

24.1 La sostanze di importanza biologica sono per la maggior parte composti organici

La **biochimica** è la disciplina che studia in modo sistematico le sostanze chimiche nei sistemi viventi, la loro organizzazione all'interno delle cellule e le loro interazioni chimiche.

Il mondo vivente è costituito prevalentemente da **sostanze organiche**, tra cui numerosi polimeri naturali come le proteine, l'amido, la cellulosa e gli acidi nucleici.

Un sistema vivente necessita di materia, energia e informazioni o "progetti".

In questo capitolo saranno messe a fuoco le sostanze di base, come carboidrati, lipidi, proteine ed acidi nucleici

24.2 In biologia la chiralità è un fattore di importanza primaria

La **sovrapponibilità** è la capacità di due oggetti di corrispondere esattamente l'uno all'altro.

Due oggetti sono identici quando risultano perfettamente sovrapponibili.

Le mani non hanno questa proprietà e si dicono perciò *non sovrapponibili*. Il termine utilizzato per indicare la "non sovrapponibilità" è **chiralità**.

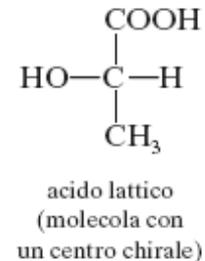
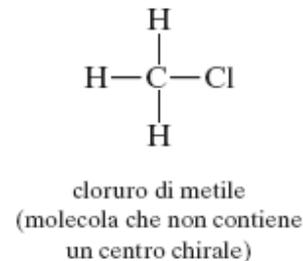
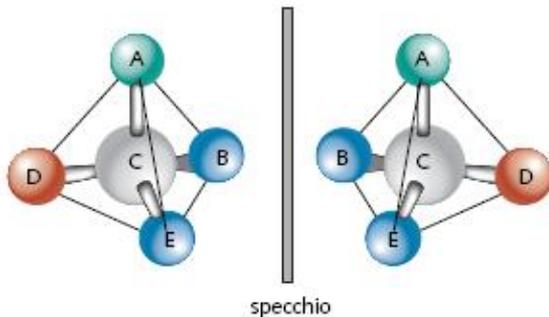
Due puntine da disegno non hanno chiralità ma le mani sinistra e destra sì. La causa più comune di chiralità nelle molecole organiche è la presenza di un atomo di carbonio legato a quattro gruppi differenti.

24 • IN BIOLOGIA LA CHIRALITÀ È UN FATTORE DI IMPORTANZA PRIMARIA

Questi atomi di carbonio sono definiti *centri chirali*.

Le **molecole chirali** sono degli *isomeri*. Sono esattamente identiche tranne che per una piccola differenza: sono diverse fra loro in modo analogo a come la mano sinistra differisce dalla destra.

Gli isomeri non sovrapponibili sono chiamati **enantiomeri**.



Gli isomeri chirali hanno proprietà identiche.

Si comportano in modo differente solo quando interagiscono con altre strutture chirali.

Hanno un effetto particolare sulla luce polarizzata e sono per questo chiamati **isomeri ottici**.

Nella luce piano-polarizzata tutte le oscillazioni dei campi magnetici ed elettrici avvengono sullo stesso piano.

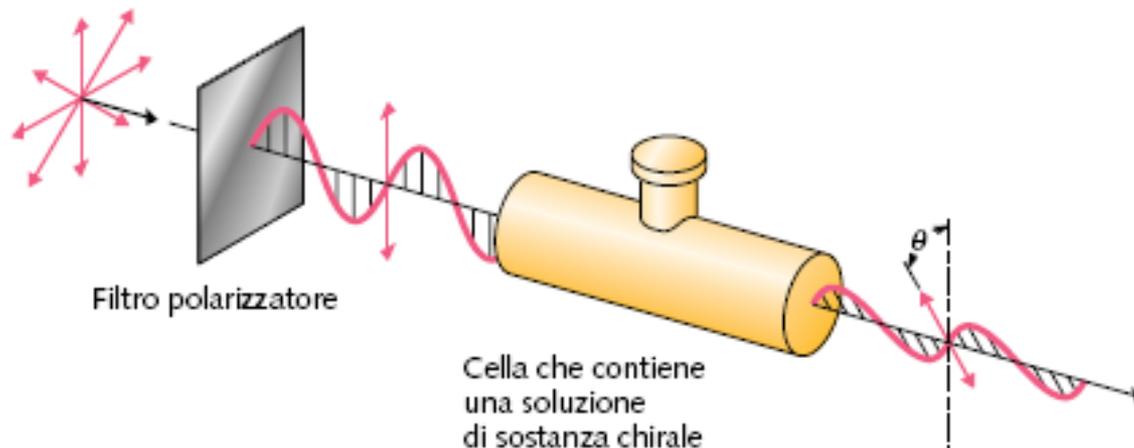
Il piano della luce polarizzata che attraversa un campione di un isomero chirale viene ruotato.

I due enantiomeri sono spesso indicati con le lettere D e L, le lettere indicano l'organizzazione spaziale degli atomi.

24 • IN BIOLOGIA LA CHIRALITÀ È UN FATTORE DI IMPORTANZA PRIMARIA

Quando la luce polarizzata attraversa una soluzione di una sostanza chirale, il piano di polarizzazione può ruotare a destra o a sinistra.

Nel primo caso la sostanza si dice **destrogira** (+), nel secondo **levogira** (-).



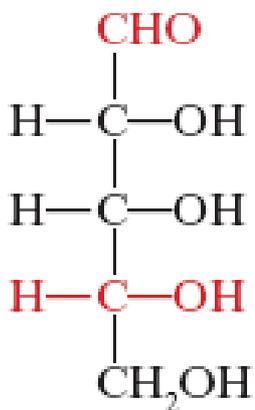
24.3 I carboidrati comprendono gli zuccheri, l'amido e la cellulosa

I **carboidrati** sono poliidrossialdeidi o poliidrossichetoni naturali e le sostanze che per idrolisi danno composti di questo tipo.

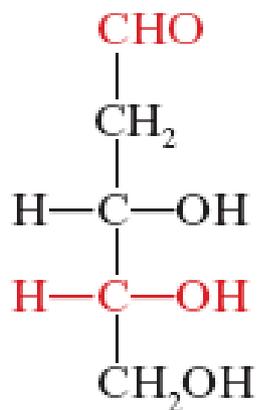
I **monosaccaridi** sono carboidrati che non possono essere idrolizzati:

- Si parla di *aldosi*, in presenza del gruppo aldeidico, e di *chetosi*, in presenza del gruppo chetonico
- Possono essere classificati, a seconda del numero di atomi di carbonio, in triosi, tetrosi, pentosi, esosi, ecc.
- Sono otticamente attivi e hanno una configurazione D

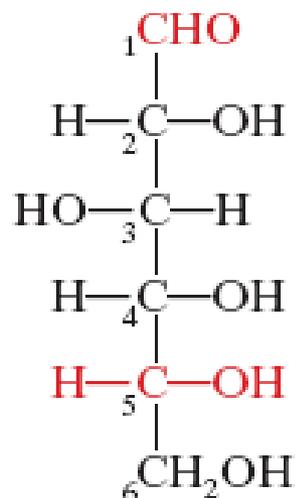
24 • I CARBOIDRATI COMPREDONO GLI ZUCCHERI, L'AMIDO E LA CELLULOSA



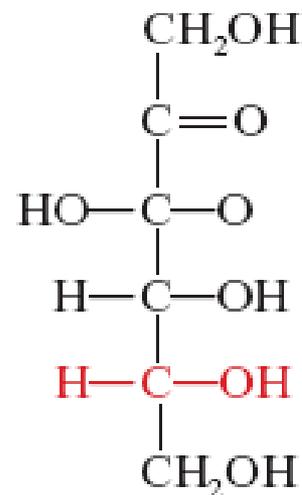
D-ribosio
(aldopentoso)



