

Biochimica: Chimica della Vita

Proprietà molecolari e funzionali dei componenti cellulari

- **Struttura e funzione delle molecole di interesse biologico**
- **Metabolismo delle biomolecole**
 - ✓ **Sintesi**
 - ✓ **Degradazione**
 - ✓ **Regolazione**
- **Evoluzione molecolare**

Nonostante le diversità tra gli organismi viventi, dal punto di vista biochimico esistono diverse similitudini:


- **molte importanti vie metaboliche sono conservate**
- **informazione genetica e sua trasmissione**

Le biomolecole: proprietà strutturali e funzionali

Semplici

- **composti inorganici, composti organici, (amminoacidi, monosaccaridi, basi azotate) acqua, sali minerali, ecc.**

Complesse

- **proteine**
 - **polisaccaridi**
 - **acidi nucleici**
 - **lipidi**
- biopolimeri**
- 

Composizione chimica degli organismi viventi

- ✱ La materia vivente è costituita da un numero relativamente ridotto di elementi chimici
 - ✓ Il 98% del peso secco della materia vivente è costituito da: C, N, O, H, Ca, P, K, S
 - ✓ La rimanente parte è costituita da elementi traccia
 - ✓ Il composto più abbondante è l'acqua (70 %)

✱ Tranne ossigeno e calcio, gli elementi costituenti la materia vivente sono poco presenti nella crosta terrestre

L'evoluzione biologica ha compreso quindi prima una evoluzione chimica

Comparsa dei primi composti organici nell'era prebiotica

³ *(3-4 miliardi di anni fa)*

Tavola Periodica degli Elementi

1 IA 1 H Idrogeno 1.00794	2 IIA 4 Be Berillio 9.012182											13 IIIA 5 B Boro 10.811	14 IVA 6 C Carbonio 12.0107	15 VA 7 N Azoto 14.0074	16 VIA 8 O Ossigeno 15.9994	17 VIIA 9 F Fluoro 18.9984032	18 VIIIA 10 Ne Neon 20.1797	K	
3 2 Li Litio 6.941	11 3 Na Sodio 22.989770	12 2 Mg Magnesio 24.3050	3 IIIB	4 IVB	5 VB	6 VIB	7 VIIB	8 VIII	9 VIII	10 VIII	11 IB	12 IIB	13 IIIA 13 Al Alluminio 26.981538	14 IVA 14 Si Silicio 28.0855	15 VA 15 P Fosforo 30.973761	16 VIA 16 S Zolfo 32.066	17 VIIA 17 Cl Cloro 35.453	18 VIIIA 18 Ar Argon 39.948	K L
19 4 K Potassio 39.0983	20 4 Ca Calcio 40.078	21 3 Sc Scandio 44.955910	22 4 Ti Titanio 47.867	23 5 V Vanadio 50.9415	24 6 Cr Cromo 51.9961	25 7 Mn Manganese 54.938049	26 8 Fe Ferro 55.8457	27 9 Co Cobalto 58.933200	28 10 Ni Nichel 58.6934	29 11 Cu Rame 63.546	30 12 Zn Zinco 65.409	31 13 Ga Gallio 69.723	32 14 Ge Germanio 72.64	33 15 As Arsenico 74.92160	34 16 Se Selenio 78.96	35 17 Br Bromo 79.904	36 18 Kr Kriptone 83.798	K L M	
37 5 Rb Rubidio 85.4678	38 5 Sr Stronzio 87.62	39 3 Y Ittrio 88.90585	40 4 Zr Zirconio 91.224	41 5 Nb Niobio 92.90638	42 6 Mo Molibdeno 95.94	43 7 Tc Tecnecio (98)	44 8 Ru Rutenio 101.07	45 9 Rh Rodio 102.90550	46 10 Pd Palladio 106.42	47 11 Ag Argento 107.8682	48 12 Cd Cadmio 112.411	49 13 In Indio 114.818	50 14 Sn Stagno 118.710	51 15 Sb Antimonio 121.760	52 16 Te Tellurio 127.60	53 17 I Iodio 126.90447	54 18 Xe Xeno 131.293	K L M N	
55 6 Cs Cesio 132.90545	56 6 Ba Bario 137.327	57 to 71 Lantanidi	72 6 Hf Afrio 178.49	73 7 Ta Tantalio 180.9479	74 8 W Tungsteno 183.84	75 9 Re Renio 186.207	76 10 Os Osmio 190.23	77 11 Ir Iridio 192.217	78 12 Pt Platino 195.078	79 13 Au Oro 196.96655	80 14 Hg Mercurio 200.59	81 15 Tl Tallio 204.3833	82 16 Pb Piombo 207.2	83 17 Bi Bismuto 208.98038	84 18 Po Polonio (209)	85 19 At Astatio (210)	86 18 Rn Radone (222)	K L M N O	
87 7 Fr Francio (223)	88 7 Ra Radio (226)	89 to 103 Attinidi	104 7 Rf Rutherfordio (261)	105 8 Db Dubnio (262)	106 9 Sg Seaborgio (266)	107 10 Bh Bohrio (264)	108 11 Hs Hassio (269)	109 12 Mt Meitnerio (268)	110 13 Ds Darmstadtio (271)	111 14 Rg Roentgenio (272)	112 15 Uub Ununbio (285)	113 16 Uut Ununtrio (284)	114 17 Uuq Ununquadio (289)	115 18 Uup Ununpentio (288)	116 19 Uuh Ununhexio (292)	117 18 Uus Ununseptio	118 18 Uuo Ununoctio	K L M N O P	

Le masse atomiche tra sono quelle degli isotopi più stabili o più comuni.

Design Copyright © 1997 Michael Dayah (michael@dayah.com) <http://www.dayah.com/periodic/>

Nota: il sotto gruppo dei numeri 1-18 è stato adottato nel 1984 dalla International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). I nomi degli elementi 112-118 sono gli equivalenti latini di quei nomi.

57 La Lantanio 138.9055	58 Ce Cerio 140.116	59 Pr Praseodimio 140.90765	60 Nd Neodimio 144.24	61 Pm Promezio (145)	62 Sm Samario 150.36	63 Eu Europio 151.964	64 Gd Gadolino 157.25	65 Tb Terbio 158.92534	66 Dy Disprosio 162.500	67 Ho Olmio 164.93032	68 Er Erbio 167.259	69 Tm Tulio 168.93421	70 Yb Itterbio 173.04	71 Lu Lutezio 174.967
89 Ac Attinio (227)	90 Th Torio 232.0381	91 Pa Protoattinio 231.03588	92 U Uranio 238.02891	93 Np Nettunio (237)	94 Pu Plutonio (244)	95 Am Americio (243)	96 Cm Curio (247)	97 Bk Berkelio (247)	98 Cf Californio (251)	99 Es Einsteinio (252)	100 Fm Fermio (257)	101 Md Mendelevio (258)	102 No Nobelio (259)	103 Lr Laurenzio (262)

I Legami chimici e classificazione

**Nelle molecole, gli atomi dei vari elementi sono uniti
mediante legami chimici**

INTRAMOLECOLARI

- ✓ **L. ionico**
- ✓ **L. covalente**
 - **Omeopolare**
 - **Eteropolare**
 - **Dativo**
- ✓ **L. metallico**

INTERMOLECOLARI

- ✓ **Dipolo-dipolo**
- ✓ **Ione-dipolo**
- ✓ **Ponte ad idrogeno**
- ✓ **van der Waals**

Legame ionico

Il legame ionico è dovuto all'attrazione elettrostatica che si instaura tra **anioni e **cationi**, ioni di carica opposta.**

Sono tipici dei sali, composti solidi cristallini con elevate temperature di fusione.

