



**UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI DI BARI
ALDO MORO**

Dipartimento di Medicina Veterinaria

PRECORSO BIOCHIMICA

Dott.ssa Giovanna Incampo

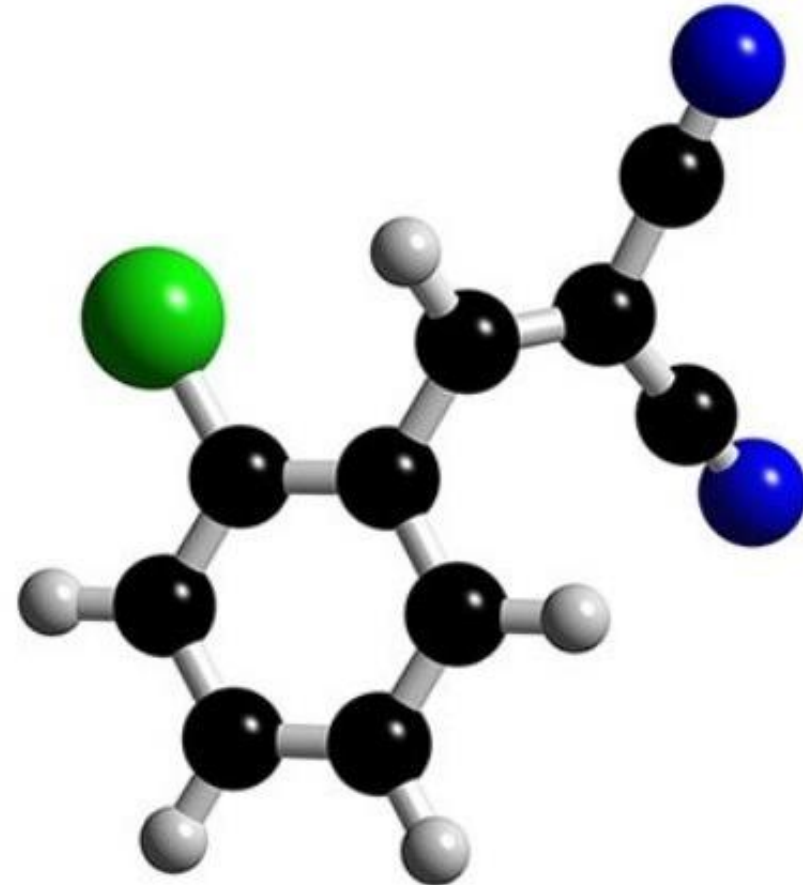
E-mail: giovanna.incampo@uniba.it

Lezione 1

Elementi di base della chimica del carbonio

Sommario

- L'atomo di carbonio
- Gli idrocarburi alifatici e aromatici
- Gruppi Funzionali
- Alcoli e fenoli
- Eteri e tioli
- Aldeidi e chetoni



Fino ai primi anni del secolo scorso i composti chimici venivano suddivisi in due categorie ben separate:

COMPOSTI INORGANICI

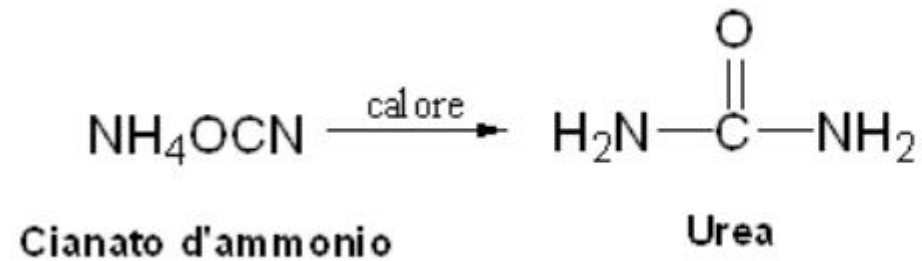
Provenienti dal mondo minerale

COMPOSTI ORGANICI

Provenienti dal regno animale e vegetale

La **CHIMICA ORGANICA** era quella particolare branca della chimica che studiava i composti prodotti dell'attività biologica degli organismi viventi animali e vegetali

Questo convincimento si indebolì via via che crescevano le conoscenze scientifiche ed entrò in crisi nel 1828 quando il chimico tedesco F. Wöhler, partendo dal cianato d'ammonio, un composto inorganico, sintetizzò l'urea, una sostanza organica già nota come costituente dell'urina dei mammiferi.



Fu quindi evidente che una sostanza organica poteva essere sintetizzata anche in laboratorio oltre che da organismi viventi. Nonostante ciò si ritenne opportuno mantenere la vecchia divisione tra composti organici ed inorganici

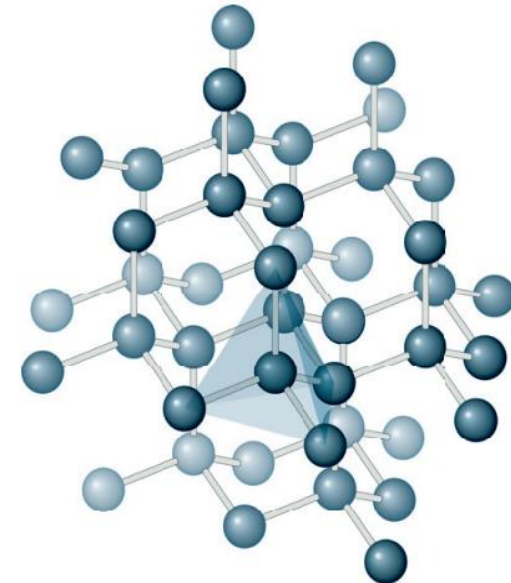
L'ATOMO DI CARBONIO

L'atomo di carbonio possiede 6 elettroni, due disposti sul primo livello e quattro nel secondo. Avendo 4 elettroni negli orbitali più esterni, abbastanza vicini al nucleo, l'atomo di carbonio non tende a perdere o ricevere elettroni effettuando legami ionici, ma piuttosto a formare legami di tipo covalente. La sua configurazione elettronica è:



Il carbonio ha quattro elettroni di valenza (2 elettroni nell'orbitale del sottolivello energetico 2s e 2 elettroni negli orbitali del sottolivello energetico 2p) che gli consentono di formare quattro legami covalenti con C o altri non metalli, H, alogeni, O o N

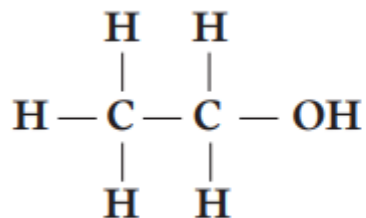
Se un atomo di carbonio si lega con altri quattro atomi di carbonio, disposti in modo tetraedrico, e se ognuno di questi a sua volta si lega con altri tre atomi di carbonio e così via a catena, si arriva a ottenere quella stupenda (e rarissima) opera della natura che si chiama diamante.



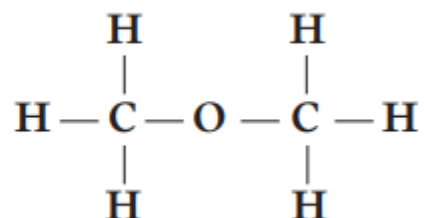
L'ISOMERIA

Le particolari proprietà dell'atomo di carbonio fanno sì che possano esistere composti diversi, formati però da atomi dello stesso tipo e in uguale numero. Si definiscono isomeri due o più composti che, pur avendo la stessa formula molecolare, hanno formule di struttura diverse, o comunque una diversa disposizione spaziale, per cui mostrano proprietà diverse.

Se, per esempio, consideriamo i due composti:



ALCOL ETILICO



ETERE METILICO

Entrambi hanno formula molecolare $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, ma gli atomi nelle due molecole sono legati in modo differente. Questi due composti sono isomeri e avranno comportamento chimico e fisico diverso. Il fenomeno dell'isomeria è determinante per comprendere come da un limitato numero di atomi diversi si possa formare un numero quasi infinito di composti.

Formula molecolare: quali e quanti atomi sono presenti nella molecola
Formula di struttura: dice in che modo gli atomi sono reciprocamente disposti

Proprietà	Etil alcol	Etil etere
Formula molecolare	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$
Punto di ebollizione	78.5°C	-24°C
Punto di fusione	-117°C	-138°C
Densità	0.789 g/cc	2 g/cc
Solubilità in acqua	completa	leggera

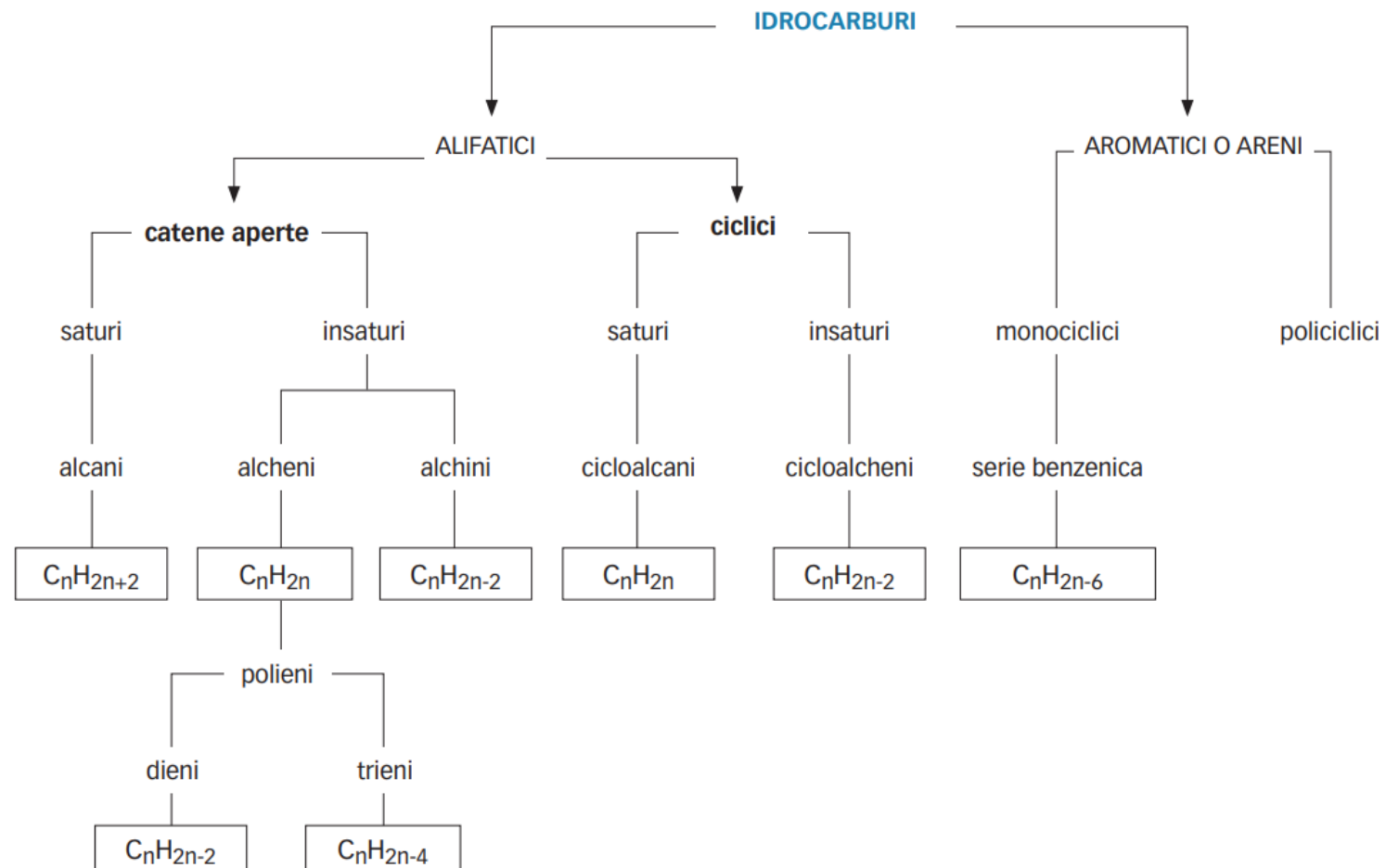
GLI IDROCARBURI

Sono composti organici formati prevalentemente da atomi di idrogeno e atomi di carbonio. Gli atomi di carbonio (C) sono legati tra loro a formare lo scheletro della molecola, mentre gli idrogeni (H) sporgono da questo scheletro.

Dal punto di vista delle proprietà chimiche, gli idrocarburi si distinguono in due grandi gruppi a loro volta suddivisi in sottogruppi:

- **IDROCARBURI ALIFATICI:** con atomi di carbonio legati a formare catene lineari, ramificate (aciclici) o ad anelli (alicyclici); questi possono essere ulteriormente suddivisi in saturi e insaturi a seconda che siano presenti o meno uno o più legami multipli;

- **IDROCARBURI AROMATICI:** dotati di “aromaticità”, una proprietà chimica derivata da un anello benzenico, che li rende particolarmente stabili.



IDROCARBURI ALIFATICI

A seconda dei tipi di legame C-C presenti nella molecola (singolo, doppio o triplo) e della loro geometria (lineare, ramificata, ciclica), gli **IDROCARBURI ALIFATICI** si dividono in:

IDROCARBURI SATURI
Con soli legami singoli c-c



ALCANI



CICLOALCANI

IDROCARBURI INSATURI
Che contengono almeno un legame c-c multiplo
(cioè doppio o triplo)



ALCHENI



ALCHINI

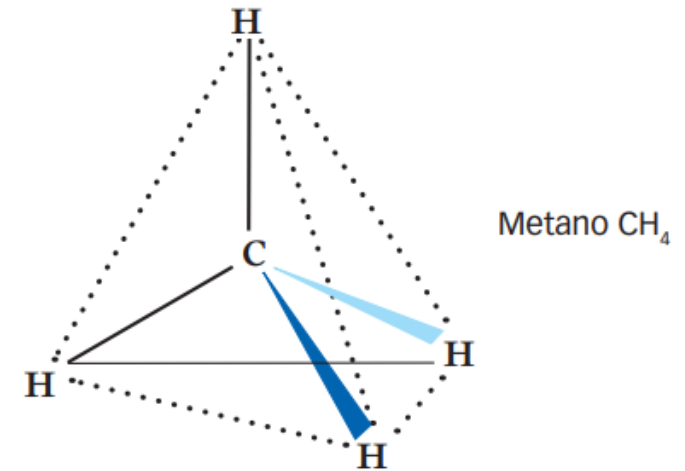
IDROCARBURI ALIFATICI SATURI: ALCANI

Gli idrocarburi più diffusi vengono chiamati idrocarburi saturi perché in essi l'atomo di carbonio è sempre legato ad altri quattro atomi, cioè forma quattro legami covalenti semplici (nella molecola non ci sono doppi legami).

Gli alcani sono idrocarburi saturi a catena aperta. Hanno formula generale $C_n H_{2n+2}$, cioè il numero degli atomi di idrogeno presenti nella molecola è uguale al doppio del numero degli atomi di carbonio, aumentato di 2 (per esempio, il propano è costituito da 3 atomi di carbonio legati con $3 \times 2 + 2 = 8$ atomi di idrogeno). Il nome degli alcani termina con la desinenza "-ano".

IL METANO

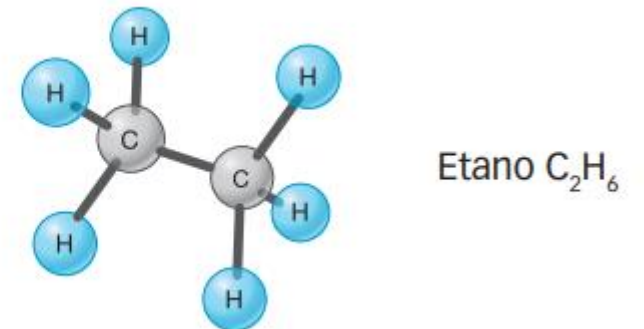
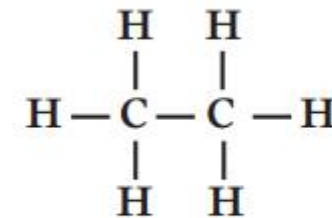
l'idrocarburo saturo più semplice: l'atomo di carbonio è legato a quattro atomi di idrogeno e la molecola presenta, come sappiamo, una perfetta geometria tetraedrica



L'ETANO

formula bruta C_2H_6

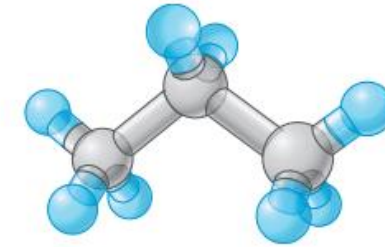
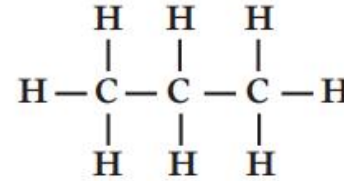
Due atomi di carbonio legati tra di loro, ciascuno di essi lega tre atomi di idrogeno



IDROCARBURI ALIFATICI SATURI: ALCANI

Il PROPANO, formula bruta C_3H_8

Tre atomi di carbonio legati tra di loro, due atomi di carbonio legano 3 atomi di idrogeno, mentre l'atomo C centrale lega 2 atomi di idrogeno



Propano C_3H_8

Se si continua ad allungare la catena aggiungendo via via un atomo di carbonio, si ottengono gli idrocarburi che costituiscono la famiglia degli alcani.

Le fonti principali di alcani sono i giacimenti di gas naturale e di petrolio formati dalla decomposizione di depositi di organismi vegetali e animali. Il gas naturale è costituito essenzialmente da metano, ma contiene anche altri alcani, per esempio etano, propano e butano. Il petrolio è una miscela complessa di idrocarburi.

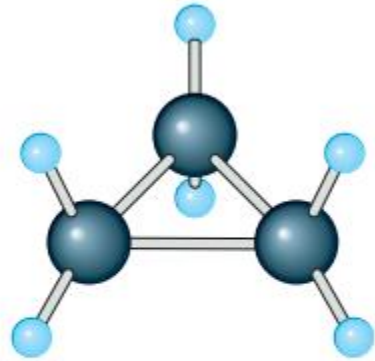
Nome	Formula molecolare	Formula di struttura
metano	CH_4	
etano	C_2H_6	
propano	C_3H_8	
butano	C_4H_{10}	
pentano	C_5H_{12}	
esano	C_6H_{14}	
eptano	C_7H_{16}	
ottano	C_8H_{18}	
nonano	C_9H_{20}	
decano	$C_{10}H_{22}$	

IDROCARBURI ALIFATICI SATURI: CICLOALCANI

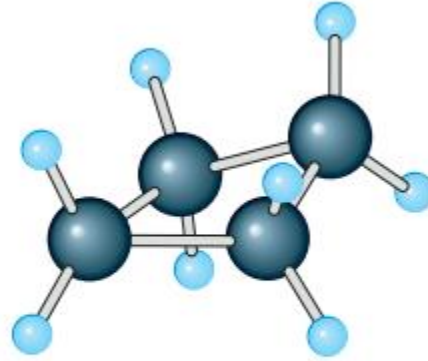
I cicloalcani sono idrocarburi a catena chiusa con formula C_nH_{2n} .

Il più semplice è il CICLOPROPANO formato da tre atomi di carbonio, segue il CICLOBUTANO, il CICLOPENTANO e il CICLOESANO, rappresentati rispettivamente con il triangolo equilatero, il quadrato, il pentagono e l'esagono.

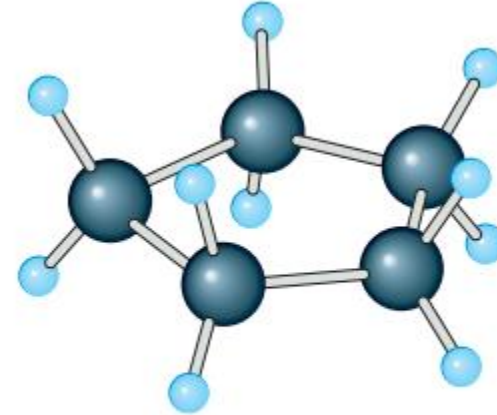
A ogni vertice delle figure corrisponde un gruppo CH_2 .



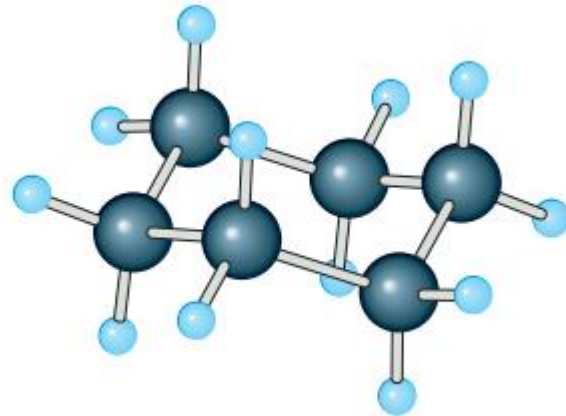
ciclopropano



ciclobutano



ciclopentano

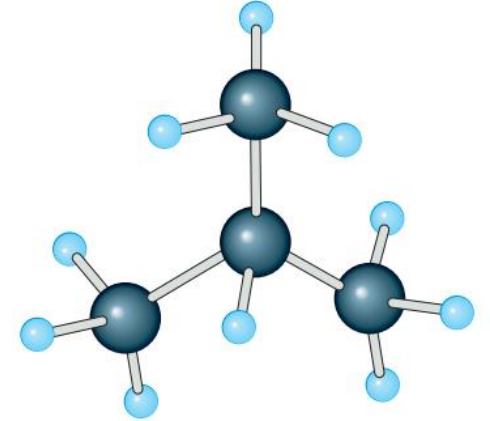


cicloesano

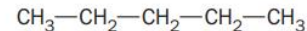
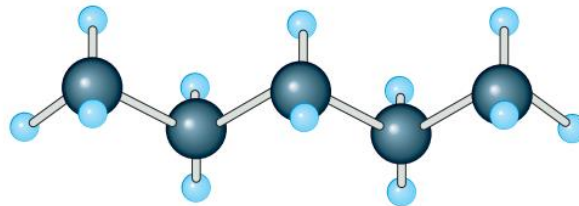
IDROCARBURI ALIFATICI SATURI: **Catene ramificate**

Finora abbiamo mostrato idrocarburi in cui gli atomi di carbonio sono legati in successione formando catene aperte o chiuse. Tuttavia questa non è l'unica modalità con cui si possono legare gli atomi di carbonio negli idrocarburi saturi.

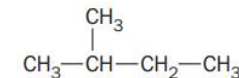
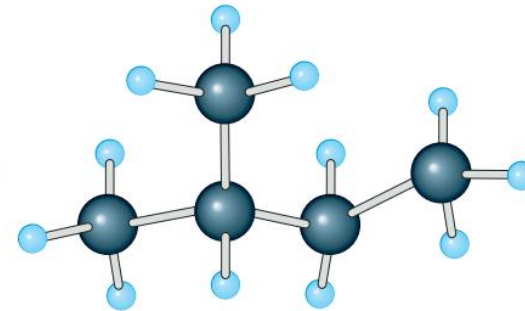
La formula di questo modello (C₄H₁₀) è quella del butano, ma la sua struttura molecolare non è la stessa; infatti soltanto tre atomi di carbonio si succedono in modo lineare, dato che il quarto è legato in modo da creare una catena ramificata, prende il nome di ISOBUTANO



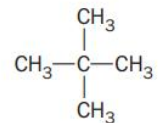
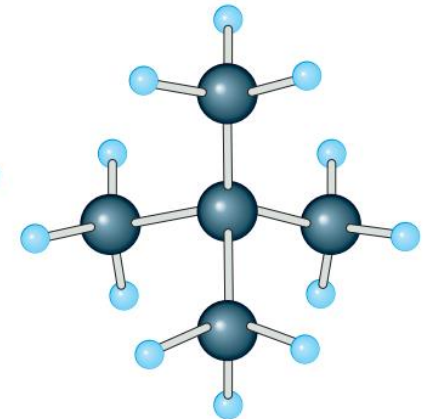
Se gli atomi di carbonio che formano il composto diventano cinque, vediamo che le possibili catene diventano tre. Anche in questo caso, la formula molecolare è sempre la stessa, C₅H₁₂, ma a ogni diversa formula di struttura corrispondono composti con proprietà diverse



Pentano



Isopentano



Neopentano

IDROCARBURI ALIFATICI SATURI: **Catene ramificate**

Quando gli atomi di carbonio che si legano sono più di tre, le catene che si formano possono essere ramificate;

questo fatto determina un aumento del numero di composti che si possono formare:

infatti alla stessa formula molecolare corrispondono composti diversi perché è diversa la loro formula di struttura.

Questo aspetto tipico dei composti della chimica del carbonio viene detto ISOMERIA.

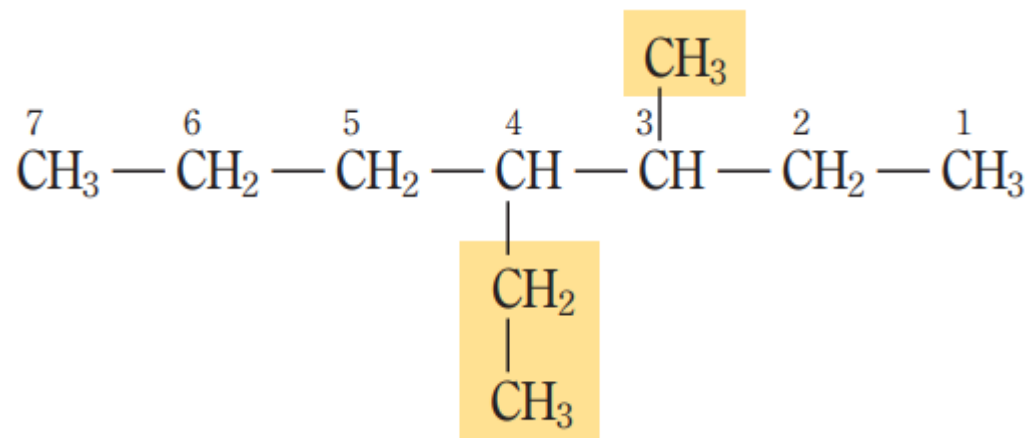


In generale, si chiamano ISOMERI i composti che hanno la stessa formula molecolare ma proprietà diverse a causa di una diversa disposizione reciproca degli atomi

IDROCARBURI ALIFATICI SATURI: Regole di nomenclatura **ALCANI**

Per quanto riguarda le ramificazioni, esse vengono considerate come fossero un altro alcano a cui è stato sottratto un atomo di idrogeno; il gruppo di atomi che ne risulta è perciò chiamato genericamente **ALCHILE** o **GRUPPO ALCHILICO**; il nome specifico si ricava dal nome del corrispondente alcano sostituendo la desinenza **-ano** con la desinenza **-ile**

N. atomi C	Prefisso	Suffisso	Nome	Formula razionale
1	Met-	-ile	Metile	- CH ₃
2	Et-		Etile	- CH ₃ - CH ₂
3	Prop-		Propile	- CH ₃ - CH ₂ - CH ₂
4	But-		Butile	- CH ₃ - CH ₂ - CH ₂ - CH ₂



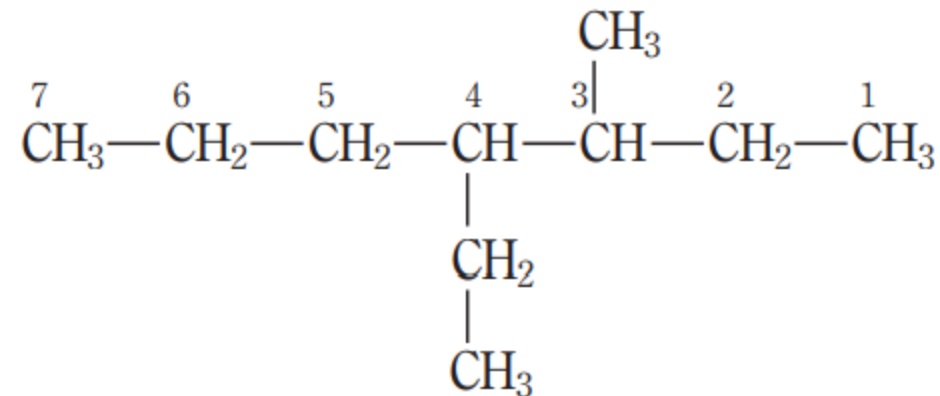
Una volta individuati e nominati i gruppi alchilici legati alla catena principale, occorre indicarne la posizione esatta; a tal fine si contrassegnano con un numero progressivo tutti gli atomi di carbonio della catena principale. Tale numerazione viene effettuata iniziando da una estremità della catena, quella che consente di attribuire i numeri più bassi possibile agli atomi di carbonio a cui sono legati i gruppi alchilici. Nel composto a cui vogliamo assegnare il nome, la numerazione corretta si ottiene numerando la catena da destra.

