

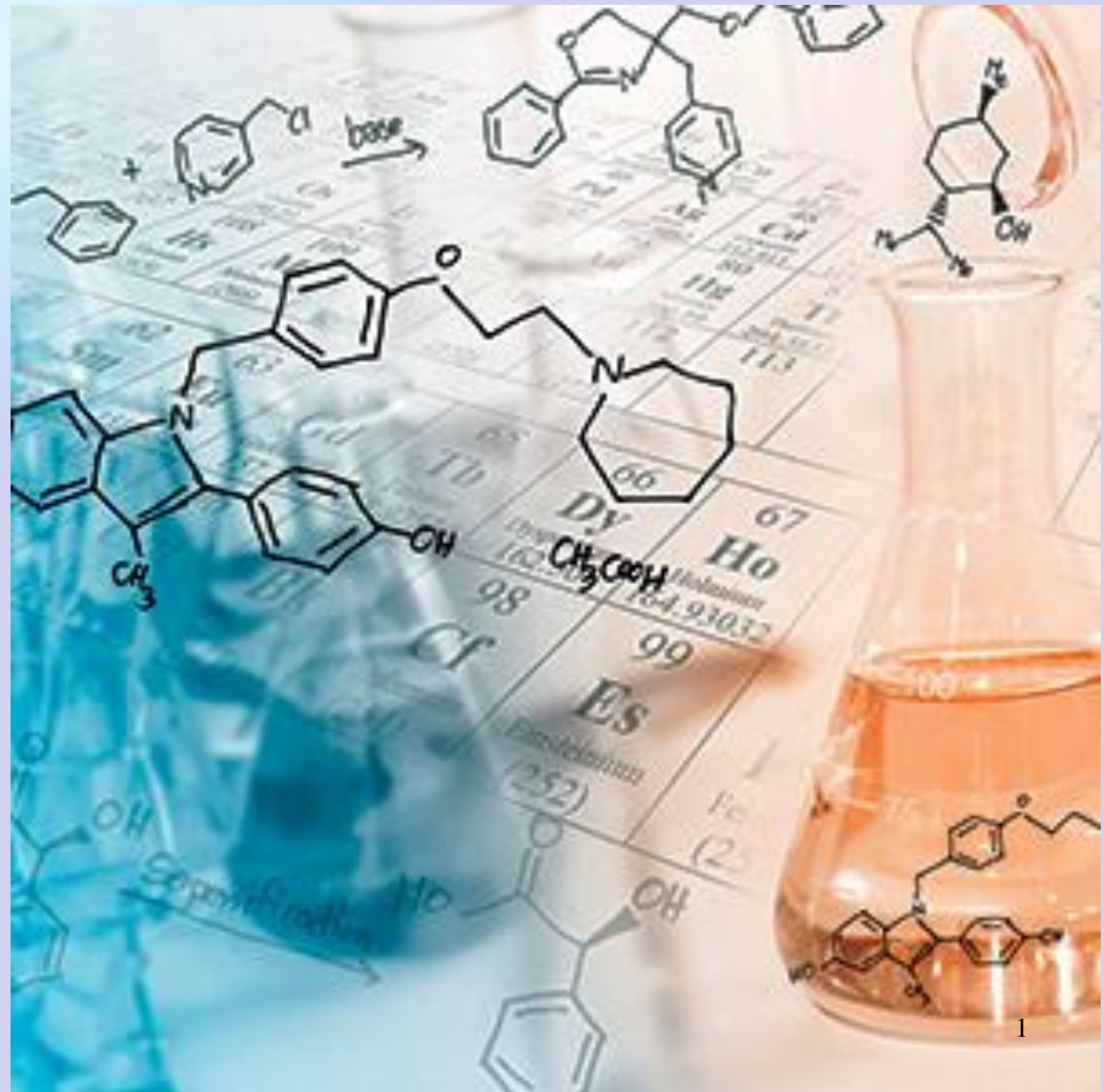


Precorso

PROPEDEUTICA BIOCHIMICA

Dott.ssa Stefania D'Angelo

Anno accademico 2022-2023



AVVERTENZA SULL'USO DEL MATERIALE DIDATTICO FORNITAGLI STUDENTI

L'uso del materiale didattico fornito agli studenti deve essere considerato strettamente personale e la sua distribuzione deve essere in ogni caso autorizzata dal docente

ARGOMENTI

1. La chimica della materia vivente.
2. Legami chimici ed interazioni molecolari.
3. Le reazioni chimiche: proprietà, classificazione e cinetica.
4. La molecola d'acqua e le sue proprietà.
5. Soluzioni e loro proprietà. Acidi, basi e pH.
6. Sistemi tampone fisiologici.
7. Composti del carbonio: struttura e nomenclatura dei gruppi funzionali e loro reattività.

CARBON

SOLUZIONI

I sistemi chimici possono essere costituiti da una sola specie, ad es. acqua pura.

In genere sono costituiti da più componenti.

Fra i sistemi a più componenti ci sono le **SOLUZIONI**.

La soluzione più semplice è costituita da due specie chimiche →

1. **solvente**

2. **soluto**

Es. zucchero (soluto) sciolto in acqua (solvente)

La specie chimica presente in maggiore quantità è detta **solvente** mentre le altre sono dette **soluti**.

In genere parlando di soluzioni si pensa a qualcosa di liquido ma anche l'aria è una soluzione, ma poiché è un gas si indica con il termine **miscela**.

Per quanto riguarda la biologia, le soluzioni più comuni hanno come solvente l'acqua mentre i soluti sono le varie micro- e macro- molecole biochimiche

SOLUZIONI

L'ossigeno e l'anidride carbonica sono disciolti nel sangue

L'alcol etilico è un soluto del vino

Il saccarosio si scioglie nel caffè

Il sangue può essere considerato una soluzione acquosa in cui sono sciolti ossigeno e anidride carbonica.

