

ZANICHELLI

Valitutti, Taddei, Maga, Macario

Carbonio, metabolismo, biotech

**Chimica organica,
biochimica e biotecnologie**

ZANICHELLI

Capitolo B1

Le biomolecole: struttura e funzione

ZANICHELLI

Sommario

1. Dai polimeri alle biomolecole
2. I carboidrati
3. I monosaccaridi
4. Il legame *O*-glicosidico e i disaccaridi
5. I polisaccaridi con funzione di riserva energetica
6. I polisaccaridi con funzione strutturale
7. I lipidi
8. I precursori lipidici: gli acidi grassi
9. I trigliceridi
10. I lipidi con funzione strutturale: i fosfogliceridi
11. Le vitamine liposolubili

Sommario

12. Gli ormoni lipofili
13. Le proteine
14. Gli amminoacidi
15. Il legame peptidico
16. La struttura delle proteine
17. La struttura delle proteine
18. Le proteine che legano l'ossigeno: mioglobina ed emoglobina
19. Le proteine a funzione catalitica: gli enzimi
20. Le vitamine idrosolubili e i coenzimi
21. I nucleotidi

Dai polimeri alle biomolecole

La **biochimica** comprende lo studio delle **biomolecole**, la loro organizzazione, le interazioni e le trasformazioni che subiscono nelle cellule.

In generale le **biomolecole** sono:

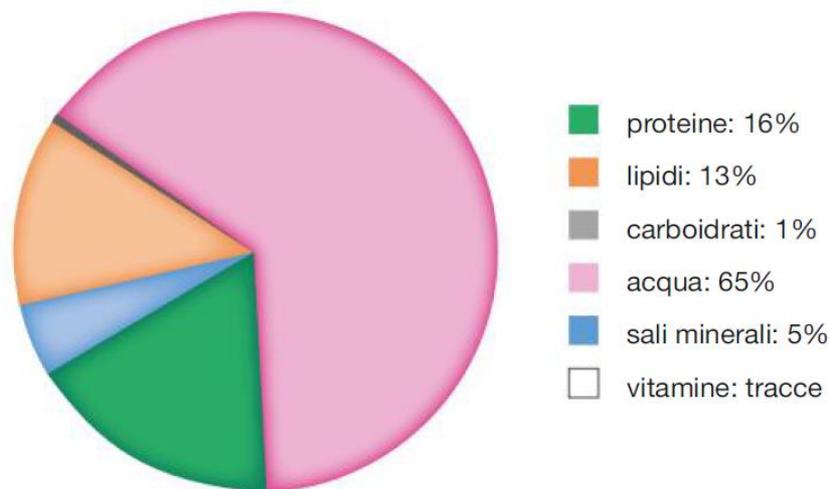
- **macromolecole**, molecole complesse che possono contenere migliaia di atomi (principalmente C, H e O)
- **composti polifunzionali**, cioè contengono due o più gruppi funzionali diversi
- in molti casi **polimeri** formati dall'unione di composti organici più piccoli chiamati **monomeri**

Dai polimeri alle biomolecole

Le biomolecole sono suddivise in quattro classi:

- **carboidrati** (funzione energetica e strutturale)
- **lipidi** (funzione energetica e strutturale)
- **proteine** (funzione strutturale e regolatrice)
- **acidi nucleici** (contengono le informazioni biologiche)

Composizione percentuale
dell'organismo umano



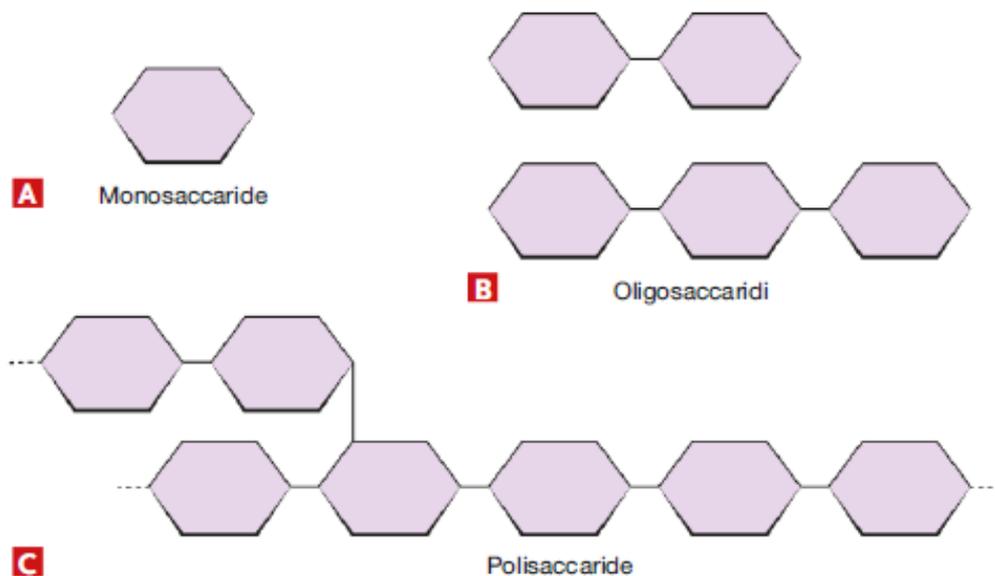
I carboidrati

I **carboidrati** (o **glicidi** o **saccaridi**) sono costituiti generalmente da tre elementi: carbonio, idrogeno, ossigeno.

Svolgono **funzione energetica** (amido, glicogeno) e **funzione strutturale** (cellulosa, chitina).

Si classificano in base alla loro complessità in:

- **monosaccaridi**
- **oligosaccaridi**
- **polisaccaridi**



I monosaccaridi

I **monosaccaridi** sono i carboidrati più semplici. Sono costituiti da molecole la cui formula molecolare generale è:



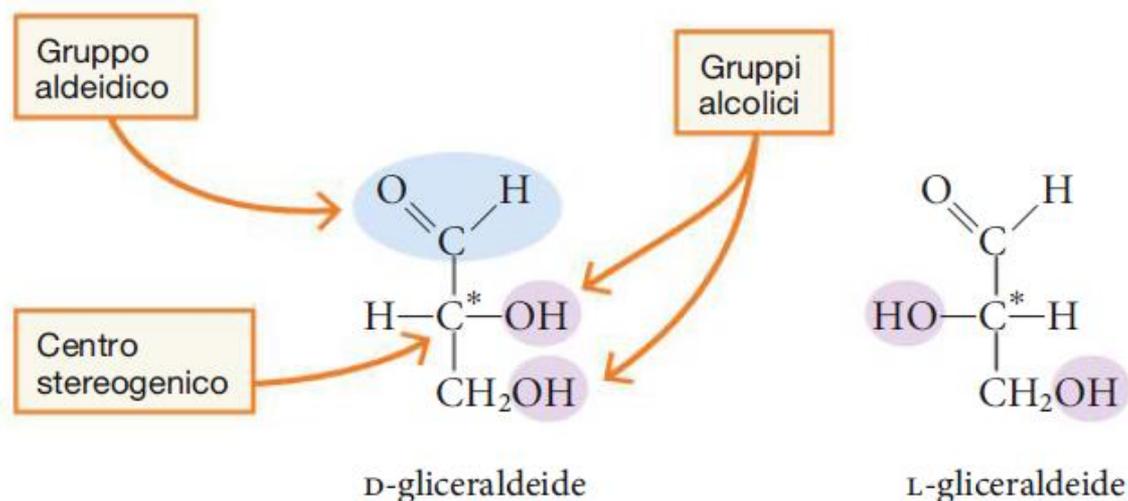
Si distinguono in base al numero di atomi di carbonio in:

- **triosi**, tre atomi di carbonio
- **tetrosi**, quattro atomi di carbonio
- **pentosi**, cinque atomi di carbonio e così via.

Gli **aldosi** possiedono un gruppo funzionale aldeidico. I **chetosi** un gruppo chetonico.

I monosaccaridi

L'aldoso più semplice è la **gliceraldeide** $C_3H_6O_3$, della quale esistono due **enantiomeri**:



Le lettere D (destro) e L (levo) si riferiscono alla **posizione del gruppo —OH** sul secondo atomo di carbonio della gliceraldeide (C-2).

