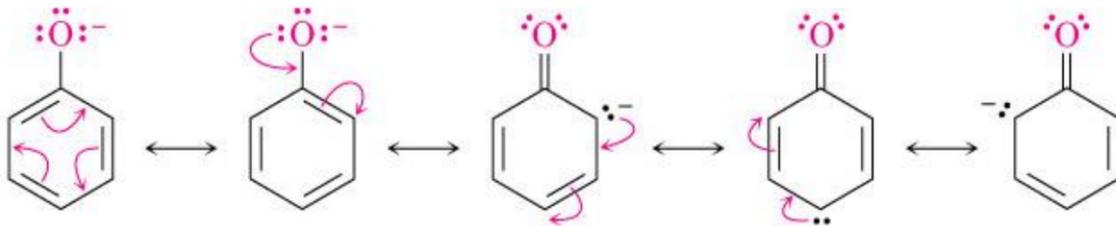
pKa=9.95

Il fenolo è un acido sufficientemente forte da poter formare sali se trattato con NaOH

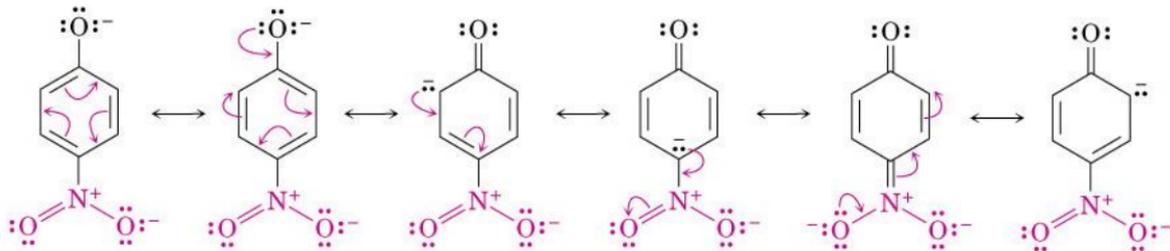
Il fenolo è un acido più forte degli alcol



Base coniugata
stabile per
risonanza



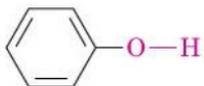
Gruppi elettron attrattori stabilizzano la base coniugata e aumentano l'acidità del fenolo



Il gruppo nitro stabilizza la base coniugata del p-nitro fenolo

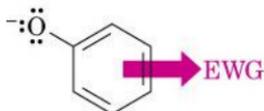
Perciò il *p*-nitro fenolo (pKa=7.15)
è un acido più forte del fenolo

pKa=9.95



Fenolo

- **Gruppi elettron attrattori stabilizzano la base coniugata e aumentano l'acidità dei fenoli**
- **Gruppi elettron donatori destabilizzano la base coniugata e diminuiscono l'acidità dei fenoli**



I gruppi elettron-attrattori (EWG)
stabilizzano lo ione fenossido,
determinando così un aumento
dell'acidità del fenolo

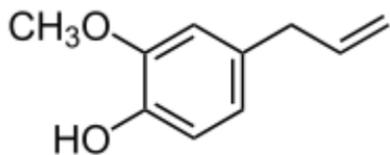


I gruppi elettron-donatori (EDG)
destabilizzano lo ione fenossido,
determinando così una diminuzione
dell'acidità del fenolo

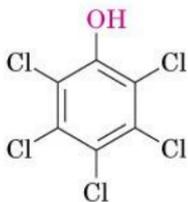
pKa

- **Alcol benzilico** 16-18
- Fenolo 9.95
- 4-clorofenolo 9.18
- 2-nitrofenolo 7.17
- 4-nitrofenolo 7.15
- 3-nitrofenolo 8.4
- 2,4-dinitrofenolo 3.96

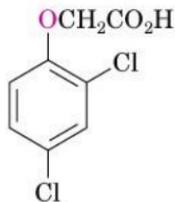
Derivati del fenolo nelle sostanze naturali



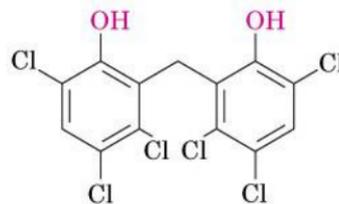
Eugenolo (componente principale olio aromatico chiodi di garofano, noce moscata, cannella)



Pentaclorofenolo
(conservante del legno)



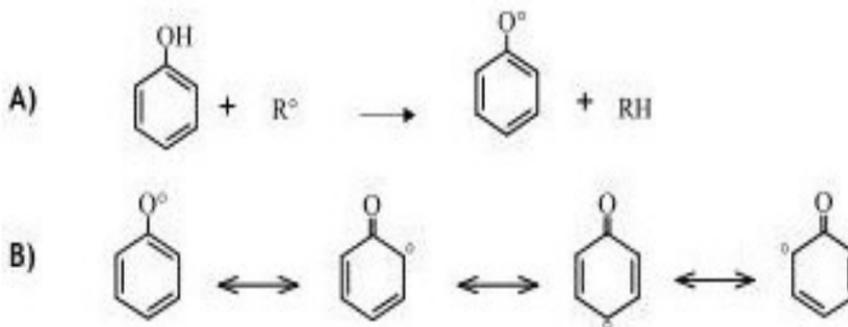
Acido 2,4-diclorofenossiacetico,
2,4-D (erbicida)



