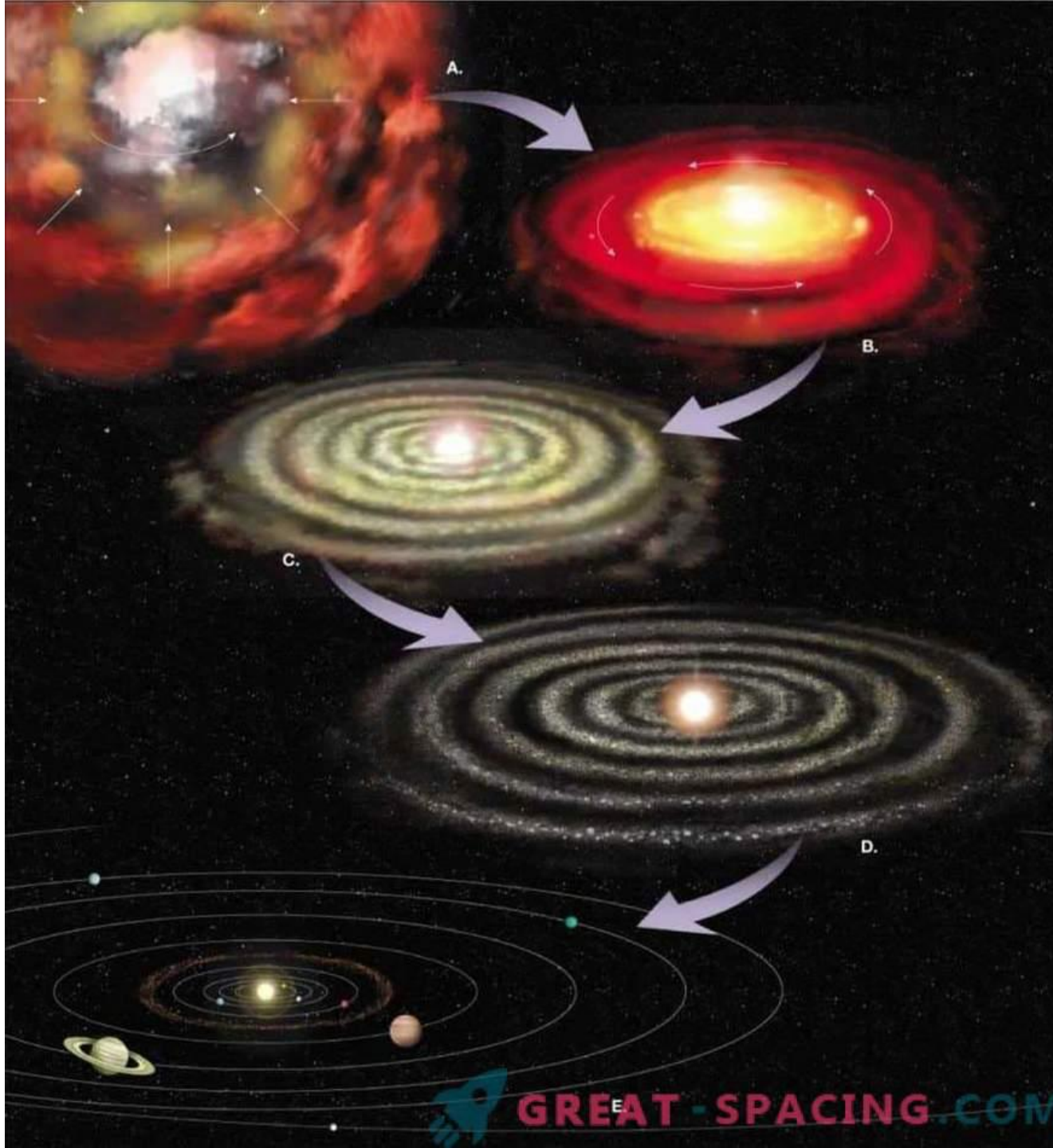
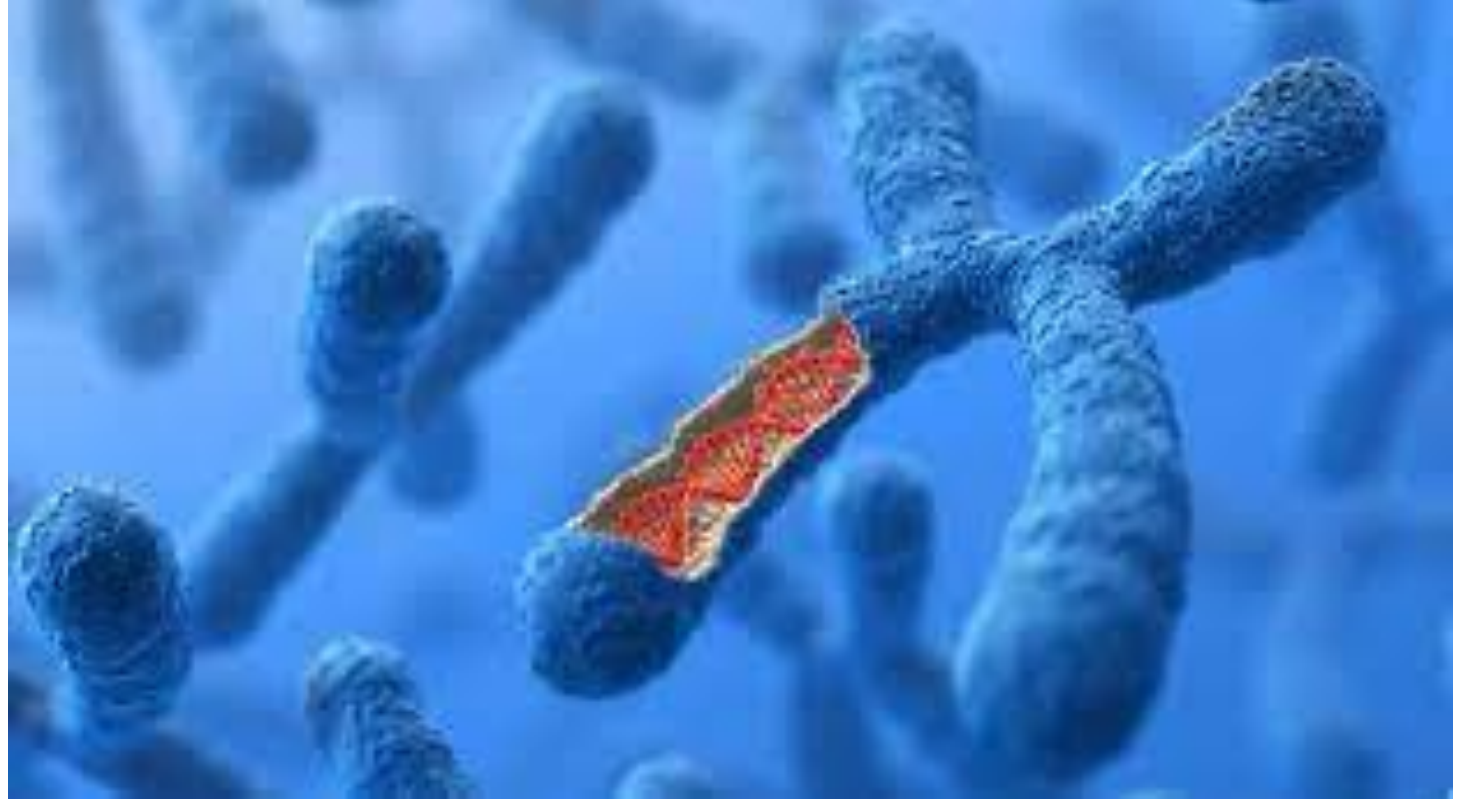