IDROCARBURI ALIFATICI SATURI: Regole di nomenclatura **ALCANI**

Si tratta ora di scrivere il nome dell'alcano:

- I nomi dei gruppi alchilici sono preceduti dal numero che indica l'atomo di carbonio a cui sono legati e sono riportati in ordine alfabetico.
- Se sono presenti più gruppi uguali, il nome si scrive una volta sola e si utilizza un prefisso (di, tri, tetra eccetera) che ne indica il numero.
- Infine si aggiunge il nome corrispondente alla catena principale.

A questo punto siamo finalmente in grado di scrivere il nome del nostro idrocarburo:

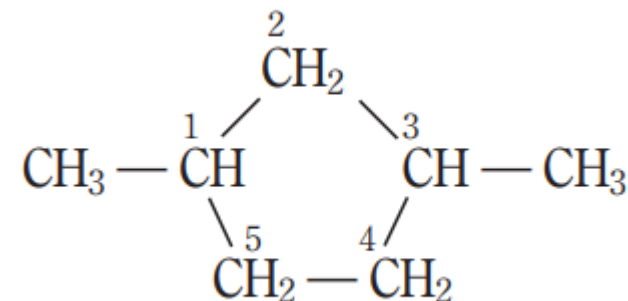


4-etil-3-metileptano

Per i cicloalcani valgono le stesse regole, alle quali bisogna aggiungere l'obbligo di considerare come catena principale non la più lunga ma quella chiusa.

Naturalmente il nome finale viene preceduto dal prefisso ciclo.

Per esempio, il composto rappresentato con la seguente formula condensata si chiama 1,3-dimetilciclopentano:



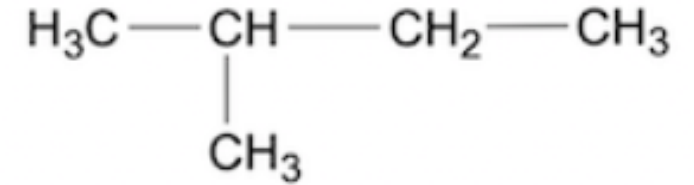
Esercizi

1) Assegna il nome a questo alcano ramificato

Vediamo quanto è lunga la catena principale quindi la sequenza più lunga di carboni che è costituito da 4 carboni, quindi posso scrivere BUTANO.

Inoltre c'è un sostituito, ovvero un gruppo che non fa parte della catena principale, ha un carbonio (quindi MET-) e nel caso dei sostituiti il suffisso è -IL, quindi indico METIL, che diventa METILBUTANO.

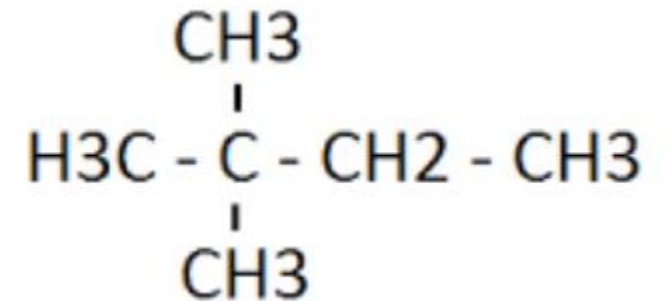
Devo assegnare al sostituito il numero più basso possibile quindi inizio a contare da sinistra, e vediamo che il sostituito è legato al secondo carbonio, di conseguenza **2-METILBUTANO**



2) Assegna il nome a questo alcano ramificato

Iniziamo individuando la catena più lunga, che ha 4 atomi di carbonio, quindi BUTANO. Ci sono 2 sostituiti, legati al carbonio 2 (conto da sinistra perché il sostituito ha la posizione con numero inferiore), lo indico scrivendo 2,2- davanti al nome, inoltre dato che ci sono due gruppi metile scriverò Dimetil (se fossero tre scriverei trimetil ecc).

Quindi posso scrivere **2,2-DIMETILBUTANO**



Esercizi

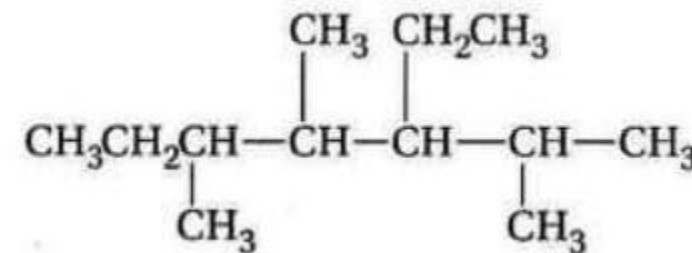
3) Assegna il nome a questo alcano ramificato

Vediamo quanto è lunga la catena principale quindi la sequenza più lunga di carboni che è costituito da 7 carboni, quindi posso scrivere già EPTANO.

Inoltre ci sono 4 sostituenti. Devo assegnare al primo sostituente il numero più basso possibile quindi inizio a contare da destra a numerare gli atomi di carbonio, avrò 1 gruppo metile al C2, 1 gruppo etile al C3, 1 gruppo metile al C4 e un altro metile al C5. Il nome del composto si scrive assegnando i sostituenti in ordine alfabetico, quindi partiamo dall'etile, scrivendo la posizione: 3-etil

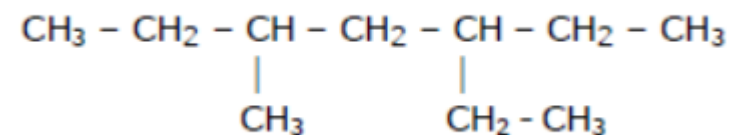
Seguono i tre gruppi metile e specifichiamo la posizione e il numero 2,4,5-trimetil

Adesso possiamo scrivere il nome completo: **3-ETIL-2,4,5-TRIMETILEPTANO**



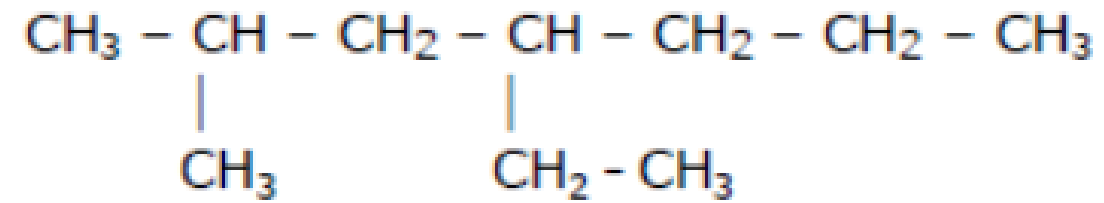
4) Assegna il nome a questo alcano ramificato

Iniziamo individuando la catena più lunga, che ha 7 atomi di carbonio, quindi EPTANO. Ci sono 2 sostituenti diversi che occupano la stessa posizione (carbonio 3 sia da destra che da sinistra) bisognerà quindi numerare la catena in modo che al sostituente che precede in ordine alfabetico venga dato il numero più basso, in questo caso l'Etile, quindi inizieremo a numerare da destra. Il nome sarà: **3-ETIL-5-METILEPTANO**

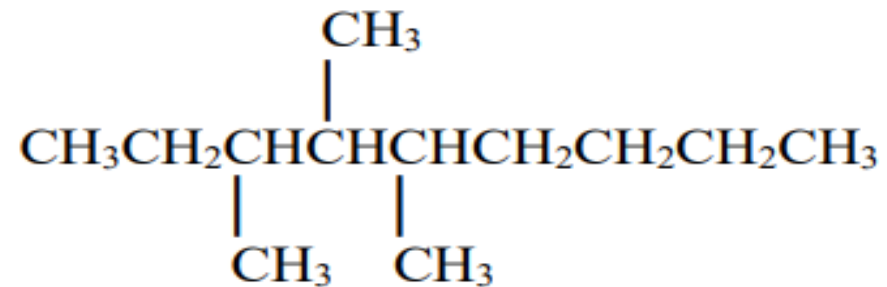


Esercizi

5) Assegna il nome a questo alcano ramificato



6) Assegna il nome a questo alcano ramificato

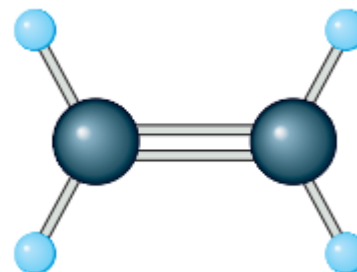
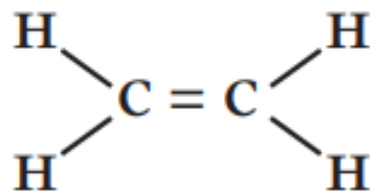


IDROCARBURI ALIFATICI INSATURI: ALCHENI e ALCHINI

Alcheni e alchini sono idrocarburi caratterizzati dalla presenza di un doppio (alcheni) o un triplo (alchini) legame tra due atomi di carbonio, legame che impedisce agli atomi di carbonio coinvolti di legare il numero massimo possibile di atomi di idrogeno: sono perciò chiamati anche idrocarburi INSATURI.

ALCHENI

Gli alcheni (o olefine) sono idrocarburi a catena aperta, insaturi (almeno un doppio legame). Hanno formula generale C_nH_{2n} . Il loro nome termina con la desinenza “-ene”, per esempio il composto più piccolo è l’etene.

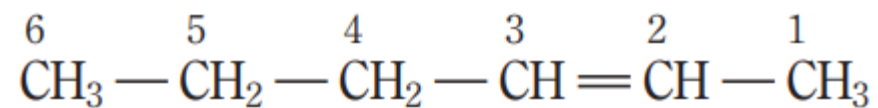


Quando sono presenti più doppi legami si hanno i polieni (dieni, trieni ecc.); in questo caso i doppi legami possono essere cumulati (conseguenti l’uno all’altro), coniugati (separati da un legame semplice) e isolati (separati da più legami semplici).

IDROCARBURI ALIFATICI INSATURI: Regole di nomenclatura **ALCHENI**

Le regole che consentono di assegnare il nome specifico a un alchene sono molto simili a quelle già descritte per gli alcani.

Se gli atomi di carbonio legati in catena sono più di quattro, è necessario precisare in quale posizione si trova il doppio legame; a tal fine si devono numerare gli atomi di carbonio che costituiscono la catena partendo dall'estremità più vicina al doppio legame.



Per indicare la posizione del doppio legame si indica il numero del primo dei due atomi di carbonio interessati.

Dato che la catena è formata da sei atomi di carbonio, la desinenza **-ene** è preceduta dal prefisso **esa**. Pertanto il nome dell'idrocarburo, a seguito di una contrazione, è **2-esene**.

IDROCARBURI ALIFATICI INSATURI: **La stereoisomeria**

La presenza di un legame multiplo in una catena costituita da quattro o più atomi di carbonio rende necessario precisare tra quali atomi di carbonio è presente il doppio legame. Infatti, per esempio, 1-butene e 2-butene sono composti che hanno la stessa formula molecolare e sono isomeri di posizione.

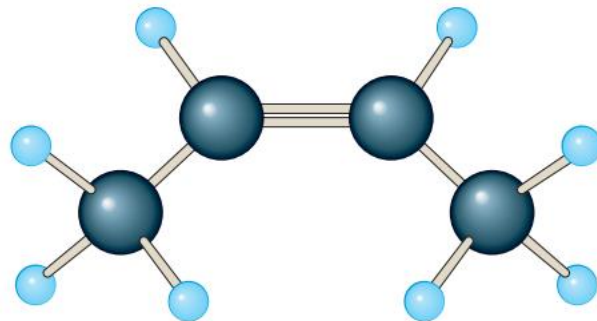


1-butene

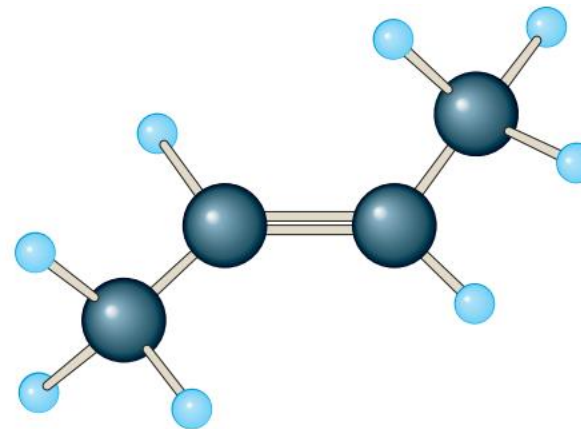


2-butene

In realtà esistono due isomeri del 2-butene, dove gli atomi sono disposti attorno al doppio legame in due modi differenti. Infatti, in un composto i due gruppi CH₃ con cui inizia e finisce la catena si trovano dalla stessa parte (**cis**) rispetto la linea del doppio legame, mentre nell'altro composto si trovano da parti opposte (**trans**):



cis-2-butene

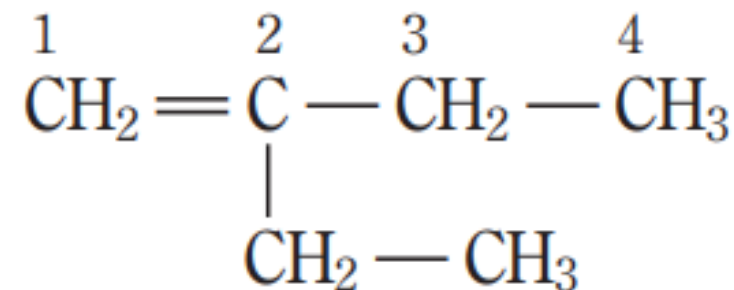


trans-2-butene

IDROCARBURI ALIFATICI INSATURI: Regole di nomenclatura **ALCHENI**

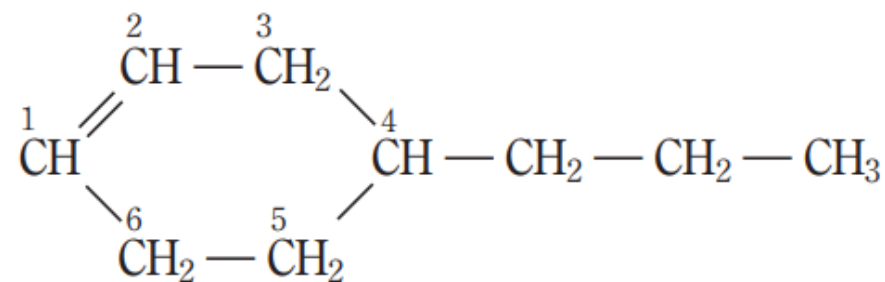
In questo caso la catena di atomi più lunga è formata da cinque atomi di carbonio, ma la catena a cui si deve fare riferimento è comunque quella in cui è presente il doppio legame, ed essa è formata da quattro atomi di carbonio (prefisso but-); la numerazione di questa catena inizia da sinistra e individua in posizione 2 una ramificazione formata dal gruppo etile $-C_2H_5$.

Pertanto il nome dell'idrocarburo insaturo è **2-etil-1-butene**.



Si possono trovare anche alcheni le cui molecole presentano struttura ciclica; essi si chiamano **cicloalcheni** e la loro formula generale è C_nH_{2n-2} . Il ciclopentene (C_5H_8) e il cicloesene (C_6H_{10}) sono esempi di cicloalcheni. Nel caso che la catena ciclica sia ramificata, per individuare la posizione del gruppo alchilico è necessario numerare la catena partendo da uno dei due atomi legati da un doppio legame in modo da assegnare il numero inferiore.

La numerazione della catena in senso orario consente di assegnare il nome del composto: **4-propilcicloesene**.



IDROCARBURI ALIFATICI INSATURI: ALCENI e ALCINI

ALCHINI

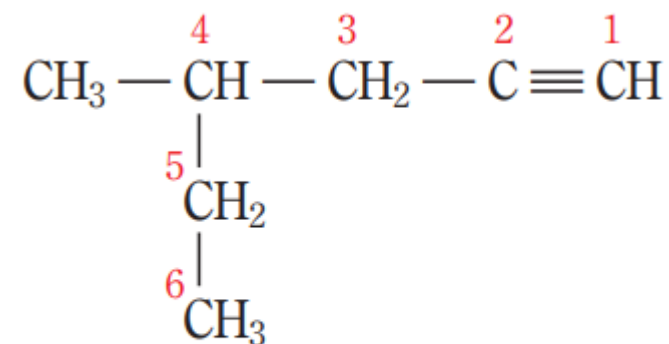
Gli alchini sono idrocarburi a catena aperta insaturi, caratterizzati dalla presenza di un triplo legame tra due atomi di carbonio. Hanno formula generale C_nH_{2n-2} .

Il nome degli alchini termina con la desinenza “-ino”. L’acetilene (o etino) è l’alchino più semplice, anche se è più noto col suo nome tradizionale di acetilene.



Regole di nomenclatura ALCINI

Per quel che riguarda la nomenclatura, gli alchini seguono le stesse regole già illustrate a proposito degli alcheni; ricordando il criterio di numerazione della catena principale, che deve tener conto della posizione del triplo legame e quindi numerare dall’estremità più vicina a questo, indipendentemente dalla posizione degli eventuali sostituenti. Per esempio, il nome del composto che viene qui rappresentato è **4-metil-1-esino**.



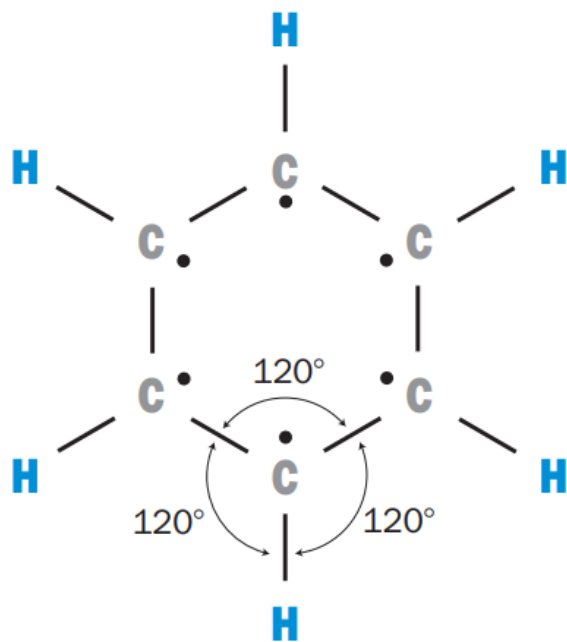
4-metil-1-esino

IDROCARBURI AROMATICI

Sono particolari idrocarburi insaturi a catena chiusa. Il termine “aromatico”, inizialmente attribuito per il particolare odore di alcuni, raggruppa tutti i composti che possiedono proprietà chimiche simili a quelle del **benzene**.

BENZENE

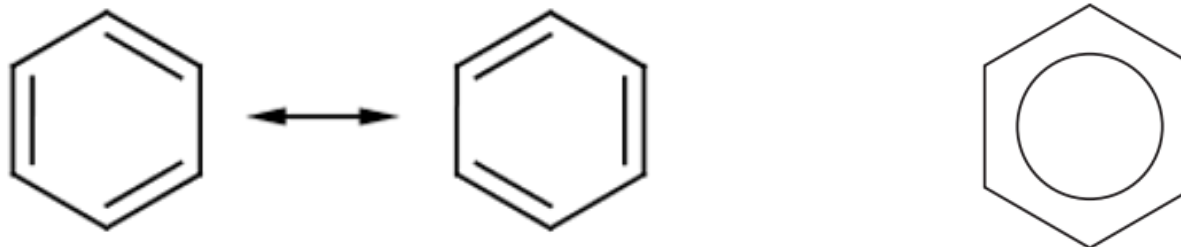
Le molecole del benzene presentano una struttura ad anello che ha forma di un esagono regolare. Dato che ogni atomo di carbonio è legato ad altri due atomi di carbonio e a un atomo di idrogeno, si deve concludere che ogni atomo di carbonio utilizza solo tre dei suoi quattro elettroni di valenza, nell'immagine è indicato con un puntino l'elettrone di valenza che non è utilizzato per formare legami



IDROCARBURI ATOMATICI

BENZENE

I sei orbitali 2p disponibili (uno per ogni carbonio, con un elettrone spaiato), invece di unirsi a due a due per formare tre doppi legami alternati a tre legami singoli, si fondono tutti e sei, originando due nubi elettroniche, una sopra e l'altra sotto il piano determinato dalla catena di atomi di carbonio. In questo modo i 6 elettroni non si trovano localizzati su coppie specifiche di carboni, ma sono distribuiti in modo omogeneo (o delocalizzati) su tutto l'anello, rendendo la molecola particolarmente stabile.



Strutture di risonanza

Ibrido

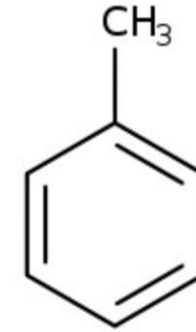
Per indicare questa particolare conformazione, si utilizza il simbolo dell'esagono con una circonferenza all'interno.

Sono numerosissimi i composti aromatici che si possono considerare derivati dal benzene.

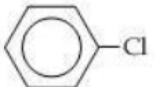
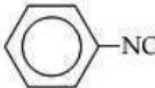
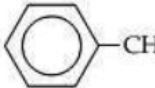
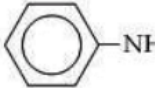
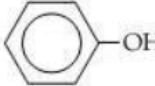
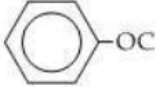
Il benzene ha elevata stabilità e, a differenza degli altri composti insaturi, non tende a dare reazioni di addizione ma di sostituzione; gli atomi di idrogeno possono essere sostituiti da diversi altri gruppi in qualsiasi punto dell'anello

ALCHILBENZENI

Esistono idrocarburi che contengono sia una parte alifatica sia una parte aromatica, costituita da un anello benzenico: a questi composti si dà il nome generale di alchilbenzeni. L'esempio più semplice è costituito dal toluene: ogni sua molecola deriva dall'unione di una molecola del benzene con una di metano, per cui il suo nome IUPAC è metilbenzene .

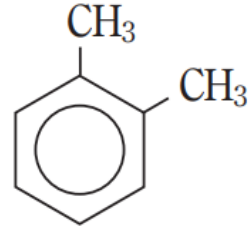


Sono numerosissimi i composti aromatici che si possono considerare derivati dal benzene. In linea teorica essi si ottengono per sostituzione di uno o più H⁺ dell'anello con altri radicali chimici. Per la nomenclatura tradizionale dei derivati aromatici è molto diffuso l'uso dei nomi comuni. Mentre la nomenclatura IUPAC prevede l'utilizzo di un prefisso indicante il sostituito, seguito dal prefisso **-BENZENE**

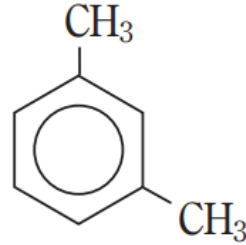
Composto	Nome IUPAC	Nome tradizionale
	Clorobenzene	
	Nitrobenzene	
	Metilbenzene	Toluene
	Amminobenzene (Benzenammina)	Anilina
	Idrossibenzene (Benzenolo)	Fenolo
	Metossibenzene	Anisolo

XILENI

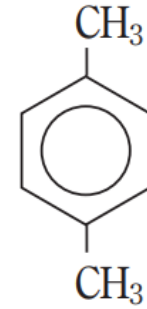
Quando i gruppi metilici legati all'anello benzenico sono due i composti si chiamano **xileni**; abbiamo usato il plurale poiché a seconda della posizione reciproca dei due gruppi metilici si hanno tre isomeri di posizione



1,2-dimetilbenzene



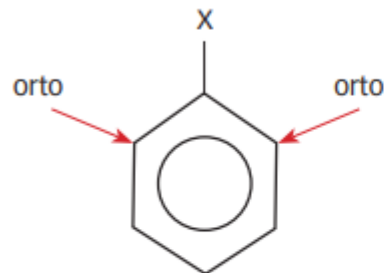
1,3-dimetilbenzene



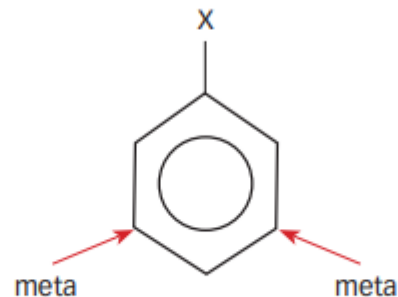
1,4-dimetilbenzene

Nel caso in cui i sostituenti sono due si può utilizzare, in sostituzione della numerazione, le diciture orto, meta e para a seconda che rispettivamente i due gruppi siano su carboni adiacenti, separati da un carbonio o frontali.

Quando i sostituenti sono più di due è necessario ricorrere alla numerazione, seguendo le regole valide per gli idrocarburi alifatici (numerazione più bassa del sostituito, ordine alfabetico ecc.).



ORTO-XILENE



META-XILENE



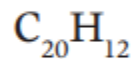
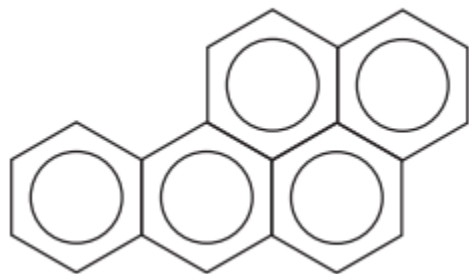
PARA-XILENE

IDROCARBURI ATOMATICI

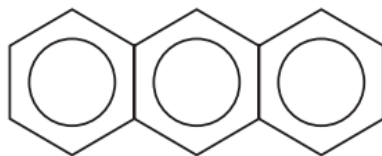
GLI IDROCARBURI POLICICLICI

Sono gli idrocarburi formati dall'unione di più anelli benzenici, spesso chiamati IPA (Idrocarburi aromatici policiclici). In questi composti alcuni atomi di carbonio sono condivisi da più anelli aromatici.