I monosaccaridi

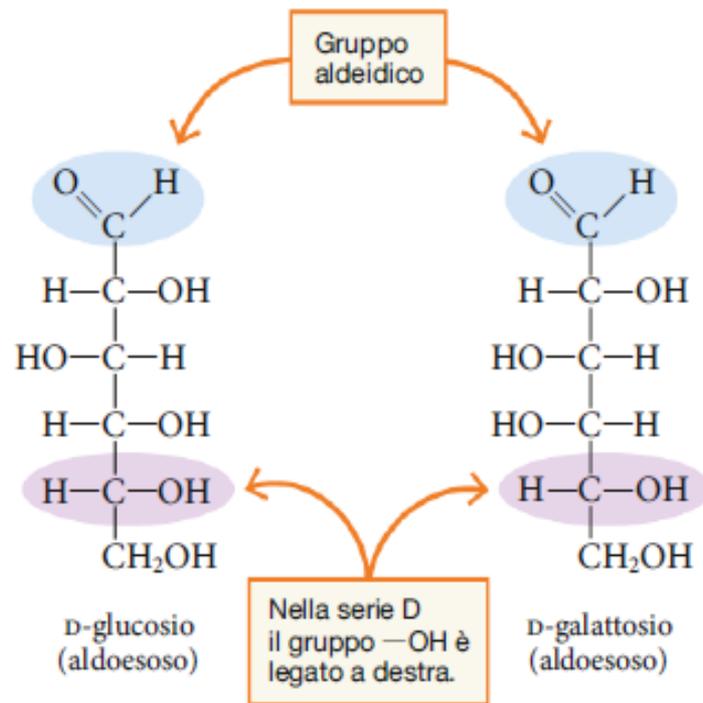
I monosaccaridi della serie D sono quelli biologicamente rilevanti.

Ricordiamo, tra i **D-aldosi**:

- D-glucosio
- D-galattosio
- D-ribosio
- 2-desossiribosio

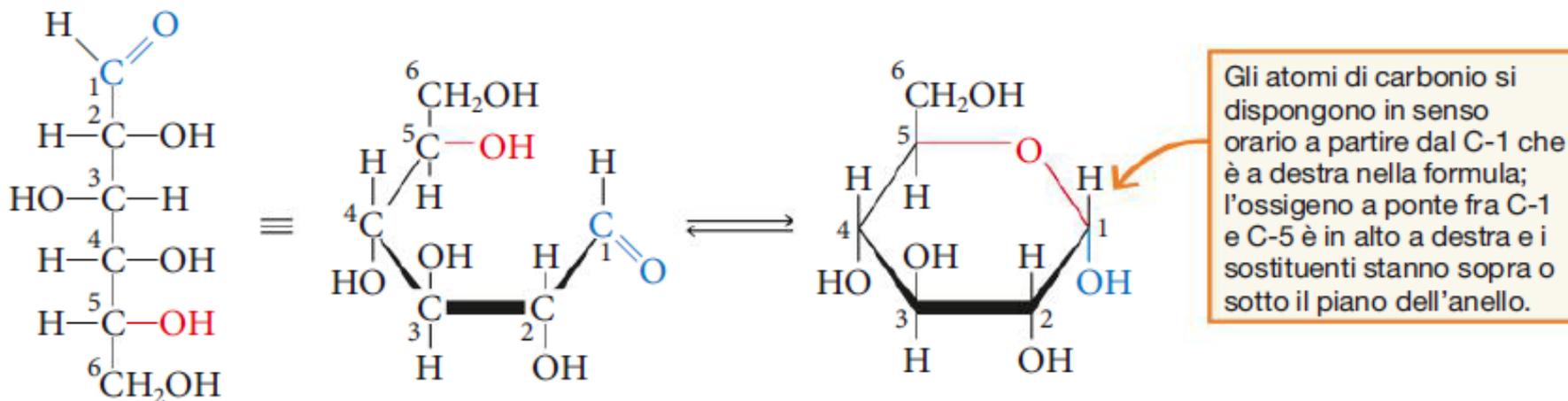
Tra i **D-chetosi**:

- diidrossiacetone
- D-fruttosio



I monosaccaridi

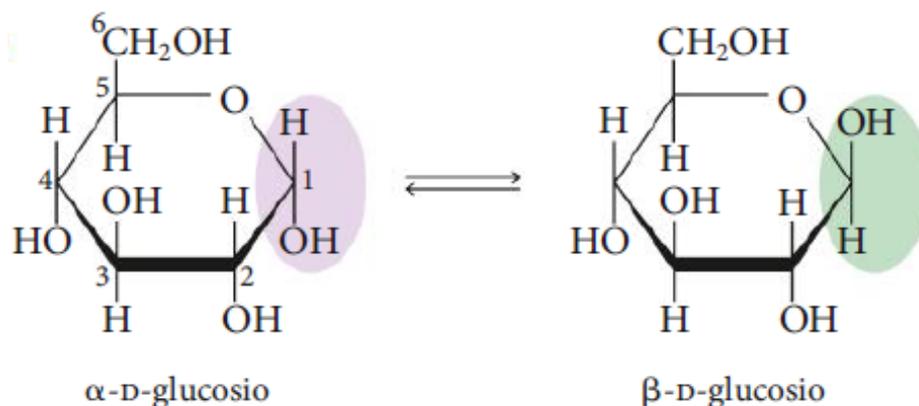
In soluzione acquosa, i monosaccaridi pentosi ed esosi formano in genere **strutture cicliche** chiamate **emiacetali**.



Formule di proiezione di Haworth: gli atomi di carbonio che costituiscono l'anello non sono espressamente indicati con la lettera C. L'atomo di carbonio C-6 è fuori dell'anello.

I monosaccaridi

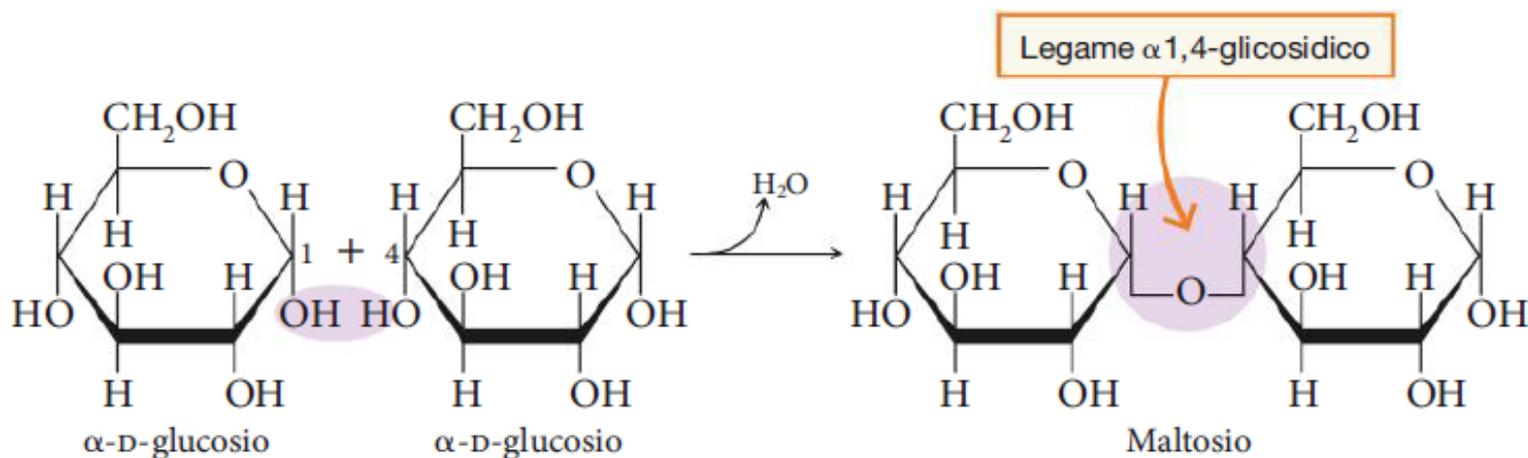
La formazione dell'emiacetale e la chiusura dell'anello danno origine a due nuovi isomeri ottici (**anomeri**), in equilibrio fra loro. Nel caso del D-glucosio:



- **α -d-glucosio** (—OH disposto sotto il piano dell'anello, in *trans* rispetto al gruppo CH_2OH legato al C-5)
- **β -d-glucosio** (—OH disposto sopra il piano dell'anello, in *cis* rispetto al gruppo CH_2OH legato al C-5)

Il legame O-glicosidico e i disaccaridi

Un **disaccaride** è un acetale in cui il gruppo —OH anomero è sostituito da un gruppo —OR attraverso una reazione di condensazione (**acetalizzazione**).



