INTRODUZIONE alla CHIMICA BIOINORGANICA

→ **CELLULA** → la cellula è l'unità morfofunzionale degli organismi viventi: esse è costituita da 3 componenti:
1. NUCLEO → controlla le attività cellulari, immerso nel
2. CITOPLASMA → è un sistema complesso e organizzato di membrane e di vescicole che occupa tutto lo spazio interno di una cellula. In particolare nel citoplasma si verificano delle reazioni chimiche necessarie a fornire energia alla cellula.
3. MEMBRANA CELLULARE → costituisce l'involucro della cellula e impedisce al contenuto della cellula di disperdersi, oltre che a fornire resistenza per via della sua ELASTICITÀ.

MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

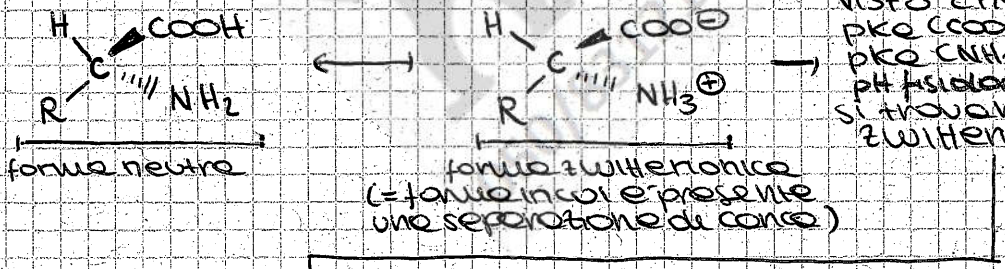
→ La membrana cellulare possiede una struttura a 3 strati: doppio strato di molecole fosfolipidiche rivestite su entrambi i lati da pellicole di natura proteica, interrotte in alcuni punti da ioni.

→ **POLIMERI** → i polimeri sono macromolecole che consistono nella RIPETIZIONE di unità costituenti fondamentali, i monomeri. In particolare i polimeri che assumono una posizione di rilievo nell'ambito biologico sono:
- proteine → α-amminoacidi
- polisaccaridi → monosaccaridi
- Acidi Nucleici → Nucleotide

(i rispettivi monomeri)

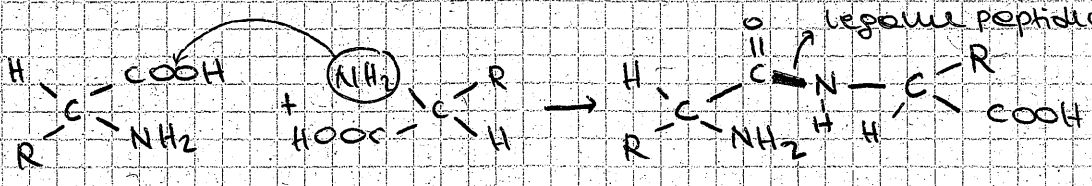
→ **PROTEINE** → le proteine possiedono come unità monomeriche gli α-amminoacidi (ovvero amminoacidi naturali che possiedono un centro chirale di configurazione assoluta S); in generale con il termine AMMINOACIDO si indica una classe di composti organici che contiene sia
- GRUPPO AMMINICO → $-NH_2$;
- GRUPPO CARBOSSILICO → $-COOH$;

le forme strutturali possibili per questi composti sono le seguenti:



visto che $pK_a(COOH) = 2,2$ e $pK_a(NH_3^+) = 9,5$, a pH fisiologici gli amminoacidi si trovano in forma zwitterionica.

In particolare la formazione di proteine per polimerizzazione degli amminoacidi avviene tramite una reazione di condensazione che porta alla formazione del LEGAME PEPTIDICO: l'ammide di un amminoacido attacca il gruppo carbossilico di un altro amminoacido, legandovisi ed espellendo una molecola di H_2O.



MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

La CLASSIFICAZIONE delle proteine può essere effettuata a 4 livelli, in quanto possiamo vedere la STRUTTURA GLOBALE di una proteina come l'insieme di 4 STRUTTURE: in particolare:

- STRUTTURA
  - primaria → contiene informazioni relative alla sequenza amminoacidica di una proteina
  - secondaria → le proteine possiedono delle catene laterali che contengono atomi di O e di N; all'interno di queste catene possono instaurarsi facilmente dei legami ad idrogeno che creano un effetto torcente della struttura primaria, creando così la tipica elica proteica
  - terziaria → è una struttura definita dai legami e dalle interazioni che coinvolgono i GRUPPI R degli amminoacidi
  - quaternaria → studia l'eventualità di aggregazione tra catene polipeptidiche differenti.

MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

Infine tra le proteine più importanti troviamo gli **ENZIMI**, ovvero dei catalizzatori biologici che sono per la maggior parte delle proteine; in particolare un'enzima è costituito da due componenti:

- una parte proteica, che prende il nome di **APOENZIMA**
- un piccolo frammento necessario per l'attività enzimatica, che prende il nome di **COENZIMA** (nello specifico se il coenzima è legato in modo permanente all'apoenzima prende il nome di gruppo prostetico)
  ↳ molto spesso il coenzima è uno ione metallico

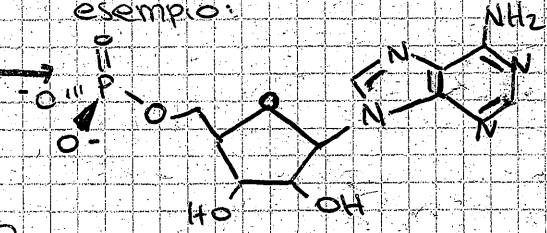
→ **POLISACCARIDI** → I polisaccaridi sono polimeri che si formano mediante una reazione di condensazione che coinvolge due gruppi ossidrilici di due differenti monosaccaridi (corrispondono all'unità monomerica dei polisaccaridi) → si formano così dei LEGAMI ETEREI che, a seconda di come sono orientati nello spazio, generano polimeri differenti.

ESEMPIO → CELLULOSA e AMIDO: sono entrambi sintetizzati dallo stesso monomero, il glucosio, e presentano le stesse unità ripetitive di base, tuttavia nell'amido tutte le molecole di glucosio sono orientate nella stessa direzione, mentre nella cellulosa ogni unità successiva è ruotata di 180° rispetto all'unità monomerica che la precede.

→ **ACIDI NUCLEICI (DNA ed RNA)** → Gli acidi nucleici sono polimeri che possiedono come unità monomeriche i NUCLEOTIDI; in particolare un nucleotide è una molecola costituita da:

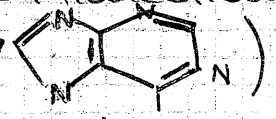
- GRUPPO FOSFATO (PO_4^{3-})
- MONOSACCARIDE (a 5 carboni)
- BASE AZOTATA (adenina, guanina, citosina, timina, uracile)

esempio:



↓

In particolare la tipica struttura eucariotica del DNA è propria di combinarsi alle componenti di un nucleotide (OH e PO_4^{3-} possono formare legami ad idrogeno che determinano un ripiegamento della molecola)

In particolare possiedono una posizione di milieu i nucleotidi che mostrano come base azotata l'ADENINA (→ ) e che possiedono un ulteriore gruppo fosfato; otteniamo infatti così l'ADP, che può facilmente addizionare tramite una reazione di condensazione un ulteriore PO_4^{3-} producendo NH_2 l'ATP.

Fondamentalmente le conversioni ATP ⇌ ADP sono alla base del metabolismo, umano in quanto vengono sfruttate dalla maggior parte dei processi biologici che richiedono di un apporto energetico o di un qualcosa che immagazzini l'energia da essi liberati: infatti

1. ADP → ATP: è una reazione endoergonica, e dunque si attua dal momento in cui si ha disponibile un serbatoio energetico
2. ATP → ADP: è una reazione esoergonica e dunque è in grado di liberare energia per sostenere un processo endoergonico ($\Delta_R G^\circ > 0$)

→ **ELEMENTI PROCESSI VITALI** adoperati nei → Possiamo fondamentalmente individuare 2 criteri per cui determinati elementi sono impiegati in processi vitali ed altri no: essi sono

