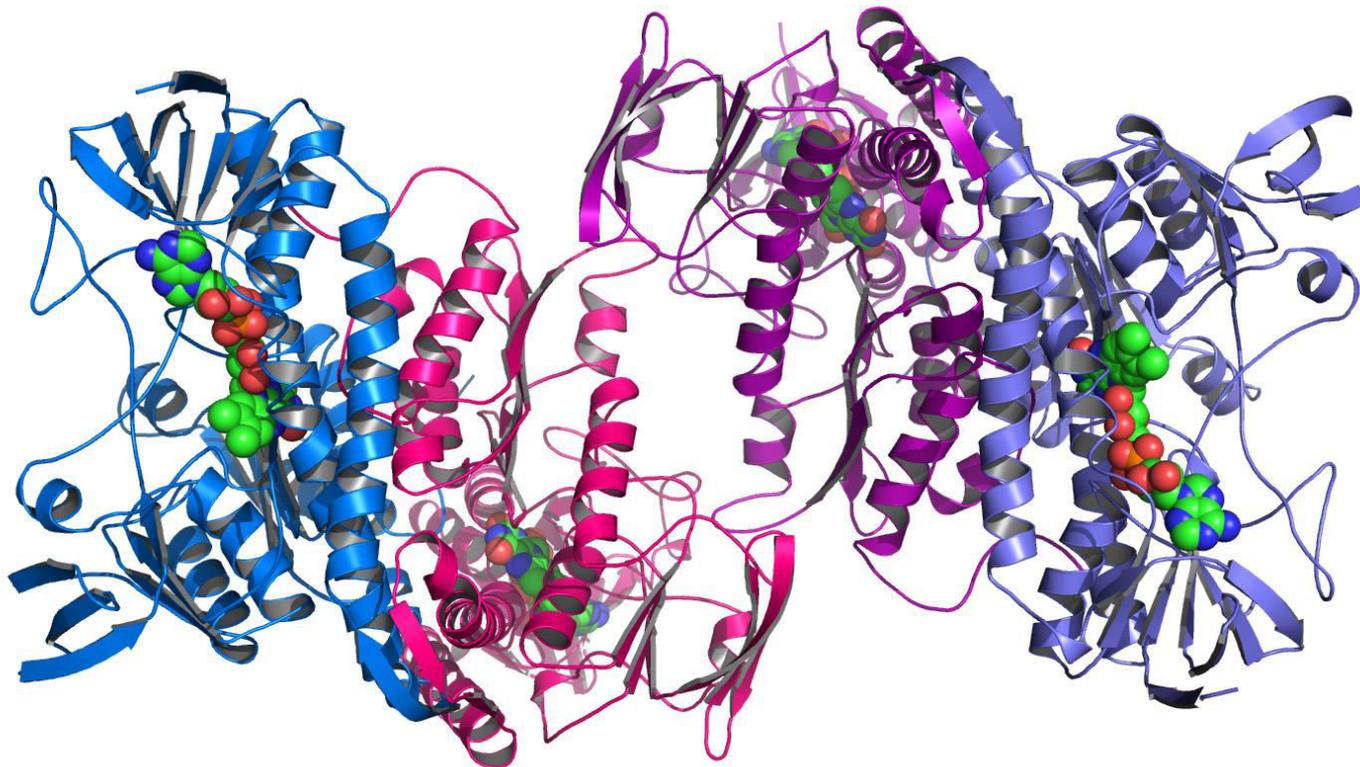


BIOMOLECOLE

BIOCHIMICA STRUTTURALE

Proteine



AVVERTENZA SULL'USO DEL MATERIALE DIDATTICO FORNITO AGLI 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



(a)

(b)

(c)

***Luciferina**

Emoglobina

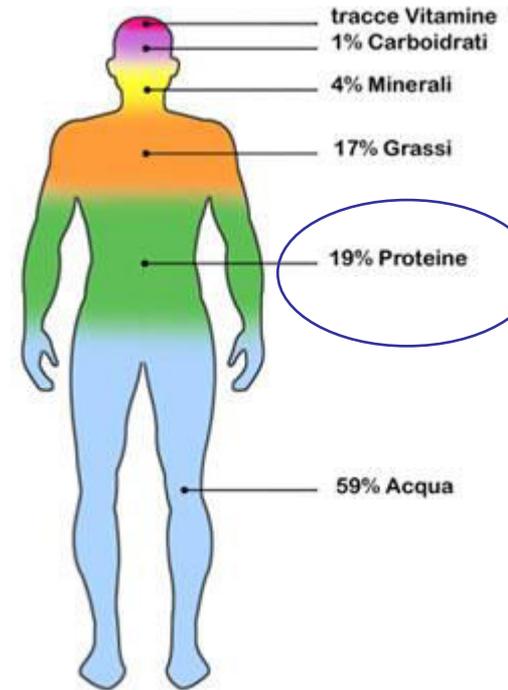
Cheratina

* Lucciola: la luce emessa è dovuta **all'ossidazione** del substrato fotogeno **luciferina** (una proteina) ad ossiluciferina, che avviene in presenza di ossigeno grazie alla catalisi operata dall'enzima luciferasi. È una luce fredda, la cui lunghezza d'onda oscilla fra i 500 ed i 650 nm. L'intensità invece varia a seconda della specie (ne esistono circa 2000). L'emissione luminosa è una funzione che si manifesta nella fase di corteggiamento precedente all'accoppiamento.



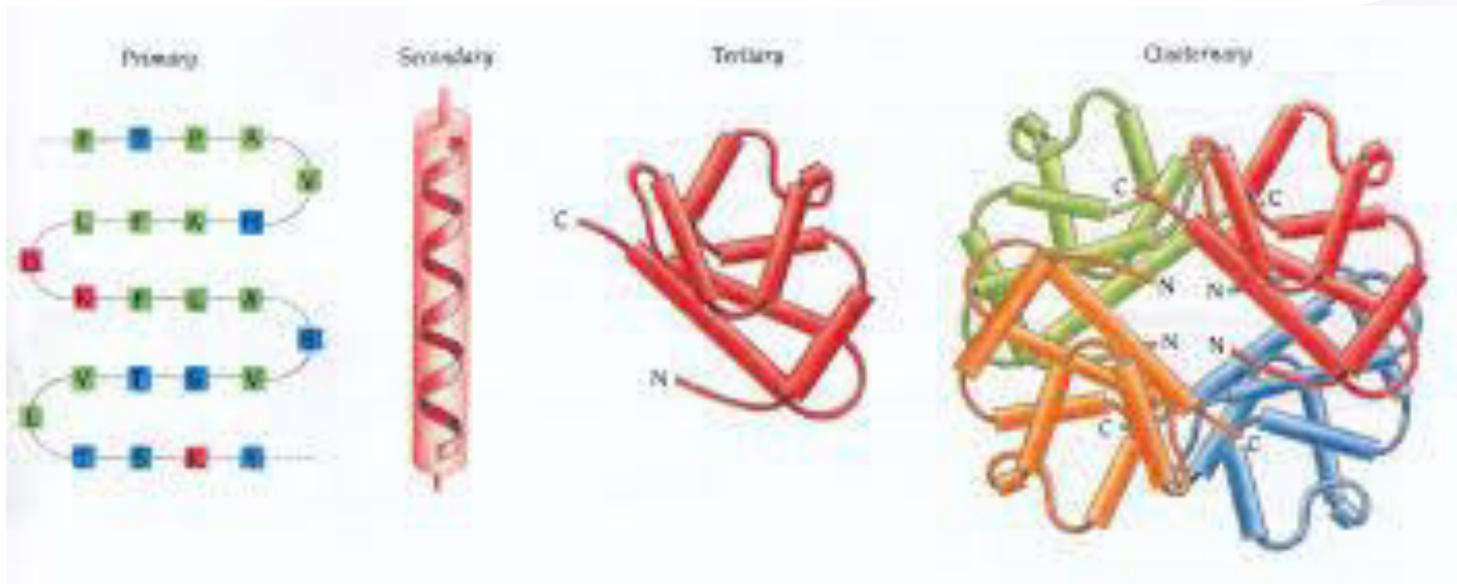
Le proteine sono i costituenti fondamentali degli organismi viventi.

Nell'organismo umano rappresentano circa il 19% (varia in base all'età) del peso corporeo totale.



Proteine

- Classe di macromolecole
- Molecole funzionali

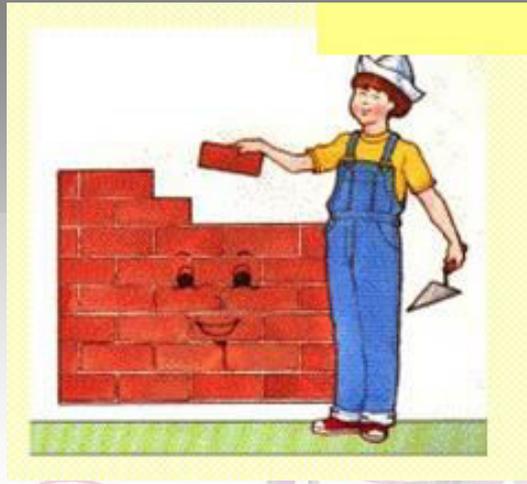


Classi di proteine funzionali

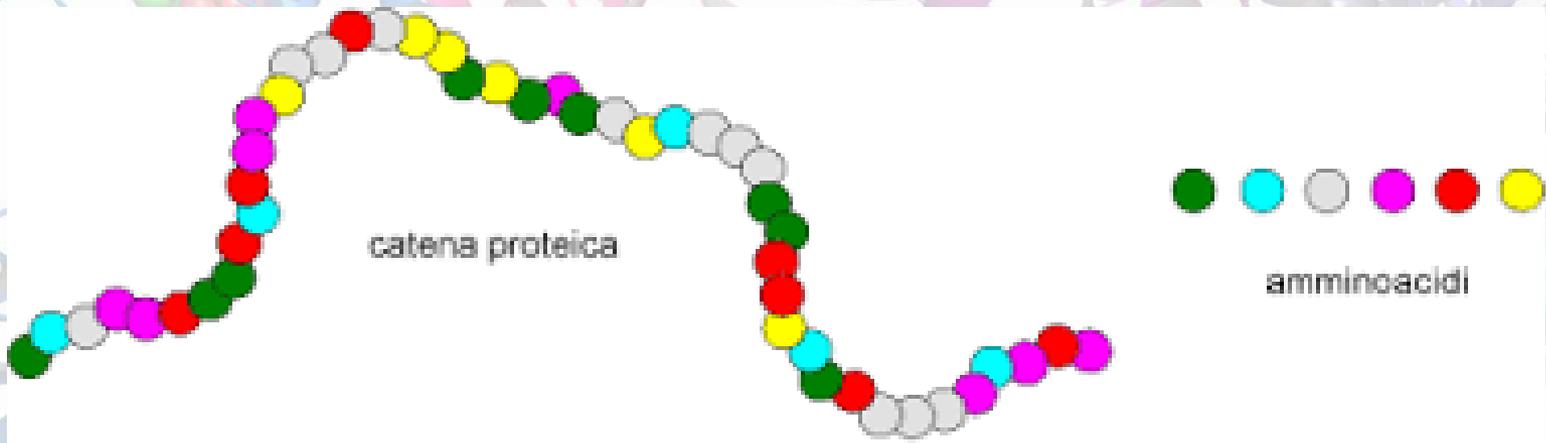
- Catalisi
- Trasmissione di segnali
- Reazione immunitaria
- Movimento
- Trasporto
- Deposito
- Struttura

Tabella 2.1. Classi di proteine funzionali.

Classe	Esempio	Funzione
Enzimi	Pepsina	Catalizza la degradazione delle proteine.
	Ribonucleasi	Catalizza la degradazione dell'acido ribonucleico.
	Catalasi	Catalizza la trasformazione delle molecole di acqua ossigenata in acqua e ossigeno molecolare.
Ormoni	Insulina	Azione ipoglicemizzante; regola l'utilizzazione del glucosio da parte delle cellule.
	Adiuretina	Azione antidiuretica; stimola il riassorbimento di acqua a livello renale.
Anticorpi	Immunoglobuline G	Anticorpi circolanti presenti nel sangue, prodotti in seguito all'ingresso di sostanze estranee, soprattutto proteine.
Proteine contrattili	Actina e miosina	Proteine responsabili dell'accorciamento delle fibre muscolari durante la contrazione.
Proteine di trasporto	Emoglobina	Proteina dei globuli rossi responsabile del trasporto dell'ossigeno dai polmoni ai tessuti.
	Pompa sodio-potassio	Proteina di membrana responsabile del trasporto degli ioni sodio dall'interno all'esterno della cellula e degli ioni potassio in senso inverso.
Proteine di deposito	Ovalbumina	Proteina dell'albume delle uova con funzione nutritiva dell'embrione.
	Gliadina	Proteina dei semi di grano con funzione di nutrizione dell'embrione durante la germinazione.
Proteine strutturali	Collagene ed elastina	Proteine fibrose presenti nei tessuti connettivi, cui conferiscono resistenza ed elasticità.



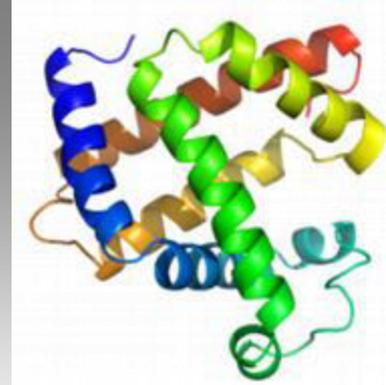
Sono costituite da unità dette amminoacidi



Possiamo immaginare gli aminoacidi come i mattoni per la costruzione delle proteine ed i legami peptidici come il collante che li tiene uniti tra loro.

Amminoacidi

- Le proteine sono **polimeri** di amminoacidi in cui ogni residuo amminoacidico è unito al residuo adiacente da uno specifico tipo di **legame covalente**
- Tutti gli AA hanno nomi comuni, in alcuni casi derivanti dalla **fonte** da cui sono stati isolati:
Asparagina \longrightarrow asparagi
Tirosina \longrightarrow formaggio (dal greco tyròs)



- Le proteine sono soggette ad un continuo processo di demolizione e sintesi, il **turnover proteico** → l'organismo è in grado di rinnovare continuamente le proteine logorate sostituendole con nuovo materiale proteico.
- Questo processo permette all'organismo di **rimpiazzare** gli aminoacidi utilizzati a scopo energetico e di depositarne eventualmente di nuovi per rinforzare determinati tessuti (ad esempio in seguito ad esercizio fisico).
- Quota di aminoacidi che quotidianamente vengono **degradati**: mediamente **30-40 g/die**.

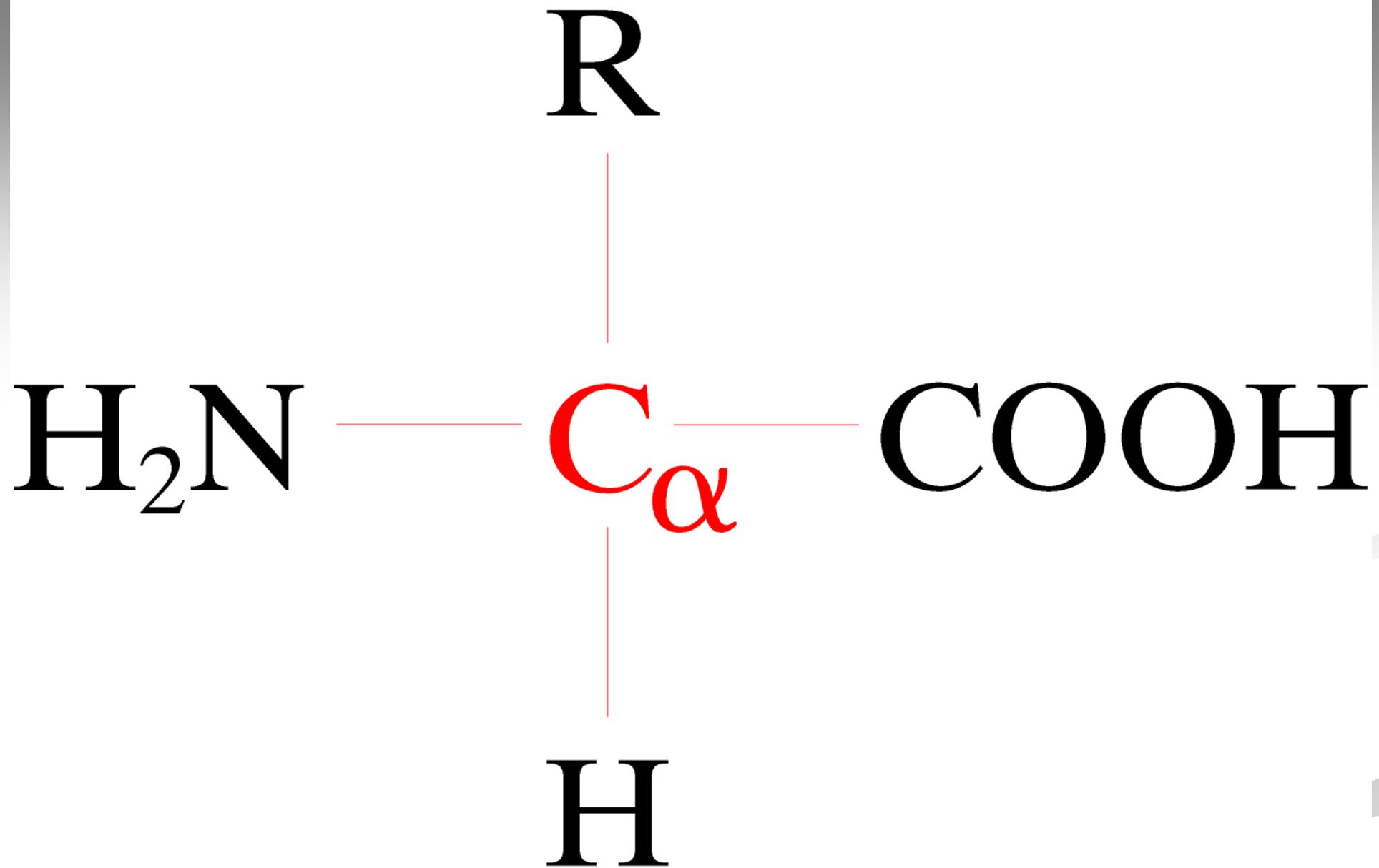
AMMINOACIDI

- In natura sono stati finora scoperti **oltre 500** amminoacidi (AA) e svolgono ruoli biologici diversi
- Ancora oggi ne vengono messi in evidenza di nuovi
- Alcuni sono stati addirittura trovati nelle meteoriti, soprattutto in quelle del tipo carbonaceo.
- **Solamente venti** sono coinvolti nella sintesi proteica.
- **20 AA (standard) proteinogenici**

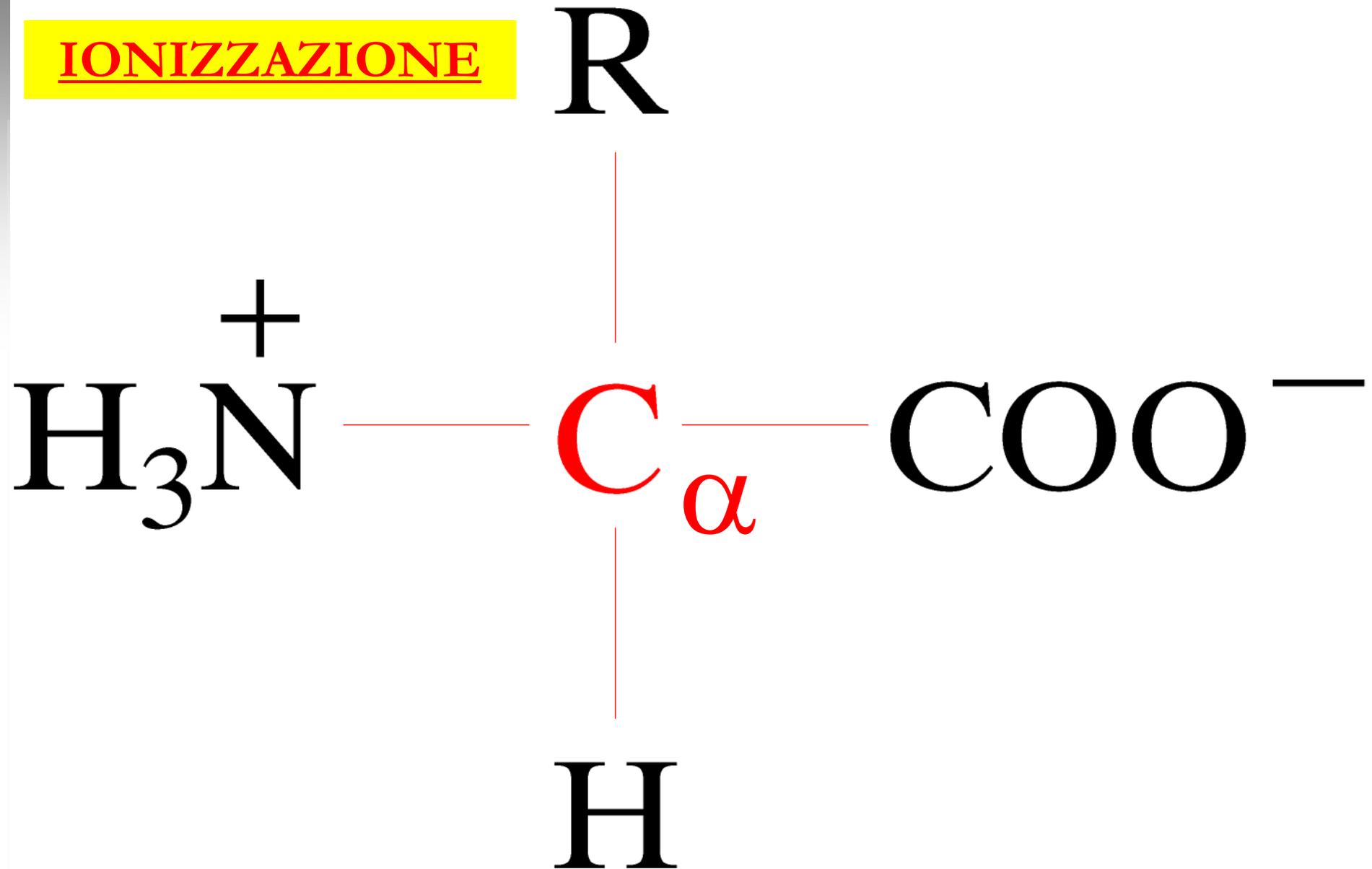
- Più recentemente sono aggiunti
- il 21° → la **selenocisteina** (SEC) (1986)
- il 22° → **pirrolisina** (2004) (presente in alcuni archeobatteri, non utilizzata però dagli essere umani).
- Alcuni autori considerano anche un 23° aminoacido proteino-genico → **la N-formilmetionina**, un derivato della metionina, iniziatore della sintesi proteica di alcuni batteri

Gli AA hanno proprietà strutturali comuni

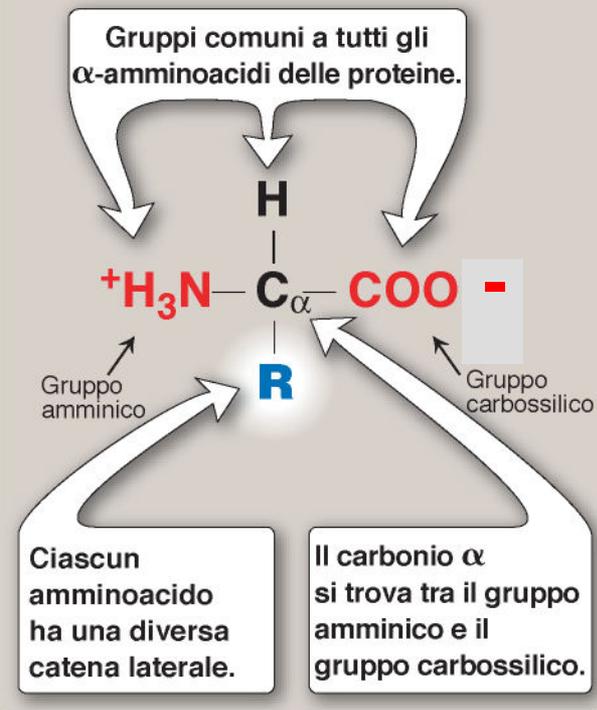
- **20** AA (standard)
- **α** -amminoacidi (acidi e basi deboli)
- Gruppo **carbossilico** e un gruppo **amminico** legati allo stesso atomo di **C** (alfa= **α**) e differiscono per la catena laterale o **gruppo R**



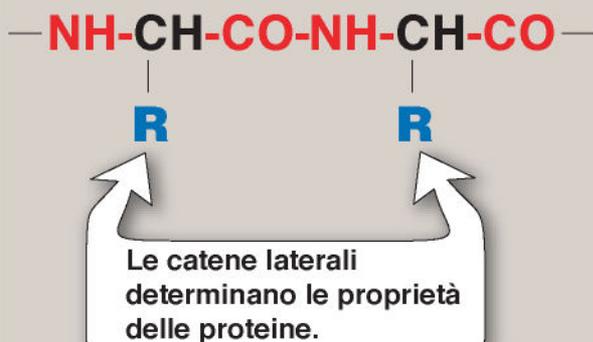
IONIZZAZIONE



A Amminoacidi liberi



B Amminoacidi uniti da legami peptidici



Struttura generale di un AA e di un legame peptidico

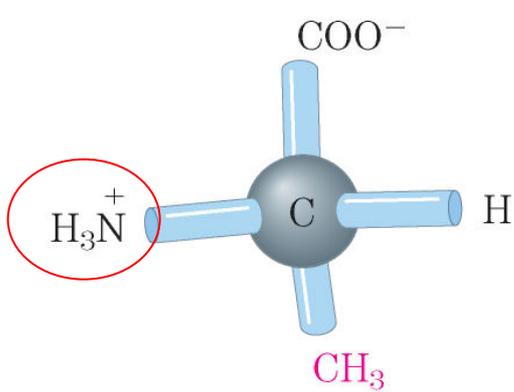
- α -amminoacidi (acidi e basi deboli)
- Gruppo carbossilico e un gruppo amminico legati allo stesso atomo di C (alfa=a)
- Differiscono per la catena laterale o gruppo R

ENANTIOMERI

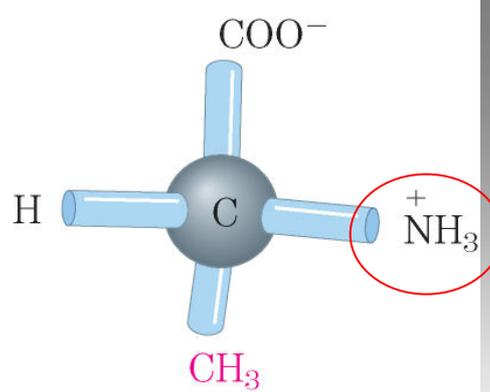
- Ogni amminoacido possiede quindi un centro chirale ($C\alpha$), che consente all'amminoacido di essere otticamente attivo, e due enantiomeri:

D-amminoacido e L-amminoacido

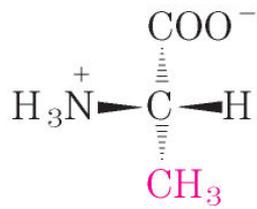
Le forme D-amminoacido sono meno comuni di quelle L-amminoacido, quindi, di norma, si tende a rappresentare gli amminoacidi con la struttura **L-amminoacido**



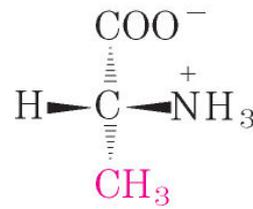
(a) L-Alanina



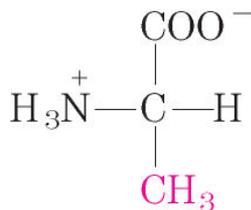
D-Alanina



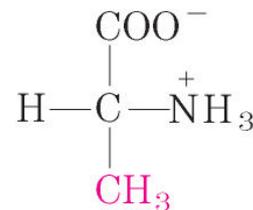
(b) L-Alanina



D-Alanina



(c) L-Alanina



D-Alanina

- Centro chirale o chirale (glicina no), enantiomeri
- Stereoisomeri/ Enantiomeri L

Le forme D e L dell'alanina sono speculari

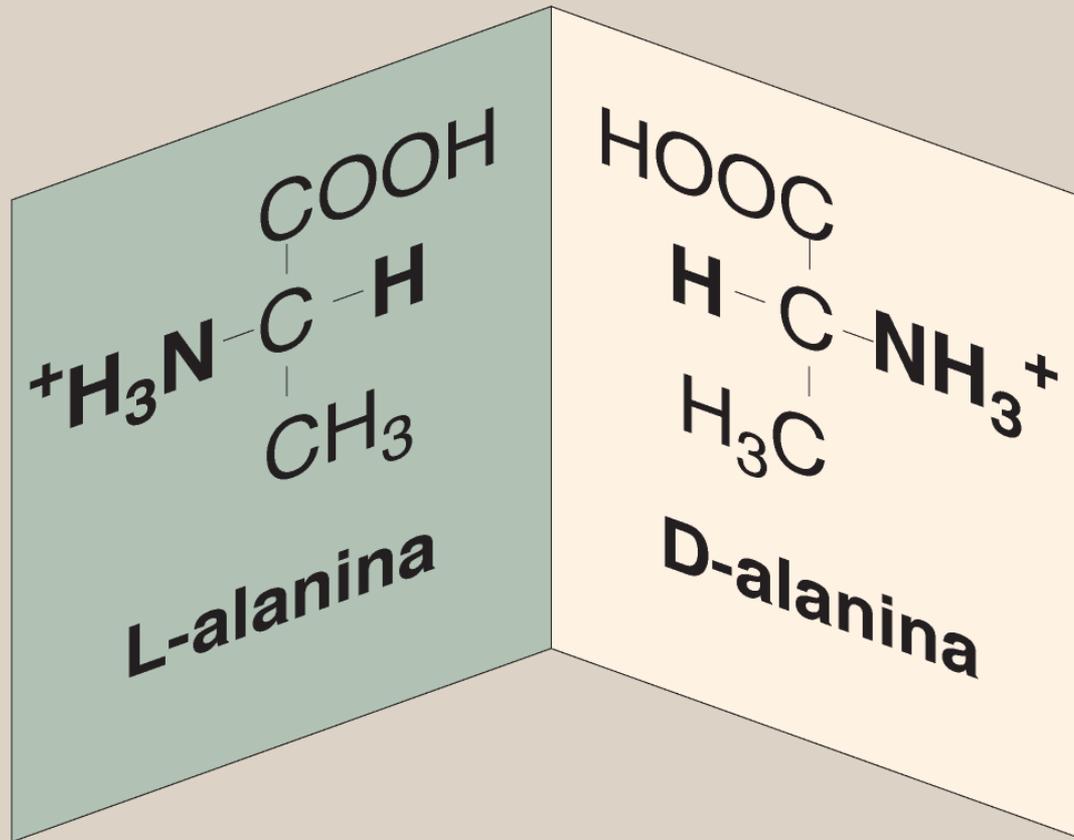




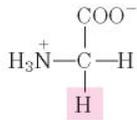
Tabella 3.1 Abbreviazioni degli amminoacidi

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

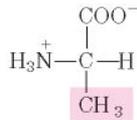
(*) Data la sua adozione universale viene riportata la simbologia inglese

Classificazione AA

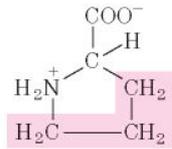
Gruppi R alifatici, non polari



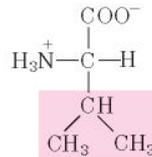
Glicina



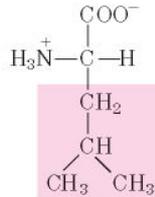
Alanina



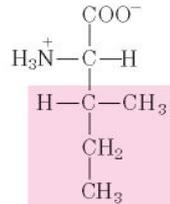
Prolina



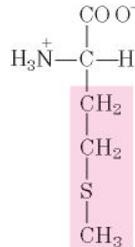
Valina



Leucina

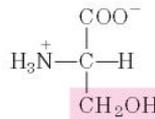


Isoleucina

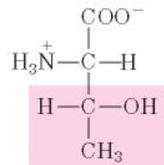


Metionina

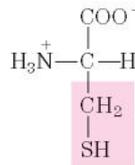
Gruppi R polari, non carichi



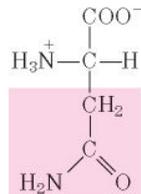
Serina



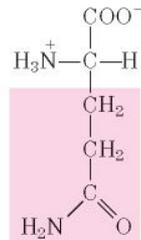
Treonina



Cisteina

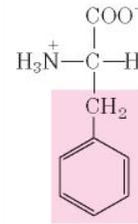


Asparagina

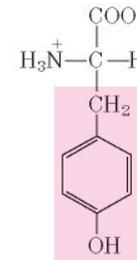


Glutammina

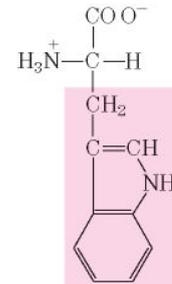
Gruppi R aromatici



Fenilalanina

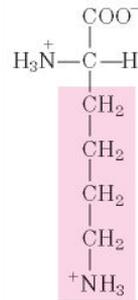


Tirosina

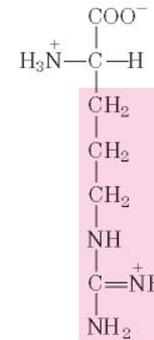


Triptofano

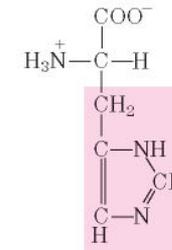
Gruppi R carichi positivamente



Lisina

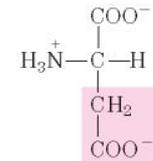


Arginina

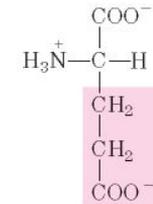


Istidina

Gruppi R carichi negativamente



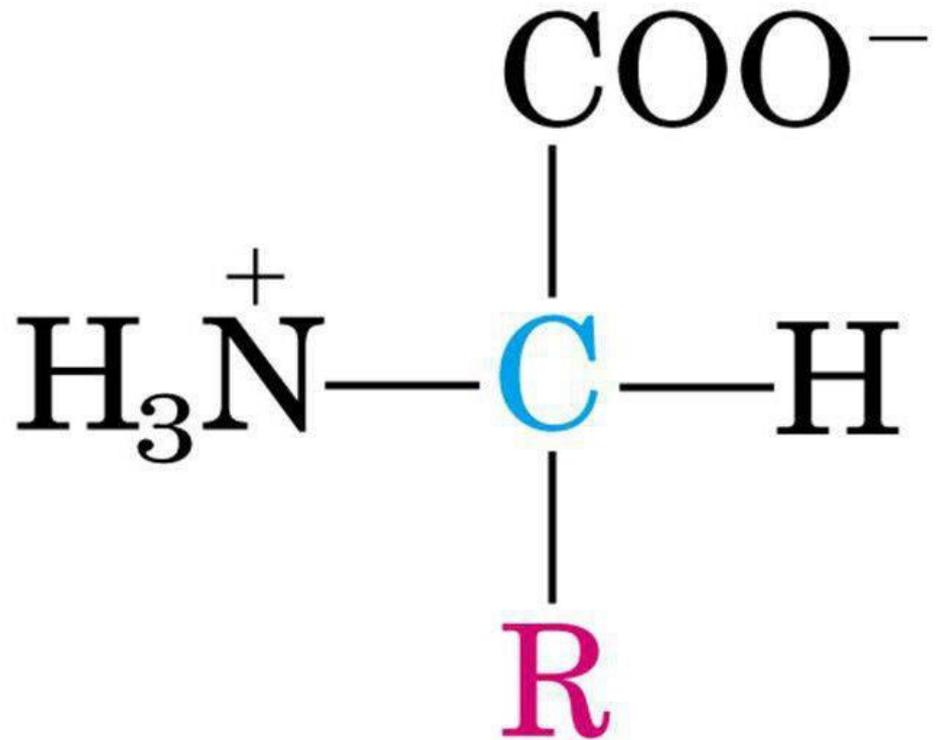
Aspartato



Glutamato

IONIZZAZIONE

- Bisogna ricordare che gli amminoacidi sono carichi perché hanno dei gruppi che possono **ionizzare** (gruppo carbossilico e amminico).
- Si possono comportare sia da **acidi** che da **basi** a seconda del pH in cui si trovano.



Fondamentale classificazione degli AA

- Degli amminoacidi possiamo fare una distinzione biologica
- Li dividiamo in essenziali e non essenziali.
- **Essenziali:** gli AA per i quali abbiamo perso gli enzimi necessari per la catena di reazioni richiesta per sintetizzarli. Dobbiamo introdurli con la dieta.
- **Non essenziali:** elaborati a partire da altri spezzoni molecolari di diversa derivazione. Sono quelli che noi siamo in grado di sintetizzare

A livello cellulare tutti i venti aminoacidi devono essere contemporaneamente presenti

9 devono essere introdotti preformati con gli alimenti in quanto l'organismo non è in grado di sintetizzarli. Questi nove aminoacidi vengono definiti aminoacidi essenziali (AAE).

- **L'essenzialità** di un AA dipende dalla specie animale considerata!

Es. Glicina e Cisteina sono essenziali per il pollo e non per l'uomo.

