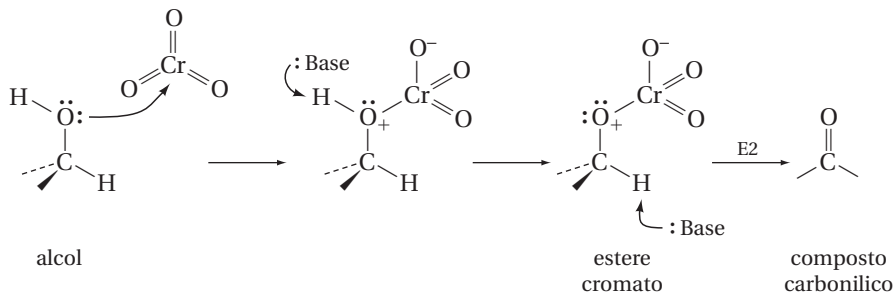


Ossidoriduzioni biologiche

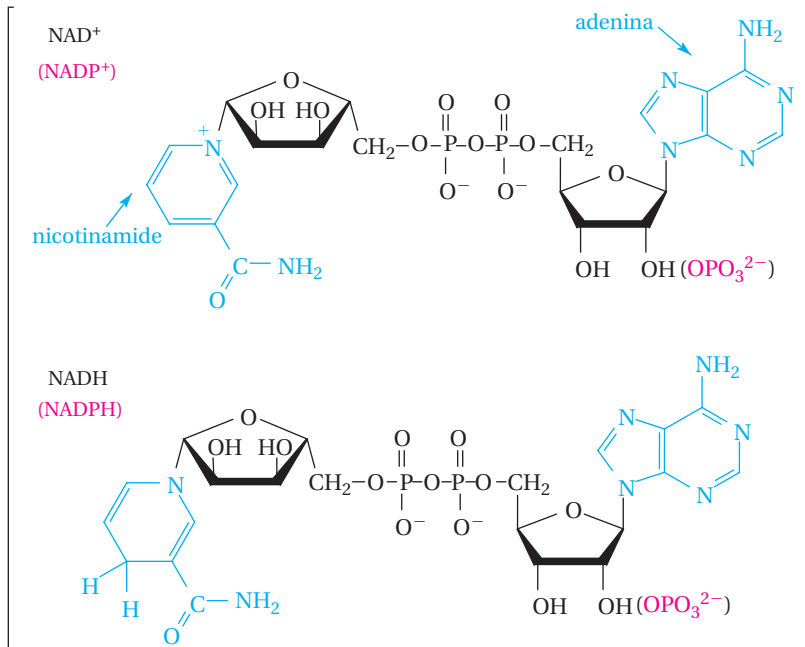
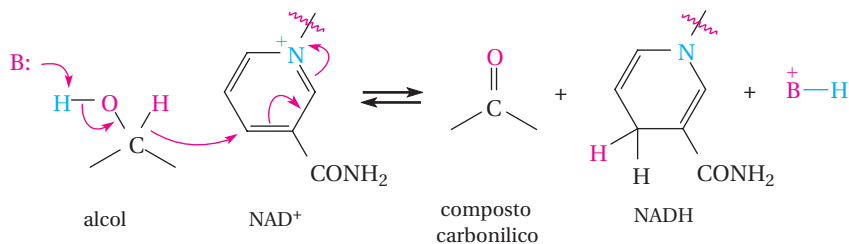
I processi di ossidazione–riduzione (o reazioni **redox**) sono un argomento vasto e complesso, ma molto importante. I due processi più comuni che si verificano a livello biologico sono l'*ossidazione degli alcoli* e la *riduzione dei composti carbonilici*.

Come avete appreso dal testo, l'**ossidazione** degli alcoli conduce ad aldeidi (e acidi carbossilici) o a chetoni. In laboratorio l'ossidazione decorre con un meccanismo che comporta dapprima la reazione tra l'alcol e un composto di un *metallo* in un elevato stato di ossidazione, come Cr(VI). Si forma così un intermedio *cromato*, che successivamente espelle il cromo in uno stato di ossidazione *più basso* (ossia in forma ridotta). Questo secondo stadio ricorda da vicino la reazione di eliminazione E2. Sebbene il meccanismo E2 venga comunemente considerato come un processo che porta alla formazione di un doppio legame C=C, per fuoriuscita di uno ione alogenuro come gruppo uscente, lo stesso processo può generare un doppio legame C=O per fuoriuscita di un metallo in forma ridotta. Si presti attenzione che l'idrogeno del legame C—H viene allontanato da una base sotto forma di *protone*, H⁺, durante lo stadio di eliminazione.



Al contrario, la maggior parte delle ossidazioni **biologiche** degli alcoli decorre con un meccanismo di *trasferimento reversibile di ione idruro*, H⁻, promosso dal *coenzima* NAD⁺ (nicotinamide adenina dinucleotide ossidato) o dall'analogo NADP⁺ (nicotinamide adenina dinucleotide fosfato ossidato).

Come evidenziato dallo schema riportato sotto, la reazione decorre *in un solo passaggio*, senza la formazione di intermedi. Una base, :B, estrae il protone (acido) del gruppo —OH, gli elettroni dell'—OH si spostano in direzione del carbonio per formare il doppio legame C=O e l'idrogeno del carbonio viene trasferito al NAD⁺ (o al NADP⁺). In questo caso, come abbiamo detto, l'idrogeno del legame C—H viene trasferito sotto forma di *ione idruro*, H⁻, a differenza di quanto abbiamo visto accadere nella reazione di laboratorio, dove veniva rimosso sotto forma di H⁺. C'è infine da notare che l'H⁻ si somma come *nucleofilo* al carbonio del doppio legame del NAD⁺ in una reazione che ricorda le addizioni 1-4 ai dieni coniugati. La fuoriuscita di uno ione idruro è molto rara nelle reazioni di laboratorio, perché H⁻ è un *cattivo gruppo uscente*, essendo la base coniugata *forte* di un acido molto *debole*: l'idrogeno molecolare H₂.



Avrete notato che le strutture molecolari dei due coenzimi sono alquanto complesse; questa è una caratteristica della maggior parte delle sostanze di interesse biologico. Tuttavia solo una porzione relativamente piccola dei due coenzimi, e precisamente solo la parte nicotinamidica, è coinvolta chimicamente nel processo di ossidazione, e anche questa è una caratteristica delle reazioni biochimiche.

Le **riduzioni** biologiche dei composti carbonilici sono l'esatto inverso delle ossidazioni degli alcoli e sono condotte dai coenzimi NADH o NADPH (le forme ridotte dei precedenti due).