D-desossiribosio
(aldopentoso)



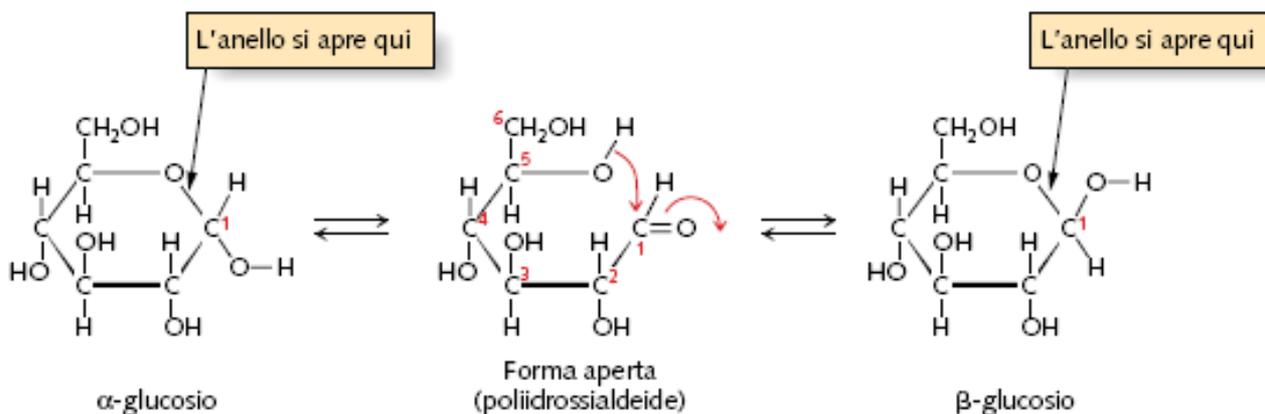
D-glucosio
(aldoesoso)



D-fruttosio
(chetoesoso)

24 • I CARBOIDRATI COMPREDONO GLI ZUCCHERI, L'AMIDO E LA CELLULOSA

I monosaccaridi possono reagire per formare semiacetali o semichetali.



In soluzione acquosa, il glucosio esiste in tre forme in equilibrio fra loro.

In base alla posizione del gruppo CH=O al momento della chiusura dell'anello, il nuovo gruppo OH in posizione C-1 può assumere due orientazioni diverse: α e β .

Il glucosio in soluzione acquosa dà ancora le reazioni delle polioidrossialdeidi perché l'equilibrio fra le tre forme rigenera la forma molecolare che viene consumata in una specifica reazione.

Il carbonio C-1 diventa un carbonio chirale e dà origine a una coppia di **anomeri**, α e β .

Gli anomeri hanno proprietà chimico-fisiche diverse.

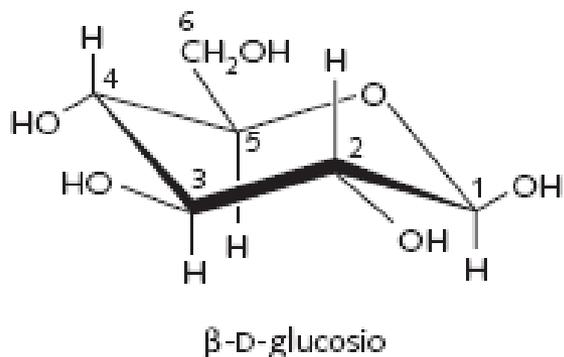
La *mutarotazione* indica il raggiungimento di un equilibrio tra le forme α e β .

24 • I CARBOIDRATI COMPREDONO GLI ZUCCHERI, L'AMIDO E LA CELLULOSA

Gli anelli a sei atomi dei monosaccaridi assumono la conformazione a sedia.

Questa struttura è anche chiamata *piranosica*.

Per gli anelli a cinque termini si parla di struttura *furanosica*.



Struttura del β - D- glucosio Tutti i gruppi OH sono disposti in posizione equatoriale in modo da poter essere il più possibile lontano gli uni dagli altri.

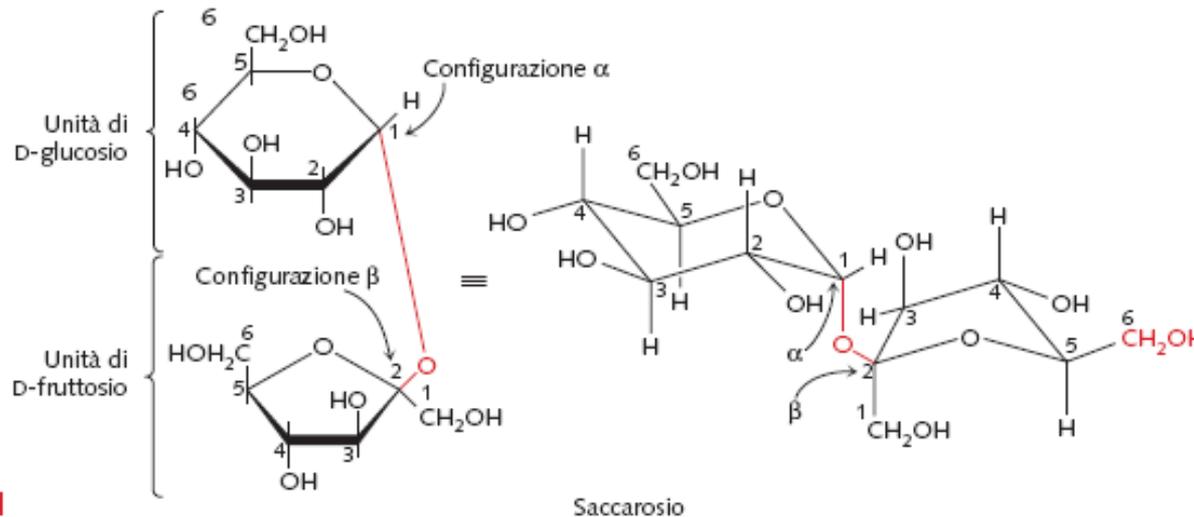
Nell' α -D-glucosio il gruppo OH sull'atomo di carbonio anomero è assiale.

24 • I CARBOIDRATI COMPREDONO GLI ZUCCHERI, L'AMIDO E LA CELLULOSA

I carboidrati che possono essere idrolizzati per formare due molecole di monosaccaride sono detti **disaccaridi**.

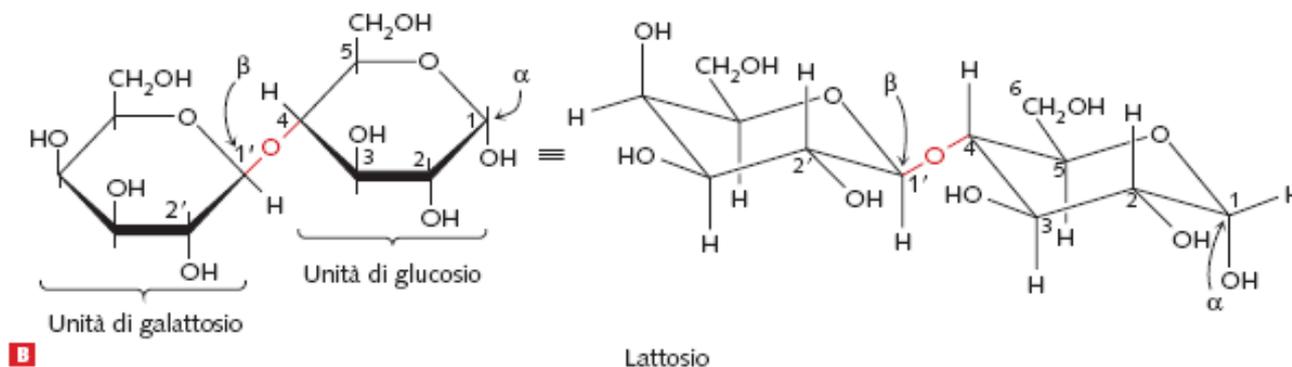
Il saccarosio può essere rappresentato come Glu-O-Fru.

