Reazioni di ossidoriduzione e viventi

Le reazioni di ossidoriduzione giocano un ruolo importantissimo nei processi che avvengono nei sistemi naturali. In origine con il termine ossidazione si indicava la reazione diretta di una sostanza con l'ossigeno. La combustione delle sostanze organiche o la reazione tra l'ossigeno e l'alluminio o il magnesio, che veniva sfruttata per ottenere il *flash* nelle lampadine per le macchine fotografiche, sono esempi di reazione di ossidazione per addizione diretta di ossigeno. Oggi, con un criterio più generale, per reazione di ossidazione intendiamo una trasformazione in cui una specie chimica aumenta il proprio numero di ossidazione.

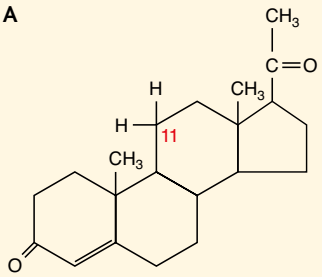
I composti organici, cioè i composti del carbonio (*vedi* capitolo 22), rivestono un ruolo fondamentale nella chimica degli organismi viventi. Nei composti organici gli atomi di carbonio possono avere tutti i numeri di ossidazione compresi tra −4 e +4. Negli esseri viventi l'ossidazione può avvenire in tre modi:

1. addizione diretta di ossigeno a una sostanza;
2. rimozione di idrogeno da una sostanza;
3. trasferimento diretto di elettroni da una sostanza a un'altra.

L'addizione diretta di ossigeno è una reazione piuttosto comune in natura tra i composti inorganici, ma nei sistemi viventi non è molto diffusa. Un esempio è l'ossidazione dell'ormone femminile *progesterone* $C_{21}H_{30}O_2$ (figura 1 A). Il progesterone è un ormone steroideo, che viene sintetizzato nelle ovaie durante la seconda fase del ciclo mestruale e serve a preparare la mucosa dell'utero all'impianto dell'uovo. Il progesterone addiziona un atomo di ossigeno ed è ossidato a *11-idrossiprogesterone* $C_{21}H_{30}O_3$ (figura 1 B), un composto intermedio che è successivamente convertito in altri importanti ormoni, come il *cortisolo*. A seguito della reazione con l'ossigeno il carbonio in posizione 11 passa da numero di ossidazione −2 a numero di ossidazione 0 e si ossida.

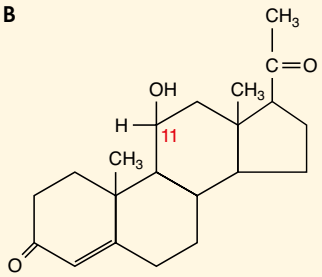
Un esempio di ossidazione per eliminazione di atomi di idrogeno si rinviene nei mitocondri durante il *ciclo di Krebs*. Nei mitocondri, organuli cellulari, l'acido succinico $HOOC(CH_2)_2COOH$ viene convertito in acido fumarico $HOOC(CH)_2COOH$. Gli atomi di carbonio in posizione 2 e 3 perdono un atomo di idrogeno ciascuno la formazione di un doppio legame. Durante la reazione i due atomi di carbonio passano da numero di ossidazione −2 a numero di ossidazione −1 (figura 2). L'ossidazione per rimozione di atomi di idrogeno è chiamata *deidrogenazione*.

A



Progesterone

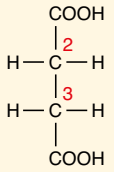
B



11-idrossiprogesterone

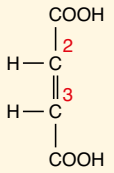
figura 1 (A), il carbonio 11 del progesterone è legato a due atomi di carbonio e a due atomi di idrogeno, che sono meno elettronegativi, per cui il suo numero di ossidazione è −2. (B), nell'11-idrossiprogesterone il carbonio 11 è legato a due atomi di carbonio, a un atomo di idrogeno e a un atomo di ossigeno, che è più elettronegativo, per cui il suo numero di ossidazione è 0.

A



Acido succinico

B



Acido fumarico

figura 2 (A), nell'acido succinico gli atomi di carbonio in posizione 2 e 3 sono legati a due atomi di idrogeno, per cui hanno numero di ossidazione −2. (B), nell'acido fumarico gli atomi di carbonio 2 e 3 sono legati a un solo atomo di idrogeno, per cui il loro numero di ossidazione è −1.

L'ossidazione per trasferimento diretto di elettroni si verifica, per esempio, nei mitocondri in una serie di reazioni che prende il nome di *catena respiratoria*. Nella catena respiratoria sono presenti particolari complessi enzimatici chiamati *citocromi*. Un citocromo è una proteina che contiene all'interno un gruppo prostetico, non costi-

tuito da amminoacidi, chiamato *eme* (figura 3 A). Il gruppo eme contiene un atomo di ferro normalmente nello stato di ossidazione +2 (figura 3 B). Il Fe^{2+} dei citocromi si ossida a Fe^{3+}. L'elettrone viene ceduto a una molecola di ossigeno O_2. Questo elemento passa da numero di ossidazione 0 a –2 e si riduce. Poiché l'ossigeno acquista due elettroni, i citocromi coinvolti nella cessione di elettroni devono essere due. Successivamente l'ossigeno si unisce a due ioni idogeno per formare acqua. La reazione in forma schematica può essere così rappresentata:

$$2Fe^{2+} + \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ \rightarrow 2Fe^{3+} + H_2O$$

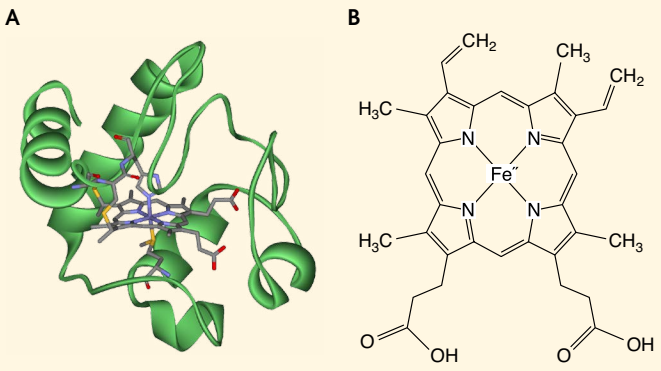


figura 3 (A), un citocromo è una proteina coniugata che contiene all'interno un gruppo prostetico, il gruppo eme. (B), il gruppo eme è un grosso anello eterociclico contenente un atomo di ferro con numero di ossidazione +2.