I solidi ionici non conducono la corrente elettrica allo stato solido e diventano conduttori di seconda specie quando vengono fusi (allo stato liquido) o sciolti in acqua.

La formazione del legame ionico tra due atomi neutri prevede quindi il trasferimento di elettroni da un atomo all'altro.

Notazione di Lewis per il legame ionico

Gli elettroni dello strato più esterno (di valenza) vengono indicati con dei puntini intorno al simbolo dell'elemento.

I primi quattro si indicano ai quattro lati del simbolo; gli altri (sino ad 8) vengono successivamente abbinati ai precedenti.

Nella formazione degli ioni si tolgono o si aggiungono elettroni (punti) e si indica la carica con un apice alla destra del simbolo dell'elemento.



Tipi di legami covalenti

- ✓ **L. omonucleari (omeopolari)**
- ✓ **L. eteronucleari (eteropolari)**
- ✓ **L. dativo (eteropolari)**

Ordine di legame

Identifica il numero di coppie di elettroni condivise tra due atomi: singolo (una coppia) **doppio** (due coppie) e **triplo** (tre coppie).

Notazione di Lewis per il legame covalente

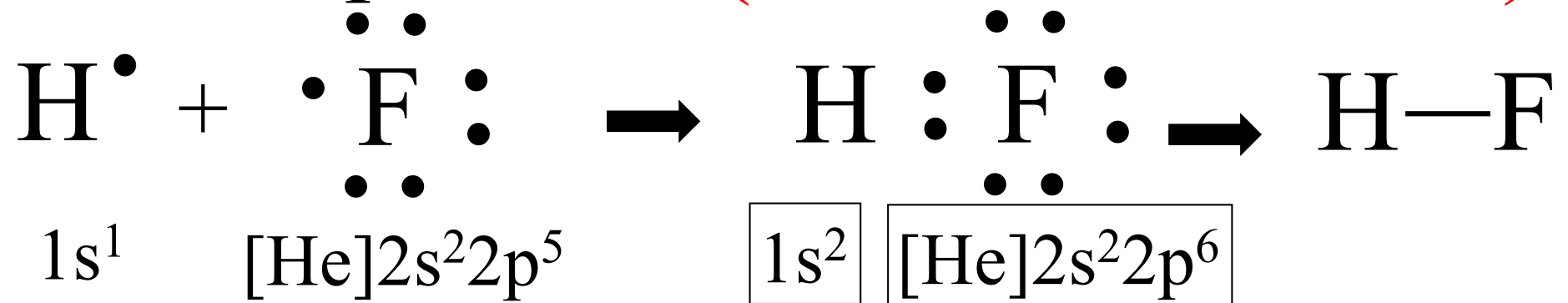
Ad esempio per la formazione del legame covalente nella molecola H₂ può essere descritta così:



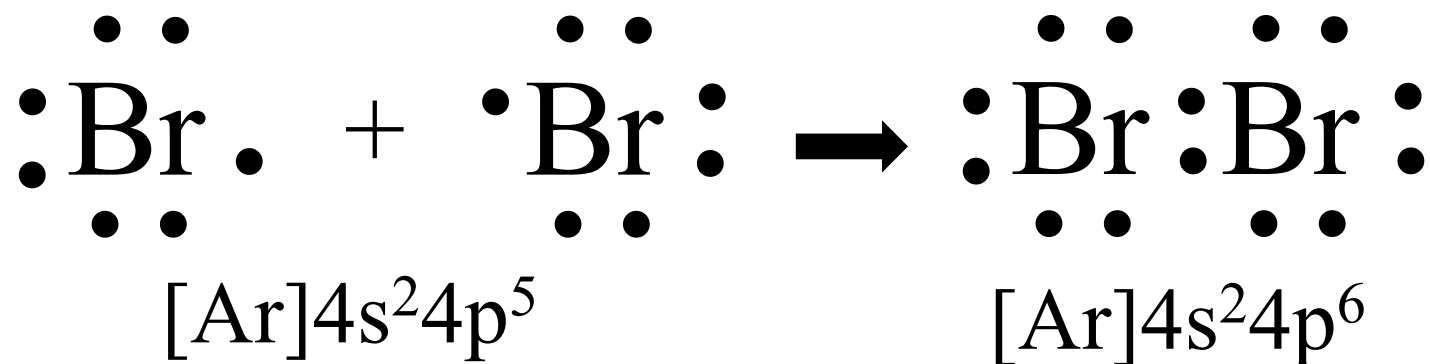
Nella notazione di Lewis, il legame covalente si indica con una coppia di elettroni tra i due atomi legati. In alternativa, si mette un trattino che indica appunto una coppia di elettroni condivisa.

I due elettroni si trovano con elevata probabilità nella regione fra i due atomi per cui si può affermare che ciascun atomo di idrogeno di H₂ presenta la configurazione elettronica dell'elio, 1s².

Esempio: **HF** (acido fluoridrico)

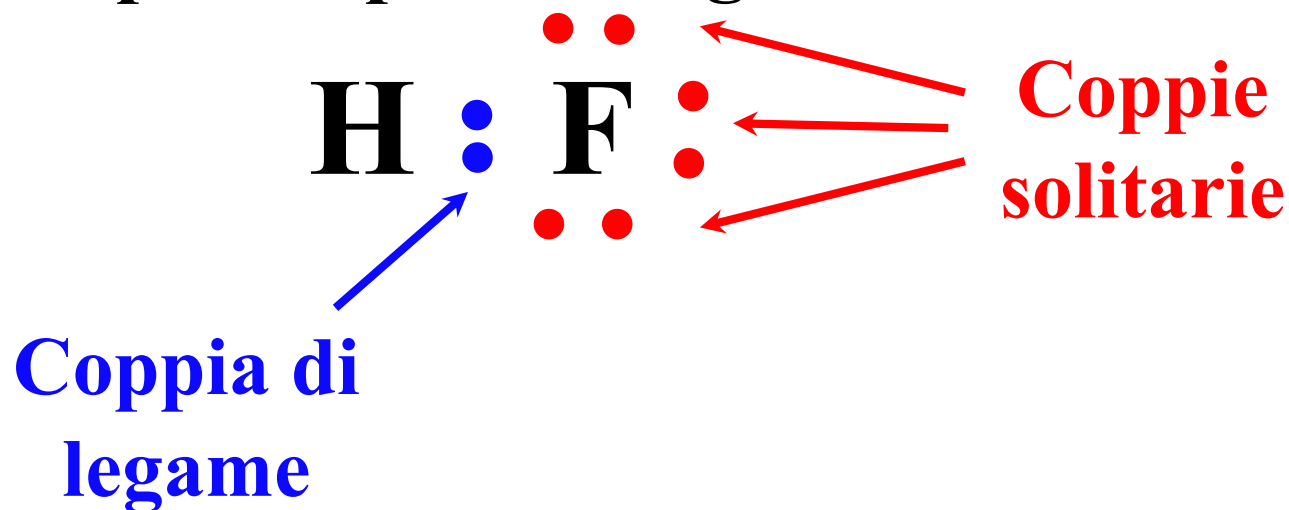


Esempio: **Br₂**



Il legame covalente si forma in seguito all'appaiamento di due elettroni spaiati su ogni atomo. Ciascun atomo acquista così una configurazione elettronica a gas nobile.

Nella notazione di Lewis si identificano coppie di **elettroni di legame** (di valenza o condivisi) e coppie di **elettroni non leganti o solitarie** che non partecipano al legame.