Il legame *O-glicosidico* coinvolge gli atomi di carbonio anomeriche di entrambe le unità. Il saccarosio non presenta perciò nessuna estremità semiacetalica libera.



24 • I CARBOIDRATI COMPREDONO GLI ZUCCHERI, L'AMIDO E LA CELLULOSA

Il C-1 anomero del galattosio è legato al gruppo ossidrile del C-4 dell'unità di glucosio. Il C-1 del glucosio è in forma semiacetale e quindi in grado di dare le reazioni delle polidrossialdeidi.



L'intolleranza al lattosio è legata a un deficit della lattasi che idrolizza il Gal-O-Glu a galattosio e glucosio.

I **polisaccaridi** sono carboidrati costituiti da migliaia di unità monosaccaridiche unite fra loro con legami *O*-glicosidici.

L'**amido** è la forma di deposito del glucosio nelle piante. È costituito da due tipi diversi di polimeri: **amilosio** e **amilipectina**.

IL **glicogeno**, un polisaccaride con una struttura molecolare molto simile a quella dell'amilopectina è il polisaccaride di riserva degli animali.

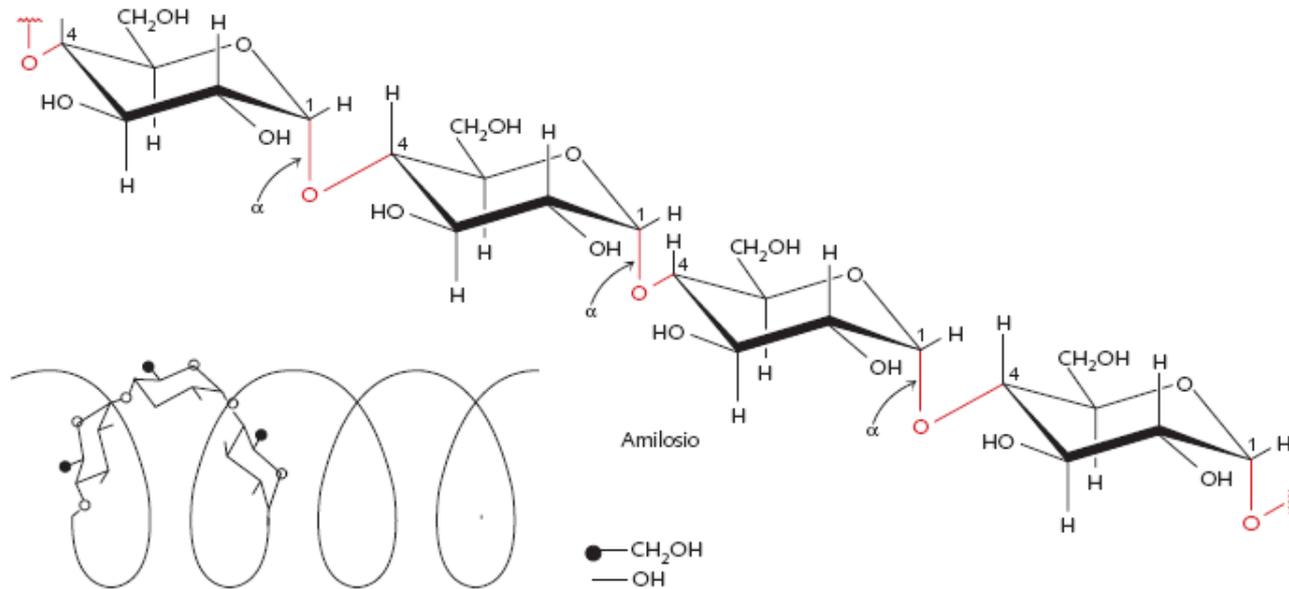
La cellulosa è un polimero del glucosio simile all'amilosio con legami *O*-glicosidici β 1→4 che generano lunghe catene lineari.

Il nostro organismo non produce l'enzima in grado di idrolizzare questi ponti a ossigeno.

24 • I CARBOIDRATI COMPREDONO GLI ZUCCHERI, L'AMIDO E LA CELLULOSA

Una molecola di amilosio di dimensioni medie è formata da più di 1000 unità di glucosio unite fra loro da legami *O*-glicosidici α 1→4.

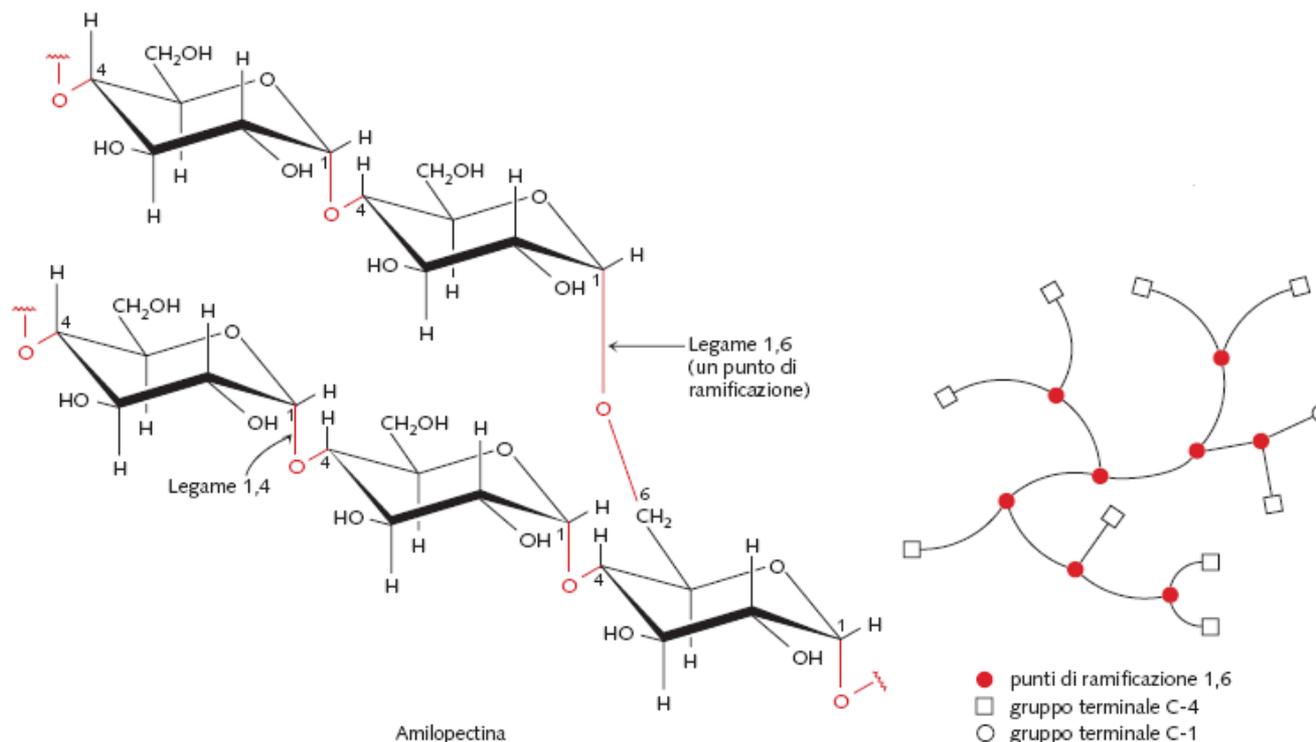
A causa dei legami α 1→4 la catena continua dell'amilosio in soluzione acquosa assume una forma ad elica.