Il **legame glicosidico** viene indicato con la posizione degli atomi di carbonio delle due molecole che si uniscono.

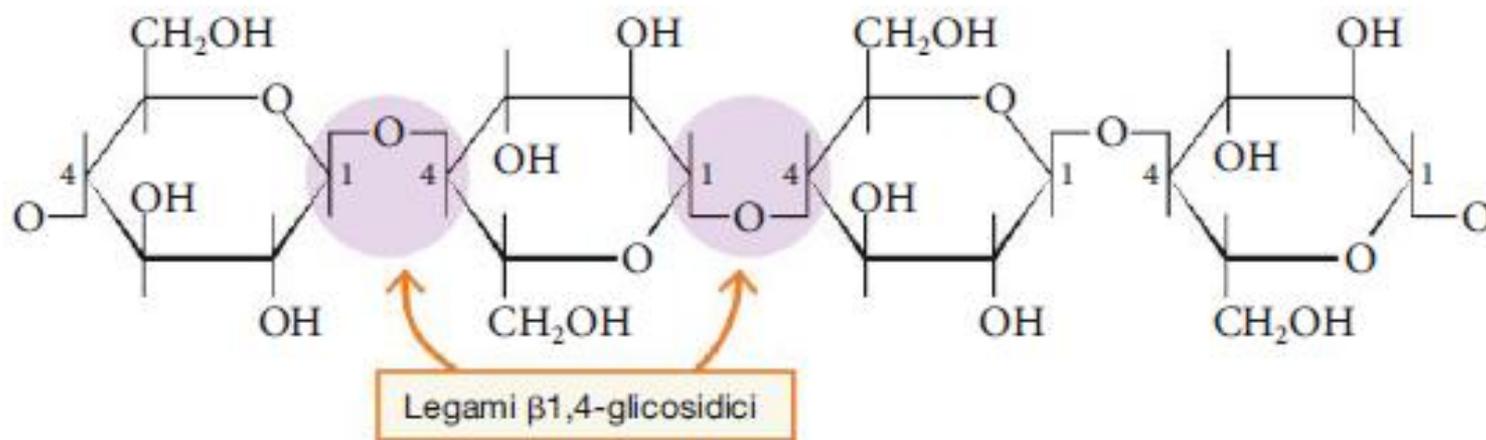
I polisaccaridi con funzione di riserva energetica

L'unione mediante legami glicosidici di numerose molecole di monosaccaridi porta alla formazione dei **polisaccaridi**, classificati in:

- **omopolisaccaridi**, costituiti dalla ripetizione di un solo tipo di monosaccaride
- **eteropolisaccaridi** contengono, invece, due o più tipi diversi di monosaccaride
- polisaccaridi a **catena lineare**
- polisaccaridi a **catena ramificata**

I polisaccaridi con funzione strutturale

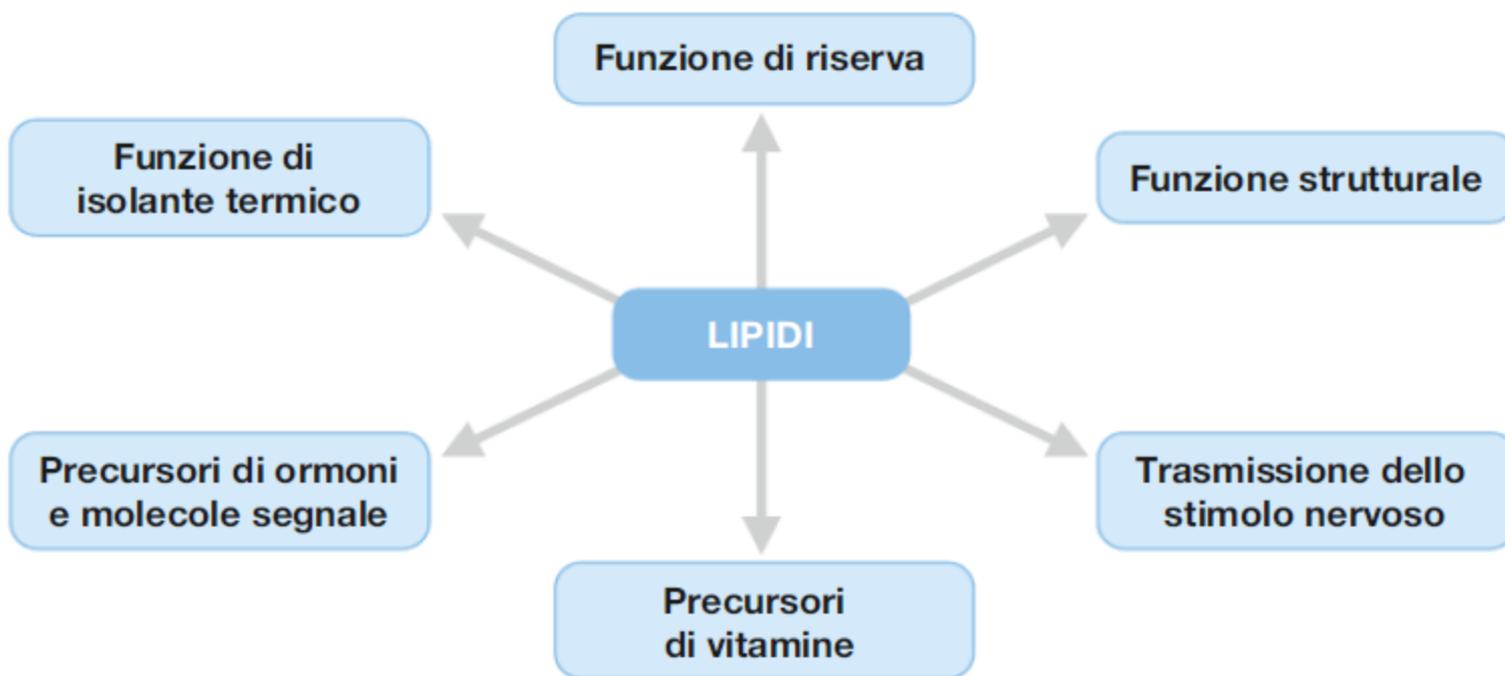
La **cellulosa** è il principale costituente della parete delle cellule vegetali.



I legami β-glicosidici della cellulosa non possono essere idrolizzati dai succhi digestivi del nostro organismo e il polisaccaride è pertanto indigeribile.

I lipidi

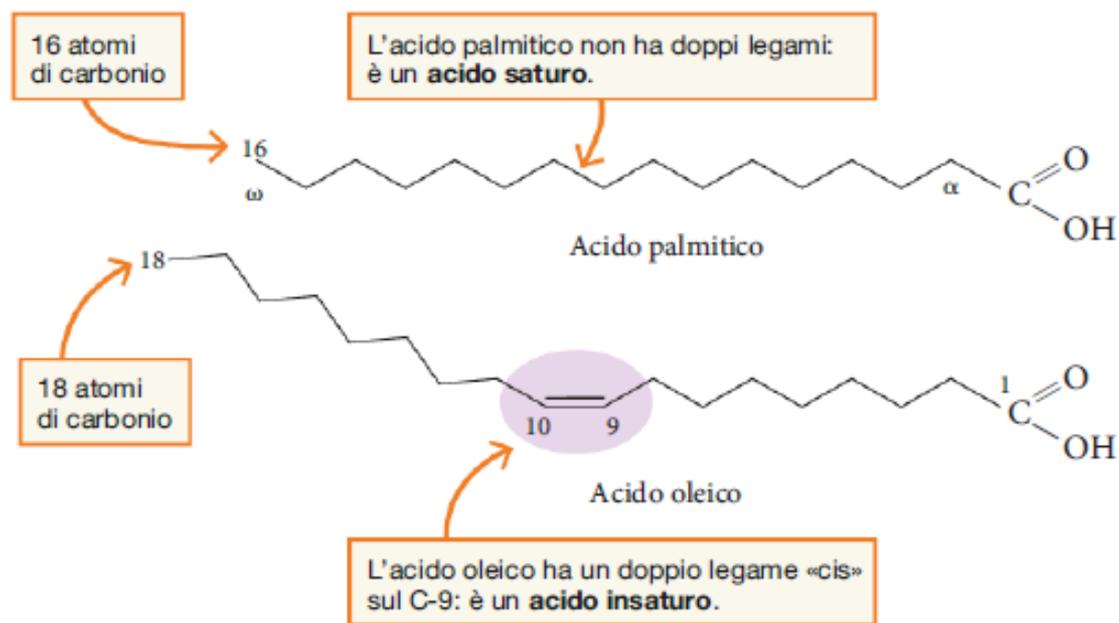
I **lipidi** sono un gruppo eterogeneo di sostanze che hanno in comune la caratteristica di essere **insolubili in acqua** e solubili in solventi organici apolari.