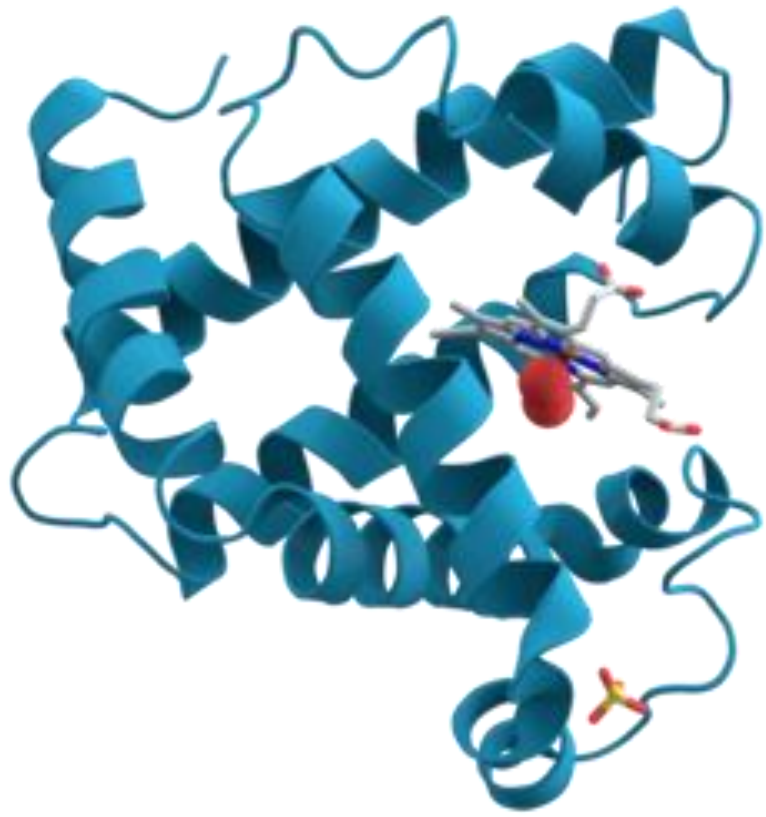