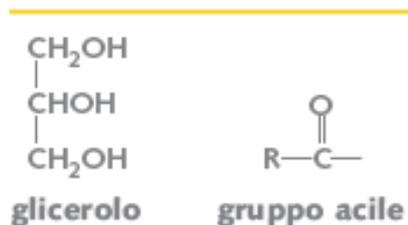
24 • I CARBOIDRATI COMPRENDONO GLI ZUCCHERI, L'AMIDO E LA CELLULOSA

Le molecole di amilopectina hanno masse molecolari che vanno da 50.000 ad alcuni milioni.

L'amilopectina contiene numerose ramificazioni formate da legami *O*-glicosidici α 1 \rightarrow 6 che uniscono differenti catene di amilosio.



24.4 I lipidi sono una famiglia di composti insolubili in acqua

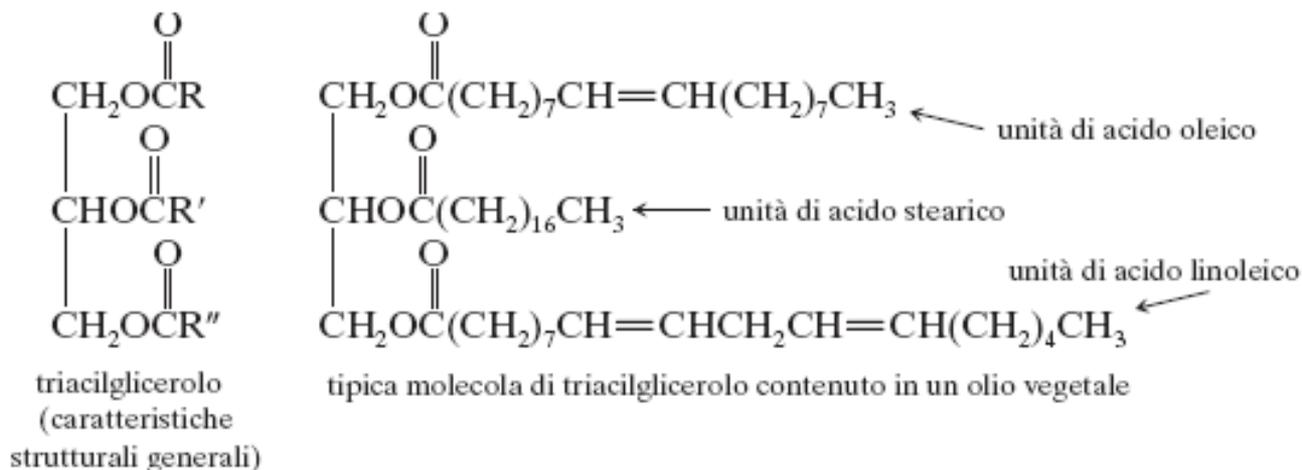


I **lipidi** sono sostanze naturali che si sciolgono in solventi apolari ma non in acqua.

La famiglia dei lipidi comprende un gran numero di sostanze molto diverse fra loro.

I lipidi più importanti per i nostri scopi sono i grassi e le molecole di membrana derivate dai grassi. Questi sono tutti esempi di **triacilgliceroli** (o *trigliceridi*), cioè di esteri costituiti da glicerolo, un alcol con tre gruppi OH, e tre acidi carbossilici a catena lunga.

24 • I LIPIDI SONO UNA FAMIGLIA DI COMPOSTI INSOLUBILI IN ACQUA



Gli acidi che formano i triacilgliceroli sono detti **acidi grassi** e possiedono generalmente un solo gruppo carbossile con una catena lineare costituita da un numero pari di atomi di carbonio.

Acido grasso	Numero di atomi di carbonio	Struttura	Punto di fusione (°C)
Acido miristico	14	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CO}_2\text{H}$	54
Acido palmitico	16	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CO}_2\text{H}$	63
Acido stearico	18	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2\text{H}$	70
Acido oleico	18	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$	4
Acido linoleico	18	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$	-5
Acido linolenico	18	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$	-11

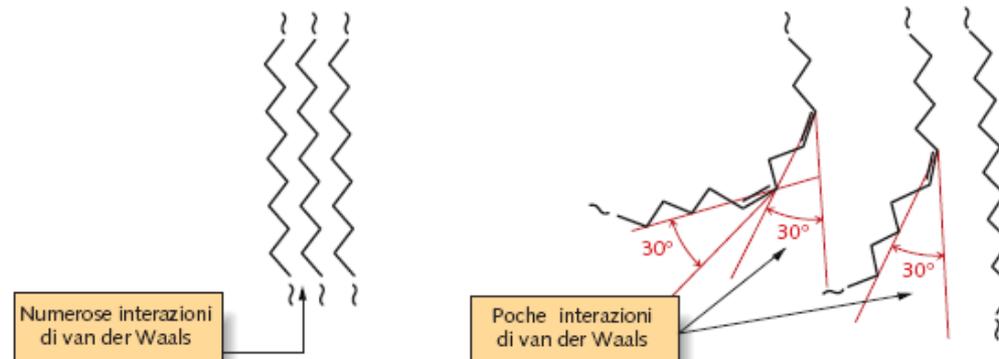
24 • I LIPIDI SONO UNA FAMIGLIA DI COMPOSTI INSOLUBILI IN ACQUA

I triacilgliceroli di origine animale (*grassi animali*) sono solidi a temperatura ambiente mentre quelli di origine vegetale, (*oli vegetali*) sono liquidi a temperatura ambiente.

Gli oli vegetali sono detti *poliinsaturi* perché contengono più doppi legami per molecola rispetto ai grassi animali.

L'aggiunta di idrogeno ai doppi legami permette di modificare la sostanza da liquida a solida (*idrogenazione*).

La presenza di doppi legami in configurazione *cis* limita la possibilità di formare legami intermolecolari.



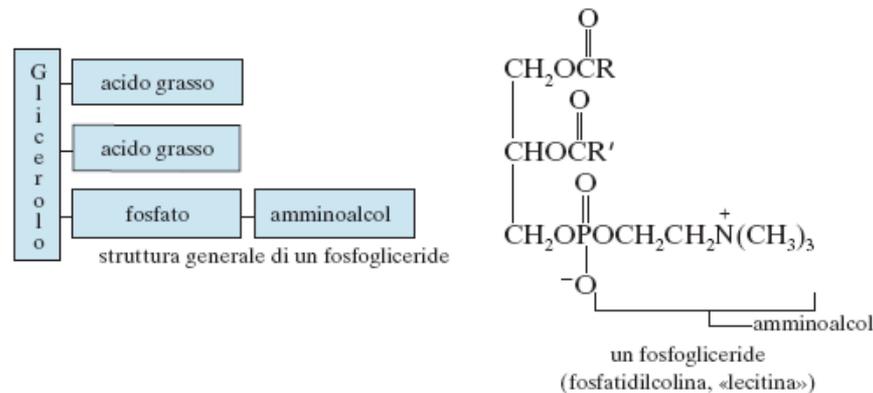
24 • I LIPIDI SONO UNA FAMIGLIA DI COMPOSTI INSOLUBILI IN ACQUA

La digestione dei trigliceridi avviene per idrolisi catalizzata da alcuni enzimi chiamati *lipasi*.

Quando l'idrolisi avviene in ambiente basico la reazione è detta *saponificazione*.

I sali degli acidi grassi a catena lunga sono le sostanze che costituiscono il comune *sapone*.