I precursori lipidici: gli acidi grassi

Gli acidi carbossilici che possiedono quattro o più atomi di carbonio sono detti **acidi grassi**. Si dividono in:

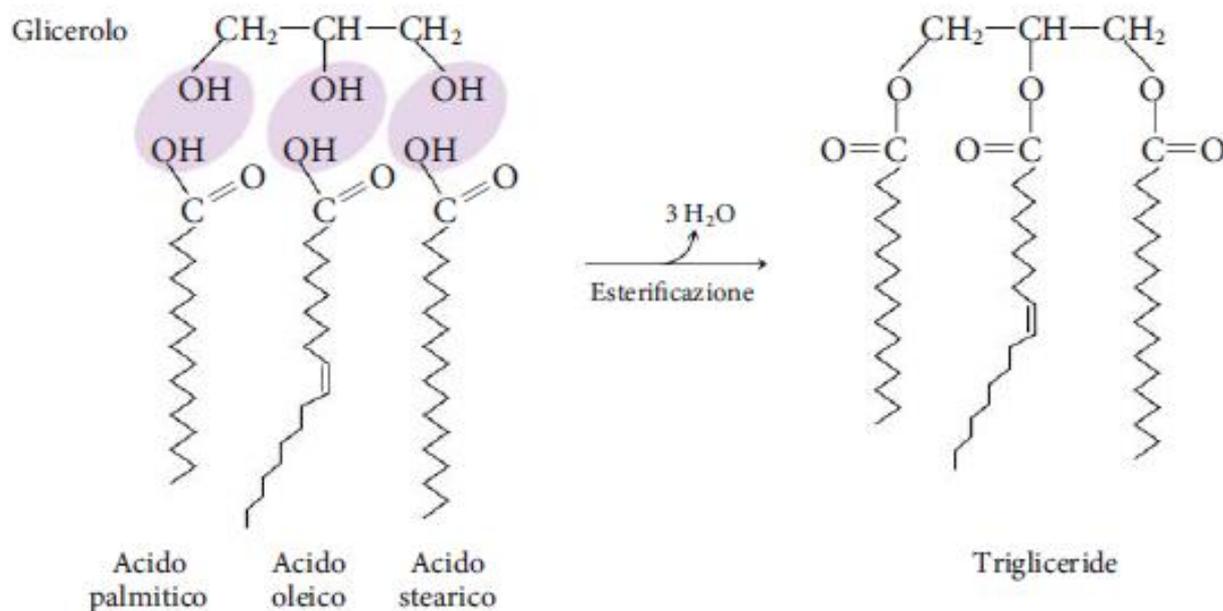
- **saturi**, in cui gli atomi di carbonio si legano fra loro mediante legami singoli
- **insaturi**, se contengono uno o più doppi legami



I trigliceridi

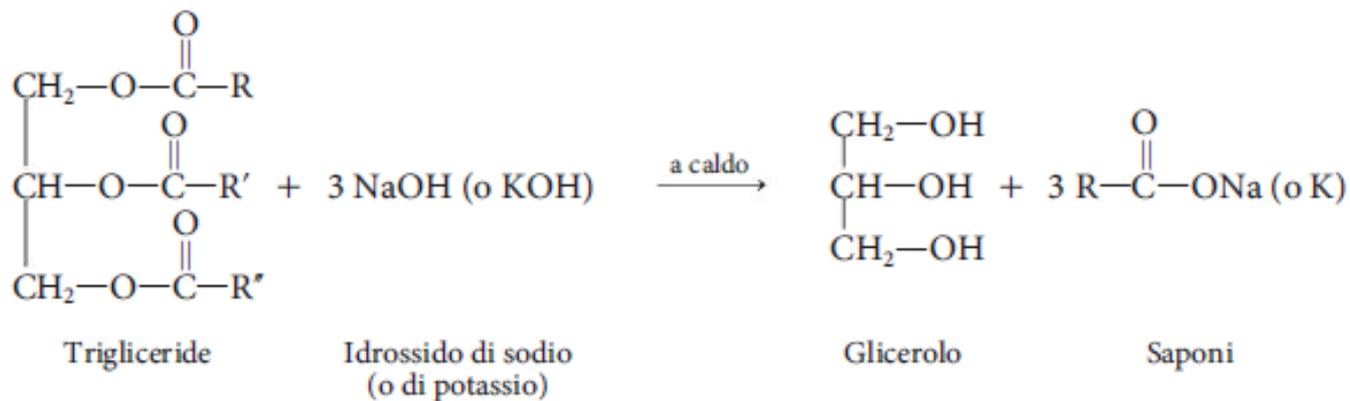
I **trigliceridi** sono la principale riserva energetica degli organismi viventi (grassi negli animali, oli nei vegetali).

Una molecola di glicerolo lega tre molecole di acido grasso attraverso **reazioni di esterificazione** in cui vengono eliminate tre molecole di acqua.



I trigliceridi

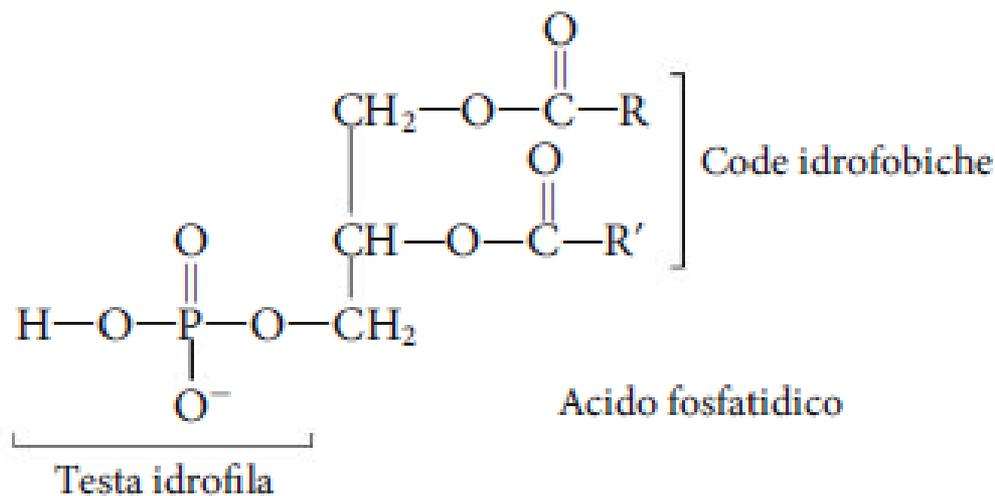
Il trattamento a caldo di una miscela di grassi o oli con una soluzione concentrata di NaOH o KOH dà luogo ad una **reazione di saponificazione** in cui si formano saponi.



Gli oli vegetali possono essere trasformati in sostanze solide, dette margarine, attraverso l'aggiunta di atomi di idrogeno ai doppi legami (**reazione di idrogenazione**).