Secondo tale schema, il numero di legami covalenti formati da un atomo è uguale al numero di elettroni disaccoppiati presenti nel suo simbolo di Lewis.

Regola dell'ottetto.

Regola dell'ottetto

Nella formazione di uno o più legami covalenti ognuno degli atomi raggiunge la configurazione elettronica di un gas nobile.

A parte poche eccezioni (H, Li, He), tutti gli altri atomi possono contenere otto elettroni nel loro guscio di valenza.

La tendenza di un atomo in una molecola ad avere otto elettroni nel proprio guscio di valenza è detta regola dell'ottetto.

Questa regola è seguita dalla maggior parte delle molecole ma non da tutte.

Legame covalente polare

Nel caso di un legame covalente fra due atomi uguali, gli elettroni di legame sono equamente condivisi. Cioè essi hanno la stessa probabilità di trovarsi su entrambi gli atomi.

Ciò è dovuto al fatto che la forza di attrazione che un nucleo esercita sugli elettroni di un altro atomo legato è identica.

Quando invece i due atomi legati sono diversi, gli elettroni di legame hanno maggiore probabilità di trovarsi in prossimità di un atomo piuttosto che dell'altro, e si parla di legame covalente polare.

La polarità di un legame covalente può essere dedotta se si conosce il valore di elettronegatività degli atomi legati.

Elettronegatività

Misura la tendenza di un atomo ad attirare su di sé gli elettroni di legame.

Si misura in valori arbitrari e può essere espressa solo per gli elementi che formano legami chimici (*non per i gas nobili*). Esistono, infatti, diverse scale di elettronegatività.

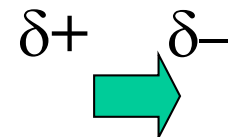
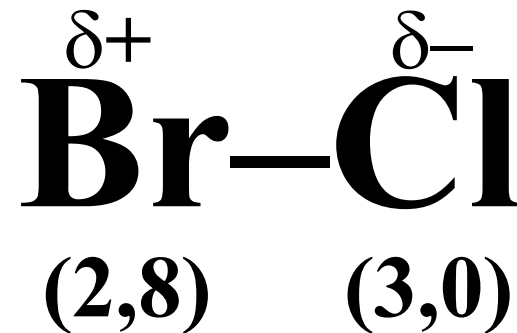
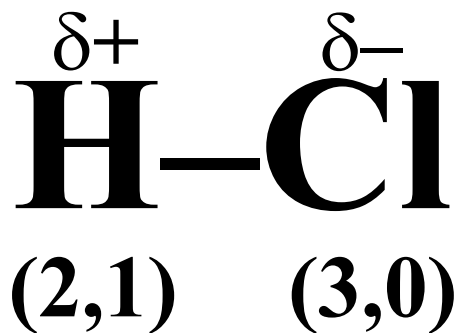
L'elettronegatività secondo Mulliken (χ) rappresenta la media aritmetica dei valori del potenziale di ionizzazione e di affinità elettronica.

La scala di elettronegatività più usata è quella proposta da Pauling, che si basa invece su misure di energie di legame. Qualitativamente le due

¹⁴ **scale sono equivalenti**

Una molecola biatomica con legame covalente polarizzato è caratterizzata da un momento dipolare non nullo.

La molecola risulta polarizzata come un dipolo elettrico con una parziale carica positiva sull'atomo meno elettronegativo ed una parziale carica negativa su quello più elettronegativo.

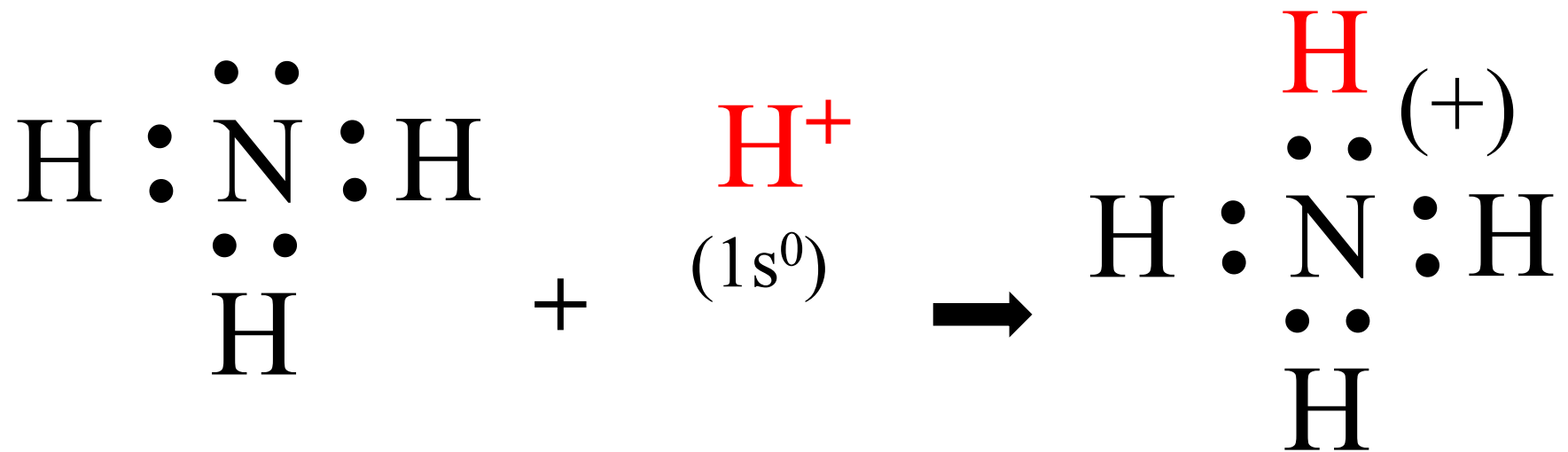


Legame dativo (o di coordinazione)

La coppia di elettroni condivisa tra due atomi proviene solo da uno di essi. Per formare un legame dativo occorre:

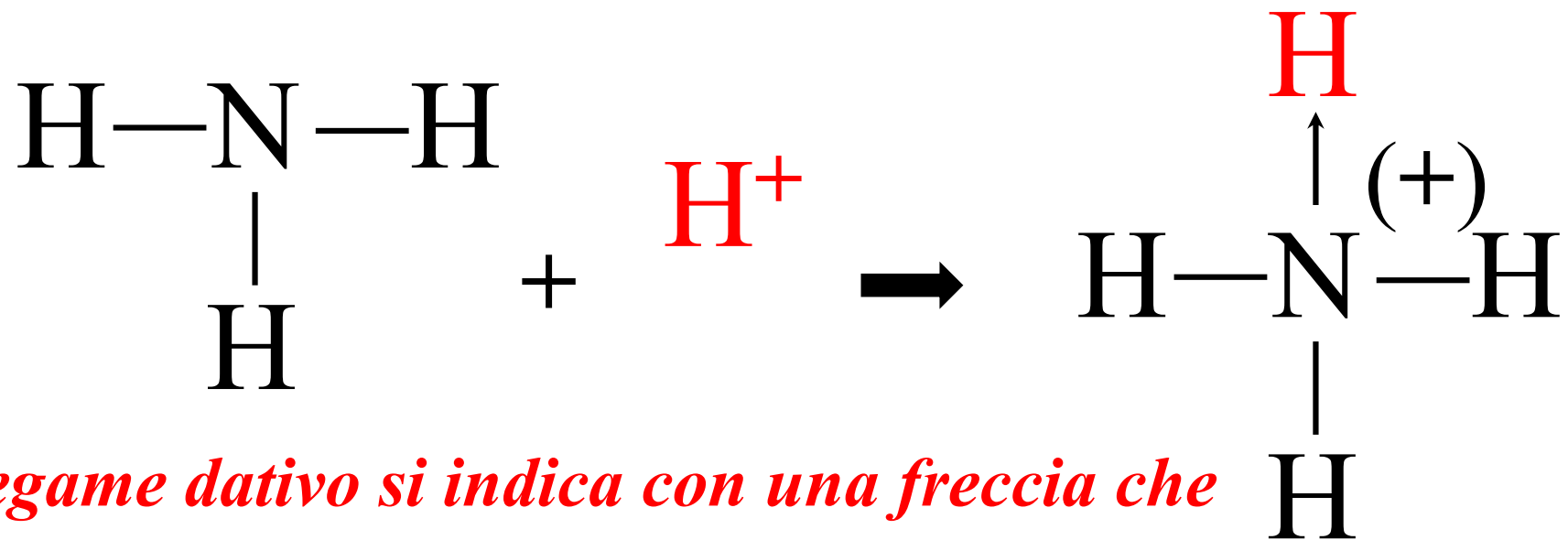
- 1) Un atomo che ha raggiunto lo stato ottetico mediante legami covalenti con una o più coppie solitarie.**
- 2) Un altro atomo (anche in una molecola) che presenta un orbitale vuoto.**