MASTER COPY
Tel. 050 83121 26
Cell. 388 9837745

1. **DISPONIBILITÁ**, e in particolare questo parametro dipende intrinsecamente dalla **SOLUBILITÁ** in H_2O a pH naturali

↳ un generico ione metallico avente carica +z tende a coordinare, in soluzione acquosa, tante molecole di H_2O quante ne permette il suo numero di coordinazione → supponendo che esso sia n, assisteremo alla formazione dell'acquocomplesso

↳ $M(H_2O)_n^{z+}$ → essendo un forte acido di Lewis (polarizzazione tra M ed O) si innescano facilmente equilibri di idrolisi:

primo stadio di idrolisi:

$$M(H_2O)_n^{z+} \rightleftharpoons M(OH)(H_2O)_{n-1}^{(z-1)+} + H^+$$

Si noti facilmente che il processo è favorito a pH basici

Equilibri successivi → portano alla formazione di idrossidi / ossidi (sono composti INSOLUBILI)

$$\rightleftharpoons M(OH)_x \xrightarrow{-H_2O} MO_{x/2}$$

↳ allora un parametro utile per valutare l'**ACIDITÁ** di uno ione metallico è il rapporto:

$\frac{z^2}{r}$ → carica → raggio atomico

Infatti maggiore è il rapporto (⇒ carica alta, r bassa) e maggiore è l'acidità, e dunque a parità di pH più questo rapporto è elevato e più lo ione precipiterà come idrossido.

↳ si spiega così il motivo per cui Al, Ti, Zr e Nb, benché siano elementi relativamente abbondanti in natura, non siano adoperati nei meccanismi biologici (cationi acidi, insolubili in H_2O in cui si è sviluppata la vita)

2. **UTILITÁ CHIMICA**

METALLI del BLOCCO S

→ CARATTERISTICHE GENERALI

- METALLI ALCALINI → La caratteristica principale dei sali degli elementi del I° gruppo è l'elevata solubilità ($\frac{z^2}{r}$ presenta un valore mediamente basso); In natura li troviamo principalmente Na e K in forma ionica, mentre Li, Rb e Cs sono poco abbondanti (e infatti non investono particolari ruoli biologici)

- METALLI ALCALINO-TERROSI → passando dal primo al secondo gruppo si incontra un aumento di carica e una diminuzione di raggio atomico; si ha pertanto un aumento del rapporto $\frac{z^2}{r}$, elemento da cui si può dedurre che i sali composti dei metalli alcalino terrosi risultano insolubili e infatti sulla crosta terrestre è frequente trovare delle rocce costituite da questi metalli.

← comportano un aumento dell'energia reticolare

In generale gli elementi del blocco S nella loro forma canonica non possiedono elettroni spaiati, e dunque i composti da essi formati risultano - Diamagnetici
- Incolori (come i sali da essi formati).

Invece per quanto riguarda la loro chimica di coordinazione possiamo affermare che è prevalentemente caratterizzata da:

1. LABILITÀ → Infatti lo scambio di leganti in un composto di coordinazione dei metalli alcalini - alcalino terrosi si verifica con un'elevata velocità, e ciò deriva dall'impossibilità di sfruttare i livelli energetici di un metallo del blocco S (ciò comporta necessariamente una un'instabilità rispetto ai complessi del blocco d) ⇒ Vista la velocità di scambio è altresì risulta anche difficile determinarne il n° di coordinazione
2. AFFINITÀ per O → Dunque leganti che recano quest'atomo stabilizzano il complesso metallico (es: ETERI CORONA)

Questi due aspetti facilitano la comprensione del motivo per cui gli unici complessi metallici dei metalli del blocco S e insolubili STABILI siano quelli che prevedono l'utilizzo di leganti multidentati; infatti per essi si verifica una stabilizzazione termodinamica che prende il nome di **EFFETTO CHELATO**