CHIMICA!!!

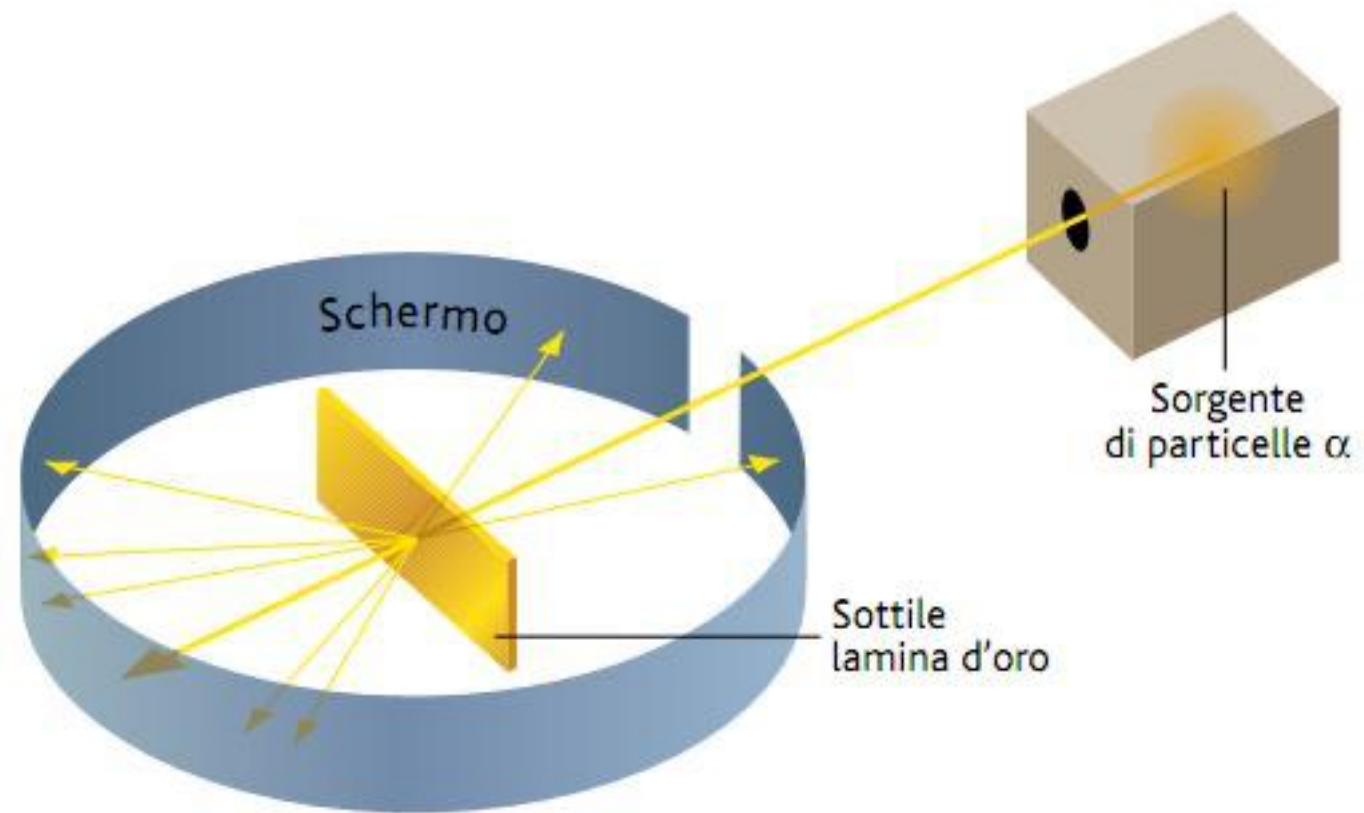


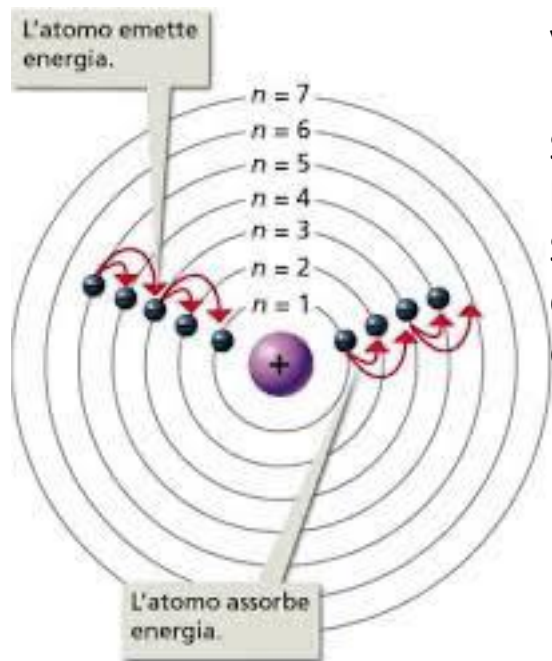
$$F = G \frac{M m}{r^2} \quad \text{Legge di gravitazione universale}$$