Viene definito anche legame donatore-accettore



Ammoniaca

Ione ammonio

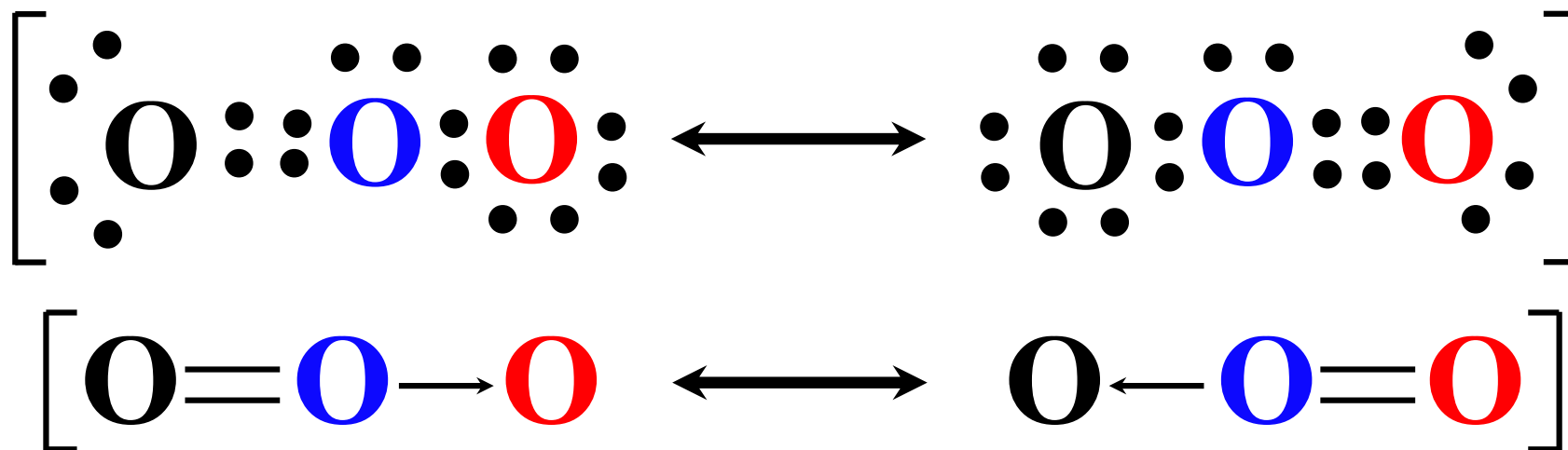


Il legame dativo si indica con una freccia che parte dall'atomo donatore del doppietto elettronico.

Risonanza

Non sempre le formule di struttura di Lewis sono in accordo con i risultati sperimentali.

Ad esempio per l'ozono (O_3) è possibile scrivere due formule di struttura diverse che sono equivalenti



**Ma nessuna delle due formule corrisponde alla realtà:
i due legami sono della stessa lunghezza.**

Le formule di risonanza si scrivono tra parentesi quadre e si separano da una freccia a due punte.

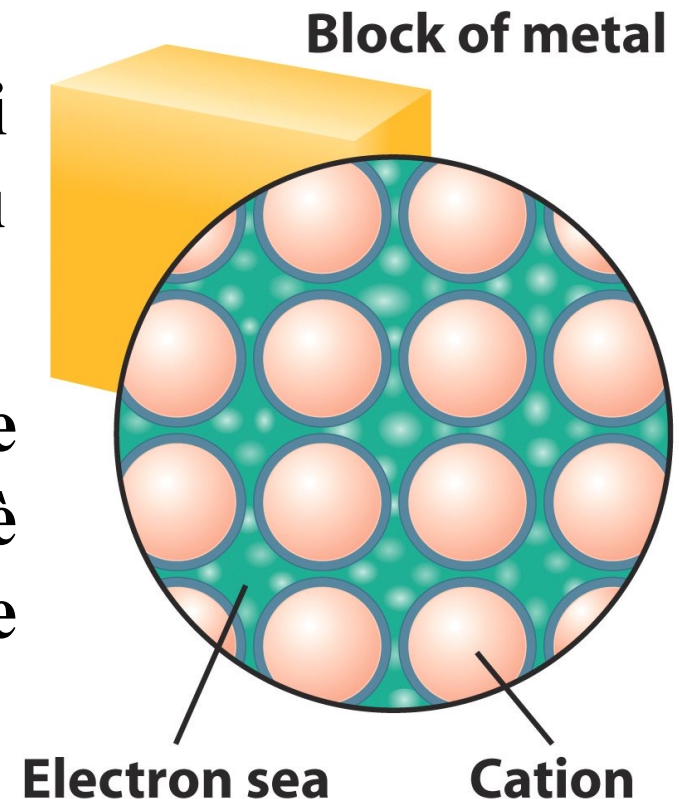
Legame metallico

È caratteristico dei metalli, elementi duttili malleabili e buoni conduttori di calore ed elettricità.

È un legame ad elettroni delocalizzati, quelli dello strato più esterno dell'elemento metallico.

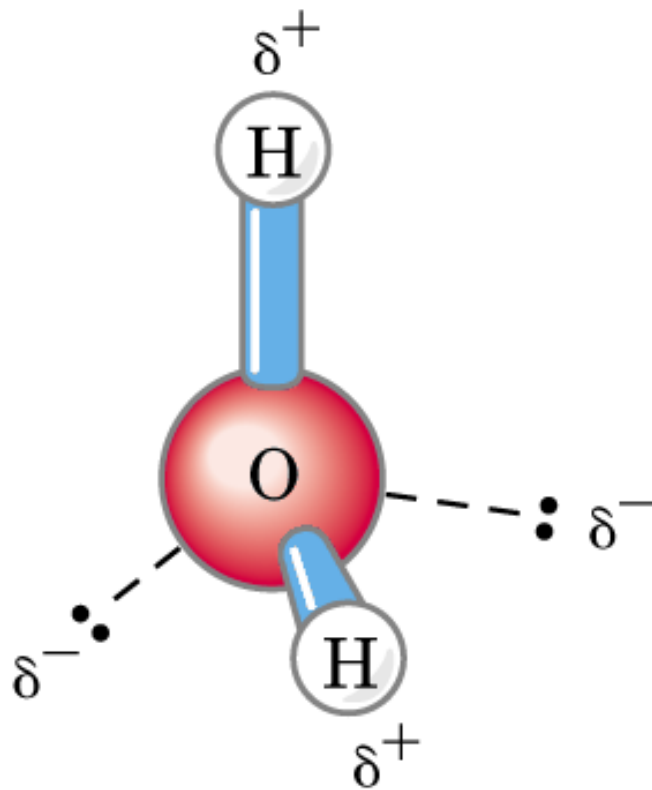
Non è possibile localizzare tutti gli elettroni esterni di tutti gli atomi su atomi specifici.