Esaclorofene
(antisettico)

Derivati fenolici come antiossidanti

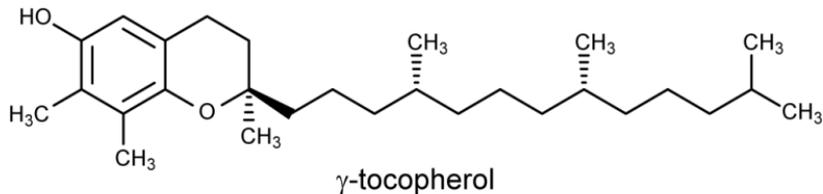
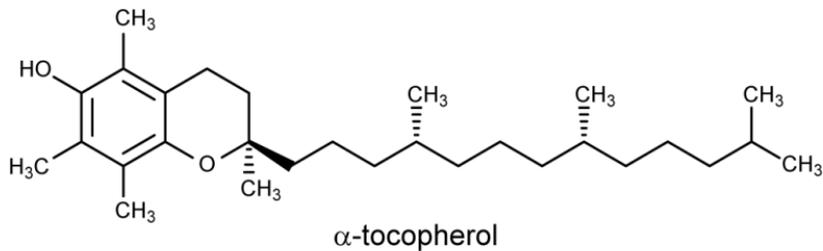
MECCANISMO ANTIOSSIDANTE



- Attraverso la rottura omolitica del legame, il gruppo fenolico cede l'atomo di idrogeno con l'elettrone spaiato al radicale, inattivandolo.
- L'elettrone spaiato del fenossiradicale formato si delocalizza sull'anello aromatico, stabilizzando la molecola e rendendola meno reattiva.

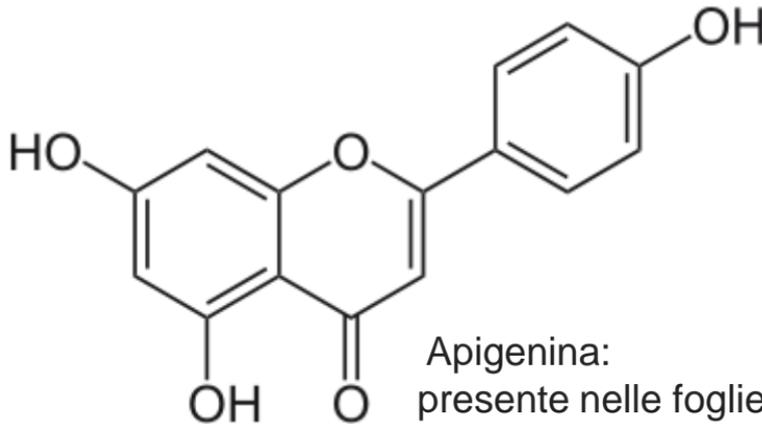
Derivati fenolici come antiossidanti

- Tocoferoli (Vitamina E)



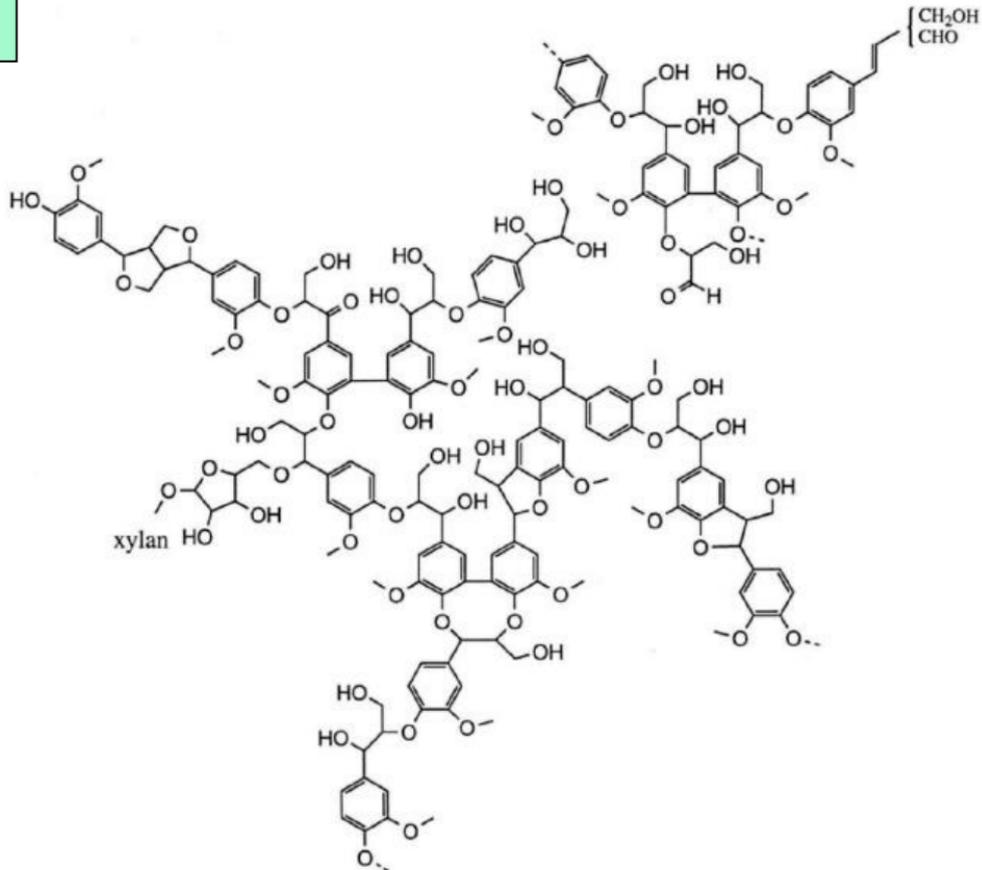
POLIFENOLI: presenti negli alimenti: flavonoidi, acidi fenolici, lignine