11 AA non
essenziali

9 AA
essenziali

Arginina, cisteina, e tirosina sono
essenziali durante l'infanzia e lo
sviluppo, essenziali solo nell'età
evolutiva

Tabella 5.1

Proprietà e simboli convenzionali degli amminoacidi standard

Amminoacido	Abbreviazioni	M_r	Valori di pK_a		
			pK_1 (—COOH)	pK_2 (—NH ₃ ⁺)	pK_a (gruppo R)
Gruppi R non polari, alifatici					
Glicina	Gly G	75	2,34	9,60	
Alanina	Ala A	89	2,34	9,69	
Prolina	Pro P	115	1,99	10,96	
Valina	Val V	117	2,32	9,62	
Leucina	Leu L	131	2,36	9,60	
Isoleucina	Ile I	131	2,36	9,68	
Metionina	Met M	149	2,28	9,21	
Gruppi R aromatici					
Fenilalanina	Phe F	165	1,83	9,13	
Tirosina	Tyr Y	181	2,20	9,11	10,07
Triptofano	Trp W	204	2,38	9,39	
Gruppi R polari non carichi					
Serina	Ser S	105	2,21	9,15	
Treonina	Thr T	119	2,11	9,62	
Cisteina	Cys C	121	1,96	10,28	8,18
Asparagina	Asn N	132	2,02	8,80	
Glutammina	Gln Q	146	2,17	9,13	
Gruppi R carichi positivamente					
Lisina	Lys K	146	2,18	8,95	10,53
Istidina	His H	155	1,82	9,17	6,00
Arginina	Arg R	174	2,17	9,04	12,48
Gruppi R carichi negativamente					
Aspartato	Asp D	133	1,88	9,60	3,65
Glutammato	Glu E	147	2,19	9,67	4,25

e
e
e
e

e
→
e

e
→

e
e
→

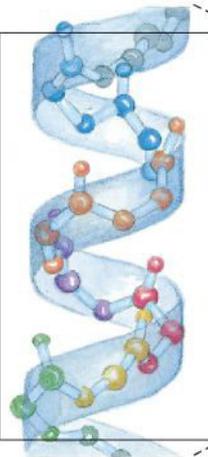
Strutture delle proteine

Struttura primaria



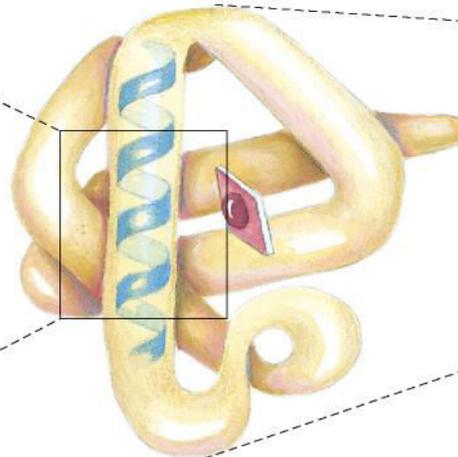
Residui amminoacidici

Struttura secondaria



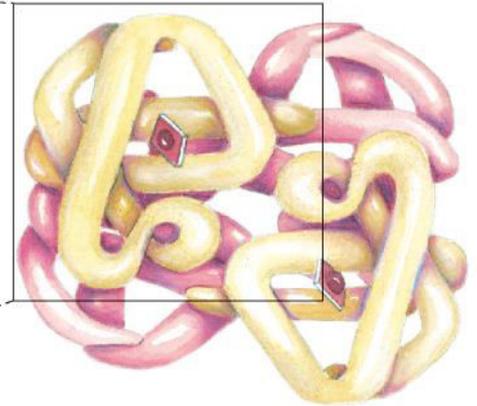
α elica

Struttura terziaria



Catena polipeptidica
Biochimica e Scienze Biomediche

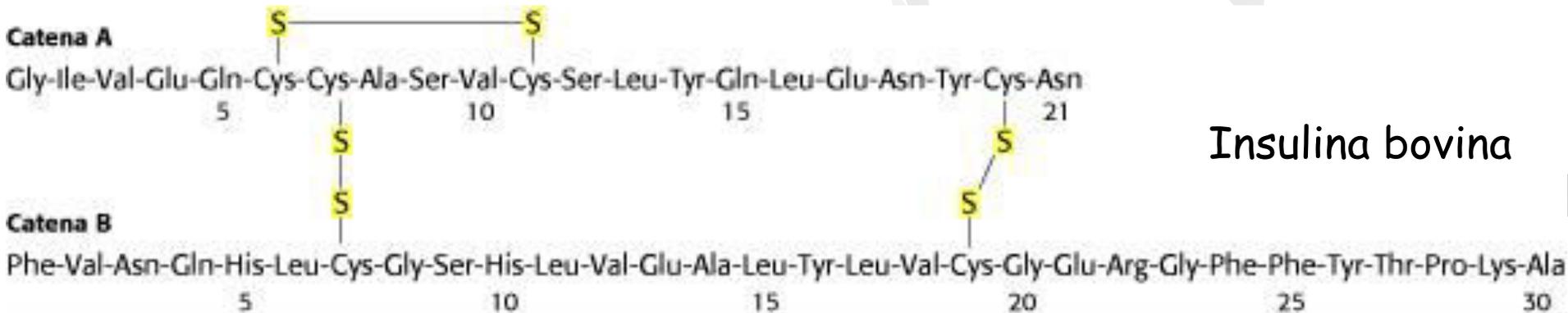
Struttura quaternaria



Subunità associate

Struttura primaria

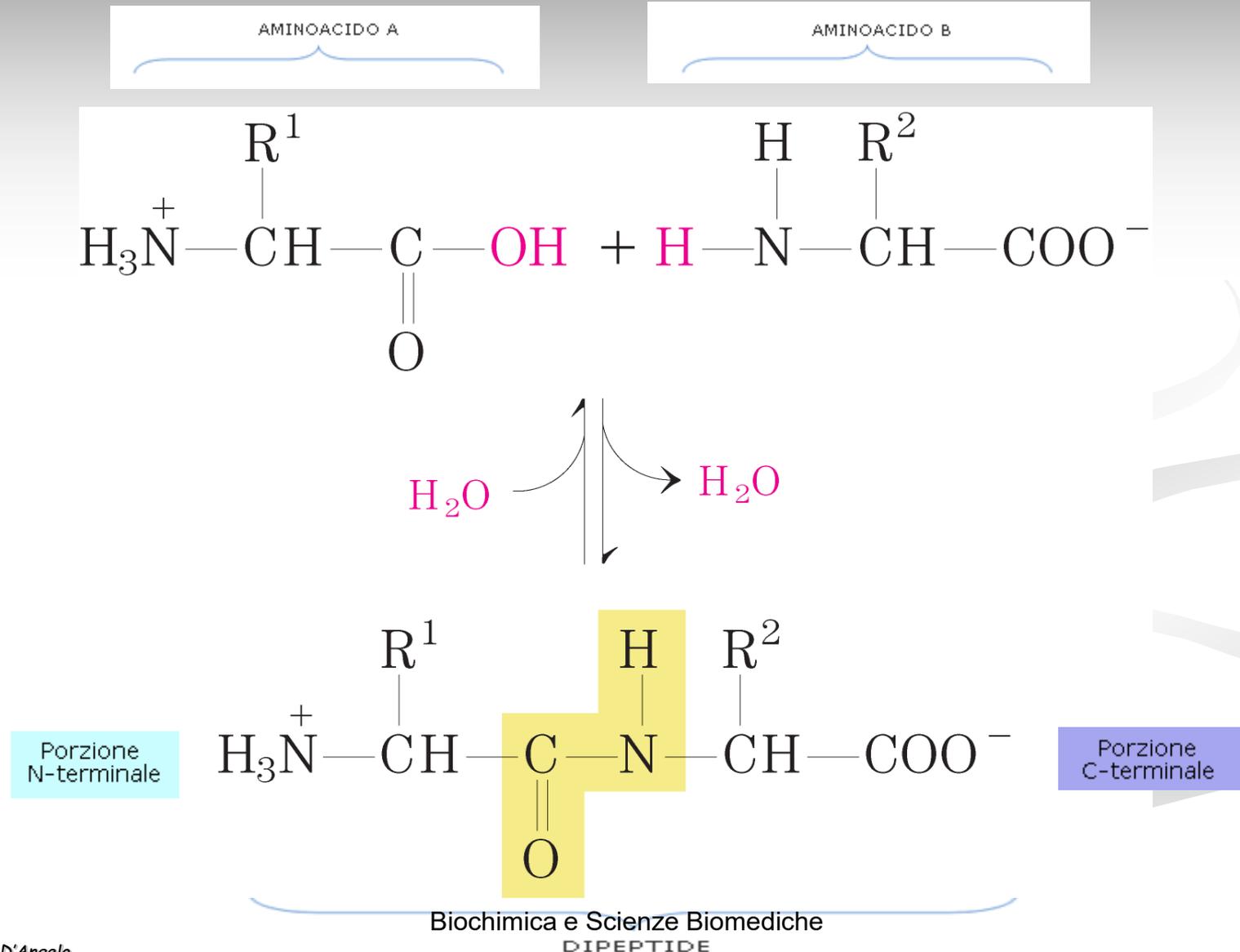
- Composizione di AA e l'ordine con cui si susseguono

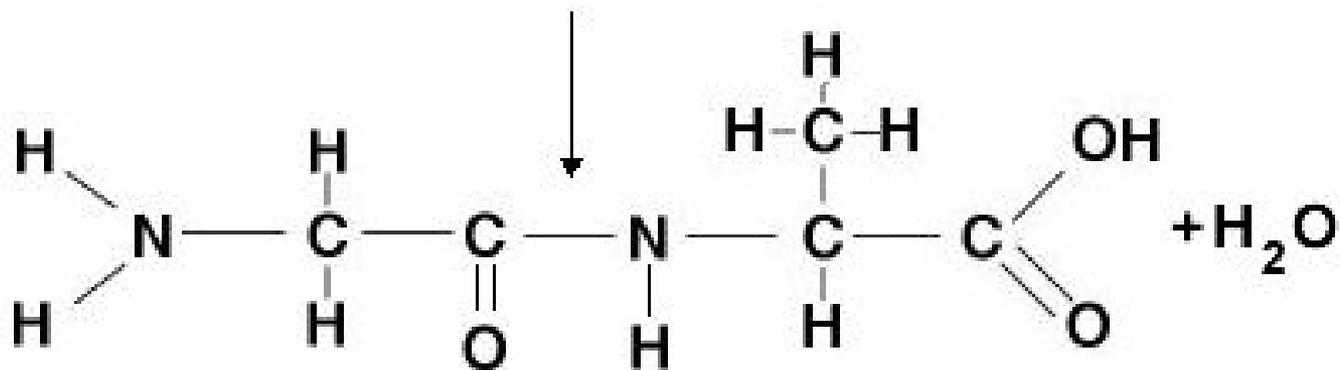
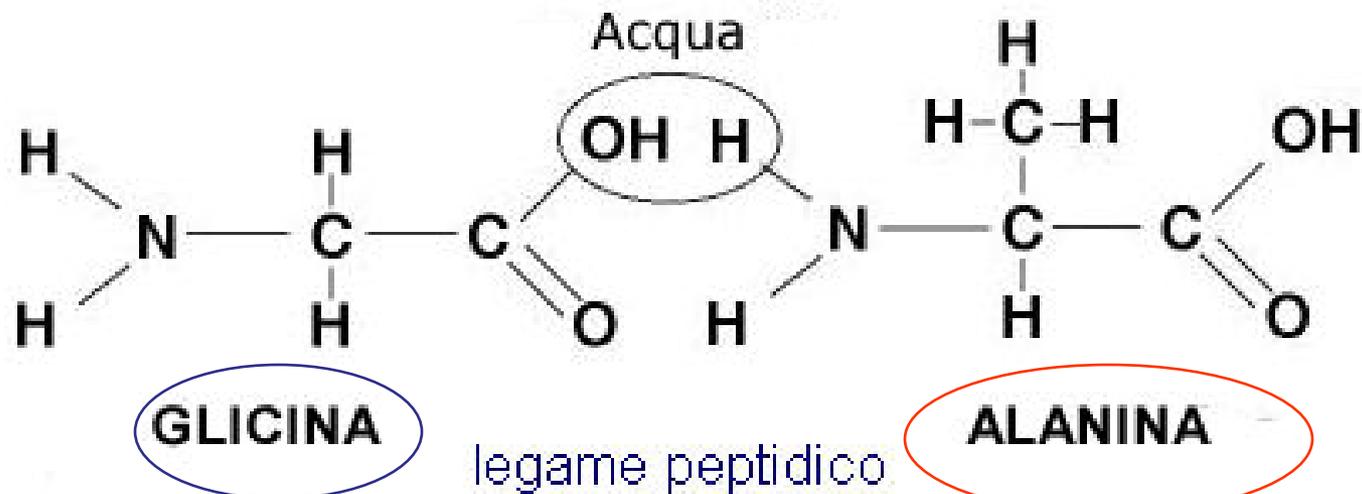
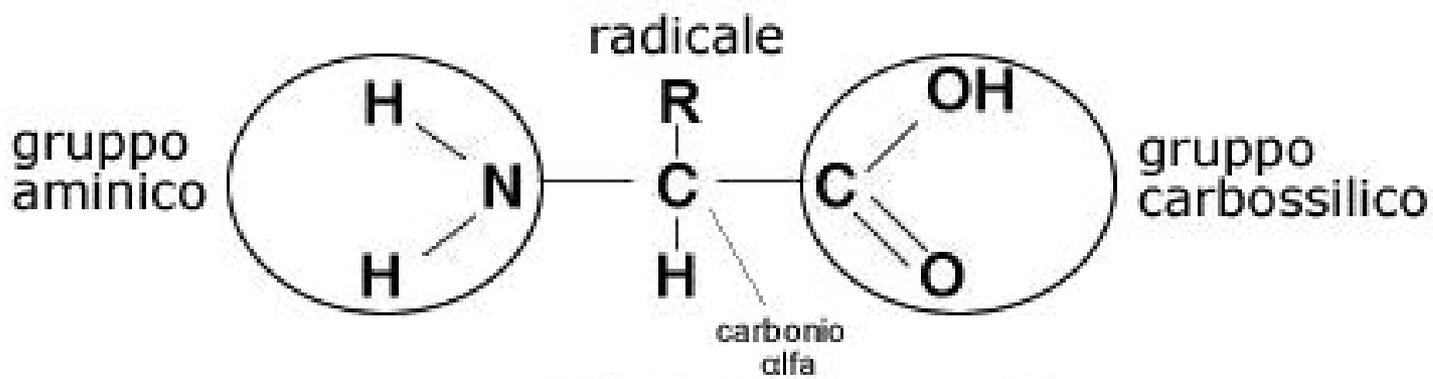


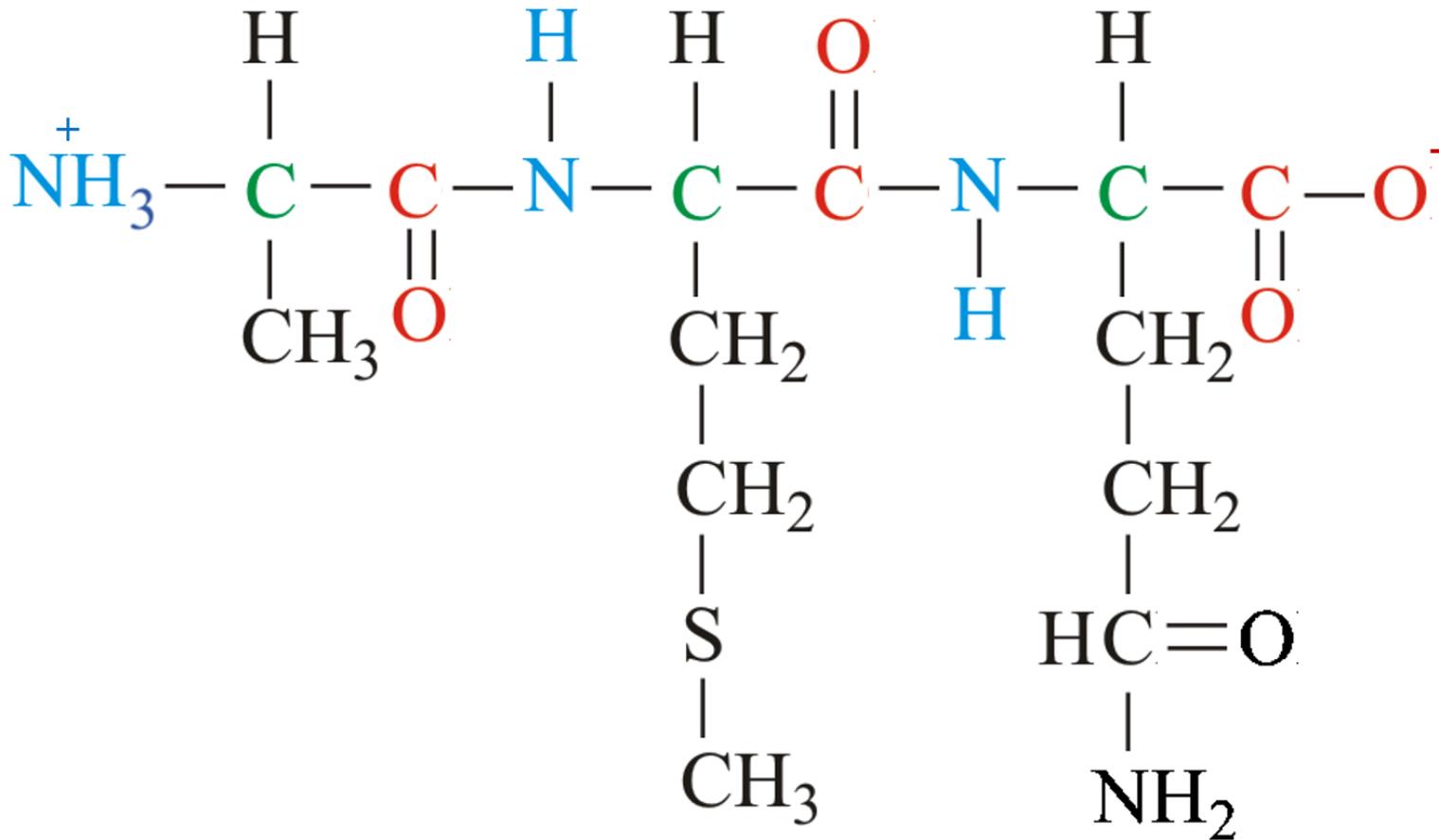
Legame peptidico

- Reazione di condensazione
- COOH del 1° AA reagisce con NH_2 del 2° AA
- Si libera 1 H_2O
- Legame planare, rigido, parzialmente doppio legame

Legame peptidico





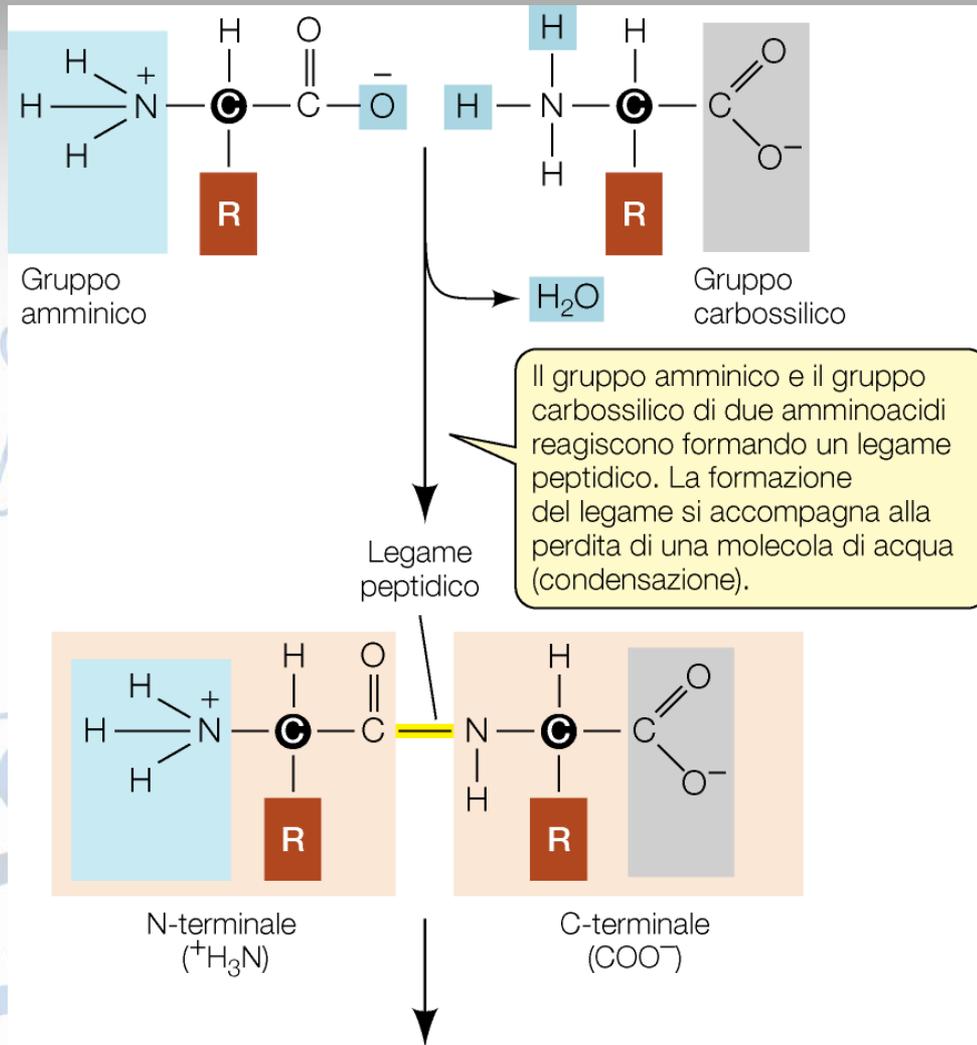


Alanine (Ala)

Methionine (Met)

Glutamine (Gln)

Legame peptidico



Il gruppo amminico e il gruppo carbossilico di due amminoacidi reagiscono formando un legame peptidico. La formazione del legame si accompagna alla perdita di una molecola di acqua (condensazione).

Si forma tra il gruppo carbossilico ed il gruppo amminico di 2 amminoacidi vicini

La ripetizione di questa reazione determina il legame di molte unità amminoacidiche in un polipeptide.

Struttura primaria: sequenza

un tripeptide: GlyAlaPhe

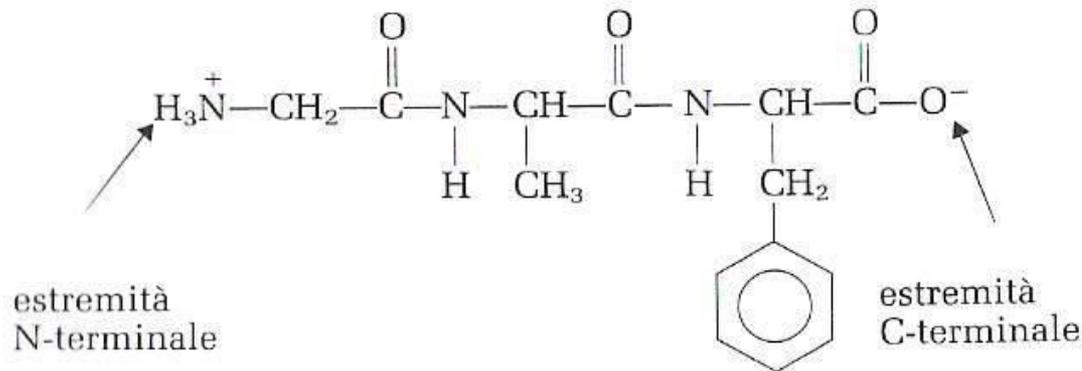
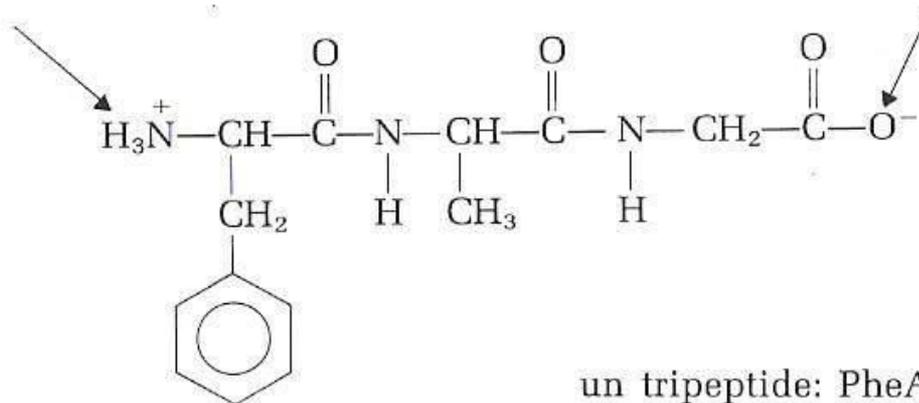
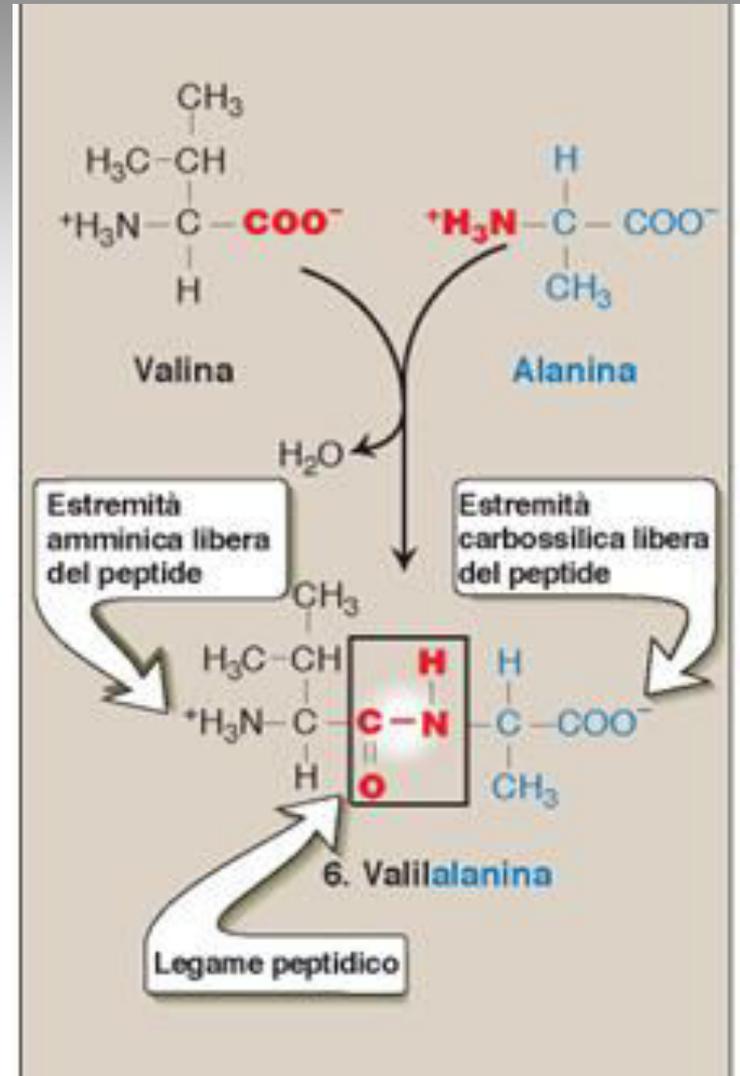


Figura 7. Due tripeptidi A e B formati dagli stessi aminoacidi possono avere caratteristiche chimico-fisiche molto diverse a seconda della sequenza di formazione. Per convenzione a sinistra viene indicato il gruppo amminico (estremità N-terminale) e a destra il gruppo carbossilico (estremità C-terminale).

un tripeptide: PheAlaGly



■ DIREZIONALITA'

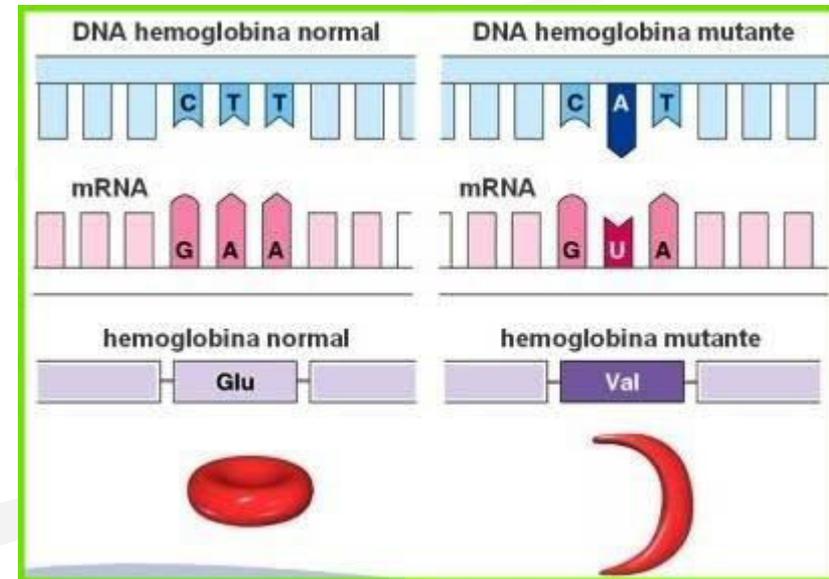
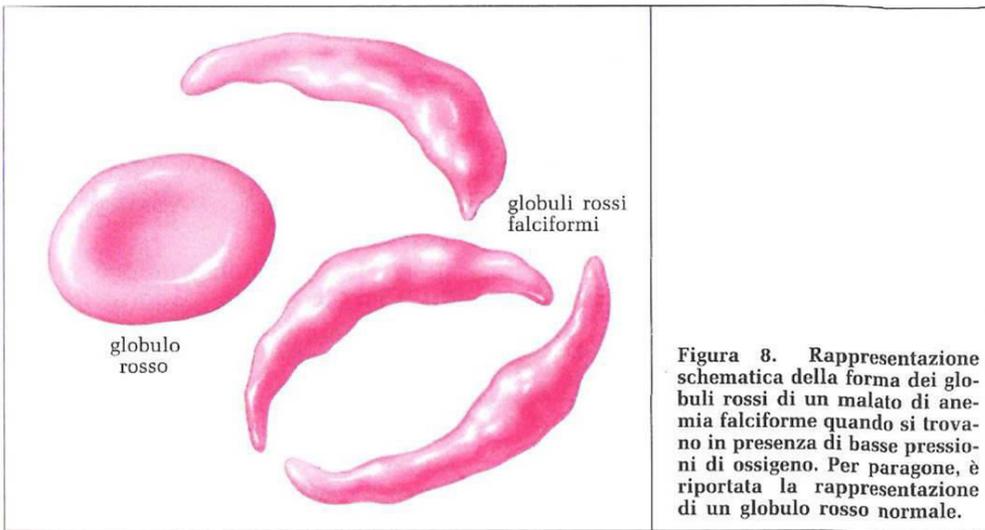


■ Nell'uomo è presente un numero variabile di proteine: tra **50.000 e 100.000**.

■ **Alterazioni** anche minime della sequenza possono avere **conseguenze gravi** sull'attività biologica.

Anemia falciforme

Presenza di una forma anomala di emoglobina, chiamata emoglobina S (Hb-S), che polimerizza e deforma i i globuli rossi, che assumono la caratteristica forma di falce.



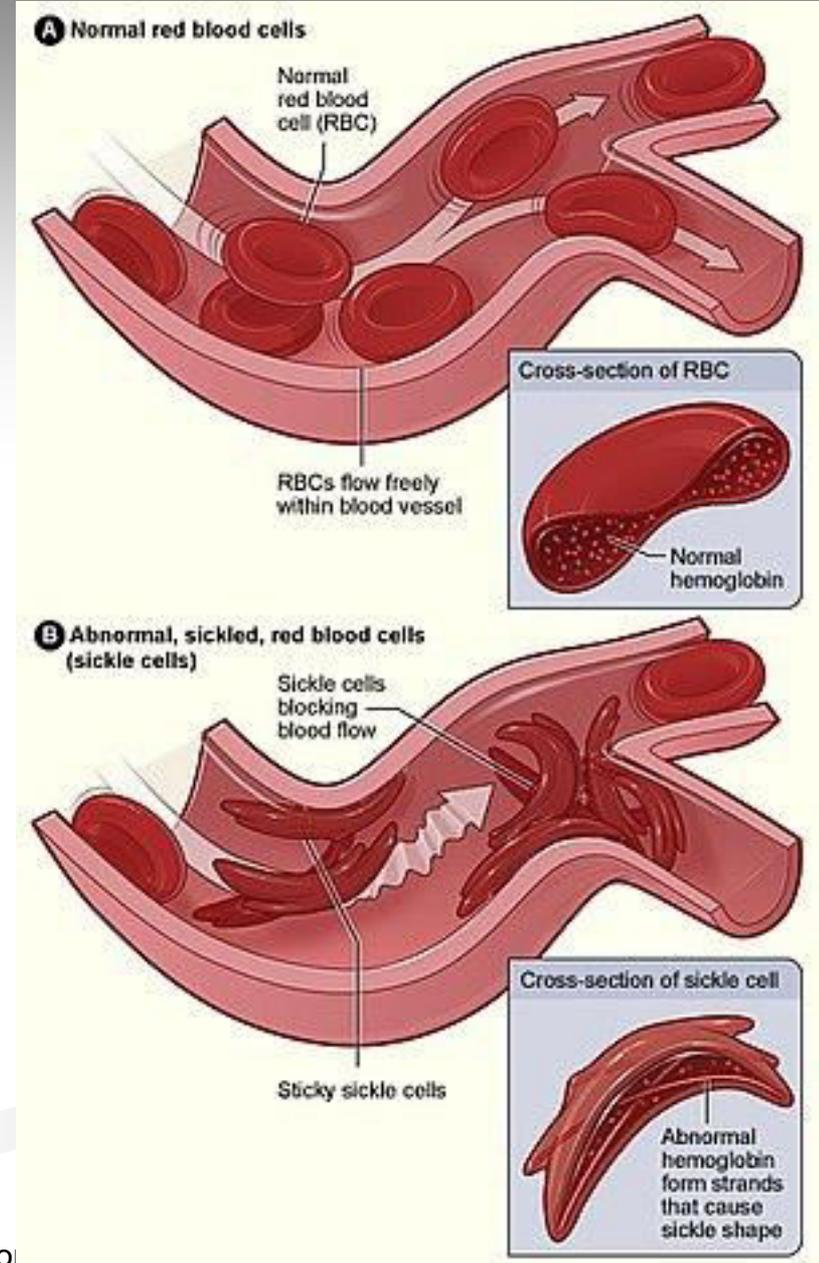
do della catena β (l'acido glutammico) con una valina (un amminoacido con un radicale R polare sostituito con un altro con un radicale R apolare).

emoglobina normale
emoglobina anormale

.....Val-His-Leu-Thr-Pro-Glu-Gly-Lys-.....

.....Val-His-Leu-Thr-Pro-Val-Gly-Lys-.....

Tratto di catena β -dell'emoglobina



Livelli strutturali:

- **Secondaria**
- **Terziaria**
- **Quaternaria**

- Modalità di ripiegamento
mai casuale
- L'organizzazione spaziale
degli atomi in una
proteina viene detta
conformazione
- **Vari** livelli strutturali

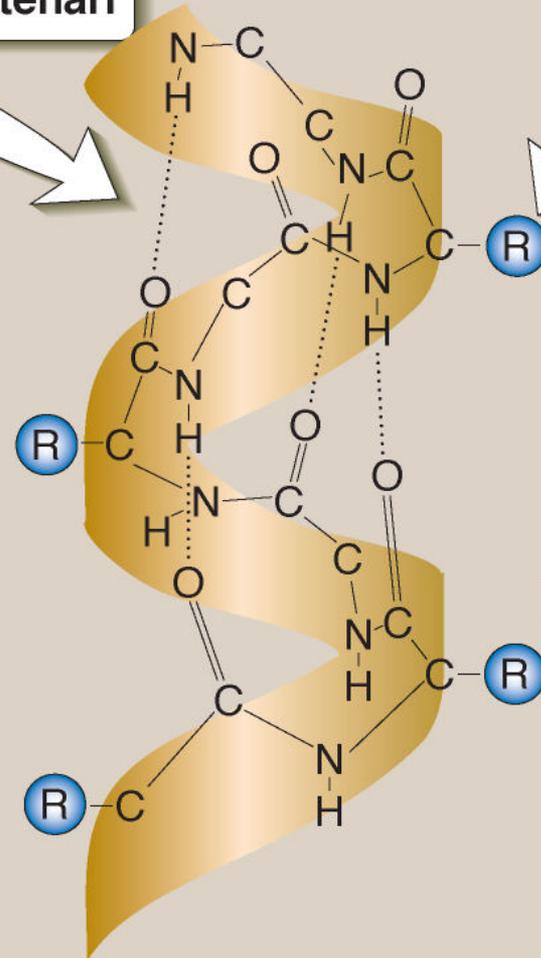
Struttura secondaria

- Livello di organizzazione **interna** delle P
- Deriva dall'instaurarsi in modo **ordinato e specifico** di legami H tra un gruppo C=O di un AA ed il gruppo -NH di un altro AA della stessa catena proteica o di un'altra vicina

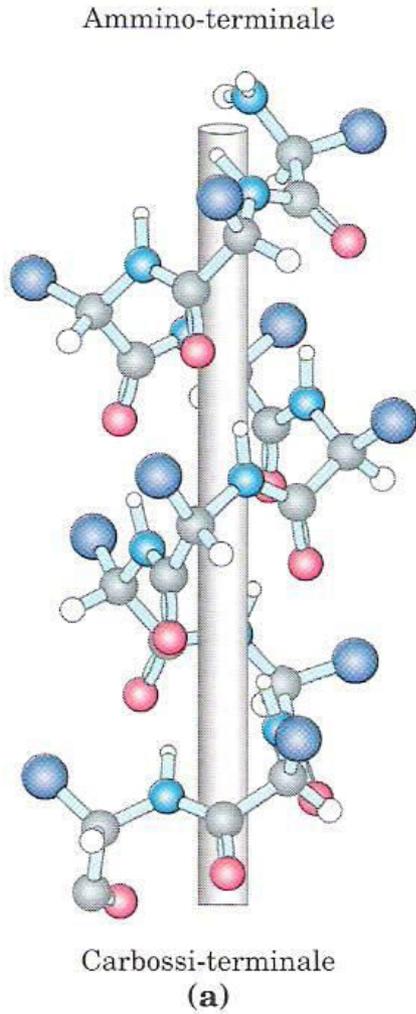
Struttura secondaria

Legami a idrogeno intracatenari

Le catene laterali degli amminoacidi sporgono all'esterno



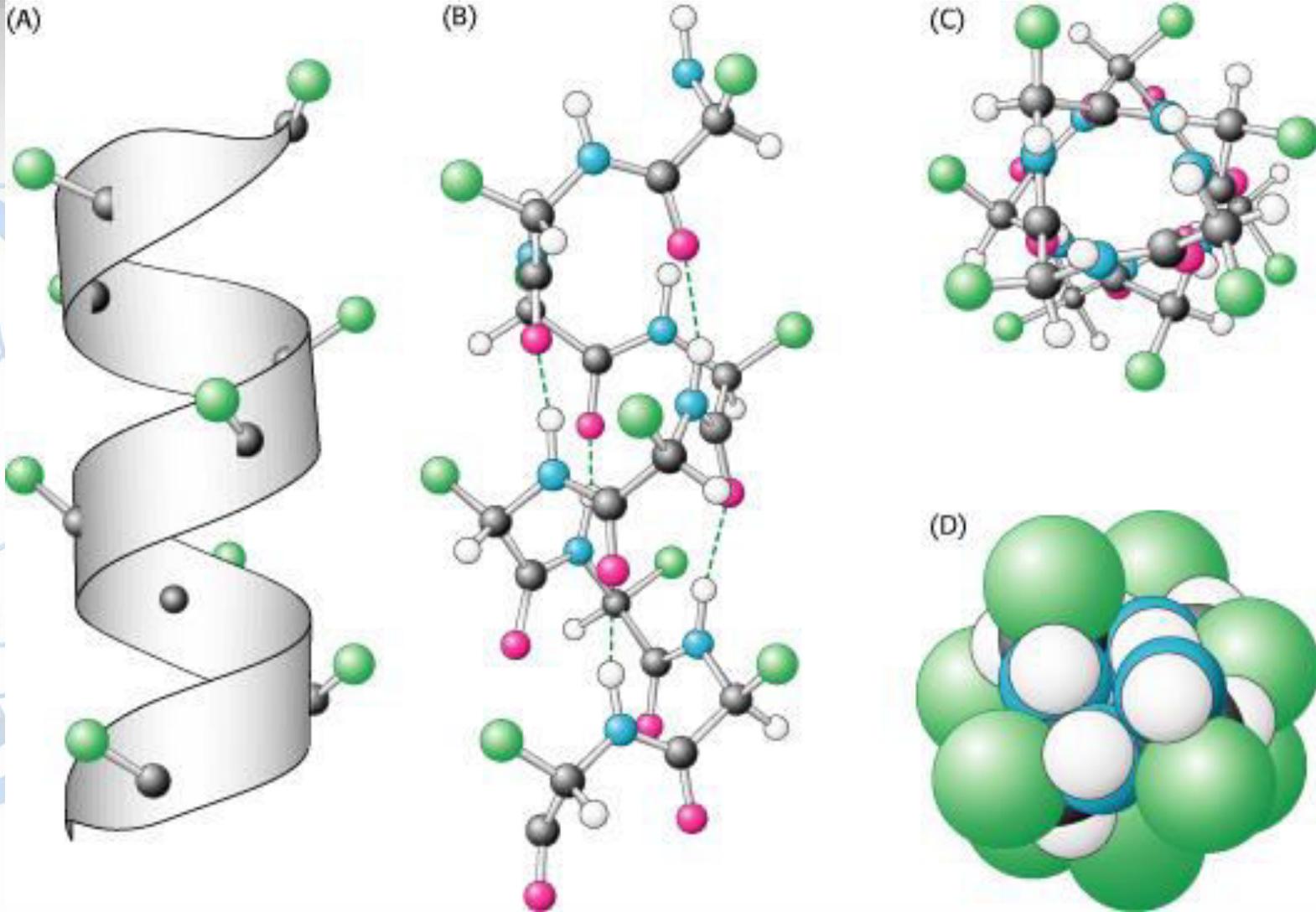
Struttura secondaria: α -elica



- Carbonio
- Idrogeno
- Ossigeno
- Azoto
- Gruppo R

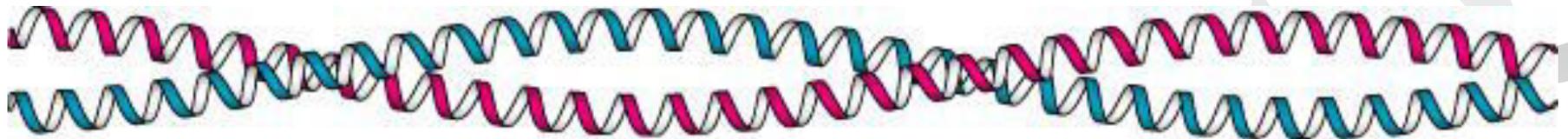
- Lo scheletro della proteina è strettamente **arrotolato** intorno ad un immaginario asse tracciato longitudinalmente attraverso il centro dell'elica. Le catene **R sporgono**.