$Mv = \text{costante universale}$

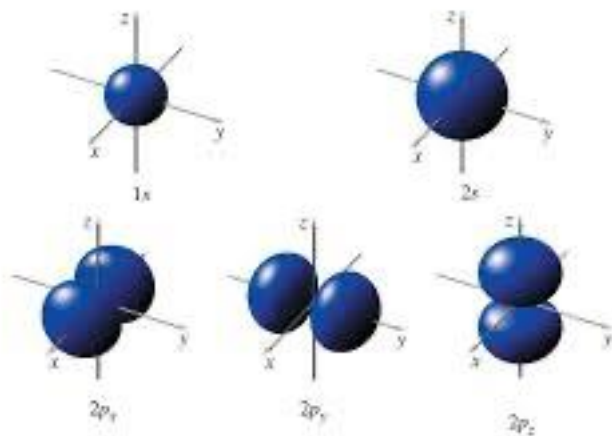






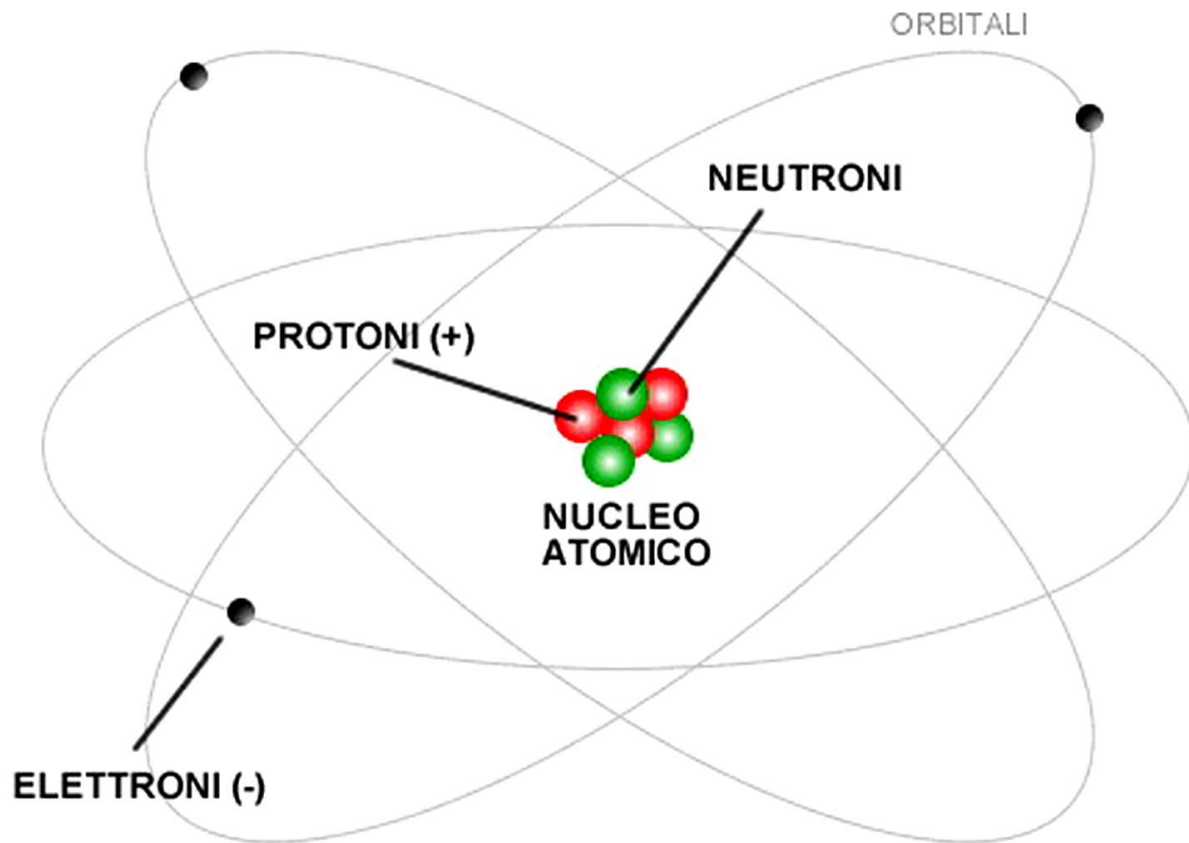


Viene definito un numero quantico principale n che caratterizza i livelli energetici. Le transizioni verso l'alto o verso il basso definiscono gli assorbimenti e le emissioni di energia (Bohr). Successivamente Sommerfeld ha introdotto ulteriori numeri quantici (l e m) per distinguere proprietà le cui differenze energetiche sono meno consistenti di quelle definite dal numero quantico principale. Schrödinger ha poi messo le cose a posto (si fa per dire) con la sua equazione d'onda alla cui funzione d'onda Ψ , risoluzione dell'equazione corrispondente, è stato assegnato il significato di distribuzione della probabilità di trovare l'elettrone a certe distanze dal nucleo.



Queste funzioni sono chiamate **orbitali**, non sono definite in uno spazio reale e si limitano a descrivere per ciascun livello energetico la distribuzione della probabilità di trovare l'elettrone qualora se ne effettuasse la misura. Come si vede all'aumentare del valore del numero quantico principale subentrano distribuzioni di probabilità con individuate orientazioni spaziali.

Questa immagine è fuorviante, perché non abbiamo idea di come si muovano gli elettroni intorno al nucleo. Abbiamo solo informazioni sulla probabilità di trovarli a diverse distanze dal nucleo. Ma ci serve per focalizzare la nostra attenzione sul nucleo