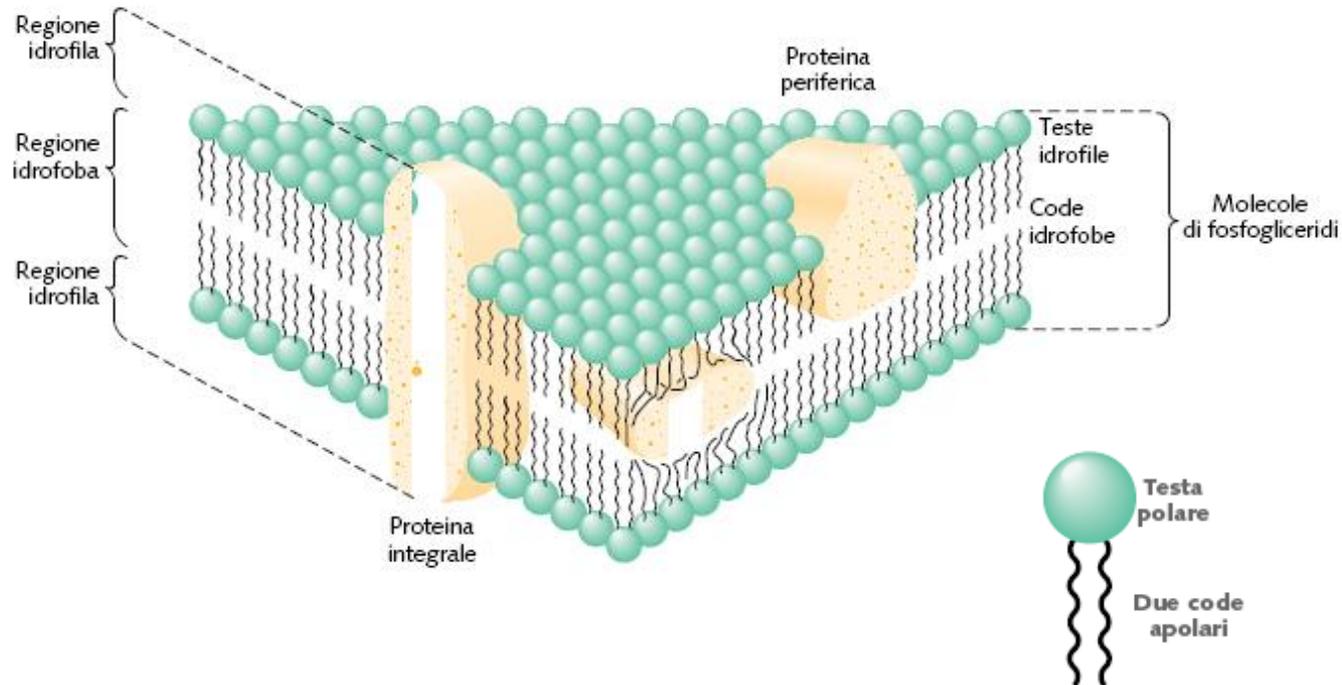
I lipidi che formano le membrane cellulari degli organismi animali sono chiamati *fosfogliceridi*.



24 • I LIPIDI SONO UNA FAMIGLIA DI COMPOSTI INSOLUBILI IN ACQUA

Le molecole dei fosfogliceridi possiedono una parte **idrofoba** ed una **idrofila**.

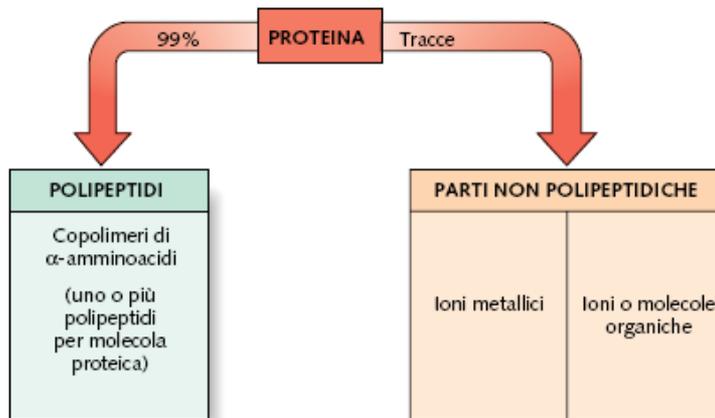
Queste molecole costituiscono le membrane cellulari disponendosi a formare un doppio strato.



24.5 Le proteine sono polimeri di aminoacidi

Le proteine sono una grande famiglia di sostanze che rappresentano circa la metà della massa secca del corpo umano.

Le unità strutturali di base delle **proteine** sono macromolecole chiamate **polipeptidi**.

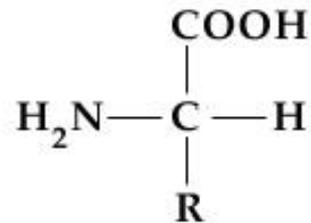


I polipeptidi sono costituiti da un insieme di monomeri noti come *amminoacidi*. Alcune proteine sono costituite esclusivamente da molecole polipeptidiche, altre possiedono anche porzioni di natura diversa, per esempio piccole molecole organiche e/o ion metallici.

24 • LE PROTEINE SONO POLIMERI DI AMMINOACIDI

Le unità costitutive dei polipeptidi sono un gruppo di 20 amminoacidi detti α -amminoacidi.

Tutti possiedono almeno un gruppo carbossile (-COOH) e un gruppo ammino (-NH₂).



Differiscono per la natura chimica del gruppo R, detto **catena laterale**.

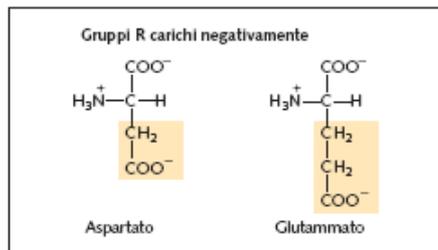
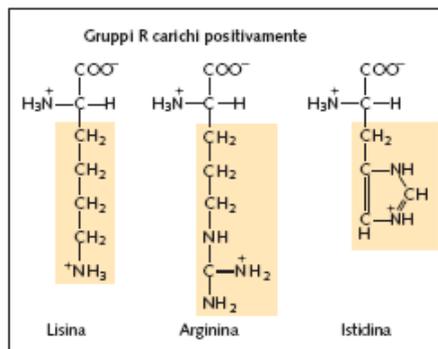
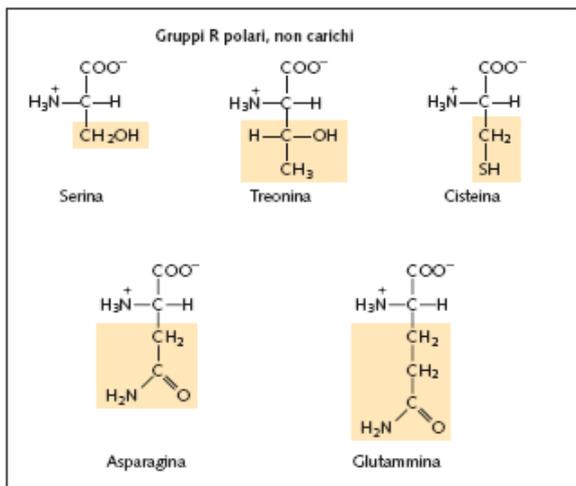
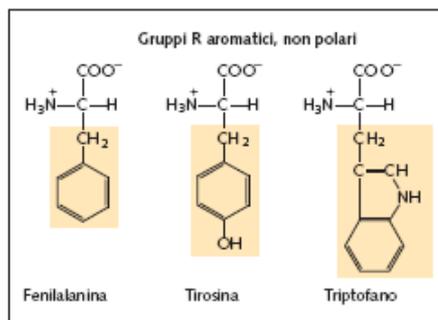
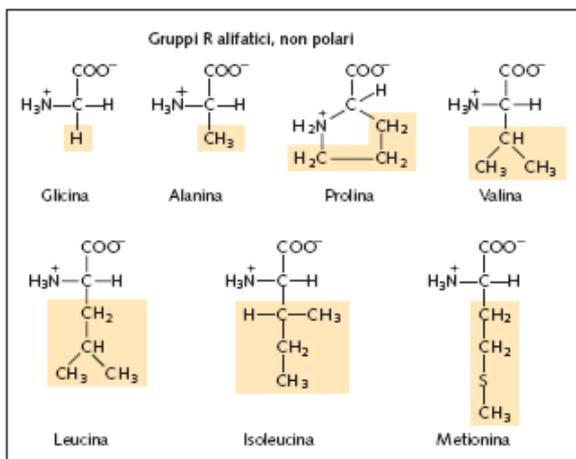
Appartengono sempre alla serie **L**