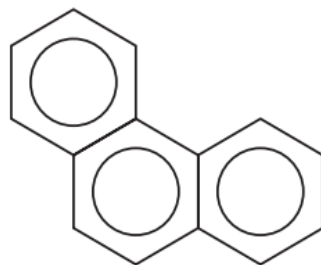
Ricordiamo a titolo d'esempio il benzopirene, sostanza cancerogena presente nel fumo di sigaretta e che si può sviluppare anche nelle cotture alla griglia non ben eseguite.



benzopirene



antracene (C₁₄H₁₀)



fenantrene (C₁₄H₁₀)

Gli idrocarburi alogenati e i gruppi funzionali

Per mezzo delle reazioni di sostituzione e di quelle di addizione le molecole degli idrocarburi possono essere modificate introducendo nelle catene atomi diversi da quelli di carbonio e di idrogeno e creando così composti che non sono più idrocarburi

La presenza nella molecola di nuovi atomi o gruppi di atomi modifica quasi sempre in modo netto e radicale le proprietà fisiche e chimiche dell'idrocarburo, al punto di impartire alla sostanza proprietà del tutto nuove e caratteristiche.

In generale, un atomo o un gruppo di atomi che all'interno di una molecola caratterizzano l'appartenenza di un composto a una famiglia prendono il nome di **GRUPPO FUNZIONALE**

Il gruppo funzionale può essere collegato a un gruppo alifatico o a un gruppo aromatico (detto anche arilico), indicati genericamente con R (il gruppo aromatico può essere indicato con Ar).

Da questo legame risultano diverse classi di composti organici, che elenchiamo di seguito

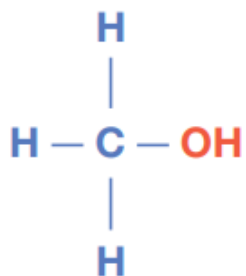
Gruppo funzionale	Famiglia	Esempio	Gruppo funzionale	Famiglia	Esempio
$\text{R}-\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{/} \\ \text{OH} \end{matrix}$	acidi carbossilici	$\text{CH}_3-\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{/} \\ \text{OH} \end{matrix}$ acido etanoico	$\text{R}-\text{Alg}$	idrocarburi alogenati	CH_3-Cl clorometano
$\text{R}-\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{/} \\ \text{O}-\text{R}' \end{matrix}$	esteri	$\text{CH}_3-\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{/} \\ \text{O}-\text{CH}_3 \end{matrix}$ etanoato di metile	$\text{R}-\text{OH}$	alcoli	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$ etanolo
$\text{R}-\text{NH}_2$	ammina primaria	CH_3-NH_2 metilammina	$\text{R}-\text{O}-\text{R}'$	eteri	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$ metossietano
$\text{R}-\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{/} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$	ammidi	$\text{CH}_3-\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{/} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ etanammide	$\text{R}-\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{/} \\ \text{H} \end{matrix}$	aldeidi	$\text{CH}_3-\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{/} \\ \text{H} \end{matrix}$ etanale
$\text{Ar}-\text{OH}$	fenoli	$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ 4-metilfenolo	$\text{R}-\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{/} \\ \text{R}' \end{matrix}$	chetoni	$\text{CH}_3-\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{/} \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ propanone

ALCOLI E FENOLI

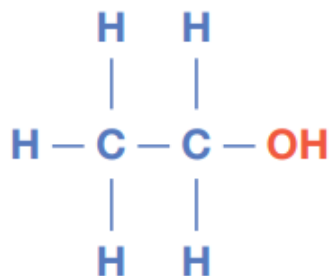
Il gruppo funzionale ossidrilico -OH caratterizza due famiglie di composti organici: gli alcoli e i fenoli

Il gruppo OH (ossidrile), legato a un gruppo alchilico, forma gli alcoli (metanolo o alcol metilico; etanolo o alcol etilico ecc.); legato all'anello benzenico forma i fenoli. Il nome degli alcoli prende il suffisso -olo.

ALCOLI

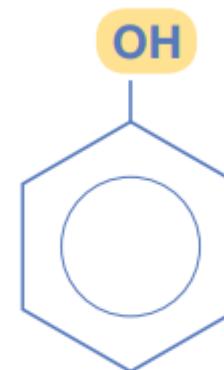


Metanolo
o alcol metilico



Etanolo
o alcol etilico

FENOLI

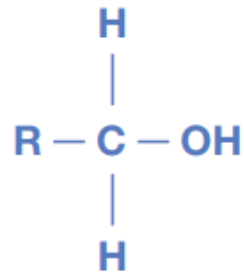


Fenolo

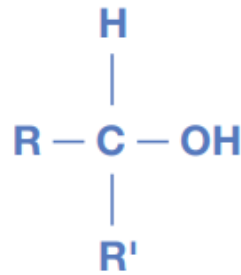
Gli alcoli possono anche essere indicati con la formula generica **R-OH** e i fenoli con **Ar-OH**. Questa classificazione è necessaria perché alcoli e fenoli presentano proprietà sensibilmente diverse.

ALCOLI

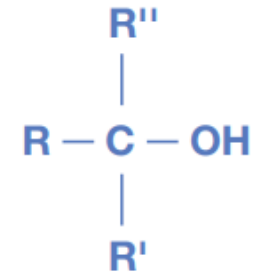
Possiamo distinguere alcoli primari, secondari e terziari: negli alcoli primari il carbonio che lega il gruppo OH lega anche 2 atomi di idrogeno e un gruppo alchilico (che nel metanolo è solo un atomo di idrogeno); negli alcoli secondari lega un atomo di idrogeno e due gruppi alchilici e negli alcoli terziari tre gruppi alchilici e nessun atomo di idrogeno:



Alcol primario

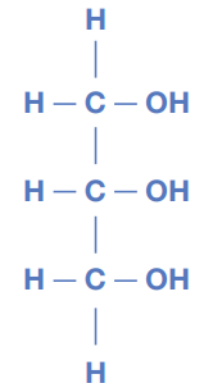


Alcol secondario



Alcol terziario

Se sono presenti più gruppi ossidrilici si formano i polialcoli (e i polifenoli), il cui nome prende il suffisso -diolo se sono presenti due gruppi OH e -triolo se sono tre. Tra questi ricordiamo il propantriolo (1,2,3-propantriolo), noto col nome comune di glicerolo o glicerina, un componente degli acidi grassi.



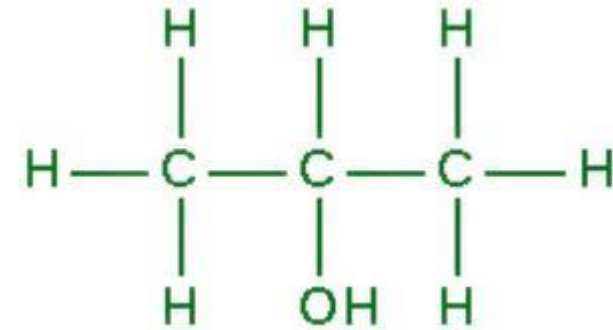
Glicerolo

ALCOLI Regole di nomenclatura ALCOLI

Come già detto, il nome degli alcoli si ottiene addizionando alla radice dell'idrocarburo corrispondente la desinenza “-olo”.

Anche per gli alcoli valgono le regole della nomenclatura IUPAC già indicate precedentemente: si sceglie come struttura base la catena carboniosa più lunga che contiene l'OH e si numera in modo che il carbonio che porta l'OH abbia il numero più basso. Tale numero va messo davanti al nome dell'alcol, oppure si inserisce fra la radice e la desinenza.

Per esempio $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ sarà **2-PROPANOLO**, oppure **PROPAN-2-OLO**.

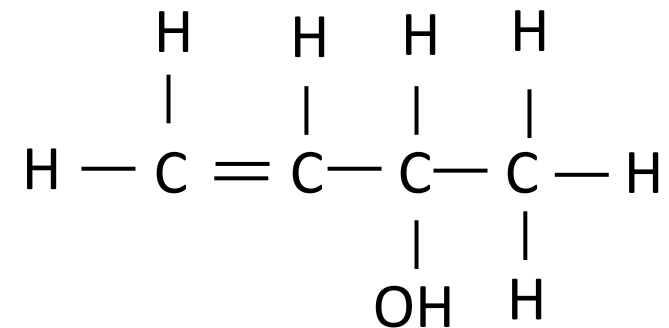


Tale regola è la norma quando, oltre al gruppo funzionale, sia presente un legame multiplo, la cui posizione va posta davanti al nome dell'alcol $\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{OH})\text{CH}_3$:

Numero la catena partendo da dx dove trovo l'OH legato al carbonio

con numero inferiore (C2). 3 indica la posizione del primo C con doppio legame.

Buten- in quanto è un alcheno, la catena più lunga è butene (4 atomi C)



3-BUTEN-2-OLO

ETERI

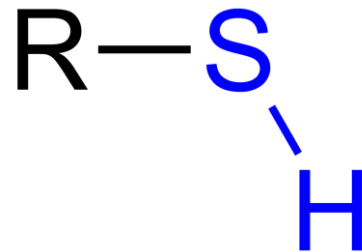
Gli eteri derivano dalla condensazione di due molecole di alcol, si caratterizzano per la presenza di un ponte ossigeno tra due radicali $R' - O - R''$:



In chimica organica si chiamano reazioni di condensazione le reazioni in cui due (o più) molecole, uguali o diverse, si uniscono per effetto della eliminazione di una (o più) molecole di acqua

TIOLI

I tioli sono composti che presentano molte analogie con gli alcoli e si caratterizzano per la presenza del gruppo solfidrilico (-SH). La nomenclatura dei tioli segue le stesse regole degli alcoli, sostituendo la desinenza “-olo” con “-tiolo” (per esempio etantiolo).



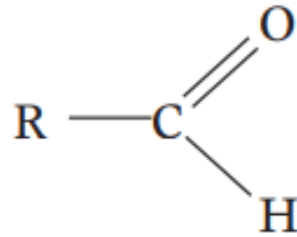
Aldeidi e chetoni

Le aldeidi e i chetoni costituiscono due classi di composti caratterizzati dalla presenza del gruppo funzionale carbonilico



ALDEIDI

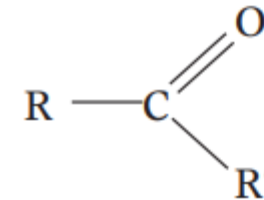
Le aldeidi sono quegli idrocarburi che hanno un atomo di ossigeno e un atomo di idrogeno legati a un carbonio terminale.



Gruppo funzionale aldeidico

CHETONI

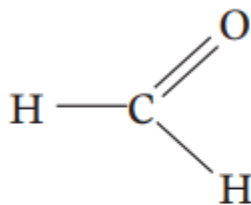
I chetoni, invece, sono idrocarburi con un atomo di ossigeno legato a un carbonio non terminale



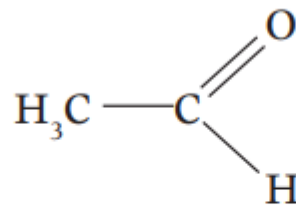
Gruppo funzionale chetonico

Aldeidi e chetoni **Regole di nomenclatura**

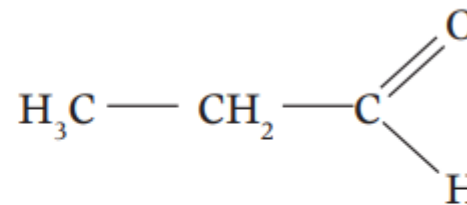
La denominazione ufficiale di un aldeide si ottiene aggiungendo la desinenza “-ale” al nome dell'idrocarburo di partenza. Quando il gruppo aldeidico è legato a un anello, al nome del composto ciclico va aggiunto il termine “carbaldeide”, per esempio cicloesancarbaldeide. Il gruppo aldeidico viene indicato con il termine “formil” se assume la funzione di sostituente (per esempio in presenza di un gruppo carbossilico)



Metanale
o aldeide formica

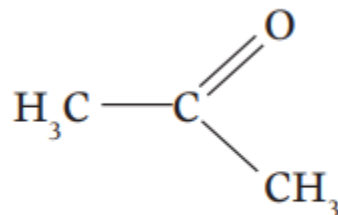


Etanale
o aldeide acetica

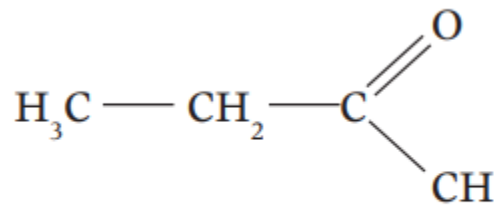


Propanale
o aldeide propionica

Per i chetoni la nomenclatura ufficiale invece prevede la sostituzione della vocale finale dell'idrocarburo corrispondente con il suffisso “-one”, come negli esempi riportati di seguito:



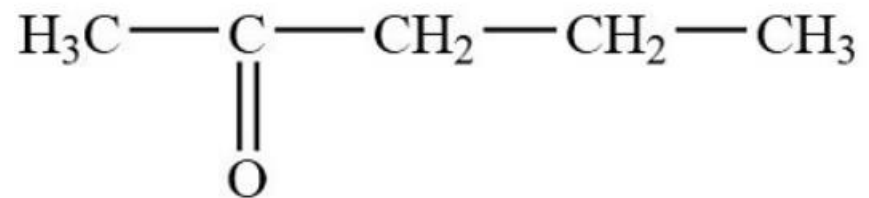
Propanone o acetone



Butanone o metiletilchetone

Aldeidi e chetoni **Regole di nomenclatura**

Mentre per le aldeidi il gruppo carbonilico è sempre terminale e quindi la numerazione partirà sempre da questo, per i chetoni si deve numerare la catena carboniosa partendo dall'estremità più vicina al gruppo carbonilico e dovrà sempre essere riportata la posizione dello stesso: $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$



2-PENTANONE

In presenza di un legame multiplo si deve seguire la regola già indicata per gli alcoli: $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{COCH}_3$

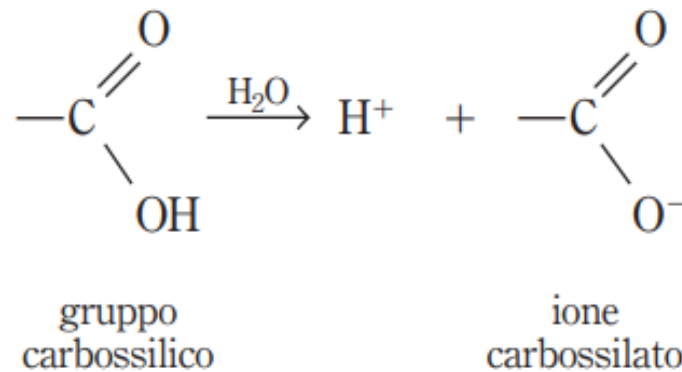
La catena è costituita da 5 atomi di carbonio, con un doppio legame quindi un alchene, PENTENE, numero la catena in modo che il carbonio del chetone abbia il numero più basso, quindi da destra. Indico la posizione del doppio legame 4, poi metto PENTEN- seguito dalla posizione del chetone 2 e la desinenza - ONE

4-PENTEN-2-ONE

ACIDI CARBOSSILICI

Se immaginiamo di legare un gruppo carbonilico con un gruppo ossidrilico otteniamo un nuovo gruppo funzionale chiamato **gruppo carbossilico**. Si chiamano **acidi carbossilici** i composti organici caratterizzati dalla presenza del **gruppo funzionale carbossilico —COOH**.

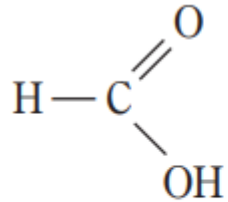
Il gruppo carbossilico mostra comportamento acido con l'acqua, quindi tende a perdere l'idrogeno, perché l'atomo di idrogeno può ionizzarsi con relativa facilità, sarà liberato come ione H^+ e l'ossigeno legato al carbonio avrà carica negativa O^- :



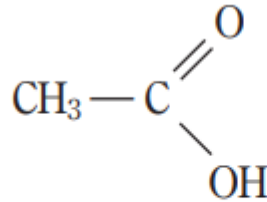
Come sappiamo, il gruppo —OH è presente anche in alcoli e fenoli, ma è la sua vicinanza con il gruppo $>C=O$ che consente di spiegare il carattere acido degli acidi carbossilici. La carica negativa dell'anione viene delocalizzata sui due atomi di ossigeno; in questo modo l'anione risulta più stabile dello ione derivante dalla deprotonazione dell'alcol o ($R-O^-$).

ACIDI CARBOSSILICI **Regole di nomenclatura**

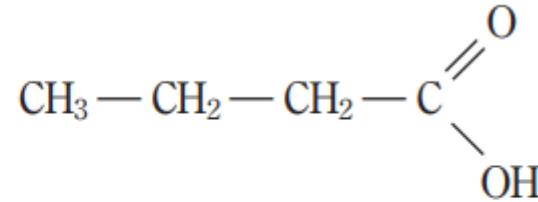
In base alle regole IUPAC, il nome degli acidi carbossilici si forma aggiungendo la desinenza **-oico** alla radice del nome dell'idrocarburo saturo che ha lo stesso numero di atomi di carbonio. Sotto i nomi IUPAC dei composti sono indicati i rispettivi nomi tradizionali:



acido metanoico
(acido formico)

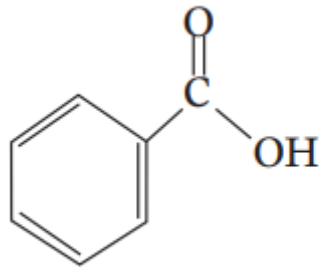


acido etanoico
(acido acetico)



acido butanoico
(acido butirrico)

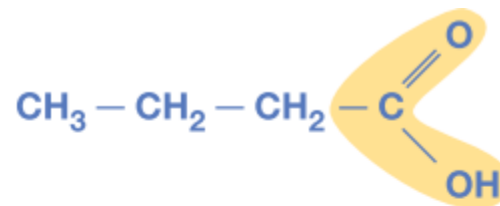
Il gruppo funzionale può trovarsi legato anche a un anello aromatico. L'acido carbossilico aromatico più semplice è l'acido benzoico, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$



Molti nomi tradizionali degli acidi carbossilici derivano dai sistemi in cui sono presenti. L'acido etanoico, per esempio, è detto acido acetico perché è presente nell'aceto di vino

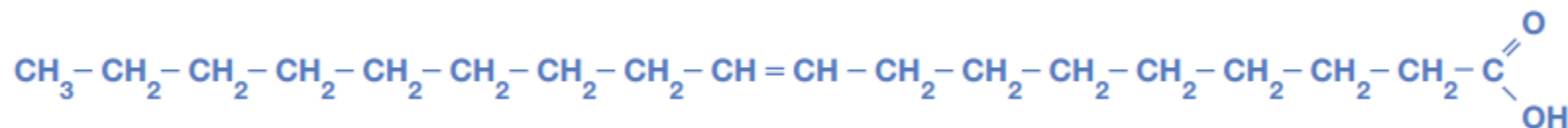
GLI ACIDI GRASSI

Gli acidi carbossilici con una lunga catena carboniosa hanno consistenza oleosa o grassa e perciò vengono chiamati acidi grassi. Esistono acidi grassi saturi, che non presentano doppi legami nella catena di carbonio, e acidi grassi insaturi, con uno (monoinsaturi) o più doppi legami (polinsaturi).



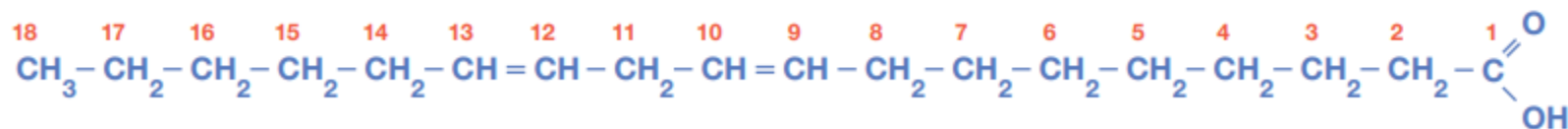
Saturo

acido butirrico o acido butanoico



Monoinsaturo

acido oleico o acido cis-9-ottadecenoico



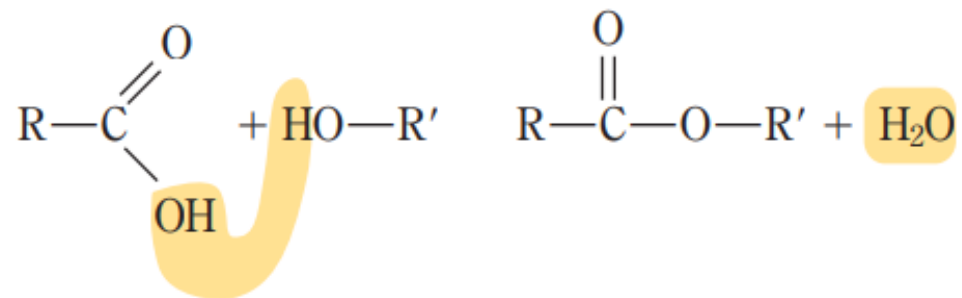
Polinsaturo

acido linoleico o acido 9,12-ottadecadienoico

Alcuni acidi grassi hanno un nome tradizionale che deriva dalla fonte principale in natura (butirrico dal burro, oleico dall'olio di oliva ecc.); il nome IUPAC prende il suffisso -oico per i saturi, -enoico per i monoinsaturi e di-, tri-, tetra-, penta-enoico per i polinsaturi

GLI ESTERI

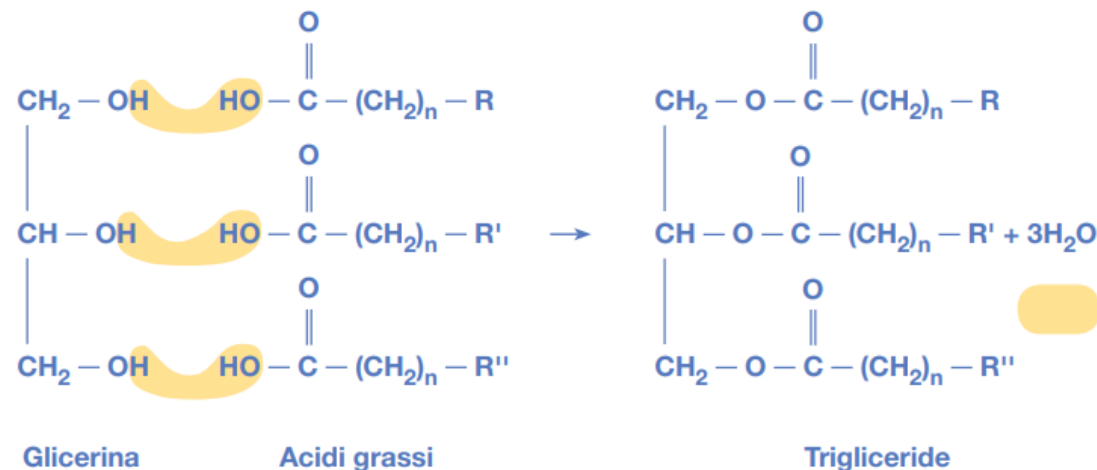
Gli esteri si ottengono dall'unione di un alcol con un acido carbossilico, per eliminazione di una molecola d'acqua tra l'ossidrile dell'alcol e il gruppo carbossilico



Si tratta di una reazione di condensazione chiamata più specificamente reazione di esterificazione perché porta alla formazione di esteri, composti caratterizzati dalla presenza di un nuovo gruppo funzionale

In generale, si chiamano esteri i composti organici caratterizzati dalla presenza del gruppo funzionale — COO —; a esso sono legati due gruppi alchilici (R) o atomatici (Ar).

Particolare importanza hanno gli esteri di un polialcol, il glicerolo o glicerina, con tre molecole di acidi grassi, che formano i trigliceridi, i principali grassi della nostra alimentazione:



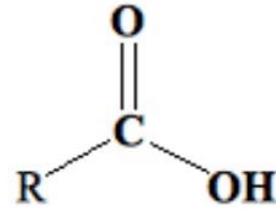
AMMIDI

I composti di questa classe presentano una struttura che deriva da quella degli acidi carbossilici in cui, al posto dell' OH del gruppo carbossilico, è legato un gruppo NR .

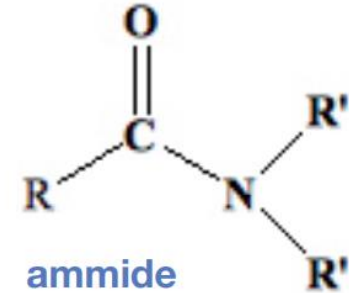
Formula generale



Desinenza -ammide



acido carbossilico



ammide

Il gruppo ammidico, contenente carbonio e azoto, lega un residuo alifatico R (a catena lineare) o aromatico Ar (ad anello).
Si usa distinguere le ammidi in base al numero di radicali che presentano legati all'azoto amminico in:.

AMMIDI PRIMARIE (RCONH₂), quando l'azoto si lega a due atomi di idrogeno (es. formammide HCONH₂);

AMMIDI SECONDARIE (RCONHR), quando l'azoto lega un idrogeno e un sostituito R

AMMIDI TERZIARIE (RCONRR'), quando l'azoto lega due sostituiti R e R'

AMMIDI Regole di nomenclatura

La nomenclatura IUPAC stabilisce che il nome dell'ammide si ottenga sostituendo il suffisso

-ammide al posto del suffisso -ico o -oico

dell'acido carbossilico corrispondente.

L'ammide derivata dall'acido formico HCOOH è

la più semplice: si chiama formammide



Nei casi in cui all'azoto, al posto dell'idrogeno, risultino legati dei sostituenti, si farà precedere

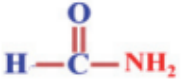

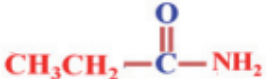
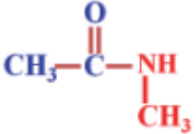
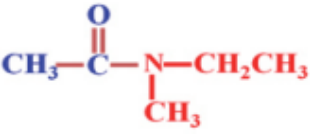
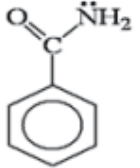
al nome dell'ammide N- o N,N-, a seconda che

abbia uno o due sostituenti, seguito dal nome

dei sostituenti stessi. Per esempio, N-

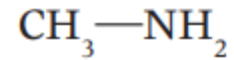
metiletanammide $\text{CH}_3\text{CONHCH}_3$.