FLAVONOIDI (metaboliti secondari delle piante)



Apigenina:
presente nelle foglie di sedano, prezzemolo,
camomilla. Proprietà spasmolitiche.

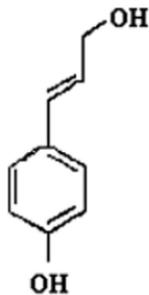
Lignina



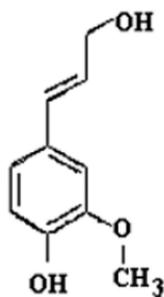
4. A structural model of softwood lignin according to Brunow *et al.*, 1998.

Lignina: precursori

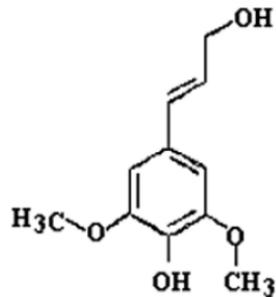
Nella lignina
formano
legami eterei
tramite
reazioni
radicaliche
catalizzate da
enzimi



p-cumaril
alcohol



Coniferil
alcohol

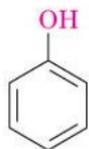


Sinapil
alcohol

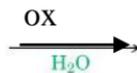
**Nei sistemi biologici i fenoli possono
essere facilmente ossidati a
benzochinoni che funzionano da
«scambiatori di elettroni»**

Benzochinoni: scavengers elettronici

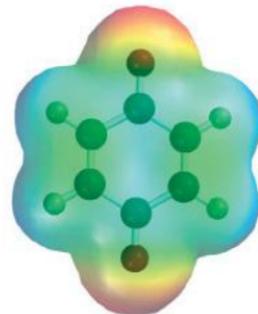
I fenoli possono
essere ossidati a
benzochinoni



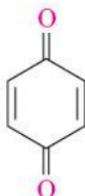
Fenolo



Benzochinone (79%)



Un prodotto di
(parziale)
riduzione dei
benzochinoni
sono gli
idrochinoni



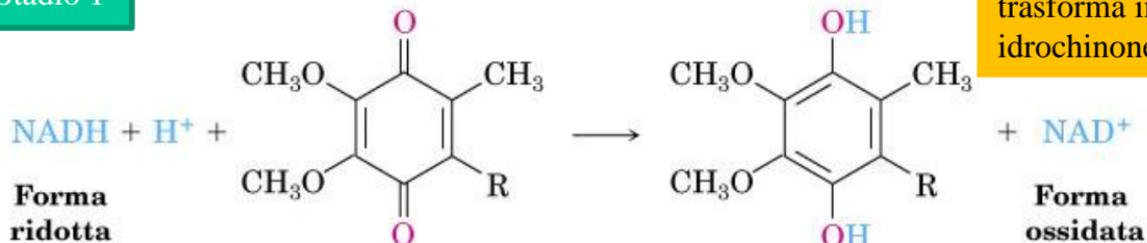
Benzochinone



Idrochinone

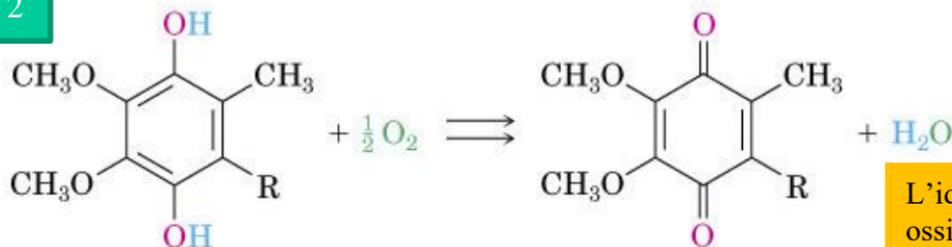
Ubichinoni: scavengers elettronici

Stadio 1



Trasferimento di elettroni dal NADH al benzochinone che si trasforma in idrochinone

Stadio 2



Reazione complessiva: $\text{NADH} + \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}^+ \longrightarrow \text{NAD}^+ + \text{H}_2\text{O}$

L'idrochinone viene ossidato dall'ossigeno e trasferisce e^- con formazione di acqua