Il dato che caratterizza una soluzione è la **CONCENTRAZIONE**.

Quindi, per caratterizzare le proprietà di una soluzione non è sufficiente indicare il tipo di solvente e di soluti, ma si deve anche indicare il rapporto relativo esistente fra essi cioè la loro concentrazione.

La concentrazione del soluto può essere espressa in **unità differenti**:

- rapporto peso/volume della soluzione
- grammi di soluto in 100 ml di soluzione (concentrazione percentuale)
- moli di soluto in 1 litro di soluzione (mol/L) (concentrazione molare o molarità)

Es. La **glicemia** è la concentrazione di glucosio presente nel sangue. Può variare entro limiti ristretti intorno ad un valore di concentrazione 5 mM (5mmol/L)

Solubilità e saturazione

Solubilità: proprietà di una sostanza di sciogliersi in un'altra a una data temperatura e pressione, dando luogo a una soluzione; massima quantità di un soluto che in tali condizioni si scioglie in una data quantità di solvente, formando in tal modo un'unica fase con esso.

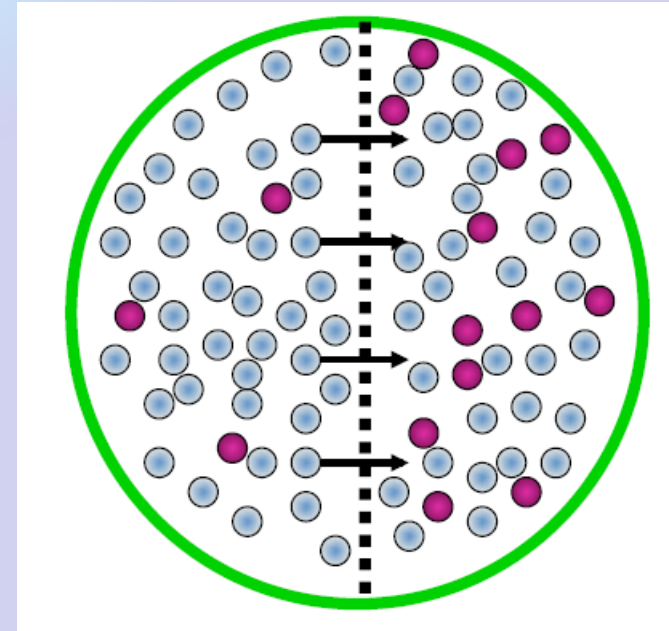
Saturazione: quando il solvente ha dissolto tutto il soluto possibile ed una parte resta non disciolta la soluzione è detta **satura**. Una soluzione satura rappresenta il limite della capacità del soluto a sciogliersi in una data quantità di solvente.

Dipendono dalla natura del solvente, dalla temperatura, e per i gas dalla pressione.

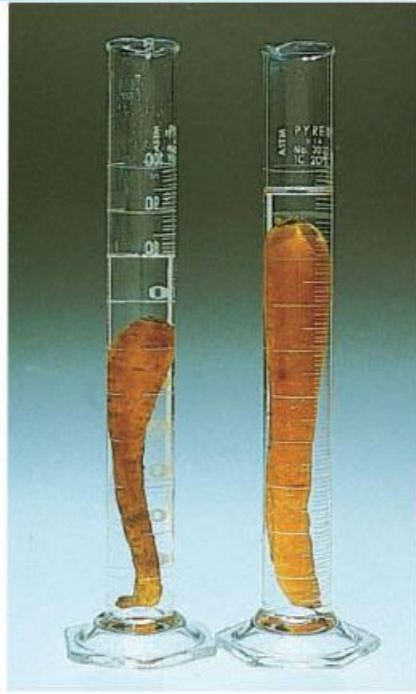
Es. La solubilità del cloruro di sodio in acqua è di circa 300 g/litro

Osmosi

L'osmosi è un processo che consiste nel passaggio delle molecole del solvente da una soluzione più diluita ad una più concentrata quando tra esse è posta una particolare membrana, detta membrana semipermeabile, capace di lasciarsi attraversare solo dalle molecole del sovente e non da quelle del soluto.



● molecola del soluto
● molecola del solvente



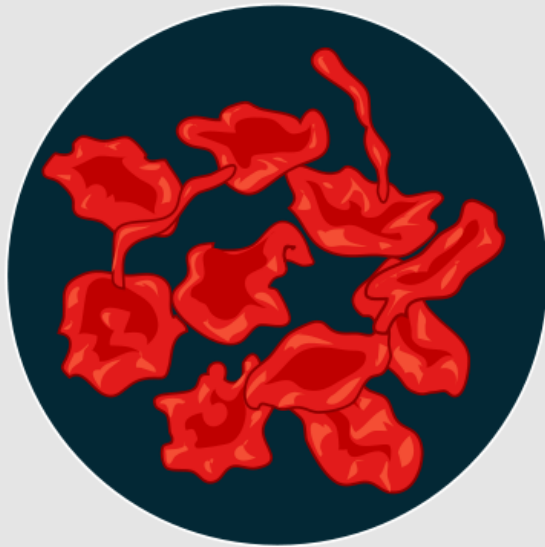
Quando si immerge una carota in una soluzione salina concentrata l'acqua per osmosi **fluisce fuori** dalle cellule vegetali.

Una carota (a sinistra) lasciata per tutta la notte in immersione in una soluzione salina ha perso molta acqua e si è **contratta**.