Alcuni tipi di ammidi

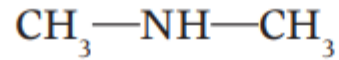
Composto	Formula		Tipo di ammide
formammide	HCONH_2		ammide primaria
etanammide (acetammide)	CH_3CONH_2		ammide primaria
propanammide	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CONH}_2$		ammide primaria
N-metil etanammide	$\text{CH}_3\text{CONHCH}_3$		ammide secondaria
N-metil,N-etil etanammide	$\text{CH}_3\text{CONHCH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$		ammide terziaria
benzammide	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$		ammide aromatica

AMMINE

Vengono considerate derivati organici dell'ammoniaca (NH₃), ottenuti per sostituzione dei suoi atomi di idrogeno con radicali alchilici o arilici. A seconda che vengano sostituiti uno, due o tutti e tre gli atomi di idrogeno dell'ammoniaca, si hanno ammine primarie, secondarie e terziarie.



ammina primaria



ammina secondaria

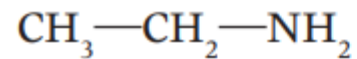


ammina terziaria

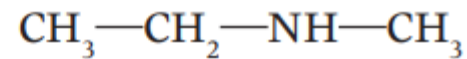
Il gruppo funzionale caratteristico delle ammine è il gruppo amminico -NH₂. La formula generale è: R-NH₂ oppure Ar-NH₂

Regole di nomenclatura

La nomenclatura delle ammine si ottiene facendo seguire la parola ammina al nome del gruppo o dei gruppi alchilici legati all'azoto, indicati in ordine alfabetico.



etilammina



etilmetilammina

In alternativa il loro nome può essere indicato in altri due modi:

- nome dell'idrocarburo corrispondente + ammina (etanammina)
- ammino + nome dell'idrocarburo corrispondente (amminoetano)

Le BIOMOLECOLE

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

Le biomolecole, molecole sintetizzate dagli esseri viventi, si dividono in quattro classi fondamentali:

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:

Le biomolecole sono suddivise in quattro classi:

PROTEINE

CARBOIDRATI

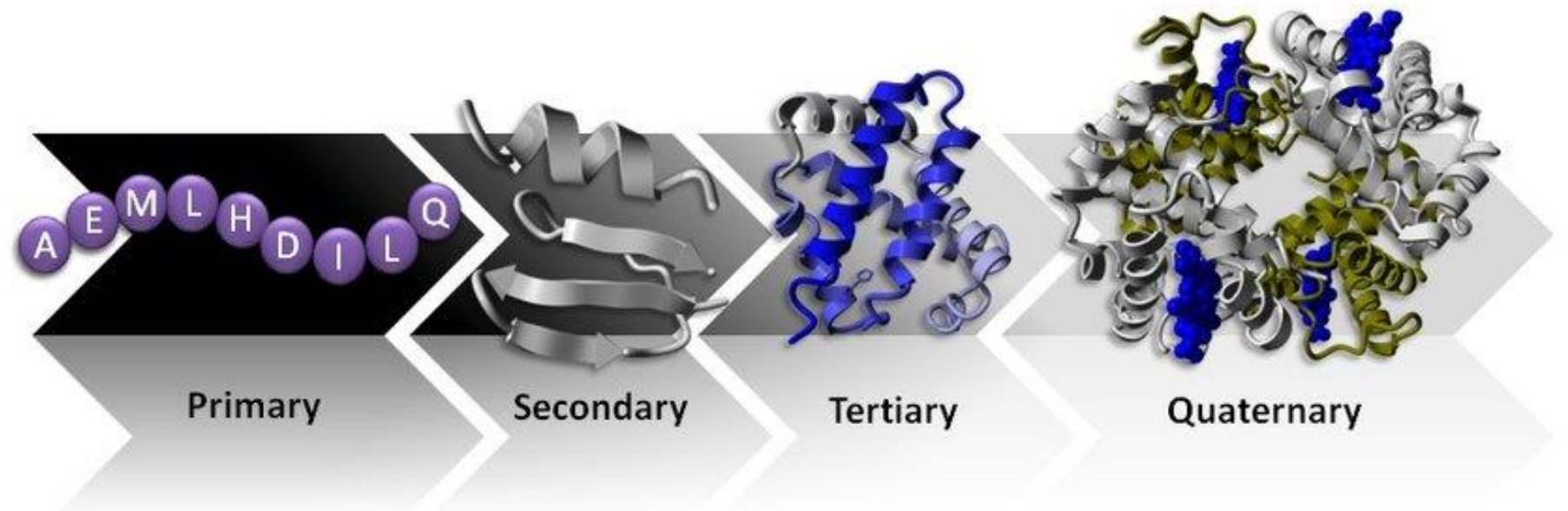
LIPIDI

ACIDI NUCLEICI

Struttura e funzione delle proteine

Sommario

- Gli amminoacidi
- La struttura delle proteine
- Gli enzimi



LE PROTEINE

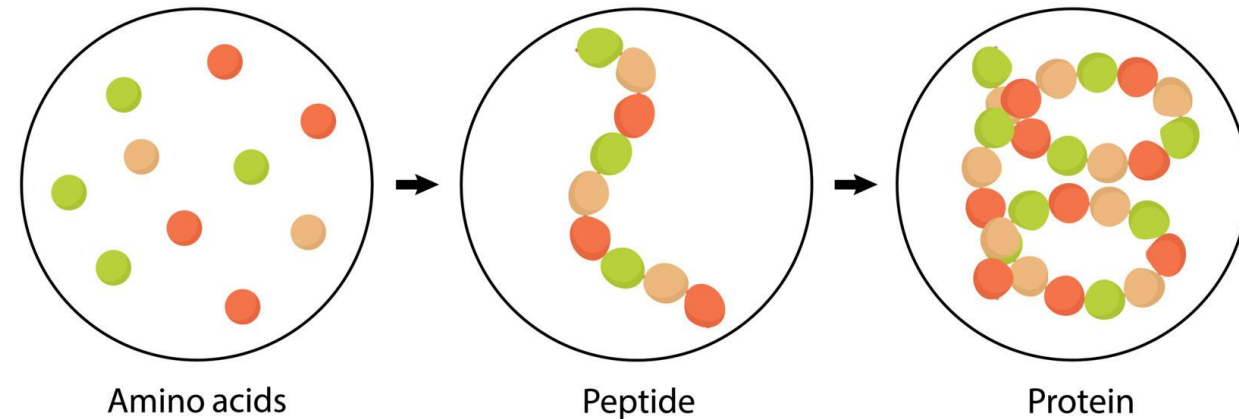
Le proteine sono le molecole più abbondanti e funzionalmente diversificate dei sistemi viventi. Tuttavia esse condividono una specifica caratteristica strutturale: sono polimeri lineari di amminoacidi

Sono biopolimeri la cui complessità cresce al crescere del numero di monomeri coinvolti, gli amminoacidi

PEPTIDI
pochi amminoacidi

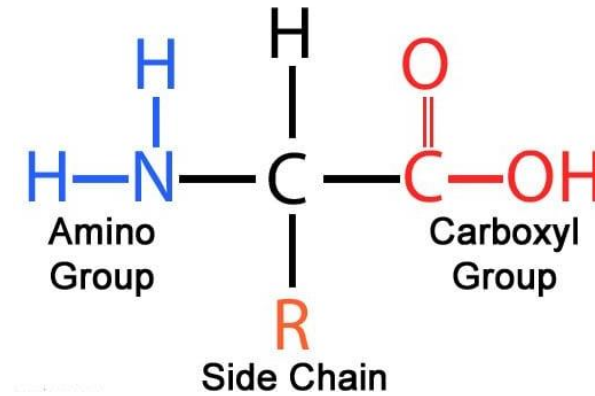
POLYPEPTIDI
qualche decina di amminoacidi

PROTEINE
centinaia o migliaia di amminoacidi

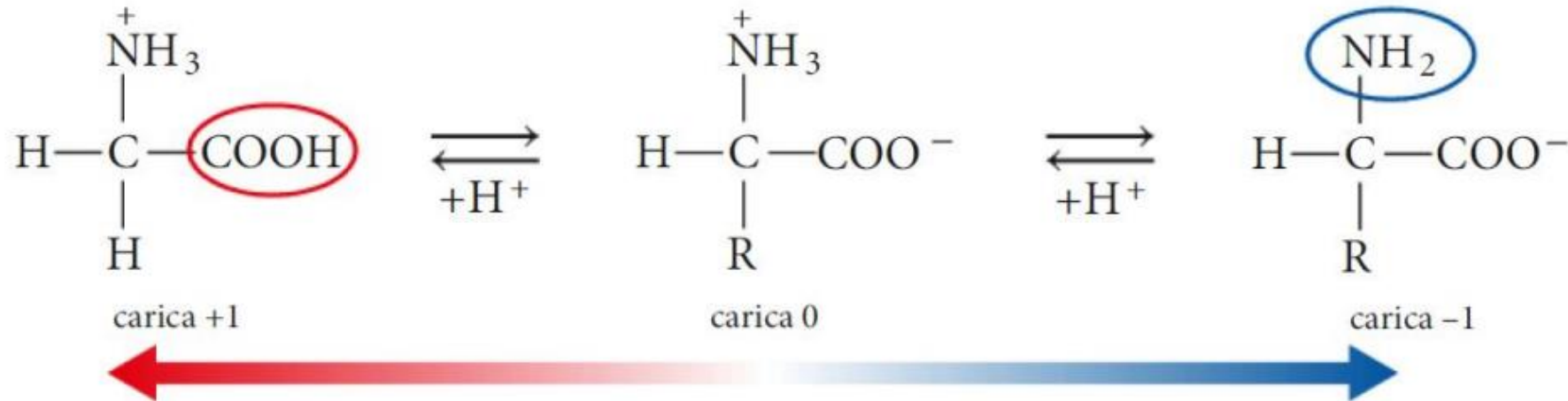


AMMINOACIDI

Gli amminoacidi sono costituiti da un carbonio centrale legato a un gruppo amminico (-NH₂), uno carbossilico (-COOH) e una catena R—, caratteristica per ciascun amminoacido.



A seconda del pH dell'ambiente possono comportarsi sia da acido sia da base.



Al pH fisiologico (intorno 7.4) il gruppo carbossilico è dissociato, formando lo ione negativo carbossilato (-COO⁻), e il gruppo amminico è protonato (-NH₃⁺). Nelle proteine tranne tutti i gruppi carbossilici e amminici sono uniti tramite legami peptidici e generalmente non sono disponibili per reazioni chimiche se non per la formazione di legami idrogeno. Per questo motivo quello che determina le caratteristiche di un amminoacido è la natura della catena laterale

AMMINOACIDI

Gli amminoacidi che normalmente costituiscono le proteine dei mammiferi sono 20.
Possiamo classificare gli aa secondo le proprietà delle loro catene laterali

AMMINOACIDI NON POLARI

Catene laterali non polari.
Hanno una distribuzione
uniforme degli elettroni

AMMINOACIDI POLARI

Hanno una distribuzione non
uniforme degli elettroni



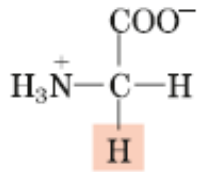
CATENE LATERALI POLARI
PRIVE DI CARICA ELETTRICA

CATENE LATERALI ACIDE

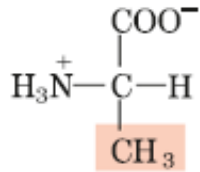
CATENE LATERALI BASICHE

AMMINOACIDI NON POLARI

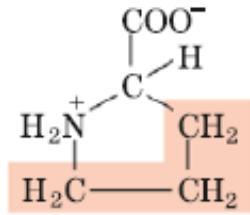
Gruppi R alifatici, non polari



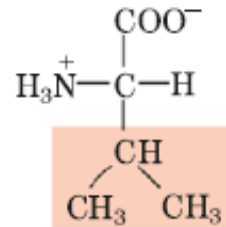
Glicina



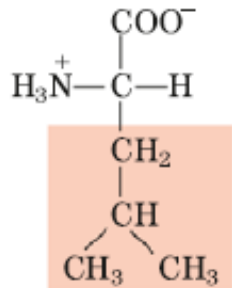
Alanina



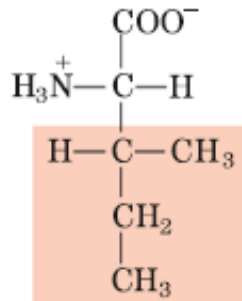
Prolina



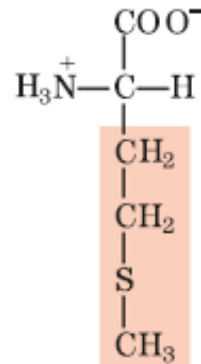
Valina



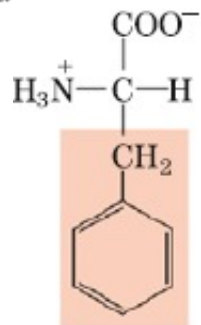
Leucina



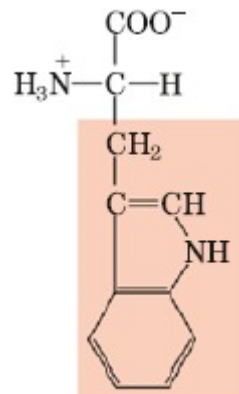
Isoleucina



Metionina



Fenilalanina



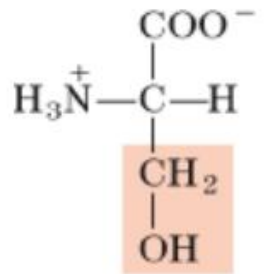
Triptofano

Le catene laterali di ciascuno di questi amminoacidi non sono polari e non legano o cedono protoni, né partecipano a legami idrogeno o ionici. Queste proprietà favoriscono l'instaurarsi di interazioni idrofobiche, infatti nelle proteine in soluzioni acquose (ambiente polare) le catene laterali di questi amminoacidi non polari tendono ad aggregarsi tra loro nella porzione interna delle proteine.

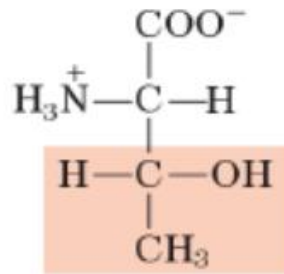
Questo fenomeno è noto come EFFETTO IDROFOBICO.

La **PROLINA** si differenzia dagli altri amminoacidi poiché la sua catena laterale e il suo gruppo amminico formano una struttura rigida, ad anello, costituita da cinque componenti. Al contrario degli altri amminoacidi che presentano un gruppo amminico primario, la prolina possiede un gruppo amminico secondario

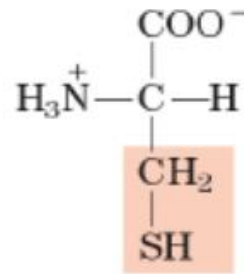
AMMINOACIDI CON CATENE LATERALI POLARI PRIVE DI CARICA



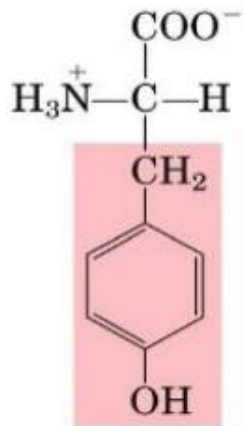
Serina



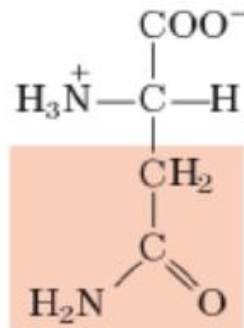
Treonina



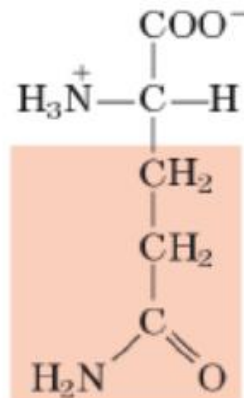
Cisteina



Tyrosine



Asparagina

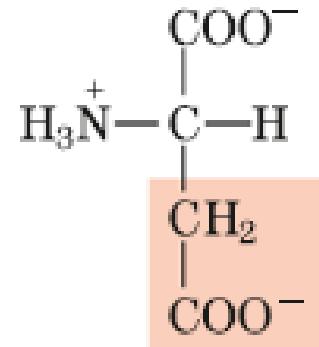


Glutammina

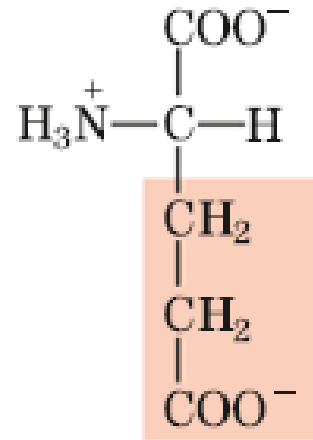
Questi amminoacidi hanno una carica netta nulla a pH fisiologico, anche se a pH alcalino le catene laterali della cisteina e della tirosina possono perdere un protone. La serina, la treonina e la tirosina presentano un gruppo ossidrilico polare che può formare legami idrogeno. Le catene laterali dell'asparagina e della glutammina contengono un gruppo ammidico in cui sia la porzione carbonilica che quella amminica possono formare legami idrogeno. La catena laterale della cisteina contiene un gruppo sulfidrilico (tiolico, -SH). In alcune proteine i gruppi -SH di due cisteine possono essere ossidati, formando un legame covalente chiamato LEGAME DISOLFURO (-S-S-)

AMMINOACIDI CON CATENE LATERALI ACIDE

Gruppi R carichi negativamente



Aspartato

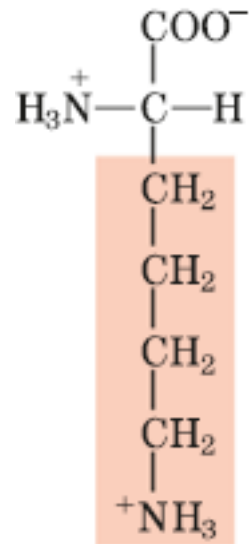


Glutammato

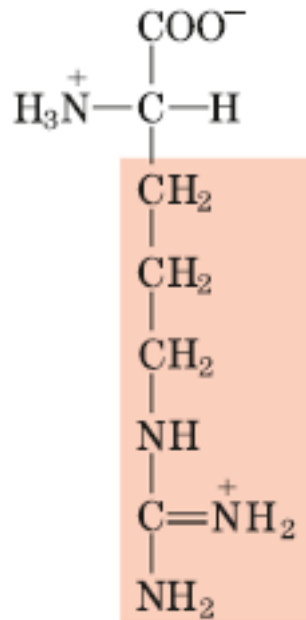
L'aspartato e il glutammato sono due amminoacidi donatori di protoni. A pH fisiologico le loro cariche laterali sono completamente ionizzate, per cui contengono un gruppo carbossilato ($-\text{COO}^-$) che reca una carica negativa.

AMMINOACIDI CON CATENE LATERALI BASICHE

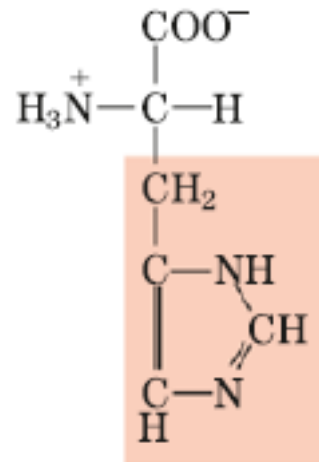
Gruppi R carichi positivamente



Lisina



Arginina



Istidina

Le catene laterali degli amminoacidi basici sono accettori di protoni. A pH fisiologico le catene laterali della lisina e dell'arginina sono completamente ionizzate e recano una carica positiva. L'istidina, al contrario, è debolmente basica e a pH fisiologico l'amminoacido libero è in gran parte non ionizzato. Tuttavia, quando l'istidina si trova in una proteina, la sua catena laterale può recare una carica positiva (protonata) o essere neutra, in dipendenza dell'ambiente ionico circostante.

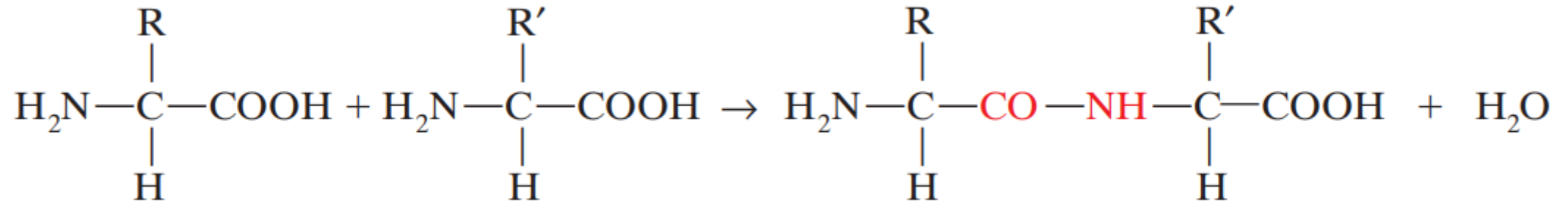
ABBREVIAZIONI E SIMBOLI DEGLI AMMINOACIDI

Sigla a tre lettere	Sigla a una lettera	Nome
Gly	G	Glicina
Ala	A	Alanina
Val	V	Valina
Leu	L	Leucina
Ile	I	Isoleucina
Met	M	Metionina
Cys	C	Cisteina
Pro	P	Prolina
Phe	F	Fenilalanina
Trp	W	Triptofano
Tyr	Y	Tirosina
Thr	T	Treonina
Ser	S	Serina
Asn	N	Asparagina
Gln	Q	Glutammina
Asp	D	Acido aspartico o Aspartato
Glu	E	Acido Glutammico o Glutammato
His	H	Istidina
Lys	K	Lisina
Arg	R	Arginina

IL LEGAME PEPTIDICO

Nelle proteine gli aminoacidi sono uniti covalentemente da legami ammidici ($-\text{CO}-\text{NH}-$) tra il gruppo carbossilico di un aminoacido e il gruppo amminico di un altro, questi prendono il nome di legami PEPTIDICI

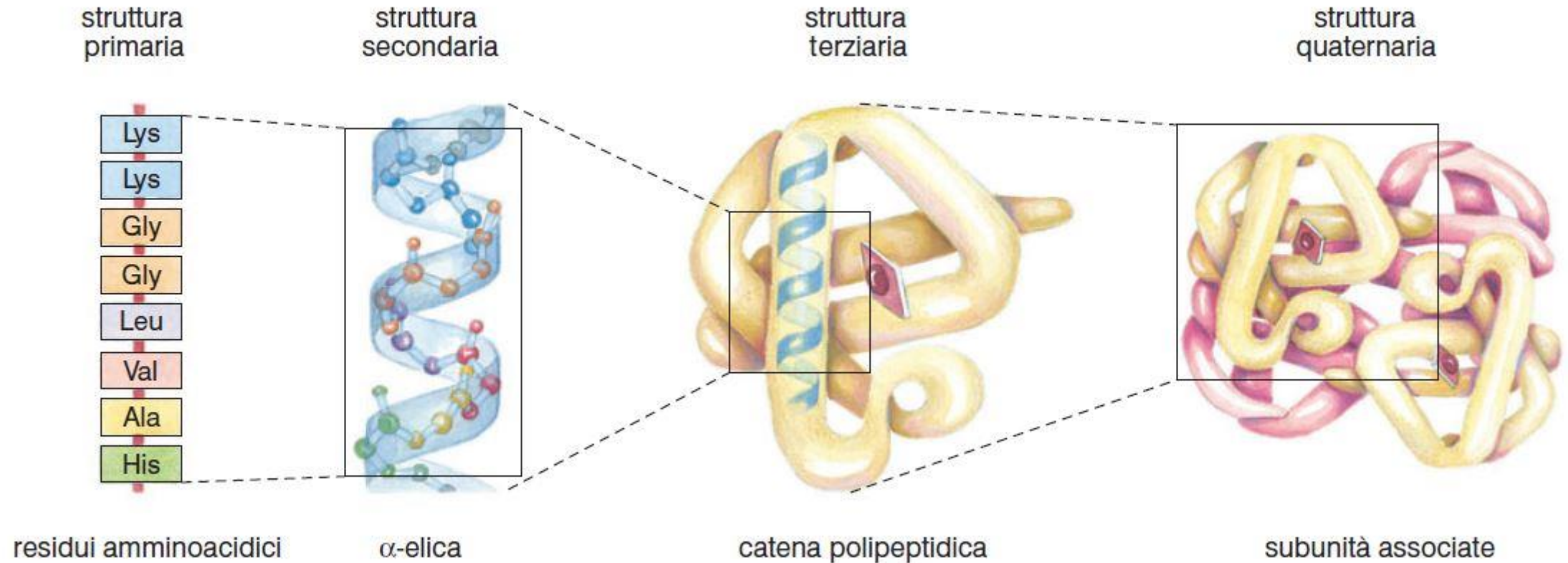
Nel processo di formazione delle proteine, il carbossile di un aminoacido reagisce con il gruppo amminico di un secondo aminoacido e si ha liberazione di una molecola di acqua (reazione di condensazione).



Il prodotto che si ottiene è un dipeptide. Alle estremità della sua catena compaiono ancora un gruppo carbossilico e un gruppo amminico, ciascuno dei quali è in grado di reagire con un altro aminoacido per formare un nuovo legame peptidico. La catena può quindi allungarsi sia da una parte sia dall'altra; il risultato è un polipeptide prima, e un polimero poi. Per convenzione, l'estremità amminica libera della catena peptidica (**estremità N**) si scrive a sinistra mentre quella carbossilica libera (**estremità C**) si scrive a destra.

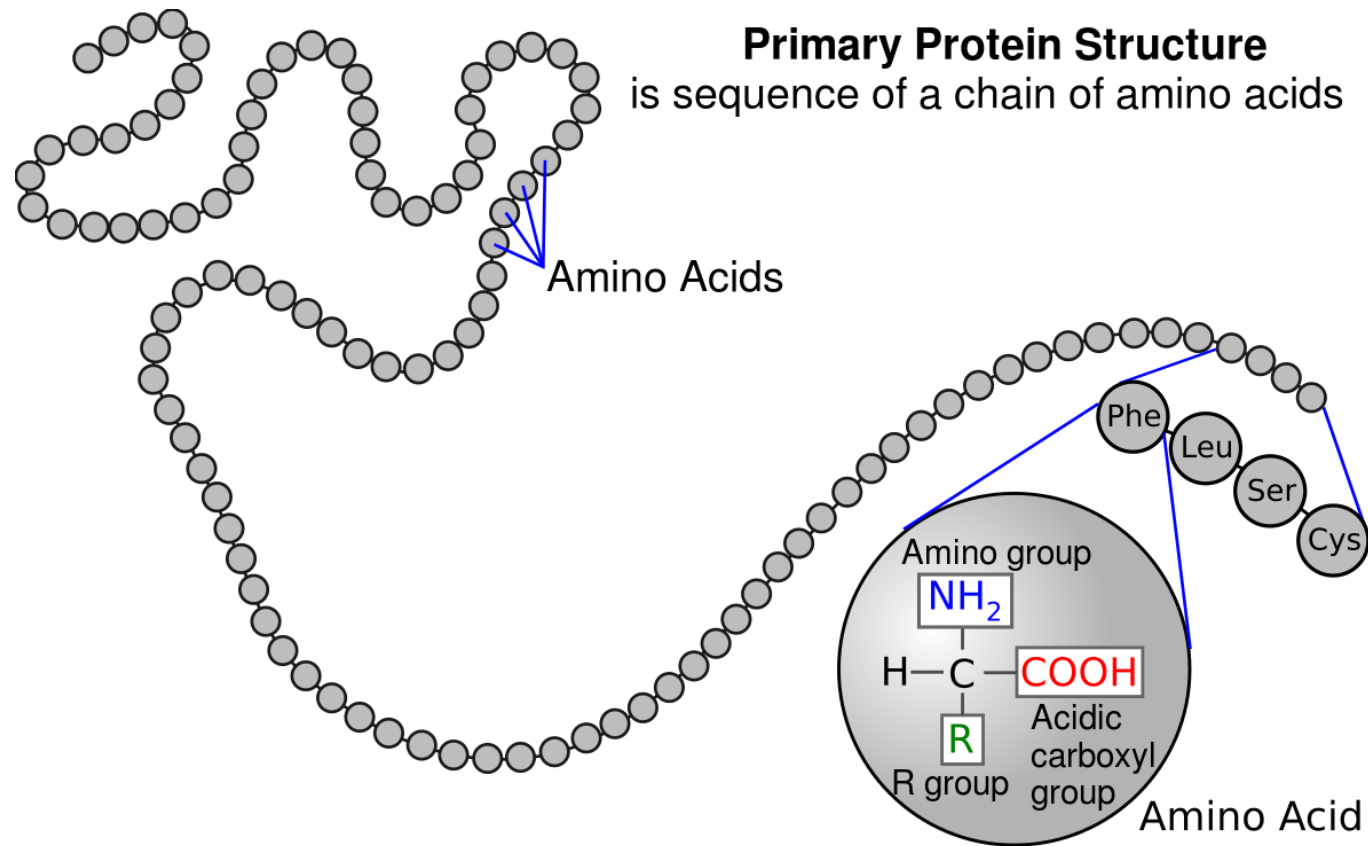
LA STRUTTURA DELLE PROTEINE

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.