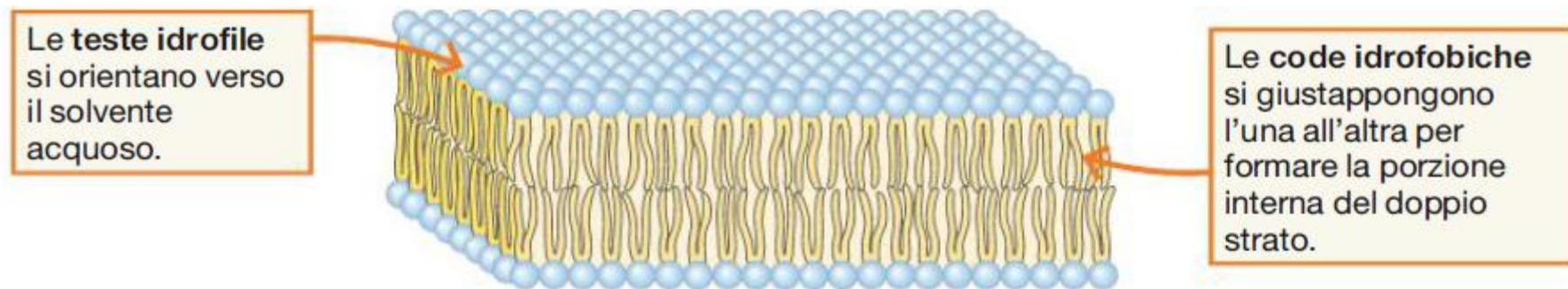
I lipidi con funzione strutturale: i fosfogliceridi

I **fosfogliceridi** sono formati da glicerolo con due molecole di acido grasso esterificate sui primi due atomi di carbonio. Il glicerolo esterifica in terza posizione anche un **gruppo fosfato**, legato a sua volta a un gruppo X (di natura ionica o polare).



I lipidi con funzione strutturale: i fosfogliceridi

I fosfogliceridi sono molecole **anfipatiche**, cioè tendono a formare doppi strati quando si trovano a contatto con l'acqua, poiché sono provviste di una porzione **polare** (testa idrofila), in prossimità del gruppo fosfato e del gruppo X, e di una porzione **apolare** (code idrofobiche), in corrispondenza degli acidi grassi.



I terpeni, gli steroli e gli steroidi

- I **terpeni** sono un gruppo di lipidi non saponificabili che derivano dal 2-metil-1,3-butadiene, noto come **isoprene**.
- Gli **steroidi** sono un gruppo di lipidi non saponificabili che presentano la struttura di base dell'idrocarburo policiclico saturo ciclopentanoperidrofenantrene.
- Lo **sterolo** più abbondante nei tessuti animali è il colesterolo. Esso è composto da 27 atomi di carbonio, in cui all'anello D della struttura a quattro anelli è legato una catena alchilica.

Le vitamine liposolubili

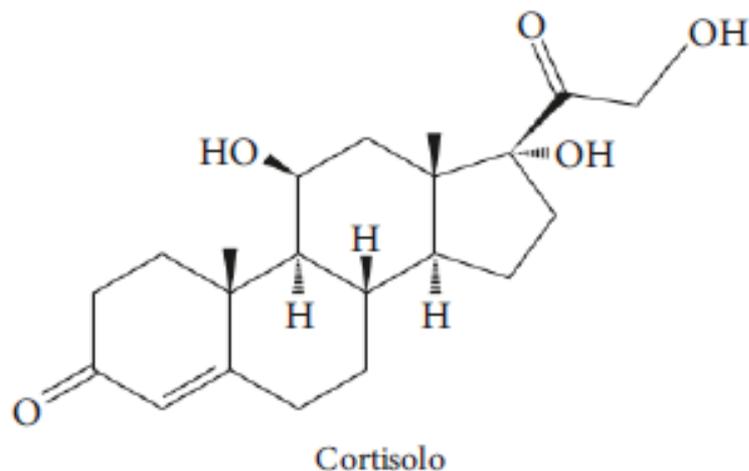
Le vitamine sono classificabili in vitamine idrosolubili e vitamine liposolubili.

- Le vitamine **idrosolubili** svolgono un ruolo chiave come cofattori nella catalisi enzimatica
- Le vitamine **liposolubili** sono quattro – A, D, E e K – e regolano processi fisiologici fondamentali nell'organismo umano

Gli ormoni lipofili

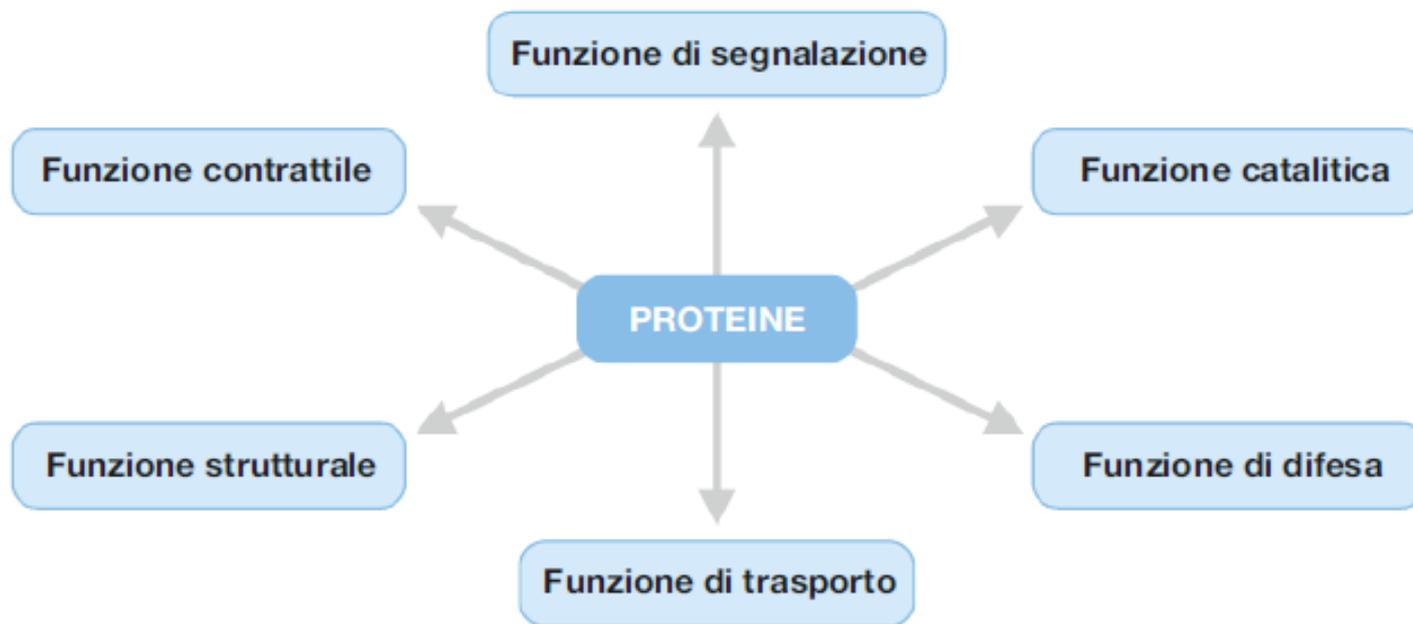
Gli ormoni tiroidei e quelli prodotti dalla corticale del surrene e dalle gonadi che sono molecole lipofile.

Alcuni di questi ormoni sono derivati del colesterolo e vengono classificati come derivati lipidici (ormoni steroidei). Un esempio di ormone steroideo è il **cortisolo**.



Le proteine

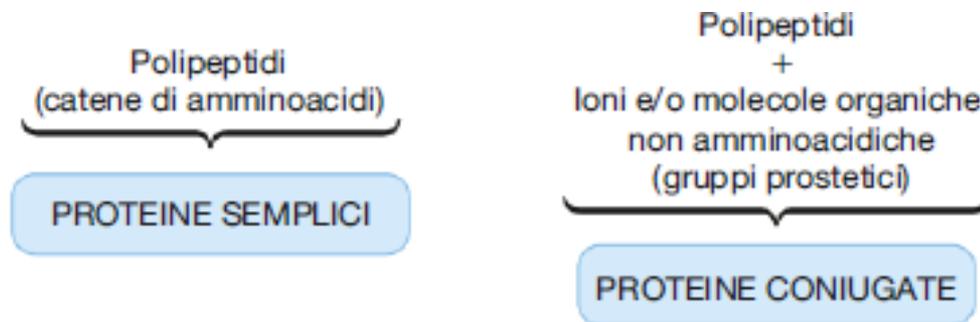
Le **proteine** appartengono a una vasta famiglia di biomolecole diffuse in tutti gli organismi viventi e nei virus.