Pertanto, si verifica una situazione in cui un grande numero di cationi è tenuto insieme da un enorme numero di elettroni.

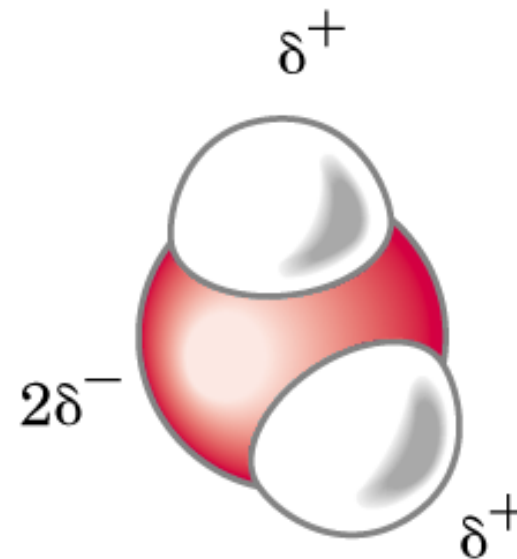


Molecola di acqua

L'ossigeno presenta ibridazione sp^3 . L'ossigeno è legato ai due atomi di idrogeno mediante legami covalenti polarizzati. L'angolo di legame è di circa 105° .

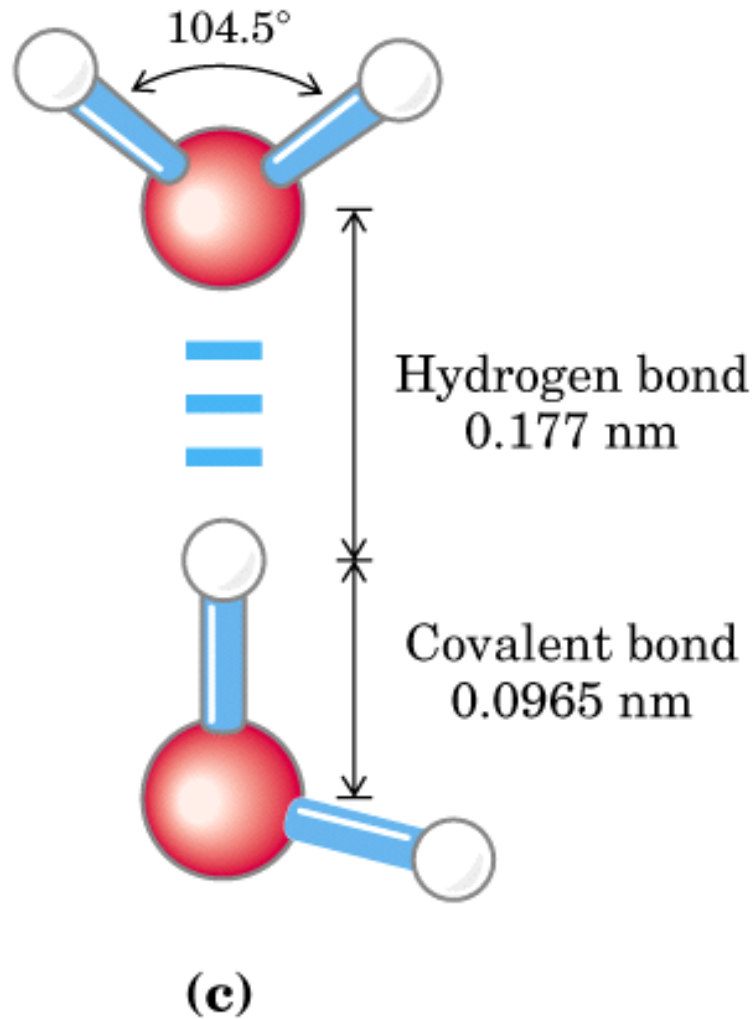


(a)



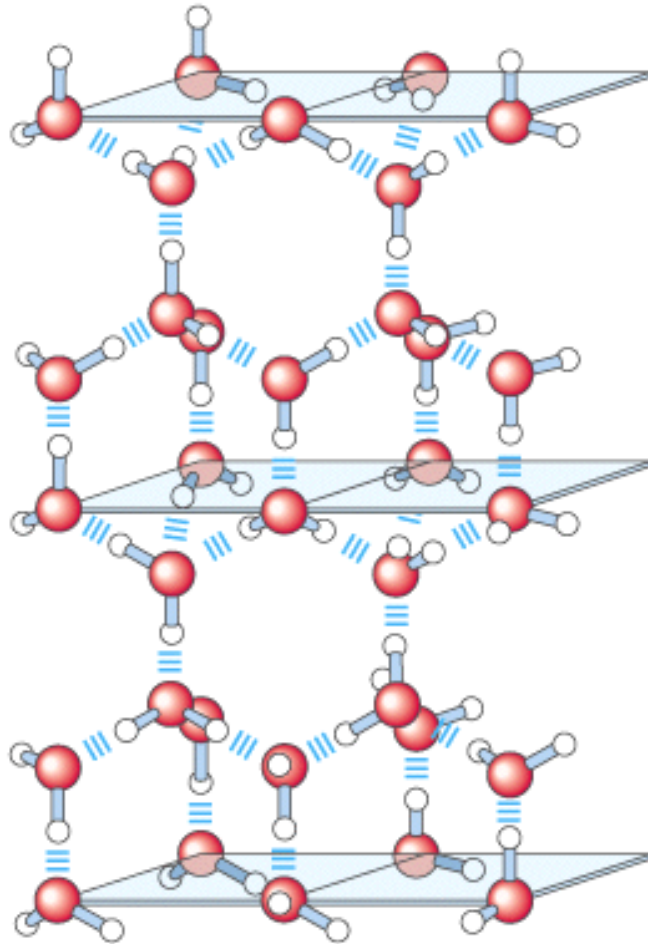
(b)

Il legame ad idrogeno



Il legame ad idrogeno si può formare ogni volta che un atomo di idrogeno, *legato covalentemente ad un atomo fortemente elettronegativo e di piccole dimensioni (F, O, N)*, si trova ad una certa distanza da un altro atomo di questo tipo di elementi.