LA STRUTTURA PRIMARIA DELLE PROTEINE

La sequenza degli amminoacidi di una proteina è detta **STRUTTURA PRIMARIA**



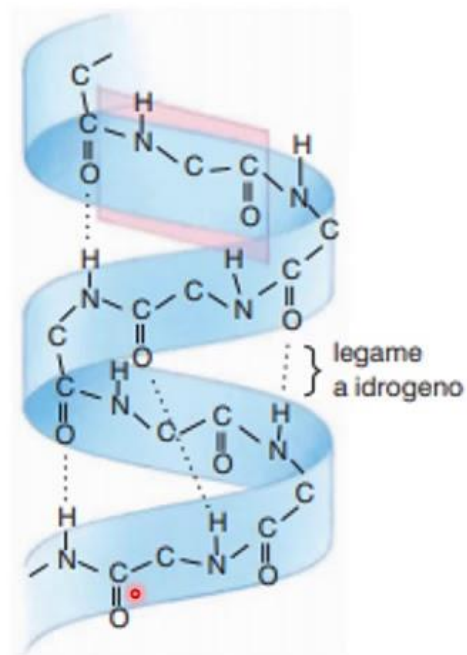
Determina sia la forma sia la funzione che la proteina svolge, anche una piccola variazione nella sequenza può renderla inattiva

LA STRUTTURA SECONDARIA DELLE PROTEINE

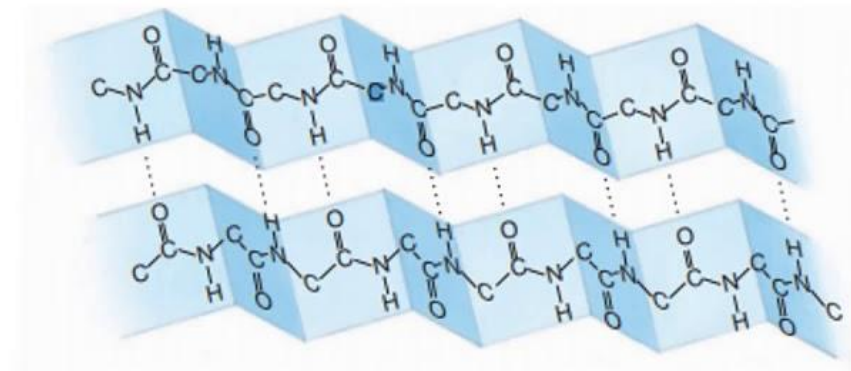
La struttura secondaria delle proteine è la configurazione tridimensionale assunta dalle catene polipeptidiche, cioè la loro disposizione nello spazio. È dovuta a deboli legami a idrogeno che si stabiliscono in una stessa catena fra le anse superiori e quelle inferiori.

Le strutture secondarie più comuni sono:

α -elica



foglietto β

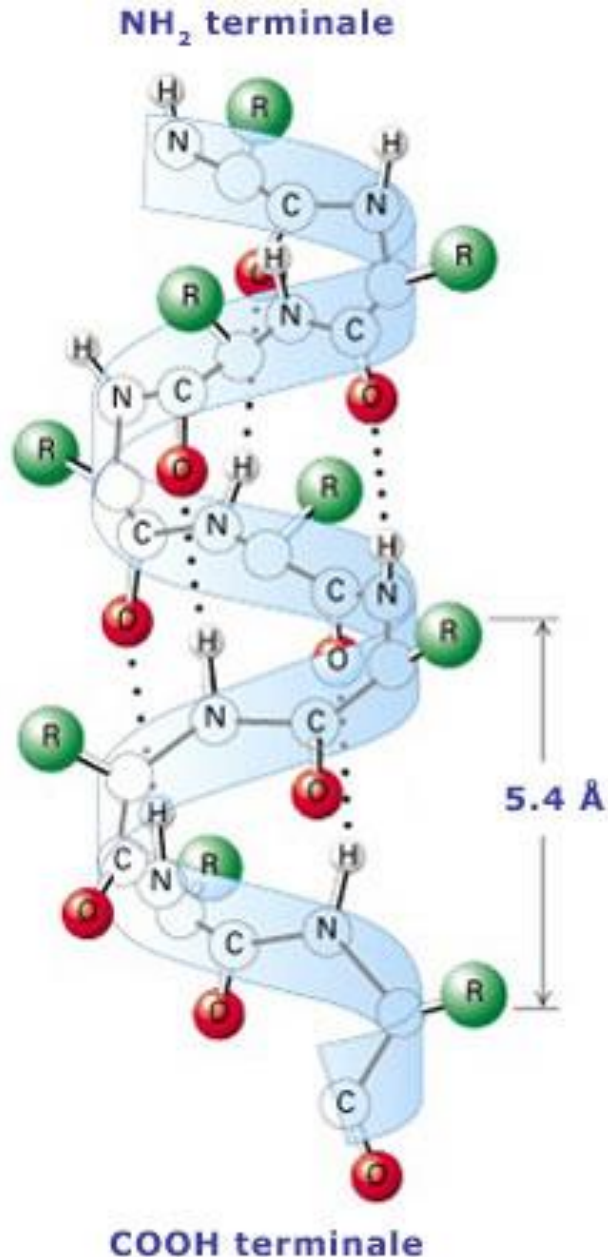


LA STRUTTURA SECONDARIA DELLE PROTEINE

Le eliche α

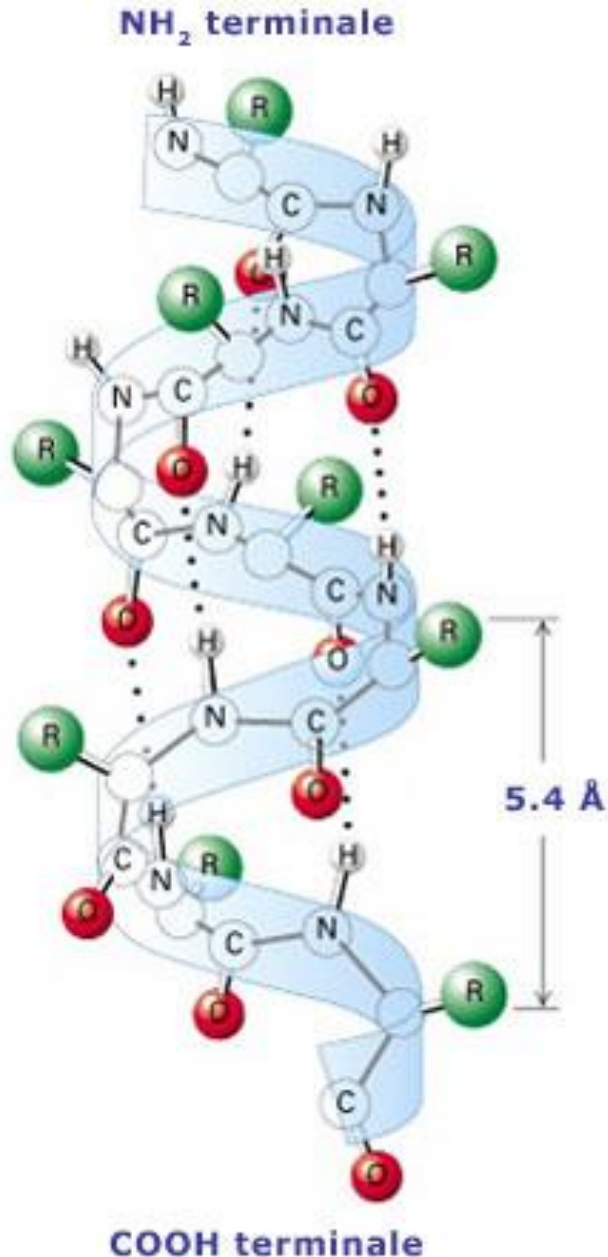
Questa struttura consiste in uno scheletro polipeptidico con uno stretto avvitemento, dal quale si protendono verso l'esterno, rispetto all'asse centrale, le catene laterali degli amminoacidi in modo da non interferire stericamente l'una con l'altra.

I LEGAMI IDROGENO: Le eliche α sono stabilizzate dai numerosi legami idrogeno che si instaurano tra l'ossigeno carbonilico di un legame peptidico e gli atomi di idrogeno ammidici (del gruppo $-NH-$) di un altro legame peptidico che si trova 4 residui più avanti nella catena. In questo modo tutti i legami peptidici eccetto il primo e l'ultimo sono legati ad altri mediante legami idrogeno intracatena. Un singolo legame idrogeno è debole ma nel loro insieme essi riescono a rendere stabile l'elica.



LA STRUTTURA SECONDARIA DELLE PROTEINE

Le eliche α



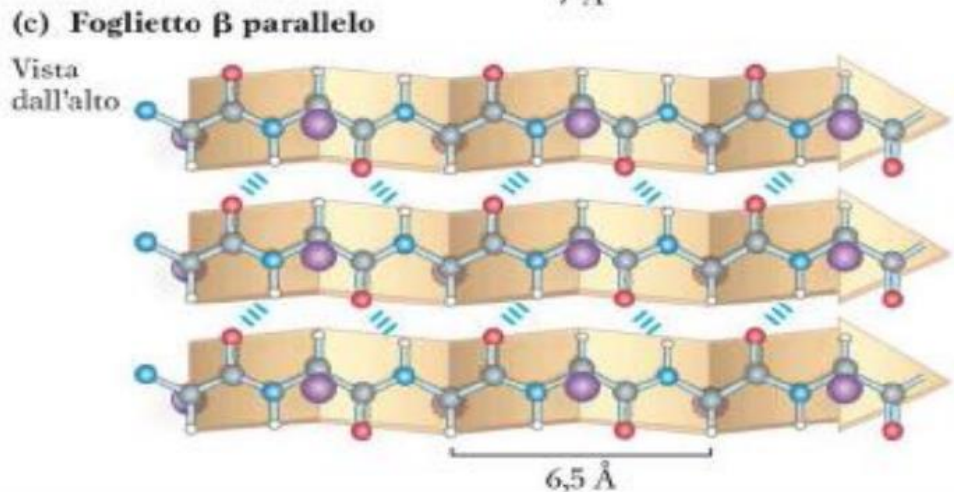
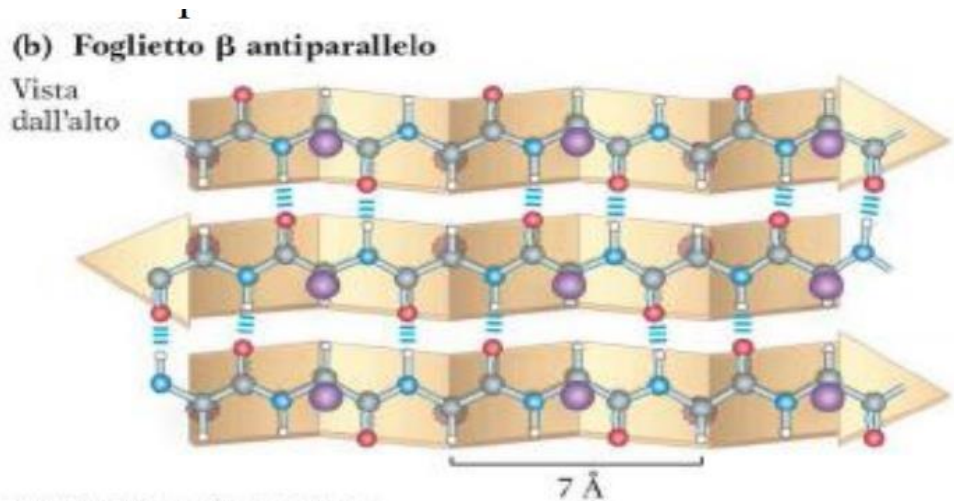
IL NUMERO DEGLI AMMINOACIDI PER OGNI PASSO D'ELICA: Ogni passo (giro) dell'elica contiene 3,6 amminoacidi. Perciò gli amminoacidi collocati a distanza di tre o quattro residui nella struttura primaria vengono a trovarsi circa sovrapposti nell'elica.

GLI AMMINOACIDI CHE INTERROMPONO L'ELICA: La prolina interrompe l'elica perché il suo gruppo amminico secondario non è geometricamente compatibile con l'avvolgimento dell'elica destrorsa. La prolina introduce un gomito che interferisce con la regolarità della struttura elicoidale. Anche un numero elevato di aa con carica elettrica interferisce nella struttura dell'elica in quanto possono esercitare reciproca repulsione elettrica. Anche aa con catene laterali voluminose come il triptofano, se presenti in gran numero possono interferire con la formazione dell'elica.

LA STRUTTURA SECONDARIA DELLE PROTEINE

Foglietti β

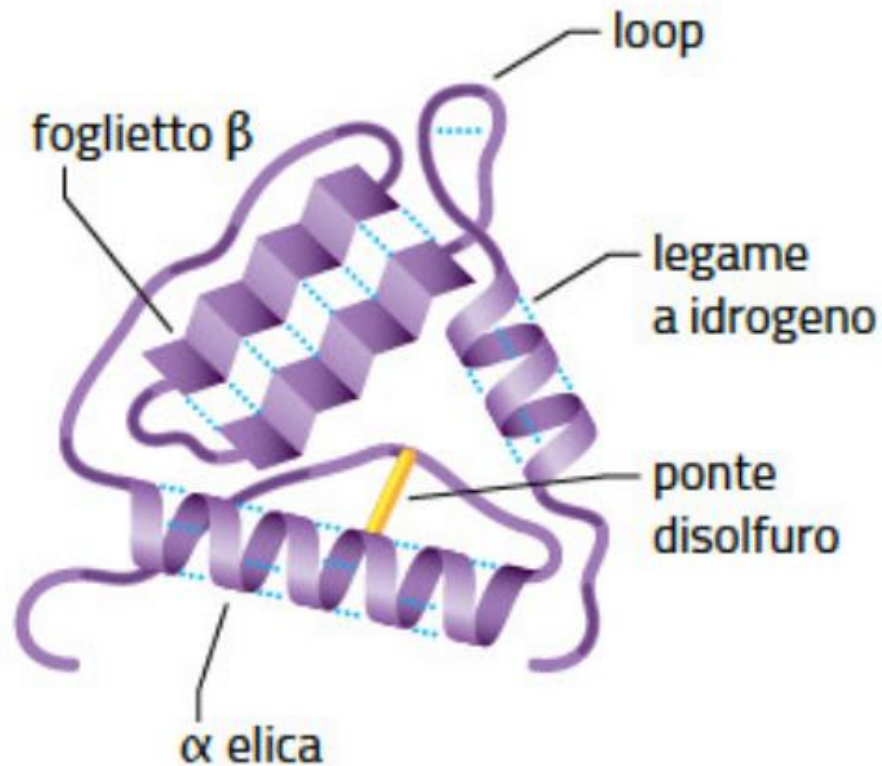
Il Foglietto β è un tipo di struttura secondaria nella quale i componenti del legame peptidico partecipano alla formazione di legami idrogeno. La superficie dei foglietti è pieghettata. Sono formati da due o più catene polipeptidiche quasi completamente distese e i legami idrogeno sono perpendicolari allo scheletro del polipeptide



Foglietti β paralleli e antiparalleli : I polipeptidi che formano il foglietto possono disporsi in modo che siano antiparalleli l'uno rispetto all'altro (cioè con le estremità N e C alternate) oppure paralleli (cioè con le estremità N dei filamenti tutte dalla stessa parte. Quando i legami idrogeno tra lo scheletro di due diverse catene polipeptidiche, si parla di LEGAMI INTERCATENA. Un foglietto può anche essere costituito da una singola catena polipeptidica ripiegata su se stessa. In questo caso i legami idrogeno sono INTRACATENA.

LA STRUTTURA TERZIARIA DELLE PROTEINE

La struttura terziaria è la conformazione complessiva dovuta all'ulteriore ripiegamento delle catene ad α -elica o dei foglietti β . È dovuta all'attrazione elettrostatica tra le catene. Se la catena ad α -elica è in ambiente acquoso e contiene alcuni gruppi — R a carattere idrofobico, essa assume l'aspetto di un globulo, in modo che i gruppi idrofili delle catene laterali degli amminoacidi restino a contatto con l'acqua, mentre quelli idrofobici si rivolgono verso l'interno.

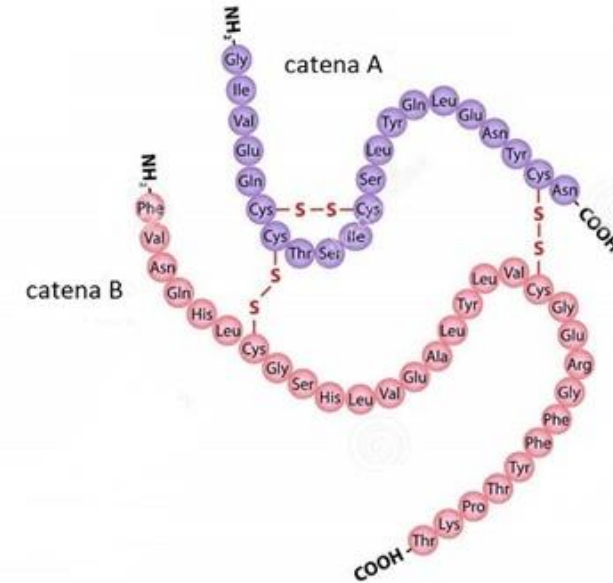
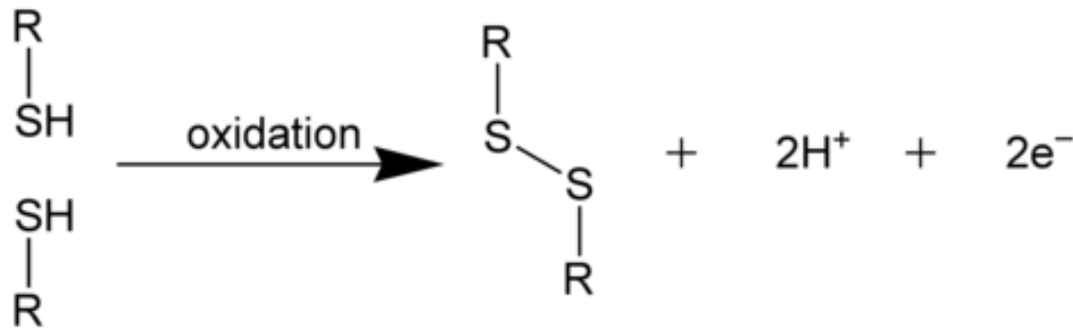


I DOMINI: I domini sono fondamentali unità funzionali e della struttura tridimensionale dei polipeptidi. Le catene polipeptidiche più lunghe di 200 aa generalmente comprendono 2 o più domini. La parte centrale di un dominio si forma per combinazione di strutture soprasedondarie (motivi). Il ripiegamento di una catena polipeptidica all'interno di un dominio di solito è indipendente dal ripiegamento di altri domini. Perciò ciascun dominio ha le caratteristiche di una piccola proteina globulare compatta, strutturalmente indipendente da altri domini della stessa catena polipeptidica.

LA STRUTTURA TERZIARIA DELLE PROTEINE

LE INTERAZIONI CHE STABILIZZANO LA STRUTTURA TERZIARIA

I LEGAMI (PONTI) DISOLFURO: Un ponte disolfuro è un legame covalente che deriva dalla reazione di un gruppo sulfidrilico (-SH) di due residui di cisteina in stretta vicinanza spaziale. Le due cisteine possono essere separate da molti aminoacidi all'interno di una stessa sequenza polipeptidica oppure appartenere a due diverse catene polipeptidiche, il ripiegamento della catena polipeptidica porta i due residui di cisteina l'uno in prossimità dell'altro, permettendo la formazione del ponte disolfuro che contribuisce alla stabilità della forma tridimensionale della proteina



LE INTERAZIONI IDROFOBICHE: Gli aminoacidi con catene laterali non polari tendono a localizzarsi all'interno della molecola polipeptidica, dove si associano altri aminoacidi idrofobici. Al contrario gli aminoacidi con catene laterali polari o dotate di carica elettrica, tendono a localizzarsi sulla superficie della molecola in contatto con il solvente polare.

LA STRUTTURA TERZIARIA DELLE PROTEINE

LE INTERAZIONI CHE STABILIZZANO LA STRUTTURA TERZIARIA

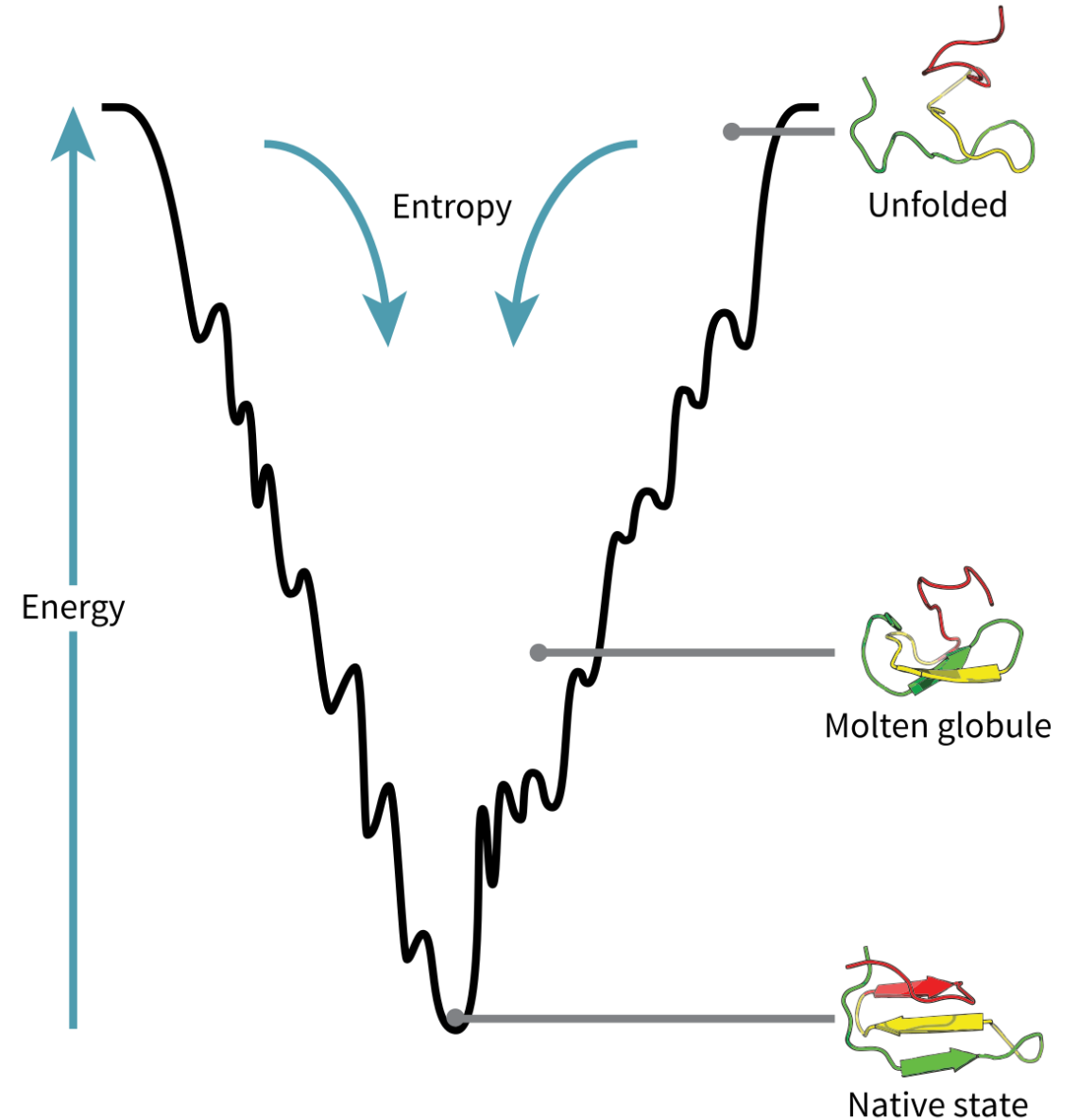
I LEGAMI IDROGENO: Le catene laterali degli amminoacidi che contengono atomi di idrogeno legati ad ossigeno e azoto possono formare legami idrogeno con atomi fortemente elettronegativi come l'ossigeno di un gruppo carbossilico di un legame peptidico. La formazione di legami idrogeno tra i gruppi polari che si trovano sulla superficie delle proteine e il solvente acquoso aumenta la solubilità della proteina

LE INTERAZIONI IONICHE : I gruppi che recano una carica negativa come il gruppo carbossilico ($-\text{COO}^-$) della catena laterale dell'aspartato o del glutammato, possono interagire con gruppi che recano una carica positiva, per esempio il gruppo amminico ($-\text{NH}_3^+$) della catena laterale della lisina

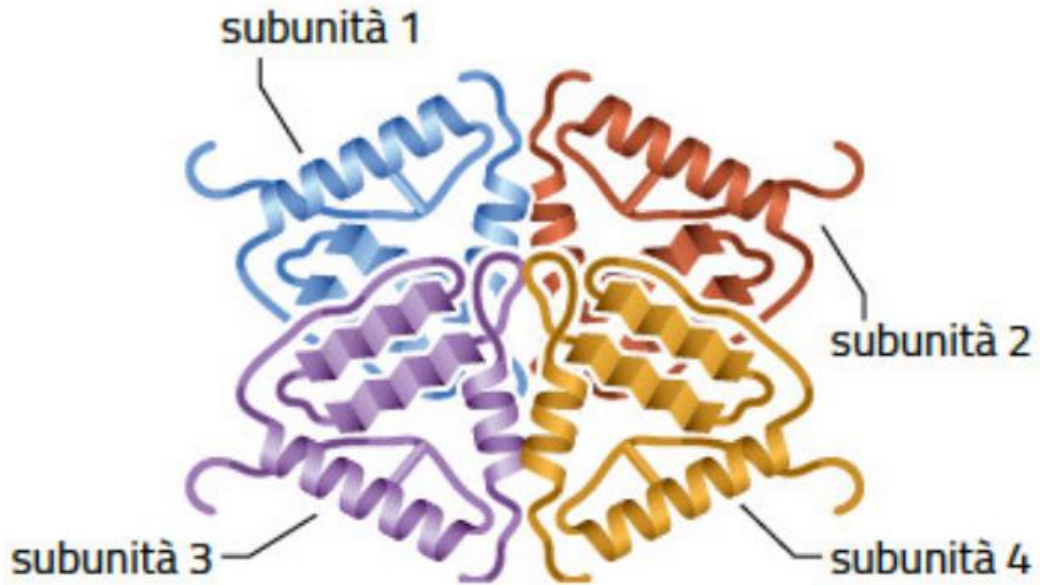
LA STRUTTURA TERZIARIA DELLE PROTEINE

IL RIEPIGAMENTO DELLE PROTEINE

Le interazioni tra le catene laterali degli amminoacidi determinano come una lunga catena polipeptidica possa ripiegarsi nella forma tridimensionale della proteina funzionante. Il ripiegamento della proteina avviene nel giro di pochi secondi e comprende vie ordinate per nulla casuali. Mentre il polipeptide si ripiega le strutture secondarie si formano guidate dall'effetto idrofobico. La struttura secondaria viene poi stabilizzata portando alla formazione della struttura terziaria. Nella tappa terminale il peptide raggiunge la sua forma **NATIVA** (funzionale) completamente ripiegata e caratterizzata da un basso livello energetico.