Le proteine

Le proteine sono costituite da unità strutturali di base chiamate **amminoacidi** che si legano fra loro a formare **catene polipeptidiche**. Possono essere:

- **proteine semplici**, se costituite esclusivamente dalla componente polipeptidica (albumina, cheratina)
- **proteine coniugate**, se sono presenti gruppi prostetici di varia natura (emoglobina)



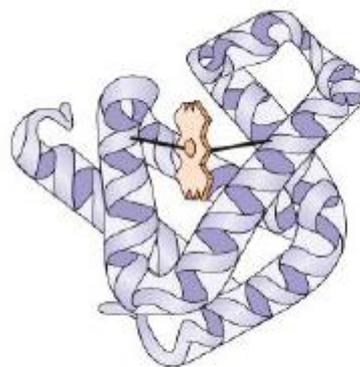
Le proteine

Le proteine sono classificate anche in base alla loro forma, che è ottimizzata per la funzione da svolgere:

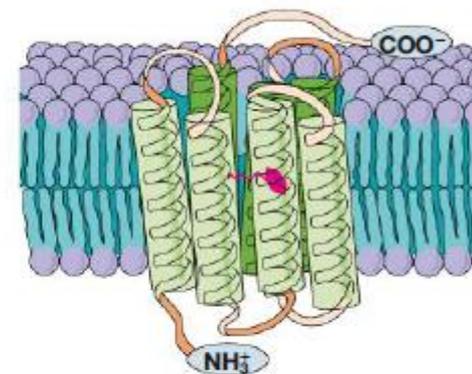
- **proteine fibrose** **A**, svolgono funzioni strutturali (cheratina)
- **proteine globulari** **B**, svolgono la loro azione in soluzione (mioglobina)
- **proteine di membrana** **C**



A



B



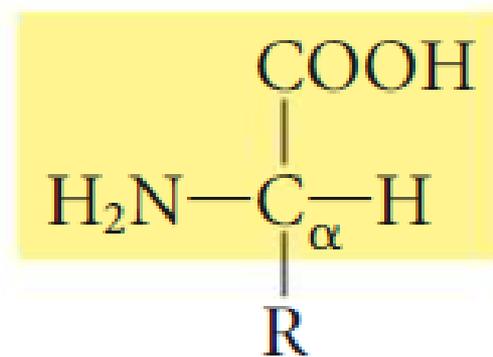
C

Gli amminoacidi

Gli **amminoacidi** sono molecole organiche bifunzionali che presentano un gruppo carbossilico (—COOH) e un gruppo amminico (—NH_2).

Gli amminoacidi che prendono parte alla formazione delle proteine sono venti; i due gruppi funzionali di ciascun amminoacido sono legati allo stesso atomo di carbonio e sono detti **α -amminoacidi**.

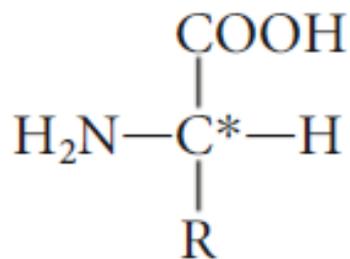
Gli amminoacidi differiscono fra loro per la natura chimica del gruppo R (**catena laterale**).



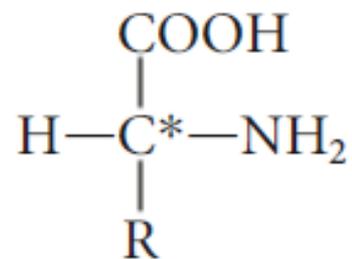
Gli amminoacidi

Tutti gli α -amminoacidi delle proteine (tranne la glicina) mostrano quattro sostituenti diversi legati all'atomo di carbonio α che è quindi un **centro stereogenico**: ogni amminoacido esiste sotto forma di due isomeri ottici diversi (D e L).

Gli α -amminoacidi presenti nelle proteine appartengono sempre alla serie L.



α -L-amminoacido

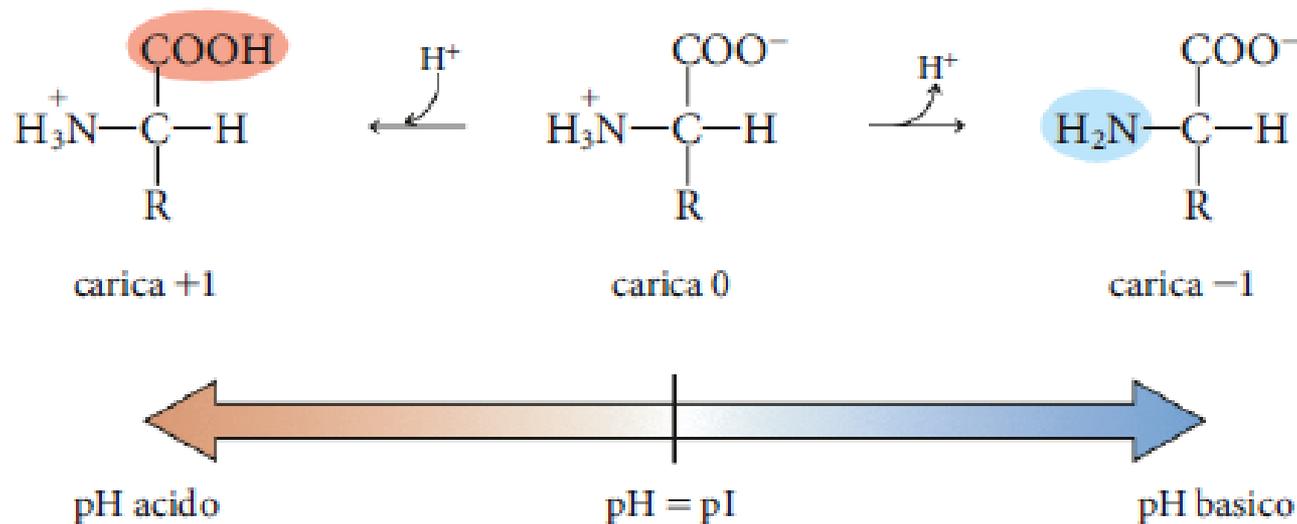


α -D-amminoacido

Gli aminoacidi

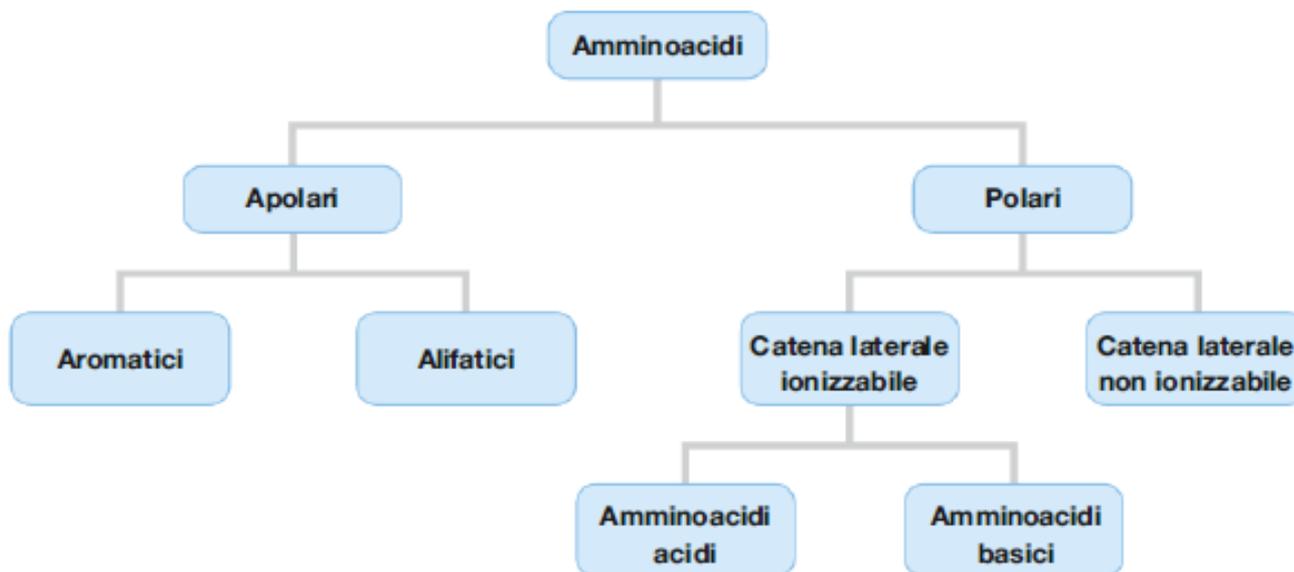
Gli aminoacidi hanno **proprietà acido-base**.