Una carota (a destra) lasciata in immersione per tutta la notte in acqua pura ha subito modifiche irrilevanti

CONSEGUENZE DELLA VARIAZIONE DELLA PRESSIONE OSMOTICA SUI GLOBULI ROSSI

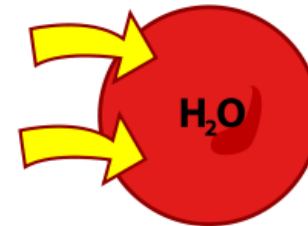
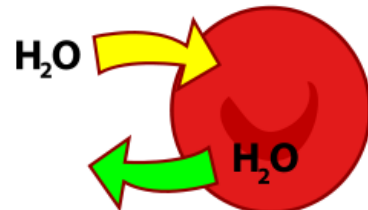
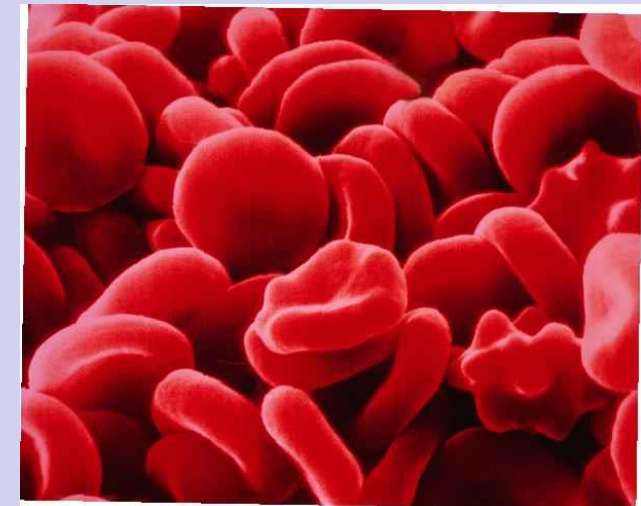
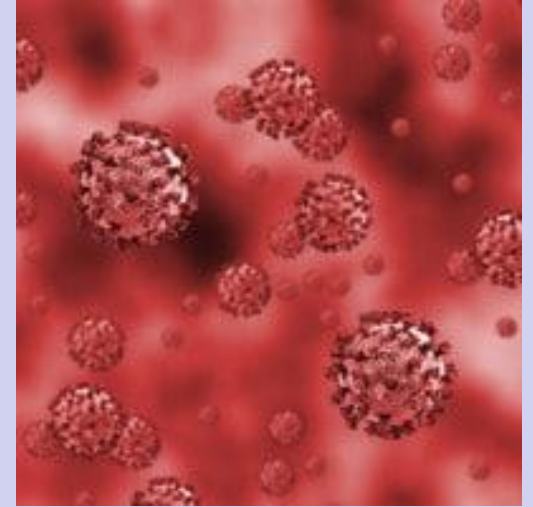
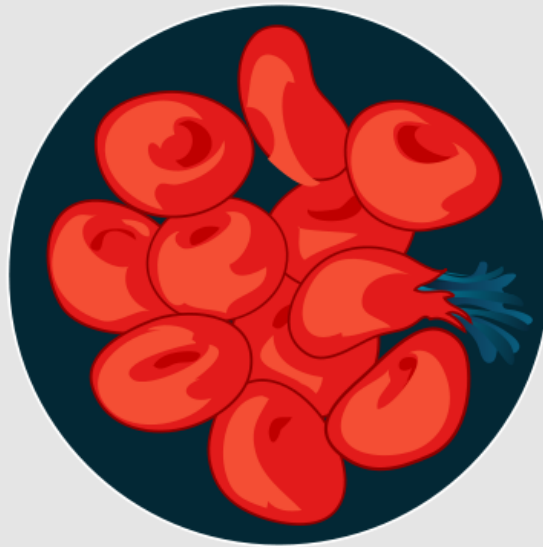
Iperotonico



Isotonico



Ipotonico



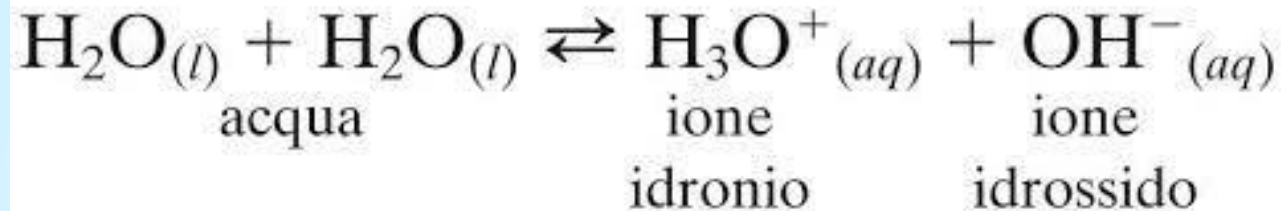
IONIZZAZIONE DELL'ACQUA

L'acqua ha la tendenza a formare ioni.

Ionizza perché un atomo di O elettronegativo strappa un elettrone ad uno degli atomi di H costringendo il protone H^+ a distaccarsi.

Si formano due ioni \rightarrow lo ione ossidrile OH^- ed il protone o ione idrogeno H^+ .

H^+ non resta libero \rightarrow si lega all'O di una molecola di H_2O , tramite un legame dativo, che pertanto diventa H_3O^+ (ione idronio)



ACIDI

Si definisce **ACIDA** qualsiasi sostanza che, disciolta in acqua, ne **aumenta** il contenuto di H^+ .

In queste sostanze sono presenti atomi elettronegativi, come l'O, che sottraggono l'elettrone ad un atomo di H, costringendo il H^+ a staccarsi.

Hanno un gusto aspro. Familiare l'acido acetico presente nell'aceto o l'acido citrico presente nel limone. Sono entrambi **acidi DEBOLI**, in quanto non tutte le molecole dissociano formando l'anione corrispondente e liberando il H^+ , ma esiste un equilibrio.

Invece altri acidi, come l'acido cloridrico HCl o l'acido solforico H_2SO_4 , sono definiti **acidi FORTI**, in quanto praticamente tutte le molecole in soluzione sono in forma dissociata.

Gli acidi forti risultano pericolosi. In qualche caso l'organismo è in grado di gestirli.