LA STRUTTURA QUATERNARIA DELLE PROTEINE



Molte proteine consistono in una sola catena polipeptidica e si definiscono **PROTEINE MONOMERICHE**. Altre proteine contengono due o più catene polipeptidiche che possono essere strutturalmente identiche o completamente diverse. L'associazione di queste **SUBUNITA'** polipeptidiche si chiama **STRUTTURA QUATERNARIA**. Le subunità sono tenute insieme da interazioni non covalenti (legami idrogeno, legami ionici, interazioni idrofobiche). Nel funzionamento della proteina le subunità possono essere indipendenti oppure risentire di un effetto cooperativo, come avviene nel caso dell'emoglobina, in cui il legame dell'ossigeno ad una subunità del tetramero fa aumentare l'affinità delle altre subunità per l'ossigeno stesso.

GLI ENZIMI

Le reazioni che avvengono nel nostro corpo sono mediate dagli ENZIMI, catalizzatori proteici che aumentano la velocità delle reazioni senza essere modificati durante il processo. Gli enzimi controllano quindi tutti i processi metabolici. Gli enzimi sono proteine che hanno un sito **ATTIVO SPECIFICO** e interagiscono con le molecole **SUBSTRATO**, facilitando la rottura o la formazione di legami chimici

Ad ogni enzima si attribuiscono due nomi:

CLASSE	FUNZIONE	ESEMPIO
OSSIDORIDUTTASI	Trasferimento di elettroni o di atomi di ossigeno e idrogeno	Alcol deidrogenasi
TRANSFERASI	Trasferimento di un gruppo funzionale	Transchetolasi
IDROLASI	Formazione di due prodotti a partire da un substrato	Amilasi
LIASI	Rimozione o addizione di gruppi funzionali sul substrato	Decarbossilasi
ISOMERASI	Modificazione conformazionale di una molecola	Fosfoglucosio isomerasi
LIGASI	Formazione di legami	DNA-polimerasi

IL NOME CORRENTE

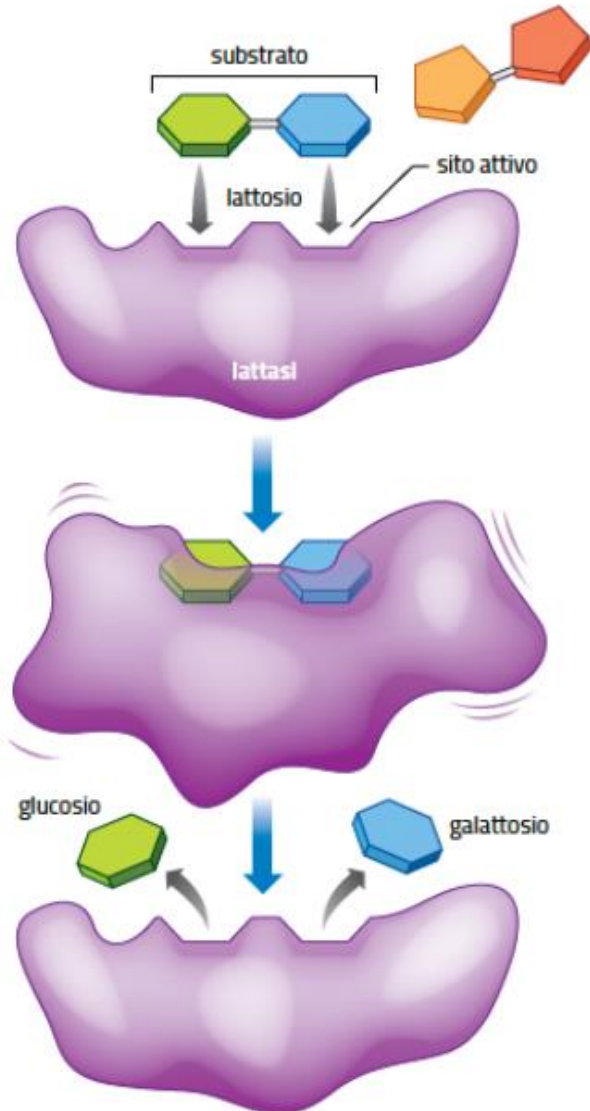
Consigliato per l'uso abituale, dove gli enzimi più comuni portano il suffisso **-ASI** unito dal nome del **SUBSTRATO** della reazione (es. *Glucosidasi* o *Ureasi*) oppure descrivono l'azione dell'enzima (es. *lattato deidrogenasi*)

IL NOME SISTEMATICO

Nel sistema di nomenclatura sistematico, gli enzimi sono suddivisi in sei classi principali, ciascuna delle quali comprende numerosi sottogruppi. Il suffisso **-ASI** è unito ad una descrizione abbastanza completa della reazione chimica catalizzata, compresi i nomi dei substrati (Lattato: NAD^+ ossidoreduttasi)

LE PROPRIETA' DEGLI ENZIMI

Gli enzimi sono **CATALIZZATORI PROTEICI** che aumentano la velocità di una data reazione chimica, ma non sono consumati durante la reazione



1 Ciascun enzima ha un sito attivo che riconosce il substrato della reazione.

2 In seguito al legame con l'enzima, il lattosio causa una modifica nella conformazione della lattasi: ora substrato ed enzima si incastrano perfettamente e la reazione può essere avviata.

3 Il legame tra i due zuccheri semplici che compongono il lattosio viene rotto e i due zuccheri semplici vengono liberati.

I SITI ATTIVI: Nelle molecole enzimatiche è presente una specie di tasca o fessura chiamata SITO ATTIVO, generata dal ripiegamento proteina, contiene le catene laterali degli amminoacidi che partecipano al legame del substrato e alla sua catalisi. Il substrato si lega all'enzima formando un complesso enzima-substrato (ES). Il legame induce un cambiamento conformazionale nell'enzima che permette la catalisi. L'ES si converte in un enzima-prodotto (EP), il quale successivamente si dissocia in enzima libero e prodotto.

LE PROPRIETA' DEGLI ENZIMI

Gli enzimi sono **CATALIZZATORI PROTEICI** che aumentano la velocità di una data reazione chimica, ma non sono consumati durante la reazione

L'EFFICIENZA CATALITICA:

Le reazioni catalizzate da un enzima procedono con grande efficienza ad una velocità dalle 10^5 alle 10^8 volte maggiore di quella delle reazioni non catalizzate. Il numero di molecole del substrato convertite in prodotto da una molecola di enzima in un secondo è detto **NUMERO DI TURNOVER** (O kcat).

LA SPECIFICITA'

Gli enzimi sono altamente specifici cioè interagiscono con uno o pochi substrati e catalizzano soltanto un tipo di reazione chimica.

LA REGOLAZIONE

L'attività degli enzimi può essere regolata, cioè aumentata o diminuita, in modo che la velocità alla quale si forma il prodotto risponda alle necessità della cellula.

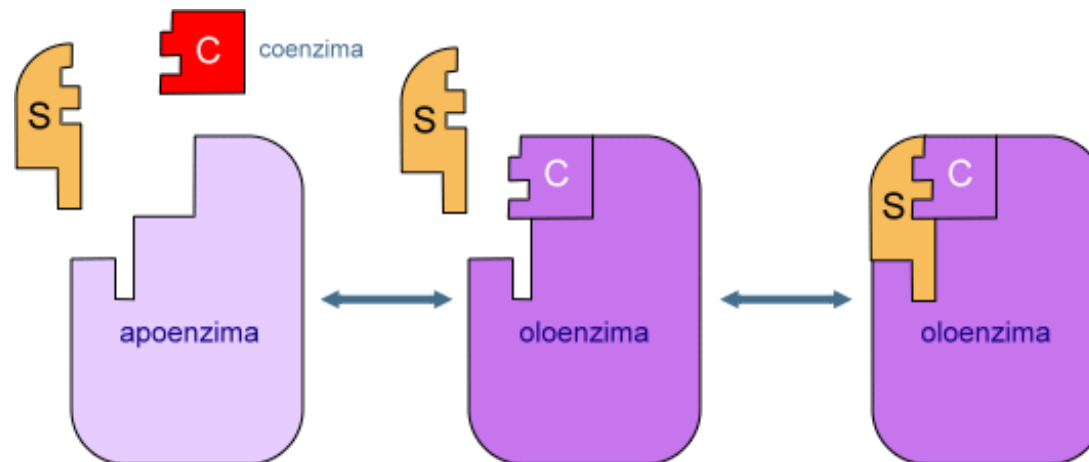
LE PROPRIETA' DEGLI ENZIMI

LA LOCALIZZAZIONE ALL'INTERNO DELLE CELLULE

Molti enzimi sono localizzati in specifici organelli cellulari. Tale compartimentazione è utile per tenere spartiti i substrati o i prodotti di reazioni tra loro in competizione.

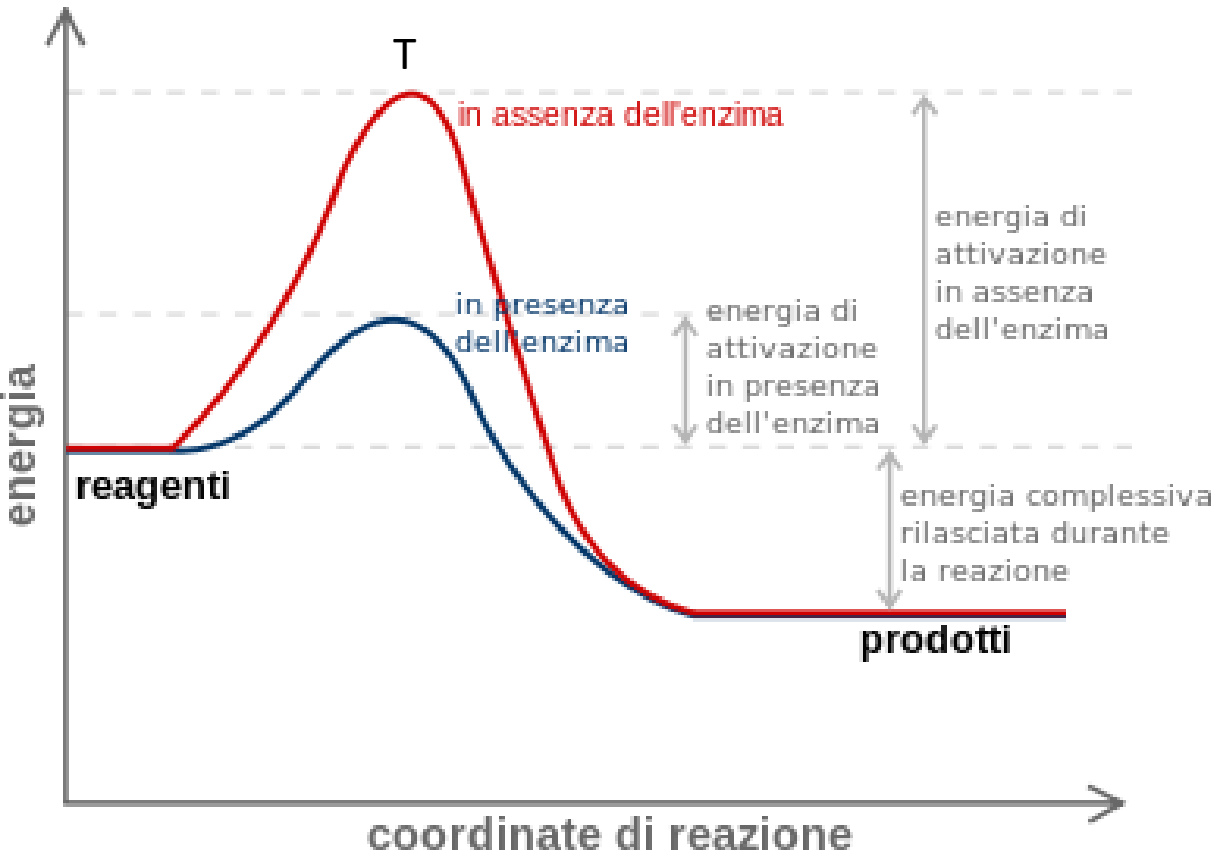
OLOENZIMI, COFATTORI E COENZIMI:

Alcuni enzimi necessitano di molecole diverse dalle proteine (COFATTORE NON PROTEICO) per esplicare la loro attività. Il termine oloenzima si riferisce alla forma dell'enzima attivo con la sua componente non proteica. Se la porzione non proteica è costituita da un metallo come lo ione zinco o ione ferro, questo viene chiamato COFATTORE. Se invece la parte non proteica è costituita da una piccola molecola organica, viene chiamato COENZIMA. I coenzimi che si associano all'enzima solamente in modo transitorio vengono definiti CO-SUBSTRATI.



ATTIVITA' ENZIMATICA

Il meccanismo d'azione degli enzimi, quindi la catalisi, può essere considerata analizzando i cambiamenti energetici che si verificano nel corso di una reazione, dato che l'enzima fornisce una via alternativa alla reazione non catalizzata, più favorevole sul piano energetico



Tutte le reazioni chimiche hanno una barriera energetica che separa i reagenti dai prodotti, detta ENERGIA LIBERA DI ATTIVAZIONE, ed è la differenza tra l'energia dei reagenti e lo stadio di energia più alto che si forma durante la reazione. I cambiamenti energetici che si verificano durante la conversione da reagenti a prodotti, passano attraverso la formazione temporanea dello stato di transizione T (stato ad alta energia). A causa dell'elevata energia di attivazione le reazioni chimiche non catalizzate procedono smesso molto lentamente, in quanto i prodotti non hanno una energia necessaria a raggiungere tale stato.

Un enzima permette a una reazione di avvenire rapidamente, offrendo alla reazione un percorso alternativo in cui l'energia di attivazione è più bassa. L'enzima non modifica l'energia libera dei reagenti e dei prodotti perciò non modifica l'equilibrio della reazione.

ATTIVITA' ENZIMATICA

Il meccanismo d'azione degli enzimi, può essere anche spiegato descrivendo il modo in cui il sito attivo favorisce la catalisi

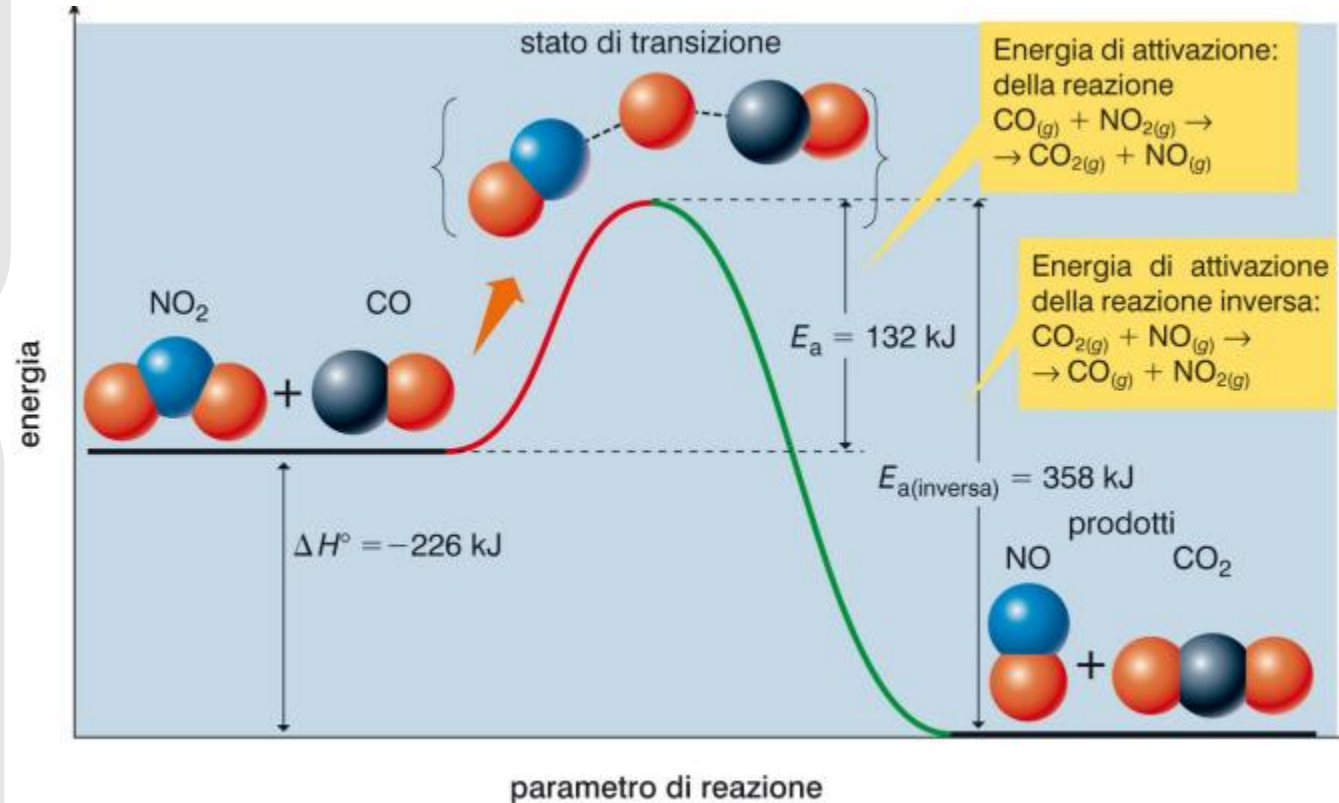
Il sito attivo è una nicchia dell'enzima che accoglie il substrato. L'efficienza catalitica dipende da numerosi fattori:

LA STABILIZZAZIONE DELLO STATO DI TRANSIZIONE

Il sito attivo agisce come uno stampo flessibile che lega il substrato e dà inizio alla sua conversione verso lo stato di transizione, una struttura differente sia dal reagente che dal prodotto. Questo stato è altamente instabile quindi presenta un'energia elevata.

ALTRI MECCANISMI

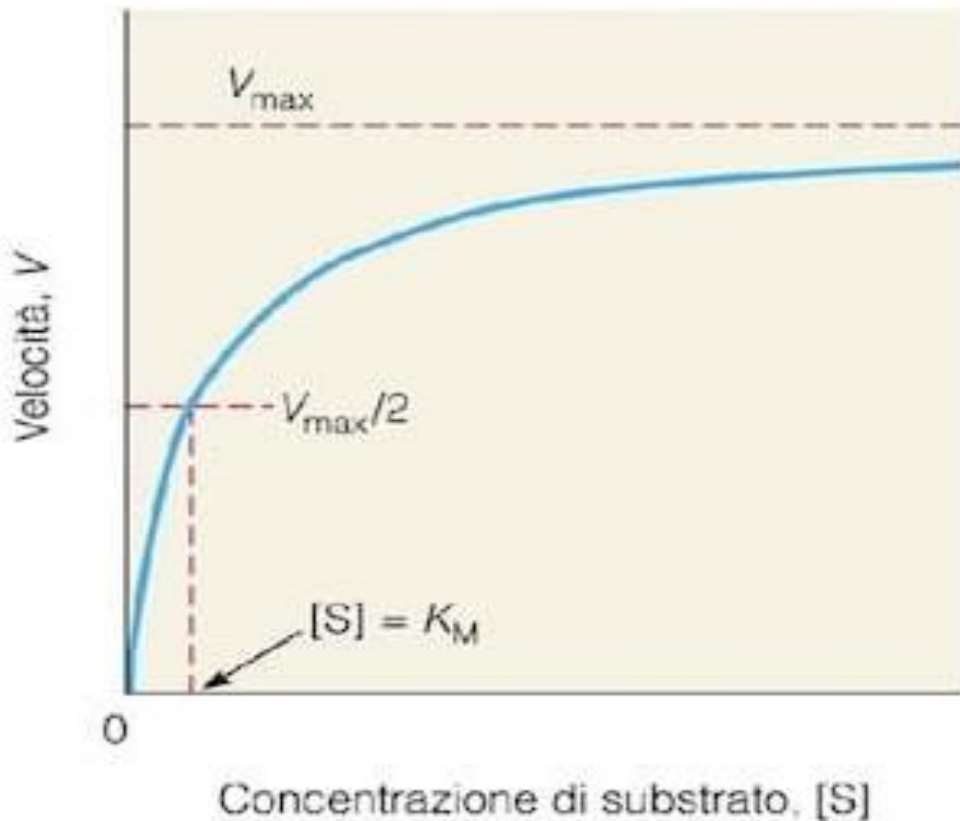
Il sito attivo mette a disposizione gruppi catalitici facilitano la formazione dello stato di transizione. Alcuni enzimi effettuano una catalisi ACIDO-BASE, nella quale i residui amminoacidici cedono o acquistano protoni. In altri enzimi la catalisi procede attraverso la formazione transitoria di un complesso covalente enzima-substrato (ES)



FATTORI CHE INFLUENZANO LA VELOCITA' DI REAZIONE

LA CONCENTRAZIONE DEL SUBSTRATO

La velocità di reazione è il numero di molecole del substrato che si trasformano in prodotto nell'unità di tempo. Aumenta all'aumentare della concentrazione del substrato fino a raggiungere la velocità massima (V_{max}). Il livellamento della velocità di reazione quando la concentrazione del substrato è elevata riflette la saturazione con il substrato dei siti attivi disponibili nelle molecole di enzima presenti.



$$V = \frac{V_{max} [S]}{K_m + [S]}$$

A parità di altre condizioni (temperatura, concentrazione di enzima, pH, ecc.) riportando in grafico la concentrazione di substrato in funzione della v_0 si ottiene una curva iperbolica.

Si osserva che, nel primo tratto della curva (rettilineo) la v_0 è direttamente proporzionale alla concentrazione di substrato (aumentando la concentrazione di S aumenta proporzionalmente il numero di molecole che formano il complesso ES).

Una volta raggiunta una certa concentrazione di S la v_0 cresce più lentamente fino a raggiungere un valore massimo quando tutto l'enzima è saturato dal substrato e pur continuando ad aumentare la concentrazione di S la v_0 rimane costante (V_{max}).

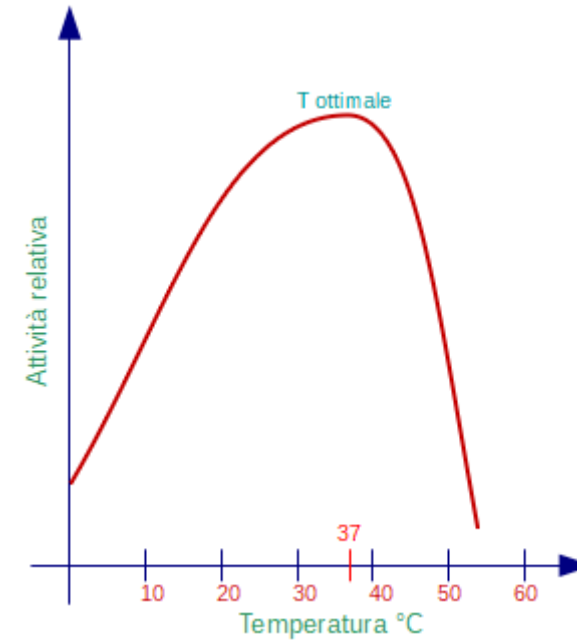
E' possibile risalire alla velocità di una reazione enzimatica dall'equazione $v_0 = V_{max} [S] / [S] + K_m$ proposta dai due studiosi Michaelis e Menten. Nell'equazione, v è la velocità di reazione, V_{max} la velocità massima, $[S]$ la concentrazione del substrato e K_m è la costante di Michaelis-Menten.

K_m corrisponde alla concentrazione di S alla quale la velocità è $= V_{max}/2$

FATTORI CHE INFLUENZANO LA VELOCITA' DI REAZIONE

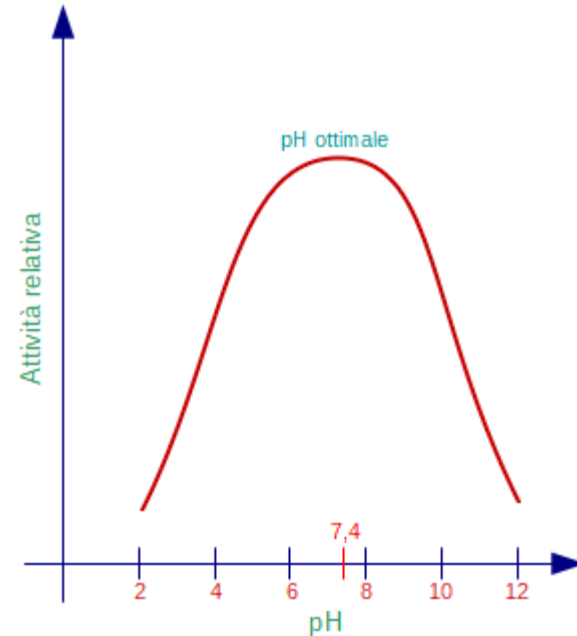
LA TEMPERATURA

La velocità delle reazioni enzimatiche varia col crescere della temperatura secondo il grafico a campana riportato. Si può osservare che, inizialmente, la velocità cresce al crescere della temperatura, raggiunge un massimo in corrispondenza di una certa temperatura **definita ottimale**, si riduce, in seguito, **per effetto della denaturazione dell'enzima**.



pH

Come la variazione della temperatura, in modo un poco più complesso, anche la variazione del pH influenza la velocità delle reazioni enzimatiche. Anche in questo caso, la curva presenta un andamento a campana e l'attività enzimatica manifesta un massimo in corrispondenza di un valore definito pH ottimale legato alla natura del substrato.



INIBIZIONE DELL'ATTIVITA ENZIMATICA

Un inibitore è una sostanza che interferisce con l'attività di un enzima e rallenta la velocità della reazione catalizzata.
L'inibizione può essere **irreversibile** o **reversibile**.

Nell'**inibizione irreversibile**:

- l'inibitore si lega con un **legame covalente** all'enzima;
- questo legame determina la distruzione di alcuni gruppi funzionali dell'enzima;
 - si ha inattivazione dell'enzima;
 - non si rigenera l'enzima originario.

Nell'**inibizione reversibile**:

- l'inibitore si lega con un **legame non covalente** all'enzima;
- l'inibitore si può dissociare dall'enzima;
- si rigenera l'enzima originario.