Ad esempio consideriamo Na^+ e supponiamo che presenti NC=6: in acqua si formerà il suo esaacquo complesso. A questo punto affinché si formi il complesso esadentato da lì è necessario che l'etere corona con cui vogliamo che si attui lo scambio possieda lo stesso n° di atomi del numero di coordinazione del catione metallico ⇒ Il Na^+ espellerà le 6 molecole di H_2O e andrà dunque a coordinarsi all'etere, e ciò è da attribuirsi al fatto che tale reazione di sostituzione si attua con un $\Delta_R G < 0$: Infatti

$$\Delta_R G = \Delta_R H - T\Delta_R S$$

, in cui

- $\Delta_R H \approx 0$ → Infatti si rompono e si formano lo stesso n° di legami (è presente un quantitativo equivalente) visto che sono entrambi legami con l'ossigeno
- $\Delta_R S >> 0$, e ciò è proprio l'effetto chelante (i leganti multidentati possiedono un maggior ingombro sterico e dunque aumentano lo stato di disordine interno del sistema)

In un complesso metallico l'interazione tra il centro metallico e le molecole leganti è prevalentemente di natura elettrostatica e, nel caso di complessi con leganti monodentati, la stabilità del complesso diminuisce scendendo nel gruppo (aumenta il raggio atomico, diminuisce la concentrazione di carica ⇒ diminuisce la forza di legame)

MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

→ ETERI CORONA

Il nome di un etere corona viene stabilito nel modo seguente → n° ATOMI COMPLESSIVI - CROWN - n° ATOMI OSSIGENO

Inoltre la grande importanza degli eteri corona nei complessi dei metalli alcalini non è da attribuirsi unicamente allo stabilito da essi apportato, bensì anche al fatto che esista un etere corona specifico per ciascun metallo → ciò comporta che gli eteri corona siano letteralmente SELETTIVI, in quanto considerando un qualsiasi etere con dimensioni specifiche otteniamo che:

- Ioni più grandi dello ione specifico non riescano a penetrare all'interno della struttura dell'etere.
- Ioni più piccoli sono in grado di inserirsi nella struttura ma, non essendo in grado di toccare tutti gli atomi di ossigeno dell'etere a causa delle dimensioni ridotte, genererebbero complessi INSTABILI in quanto lo ione metallico risulta coordinativamente insaturo

→ ASPETTI BIOLOGICI

Tra i metalli del blocco S quelli che rivestono una determinata posizione di rilievo nell'ambito biologico sono:

- Li^+ → il carbonato di litio è un antidepressivo

In particolare sono impiegati a questo fine i metalli alcalini

- Na^+
- K^+
- Mg^{2+}
- Ca^{2+}

Questi ioni svolgono principalmente le seguenti funzioni

→ TRASPORTO DI CARICA → ELETTRICA, attraverso la membrana cellulare

→ STABILIZZANO / ATTIVANO le molecole o le proteine

→ CLOROFILLA (Mg^{2+})

Ca^{2+} è generalmente impiegato nelle biomineralizzazioni

RICORDA: Un fosfolipide la testa è polare e la coda è apolare.

In linea di massima il ruolo dei metalli alcalini è alquanto anonimo visto che per lo più si trovano in soluzione; tuttavia nonostante la semplicità della loro attività, essi risultano estremamente utili nei processi biologici in quanto consentono il trasporto di carica attraverso la membrana cellulare → Essa è costituita da un doppio strato di molecole fosfolipidiche disposte in modo tale che le code siano poste all'interno della membrana e che le teste ne costituiscano i margini (dunque, per come è costituita, l'interno della membrana cellulare risulta essere una regione apolare)

Si individuano generalmente 2 tipologie di trasporto:

TRASPORTO

- NON MEDIATO (ovvero per diffusione semplice) → è una tipologia di trasporto attraverso la membrana cellulare che dipende dal GRADIENTE di concentrazione e che consente il passaggio di molecole 1. neutre 2. piccole dimensioni
- MEDIATO (ovvero che avviene grazie a MOLECOLE di TRASPORTO) → tipologia di trasporto intermembrana che consente il passaggio di molecole di grandi dimensioni e anche di ioni
  - PASSIVO → non richiede sussidi energetici
    - → CANALI IONICI
    - → IONOFORI
  - ATTIVO → POMPE IONICHE → trasporto mediato che richiede un apporto energetico (ATP → ADP)

MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745