Al pH fisiologico (7,4) si presentano come *ioni dipolari*



forma ionica dipolare della glicina

Struttura dei venti amminoacidi presenti nelle proteine



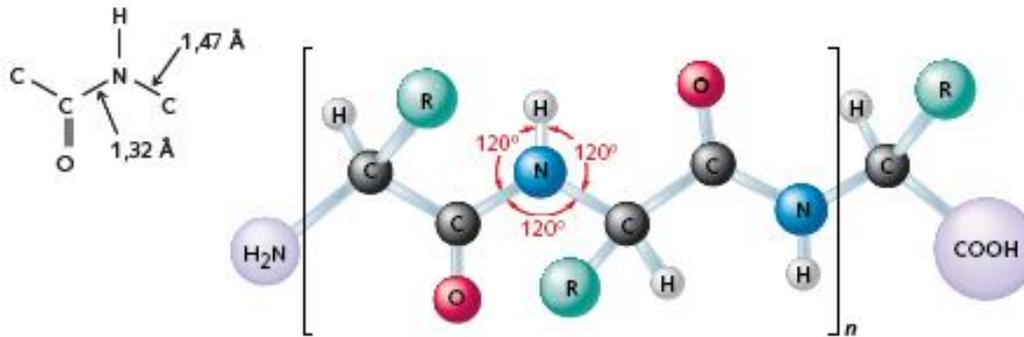
24 • LE PROTEINE SONO POLIMERI DI AMMINOACIDI

I polipeptidi sono copolimeri degli amminoacidi.

Il gruppo carbossile di un amminoacido si lega al gruppo ammino di un altro per mezzo di un **legame peptidico**.

L'unicità di un polipeptide è data dalla lunghezza della sua catena e dalla sequenza degli amminoacidi.

Il legame C-N presenta alcune caratteristiche di un doppio legame: è più corto di un legame semplice carbonio-azoto, presenta angoli di 120° e non consente la libera rotazione.



La struttura di un polipeptide può essere descritta secondo quattro livelli organizzati gerarchicamente.

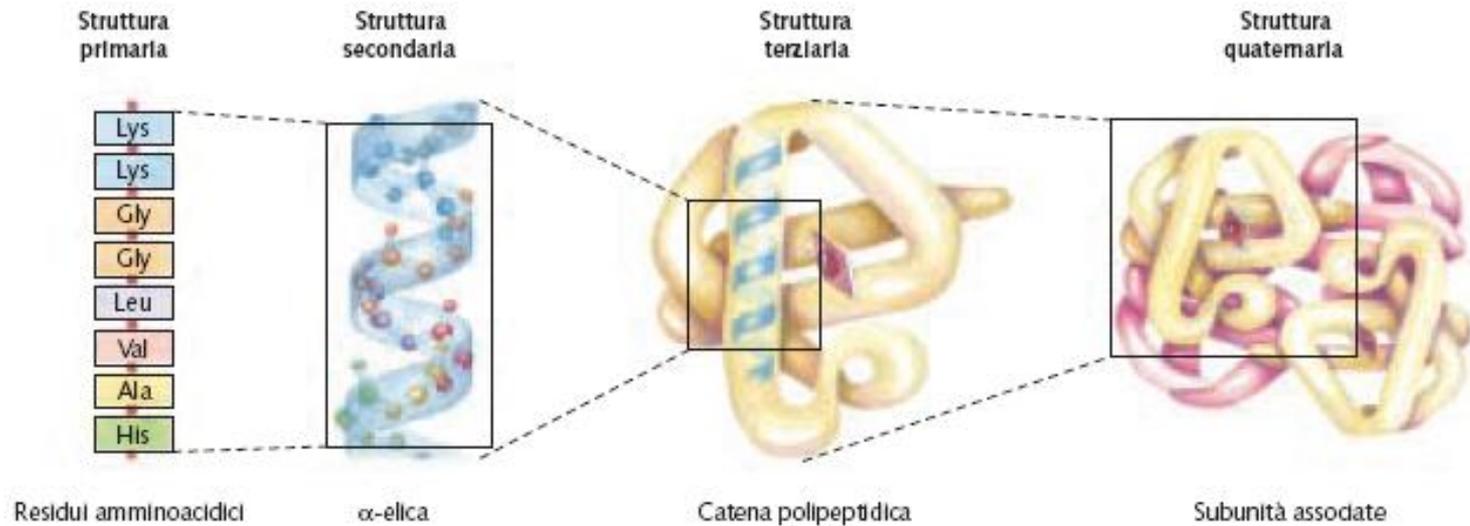
La **struttura primaria** è la sequenza degli amminoacidi che costituiscono la catena polipeptidica.

La **struttura secondaria** è il ripiegamento spaziale a livello locale della catena.

La **struttura terziaria** è la conformazione tridimensionale complessiva della catena polipeptidica.

La **struttura quaternaria** è data dall'associazione di due o più catene polipeptidiche a formare un **multimero**.

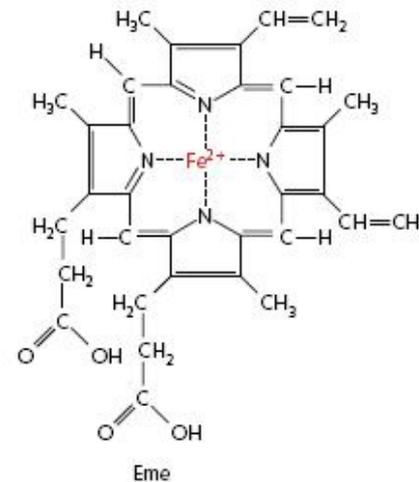
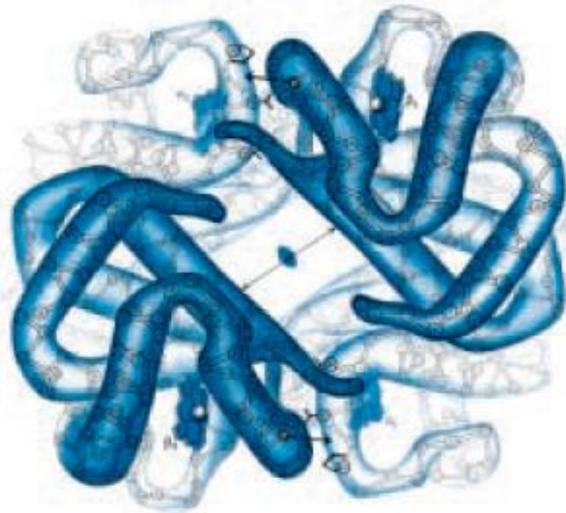
I quattro livelli strutturali delle proteine



24 • LE PROTEINE SONO POLIMERI DI AMMINOACIDI

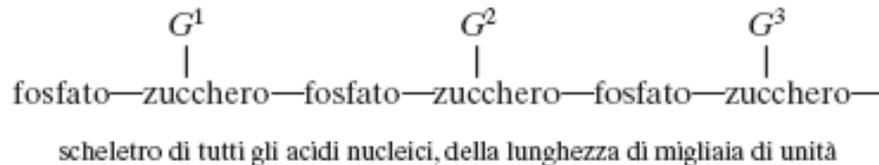
L'emoglobina dell'adulto è costituita da due subunità α e due β , tutte ricche di struttura ad α -elica. Le sue quattro catene polipeptidiche assumono una forma globulare.

Le strutture piane sono molecole di eme. L'eme contiene lo ione Fe^{2+} all'interno di un ligando a struttura planare quadrata chiamato porfirina, e ha la funzione di legare l'ossigeno.