INIBIZIONE DELL'ATTIVITA ENZIMATICA

INIBIZIONE COMPETITIVA

Reazione



Inibizione competitiva



Un inibitore competitivo è un inibitore enzimatico che segue un meccanismo di inibizione competitiva (reversibile), ovvero compete con il substrato per il legame con il sito attivo dell'enzima.

L'inibitore competitivo si lega al sito attivo impedisce il legame con il substrato. L'effetto è quello di diminuire la concentrazione di enzima libero disponibile a reagire.

All'aumentare della concentrazione di inibitore diminuisce la velocità della reazione, a meno che non si aumenti anche la concentrazione di substrato.

.In conclusione il livello di inibizione dipende dunque sia dalla concentrazione di inibitore che da quella di substrato. Spesso gli inibitori competitivi hanno una forma simile a quella dei substrati di cui inibiscono il legami cioè sono strutturalmente simili al vero substrato.

INIBIZIONE DELL'ATTIVITA ENZIMATICA

INIBIZIONE NON COMPETITIVA



Inibizione non competitiva



Gli inibitori non competitivi sono in grado di legare siti differenti dal sito attivo. Essi sono dunque in grado di legare sia l'enzima libero, sia in configurazione ES.

Il loro legame all'enzima genera un cambiamento conformazionale dell'enzima stesso, che può avere come conseguenza l'inibizione del legame tra enzima e substrato. Non essendoci dunque competizione tra inibitore e substrato, l'importanza dell'inibizione dipende esclusivamente dalla concentrazione .

I CARBOIDRATI

I carboidrati o glicidi sono componenti costituiti da carbonio, idrogeno ed ossigeno. Sono la sorgente primaria di energia per gli organismi viventi, infatti, la maggior parte dell'energia necessaria per il metabolismo viene ricavata dalla degradazione dei carboidrati.

I carboidrati in base alla struttura hanno **funzioni** differenti:

RISERVA ENERGETICA

L'ossidazione dei carboidrati è la via principale di produzione di energia nella maggioranza delle cellule non fotosintetiche

FUNZIONE STRUTTURALE

Alcuni carboidrati agiscono come elementi strutturali e protettivi nelle pareti dei batteri e delle piante e nei tessuti connettivi

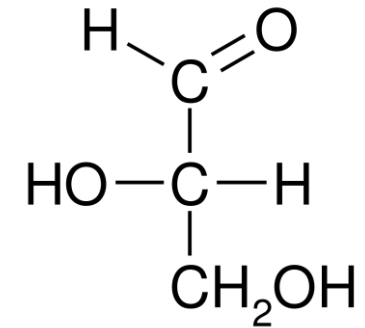
MECCANISMO DI SEGNALAZIONE

Alcuni polimeri saccaridici servono a lubrificare le articolazioni scheletriche e partecipano al processo di riconoscimento e di adesione tra le cellule.

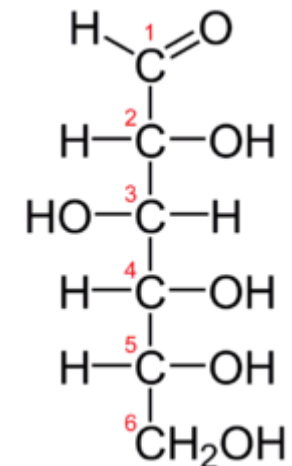
I CARBOIDRATI

La formula generale dei carboidrati è $(\text{CH}_2\text{O})_n$, dove "n" rappresenta il numero di unità ripetute di zucchero (monosaccaridi) nella struttura.

Per $n = 3$ si ha il più piccolo dei rappresentanti di questa classe



Per $n = 6$ si ottiene il più comune zucchero utilizzato per produrre energia



I CARBOIDRATI

I carboidrati vengono generalmente classificati in base alla complessità strutturale:

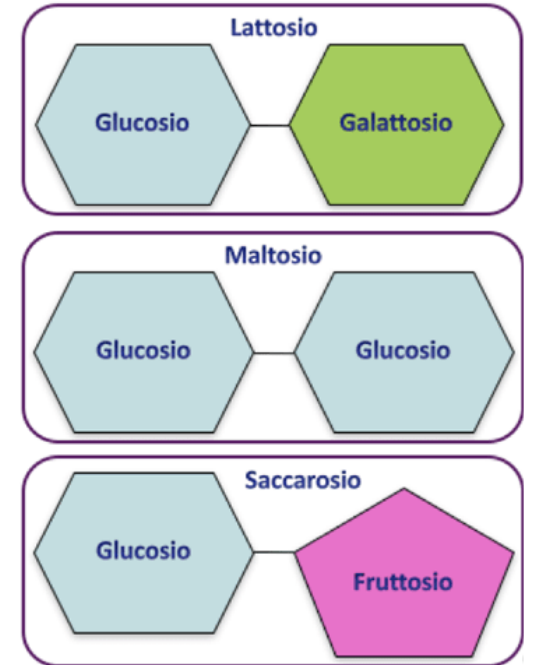
MONOSACCARIDI

I monosaccaridi sono la forma più semplice di carboidrati e includono zuccheri come il glucosio, il fruttosio e il galattosio. Sono costituiti da una singola molecola di zucchero.



DISACCARIDI

I disaccaridi sono formati dalla combinazione di due monosaccaridi. Ad esempio, il saccarosio è composto da glucosio e fruttosio, mentre il lattosio è composto da glucosio e galattosio.



POLISACCARIDI

I polisaccaridi sono catene lunghe di monosaccaridi legati insieme. Gli esempi includono l'amido, il glicogeno e la cellulosa. L'amido è una forma di deposito di glucosio nelle piante, il glicogeno è la forma di deposito di glucosio negli animali, mentre la cellulosa è un componente strutturale delle pareti cellulari vegetali.

I CARBOIDRATI

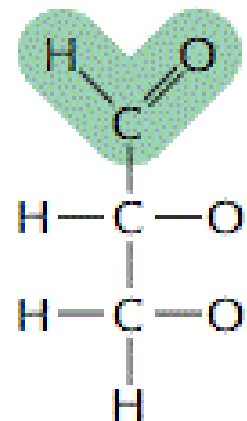
MONOSACCARIDI

I monosaccaridi hanno scheletri non ramificati in cui ad ogni atomo di carbonio, eccetto uno, sono legati gruppi ossidrilici.

Il rimanente atomo di carbonio porta legato un ossigeno carbonilico. Se questo è all'estremità della catena (gruppo aldeidico), il saccaride è un aldoso, se l'ossigeno carbonilico è legato ad un carbonio interno alla catena (gruppo chetonico), il saccaride è un chetoso. L'aldoso più semplice è la gliceraldeide mentre il chetoso più semplice è il diidrossiacetone.

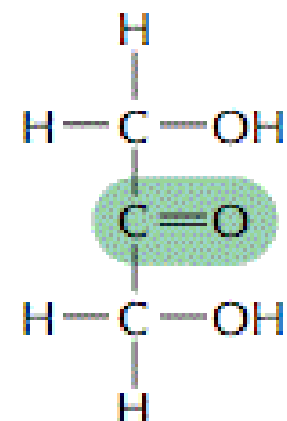
Questi due zuccheri semplici vengono chiamati triosi in quanto contengono 3 atomi di carbonio.

La nomenclatura dei carboidrati prevede che gli atomi di carbonio vengano numerati in modo da attribuire il numero più basso possibile al carbonio carbonilico.



Gliceraldeide

ALDOSO



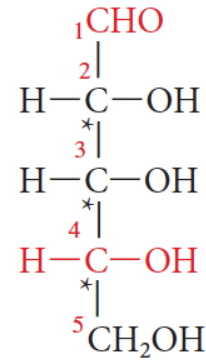
Diidrossiacetone

CHETOSO

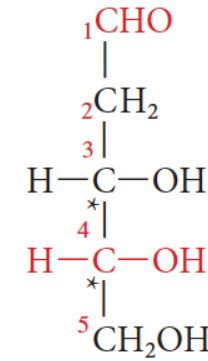
I CARBOIDRATI

MONOSACCARIDI

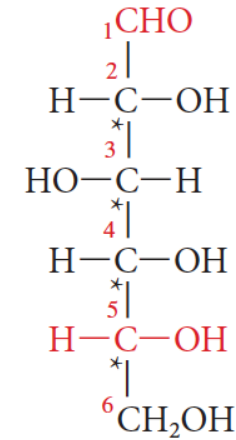
I monosaccaridi più semplici hanno 3 atomi di carbonio e sono detti triosi. A seconda del numero di atomi di carbonio si distinguono tetrosi (4), pentosi (5), esosi (6), fino ad un massimo di nove atomi di carbonio.



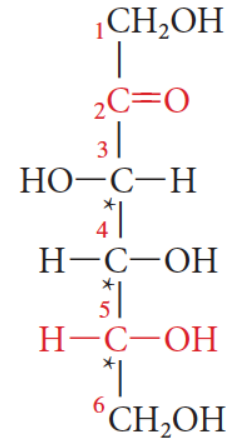
D-ribosio
(aldopentoso)



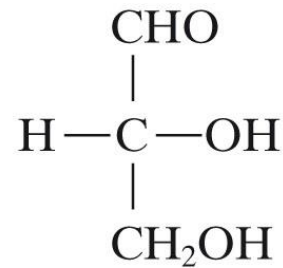
D-desossiribosio
(aldopentoso)



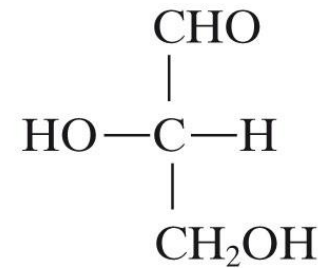
D-glucosio
(aldoesoso)



D-fruttosio
(chetoesoso)



D-gliceraldeide
(ha l'ossidrilica a destra)



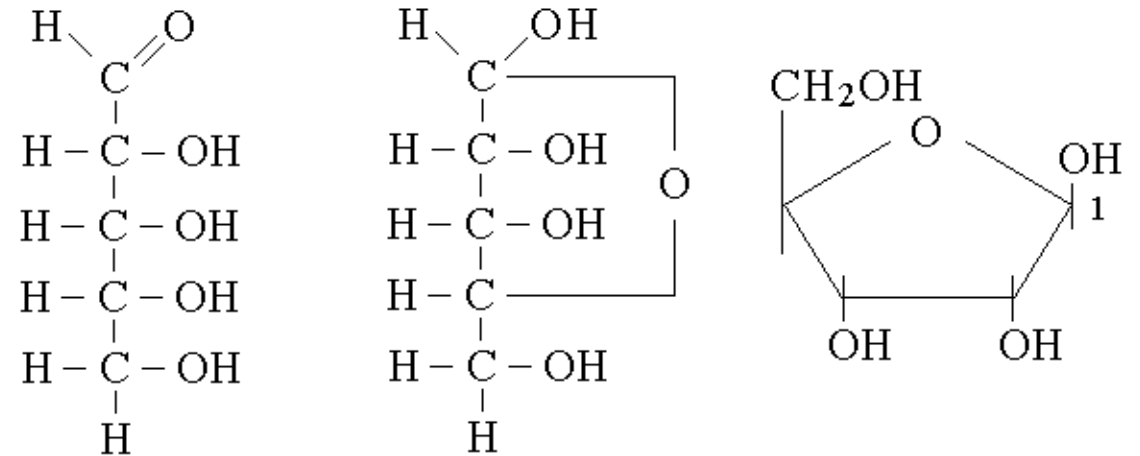
L-gliceraldeide
(ha l'ossidrilica a sinistra)

La gliceraldeide, il più semplice degli aldosi, ha un atomo di carbonio che è definito chirale o asimmetrico. I diversi sostituenti sull'atomo di carbonio rendono possibile l'esistenza di due forme di gliceraldeide. Queste due forme sono chiamate stereoisomeri o forme otticamente attive o ancora enantiomeri: per esempio la gliceraldeide prende il nome di L- o D- gliceraldeide a seconda il gruppo —OH si trovi a sinistra oppure a destra del carbonio.

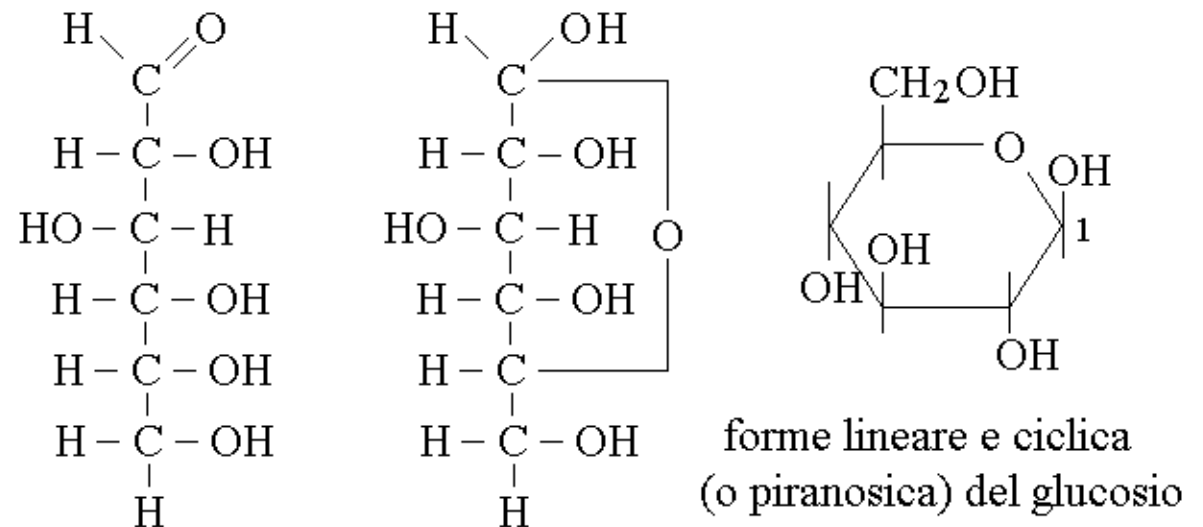
I CARBOIDRATI

CICLIZZAZIONE DEI MONOSACCARIDI

Nei monosaccaridi tendono ad avere luogo reazioni di addizione nucleofila tra il gruppo —OH di uno dei carboni terminali e il gruppo aldeidico o chetonico. Si formano così le forme cicliche in luogo di quelle lineari. Sono naturalmente possibili due distinte forme di ciclizzazione a seconda che il gruppo carbonilico reagisca con il quarto o il quinto ossidrile della molecola formando quindi nei due casi rispettivamente un ciclo a sei atomi di carbonio, che viene definito convenzionalmente **piranosico**, o uno a sei termini, che viene invece definito convenzionalmente **furanosico**. Per il glucosio la struttura più stabile è quella piranosica, mentre il ribosio deve necessariamente ciclizzarsi in forma furanosica.



il ribosio nelle forme lineare e ciclica (o furanosica)

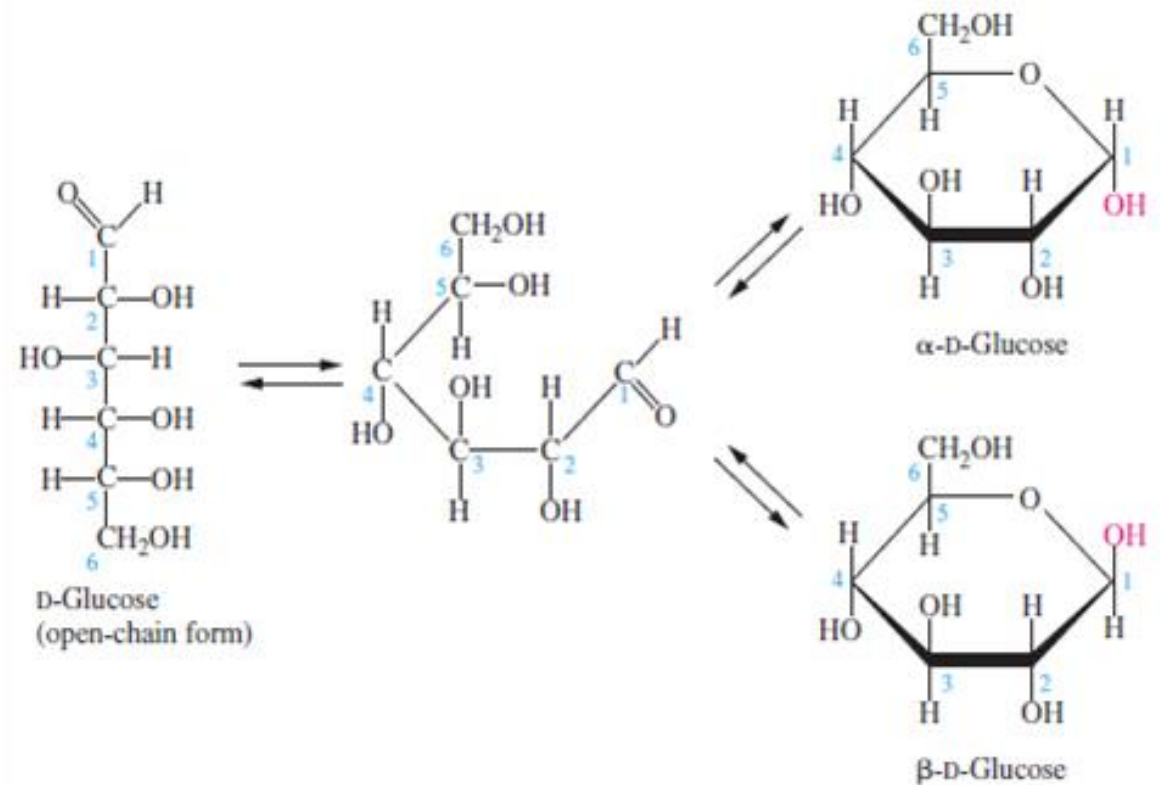


forme lineare e ciclica (o piranosica) del glucosio

I CARBOIDRATI

CICLIZZAZIONE DEI MONOSACCARIDI

Sono possibili due distinte forme di ciclizzazione la cui diversità è dovuta alla diversa direzione di attacco da parte del gruppo carbonilico rispetto alla struttura del gruppo ossidrilico. Quando i monosaccaridi ciclizzano, il gruppo -OH legato al C1 può trovarsi dallo stesso lato del gruppo CH₂OH legato al carbonio 6, rispetto al piano dell'anello (**posizione cis**), oppure dal lato opposto (**posizione trans**). Gli isomeri di posizione rispetto al C1 sono detti **anomeri**. I monosaccaridi con l' -OH al C1 in posizione *cis* sono detti **anomeri β**, quelli in *trans* sono detti **anomeri α**.



I CARBOIDRATI

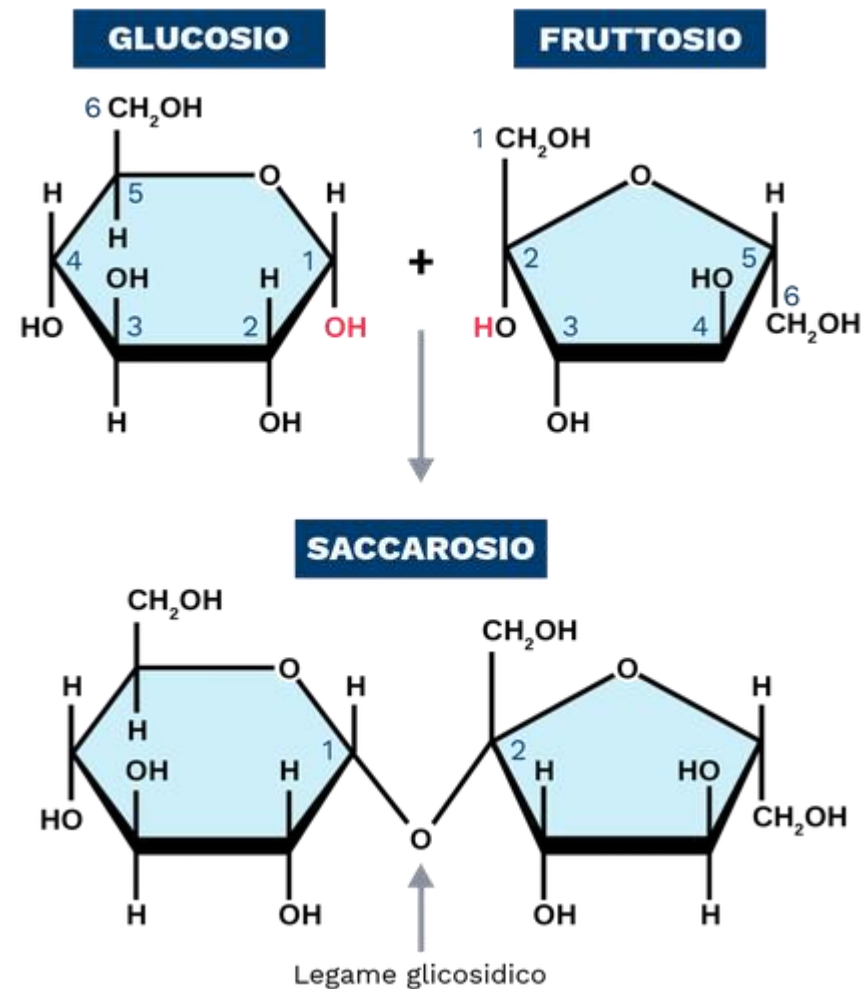
DISACCARIDI

Sono zuccheri composti da due monosaccaridi uniti tra loro da legame GLICOSIDICO. Si assiste alla formazione del legame glicosidico nel momento in cui un gruppo ossidrilico di uno zucchero reagisce con il carbonio anomero di un altro formando un disaccaride con liberazione di una molecola d'acqua.

Il legame che si forma prende il nome di legame O-glicosidico.

Esempi di disaccaridi comuni:

- Saccarosio, costituito da due monosaccaridi, il glucosio e il fruttosio, legati insieme
- Lattosio, composto da glucosio e galattosio.
- Maltosio, costituito da due molecole di glucosio legate insieme.



I CARBOIDRATI

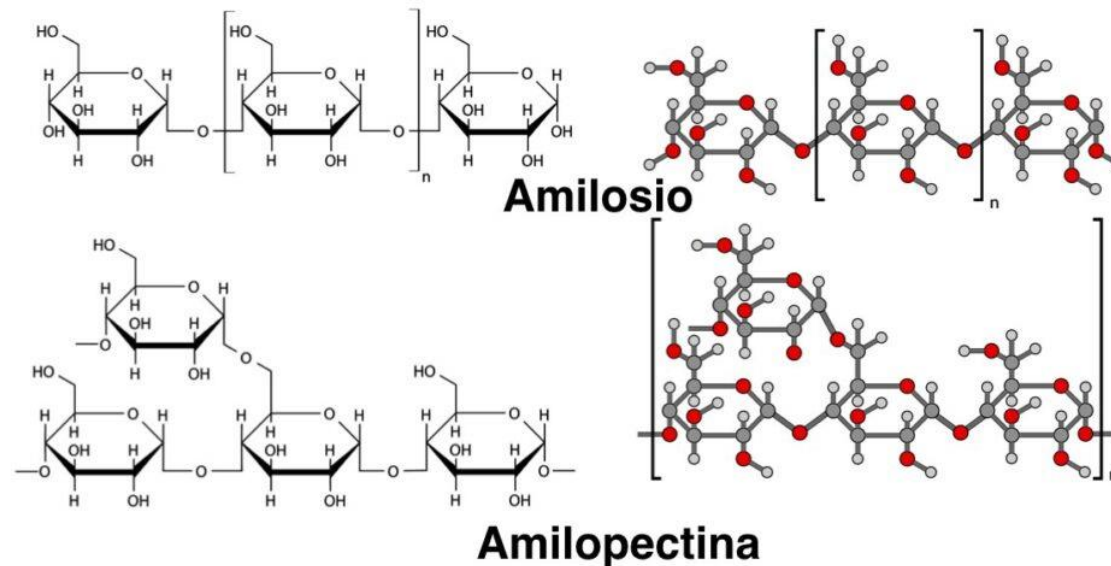
POLISACCARIDI

I polisaccaridi sono polimeri dei monosaccaridi; presentano alta massa molecolare e sono formati, in media, da 100 unità monomeriche.

I polisaccaridi più noti del glucosio:

AMIDO

Riserva energetica delle piante, è un polimero formato da amilosio, catena pressoché lineare di α -glucosio, e amilopectina a catena ramificata.



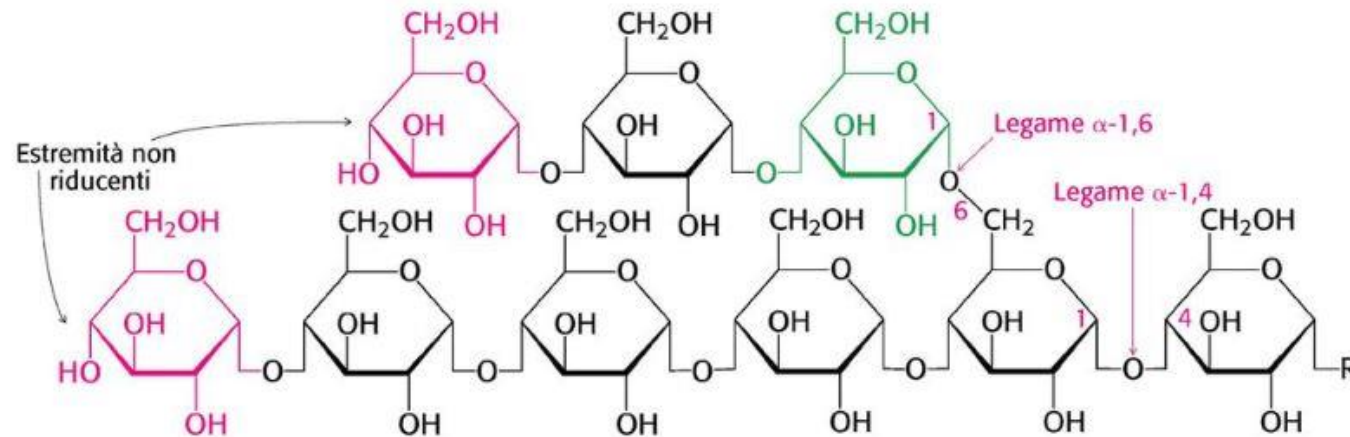
I CARBOIDRATI

POLISACCARIDI

I polisaccaridi più noti del glucosio:

GLICOGENO

Riserva energetica degli organismi animali, ha una struttura molto ramificata ed è costituito da più di 100 000 unità di glucosio.