Struttura secondaria: α -elica



α -elica avvolta

- Le 2 eliche si avvolgono una sull'altra a formare un avvolgimento (cheratina dei capelli, delle penne, delle unghie e delle corna)



20 Å

Struttura secondaria: β -elica

- Le catene polipeptidiche sono disposte l'una a fianco dell'altra formando un modulo costituito da una serie di piegheature: foglietto β .

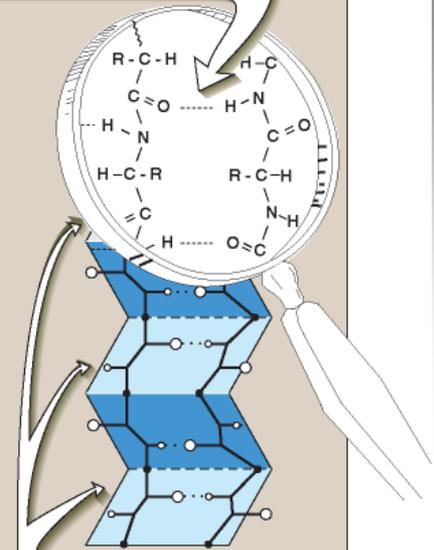
A. La struttura di un foglietto β

B. Un foglietto β antiparallelo con i filamenti β rappresentati come larghe frecce.

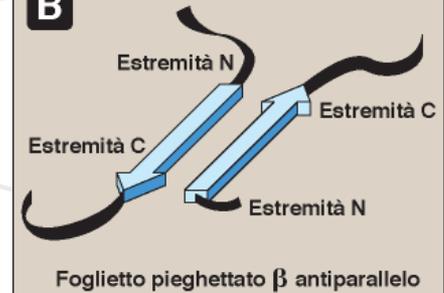
C. Un foglietto β parallelo formato da un'unica catena polipeptidica ripiegata su se stessa.

A

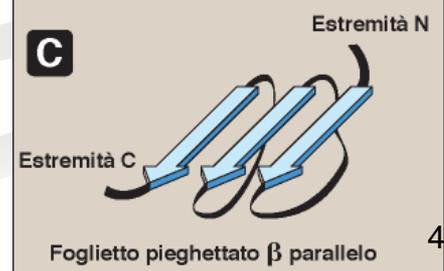
Legami a idrogeno tra le catene



B



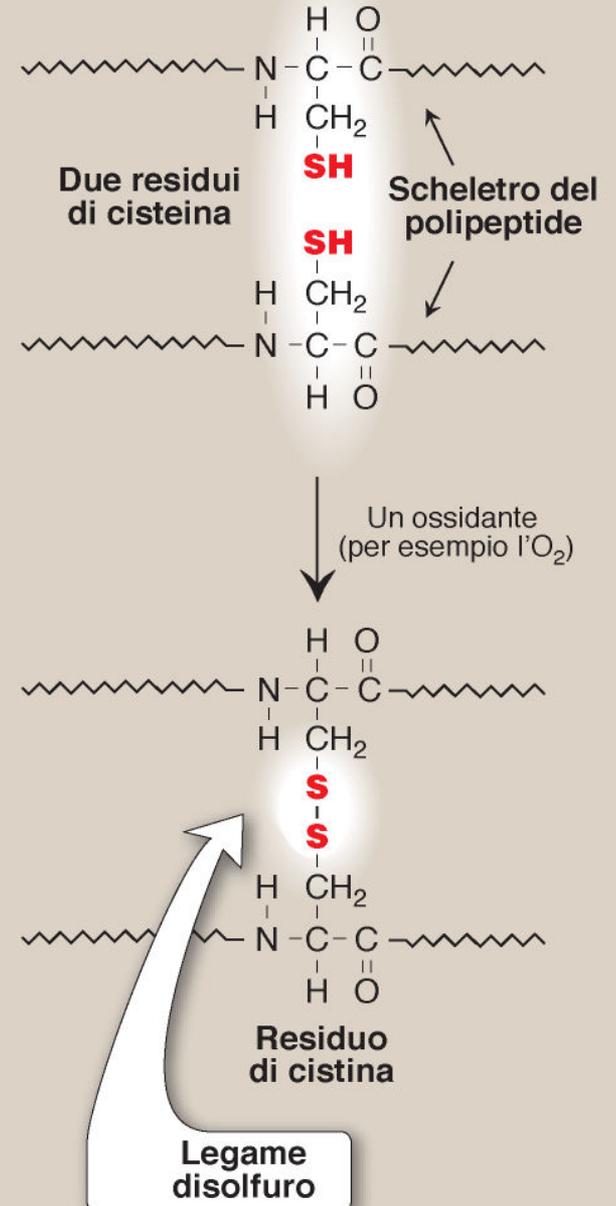
C

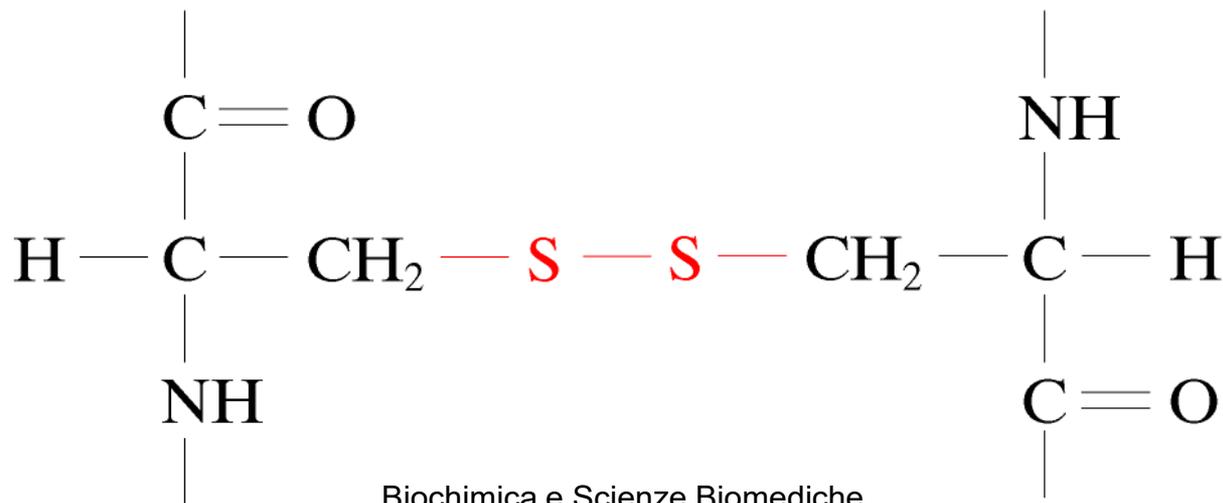
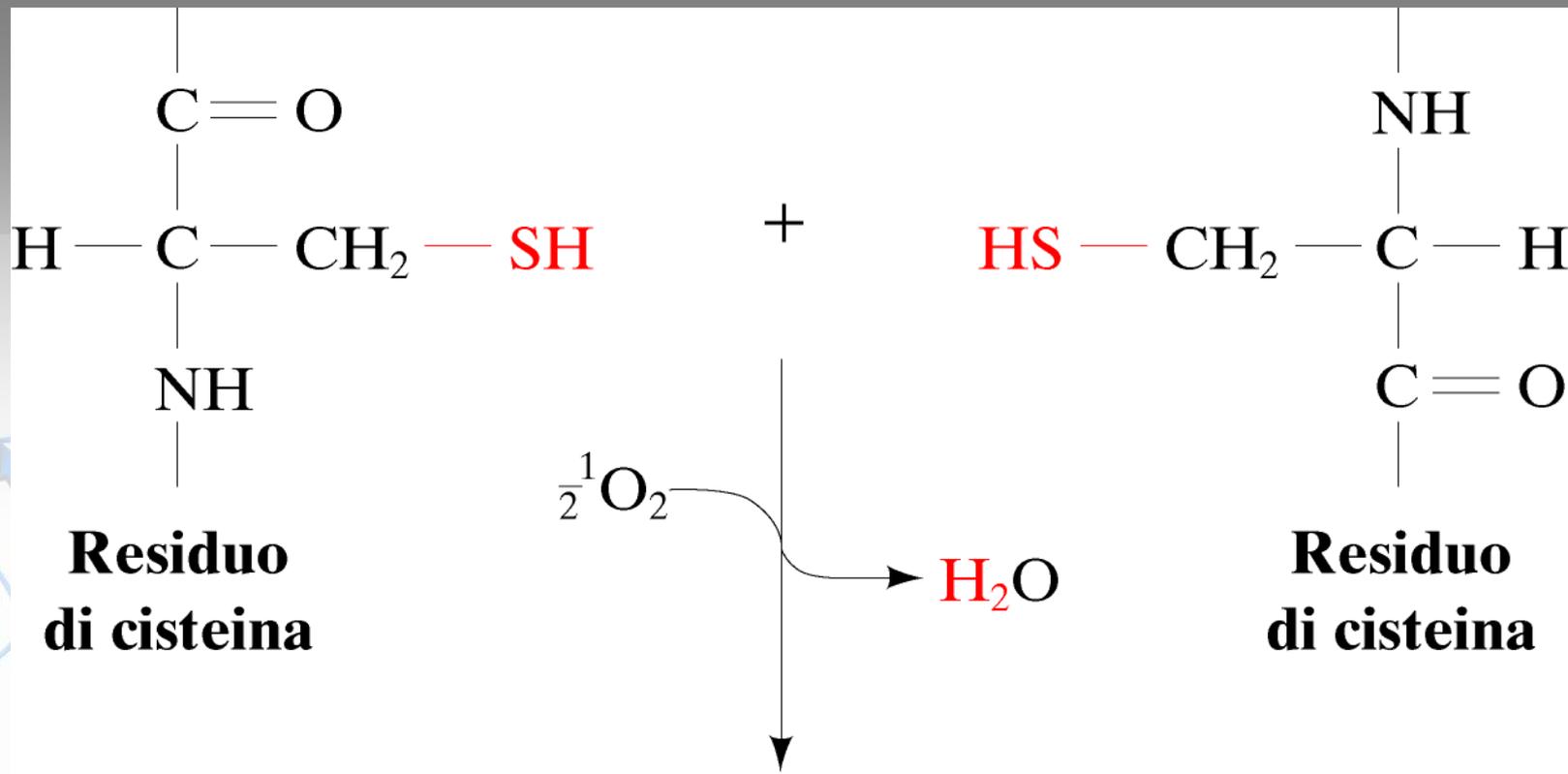


Struttura terziaria

- Disposizione di tutti gli atomi di una **Proteina** nello spazio tridimensionale
- A causa dell'avvolgimento, **AA** che si trovano **lontani** possono interagire

La formazione del legame disolfuro per l'ossidazione di due residui di cisteina; questa reazione produce un residuo di cistina.





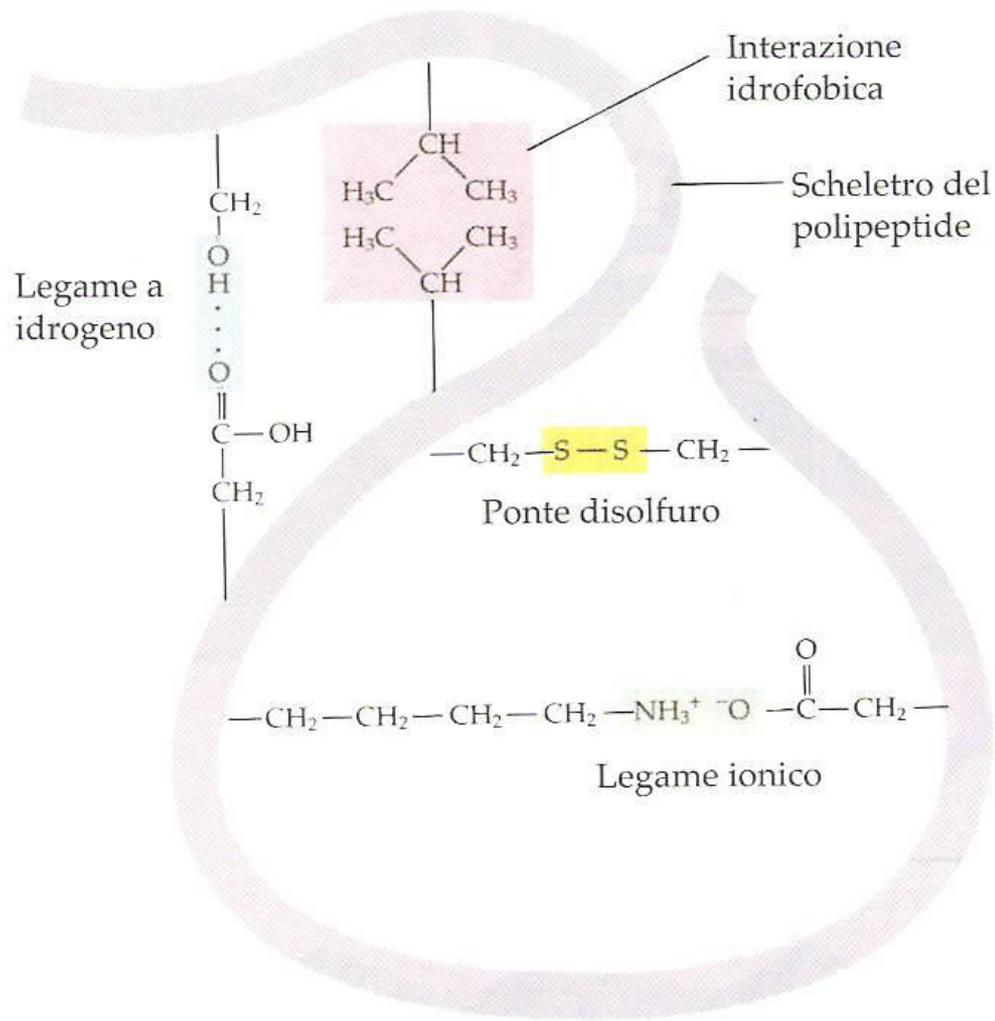
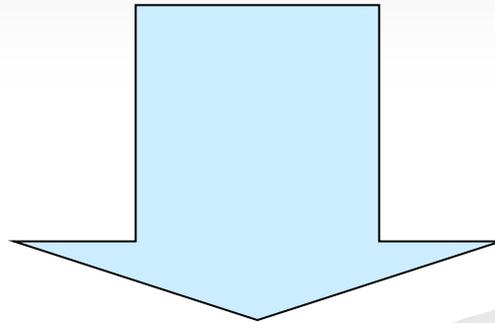


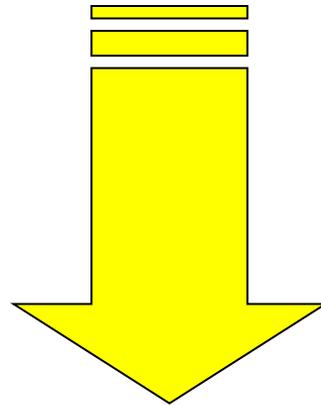
Figura 5.25
Struttura terziaria di una proteina. Legami a idrogeno, legami ionici e interazioni idrofobiche sono i tipi di legami deboli che si formano tra le catene laterali e che, nel loro complesso, stabilizzano la specifica conformazione di una proteina. I legami disolfuro, legami covalenti tra le catene laterali di coppie di cisteine, sono molto più forti.

- Alcune **P** contengono **+** subnunità (uguali o diverse)

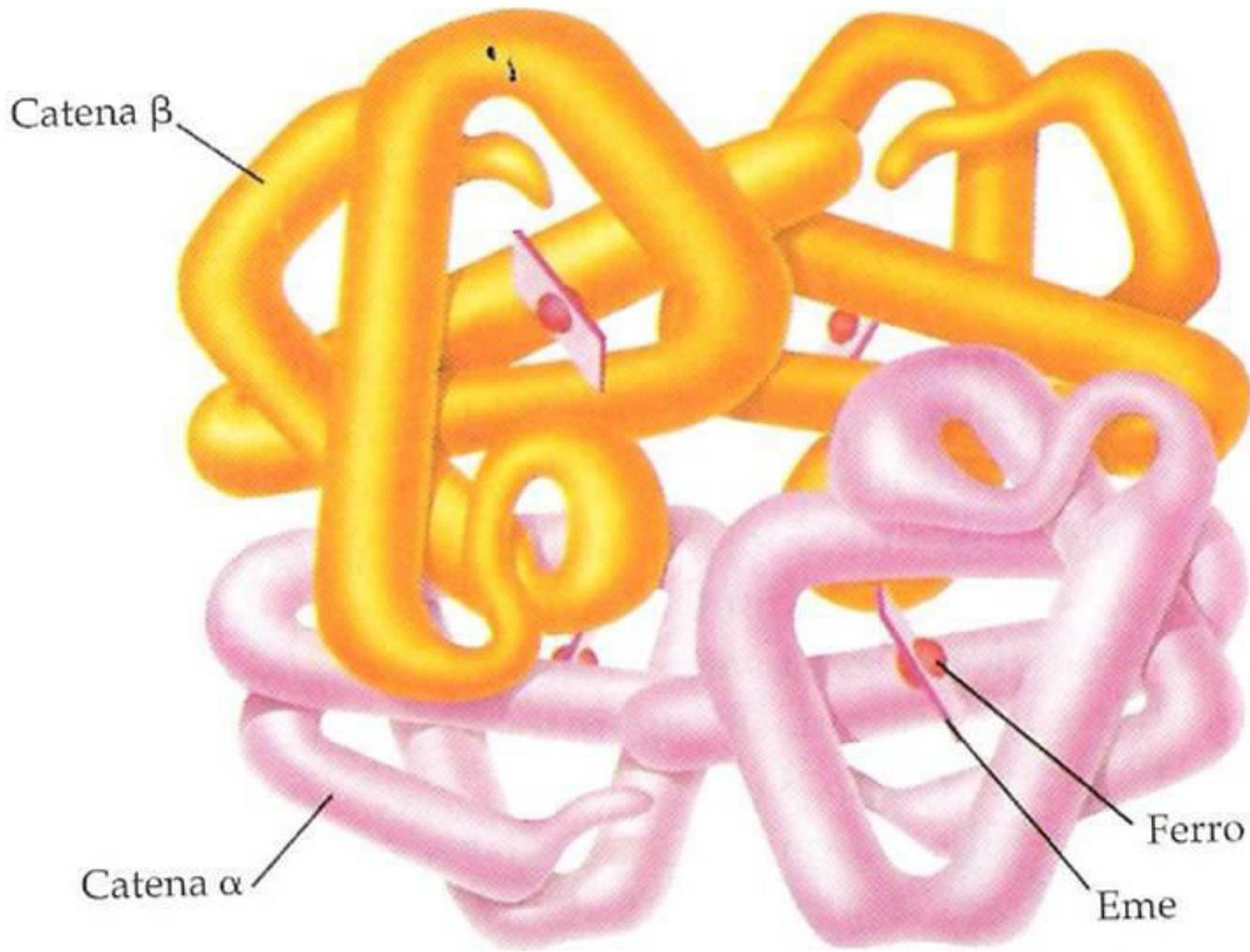


**proteina dimerica,
trimerica o multimerica**

**L'associazione delle subunità
polipeptidiche si chiama**



Struttura quaternaria



(b) Emoglobina

Es. Struttura quaternaria

Classificazione in base alla struttura

- **Fibrose:** *P* con catene disposte in lunghi fasci o foglietti
- **Globulari:** *P* con catene ripiegate ed assumono forme globulari o sferiche

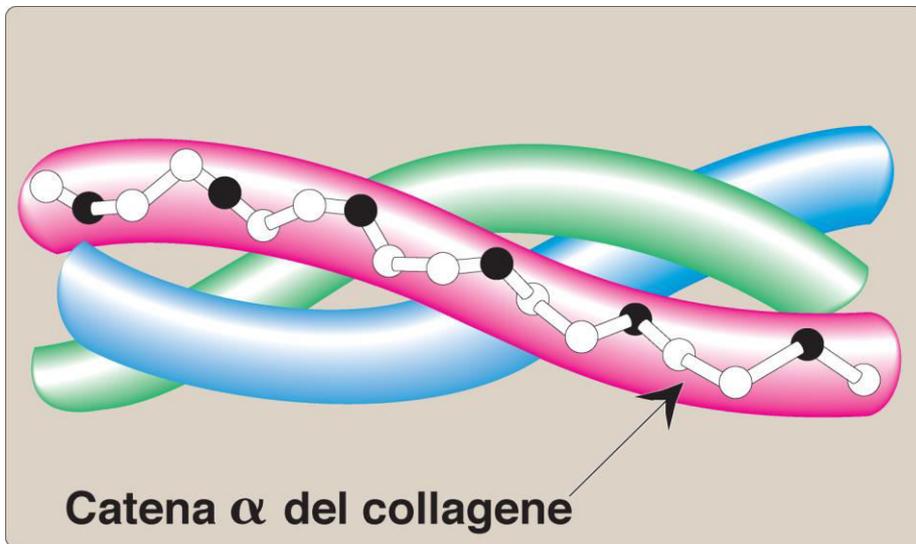
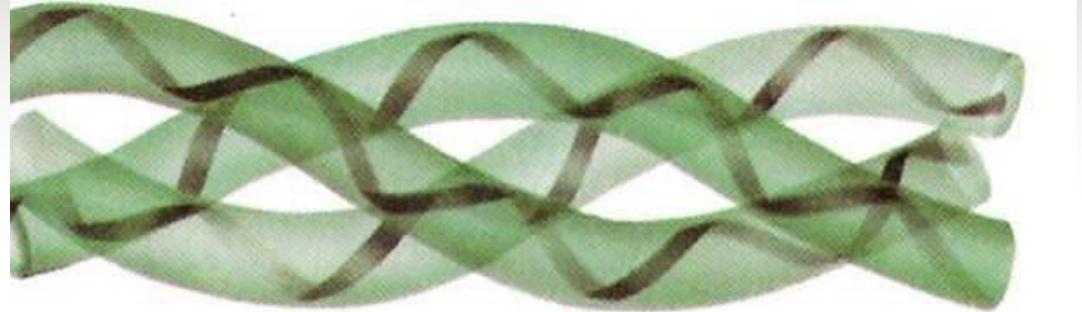


Collageno/e

- Evoluzione per resistere alle **tensioni**
- Rappresenta 1/3 della massa proteica totale
- Tessuto **connettivo** di tendini, cartilagine, matrice organica delle ossa, cornea

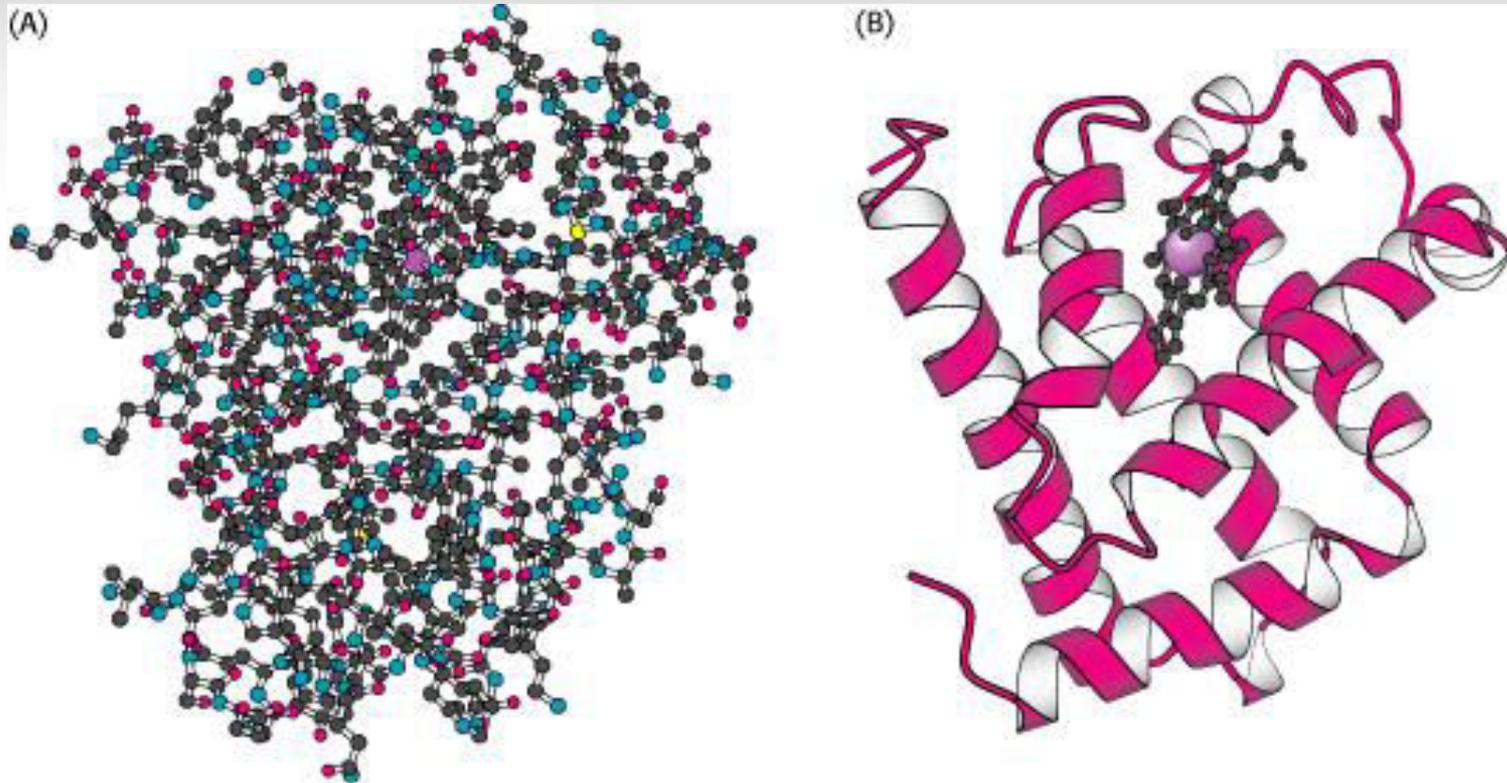
L'elica a tre filamenti del collagene

- Superavvolgimento: **3 catene**



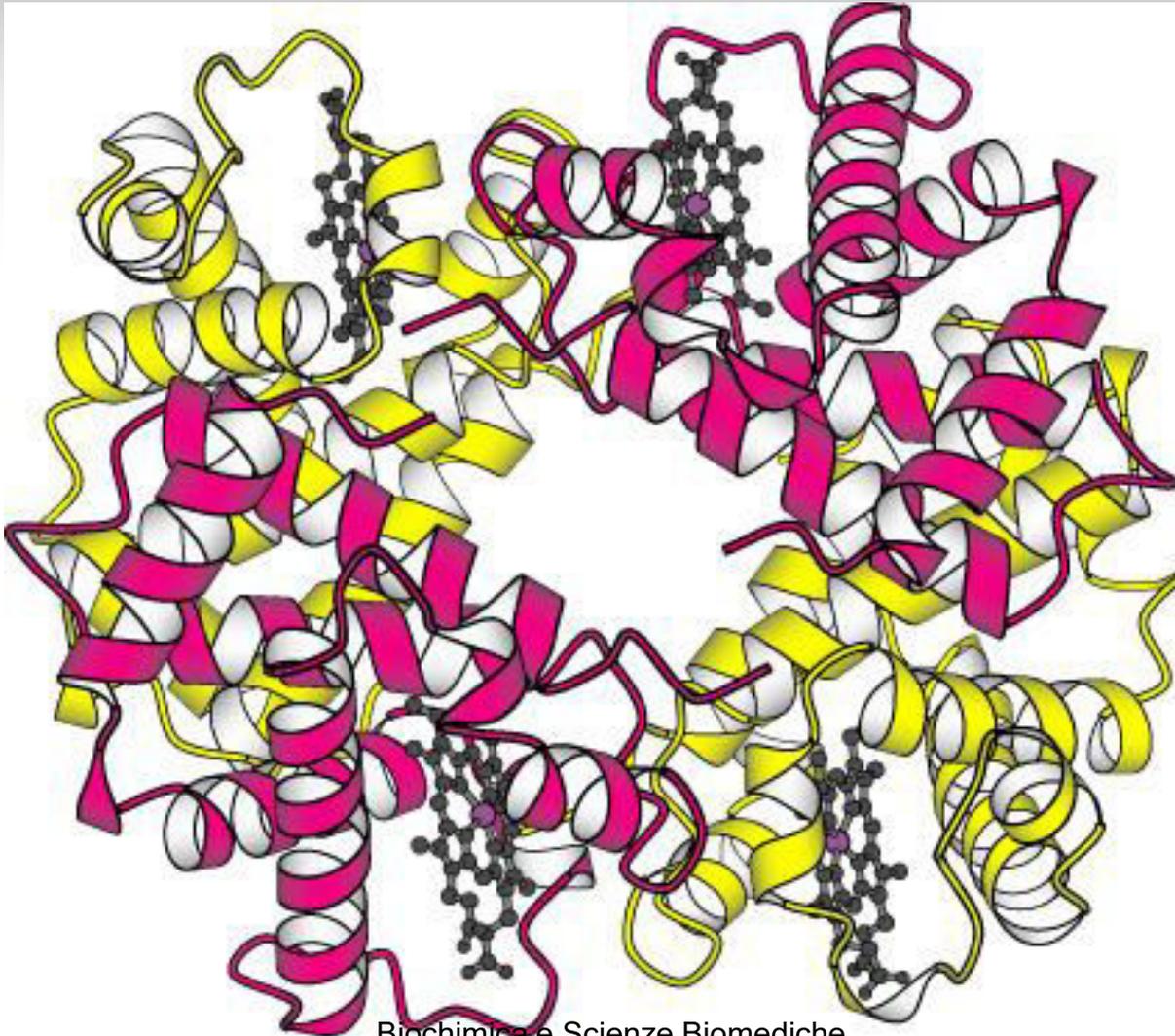
- Unità base è il **tropocollagene**
Biochimica e Scienze Biomediche

Struttura tridimensionale della mioglobina



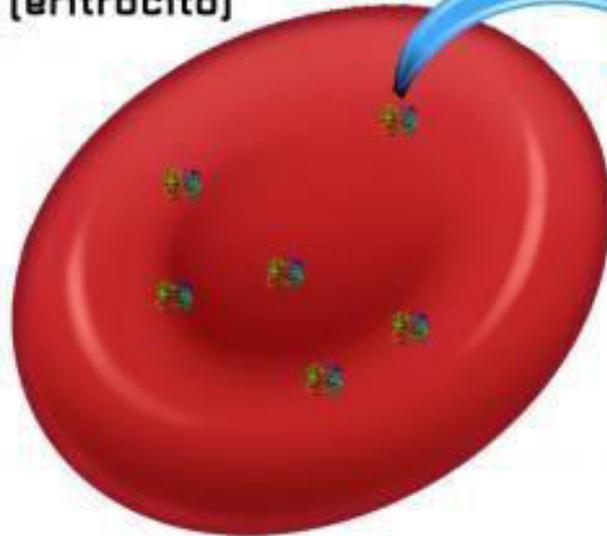
- E' costituita prevalentemente da α -eliche

Tetramero $\alpha_2\text{-}\beta_2$ dell'emoglobina umana

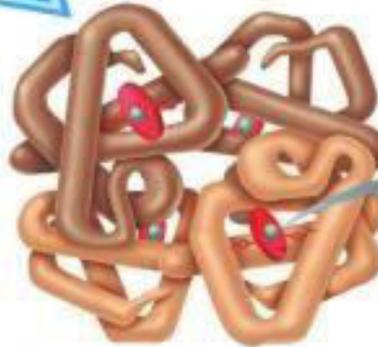


Biochimica e Scienze Biomediche

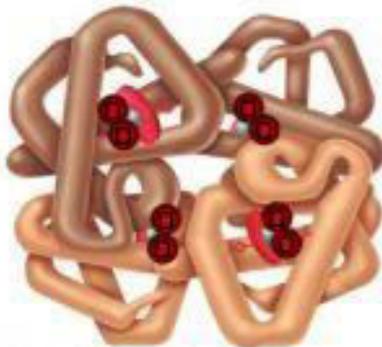
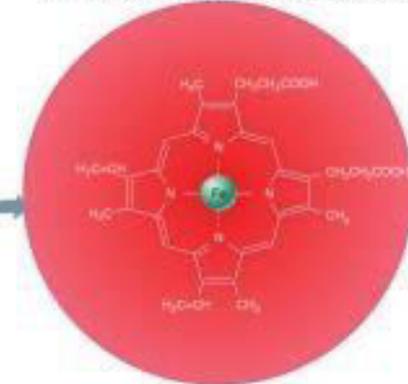
**Glóbulo rojo
[eritrocito]**



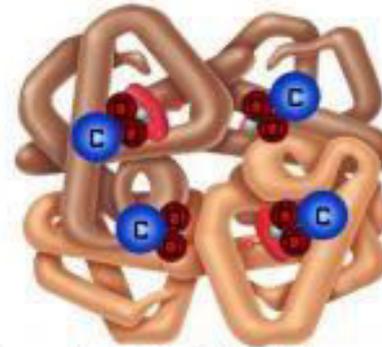
**Molécula de
hemoglobina**



**Grupo hemo con
un átomo de hierro**

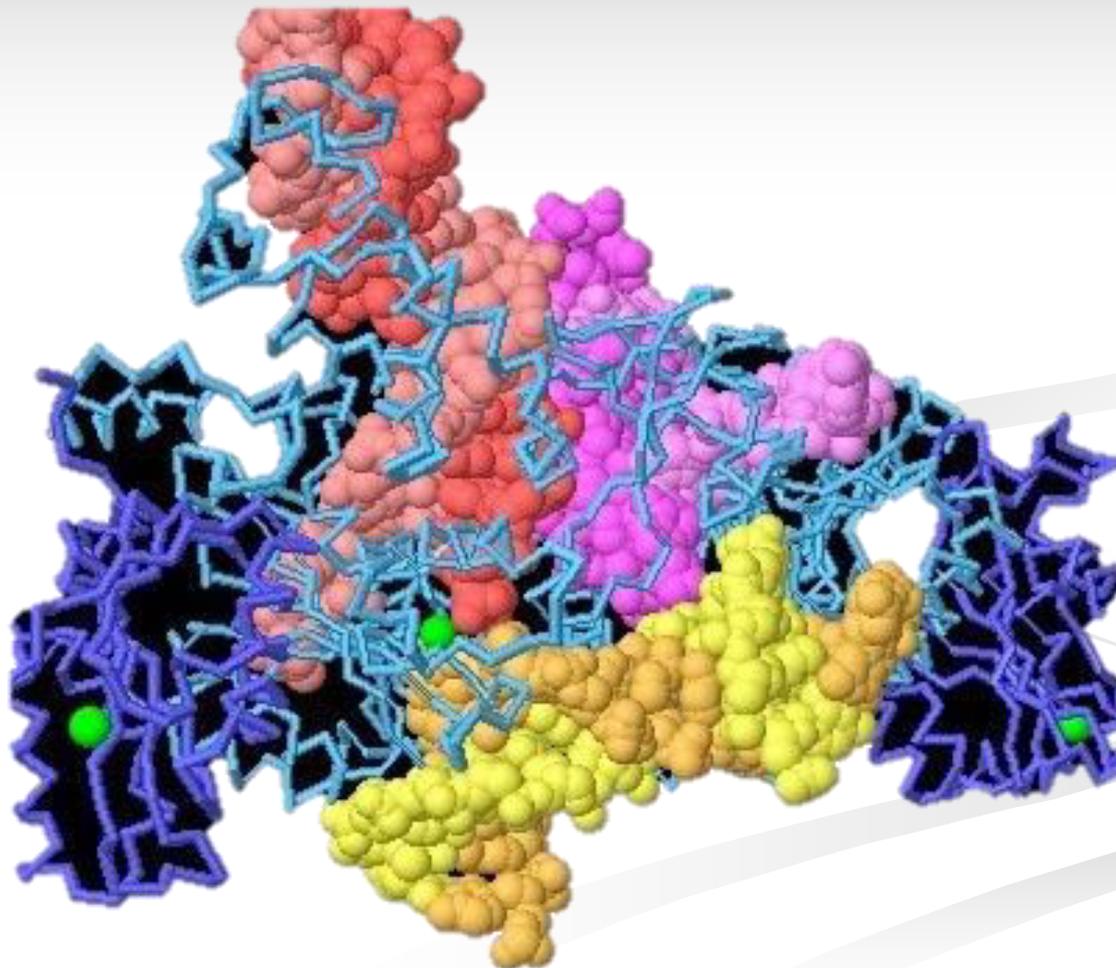


**4 Moléculas de oxígeno [O₂]
unidas al átomo de hierro de
cada uno de los 4 grupos hemo**



**4 Moléculas de dióxido de carbono [CO₂]
unidas al átomo de hierro de
cada uno de los 4 grupos hemo**

GLI ENZIMI



1. Sono **proteine**
2. Altamente **specializzate**
3. Massa molecolare: da 12×10^3 ad oltre 1×10^6 Da
4. **Catalizzatori** biologici

Classificazione

Numero	Classe	Tipo di reazione catalizzata
1	Ossidoreduttasi	Trasferimento di elettroni (ioni idruro H^- o atomi di H)
2	Transferasi	Reazioni di trasferimento di gruppi funzionali
3	Idrolasi	Reazioni di idrolisi (trasferimento di gruppi funzionali all'acqua)
4	Liasi	Addizione di gruppi a legami doppi o formazione di legami doppi mediante eliminazione di gruppi
5	Isomerasi	Trasferimento di gruppi all'interno di molecole per formare isomeri
6	Ligasi	Formazione di legami C-C, C-S, C-O e C-N mediante reazioni di condensazione accoppiate alla scissione di ATP

Reazioni chimiche

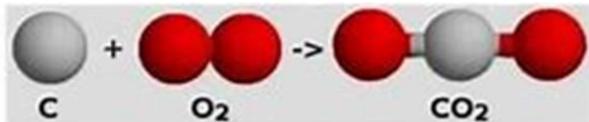
Ogni volta che una o più sostanze si trasformano in altre sostanze abbiamo un fenomeno chimico detto anche **reazione chimica**

In una reazione chimica gli atomi delle sostanze che reagiscono, si ricombinano fra loro formando nuove sostanze e scambiando energia; in altre parole: le sostanze presenti all'inizio della reazione, chiamate **reagenti**, si trasformano in altre sostanze, con caratteristiche differenti da quelle dei reagenti, che vengono chiamati **prodotti**.

Nelle reazioni chimiche si considera valida la legge di Lavoisier: "nel corso di una reazione chimica la **somma delle masse dei reagenti è uguale alla somma delle masse dei prodotti**".

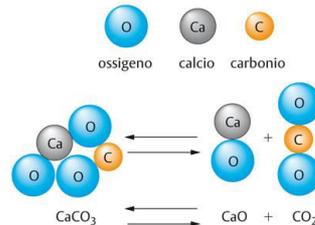
In altre parole, nel corso di una reazione chimica **la materia non si crea e non si distrugge**".

Quindi ogni reazione chimica consiste nella **rottura** di uno o più **legami chimici** nelle molecole che subiscono la trasformazione cioè i **reagenti** seguita dalla formazione di nuovi legami chimici e nuove molecole, i **prodotti**, alla fine della trasformazione



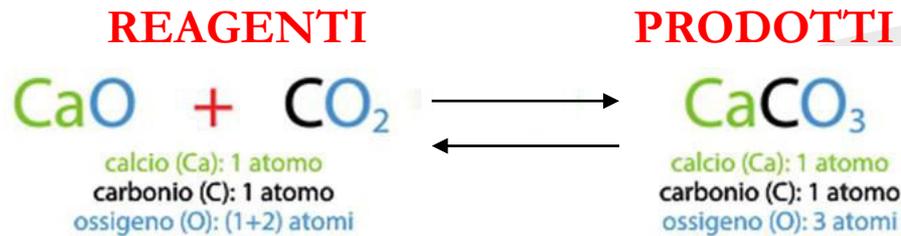
REAGENTI

PRODOTTI



Come si scrivono le reazioni chimiche?