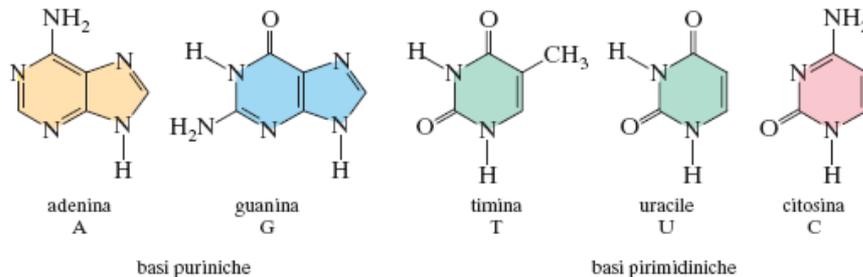


24.6 Gli acidi nucleici trasportano l'informazione genetica

Gli **acidi nucleici** sono polimeri costituiti da una sequenza ripetuta di unità zucchero-fosfato:



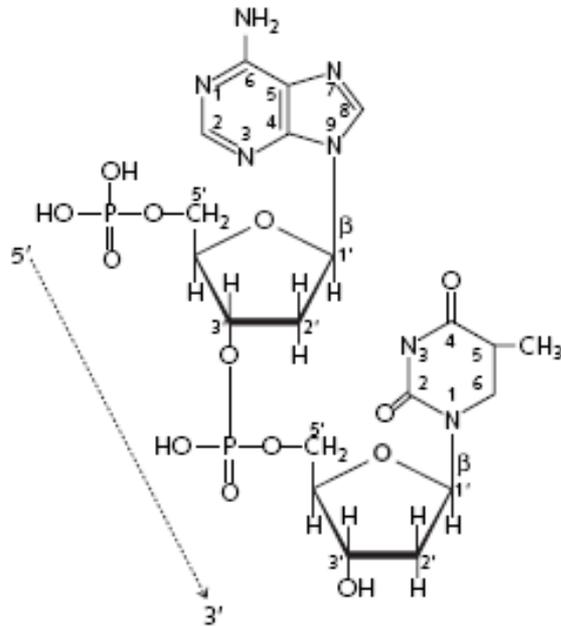
Dove G rappresenta una base azotata.



Nel **DNA**, lo zucchero è il desossiribosio e le basi sono A, T, G e C. Nell'**RNA**, lo zucchero è il ribosio e le basi sono A, U, G e C

24 • GLI ACIDI NUCLEICI TRASPORTANO L'INFORMAZIONE GENETICA

I monomeri che costituiscono il DNA vengono chiamati nucleotidi.



Struttura di un dinucleotide. Il C-1 dello zucchero lega l'N della base con un legame *N-glicosidico*. La combinazione zucchero-base costituisce un *nucleoside*. L'aggiunta di un gruppo fosfato nella posizione 5' dello zucchero tramite un legame estere forma un *nucleotide*. Il dinucleotide si genera quando il gruppo -OH legato all'atomo C-3 di un nucleotide reagisce con il gruppo fosfato di un secondo nucleotide con eliminazione di H₂O

Il DNA è contenuto nei nuclei delle cellule sotto forma di **doppia elica**.

I due filamenti sono associati attraverso legami a idrogeno che si formano tra specifiche coppie di basi.

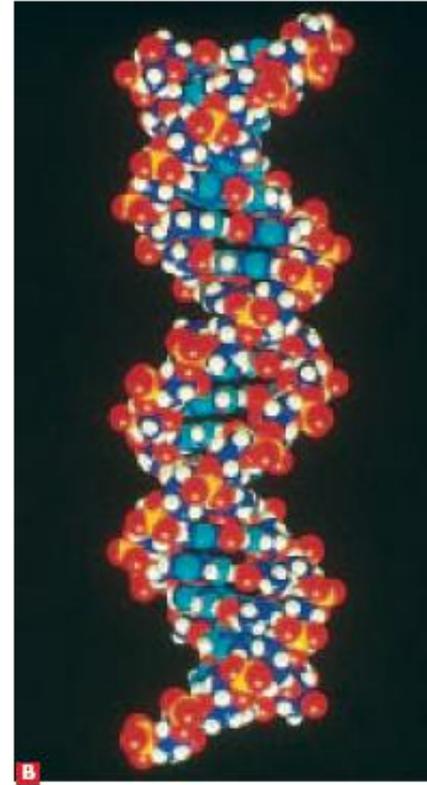
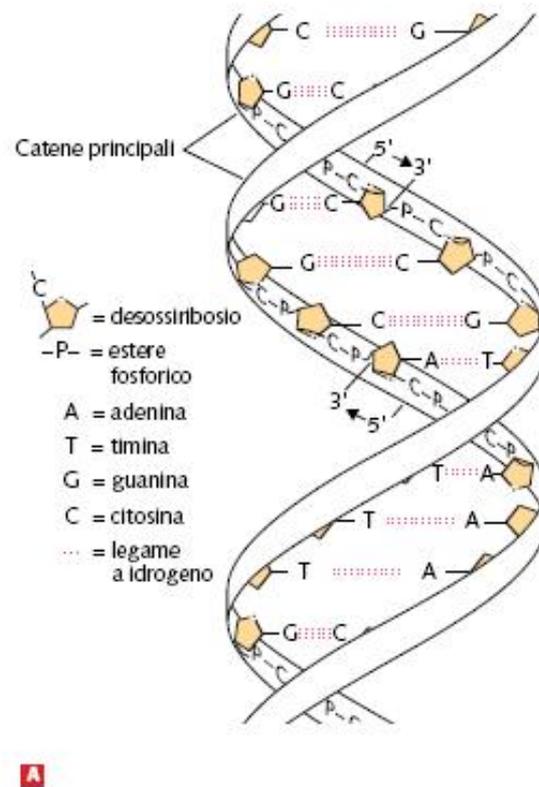
Nel DNA, A è sempre appaiata con T mentre C è sempre appaiata con G.

Nell'RNA, la base U sostituisce T e si accoppia con A.

La successione di tre basi consecutive su un filamento costituisce una tripletta.

Ciascun amminoacido di un polipeptide è codificato da una specifica tripletta di basi.

24 • GLI ACIDI NUCLEICI TRASPORTANO L'INFORMAZIONE GENETICA



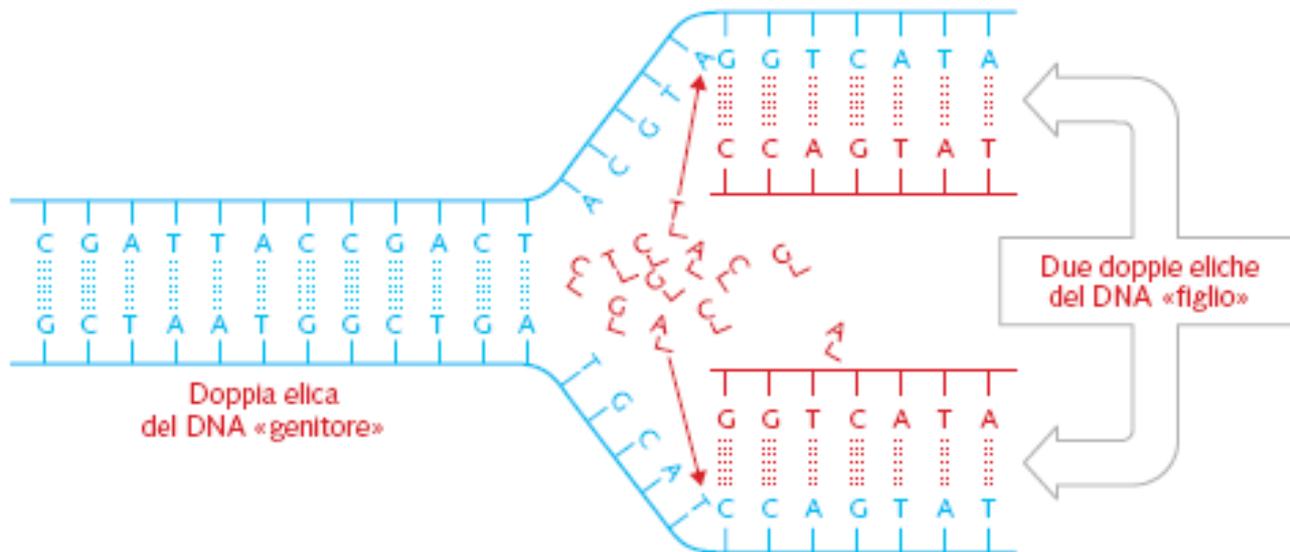
A) Rappresentazione schematica della doppia elica del DNA