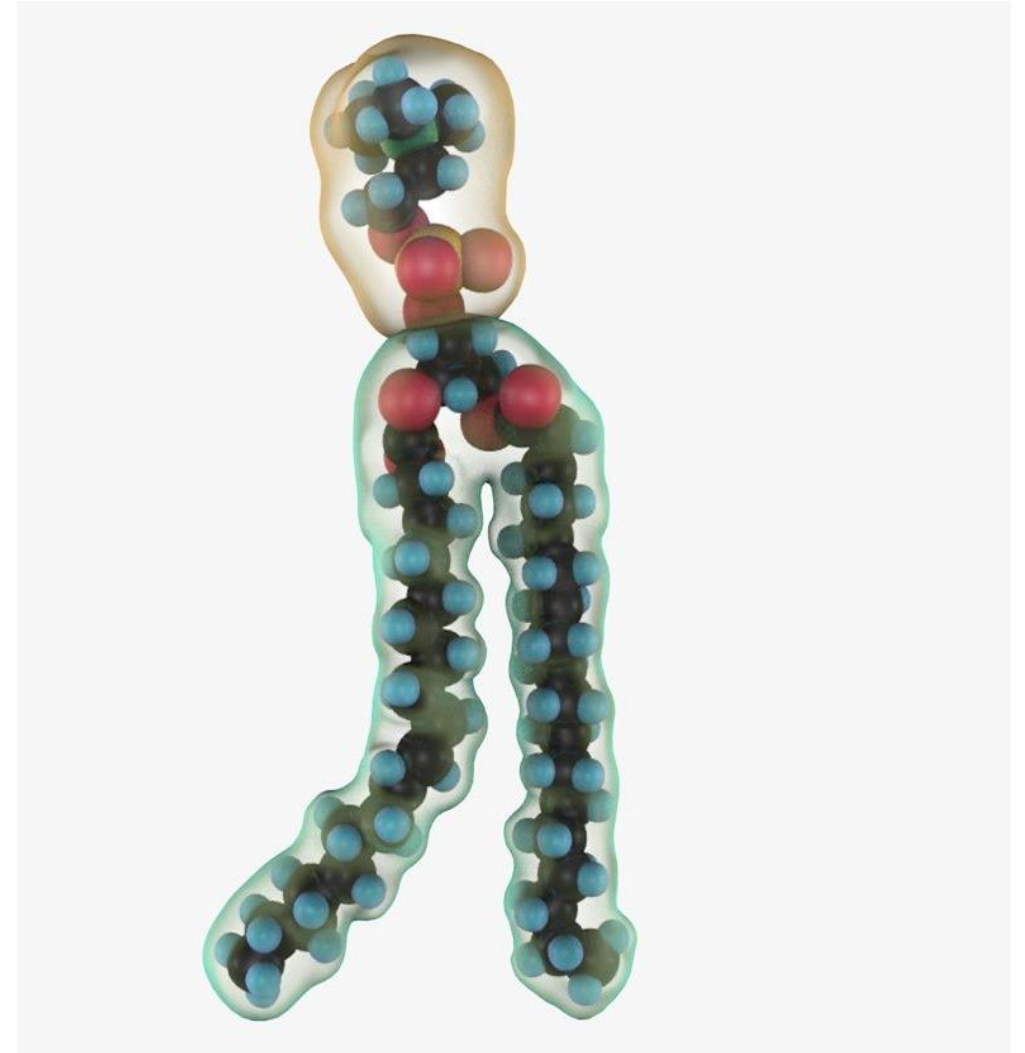
CELLULOSA

Costituente principale del mondo vegetale, è formata da lunghissime catene lineari di β-D-glucosio, con massa molecolare media di 500 000 u.

Struttura e funzione dei lipidi

Sommario

- Acidi grassi
- Trigliceridi
- Lipidi di membrana:
Fosfolipidi, glicolipidi e steroidi



I LIPIDI

I lipidi (chiamati anche grassi) sono composti di origine biologica, eterogenei dal punto di vista chimico, che condividono la caratteristica di essere scarsamente solubili in acqua. Di conseguenza, posti in soluzione acquosa, tendono a separarsi e formare una fase propria come accade ad esempio se si mescolano acqua e olio.

Da un punto di vista fisiologico sono distinguibili in:

- **LIPIDI DI DEPOSITO** con funzione energetica e protettiva rappresentati principalmente dai trigliceridi
- **LIPIDI STRUTTURALI**, costituenti fondamentali delle membrane cellulari ed intracellulari (fosfolipidi, glicolipidi e colesterolo)

Un sistema convenzionale di classificazione dei lipidi è quello basato sulla presenza o meno, nella molecola, di acidi grassi. Da questo punto di vista, si distinguono:

- LIPIDI COMPLESSI** contengono legate covalentemente molecole di acidi grassi (acilgliceroli, fosfogliceridi, sfingolipidi)
- LIPIDI SEMPLICI** non contengono legate covalentemente molecole di acidi grassi (terpeni, steroidi)

ACIDI GRASSI

Gli acidi grassi sono acidi monocarbossilici la cui molecola contiene una lunga catena alifatica che conferisce loro una marcata idrofobicità. Differiscono per lunghezza della catena, e per il grado di insaturazione.

Essi hanno formula generale: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$

Nome comune	abbreviazione	Nome sistematico
• Acidi grassi saturi:		
– Acido laurico	12:0	(Acido n-dodecanoico)
– Acido miristico	14:0	(Acido n-tetradecanoico)
– Acido palmitico	16:0	(Acido n-esadecanoico)
– Acido stearico	18:0	(Acido n-ottadecanoico)
• Acidi grassi insaturi:		
– Acido palmitoleico	16:1(Δ^9)	(Acido cis-9-esadecenoico)
– Acido oleico	18:1(Δ^9)	(Acido cis-9-ottadecenoico)
– Acido linoleico	18:2($\Delta^{9,12}$)	(Acido cis,cis-9,12-ottadecadienoico)
– Acido linolenico	18:3 ($\Delta^{9,12,15}$)	(Acido cis,cis,cis-9,12,15-ottadecatrienoico)
– Acido arachidonico	20:4 ($\Delta^{5,8,11,14}$)	(Acido cis,cis,cis, cis-5,8,11,14-icosatetraenoico)

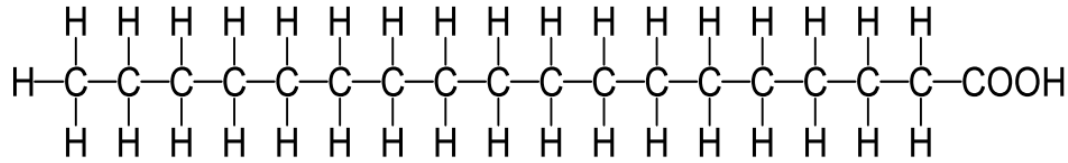
ACIDI GRASSI

Ac. grassi saturi = solo legami C-C singoli),

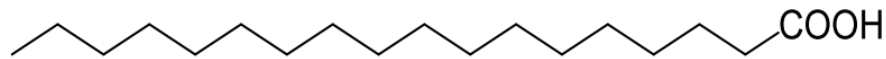
Acidi grassi insaturi = con uno (monoinsaturi) o più (poliinsaturi) doppi legami.

Doppio legame: produce un ripiegamento della catena idrocarburica e ne impedisce la rotazione.

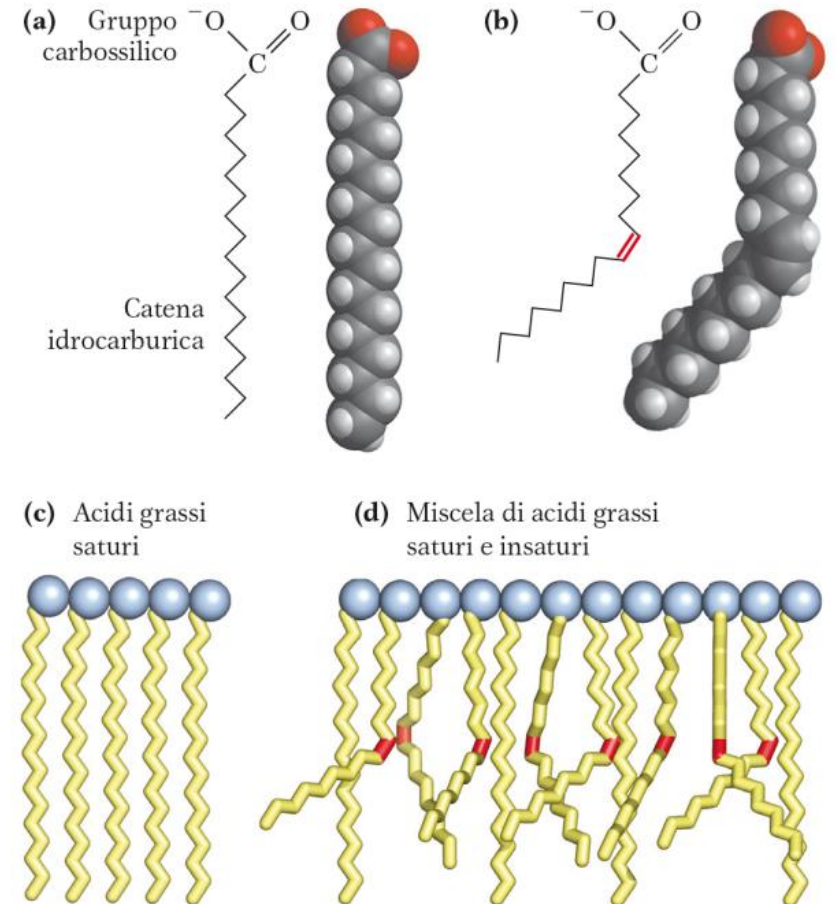
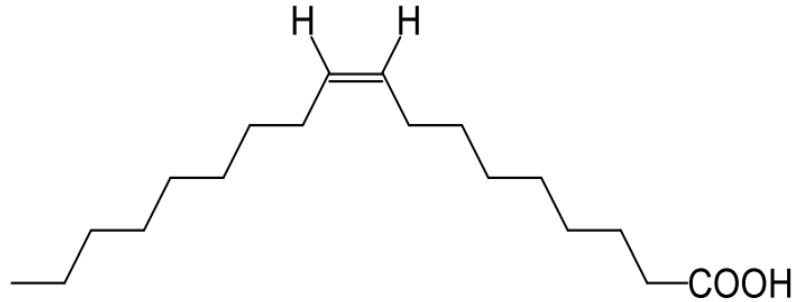
I ripiegamenti prevengono l'impacchettamento delle catene che è possibile invece con gli acidi grassi saturi.



acido stearico



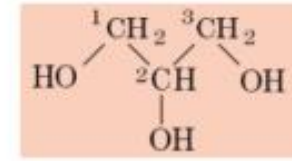
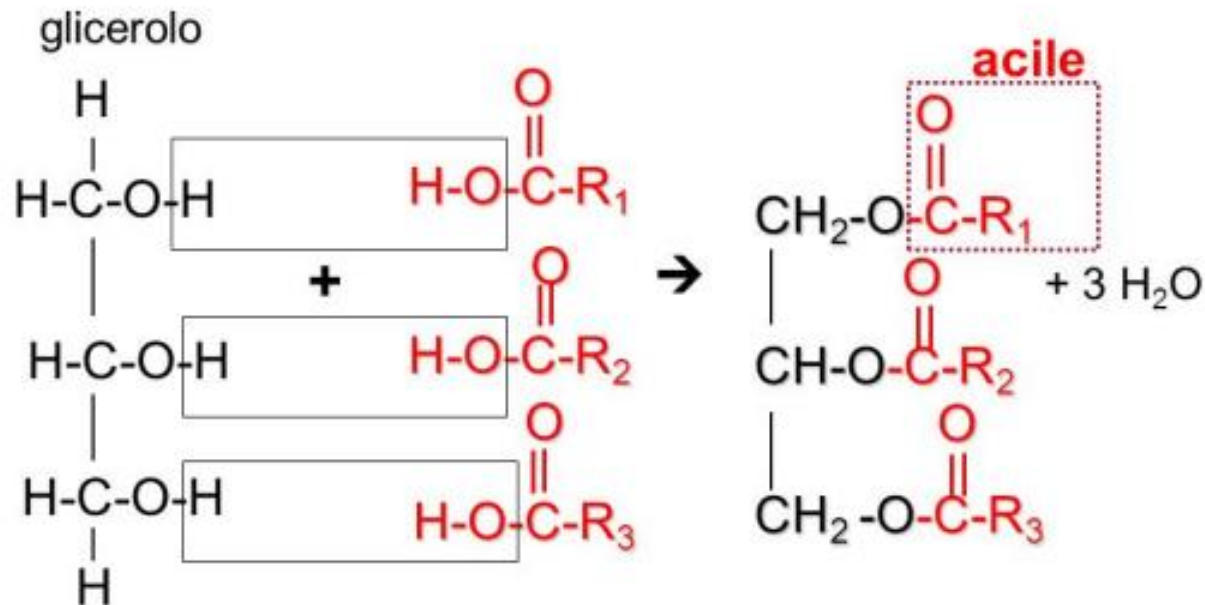
acido oleico



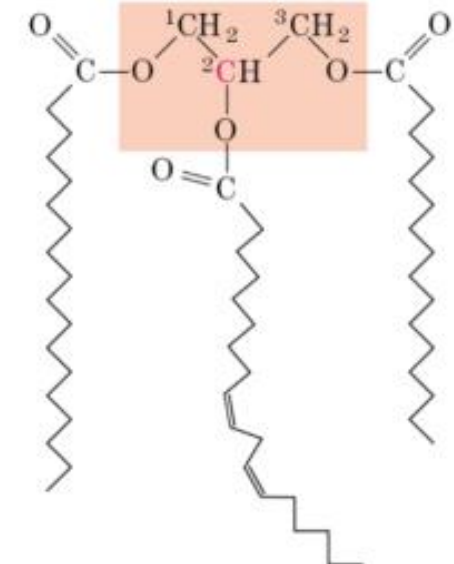
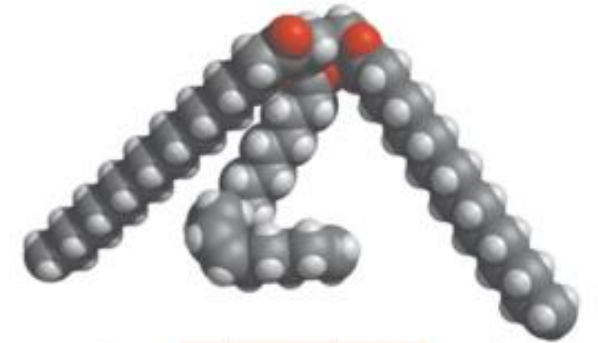
TRIGLICERIDI

Quelli che convenzionalmente vengono definiti GRASSI, si tratta del risultato di un processo di condensazione tra TRE ACIDI GRASSI e una MOLECOLA DI GLICEROLO, formando dei legami di tipo ESTEREO fra carbossili e ossidrili delle quattro molecole. Funzioni: riserva energetica.

Sono classificabili come: SEMPLICI con le tre catene R uguali, MISTI con le catene R diverse fra loro.



Glicerolo

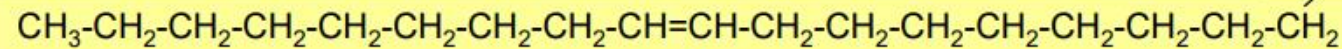
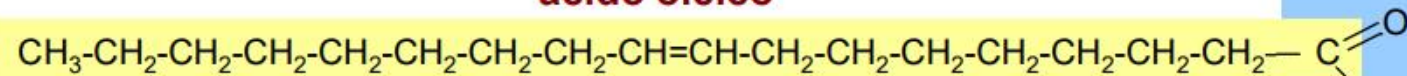


1-Stearil,2-linoleil,3-palmitil glicerolo, un triacilglicerolo misto

CERE

Sono ESTERI derivati dalla esterificazione di un alcool a lunga catena e di un acido grasso; entrambe le catene devono essere di dimensioni maggiori di 14 atomi di carbonio. Sono sature perciò insolubili in acqua e chimicamente inerti, ciò ne conferisce funzioni prettamente protettive si oppongono alla perdita d'acqua e alla penetrazione da parte di batteri

acido oleico



alcool oleilico

Un alveare a 25°C è impermeabile all'acqua



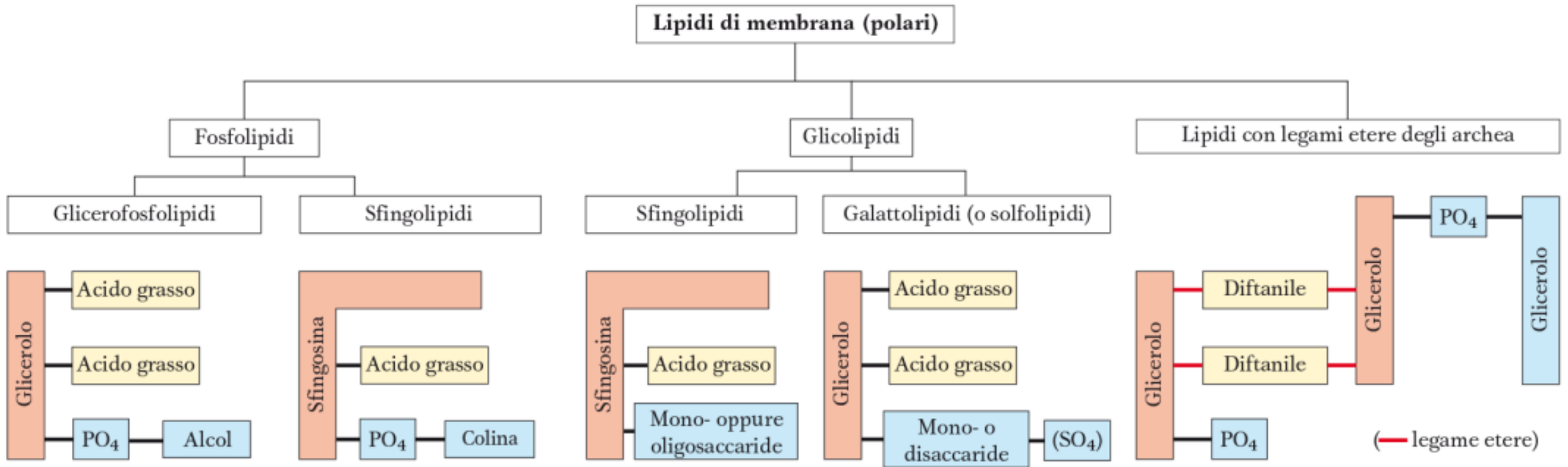
Triacontanilpalmitato →

principale componente della cera d'api

LIPIDI DI MEMBRANA

Differiscono dai trigliceridi in quanto possiedono uno o più gruppi polari, i più presenti in natura sono i FOSFOLIPIDI, elementi essenziali per la costituzione delle membrane cellulari.

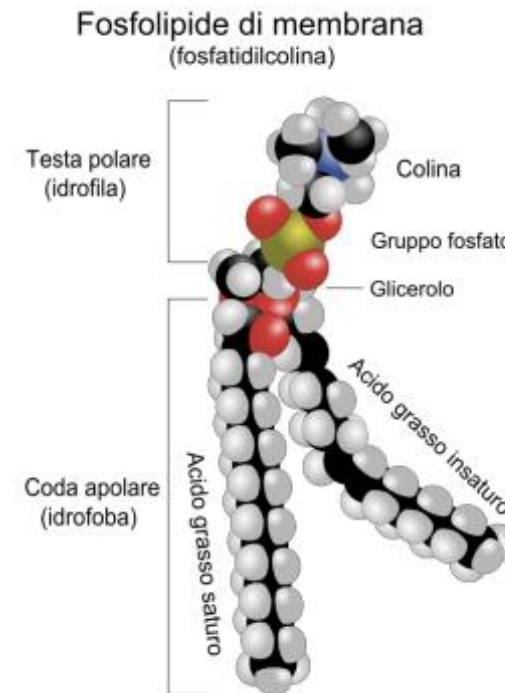
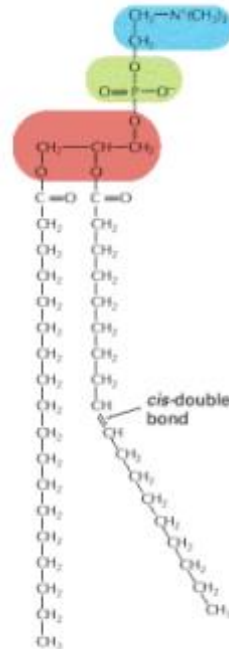
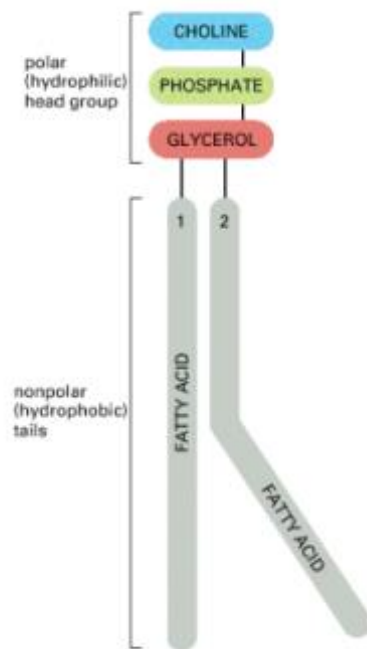
Sono classificabili in: **FOSFOLIPIDI, GLICOLIPIDI E COLESTEROLO**



LIPIDI DI MEMBRANA

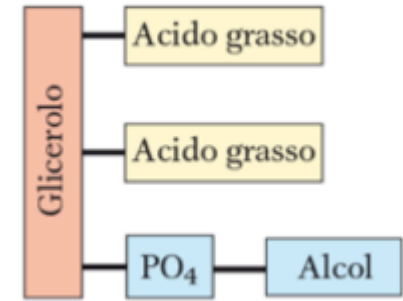
FOSFOLIPIDI

I fosfolipidi costituiscono circa il 40% delle membrane cellulari sia animali che vegetali (l'altro 60% sono proteine). Strutturalmente presentano: GLICEROLO, due ACIDI GRASSI ad esso esterificati, in una posizione periferica si associa la TESTA POLARE DELLA MOLECOLA mediante un legame FOSFOESTEREO, e al fosfato di lega una componente aggiuntiva. I fosfolipidi sono molecole anfipatiche in virtù della presenza dell'acido fosforico e della molecola organica polare, una parte della molecola è nettamente polare ed idrofila (testa polare), al contrario della parte rimanente che, presentando la stessa struttura dei trigliceridi, risulta nettamente apolare ed idrofoba (coda idrofoba) Per questa ragione i fosfolipidi in acqua presentano un comportamento caratteristico; le molecole del fosfolipide tenderanno spontaneamente ad orientarsi in modo da esporre al solvente le teste polari facendo interagire tra loro le porzioni apolari. I fosfolipidi si dividono in glicerofosfolipidi e sfingolipidi.



GLICEROFOSFOLIPIDI

I glicerofosfolipidi detti anche fosfogliceridi derivano dal glicerolo-3-fosfato. Nei fosfogliceridi il carbonio n.1 è esterificato in genere con un acido grasso saturo (R1), mentre il carbonio n.2 è esterificato con un acido grasso insaturo (R2). Il carbonio n.3 presenta legato al gruppo fosforico un gruppo idrofilico (R3) che identifica il fosfogliceride.



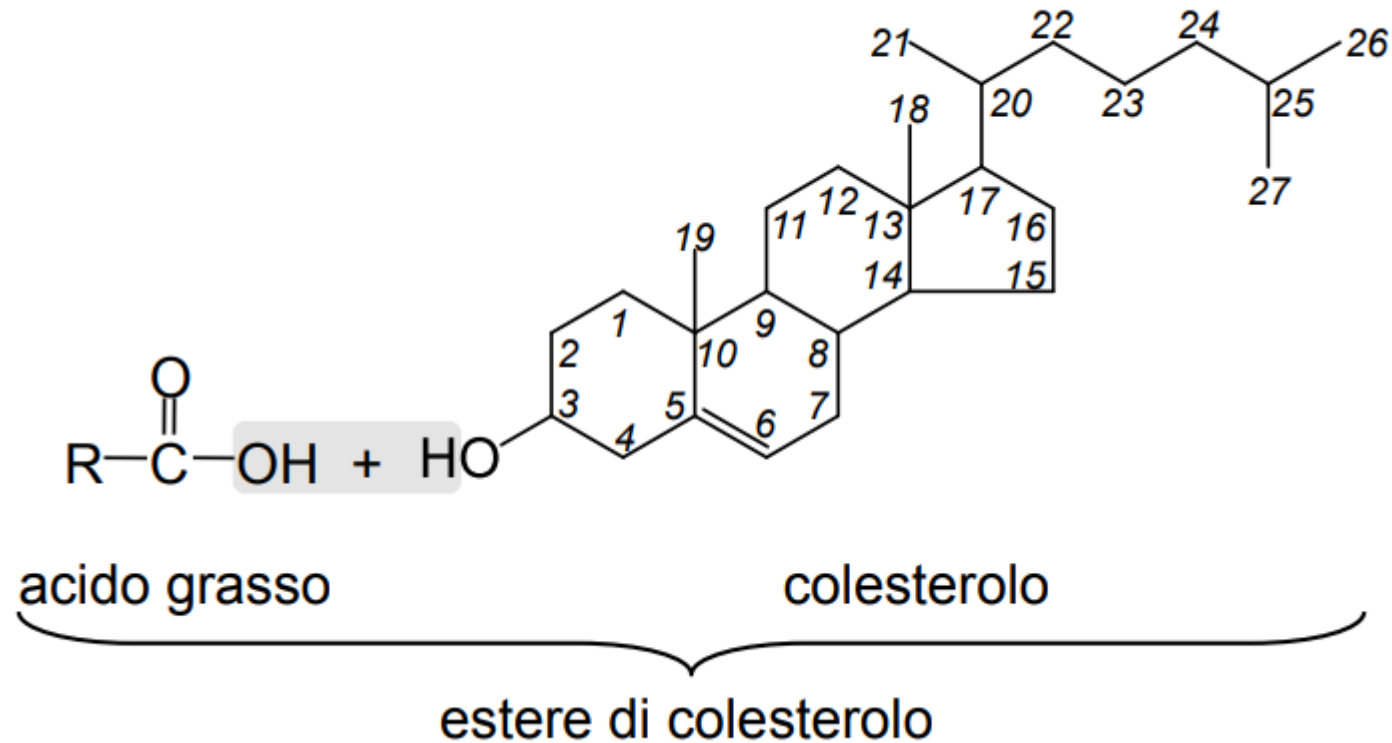
SFINGOLIPIDI

Gli sfingolipidi sono importanti elementi delle membrane cellulari ma, al contrario dei fosfogliceridi, al posto del glicerolo contengono una molecola di sfingosina (un aminoalcol a catena lunga), da una molecola di ac. grasso a lunga catena e da una testa polare unita o da un legame glicosidico o da un ponte fosfodiester

Nome dello sfingolipide	Nome di X—O	Formula di X
Ceramide	—	— H
Sfingomielina	Fosfocolina	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{— P — O — CH}_2\text{—CH}_2\text{—N}^+(\text{CH}_3)_3 \\ \\ \text{O}^- \end{array}$
Glicolipidi neutri Glucosilcerebroside	Glucosio	
Lattosilceramide (un globoside)	Di-, tri-, oppure tetrasaccaride	
Ganglioside GM2	Oligosaccaride complesso	

STERIODI

Gli steroidi sono un gruppo di lipidi che presentano la struttura di base di un idrocarburo policiclico, ciclopentanoperidrofenantrene. Lo steroide più abbondante nei tessuti animali è il colesterolo. Il colesterolo è uno dei principali costituenti delle membrane cellulari e della sostanza bianca del tessuto nervoso



Oltre ad essere un componente delle membrane cellulari, il colesterolo è il precursore di numerose sostanze di grande importanza biologica (vitamina D3, ormoni steroidei, acidi biliari)