- Per rappresentare una reazione chimica bisogna scrivere da sinistra verso destra le formule dei reagenti separati dal segno più; poi si inserisce una freccia per indicare la direzione verso cui avviene la reazione; poi si scrive il prodotto (possono essere anche più molecole) della reazione

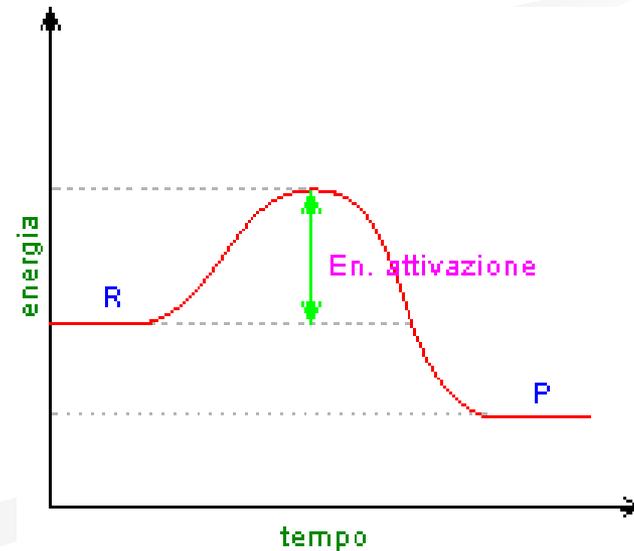
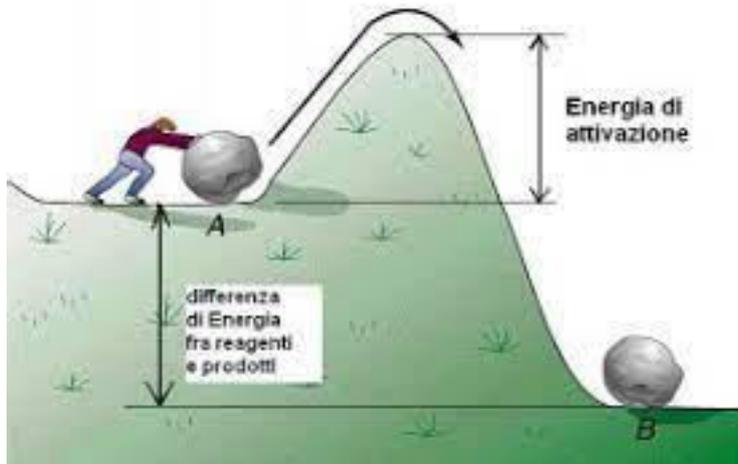


Per **meccanismo di reazione** si deve intendere il percorso che le molecole dei reagenti devono seguire per essere convertite in quelle dei prodotti.

ENERGIA DI ATTIVAZIONE

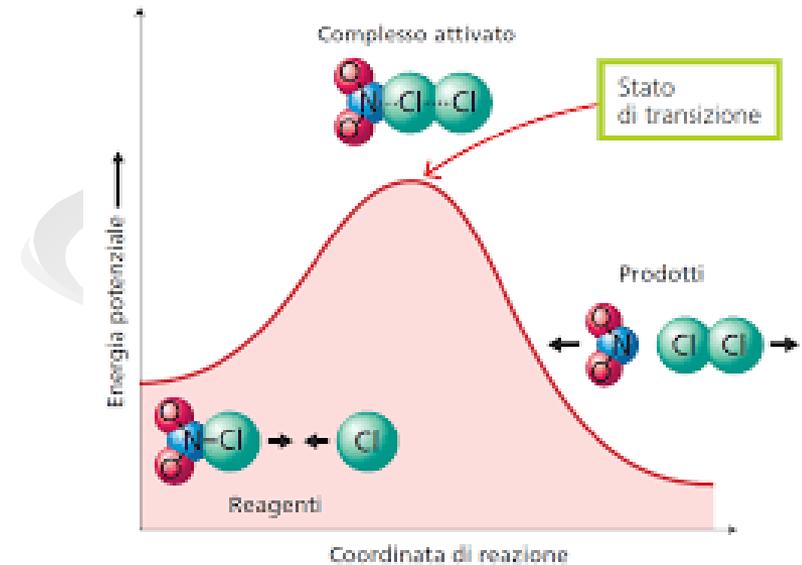
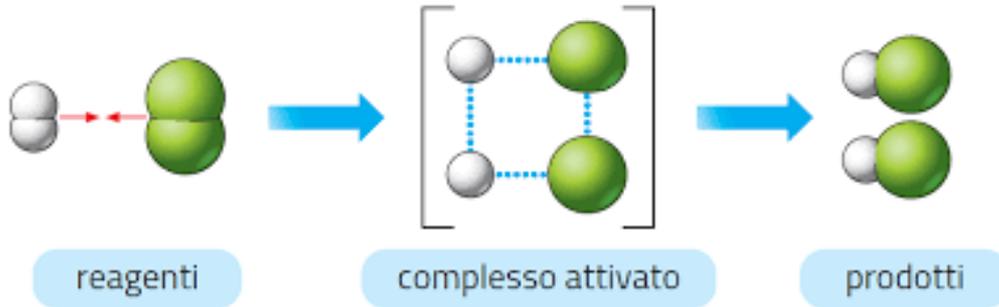
- Ogni reazione per procedere necessita di raggiungere l' **energia di attivazione**, cioè l'energia necessaria per far superare al sistema chimico la "collina" che gli impedisce il passaggio da **reagenti** a **prodotti**

L'energia di attivazione aumenta l'energia cinetica delle molecole di reagente e, quindi, la **probabilità degli urti produttivi**. Permette la formazione del **composto intermedio**, ricco di energia e instabile, detto complesso attivato



Complesso attivato

Il complesso attivato è un **composto intermedio tra i reagenti e i prodotti**, quando ancora non si sono scissi i legami nelle molecole di **reagente** ma non si sono ancora stabilizzati i legami propri delle molecole di **prodotto**.



Equilibrio e velocità delle reazioni

- La velocità di reazione è funzione del numero di urti tra le molecole di reagente per unità di tempo ossia della concentrazione dei reagenti secondo una costante di proporzionalità

Si definisce **VELOCITÀ DI REAZIONE** la **diminuzione** nel tempo della concentrazione dei **reagenti** o all'opposto, **l'aumento** nel tempo della concentrazione dei **prodotti**.

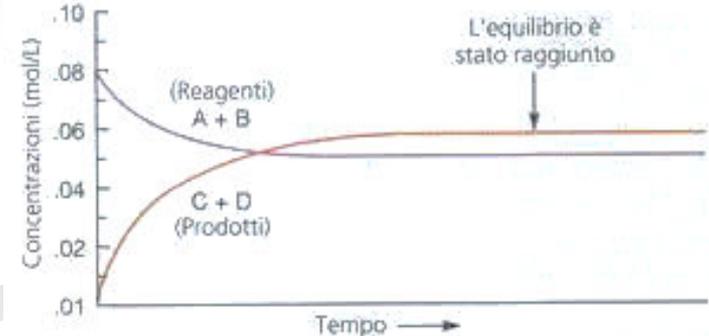
- ✓ Quanto è maggiore la concentrazione dei reagenti tanto più veloce è la reazione.
- ✓ A mano a mano che la reazione prosegue le concentrazioni dei reagenti diminuiscono e la velocità di reazione diminuisce in proporzione.
- ✓ Quando non ci sono più reagenti, la velocità è pari a zero e la reazione non ha **velocità**

In teoria, ogni trasformazione può avvenire anche **in senso opposto** cioè i prodotti di una reazione in seguito a urti tra loro possono riformare i reagenti iniziali: si ha così la trasformazione inversa

Una reazione può avvenire in un **unico stadio**, ad es. $A + B$, oppure in **più stadi**, ad es. $A \rightarrow B \rightleftharpoons C \rightarrow D$
Ogni stadio è detto **processo elementare**.

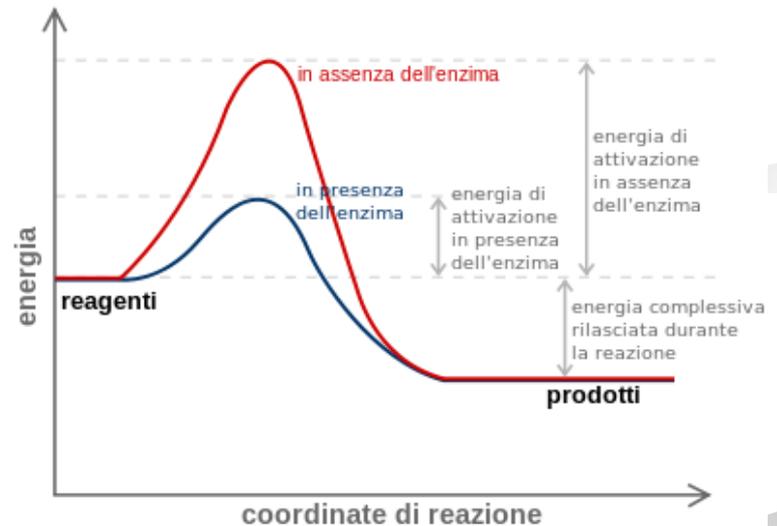
Nel meccanismo di reazione a più stadi, lo stadio che determina la velocità globale della reazione è quello più lento.

$$v = k \times [\text{reagente}]$$

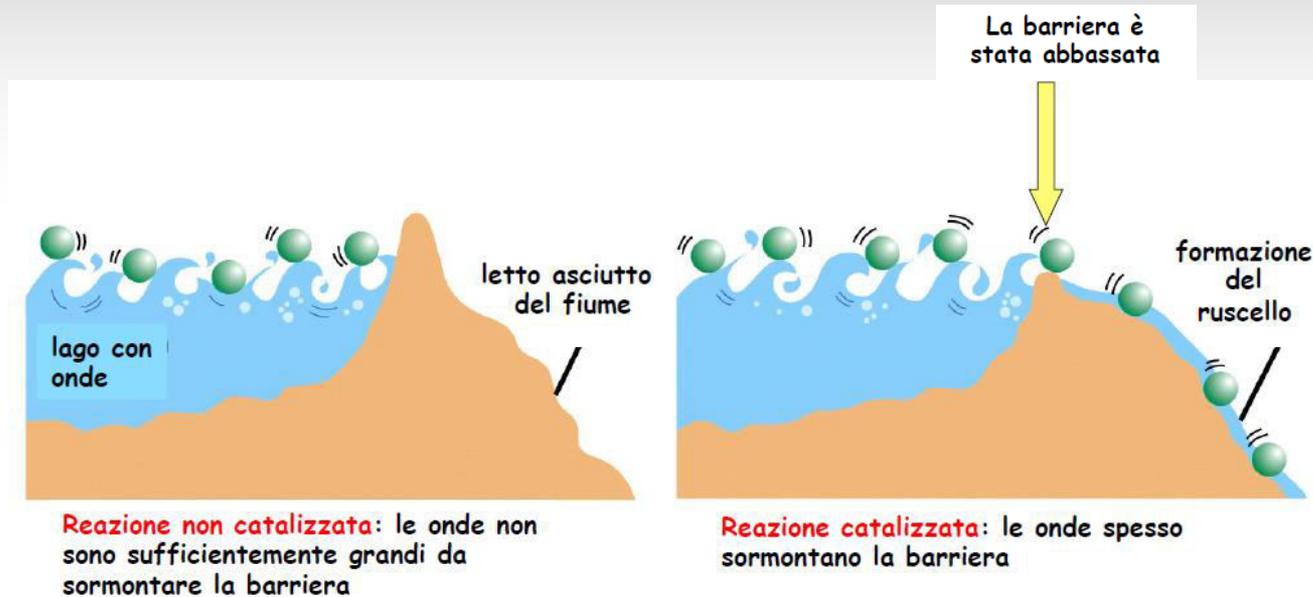


CONCETTO DI CATALIZZATORE

- Il catalizzatore è un elemento, una molecola che ha la capacità di abbassare l'energia di attivazione di una reazione chimica facilitandola, **accelerandola**.
- I catalizzatori fanno aumentare la velocità di raggiungimento dell'equilibrio, facendo percorrere alla reazione un **percorso diverso** da quello che sarebbe spontaneo e che implica quindi un'energia di attivazione minore.
- Pur intervenendo nella reazione (legano reagenti e prodotti) **non vengono consumati** nel corso della reazione stessa.



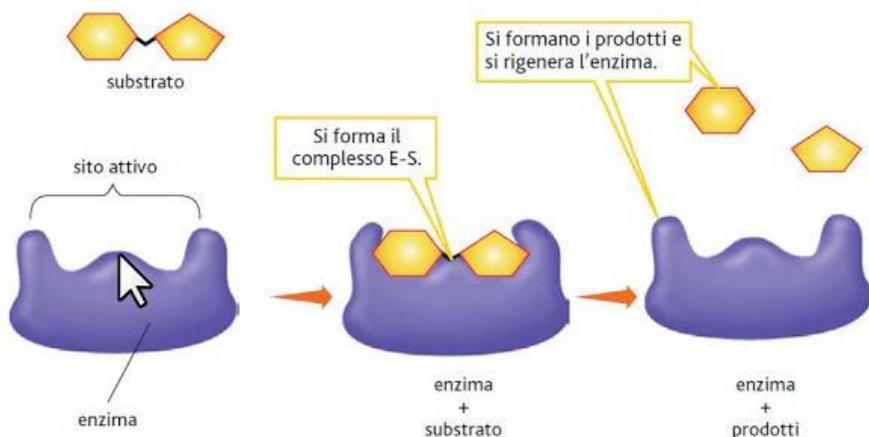
EFFETTO DEL CATALIZZATORE



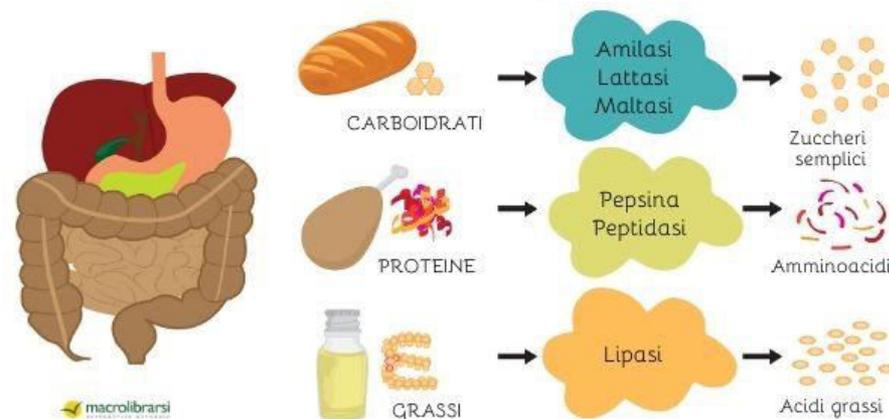
L'azione del catalizzatore consiste appunto nell'abbassare tale barriera, cioè considerando la teoria delle collisioni, nel ridurre il valore dell'energia di attivazione

Le reazioni biochimiche sono catalizzate da molecole specifiche, dette **enzimi**: catalizzatori biologici che accelerano (catalizzano) le reazioni.

Sono proteine altamente specializzate

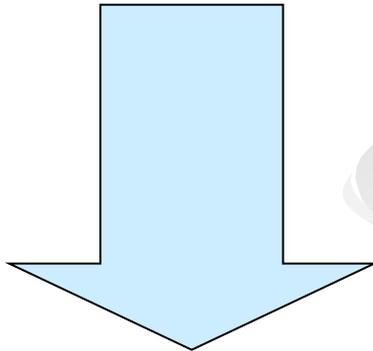


ENZIMI DIGESTIVI



Meccanismo d'azione degli enzimi

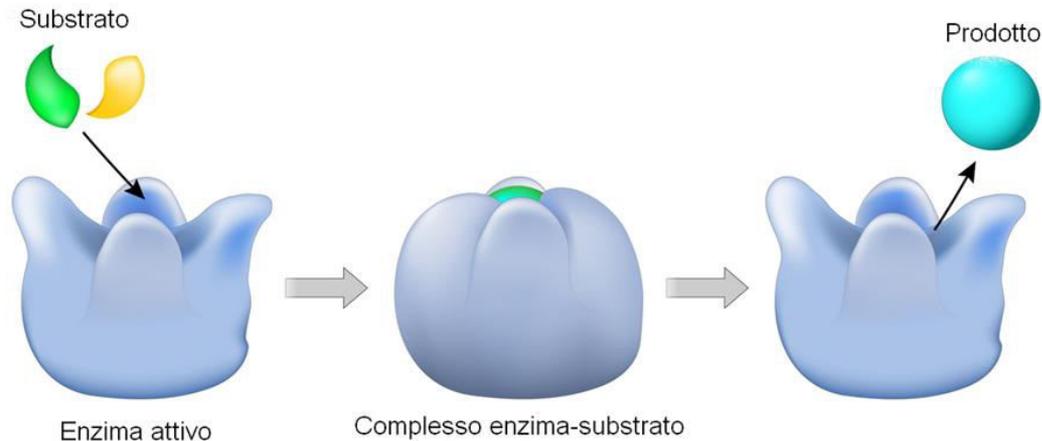
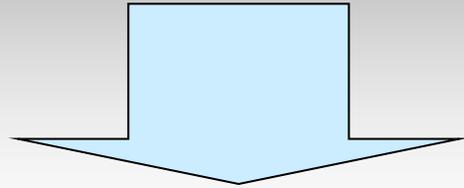
Catalizzatori biologici



Il catalizzatore **aumenta** la velocità della reazione abbassando l'energia d'attivazione

- Gli **E** accelerano la reazione facilitando la formazione dello stato di transizione
- Non alterano gli equilibri di reazione
- Non fanno parte del prodotto
- Non vengono consumati

Una semplice reazione enzimatica può essere descritta

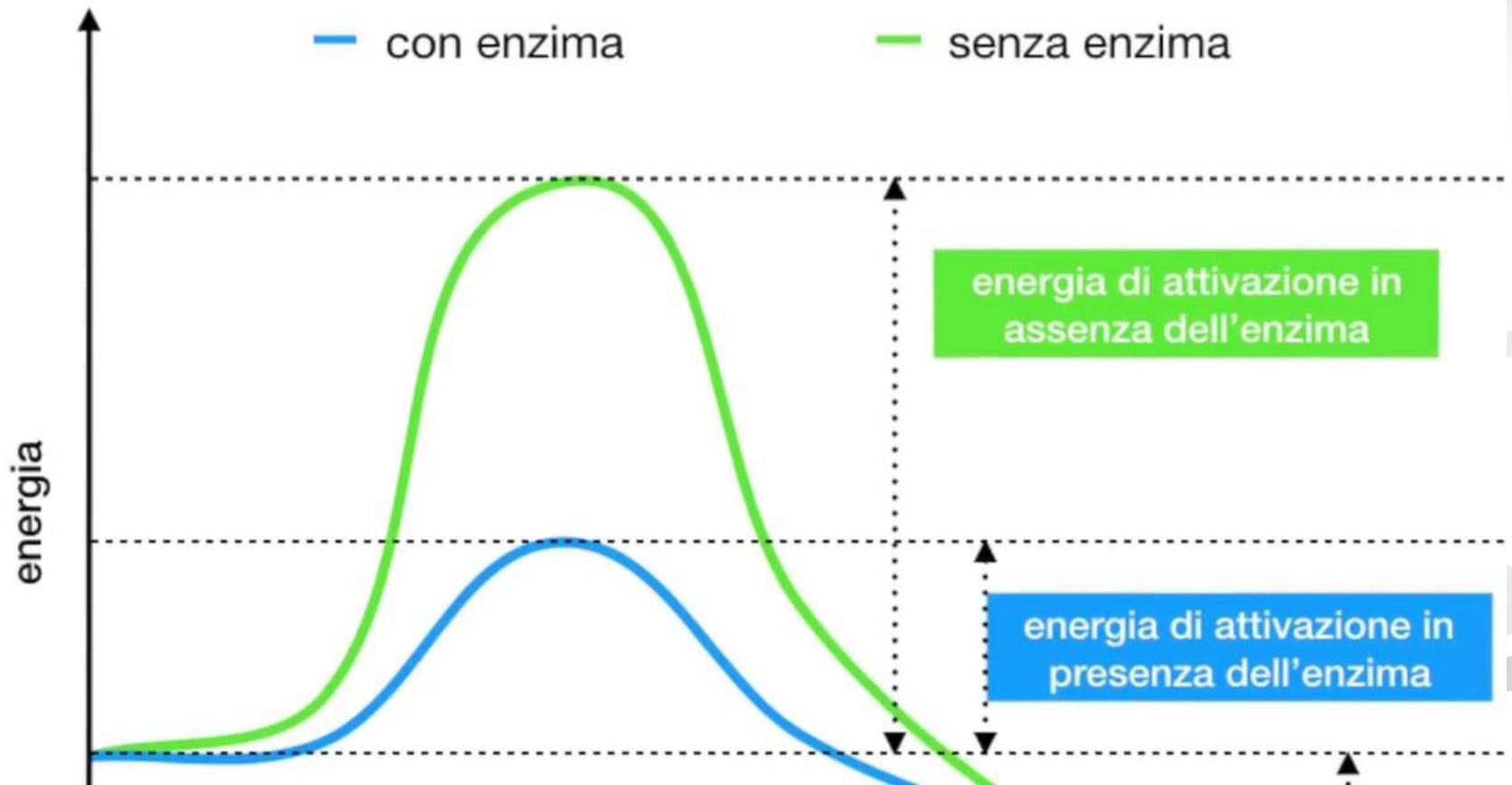


Le molecole di substrato si legano al **sito attivo** di un enzima. Si forma il **complesso enzima-substrato**, che dà origine al prodotto e rilascia l'enzima.



- Gli **E** si combinano con i reagenti **modificando** il meccanismo cinetico della reazione, **con** conseguente **diminuzione** dell'energia di attivazione

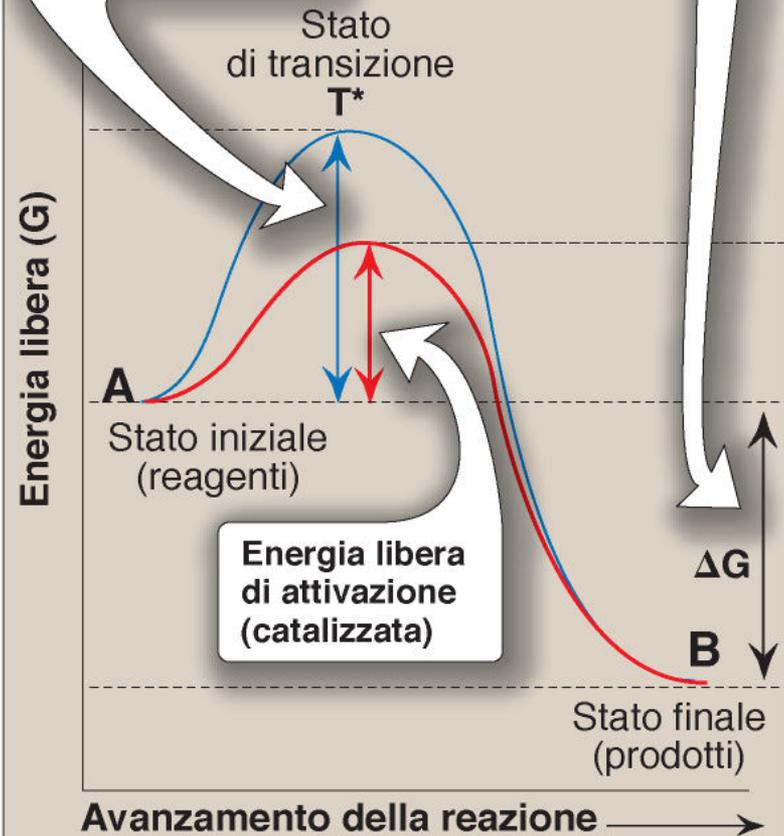
L'effetto di un enzima sull'energia d'attivazione di una reazione



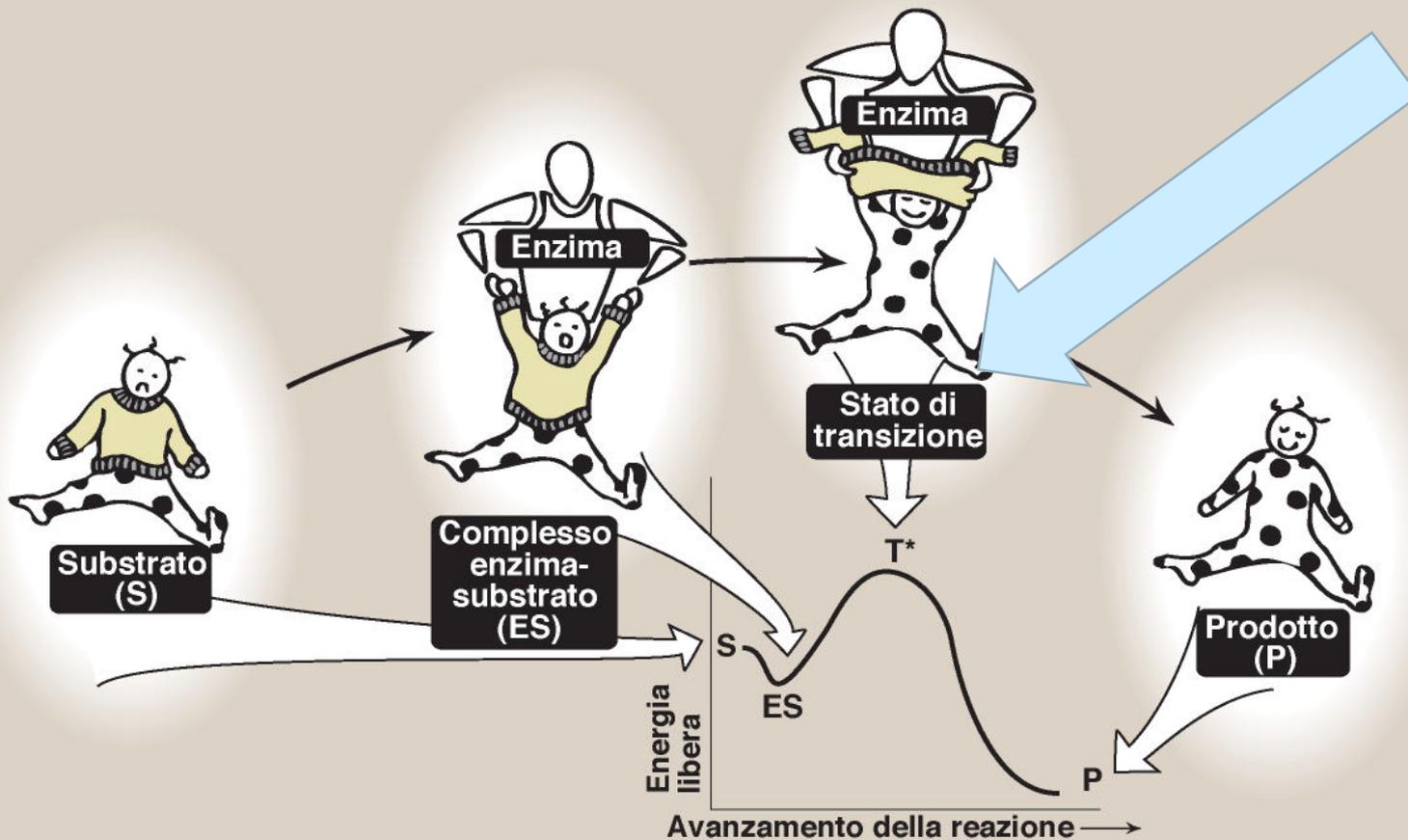
L'effetto di un enzima sull'energia d'attivazione di una reazione

L'energia libera complessiva della reazione (l'energia dei reagenti meno l'energia dei prodotti) è uguale nella reazione catalizzata e nella reazione non catalizzata.

Energia libera di attivazione (non catalizzata)



Una rappresentazione schematica delle modificazioni dell'energia che accompagnano la formazione di un complesso E-S e la successiva formazione di un complesso nello stato di transizione



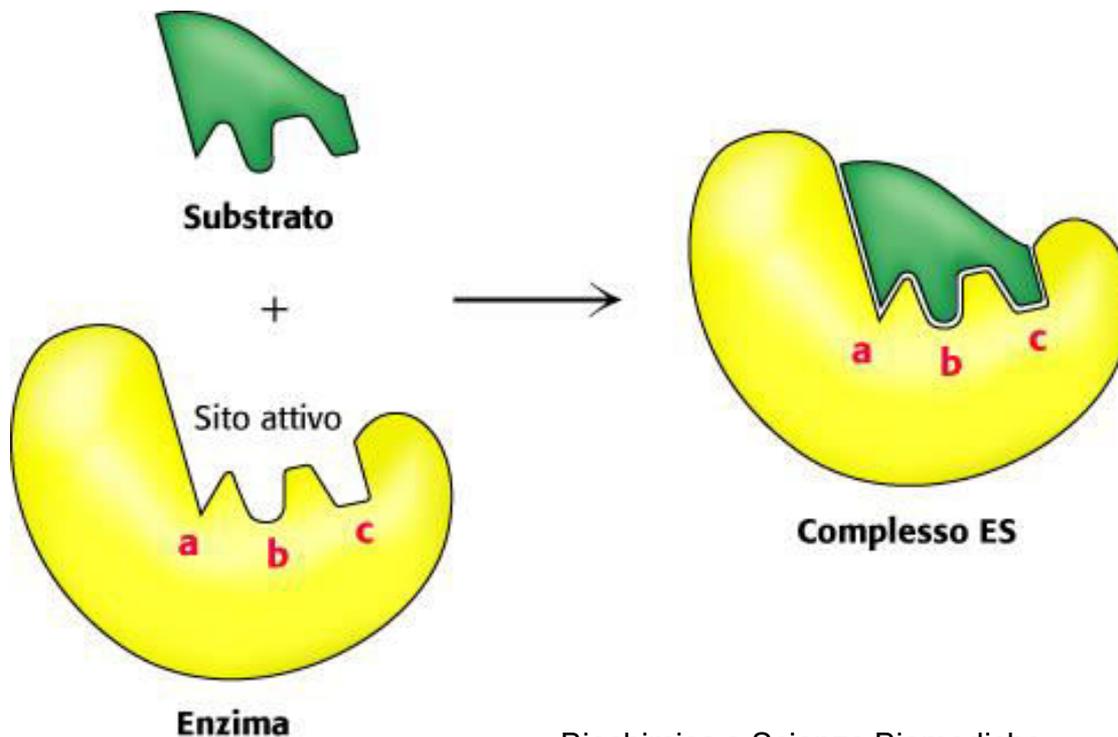
Aumenta considerevolmente
il numero di molecole di
substrato che ogni istante
possono reagire e
trasformarsi in prodotto

Specificità

- ▶ La capacità di un **E** di discriminare tra composti simili e chimicamente diversi
- ▶ Deriva dalla formazione di molteplici interazioni deboli tra **E** e substrato
- ▶ 2 teorie spiegano la specificità di un **E**:
 1. chiave-serratura
 2. adattamento indotto

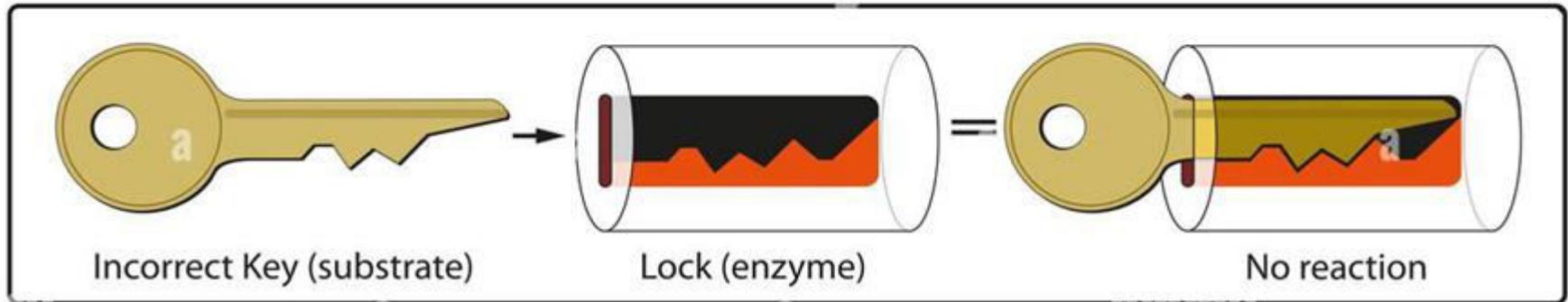
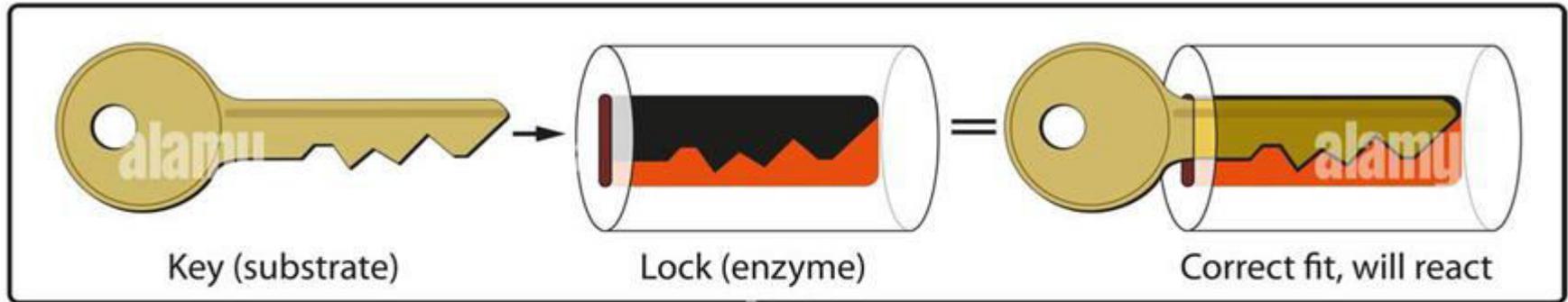
1. Modello: chiave-serratura

- Hermann Emil Fischer nel 1894 propose questo modello
- Il **sito attivo** dell'enzima libero ha una forma **complementare** a quella del substrato (struttura statica)



Premio Nobel per la chimica 1902

1. Modello: chiave-serratura

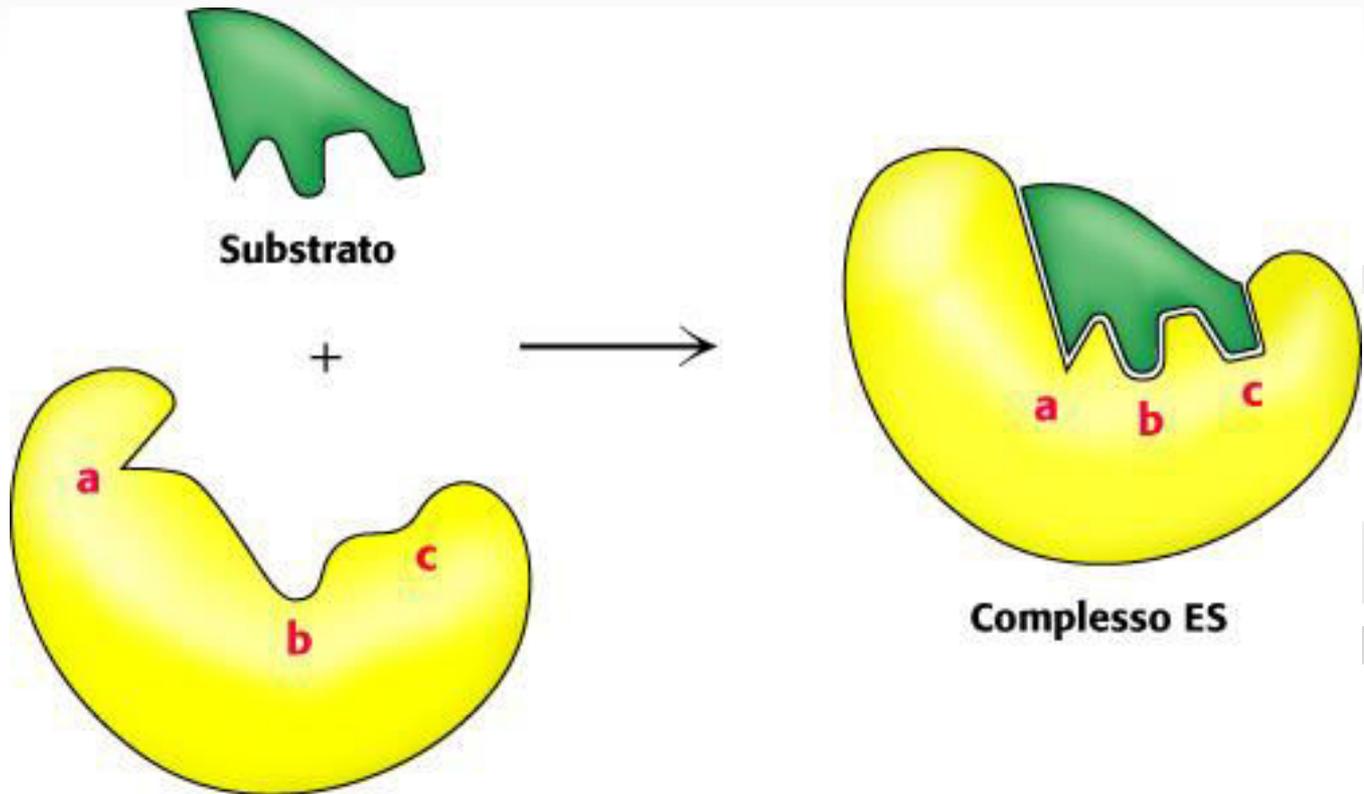


2. Modello: adattamento indotto

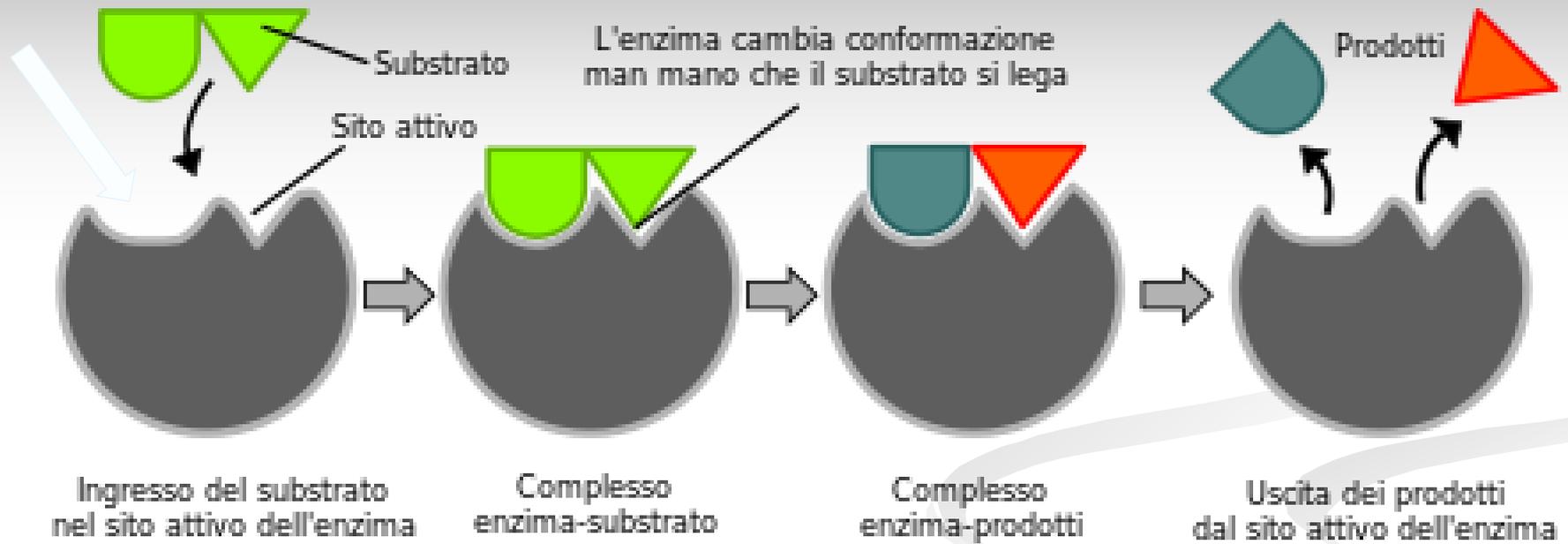
L'**E** cambia forma in seguito al legame con il substrato (struttura dinamica)

mano

quanto



2. Modello: adattamento indotto



Cofattori

Componenti chimici aggiuntivi necessari per il funzionamento di alcuni enzimi

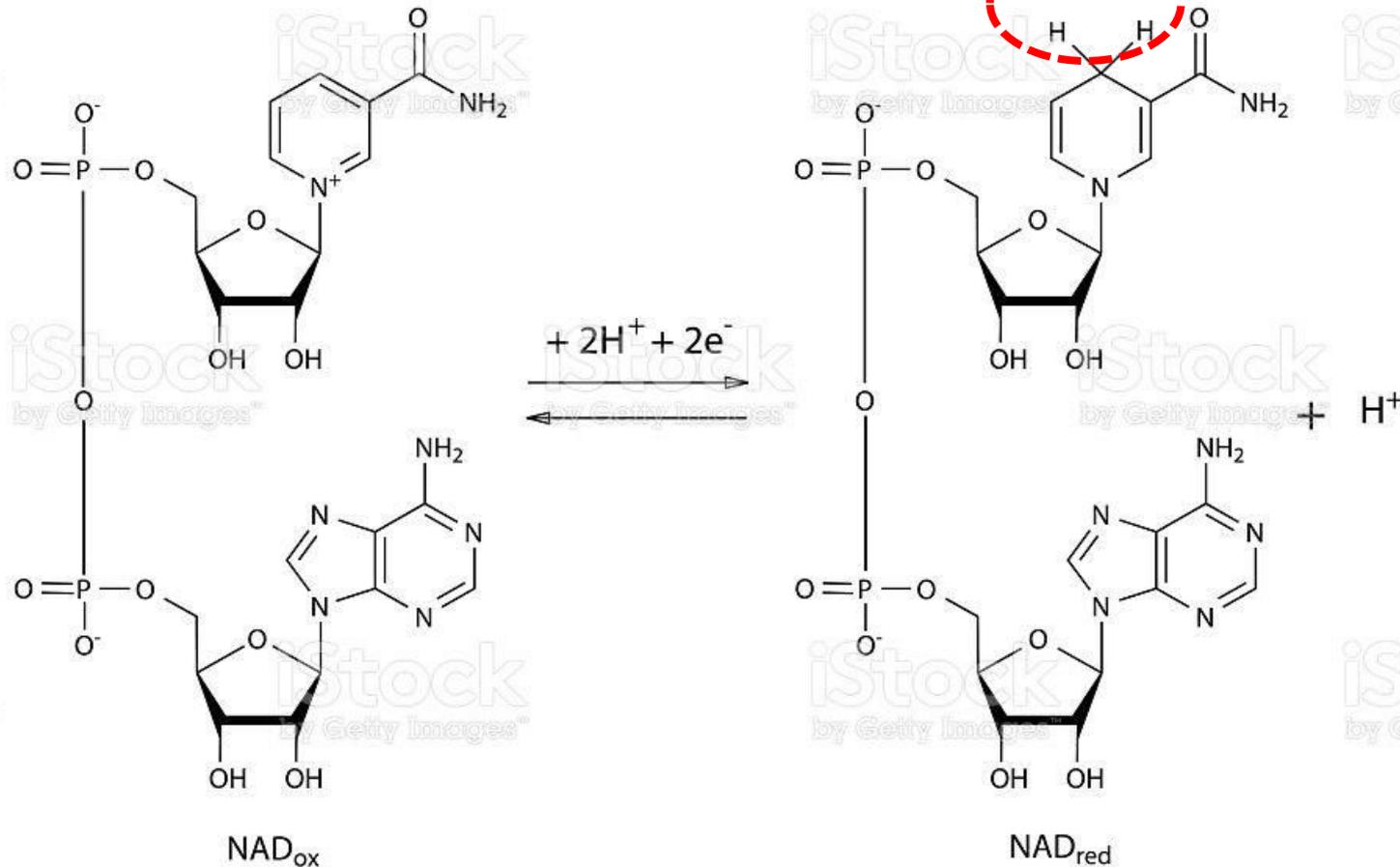
a) ioni inorganici (Mg^{++} , Fe^{++} , etc.)