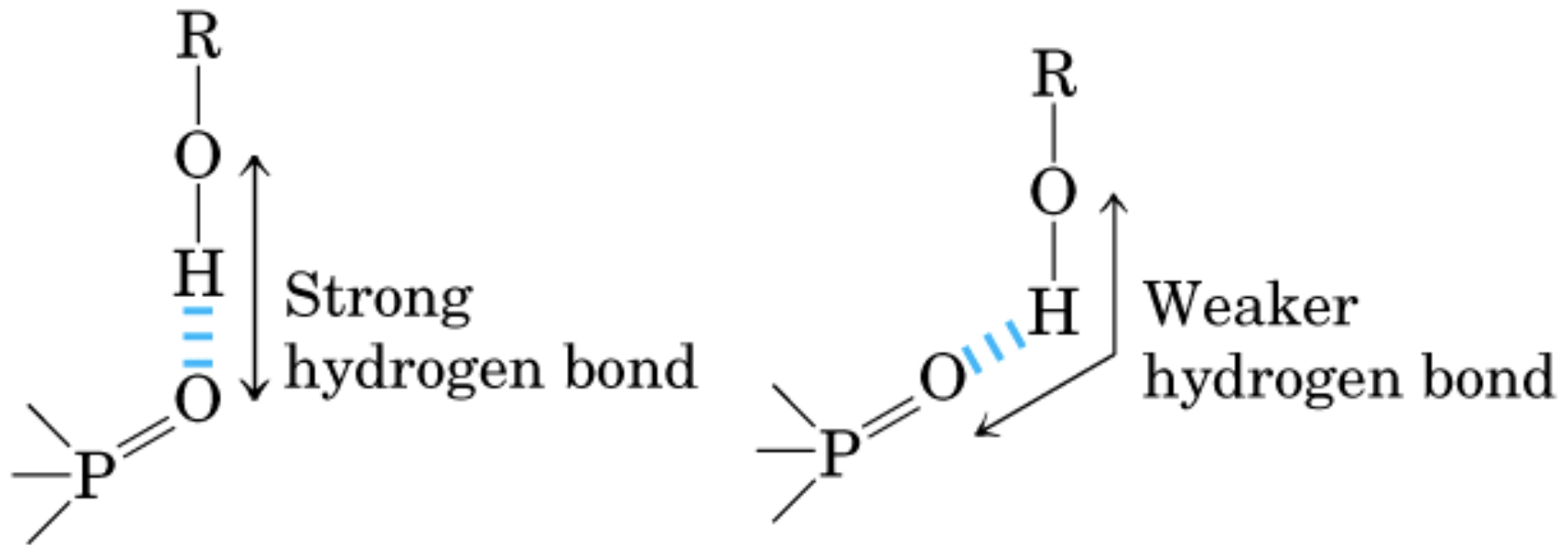
I legami ad idrogeno sono i responsabili dello stato fisico dell'acqua.



Allo stato solido, (ghiaccio) ogni molecola di acqua forma 4 legami ad idrogeno così ordinati da conferire al ghiaccio una struttura cristallina.

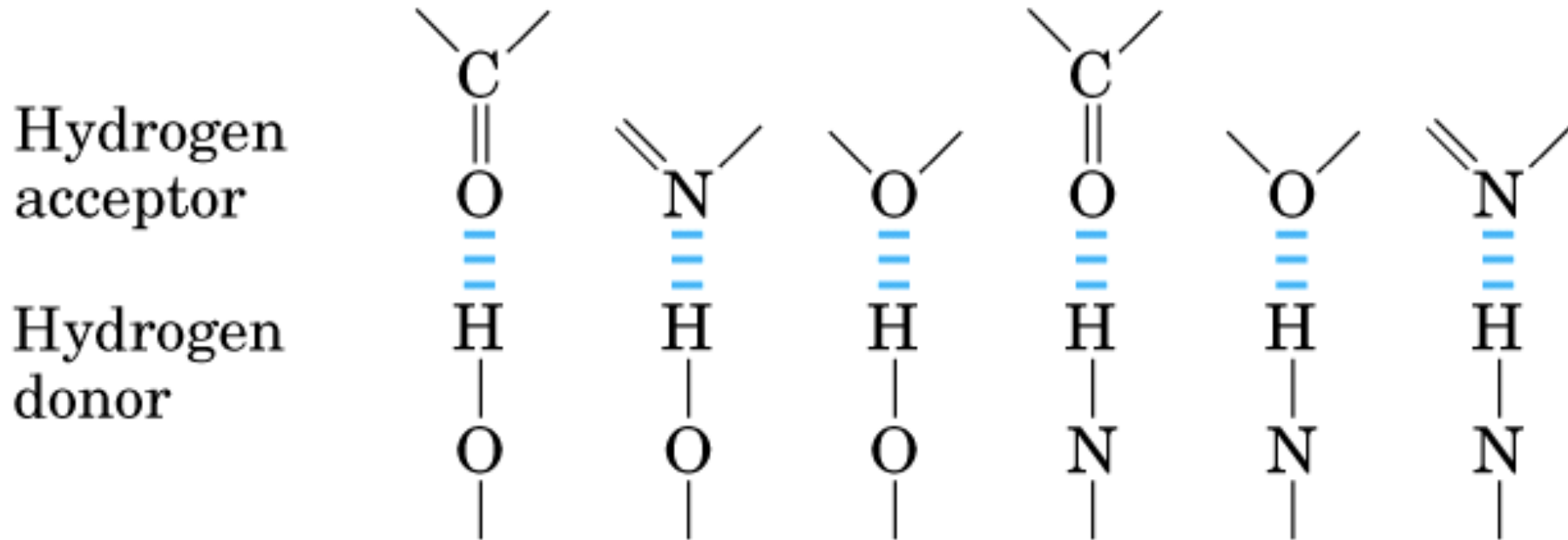
Allo stato liquido, il numero di legami ad idrogeno è inferiore.

L'intensità del legame ad H dipende anche dalla disposizione dei tre atomi considerati.



Il legame è più forte se i tre atomi sono orientati lungo lo stesso asse.

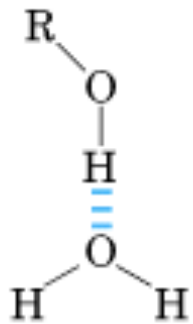
Alcuni esempi di legami ad idrogeno



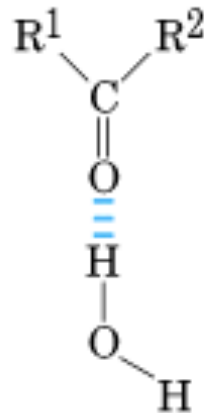
Questi tipi di legami si instaurano ogni volta che
*un atomo di idrogeno fa da ponte tra due atomi
fortemente elettronegativi (N, O, F)*

Alcuni esempi di legami ad idrogeno di importanza biologica

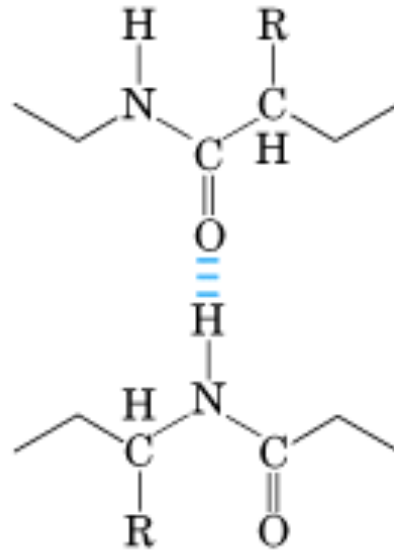
Between the hydroxyl group of an alcohol and water



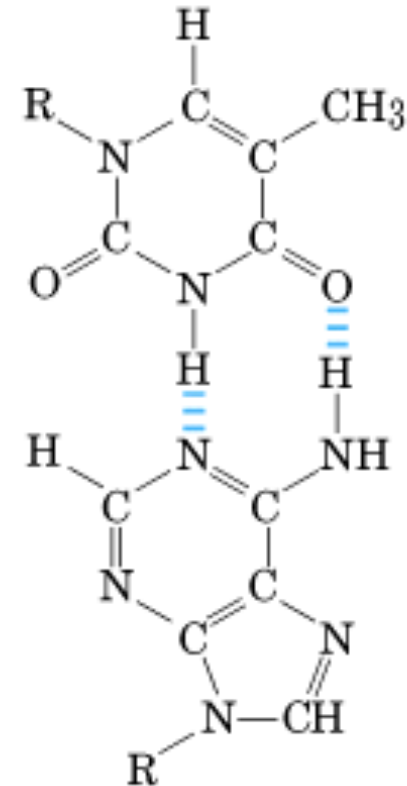
Between the carbonyl group of a ketone and water