Es: Lo stomaco secerne acido cloridrico HCl ad alte concentrazione ed il succo gastrico è decisamente acido (pH circa 1,5). L'acidità serve per la digestione delle proteine e per l'assorbimento del ferro.

BASI

Si definisce **BASE** (o sostanza alcalina) una molecola che disciolta in H₂O tende a legare i **H⁺**.

Es.

L'ammoniaca **NH₃** → sostanza prodotta dall'organismo durante il catabolismo delle proteine.

NH₃ entra in competizione con l'acqua per i **H⁺** provenienti dalla dissociazione delle stesse molecole di H₂O; alcuni di questi **H⁺** vengono catturati dalle molecole di **NH₃** →



La reazione complessiva è:



BASI

Da questa equazione risulta un'altra definizione di base: una BASE è una sostanza che disciolta in acqua ne aumenta il contenuto di ioni ossidrili.

La reazione è scritta in maniera più corretta con la doppia freccia



infatti esiste un equilibrio tra la reazione diretta e quella inversa.

L' NH_3 è una base debole

Una sostanza che disciolta in acqua produce direttamente ioni ossidrili e OH^- è la **SODA (NaOH)**.

In acqua tutte le molecole di NaOH dissociano in Na^+ ed OH^-

La soda pertanto è una BASE FORTE: $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ \text{OH}^-$

pH

L'acqua funziona sia da acido (in quanto è donatore di H^+) sia da base (in quanto è un donatore di OH^-).

✓ Una soluzione è **ACIDA** quando la $[H^+] > 10^{-7}$ M (moli/litro)

Una soluzione è **NEUTRA** quando la $[H^+] = 10^{-7}$ M (moli/litro)

Una soluzione è **BASICA** quando la $[H^+] < 10^{-7}$ M (moli/litro)

Per comodità di calcolo, poiché tali concentrazioni sono molto basse, si preferisce esprimere la $[H^+]$ in modo più immediato e semplice.

pH

Il termine p (cologaritmo equivale a $-\log$) simboleggia due operazioni matematiche da operare sulla $[H^+]$:

1. Il calcolo del logaritmo della $[H^+]$ espressa in moli/litro e quindi
2. Il cambio di segno del risultato

$$pH = - \log [H^+]$$

Es. Una soluzione **neutra** ha una concentrazione molare di $H^+ = 10^{-7}$ quindi $\log 10^{-7} = -7$ che cambiato di segno diventa 7

Quindi il valore di pH di una soluzione neutra è uguale a 7 (pH=7)

1. Viene sempre presa come riferimento la concentrazione di H^+ (anche se la soluzione è basica)
2. Maggiore è la $[H^+]$, più è basso il valore di pH
3. Maggiore è la $[OH^-]$ più è alto il valore del pH

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$$

pH > 7 soluzione basica

pH < 7 soluzione acida

pH = 7 soluzione neutra

pH globulo rosso = 7.4

I liquidi biologici contenendo acidi e basi coniugate di vario tipo e a diverse concentrazioni sono in pratica dei **tamponi fisiologici**. Il pH dei liquidi biologici è mantenuto costante da sistemi tampone

Sangue	pH 7.35 - 7.45
Lacrime	pH 7.4 circa
Saliva	pH 6.35 - 6.85
Succo gastrico	pH 0.9
Latte	pH 6.6 - 6.9
Urina	pH 4.4 - 8.0

TAMPONI

Si definisce **TAMPONE** o **soluzione tampone** una soluzione **di sali di acidi deboli con basi forti** oppure **di sali di basi deboli con acidi forti**, che essendo rispettivamente in grado di legare H^+ oppure OH^- tendono ad opporsi al cambiamento del pH indotto dall'aggiunta di acidi o basi.

Soluzioni il cui pH non varia in maniera apprezzabile all'aggiunta di moderate quantità di acido o di base, anche forte.

Se ad un litro di acqua vengono aggiunte 0,01 moli di HCl, il pH varia da 7 a 2, ovvero di 5 unità.

L'aggiunta della stessa quantità di HCl ad un litro di soluzione tampone può far variare il pH di circa 0,1 unità.

Per questo motivo le soluzioni tampone sono molto importanti, anche a livello biologico.

Per esempio il **sangue** è una soluzione tampone ed ha un pH di circa 7,4 e la sua funzione di trasportatore di ossigeno risulterebbe compromessa se tale valore dovesse variare.

SISTEMI TAMPONE

Durante il normale metabolismo vengono continuamente prodotte sostanze acide.

Gli organismi viventi nel loro metabolismo formano una varietà di acidi deboli, anidride carbonica e acido lattico; corpi chetonici sono generati dal metabolismo degli acidi grassi ed in alcune condizioni particolari (es. digiuno, esercizio fisico, diabete)

Una difesa immediata nei confronti di cambiamenti del pH è rappresentata dai sistemi tampone che possono accettare o donare protoni istantaneamente in risposta a cambiamenti dell'acidità dei liquidi corporei.

Nei sistemi biologici vi è praticamente un pH costante, regolato da efficaci sistemi tampone in grado di compensare le variazioni di pH, dovute alla produzione metabolica di acidi come l'acido lattico o di basi come l'ammoniaca.