b) complesse molecole organiche (coenzimi)

Coenzimi

NAD⁺ e NADH (nicotinammide adenin dinucleotide)

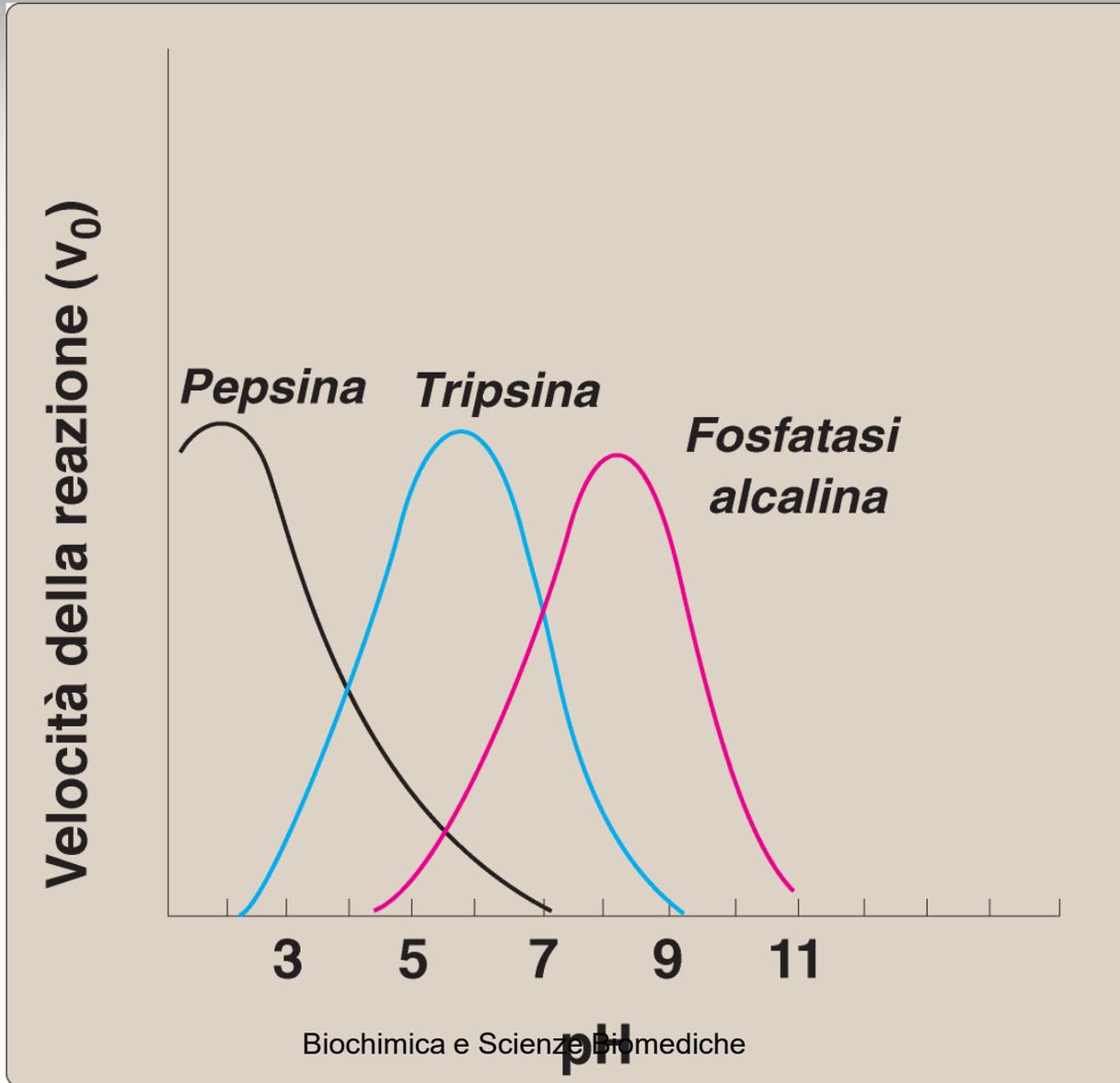
NAD redox reaction



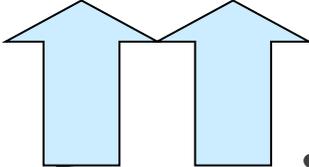
Fattori che condizionano l'attività enzimatica

1. pH
2. Temperatura
3. Concentrazione del substrato
4. Inibitori

1. pH

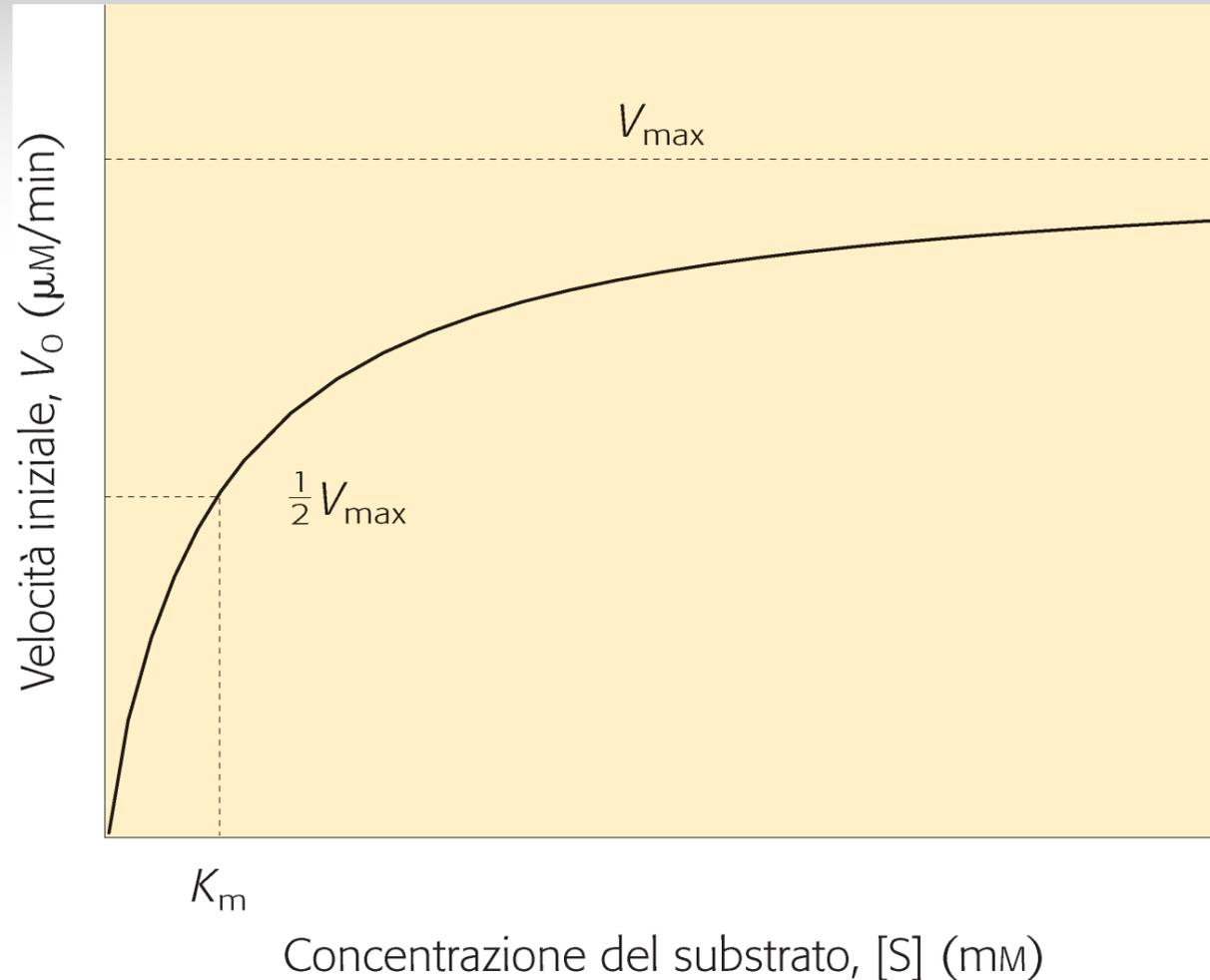


2. Temperatura

- ▶ Generalmente l'attività enzimatica è misurata a 37°C (t.c.)
- ▶ Effetto positivo
- ▶ Se  si ha denaturazione = inattivazione dell'**E**

3. [substrato]

- La velocità aumenta all'aumentare della [substrato]



CINETICA ENZIMATICA- ENZIMOLOGIA

1913: Michaelis e Menten



Leonor Michaelis
1875–1949



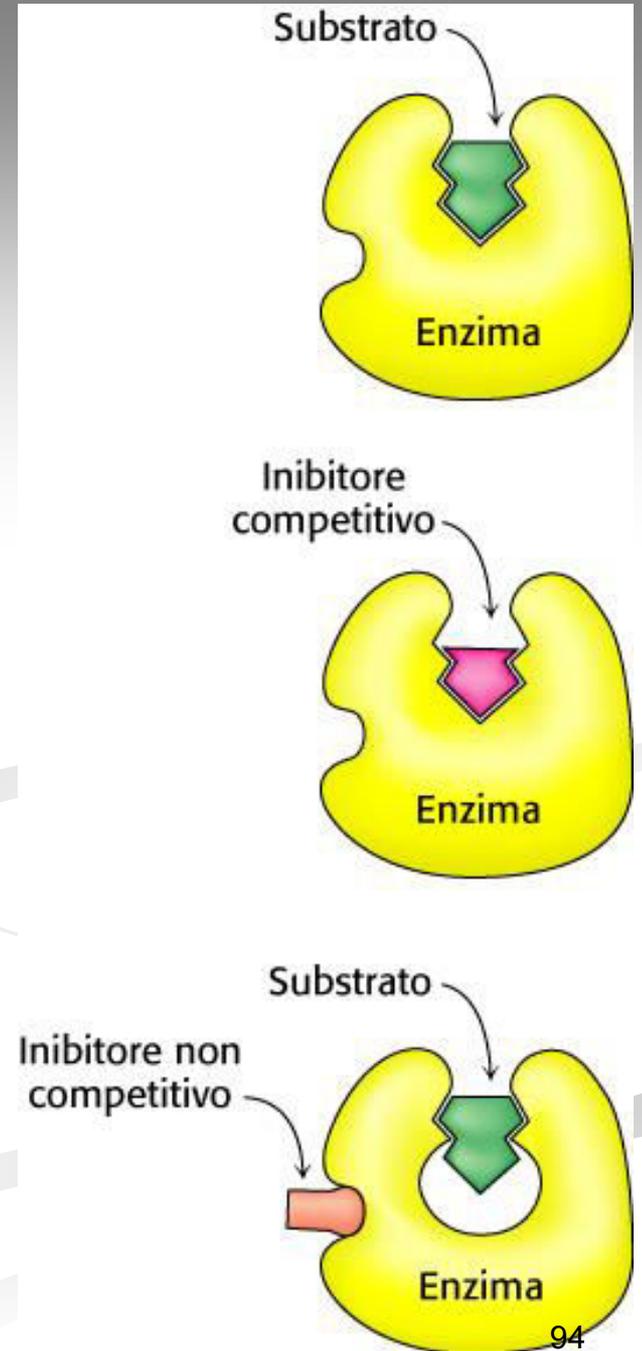
Maud Menten
1879–1960

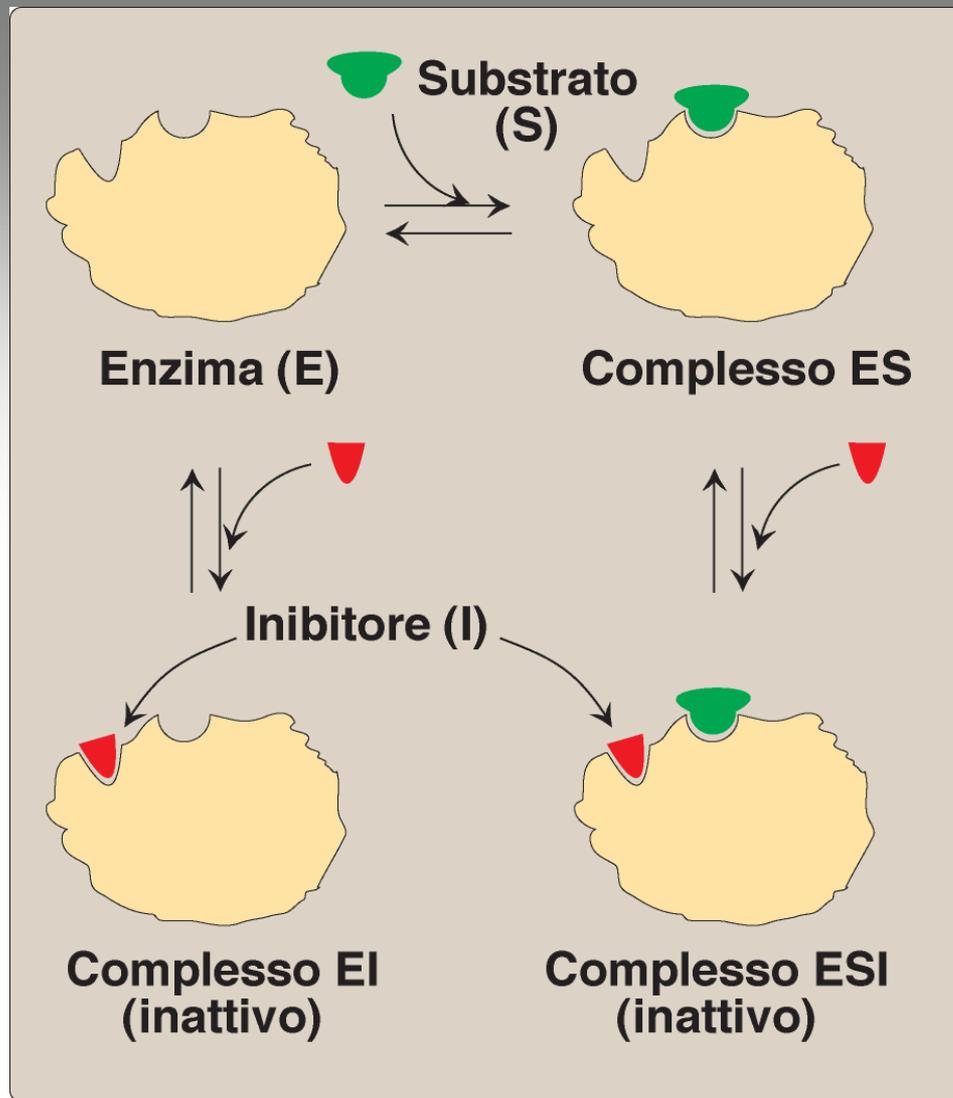
approccio cinetico basato su:
assunzione del "quasi equilibrio" ("equilibrio rapido")
assunzione della **velocità iniziale**

4. Inibitori

1. Reversibili ed irreversibili

2. Competitivi e non competitivi





Un inibitore è non competitivo se può legarsi sia all'enzima libero sia al complesso E-S

Veleni

- ▶ Hg e Pb: cambiano la conformazione dell'E inattivandolo
- ▶ Composti organici del fosforo: gas nervini ed insetticidi sono inibitori delle colinesterasi
- ▶ Antibiotici (es. penicilline): inibitori sintesi parete cellulare batterica

Misura dell'attività enzimatica

► Attività di un E è proporzionale alla quantità di molecole attive di tale E.

Calcolata in $UI = \frac{\mu\text{moli di substrato}}{\text{minuti}}$

■ La misura di numerose attività **E** sieriche si effettua quotidianamente nei laboratori di analisi chimico-cliniche.

Es.: GOT, LDH, CK,
AMILASI, TRANSAMINASI

Le vie metaboliche degradative e biosintetiche sono indipendenti perché:

1. utilizzano **E** differenti
2. hanno meccanismi di regolazione distinti
3. le reazioni avvengono in differenti compartimenti cellulari
4. l'inibitore di una via può essere attivatore di un'altra via

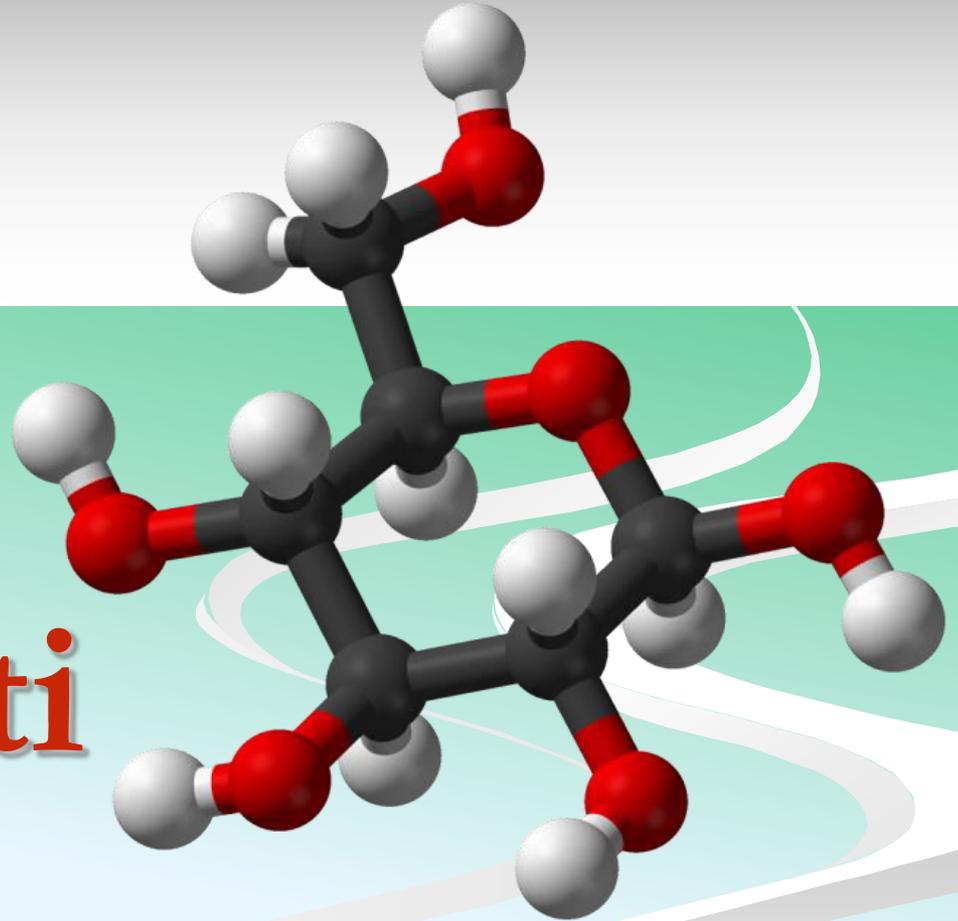
Isoenzimi o isozimi

- **Forme multiple di un enzima, presenti nello stesso organismo**
- **Gli isoenzimi si distinguono l'uno dall'altro per variazioni della struttura chimica.**
- **Responsabili della stessa reazione chimica nell'organismo, sono caratterizzati ciascuno da proprietà fisico-chimiche diverse (affinità per il substrato, termostabilità e così via) e soprattutto si localizzano in organi differenti.**

Saccàridi

o

Carboidrati



Indicati come:

- Carboidrati
- Glucidi
- Saccàridi
- Idrati di carbonio

Il nome carboidrati deriva dal greco
SAKKHARON= zucchero



L'ENERGIA PRONTA PER L'USO

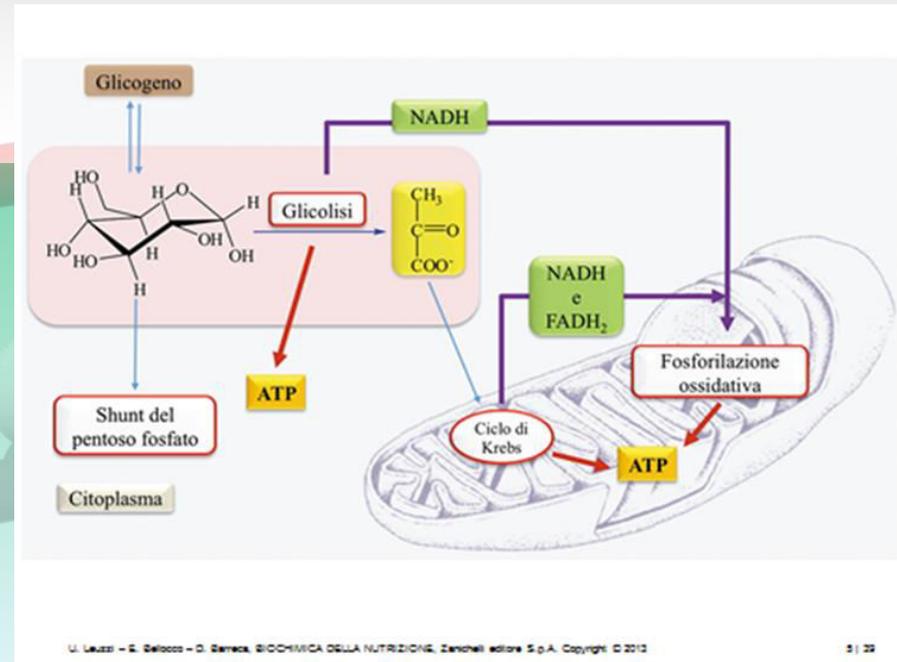


Carboidrati

- $C_n(H_2O)_n$
- Formati da tre elementi chimici: carbonio, idrogeno e ossigeno (C, H e O)
- Costituiti da carbonio ed acqua
- Da cui il nome "idrati di carbonio" o carboidrati.

Funzioni

- **Energetica:** forniscono energia **immediatamente** disponibile all'organismo (amido e glicogeno)
- Il cervello, globuli rossi: utilizzano glucosio come carburante



Funzioni

Plastica: costituzione di strutture essenziali per gli organismi:

- **Cellulosa** → è uno dei tanti polimeri che si trovano in natura. Legno, carta e cotone contengono tutti cellulosa. La cellulosa è una fibra eccellente.
- Lana, cotone e canapa sono costituite da cellulosa fibrosa. La cellulosa è costituita da unità ripetute del monomero di glucosio.
- E' lo stesso glucosio che il nostro corpo metabolizza per vivere, ma **non possiamo digerirlo nella forma di cellulosa.**



Funzioni. **Plastica**: costituzione di strutture essenziali per gli organismi:

- **Chitina** → è uno dei principali componenti dell'esoscheletro degli insetti e di altri artropodi, della parete cellulare dei funghi, è presente anche nella cuticola epidermica o in altre strutture superficiali di molti altri invertebrati.
- Dopo la cellulosa, la chitina è il più abbondante biopolimero presente in natura.



Classificazione

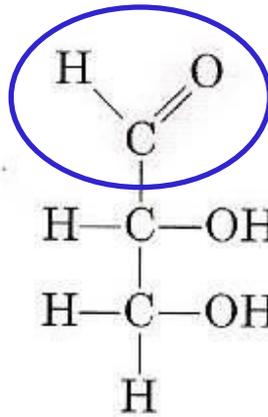
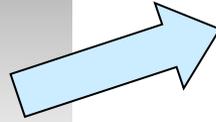
1. **Monosaccaridi:** es. glucosio, fruttosio, galattosio
2. **Disaccaridi:** es. saccarosio, lattosio, maltosio
3. **Oligosaccaridi**
4. **Polisaccaridi:** cellulosa (f. strutturale);
amido e glicogeno (f. energetica)

Monosaccaridi

- Sono i carboidrati più semplici
- Solidi cristallini solubili in H_2O
- Si distinguono in:
 1. aldosi
 2. chetosi

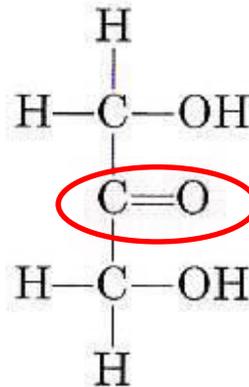
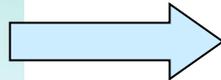


aldotrioso



Gliceraldeide,
un aldoso

chetotrioso



Diidrossiacetone,
un chetoso

Punto di vista chimico:

Si differenziano quindi in **aldosi e chetosi**, a seconda della presenza del gruppo **aldeidico o chetonico**

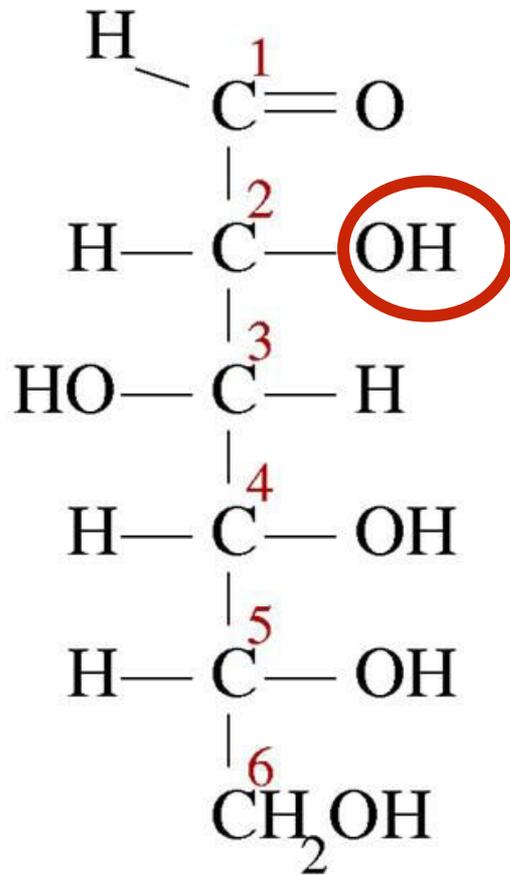
Alcuni esempi di monosaccaridi presenti nel corpo umano, classificati in base al numero di atomi di carbonio che essi contengono.

Nomi generici

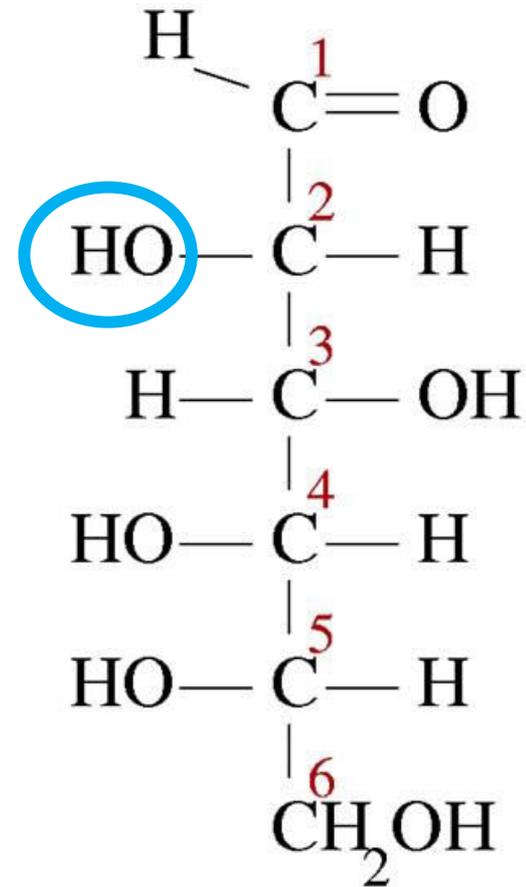
Esempi

3 atomi di carbonio:	triosi	Gliceraldeide
4 atomi di carbonio:	tetrosi	Eritrosio
5 atomi di carbonio:	pentosi	Ribosio
6 atomi di carbonio:	esosi	Glucosio
7 atomi di carbonio:	eptosi	Sedoeptulosio
9 atomi di carbonio:	nonosi	Acido neuramminico

Formula di proiezione di Fischer

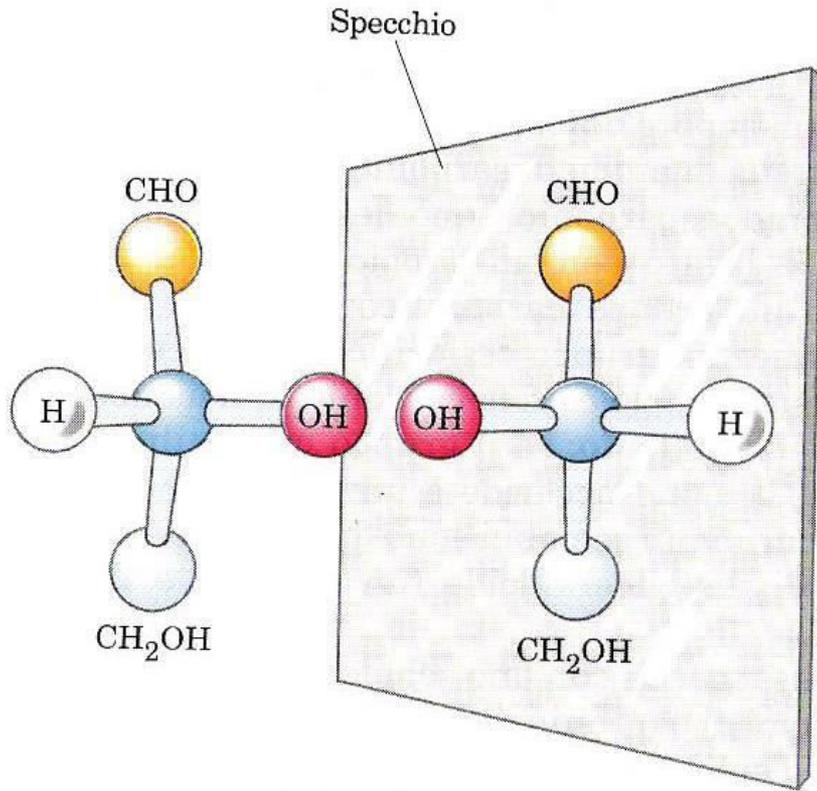


D-glucosio

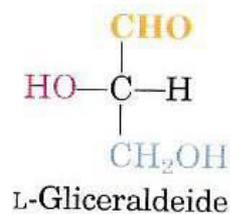
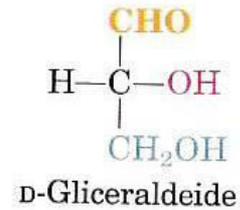


L-glucosio

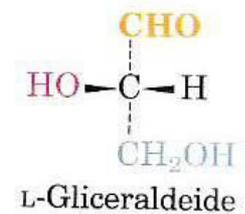
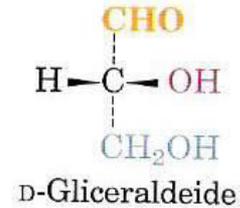
Formula di proiezione di Fischer



Modelli a palle e bastoncini



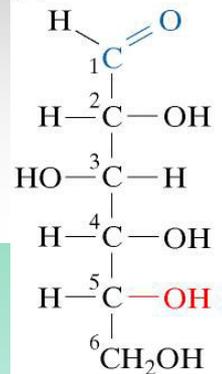
Formule di proiezione di Fischer



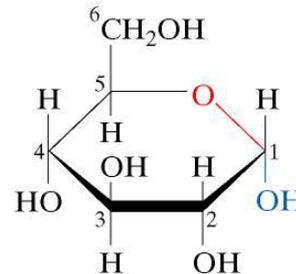
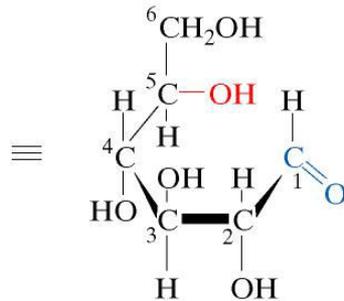
Formule in prospettiva

- Le formule in prospettiva di **Haworth** sono usate per indicare le forme ad anello dei **monosaccaridi**

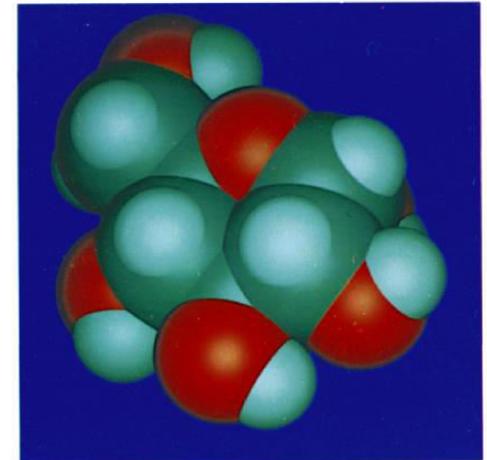
(a)



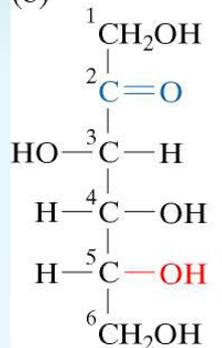
D-Glucosio
(forma lineare)



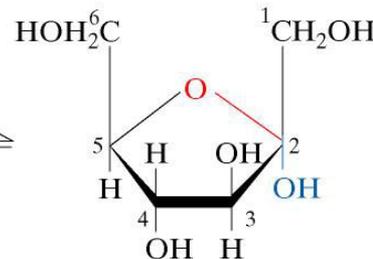
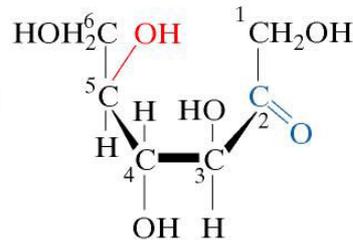
α-D-Glucopiranosio
(proiezione di Haworth)



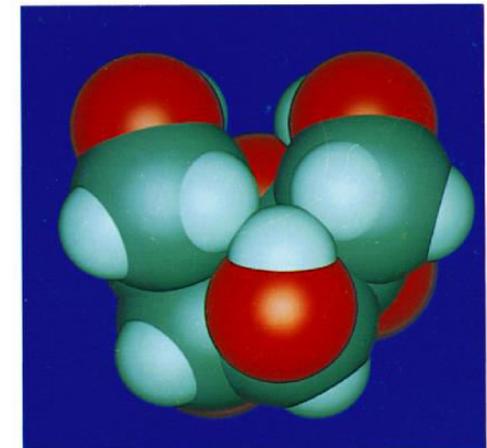
(b)



D-Fruuttosio
(forma lineare)

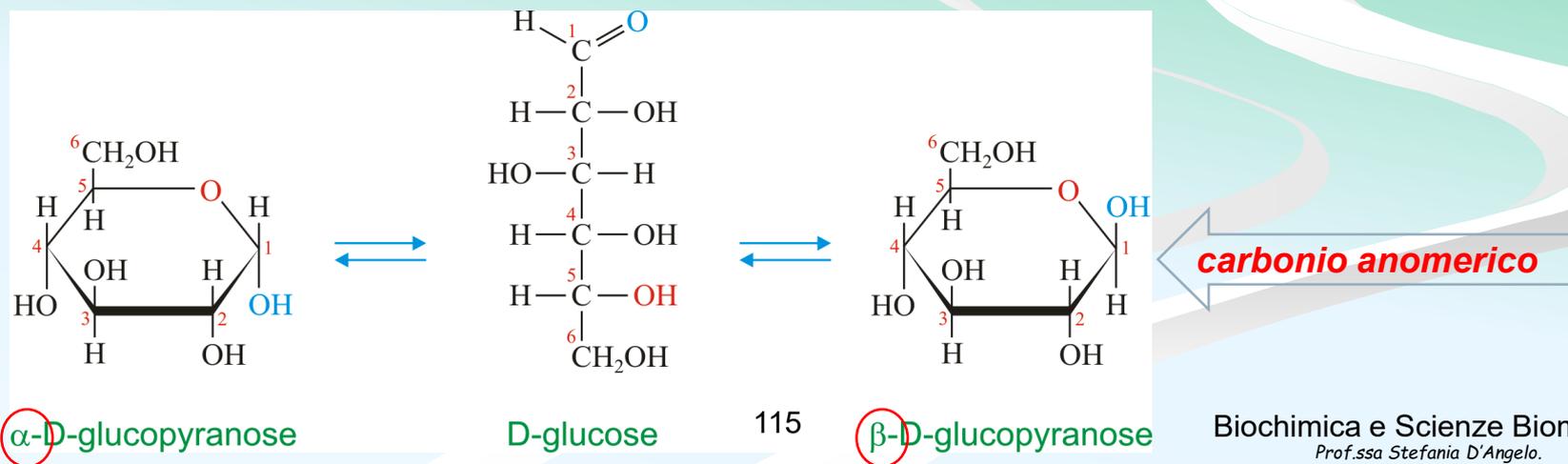


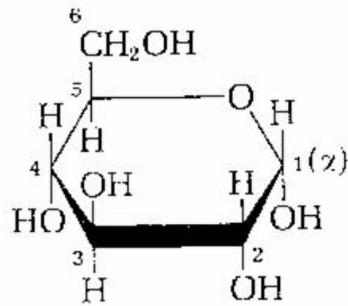
α-D-Fruddfuranosio
(proiezione di Haworth)



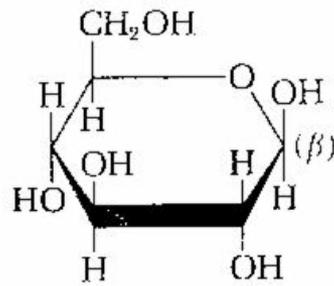
ANOMERI

- Uno zucchero in **soluzione acquosa** tende ad assumere una struttura chiusa, ad anello (**emiacetalica**) più stabile.
- Se si forma un ciclo a 6 atomi (ESAGONO), viene definito anello *piranosico*.
- Se si forma un ciclo a 5 atomi (PENTAGONO), si dice tipo *furanosico*.
- Nel caso del glucosio, si forma un anello a 6 atomi: il gruppo OH del **carbonio 5** si lega al carbonio **carbonilico in posizione 1**: tale **atomo** di carbonio, definito **carbonio anomero**, diviene un nuovo stereocentro.
- Il gruppo -OH formatosi sul carbonio anomero può trovarsi in due differenti posizioni alternative: sotto il **piano** in cui giace la **molecola** ciclica oppure sopra tale piano. I due differenti isomeri vengono in questo caso definiti **anomeri**.
- In particolare l'**anomero α** rappresenta la struttura in cui l'ossidrile sul carbonio 1 si trova sotto al piano della molecola, mentre nell'**anomero β** questo ossidrile è sito sopra il piano della molecola.