Between peptide groups in polypeptides



Between complementary bases of DNA



Thymine

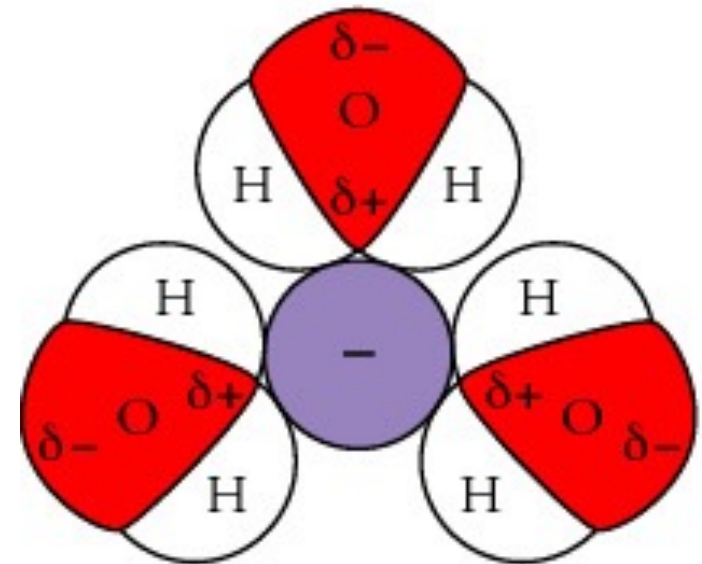
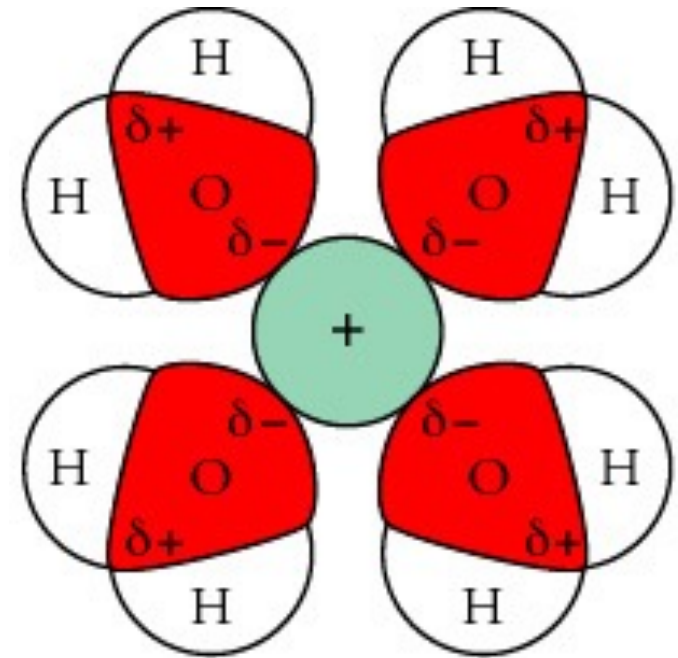
Adenine

L'acqua è il solvente universale nei sistemi biologici.

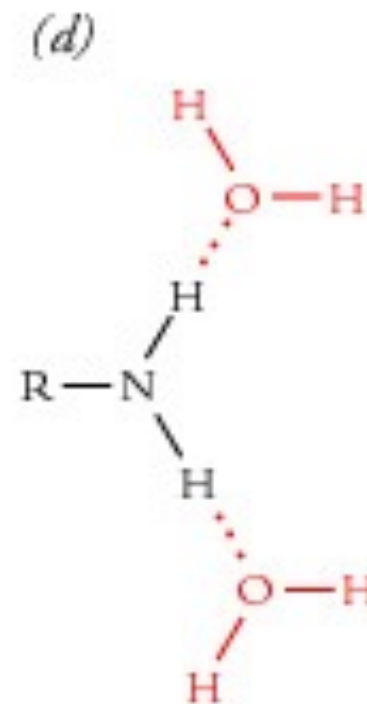
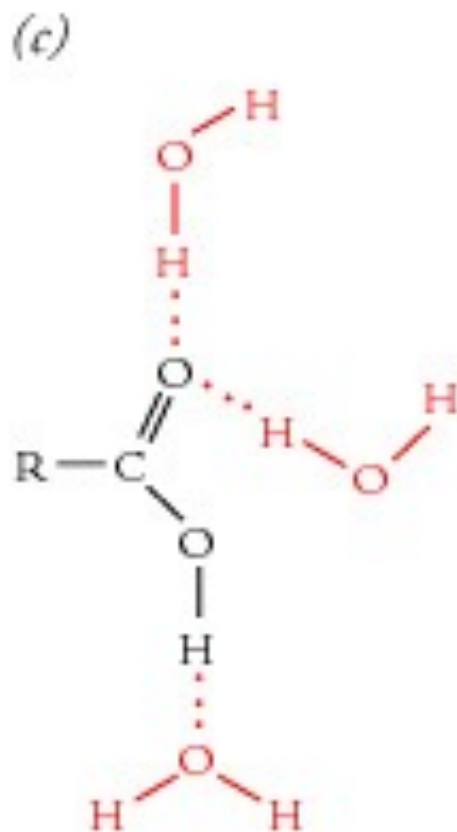
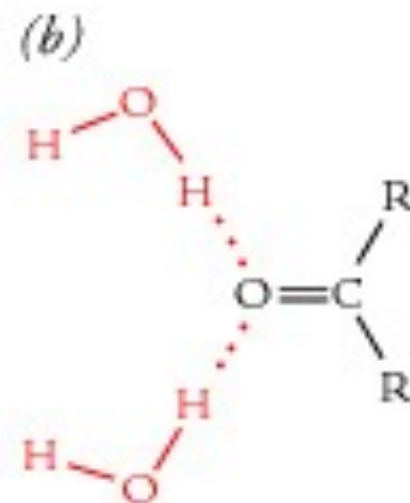
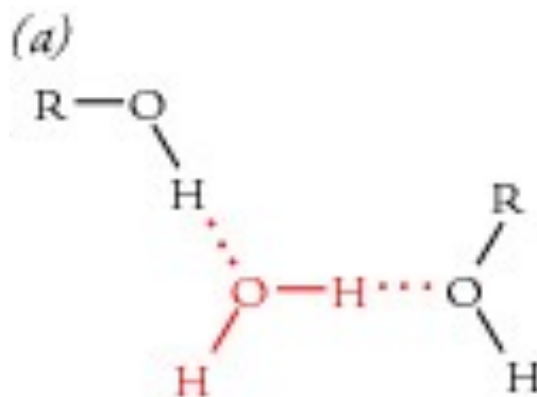
Composto covalente con elevata costante dielettrica.

Solubilizzazione delle sostanze ioniche in ambiente acquoso mediante solvatazione degli ioni.

Dissociazione elettrolitica.