B) Modello di una piccola porzione della doppia elica del DNA

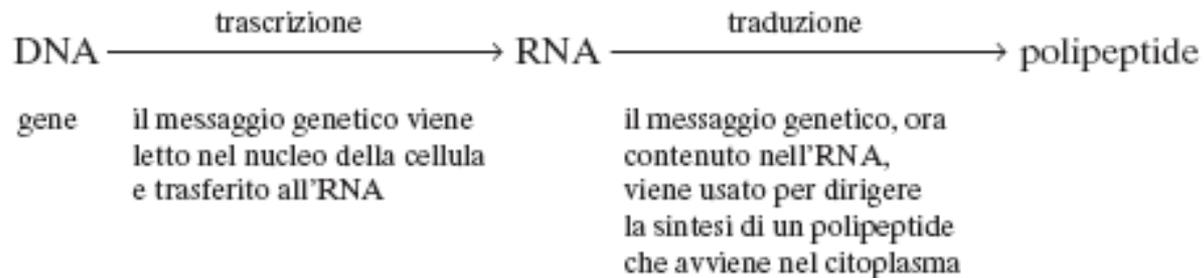
24 • GLI ACIDI NUCLEICI TRASPORTANO L'INFORMAZIONE GENETICA

La **replicazione** del DNA avviene all'interno di una cellula ed è la sintesi di copie esatte dei due filamenti originari del DNA.

L'accuratezza della replicazione del DNA è il risultato dell'accoppiamento delle basi complementari.



Ciascun polipeptide di una cellula viene prodotto sotto il controllo del proprio gene.



Il processo che conduce dal DNA all'mRNA prende il nome di **trascrizione**.

L'hnRNA viene modificato e si produce così l'RNA messaggero (mRNA).

L'mRNA porta il messaggio del gene sui ribosomi, che contengono rRNA (RNA ribosomiale).

Il processo in cui l'mRNA dirige la sintesi di un polipeptide è detto **traduzione**.

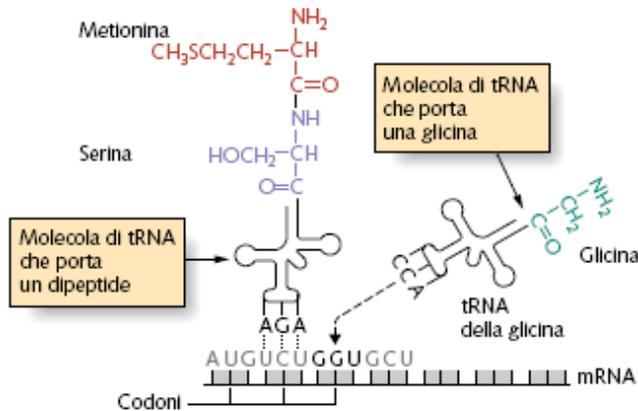
Gli amminoacidi sono trasportati dalle molecole di RNA transfer (tRNA).

Tre basi consecutive dell'mRNA costituiscono un **codone** specifico per un dato amminoacido.

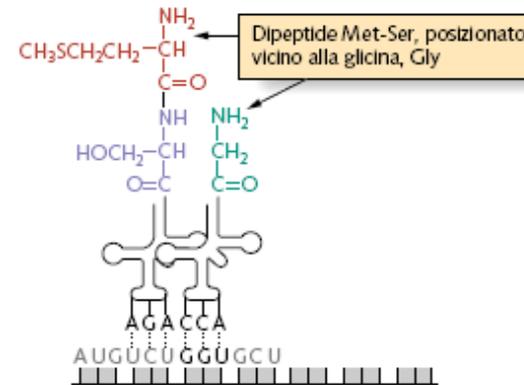
Una molecola di tRNA-amminoacido possiede un **anticodone** che può appaiarsi solo al codone corrispondente dell'mRNA.

I codoni dell'mRNA determinano la sequenza con cui le molecole di tRNA si allineano e, quindi, la sequenza degli amminoacidi nel polipeptide.

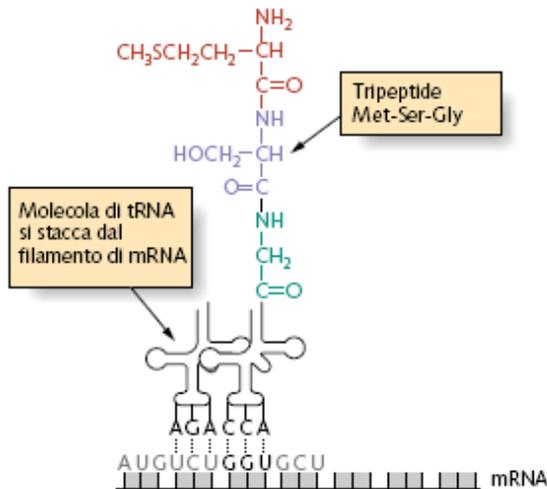
24 • GLI ACIDI NUCLEICI TRASPORTANO L'INFORMAZIONE GENETICA



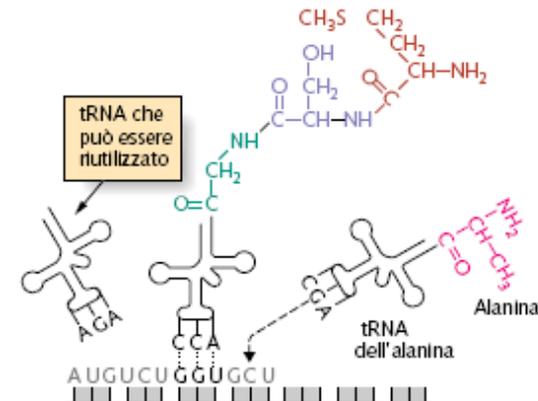
A È illustrato un polipeptide nascente formato da due amminoacidi (Met-Ser). Un terzo amminoacido, una glicina trasportata dal proprio tRNA, si sta posizionando sul codone corrispondente (GGU). (Tutte queste operazioni avvengono su una voluminosa particella, qui non mostrata, il ribosoma, che, catalizzando le reazioni del processo, facilita la costruzione della catena.)



B Il glicil-tRNA ha preso posto sull'mRNA; il dipeptide viene trasferito sulla glicina per produrre un tripeptide grazie alla formazione di un nuovo legame peptidico.



C Si è formato un tripeptide e può così iniziare la nuova serie di reazioni che si concluderà con l'aggiunta di un altro amminoacido.



D Una molecola di tRNA viene rilasciata per essere riutilizzata. Un'altra molecola di tRNA, che trasporta un quarto amminoacido, alanina, si avvicina al codone corrispondente sull'mRNA realizzando una situazione simile a quella illustrata in **B**. Il tripeptide viene successivamente trasferito sull'alanina per produrre un tetrapeptide (Met-Ser-Gly-Ala) grazie alla formazione di un nuovo legame peptidico. La sintesi del polipeptide prosegue con la ripetizione dello stesso ciclo di eventi.