- L'azoto del gruppo amminico può accettare un protone e trasformarsi in —NH_3^+
- Il gruppo carbossilico può cedere un protone e trasformarsi in —COO^-



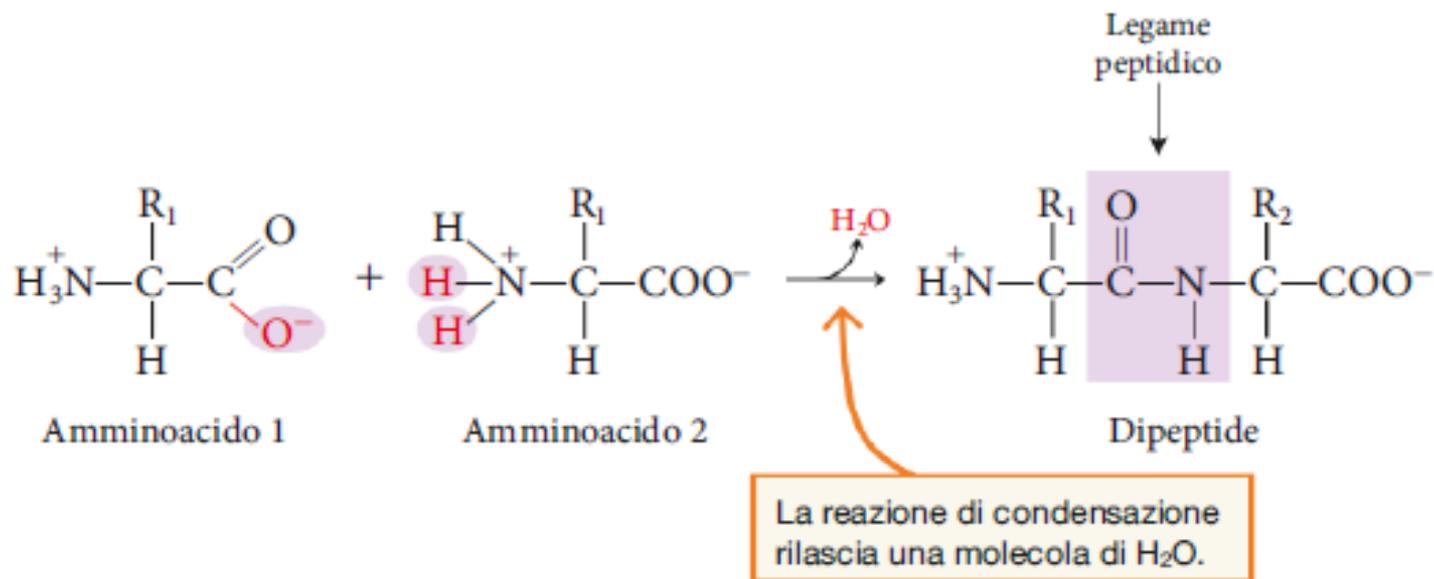
Gli amminoacidi

I venti α -amminoacidi che costituiscono le proteine si classificano in base alle caratteristiche strutturali della loro catena laterale (R) che influenza in particolar modo la polarità della molecola.



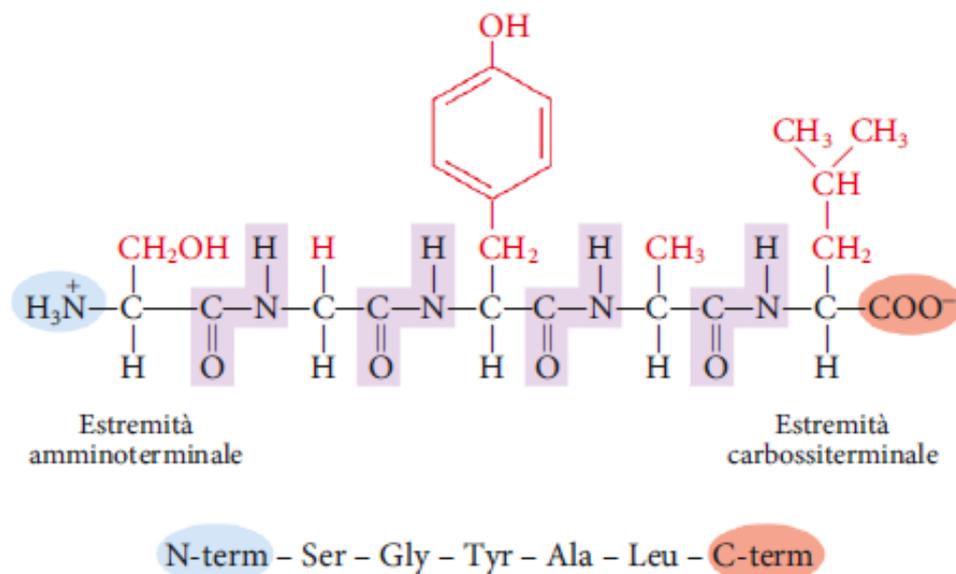
Il legame peptidico

Il gruppo carbossile di un amminoacido può reagire con il gruppo α -ammino di un secondo amminoacido con perdita di una molecola di acqua (**reazione di condensazione**).



Il legame peptidico

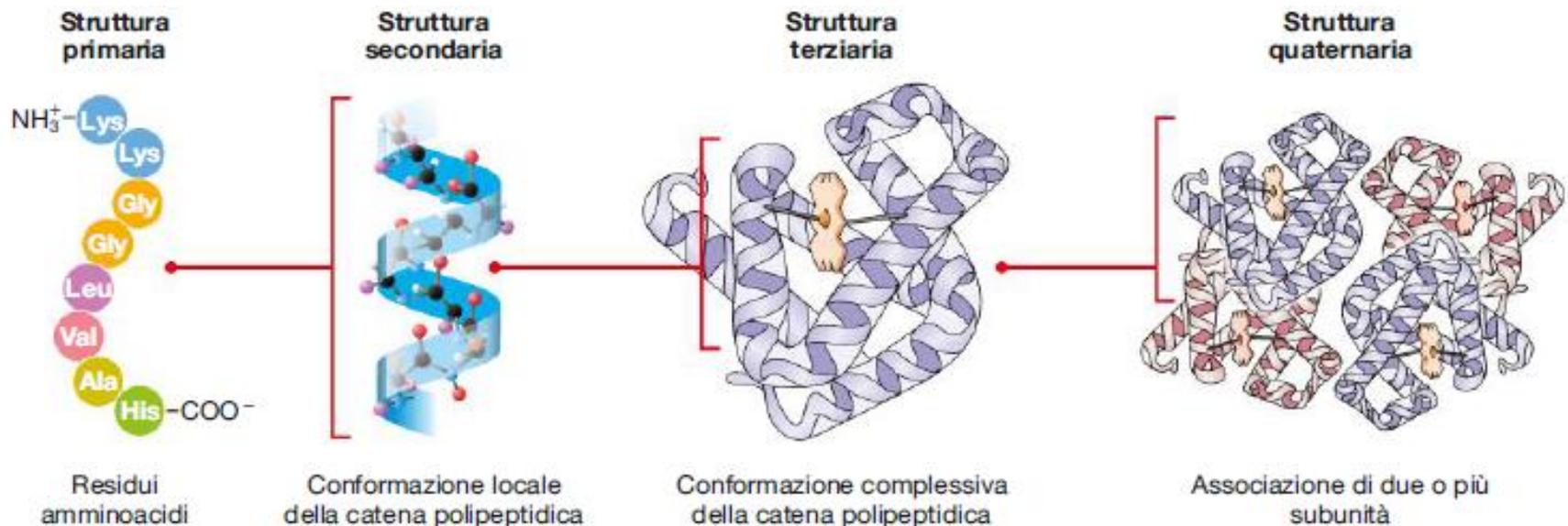
Dipeptidi, tripeptidi e tetrapeptidi sono esempi di **oligopeptidi**, brevi catene formate dall'unione di pochi aminoacidi (al massimo una decina). Quando gli aminoacidi aumentano di numero si parla di **polipeptidi**.



L'ordine con cui gli aminoacidi si legano è determinante.

La struttura delle proteine

Le proteine condividono **quattro livelli** comuni di **organizzazione strutturale**. Queste conformazioni presentano una complessità crescente e prendono il nome di struttura primaria, secondaria, terziaria e quaternaria.