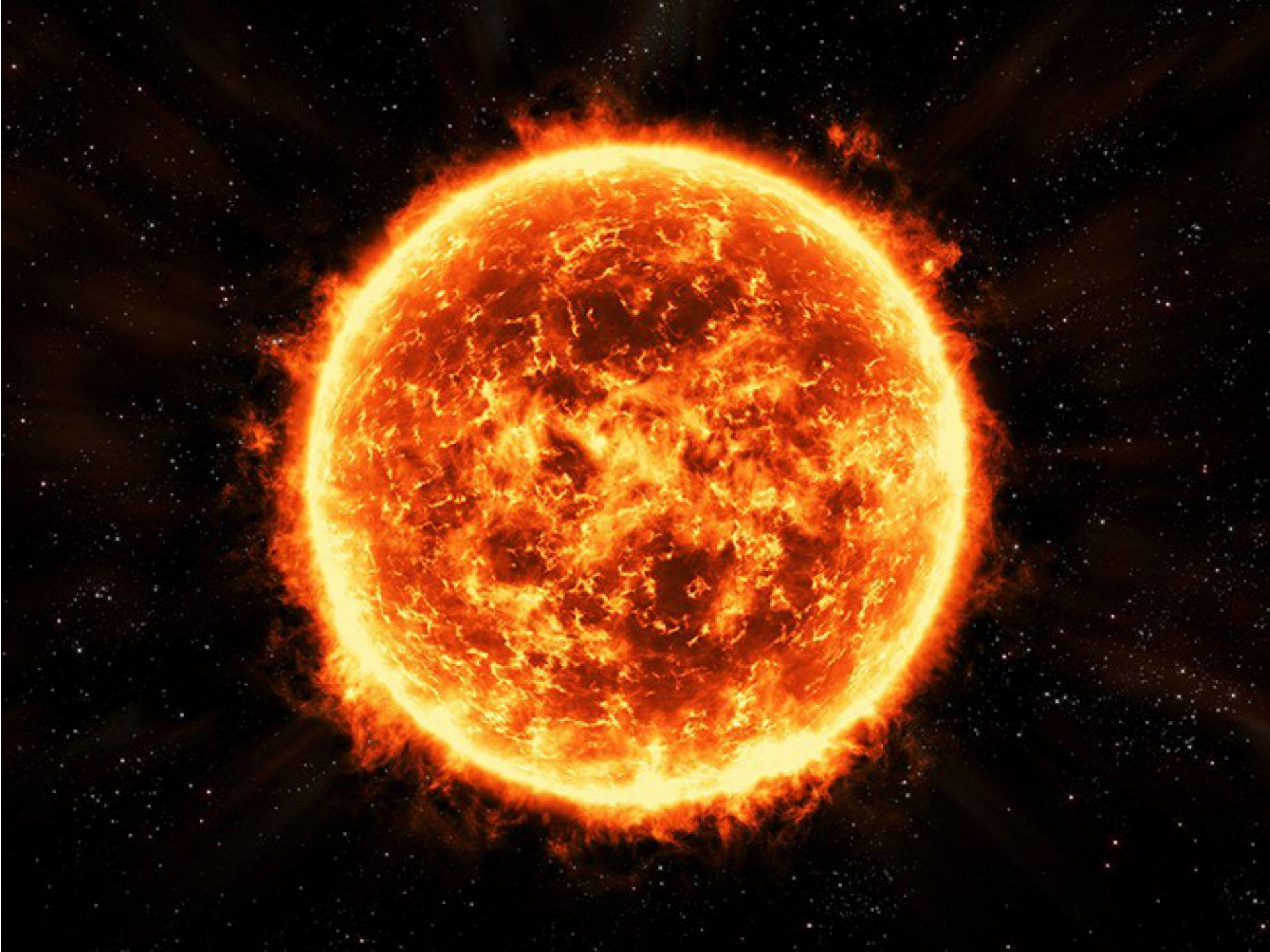
Nel nucleo di ciascun atomo, quindi, si collocano i protoni (carichi positivamente).

Riescono a stare a strettissimo contatto gli uni con gli altri nonostante la repulsione elettrostatica grazie all'intervento della cosiddetta **interazione forte**, una delle forze fondamentali note della fisica. Tuttavia devono presto intervenire delle particelle neutre (i neutroni) ad esercitare una azione schermante per impedire che all'aumentare del numero dei protoni la forza di repulsione elettrostatica prevalga sull'interazione forte.

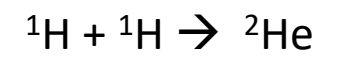
Ogni atomo perciò è caratterizzato da due numeri:

Il **numero di massa** che rappresenta la somma di protoni e neutroni e viene scritto in alto a sinistra del simbolo dell'atomo e il **numero atomico** che sta a indicare il numero di elettroni e viene scritto in basso a sinistra.

Per es. Il sodio è ${}_{11}^{23}\text{Na}$



Reazione di fusione
Idrogeno--→ elio



$$E = mc^2$$

Tutti i nuclei con $Z > 83$ sono instabili e radioattivi e vanno incontro a disintegrazioni emettendo particelle α , β e radiazioni γ . Le particelle α corrispondono a nuclei di elio (2 protoni + 2 neutroni) e le particelle β sono elettroni.

Per gli elementi più pesanti (ma con $Z < 83$) può verificarsi l'esistenza di più nuclei stabili in corrispondenza dello stesso numero di protoni (che definisce l'identità dell'elemento) dovuta ad un diverso numero di neutroni.

Si parla in questo caso di isotopi, cioè nuclei atomici che occupano la stessa posizione (dal greco isos=stesso e topos=luogo) nella tabella periodica.

E' il caso, fra i tanti, del ^{204}Pb , ^{206}Pb e ^{207}Pb (il Pb ha 83 protoni).

Questi tre isotopi hanno una peculiarità importante, il ^{206}Pb si forma dal decadimento di ^{238}U e il ^{207}Pb dal decadimento di ^{235}U .

Il ^{204}Pb non è il prodotto di alcun decadimento da parte di elementi instabili più pesanti ed è presente come tale a partire dalla formazione del pianeta Terra.

La quantità relativa di ^{206}Pb rispetto a ^{204}Pb è quindi cresciuta nel tempo. Calcolare quanto questo rapporto è cresciuto rispetto alle origini della Terra renderebbe possibile procedere a ritroso fino all'anno zero.