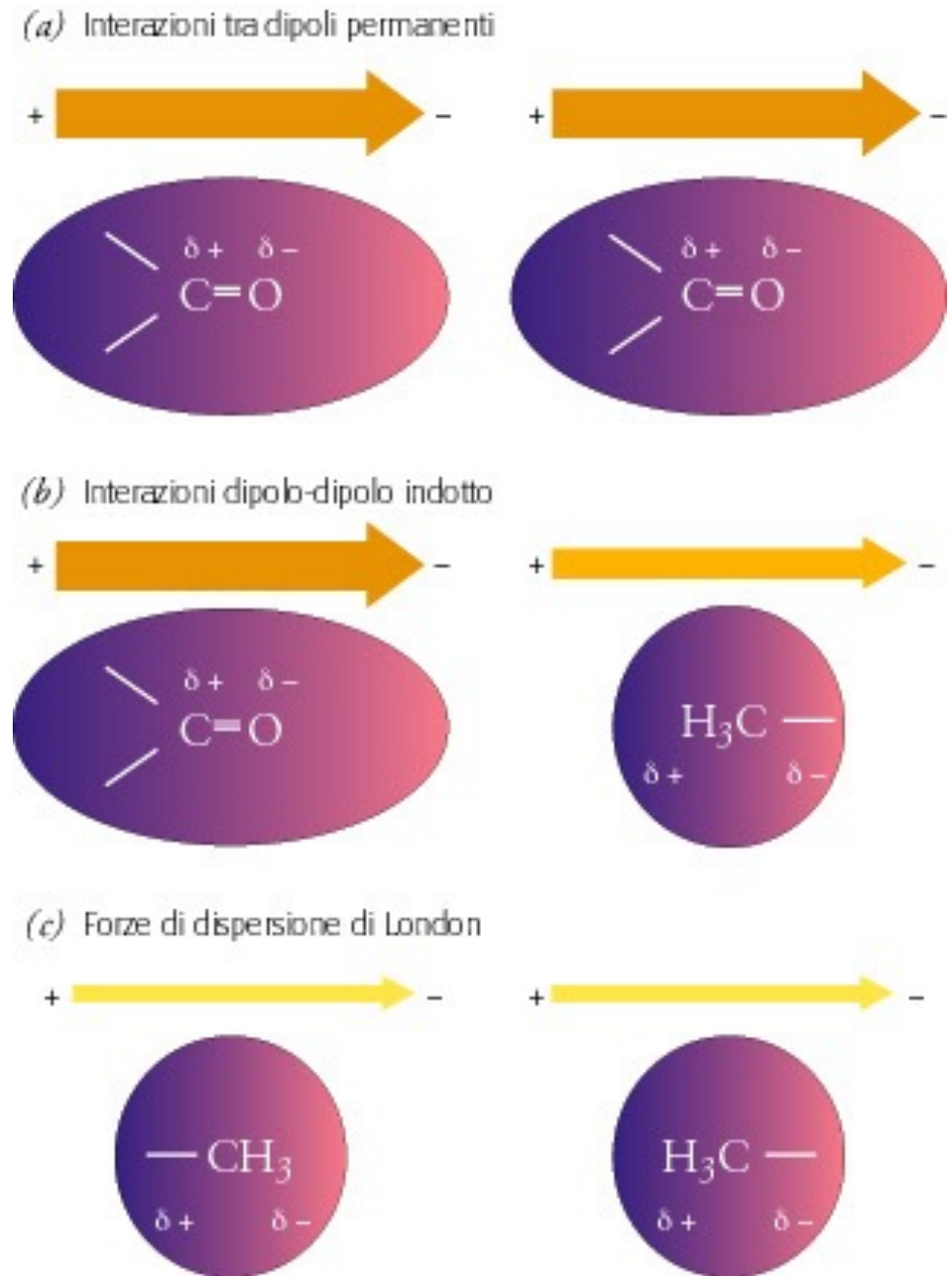


**Solubilizzazione di
sostanze covalenti
mediante
formazione di
legami idrogeno tra
il solvente (acqua)
ed il soluto.**



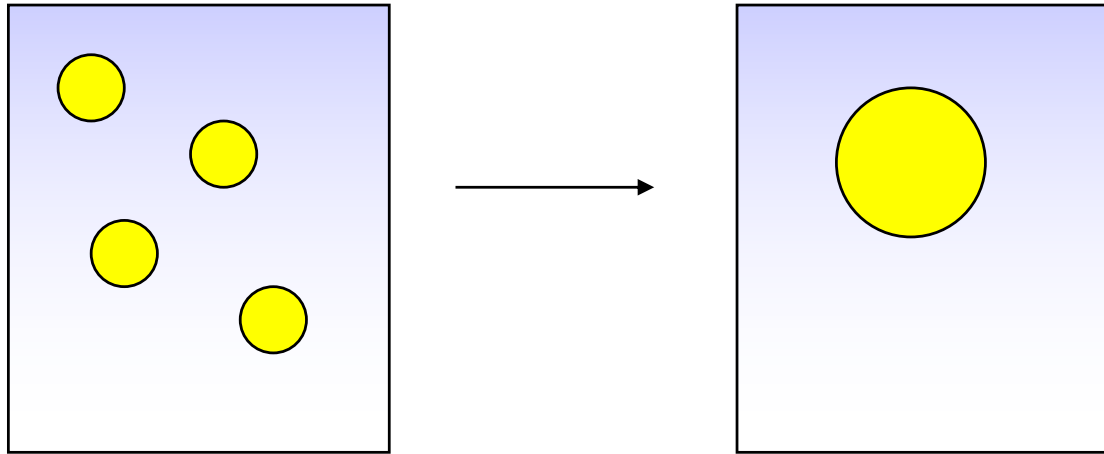
**Altre interazioni
deboli che
coinvolgono
molecole neutre:
interazioni tra
dipoli**

**Forze di van der
Waals:
interazioni tra dipoli
istantanei**

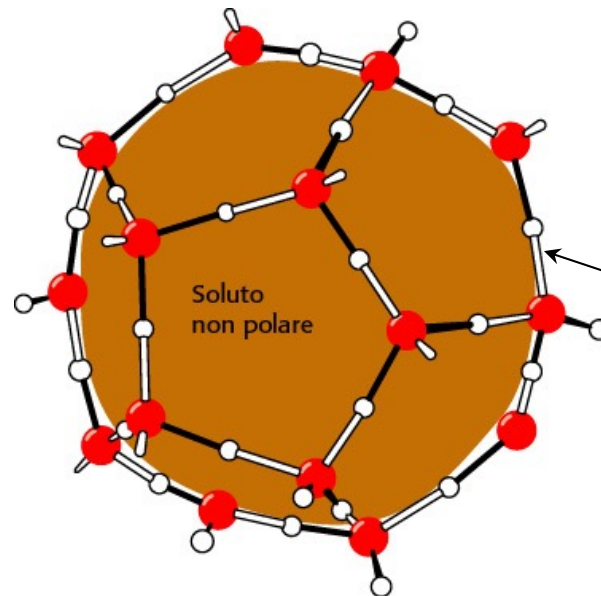


Interazioni idrofobiche

Comportamento dell'olio in acqua



**Le molecole
d'acqua si
“strutturano”
intorno ai soluti
idrofobici**



**Legami ad
idrogeno**

Le interazioni deboli

- ✱ **Interazioni non covalenti di piccola intensità**
 - ✓ **Legami ad idrogeno**
 - ✓ **Interazioni tra gruppi carichi**
 - ✓ **Forze di van der Waals**
 - ✓ **Interazioni idrofobiche**
- ✱ **Singolarmente poco rilevanti ma collettivamente importanti anche dal punto di vista biologico**
- ✱ **Interazioni di natura transitoria che conferiscono flessibilità e stabilità alle biomolecole**