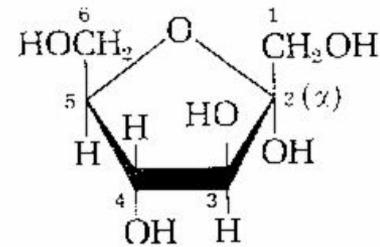




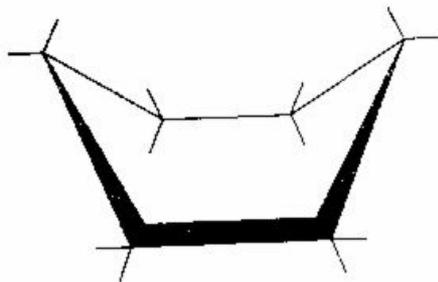
α -D-glucopiranosio



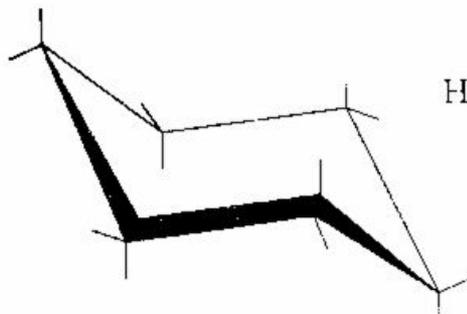
β -D-glucopiranosio



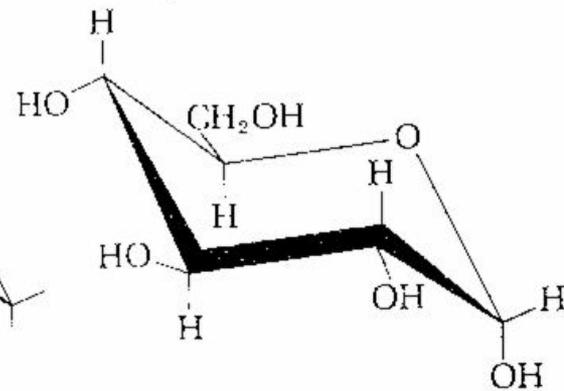
α -D-fruttofuranosio



barca



sedia



Si possono classificare in base alla loro complessità nel modo seguente:

CARBOIDRATI O GLUCIDI		
Monosaccaridi	disaccaridi	polisaccaridi
Glucosio Fruttosio Galattosio	Saccarosio Maltosio Lattosio	Amido Glicogeno

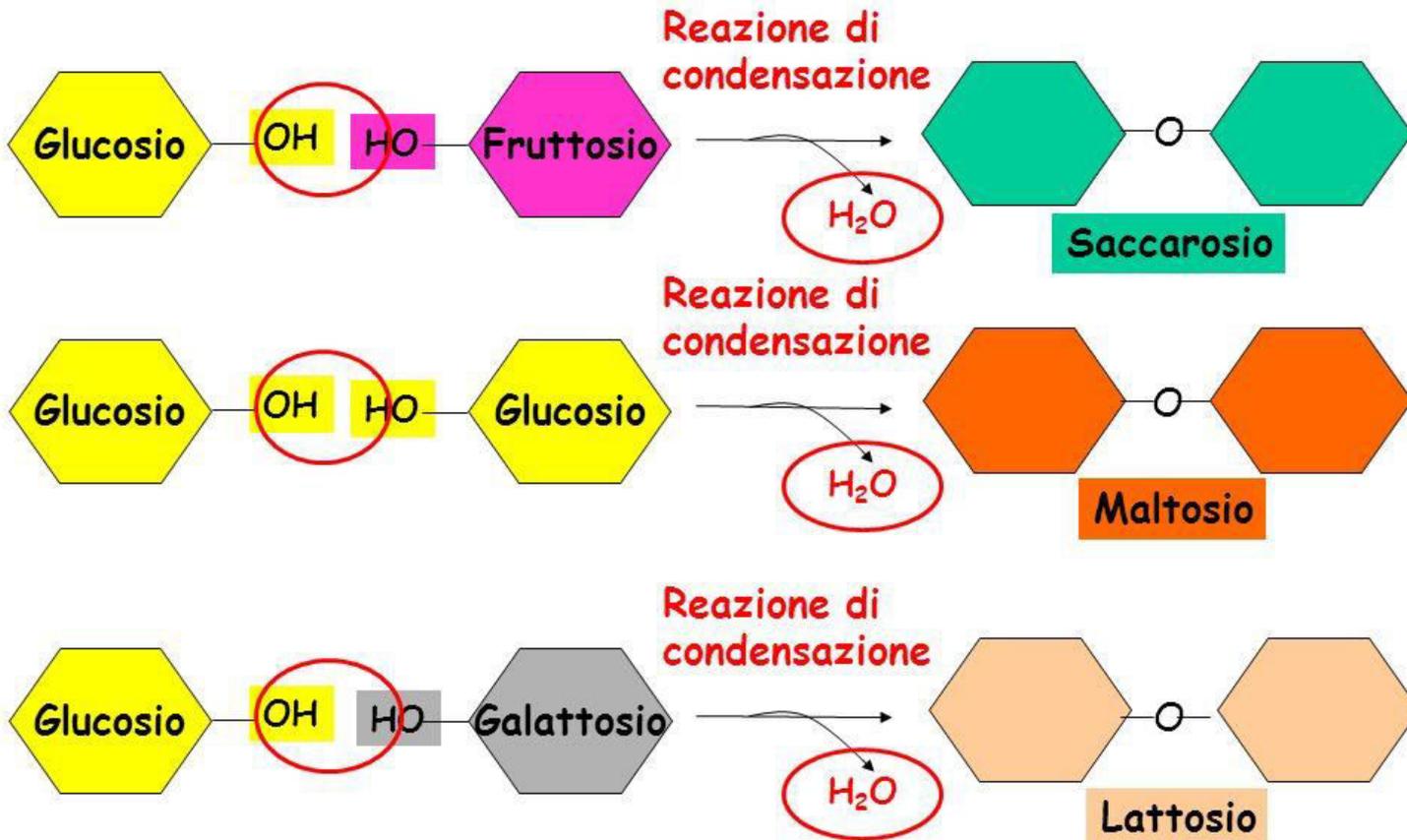
- I di- e polisaccaridi (**zuccheri complessi**) per poter essere assimilati ed utilizzati devono essere suddivisi fino a monosaccaridi (**zuccheri semplici**).
- I glicidi sono la principale fonte di energia dell'uomo e nell'organismo si trovano conservati:
 - ❖ nei muscoli scheletrici, nel fegato e nel cuore sotto forma di **GLICOGENO** (associazione di più molecole di glucosio);
 - ❖ nel sangue e nei liquidi extracellulari sotto forma di **GLUCOSIO** (circa 2-3g).

Disaccaridi

- **Maltosio** (2 unità di glucosio):
zucchero del malto
- **Lattosio** (glucosio + galattosio): zucchero del latte
- **Saccarosio**
(glucosio+fruttosio): zucchero da tavola

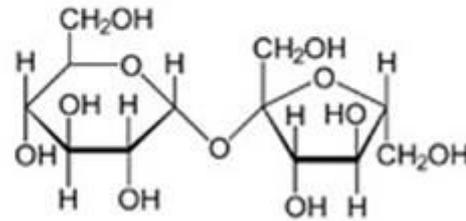


Come si formano i disaccaridi?



6

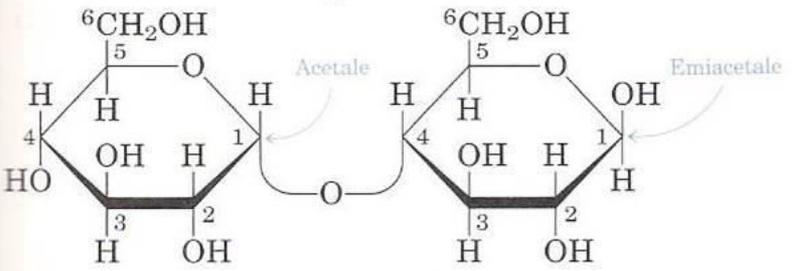
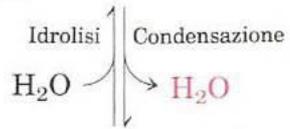
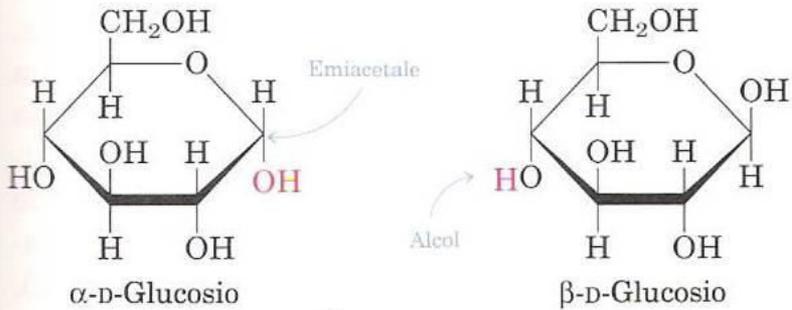
SACCAROSIO



Glucosio-Fruttosio

- Le piante possono produrre questo composto.
- E' possibile estrarre e raffinare il saccarosio dalla canna da zucchero o dalla barbabietola da zucchero per il consumo umano.





Maltosio
 (O- α -D-Glucopiranosil-(1 \rightarrow 4)- β -D-glucopiranosio)

Figura 11.11. Un disaccaride si forma da due monosaccaridi (due molecole di glucosio, nella figura), quando un gruppo alcolico (—OH) di una molecola di glucosio (a destra) condensa con l'emiacetale intramolecolare dell'altra molecola di glucosio (a sinistra), con eliminazione di una molecola di acqua e formazione del legame glicosidico. L'inverso di questa reazione è l'idrolisi — l'attacco dell'acqua sul legame glicosidico. La molecola del maltosio conserva un emiacetale riducente a livello del C-1 non coinvolto nel legame glicosidico.

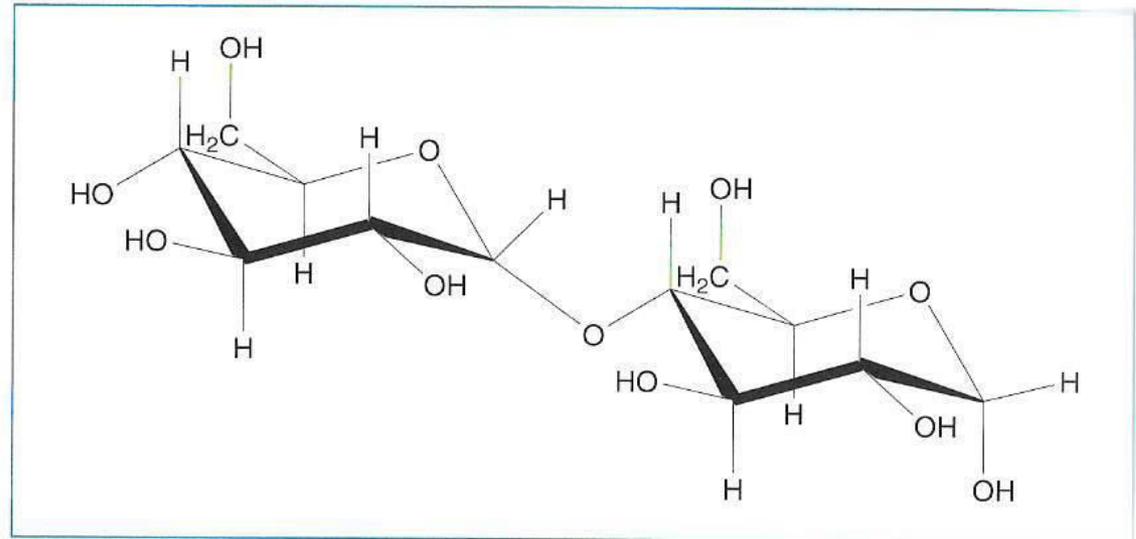
Maltosio

2 unità di glucosio

MALTOSIO

Figura 3.

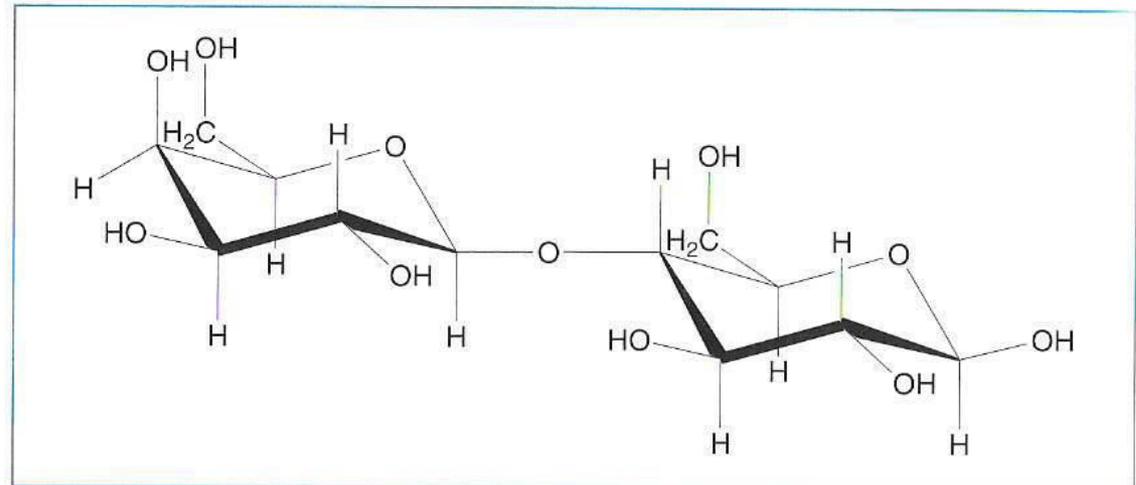
Maltosio, composto da due unità di glucosio con legame α -1,4 (ovvero, i due atomi di C legati sono il C₁ della prima unità e il C₄ della seconda, con i gruppi -OH entrambi o sopra o sotto il piano della molecola). Questo legame può essere scisso dall'enzima maltasi.



LATTOSIO

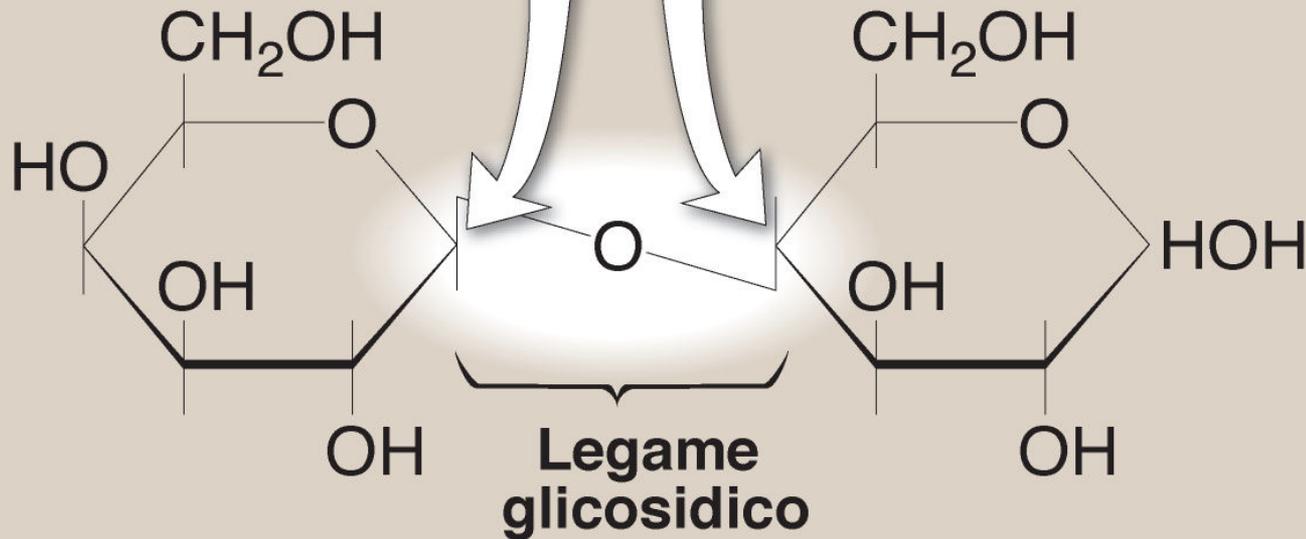
Figura 4.

Lattosio, composto da una unità di galattosio ed una di glucosio con legame β -1,4, legame scisso dall'enzima lattasi. Il legame si dice β perché i gruppi -OH sono uno sopra e uno sotto il piano della molecola.



**Carbonio 1
del galattosio**

**Carbonio 4
del glucosio**



Lattosio: galattosil- $\beta(1 \rightarrow 4)$ -glucosio

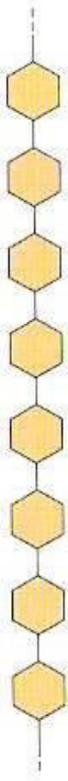
Polisaccardi

- **Forma di deposito**
- **Si distinguono in omopolisaccaridi e eteropolisaccaridi in base alla tipo di monosaccaridi costituenti**

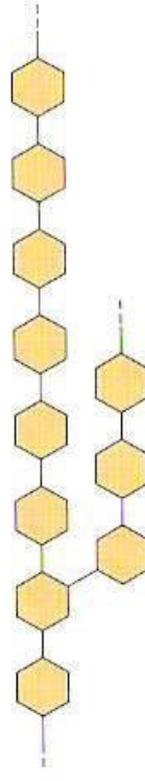
Eteropolisaccaridi

Omopolisaccaridi

Non ramificato



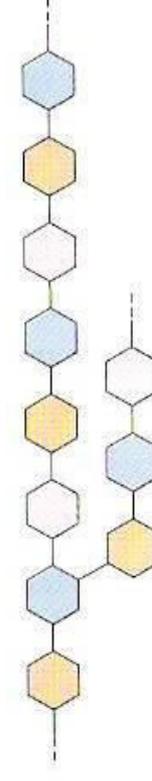
Ramificato



Due tipi
di monomeri,
non ramificato



Diversi tipi
di monomeri,
ramificato



I polisaccaridi possono essere composti da uno, due o più tipi di monosaccaridi, disposti in catene lineari o ramificate

Amido

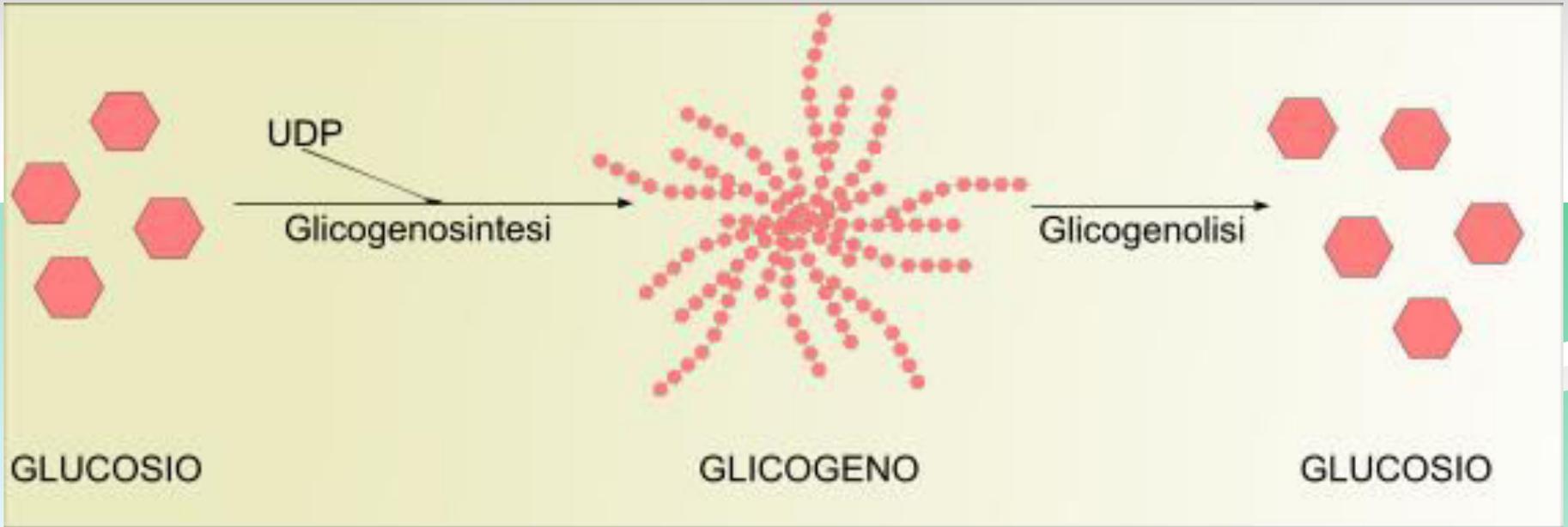
- Principale polisaccaride di riserva delle piante
- Particolarmente abbondante nei tuberi (patate) e nei semi (grano)
- Costituito da unità di glucosio unite tra loro → omopolisaccaride
- Due tipi di polimeri: **amilosio** (lineare con legami $\alpha-1,4$) ed **amilopectina** (ramificata)

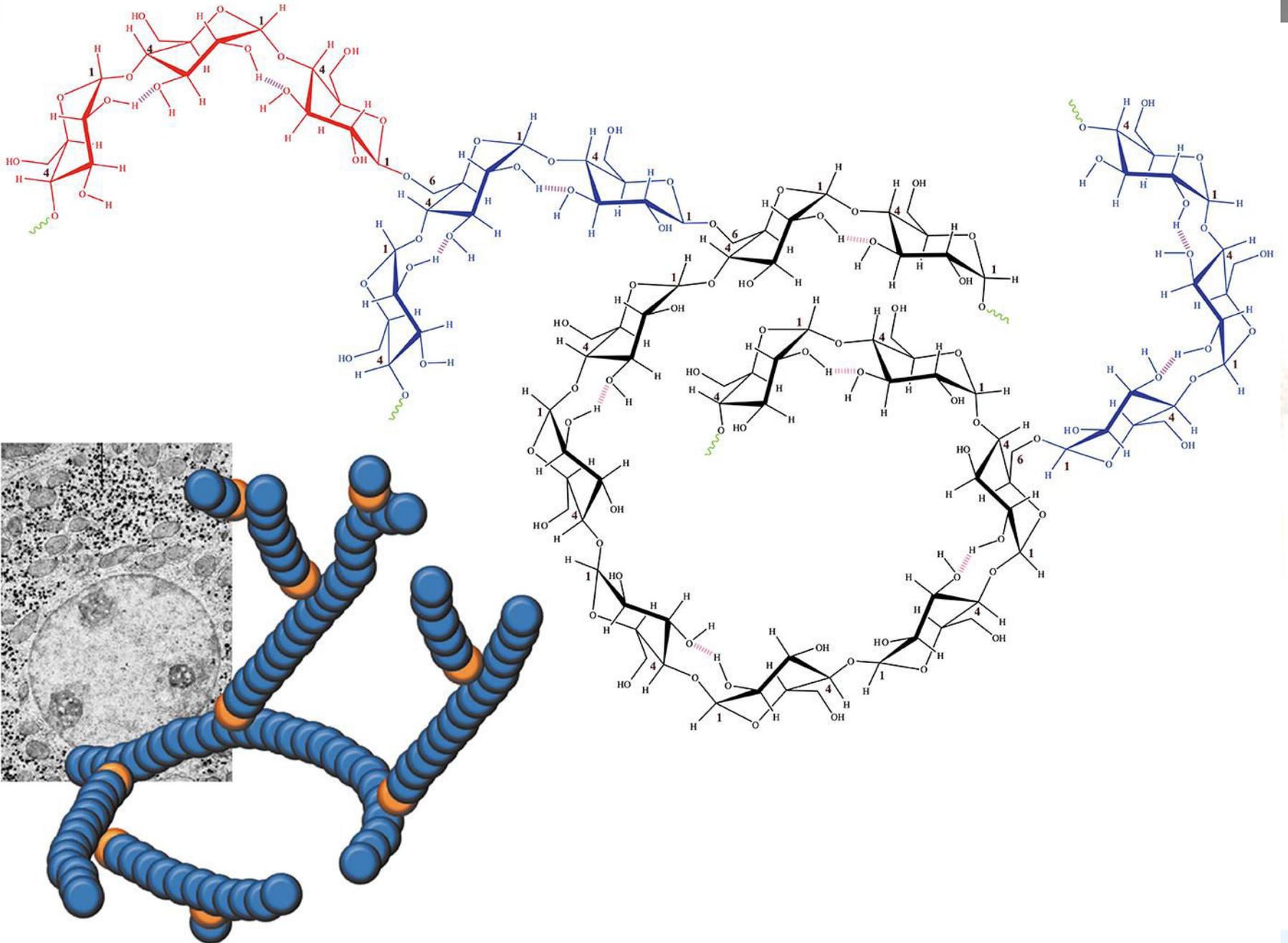
Glicogeno

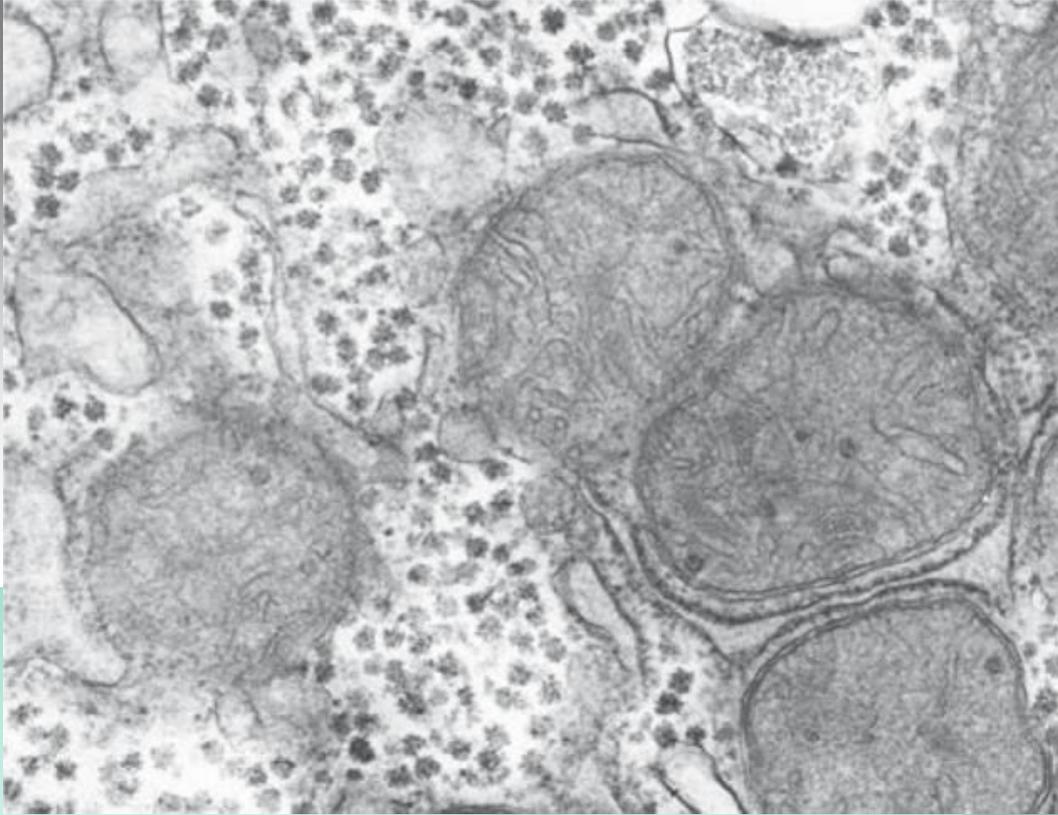
- E' il principale polisaccaride di **riserva** delle cellule animali
- E' abbondante nel fegato (7% del peso) e nel muscolo
- E' un polimero di glucosio con ramificazioni ogni 8-12 residui

Glicogeno

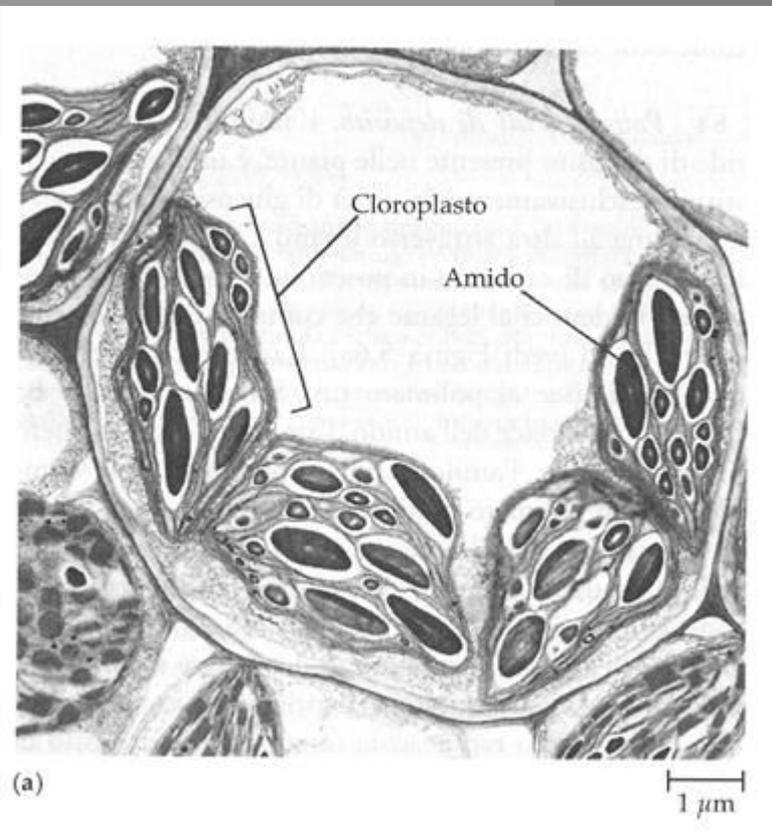
- E' il principale polisaccaride di **riserva** delle cellule animali
- E' un polimero di glucosio con ramificazioni ogni 8-12 residui
- I due principali siti di riserva del glicogeno sono il fegato (10% del peso) ed il muscolo scheletrico (1-2% del peso).
- Nel fegato la sintesi e degradazione del glicogeno sono regolate in modo
- da mantenere il livello ematico di glucosio ai livelli necessari per il fabbisogno dell'intero organismo.







Cellula epatica → glicogeno



Cellula vegetale → amido

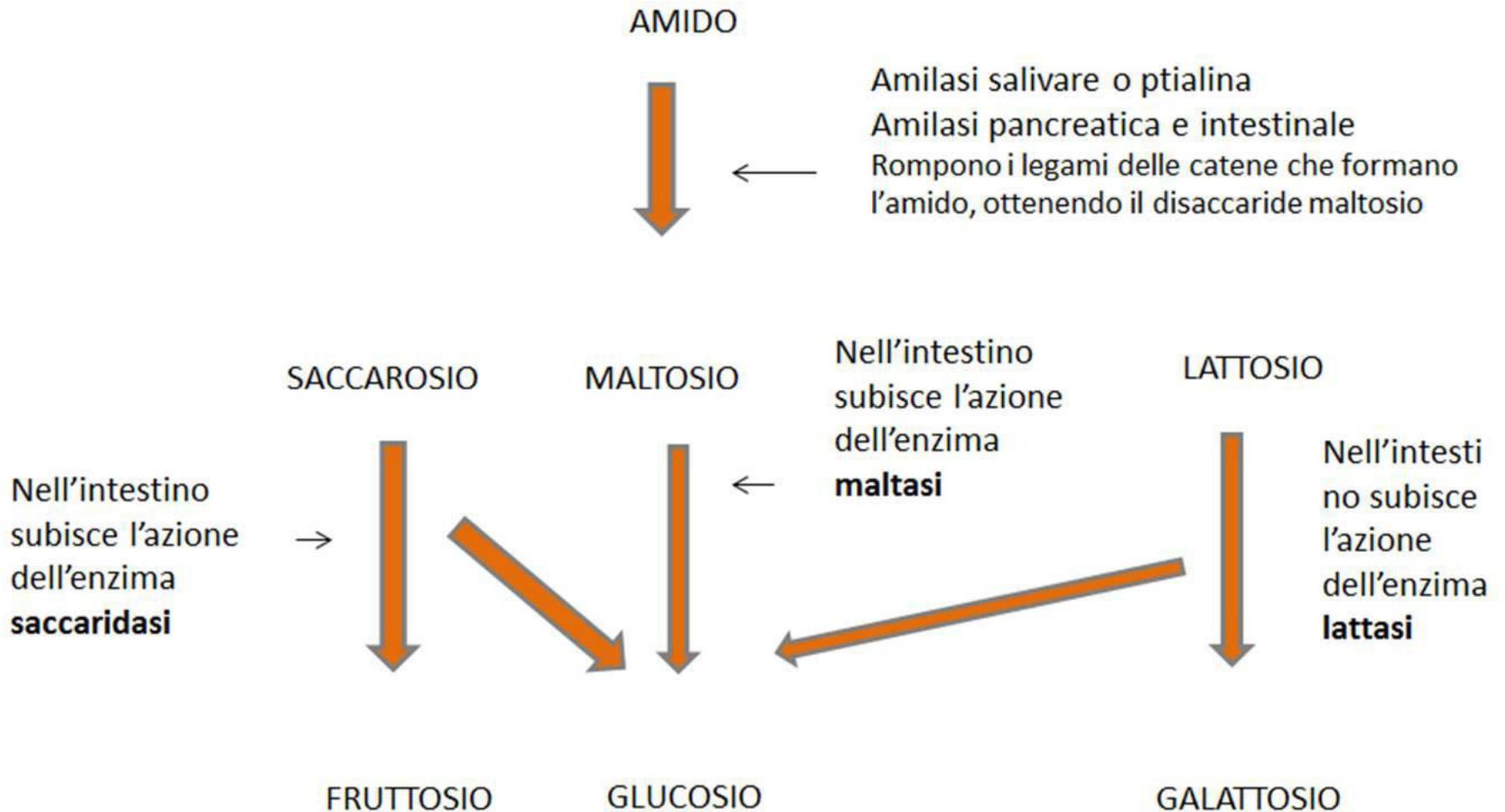
Granuli di glicogeno in un epatocita. Il glicogeno, un tipo di deposito dei carboidrati, appare sotto forma di particelle dense agli elettroni, spesso sotto forma di aggregati o rosette. Negli epatociti il glicogeno è strettamente associato ai tubuli del reticolo endoplasmatico liscio. In questa fotografia al microscopio elettronico sono riconoscibili anche molti mitocondri.

- Nell'uomo, la funzione del glicogeno è essenzialmente quella di riserva energetica glicidica.
- Esso si trova **prevalentemente nel fegato** (rappresenta circa un 10% del peso di quest'organo) e nei muscoli scheletrici; in piccole quantità è presente anche nei reni, nel cuore e nel tessuto adiposo.
- La quantità di glicogeno muscolare è abbastanza costante, mentre la quantità di glicogeno epatico è più variabile.
- A seconda delle richieste metaboliche, il fegato agisce nei confronti del glucosio depositandolo (in questo caso si parla di **glicogenosintesi**, ovvero conversione di glucosio in glicogeno) oppure mobilitandolo (si parla allora di **glicogenolisi**, cioè degradazione di molecole di glicogeno fino a ottenere la formazione di glucosio).
- Le riserve di glucosio che si trovano nel fegato vengono usate per il rifornimento dei vari tessuti, mentre quelle che si trovano nei muscoli scheletrici vengono usate soltanto localmente.

Cosa accade quando le riserve di glicogeno sono al massimo?

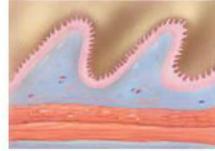
- Nel "magazzino" non c'è più posto e si deve immagazzinare l'energia in altra forma (fra l'altro più compatta perché richiede meno acqua): il grasso.
- Ecco che allora l'azione dell'insulina diventa negativa perché da agente energetico diventa un agente "ingrassante": il surplus di carboidrati è trasformato in grassi.

La digestione dei carboidrati





Intestino tenue



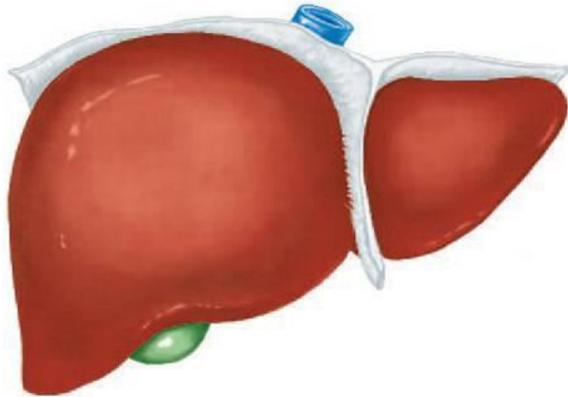
Villi intestinali

I monosaccaridi
GLUCOSIO
FRUTTOSIO
GALATTOSIO

Vengono assorbiti dai villi intestinali dell'intestino tenue...



..attraverso la vena porta, raggiungono il fegato dove....



Il **glucosio** può essere:

- Trasformato in grasso;
- Riversato nel circolo sanguigno;
- Accumulato come glicogeno

Il **fruttosio** può essere:

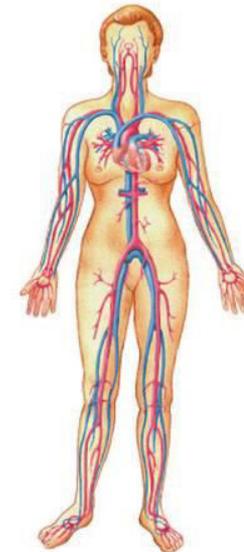
- Accumulato come glicogeno

Il **galattosio** può essere:

- Accumulato come glicogeno



Il glucosio che viene riversato nel circolo sanguigno può avere come destinazione...

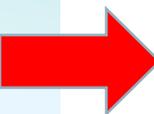


....