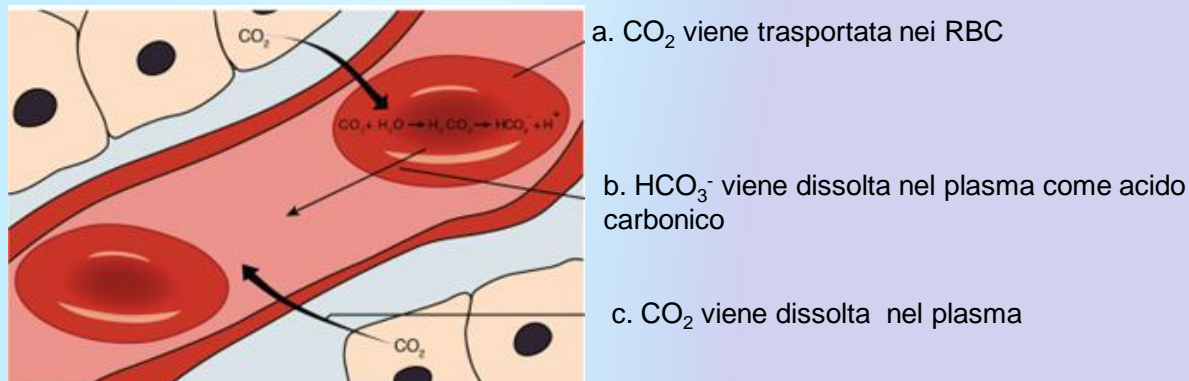
SISTEMI TAMPONE

- Tenere sotto controllo il pH è vitale per tutte le cellule.
- **Es.**
- Le attività degli enzimi e quindi il metabolismo stesso sono influenzati dal pH.
- La necessità di mantenere costante il pH è particolarmente importante nel sangue (pH = 7,4).
- Il principale prodotto acido del metabolismo è l'anidride carbonica, potenzialmente equivalente ad acido carbonico



I Sistemi tamponi ematici sono:

- ✓ il sistema *anidride carbonica/bicarbonato* (in questo caso il bicarbonato neutralizza l'acido). L'eliminazione di CO_2 (volatile-respirazione) equivale ad eliminazione di acido carbonico
- ✓ Sistema tampone diidrogeno fosfato/monoidrogeno fosfato ($\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$).
- ✓ Emoglobina (Hb/Hb^-), proteina eritrocitaria che presenta gruppi debolmente acidi o basici.



7. Composti del carbonio: struttura e nomenclatura dei gruppi funzionali e loro reattività

Chimica dei composti del carbonio, molecole con cui sono costruiti tutti i corpi viventi della terra.

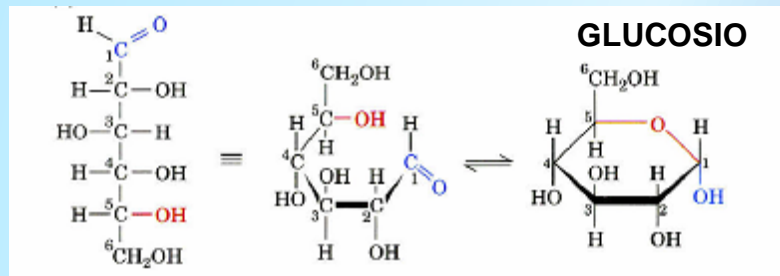
Questi composti comprendono, ad esempio:

- il DNA, la molecola che contiene l'informazione genetica,

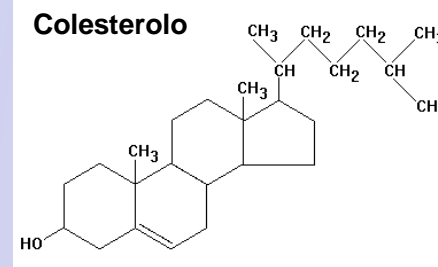
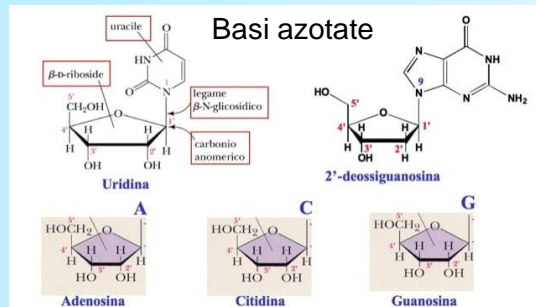
- le proteine del nostro organismo (proteine dei muscoli, della pelle, gli enzimi),

Insieme all'ossigeno dell'aria i composti del carbonio contenuti negli alimenti, forniscono l'energia indispensabile per la vita

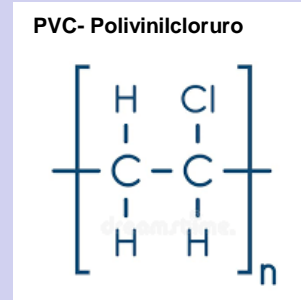
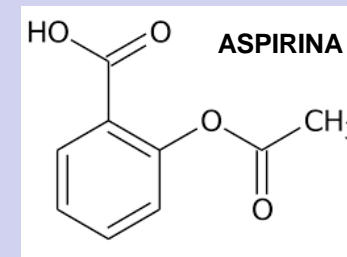
Inizialmente era chiamata chimica organica supponendo che tutti i composti del carbonio fossero presenti solo negli organismi viventi; ma in realtà i composti del carbonio possono essere sia naturali che di sintesi