Come faccio a calcolare quanto tempo ha impiegato a stabilirsi questo rapporto?

So che la velocità di decadimento (numero di disintegrazioni nell'unità di tempo) è proporzionale al numero di elementi radioattivi presenti. Infatti:

$$\text{Velocità di decadimento} = k N$$

Dove k è la costante di decadimento.

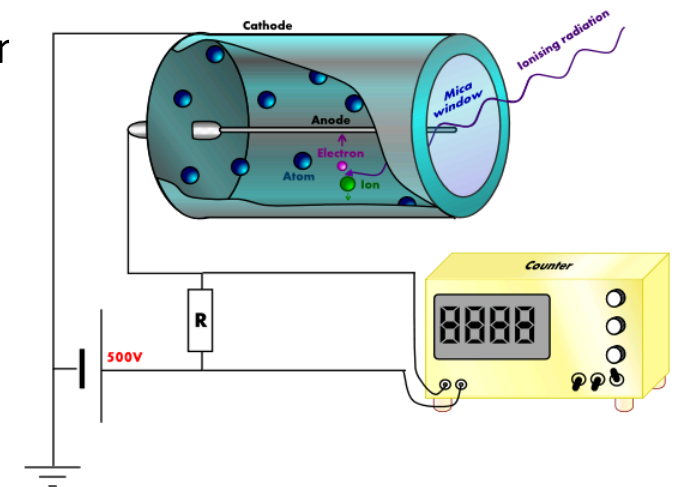
La k in linea di principio non è nota ma la velocità di decadimento e N sono quantità sperir

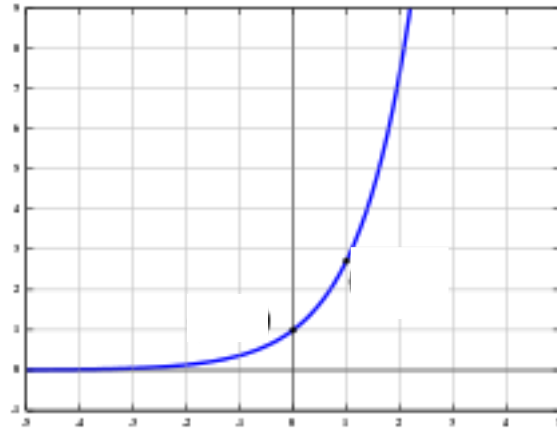
La prima con un contatore Geiger, la seconda pesando la quantità di materiale radioattivo.

A questo punto k diventa nota.

Il decadimento radioattivo ha un andamento esponenziale (negativo) . Cos'è una funzione esponenziale?

In matematica la funzione esponenziale è una funzione che associa a un valore x l'elevamento a potenza con base e (numero di Eulero, 2.718) ed esponente x .





$$N/N_0 = e^{-kt}$$

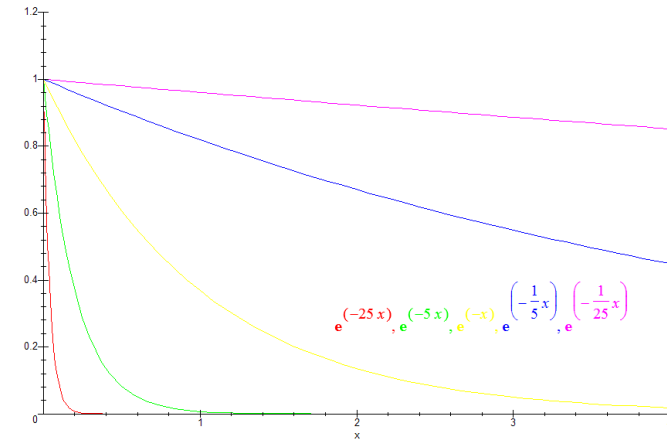
$$\ln N/N_0 = -kt$$

Quando $N = \frac{1}{2} N_0$

$$\ln 1/2 = -kt_{1/2}$$

$$-0.69 = -kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = 0.69/k$$



A questo punto conosciamo il tempo di dimezzamento dell' ^{238}U , il tempo cioè impiegato a ridurre la sua concentrazione di metà per dare ^{206}Pb .

Il problema è: qual era la abbondanza relativa all'alba dei tempi?

Si è verificata a questo punto una circostanza «fortunata» che ha permesso di fare le valutazioni giuste.

Non tutta la polvere stellare (supernova precedente) si aggregò a formare pianeti.