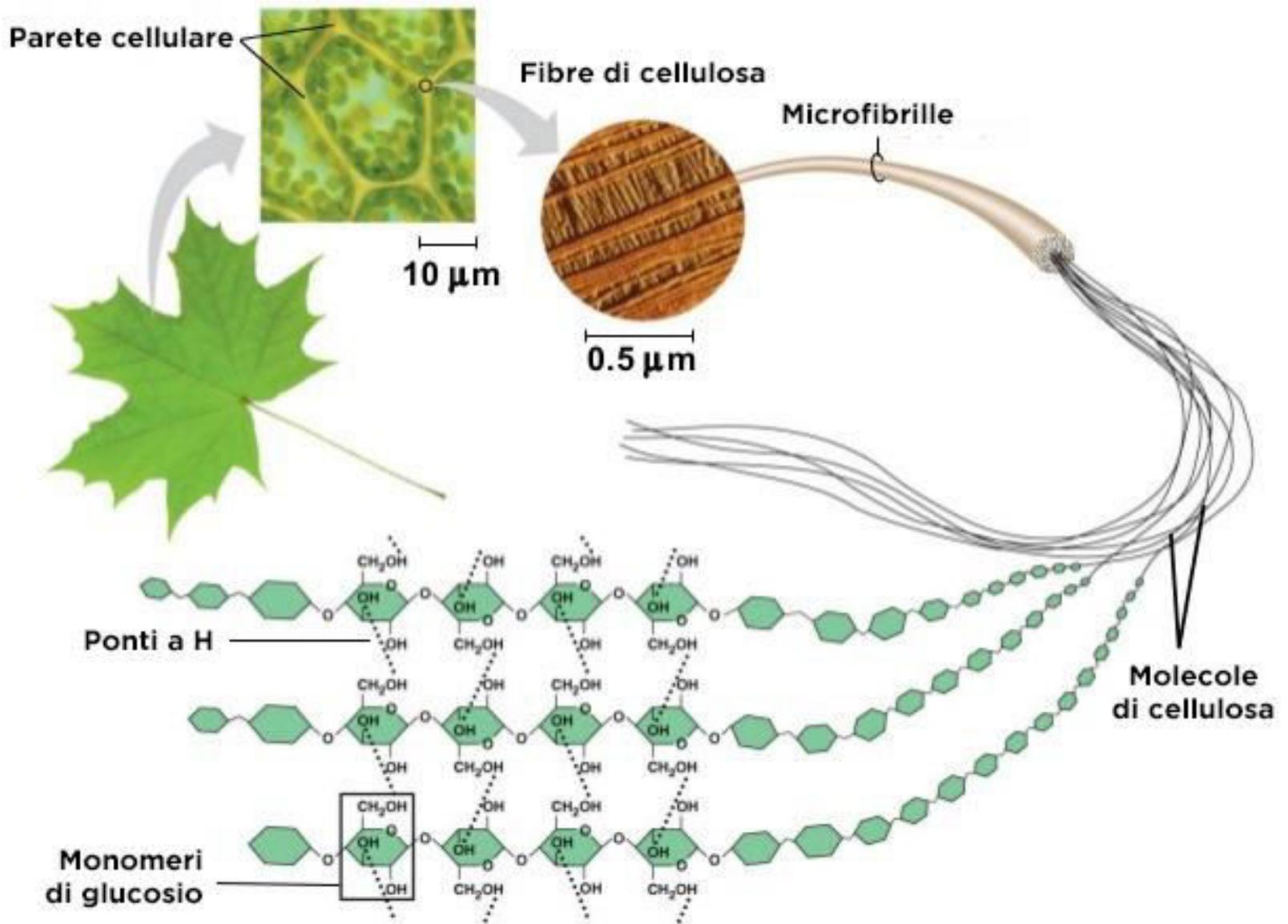
- Il tessuto muscolare;
- Tutti i tessuti dell'organismo;
- Dopo essere stato trasformato in grasso, Il tessuto adiposo, con la funzione di scorta energetica

TRASPORTATORI DI GLUCOSIO (GLUT)

Famiglia di molecole trasportatrici, capaci di trasferire il glucosio attraverso le membrane cellulari

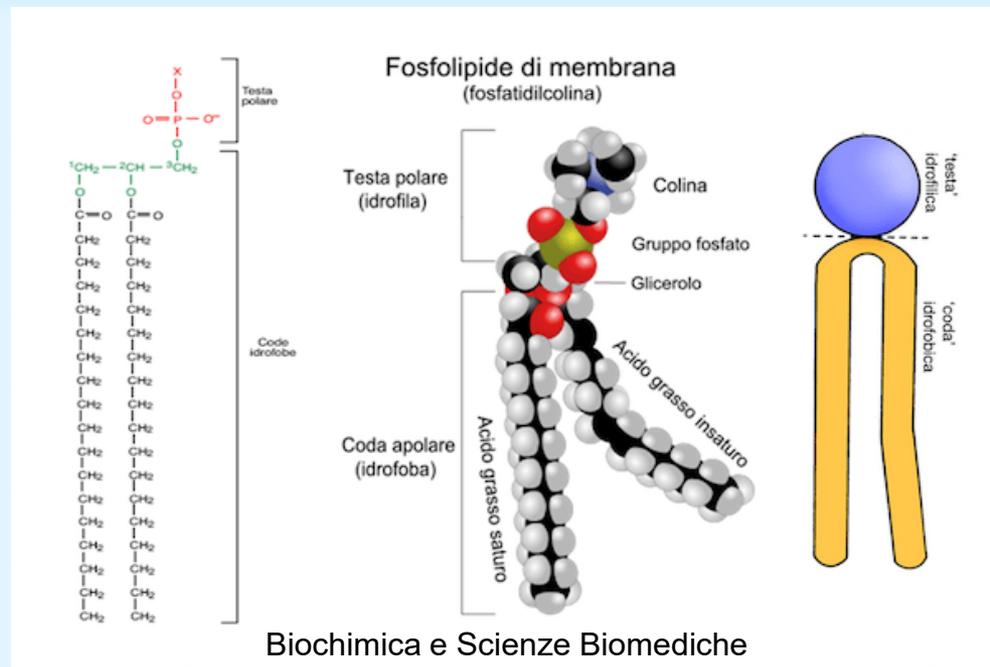
Nome	Tessuto	K_t	Funzione
SGLT1 Trasporto attivo secondario (unidirezionale)	Intestino tenue, rene	-	Assorbimento del glucosio e del galattosio alimentare dall'intestino tenue; riassorbimento del glucosio filtrato nel rene
GLUT 1	Eritrociti, molti tessuti	1-2 mM	Captazione basale del glucosio
 GLUT 2	Fegato, cellule β del pancreas, intestino tenue, rene	10-15 mM	Captazione e rilascio del glucosio nel fegato (galattosio e fruttosio) e nel rene; sensore per il glucosio delle cellule β del pancreas
GLUT 3	Cervello, molti tessuti	1-2 mM	Captazione basale del glucosio
 GLUT 4	Muscolo scheletrico e cardiaco, tessuto adiposo	5 mM	Captazione del glucosio stimolata da insulina
GLUT 5	Intestino tenue	-	Trasporto del fruttosio

Cellulosa

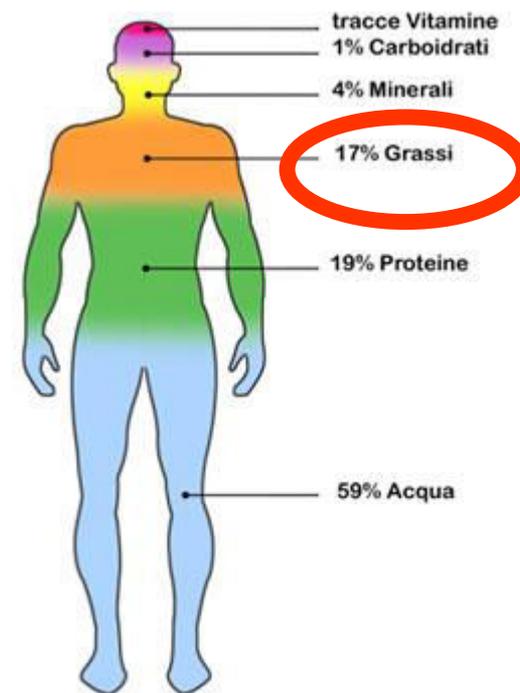


LIPIDI

ACIDI GRASSI



- Grassi o **lipidi** (dal greco *lipos* = grasso)
- Gruppo **eterogeneo** di sostanze (strutture chimiche differenti)



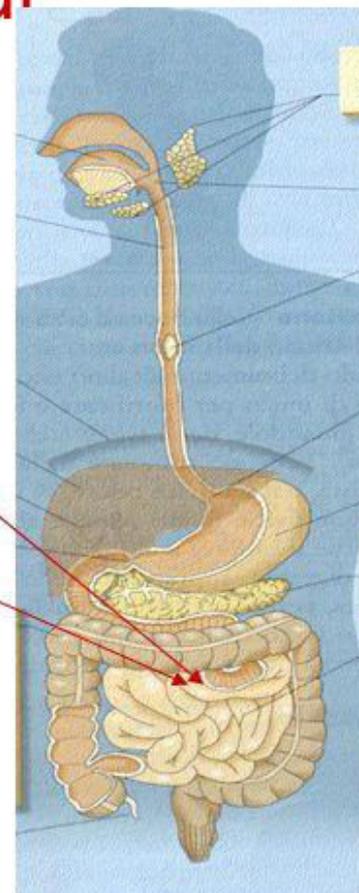
- Sono costituenti delle **piante** e degli **animali**
- Caratterizzati da particolari proprietà di solubilità: quasi **insolubili** in H_2O e solubili nei solventi organici non polari
- Per quanto riguarda la **struttura chimica**: alcuni sono esteri, altri idrocarburi, alcuni sono aciclici ed altri sono ciclici o policiclici

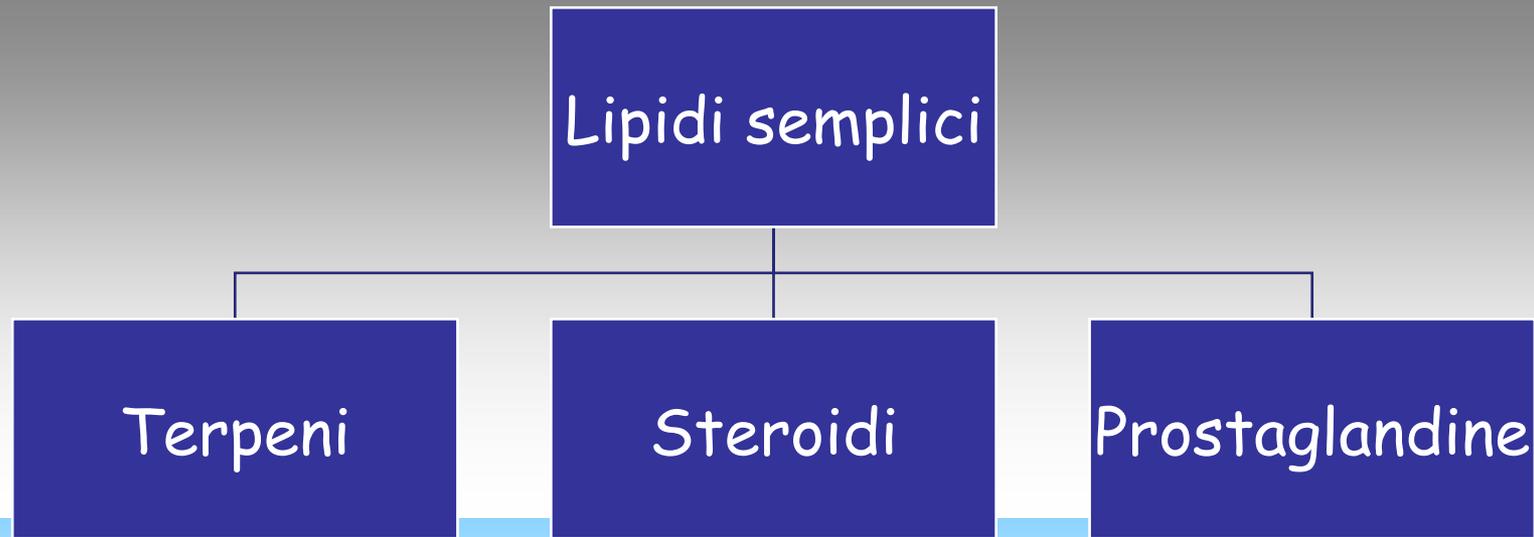
✓ Formati da **carbonio, idrogeno, ossigeno** al pari dei carboidrati, ma il rapporto tra idrogeno ed ossigeno è più alto.

✓ **Più energetici dei glucidi** in termini assoluti

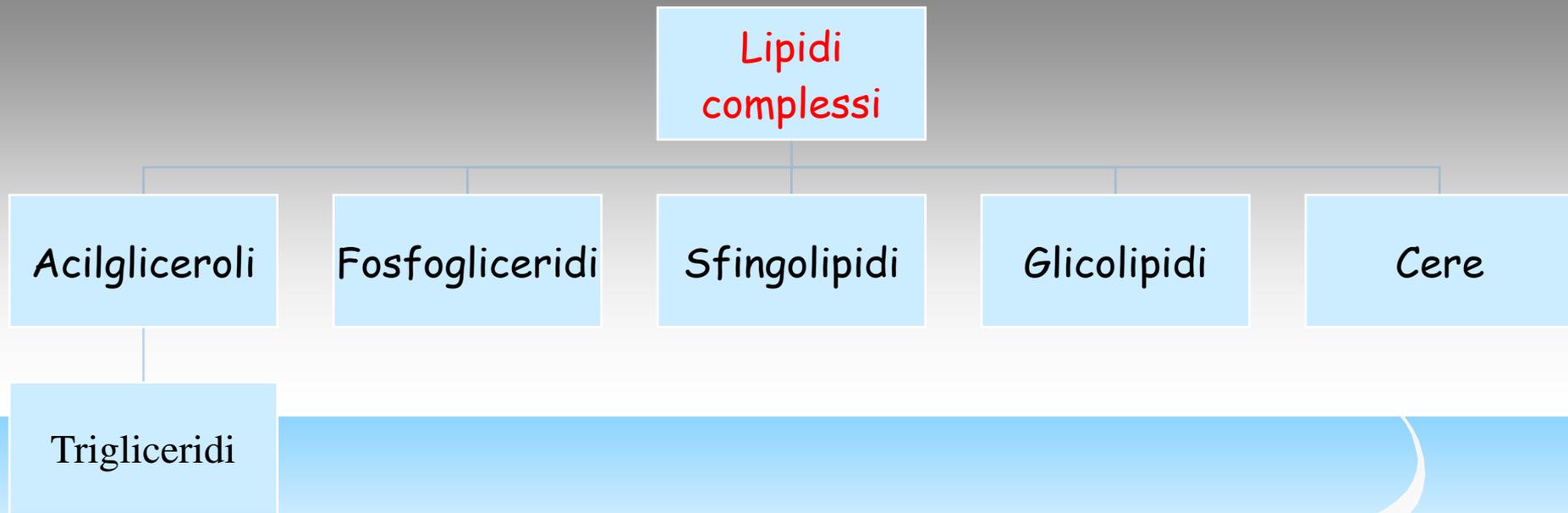


Digestione dei lipidi

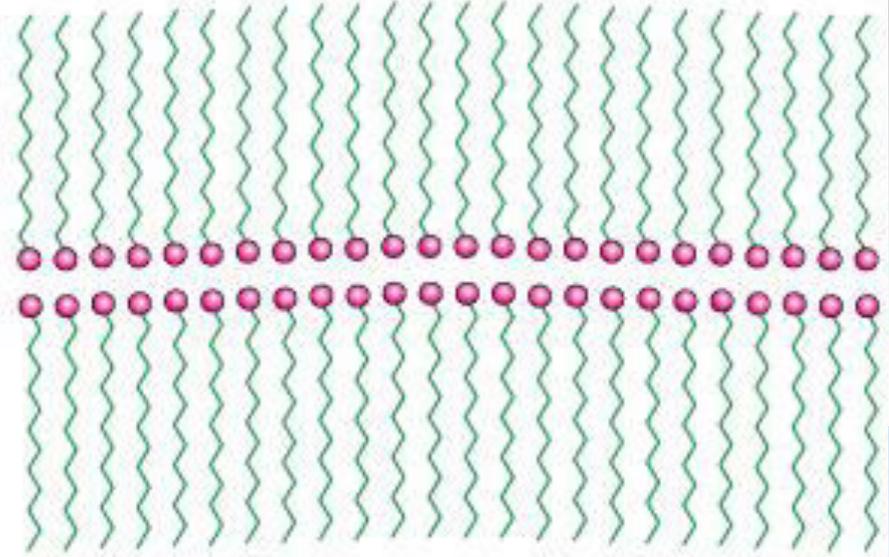
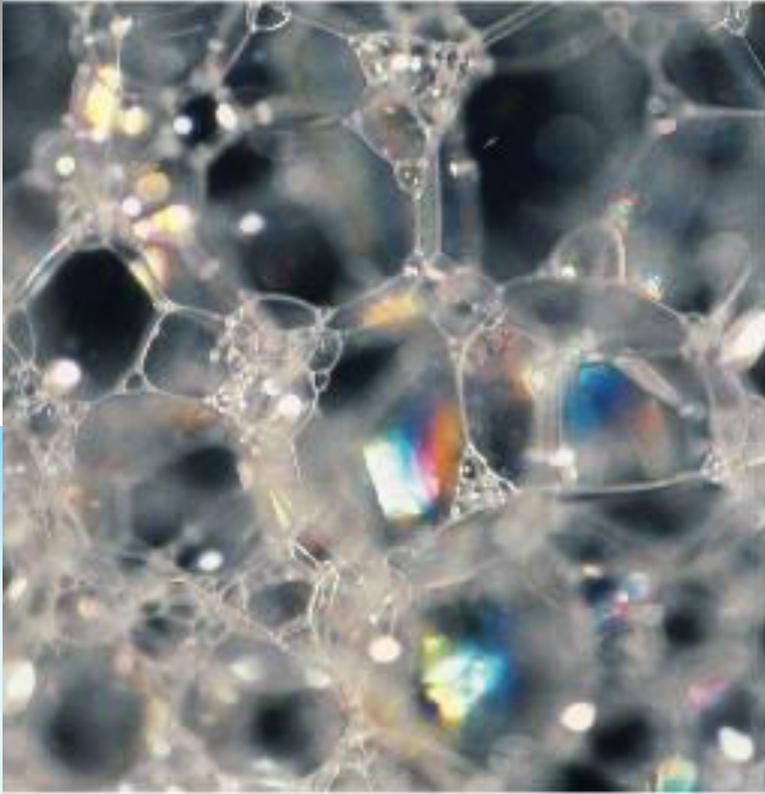




- Lipidi non saponificabili
- Non contengono molecole di acidi grassi
- Non producono saponi per idrolisi alcalina



- **Contengono molecole di acidi grassi**
- **Saponificabili**
- **In soluzione alcalina liberano i sali corrispondenti** → **saponi**



La superficie di una bolla di sapone è un doppio strato formato da molecole di detergente

Esempio di lipide complesso: la cera

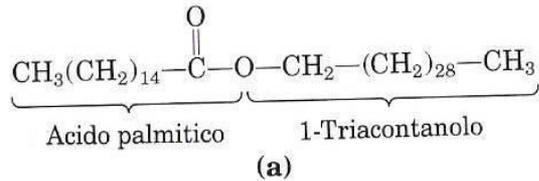


Figura 9.5. (a) Il triacontanilpalmitato, il principale componente della cera delle api. È un estere dell'acido palmitico con l'alcol triacontanolo. (b) Un alveare costruito con la cera delle api è solido a 25 °C e completamente impermeabile all'acqua.



(b)

Proprietà fisiche

SOLIDI

LIQUIDI

GRASSI

OLI

Burro,
lardo

Olio d'oliva,
di arachidi,
di mais,
di soia



Classificazione in base alla funzione:

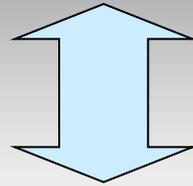
di riserva

strutturali
della
membrana

LIPIDI

con attività
biologiche
specifiche

Importanza bioenergetica

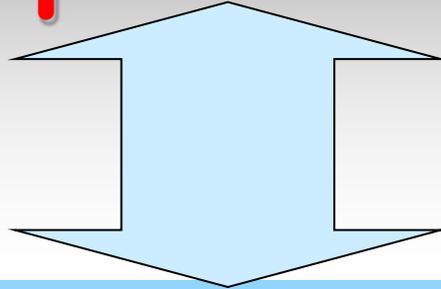


- Maggiore fonte di E dell'organismo:
- valore calorico 9 kcal/g

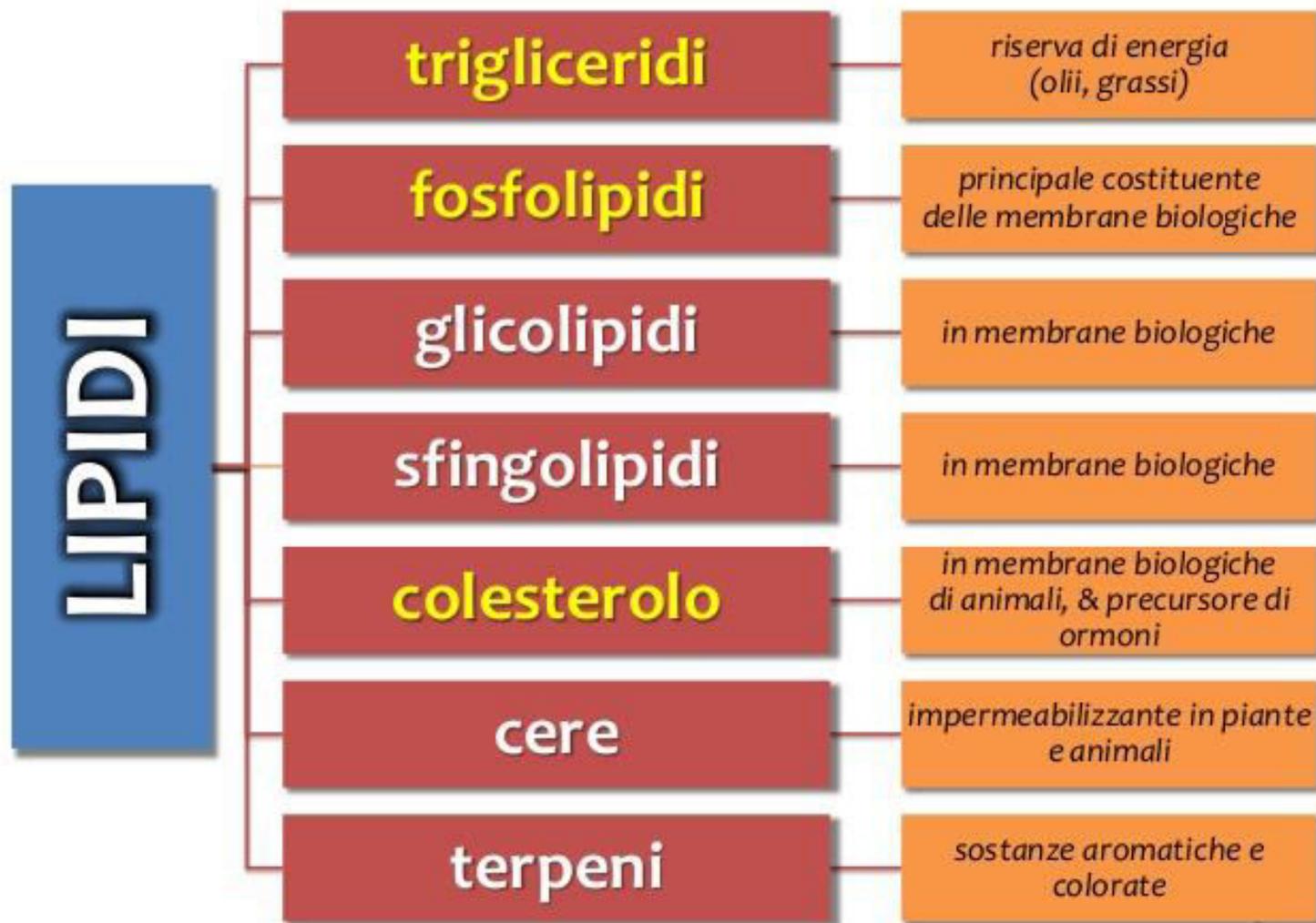
Da 1 molecola di **acido grasso** si possono ottenere **129** ATP

Da 1 molecola di **glucosio** si possono ottenere **38** ATP

Fattore critico nella protezione



- **Termica:**
 1. **isolamento = tessuto adiposo sottocutaneo,**
 2. **produzione = grasso bruno animali omotermi**
- **Meccanica (cuscinetti)**
- **Elettrica (guaina delle fibre nervose)**



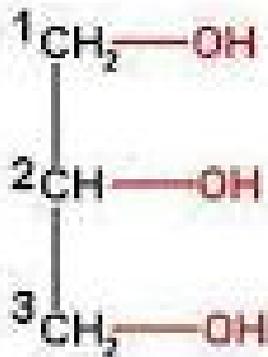
Lipidi complessi principali

✓ **TRIGLICERIDI** (glicerolo esterificato con **acidi grassi**)

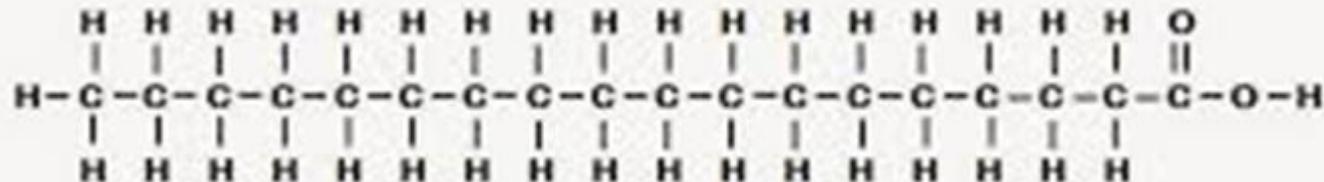
✓ **FOSFOGLICERIDI** (sono dei **fosfolipidi**) (glicerolo esterificato con acidi grassi e presenza di acido fosforico nella molecola)

Triacilgliceroli o trigliceridi

- Costituiti da glicerolo esterificato con **3 acidi grassi** (uguali oppure diversi tra loro)
- Insolubili in H_2O ed in solventi polari
- PRESENTI NEGLI ADIPOCITI (cellule in cui si accumulano come grasso o àdipe)

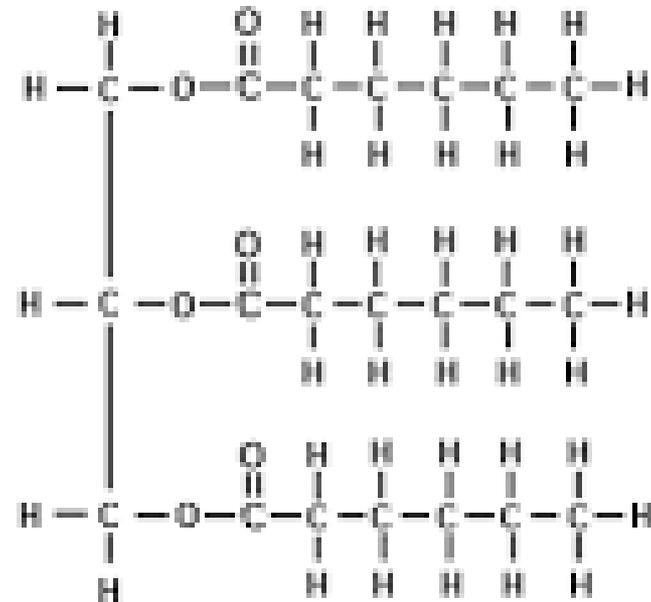
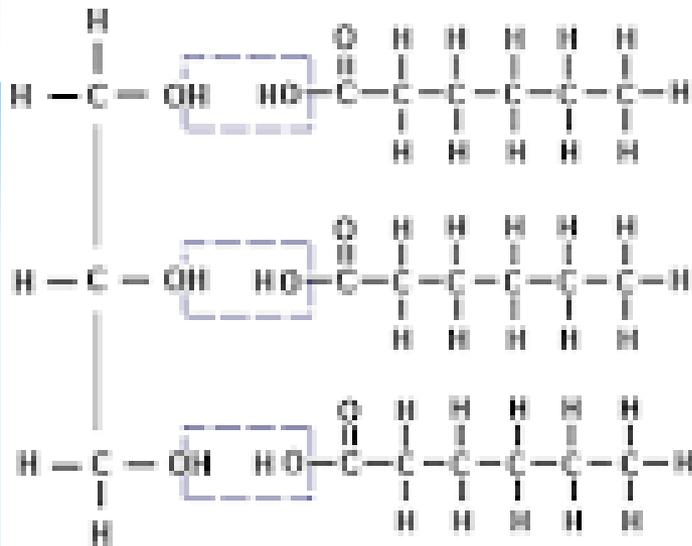


Glicerol



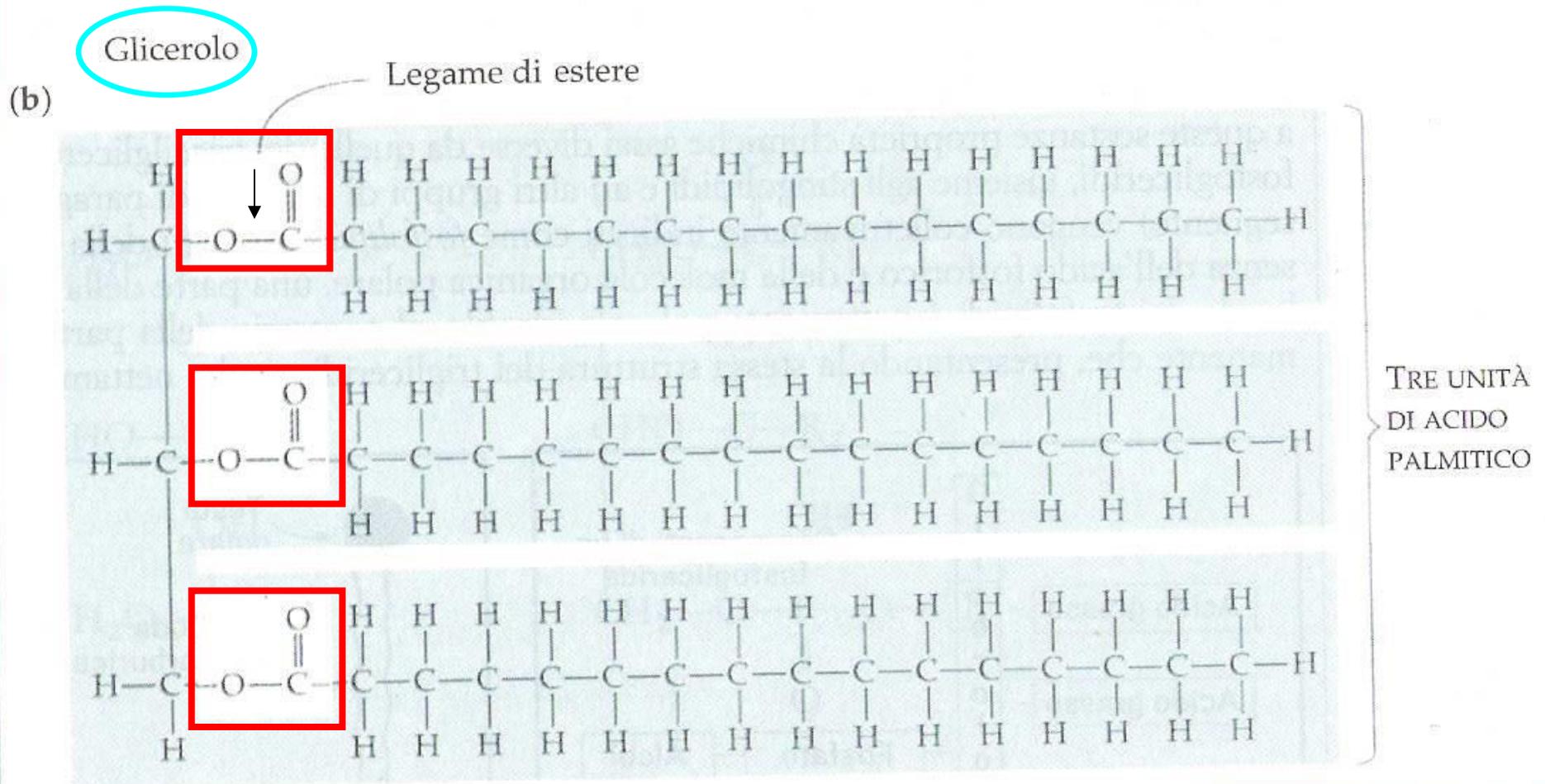
Acido Stearico

Trigliceridi semplici o misti



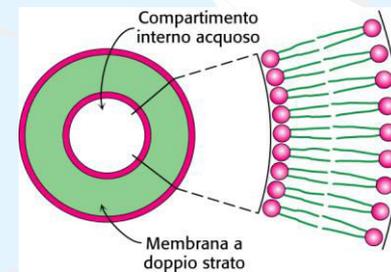
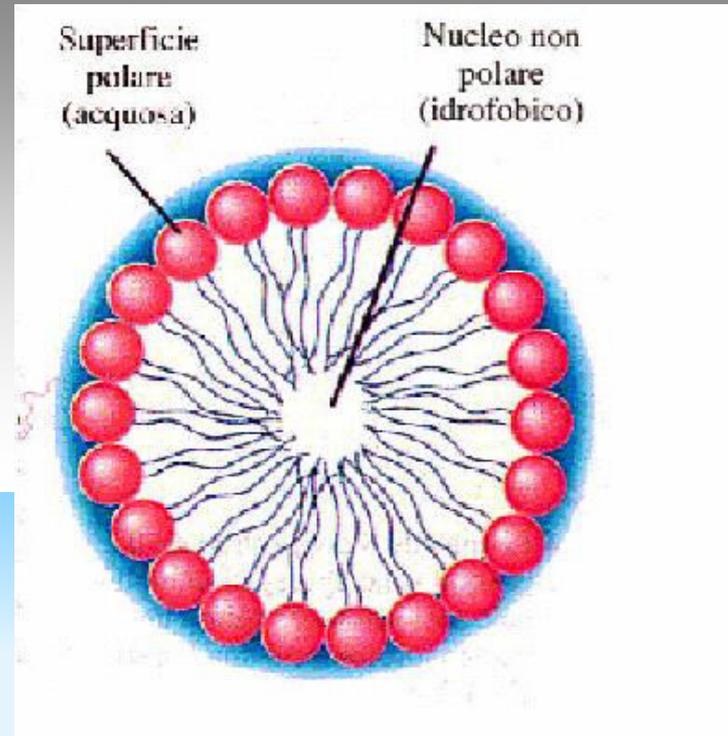
Glicerolo + Tre acidi grassi - $3\text{H}_2\text{O}$ = TRIGLICERIDE

Trigliceridi semplici o misti

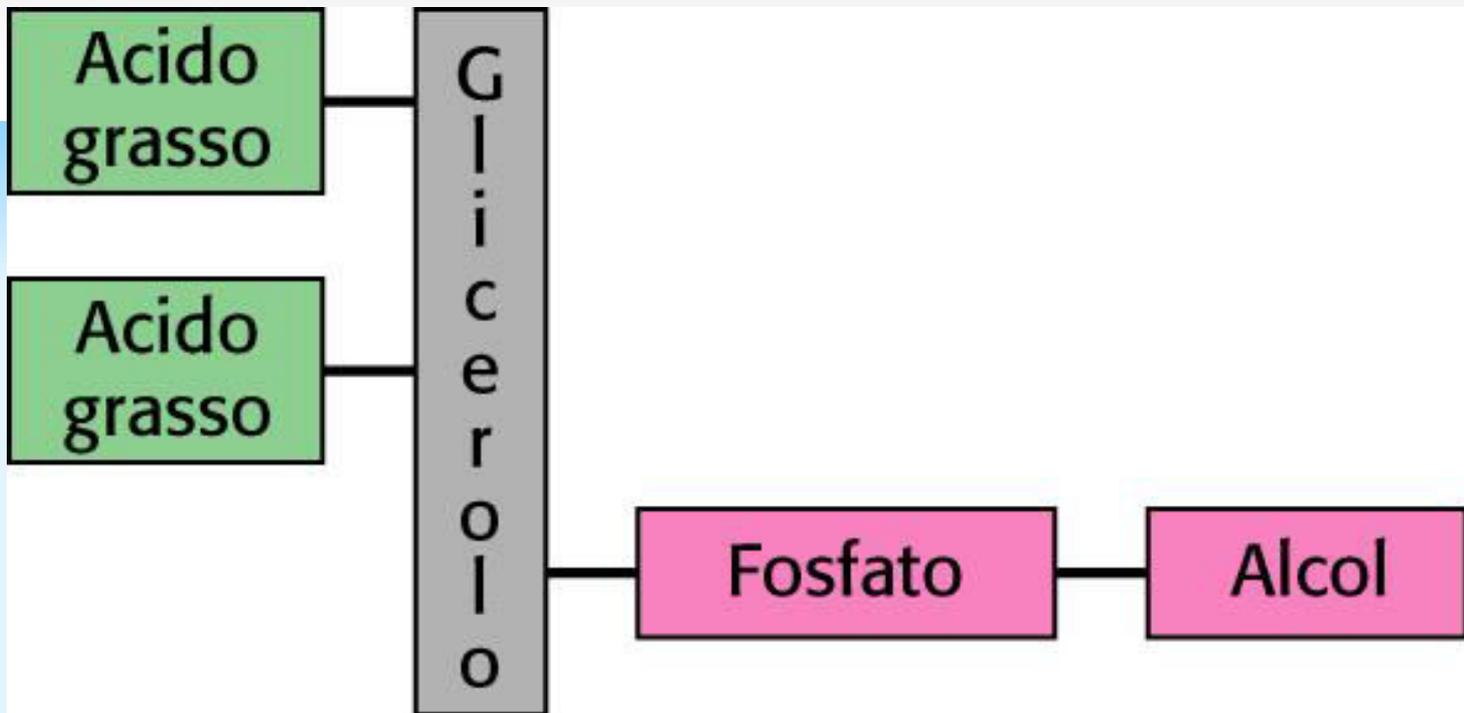


Fosfolipidi

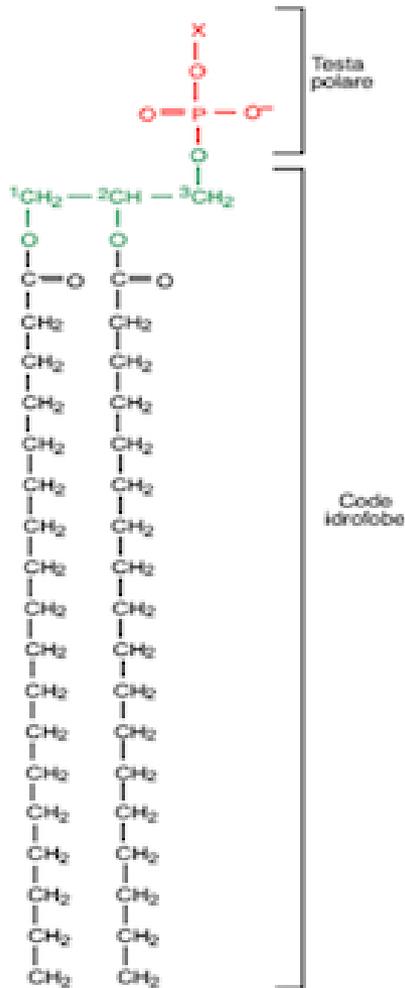
- Molecole *anfipatiche*
- Possono aggregarsi in modo da formare foglietti costituiti da un doppio strato di molecole



Struttura schematica di un fosfogliceride

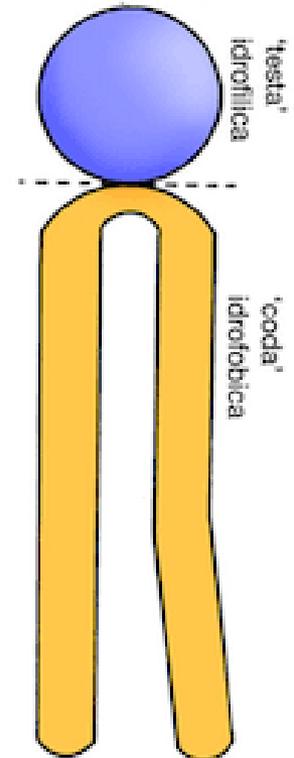
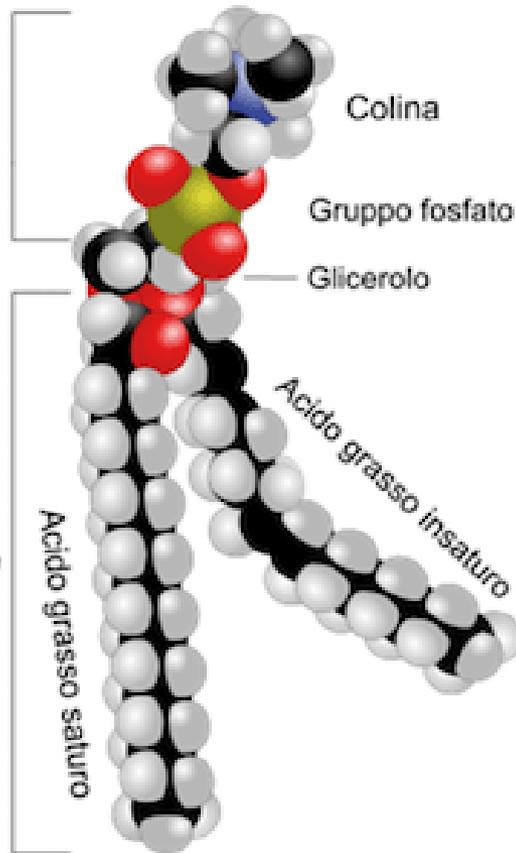