NATURALI



SINTETICI



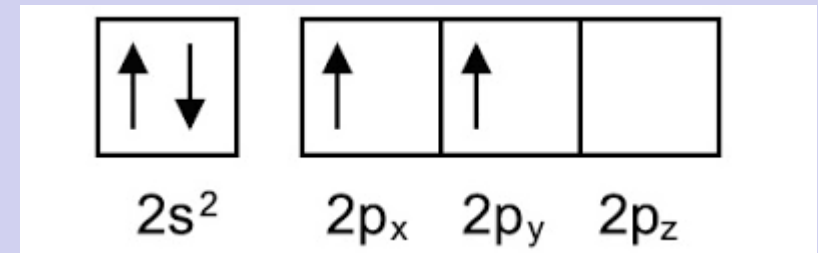
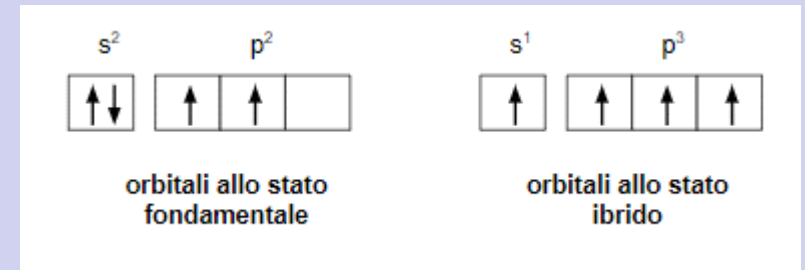
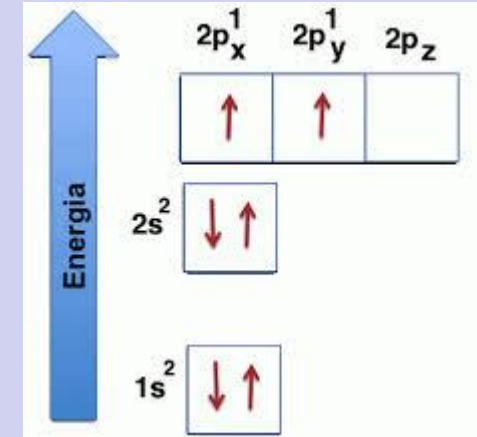
CARBONIO

Il carbonio è un elemento del 4° gruppo della tavola periodica

Il suo numero di ossidazione varia da + 4 a - 4

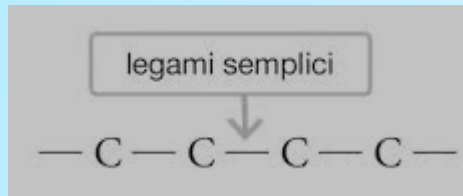
Può essere ibridato sp^3 , sp^2 o sp .

- Ibridazione sp^3 se l'atomo di carbonio è legato a 4 atomi; i 4 orbitali ibridi degeneri sp^3 sono orientati verso i vertici di un tetraedro regolare con angoli di $109,5^\circ$
- Ibridazione sp^2 se l'atomo di carbonio è legato a 3 atomi; i tre orbitali ibridi degeneri sp^2 si dispongono su un piano passante per il nucleo dell'atomo e sono orientati verso i vertici di un triangolo equilatero con angoli di 120°
- Ibridazione sp se l'atomo di carbonio è legato a due atomi; i due orbitali ibridi degeneri sp sono disposti lungo una retta passante per il nucleo dell'atomo, a 180° l'uno dall'altro

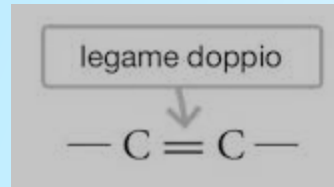


CARBONIO

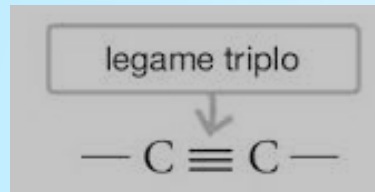
Il carbonio può formare legami covalenti carbonio-carbonio semplici, doppi o tripli:



(atomi di carbonio ibridati sp^3)



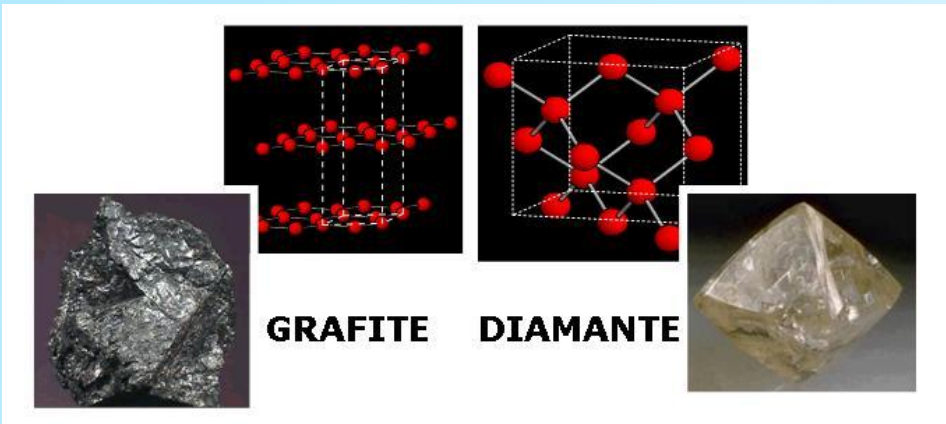
(atomi di carbonio ibridati sp^2)



(atomi di carbonio ibridati sp)

Nei composti organici, gli atomi di carbonio sono sempre ibridati e formano sempre quattro legami covalenti.

I composti organici più semplici, gli **IDROCARBURI**, sono catene di atomi di carbonio legati fra loro da legami semplici, doppi o tripli e con tanti atomi di idrogeno quanti sono necessari per saturare le quattro valenze.



Il diamante è una delle tante forme allotropiche in cui può presentarsi il carbonio; in particolare il diamante è costituito da un reticolo cristallino di atomi di carbonio disposti secondo una struttura tetraedrica.



Il carbonio è l'elemento di base delle biomolecole.
 Una cellula batterica può contenere fino a 5000 tipi diversi di **composti organici**.
 Il carbonio presente anche nell'atmosfera sotto forma di anidride carbonica CO_2

Il carbonio forma più di 2 milioni di composti differenti.

Le pareti cellulari delle cellule del cactus sono ricche in cellulosa.

Le pareti cellulari dei batteri contengono peptidoglicano.

I **composti del carbonio** sono costituiti principalmente da sei elementi: carbonio, idrogeno, ossigeno, azoto, fosforo, e zolfo, appartenente alla classe dei non metalli.

Gli atomi di carbonio di azoto e di ossigeno possono formare legami semplici e doppi, il carbonio e l'azoto anche tripli.