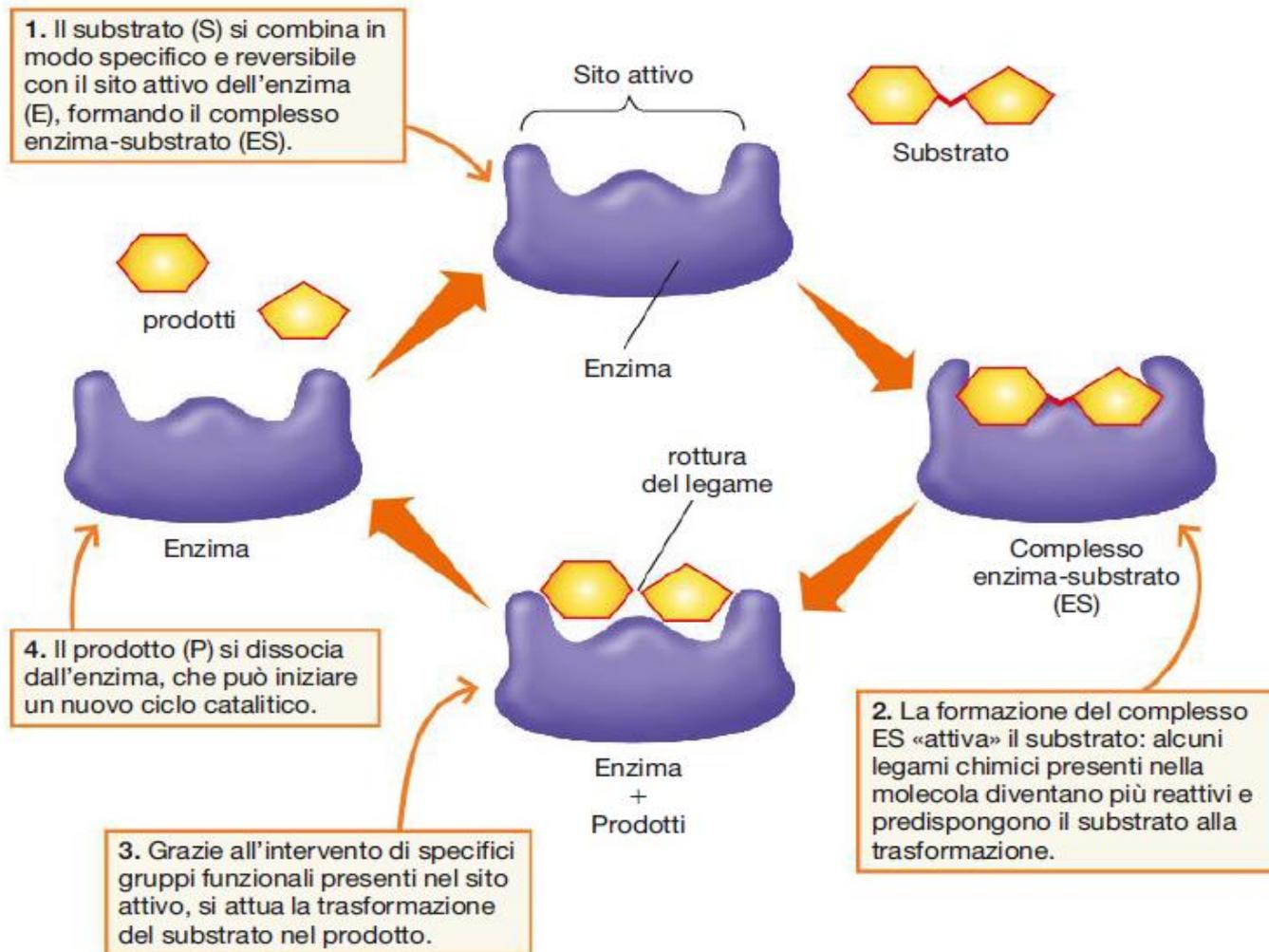


Le proteine che legano l'ossigeno: mioglobina ed emoglobina

Mioglobina ed **emoglobina** sono due esempi di proteine globulari che svolgono il loro ruolo in soluzione.

- La **mioglobina** è una proteina monomerica, relativamente piccola, costituita da 153 amminoacidi, contenuta nelle cellule muscolari. All'interno della proteina trova spazio un gruppo eme
- Negli esseri umani adulti, l'**emoglobina** presenta due catene α (ognuna di 141 amminoacidi) e due catene β (ognuna di 146 amminoacidi). Ciascuna di queste catene lega un gruppo eme

Le proteine a funzione catalitica: gli enzimi



Le proteine a funzione catalitica: gli enzimi

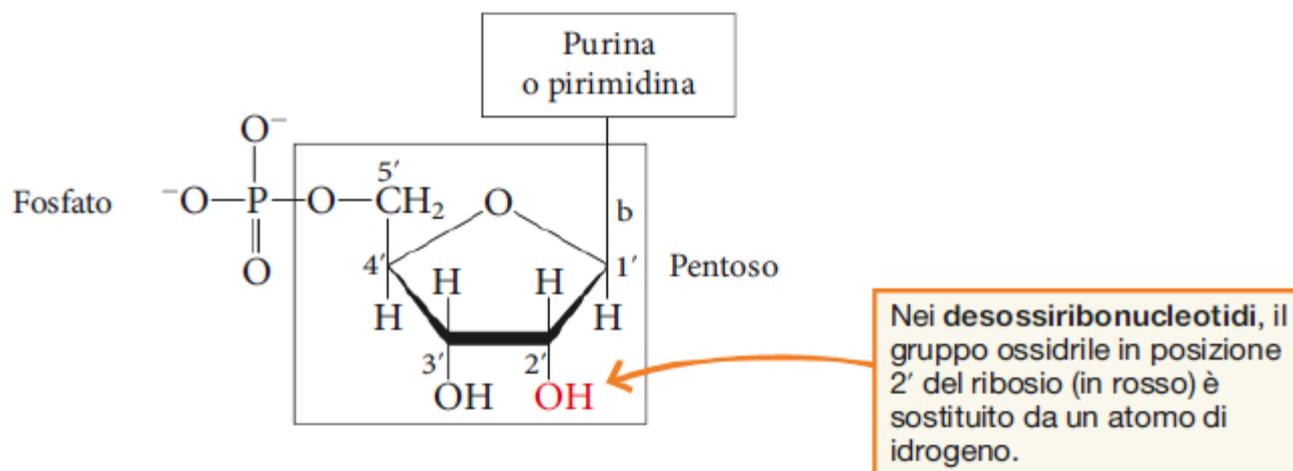
- Il **numero di turnover** di un enzima è dato dalle moli di substrato che sono trasformate in prodotto da parte di una mole di enzima in un secondo e in condizioni di reazione ottimali
- L'**attività enzimatica** è la quantità di substrato che viene trasformata in prodotto nell'unità di tempo in condizioni di reazione ottimali
- Uno dei meccanismi principali per **controllare l'attività di un enzima** consiste nel variare la disponibilità dei substrati. Altri meccanismi di regolazione sono: allosterismo, modificazioni covalenti e inibizione enzimatica

Le vitamine idrosolubili e i coenzimi

- I **cofattori** sono ioni metallici o piccole molecole organiche di natura non proteica necessarie per l'attività catalitica di alcuni enzimi.
Le molecole organiche che agiscono come cofattori vengono anche chiamate **coenzimi**
- Le **vitamine idrosolubili**:
- del **gruppo B** sono trasformate in derivati essenziali per la catalisi enzimatica e implicati in varia misura nei processi metabolici a carico di carboidrati, lipidi e amminoacidi
- La **vitamina C** svolge invece un'importante funzione antiossidante

I nucleotidi

Un **nucleotide** è costituito dall'unione di tre specie chimiche più semplici: una **base azotata**, una molecola di **zucchero** a cinque atomi di carbonio (ribosio o desossiribosio) e un **gruppo fosfato**.



I nucleotidi

Un **nucleoside** è la molecola costituita da un pentoso e da una base azotata, ma priva del gruppo fosfato.

La denominazione dei nucleotidi e dei derivati nucleosidici si basa sull'impiego di sigle a tre lettere:

- la prima lettera indica il tipo di nucleoside presente: **A**, adenosina; **G**, guanosina; **C**, citidina; **T**, timidina, **U**, uridina
- la seconda lettera indica il numero di gruppi fosfato: M (*mono-*) quando è presente un solo gruppo; D (*di-*) quando sono presenti due gruppi; T (*tri-*), per tre gruppi
- la terza lettera è sempre P, che sta per «fosfato» (dall'inglese phosphate)