Fosfolipide di membrana (fosfatidilcolina)



Testa polare
(idrofila)

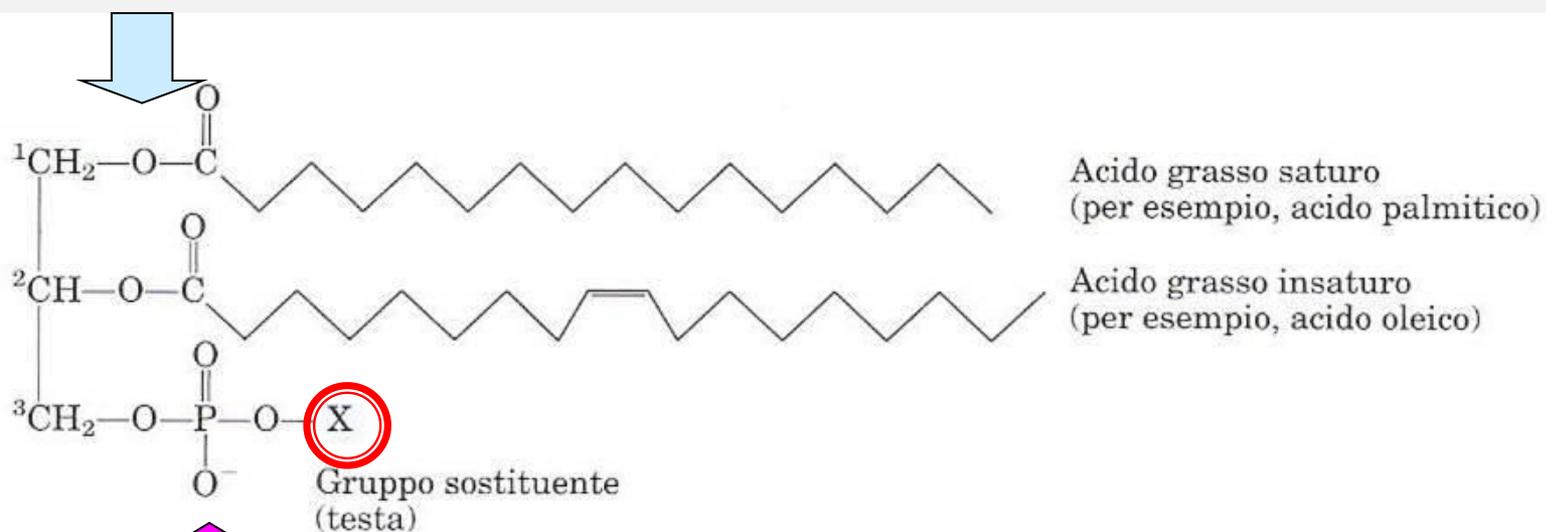
Coda apolare
(idrofoba)



Fosfogliceridi o glicerofosfolipidi

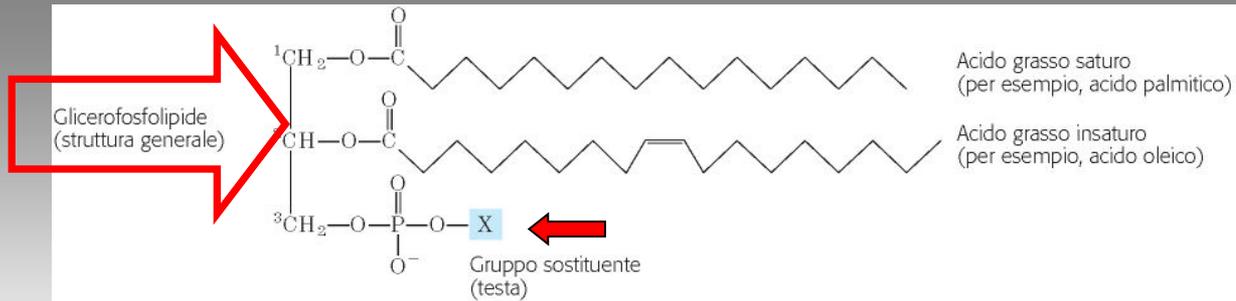
glicerolo

Struttura generale



Testa altamente polare (gruppo alcolico, legame fosfodiester)

X = H = acido fosfatidico

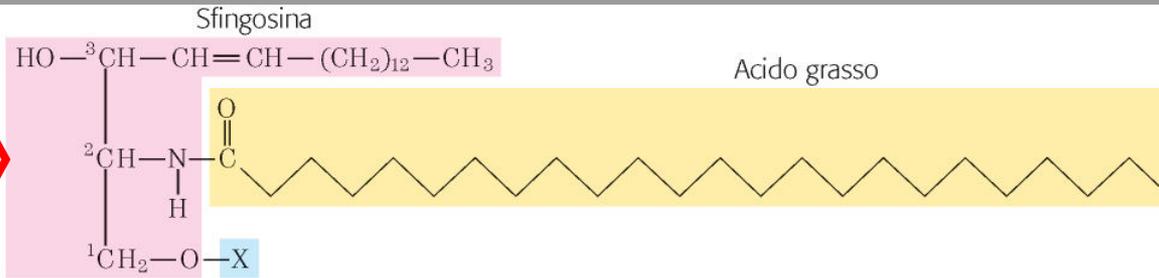


Nome del glicerofosfolipide	Nome di X	Formula di X	Carica netta (a pH 7,0)
Acido fosfatidico	—	— H	-1
Fosfatidiletanolamina	Etanolamina	— CH ₂ —CH ₂ — ⁺ NH ₃	0
Fosfatidilcolina	Colina	— CH ₂ —CH ₂ — ⁺ N(CH ₃) ₃	0
Fosfatidilserina	Serina	— CH ₂ —CH— ⁺ NH ₃ COO ⁻	-1
Fosfatidilglicerolo	Glicerolo	— CH ₂ —CH—CH ₂ —OH OH	-1
Fosfatidilinositolo 4,5-bisfosfato	<i>myo</i> -Inositolo 4,5-bisfosfato		-4
Cardiolipina	Fosfatidilglicerolo	— CH ₂ CHOH CH ₂ —O—P(=O)(O ⁻)—O—CH ₂ CH—O—C(=O)—R ¹ CH ₂ —O—C(=O)—R ²	-2

Sfingolipidi

1. Abbondanti nella membrana cellulare
2. Non presentano glicerolo, ma sfingosina (amminoalcol a lunga catena)
3. Tessuto nervoso
4. Varie classi (sfingomieline, glicosfingolipidi, cerebrosidi, etc.)

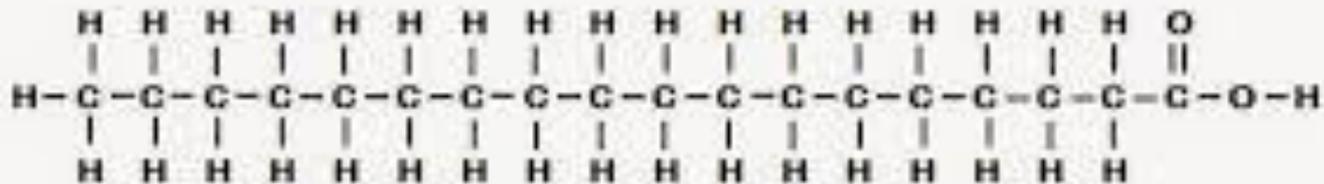
Sfingolipide
(formula
generale)



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

Struttura di un acido grasso

Acido Stearico: $C_{17}H_{35}O_2$



Struttura di un acido grasso

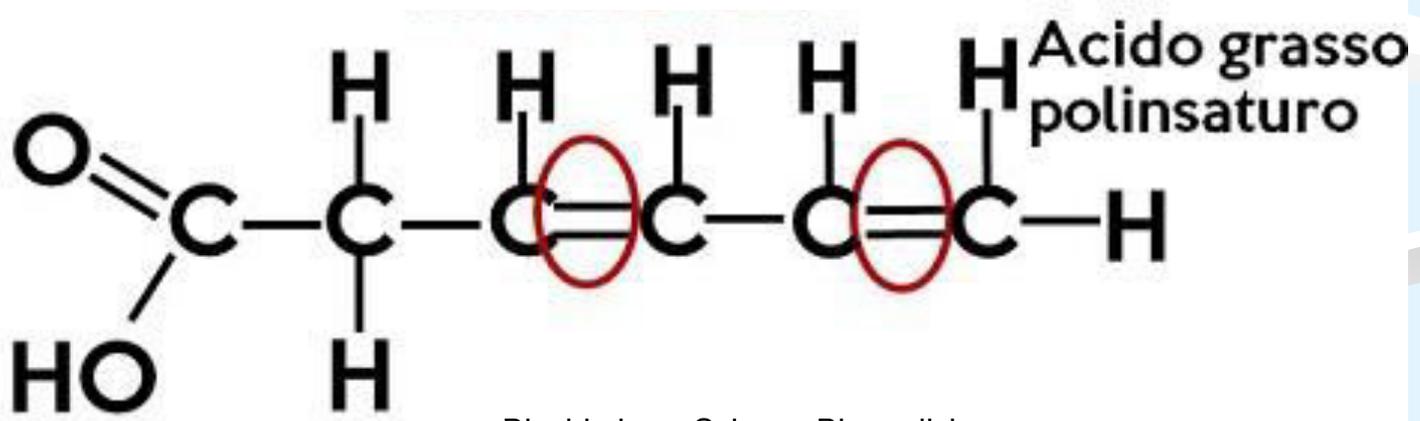
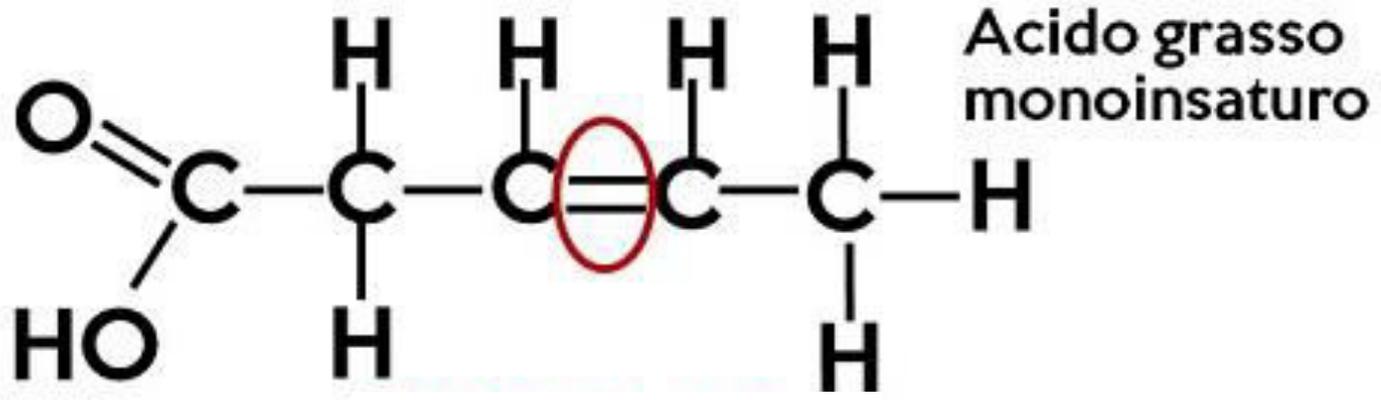
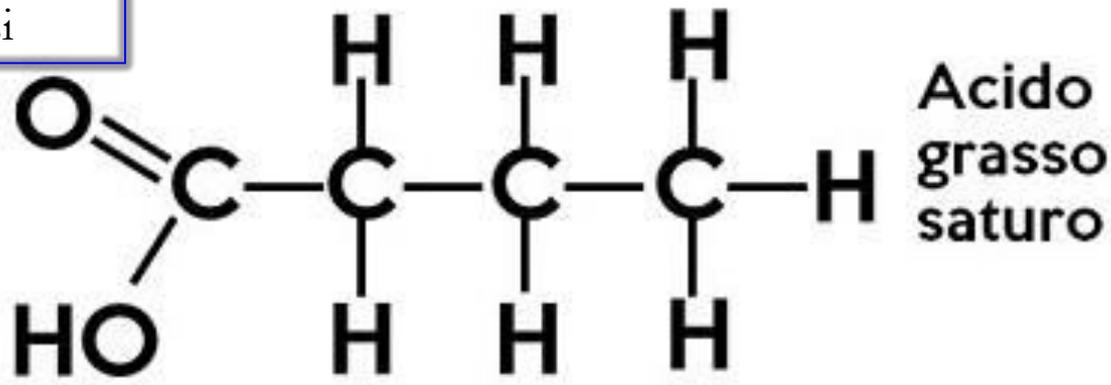
- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$
- Lunga catena alifatica
- Marcata idrofobicità

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n$	COO^-
Catena idrocarburica idrofobica	Gruppo carbossilico idrofilico (ionizzato a pH 7)

- Sono acidi monocarbossilici
- Possono essere: saturi, insaturi (mono- o poli-)

Alcuni acidi grassi presenti in natura

<i>Formula chimica</i>	<i>Nome comune</i>	<i>Punto di fusione</i>
Acidi grassi saturi		
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	Acido laurico	44,2 °C
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	Acido miristico	53,9 °C
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	Acido palmitico	63,1 °C
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	Acido stearico	69,6 °C
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	Acido arachidico	76,5 °C
Acidi grassi insaturi		
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	Acido oleico	13,4 °C
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	Acido linoleico	-5 °C
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	Acido linolenico	-11 °C
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	Acido arachidonico	-49,5 °C

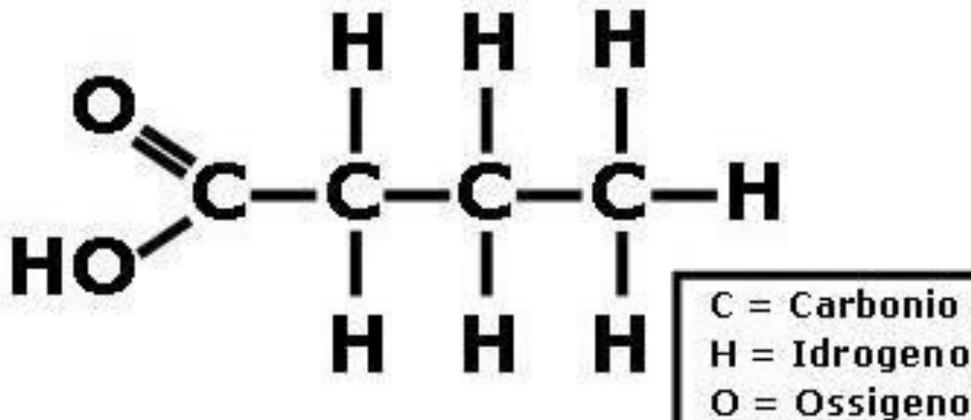


**ACIDI
GRASSI
SATURI**

Sono privi di doppi legami

Si trovano principalmente nei prodotti di origine animale come uova, latte e derivati; in alimenti di origine vegetale, come olio di cocco e di palma

Fig. 1 Struttura d'un acido grasso saturo (acido butirrico)

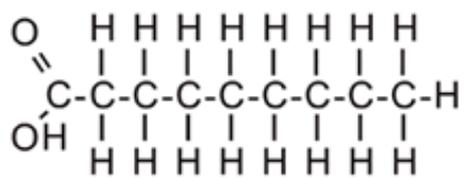


**ACIDI
GRASSI
INSATURI**

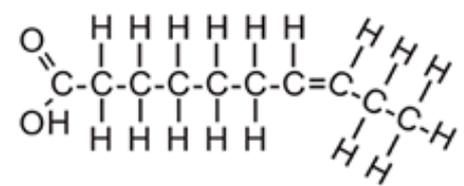
contengono uno (mono) o più (poli) doppi legami tra gli atomi di carbonio e quelli di idrogeno

ACIDI GRASSI
MONOINSATURI

contengono 1 doppio legame fra gli atomi di carbonio che li compongono.

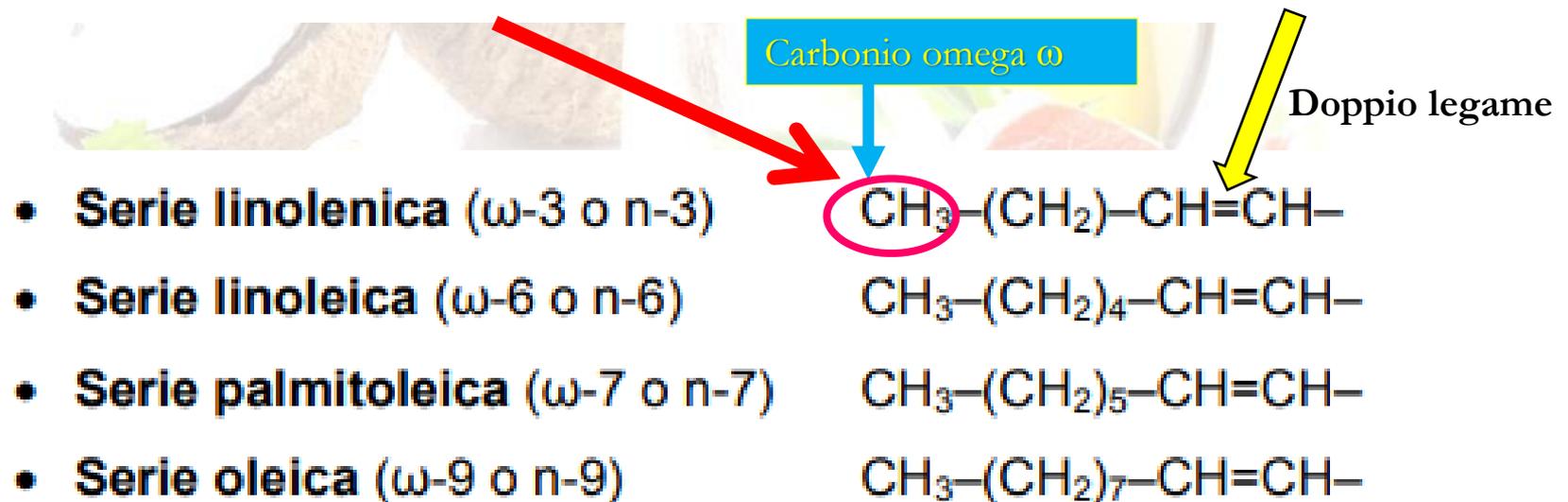


ACIDO GRASSO SATURO

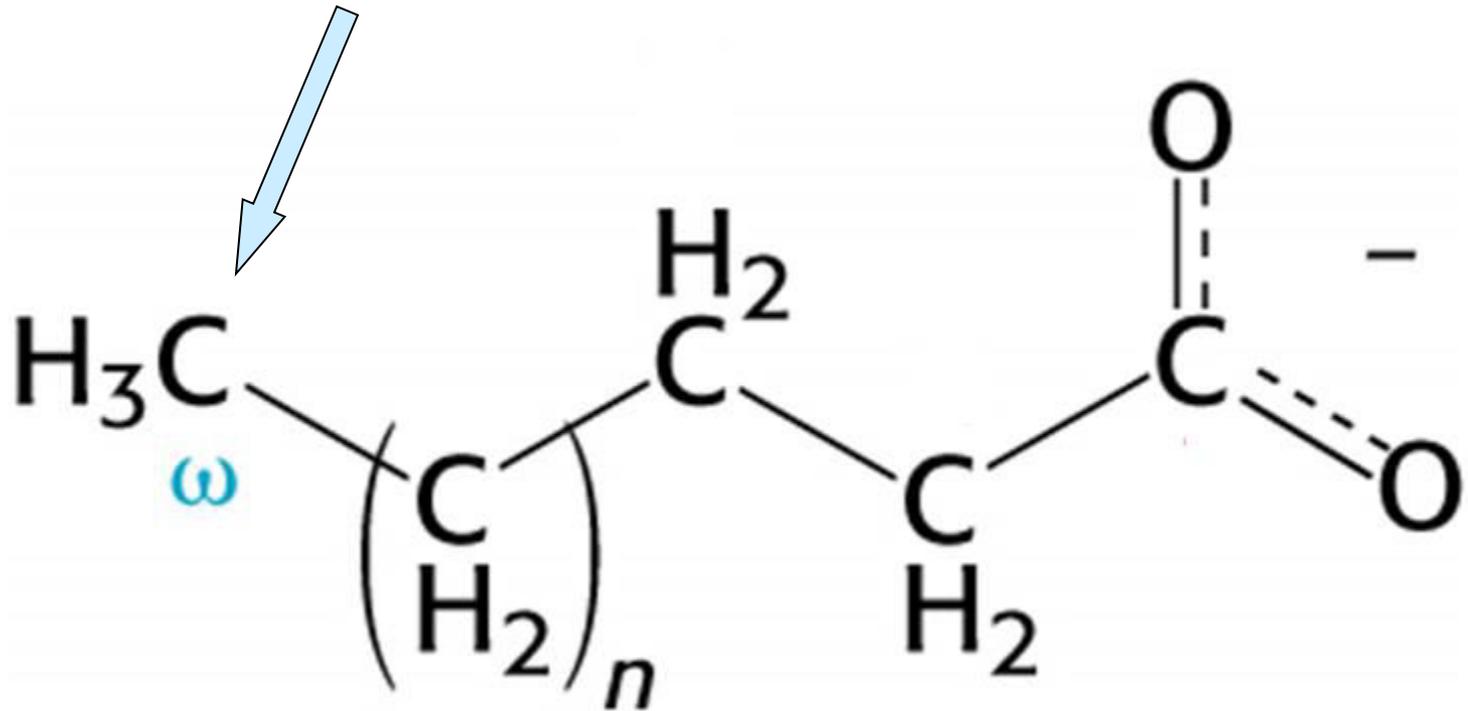


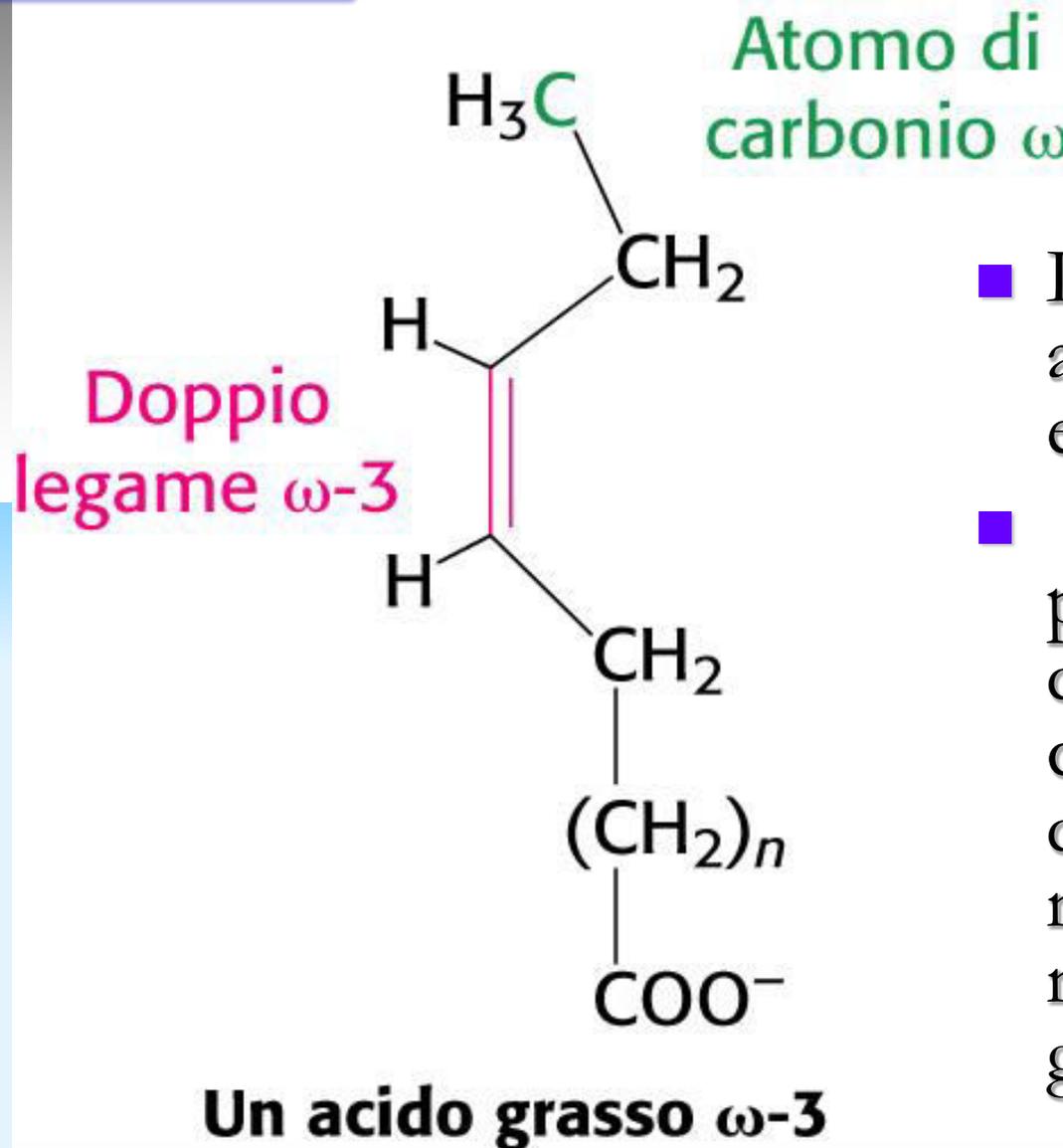
ACIDO GRASSO INSATURO
(MONOINSATURO)

- Gli **acidi grassi polinsaturi** (PUFA, Polynsaturated Fatty Acid) possono essere raggruppati in 4 serie principali, in base alla posizione del **primo** doppio legame rispetto al gruppo metilico terminale:



- Atomo di carbonio ω = l'atomo di **C metilico (o metilenico)** presente ad un'estremità dell'acido grasso

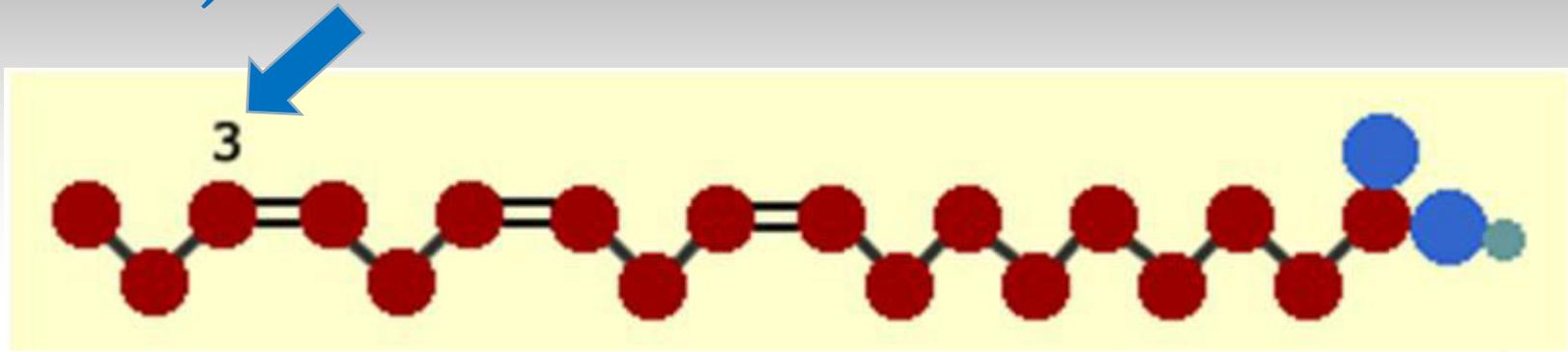




- La distinzione tra acidi grassi omega-6 e omega-3:
- si basa sulla posizione del primo doppio legame, contando dall'estremità metilica della molecola di acido grasso.

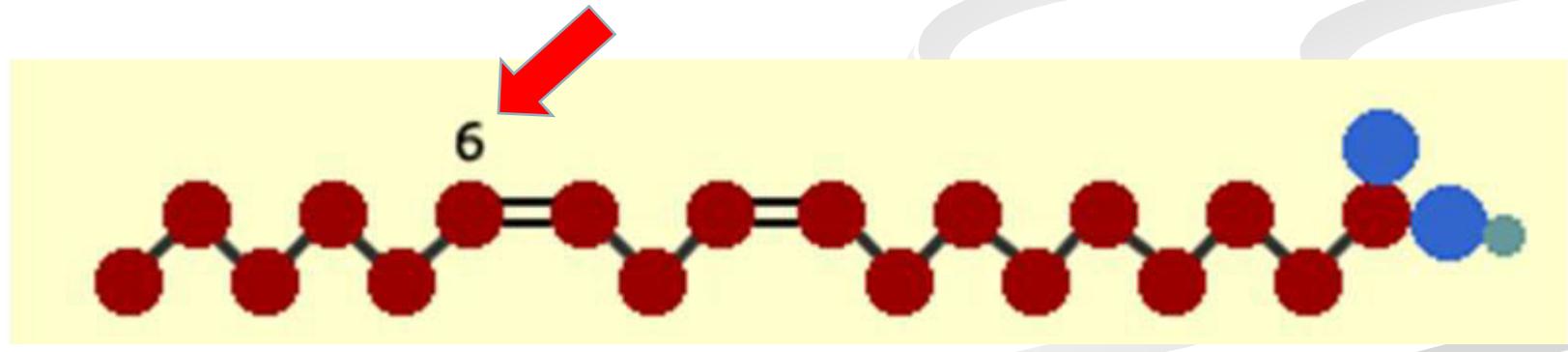
Acidi grassi essenziali (AGE):
1. linolenico (precursore degli omega 3)
2. linoleico (precursore degli omega 6)

(18: 3 ω -3)



Acido alfa linolenico (omega 3)

(18: 2 ω -6)



Acido linoleico (omega 6)

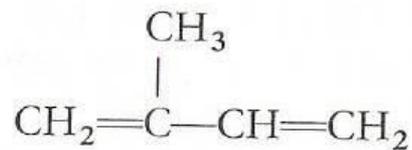
- L'essenzialità di questi nutrienti è legata all'incapacità dell'organismo umano di **sintetizzarli** a partire da altre sostanze lipidiche
- Conosciuti anche come **vitamina F o AGE**
- Non possono essere sintetizzati dall'organismo umano quindi devono essere assunti con gli alimenti

Gli acidi grassi essenziali possono essere metabolizzati, allungati ad acidi grassi a catena più lunga di 20 e 22 atomi di carbonio.

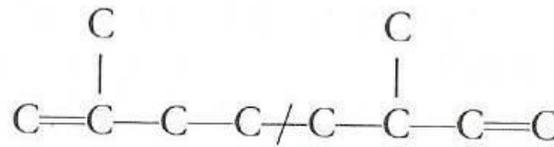
Sono i **precursori** delle **prostaglandine, dei trombossani e dei leucotrieni**, molecole che intervengono nel sistema immunitario, nella risposta infiammatoria e influenzano il sistema cardiovascolare

Esempio di lipide semplici: **i terpeni**

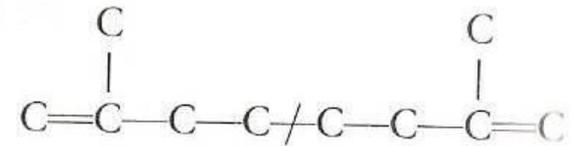
- Classe eterogenea
- Unità di idrocarburo a 5 atomi di C:
isoprene



Isoprene

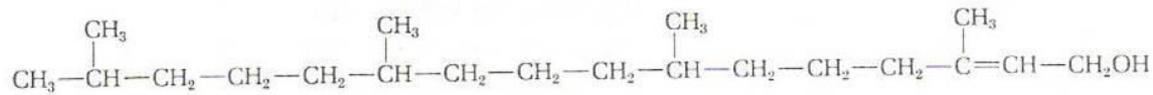


disposizione testa-coda

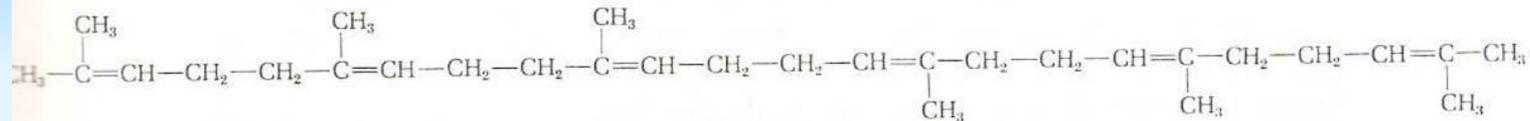


disposizione coda-coda

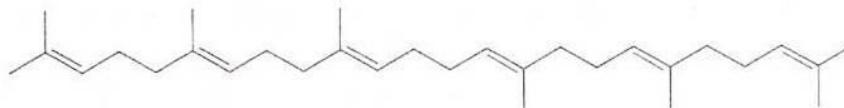
- Diffusi nel mondo vegetale (odori, aromi)



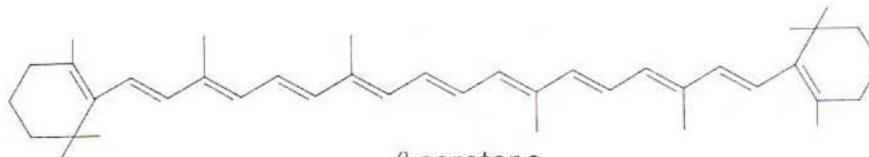
Fitolo



Squalene



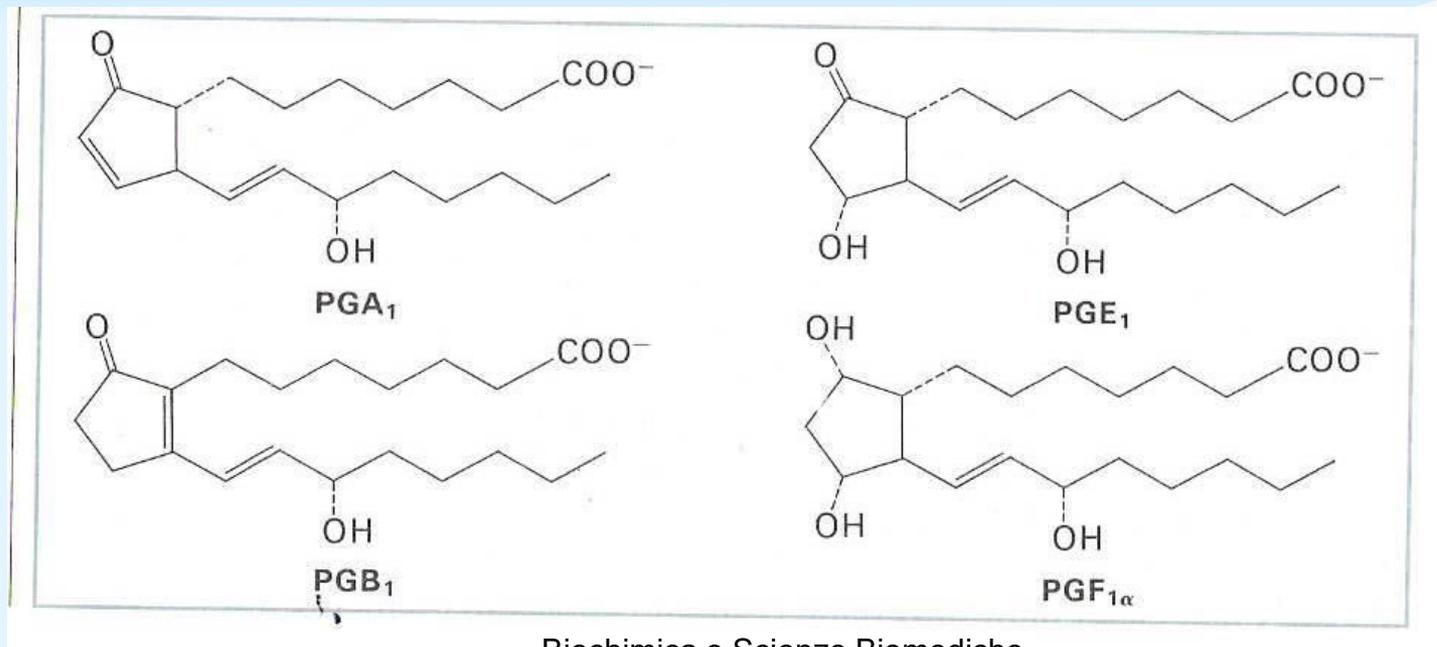
Squalene (forma abbreviata)



β -carotene

Esempio di lipide semplici: le **prostaglandine**

- Anello ciclico a 5 C
- 1 o più doppi legami
- Gruppi ossidrilici o chetonici

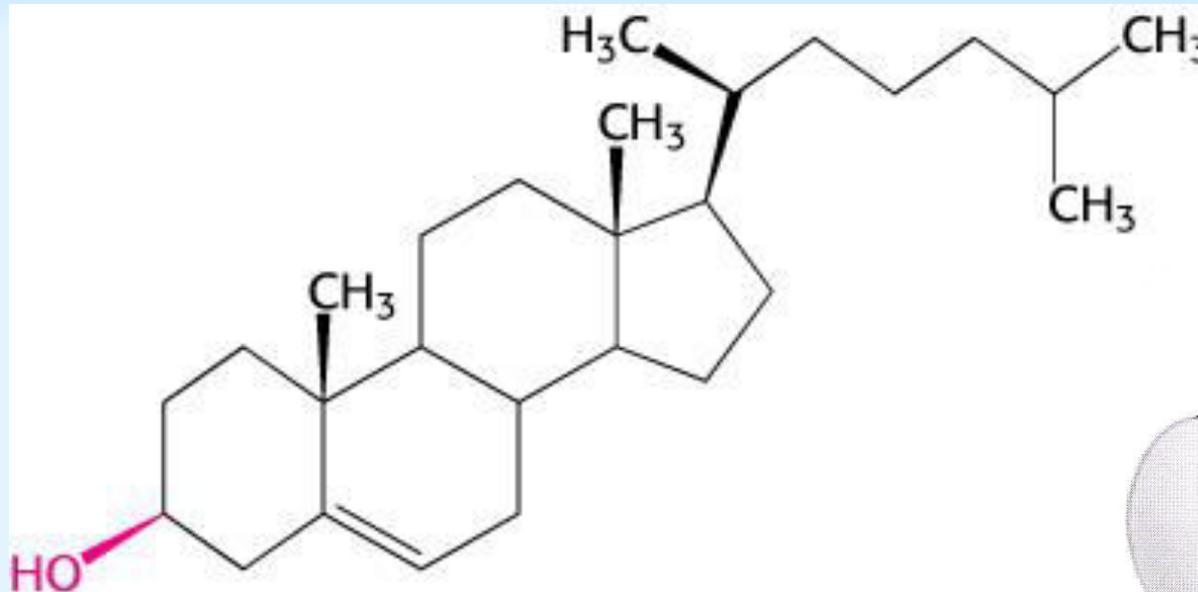


Intervengono nelle regolazione di:

- risposta infiammatoria
- pressione ematica
- ritmo sogno-veglia
- funzioni riproduttive
- coagulazione

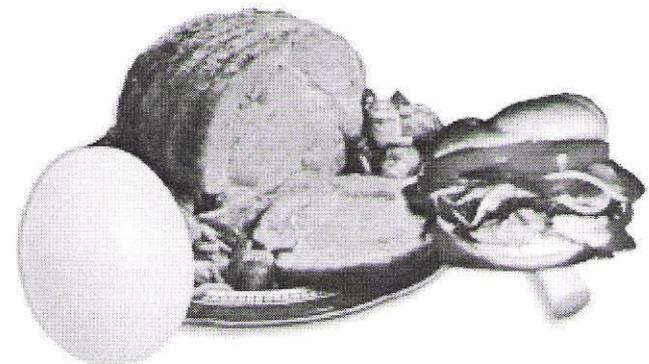
Esempio di lipide semplici: il **colesterolo**

4 anelli idrocarburici legati (steroidi) + catena idrocarburica e gruppo OH



Colesterolo

Biochimica e Scienze Biomediche



Il **colesterolo** è fondamentale per il nostro organismo.

- 1.** Interviene nella formazione e nella riparazione delle membrane cellulari
- 2.** E' il precursore:
 - della vitamina D
 - degli ormoni steroidei (ormoni sessuali)
 - dei sali biliari