Questi elementi quindi sono quelli che possono formare composti più stabili in numero elevato.

I composti organici si distinguono in tre grandi gruppi:

1. gli **idrocarburi** sono composti costituiti esclusivamente da atomi di carbonio e di idrogeno
2. i **derivati degli idrocarburi**, composti costituiti oltre che dato mi di carbonio ed idrogeno, anche da altri elementi come l'ossigeno, l'azoto, gli alogeni e lo zolfo. La presenza di questi atomi conferisce alle molecole proprietà chimiche e fisiche specifiche. Gli atomi o gli insiemi di atomi che caratterizzano i derivati idrocarburi sono detti **gruppi funzionali**
3. Le **biomolecole**, distinte in carboidrati, lipidi, proteine e acidi nucleici. Sono **polimeri** (tranne i lipidi) costituiti prevalentemente da atomi di carbonio, idrogeno, ossigeno e azoto.



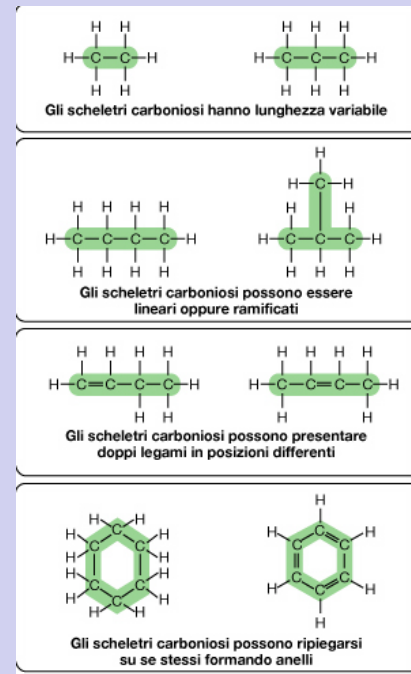
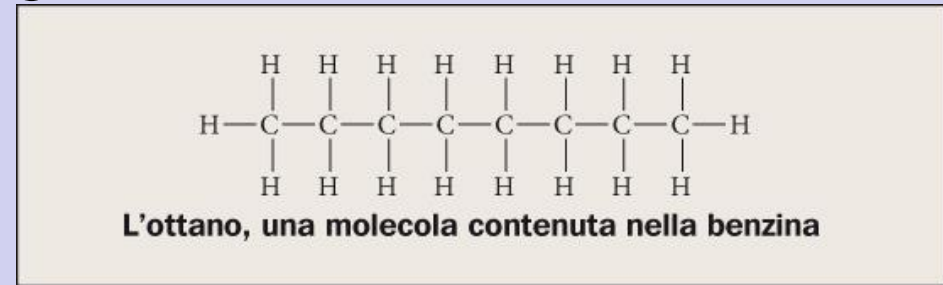
Il carbonio deve acquistare quattro elettroni per essere stabile

Ciascun atomo di carbonio può formare un legame con altri *quattro* atomi. Il *legame carbonio-carbonio* è di tipo covalente ed è stabile, consente quindi la formazione di **catene di carbonio** molto lunghe e resistenti.

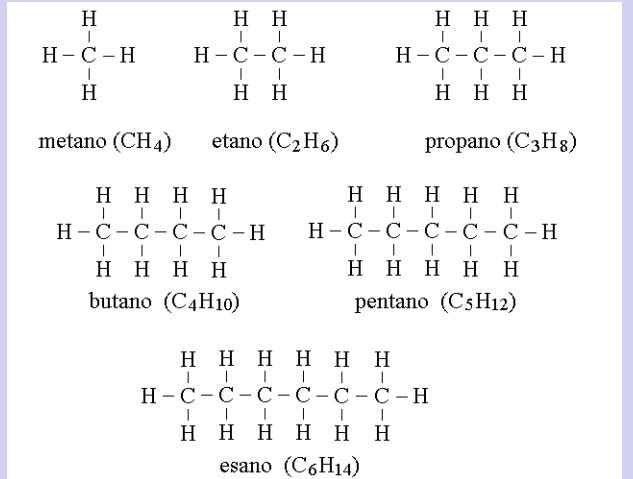
Un atomo di carbonio forma facilmente legami con altri atomi di carbonio fino a formare catene (scheletri carboniosi) anche molto lunghe. Queste catene possono ramificarsi o chiudersi ad anello assumendo migliaia di strutture differenti.

I composti più semplici del carbonio sono gli **idrocarburi** composti solo di C e H

▪ Gli atomi di carbonio possono formare tra loro legami semplici, doppi o tripli dando origine a catene lineari, ramificate o chiuse ad anello indicate come catene o scheletri carboniosi che rappresentano la struttura portante dei composti biologici.



IDROCARBURI



GRUPPI FUNZIONALI

Gli idrocarburi sono poco importanti dal punto di vista biologico.

Sono invece importanti altre molecole organiche nelle quali uno o più legami tra C e H sono sostituiti con legami con **gruppi funzionali**.

Le proprietà chimiche delle biomolecole dipendono dalla presenza di piccoli gruppi di atomi particolarmente reattivi chiamati **gruppi funzionali**. I principali gruppi funzionali presenti nelle biomolecole sono:

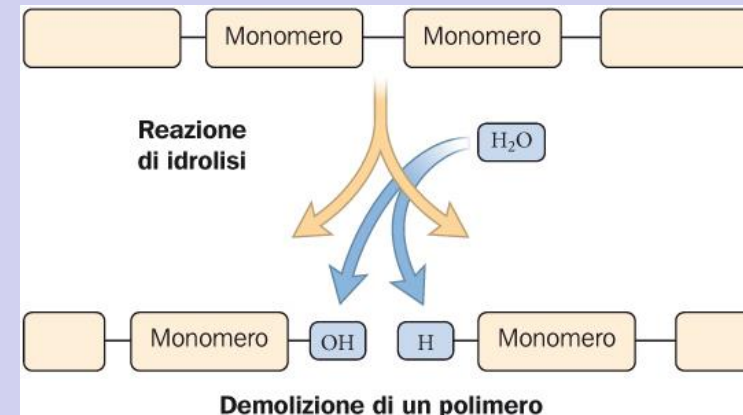
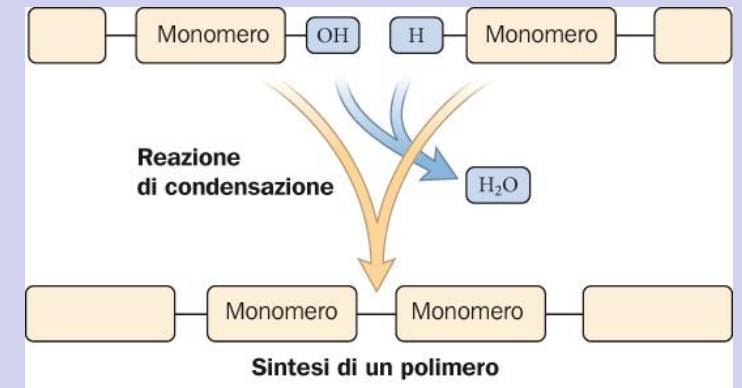
Gruppi funzionali		
Gruppo	Struttura	Composti
Ossidrilico	$R-OH$	Alcol Presente negli zuccheri e in alcuni amminoacidi
Carbonilico	$R-C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{matrix}$	Aldeide Presente negli zuccheri
	$R-C \begin{matrix} \uparrow O \\ \downarrow R \end{matrix}$	Chetone Presente negli zuccheri
Carbossilico	$R-C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{matrix}$	Acido carbossilico Presente negli acidi grassi e negli amminoacidi
Amminico	$R-N \begin{matrix} \nearrow H \\ \searrow H \end{matrix}$	Ammina Presente negli amminoacidi
Solfidrilico	$R-SH$	Tioli Forma legami disolfuro; presente in alcuni amminoacidi
Fosfato	$R-O-P \begin{matrix} \uparrow O \\ \downarrow OH \\ \downarrow OH \end{matrix}$	Fosfato organico Presente nei nucleotidi e nei fosfolipidi

POLIMERI

Con il termine **polimerizzazione** si intende la reazione chimica che porta alla formazione di una catena polimerica, ovvero di una molecola costituita da molte parti con le stesse caratteristiche che si ripetono in sequenza, dette **unità ripetitive**, a partire da molecole più semplici, dette **monomeri**.

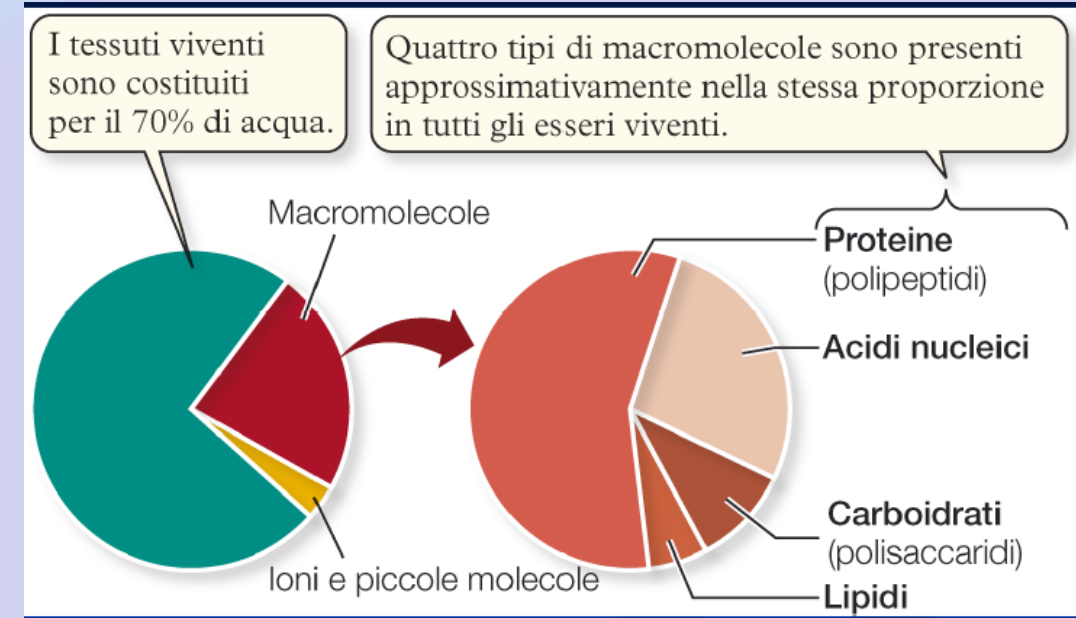
Per la sintesi di un polimero, la cellula usa una **reazione di condensazione**, in cui viene liberata una molecola d'acqua. La reazione avviene grazie all'intervento degli *enzimi*, che mettono a contatto diretto i monomeri.

La reazione opposta è la demolizione di un polimero. Durante questo processo, una molecola d'acqua viene usata per rompere i legami tra i due monomeri. Il termine **idrolisi** significa infatti «*spezzare con l'acqua*».



Macromolecole

I *carboidrati*, i *lipidi*, le *proteine* e gli *acidi nucleici* sono delle molecole di grosse dimensioni (**POLIMERI**) formate da sub-unità molecolari (**MONOMERI**) unite tra loro.



Le classi di macromolecole

BIOMOLECOLA	POLIMERO	MONOMERO
Carboidrati	Polisaccaride (amido)	Monosaccaride (glucosio)
Lipidi	Grasso (olio)	Glicerolo e acidi grassi
Proteine	Polipeptide (albumina)	Amminoacido
Acidi nucleici	DNA, RNA	Nucleotide