Si formarono anche meteoriti, asteroidi, comete, anch'essi pezzi di Terra primordiale conservati criogenicamente.

Il Fe è al vertice della nucleosintesi stellare ed è per questo il più presente. Molte meteoriti sono praticamente ferro puro.

Ed ecco la circostanza «fortunata»: ferro e uranio non sono mai presenti insieme mentre ferro e piombo sì.

Quindi le meteoriti contengono isotopi del Pb con la stessa abbondanza relativa della Terra Primordiale in quanto non è intervenuto l'Uranio a cambiarla.

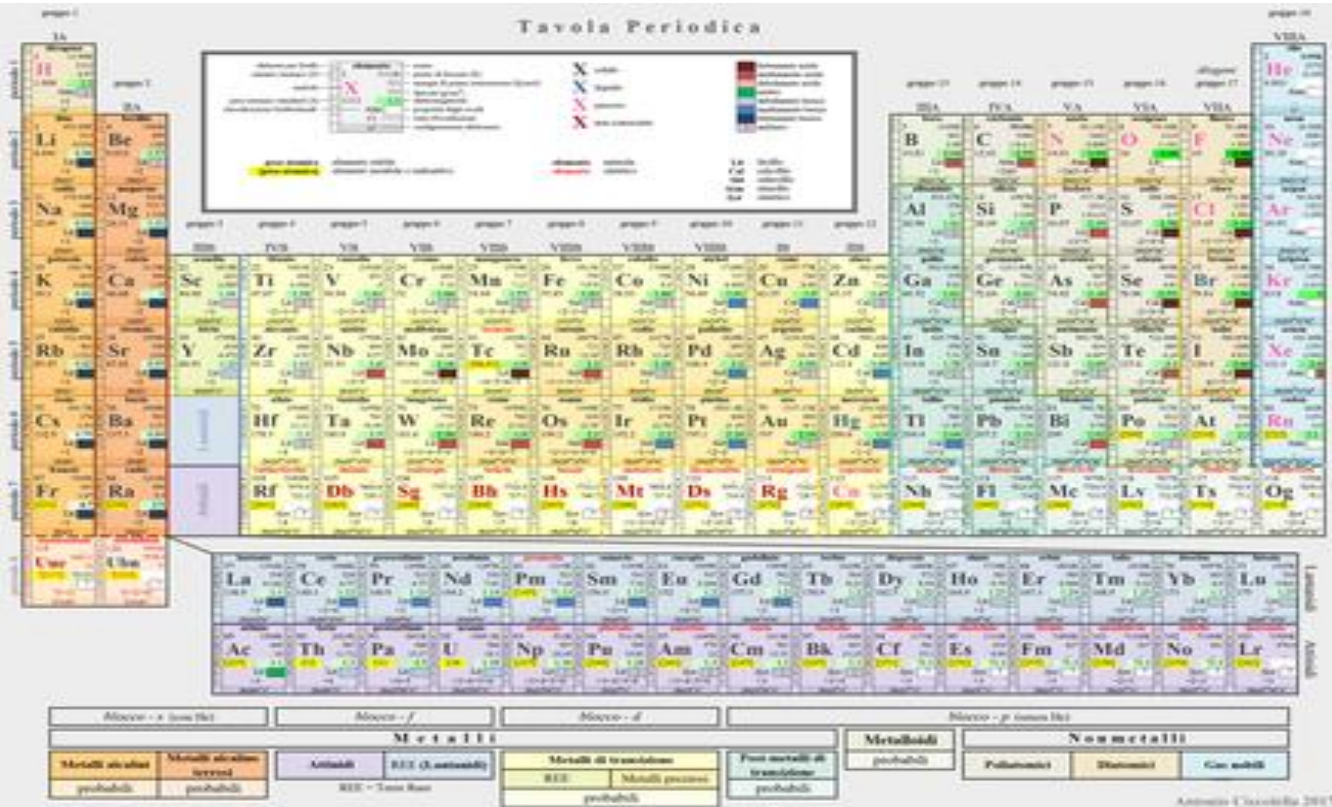
A Canyon Diablo in Arizona è stato recuperato un meteorite con ferro e piombo in composizione corrispondente a quella dei tempi di origine del nostro sistema solare.

Un opportuno utilizzo delle formule definenti la velocità del decadimento $^{238}\text{U} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$ e dell'informazione del tempo di dimezzamento ha permesso di risalire all'età della Terra:

4.55 MILIARDI DI ANNI

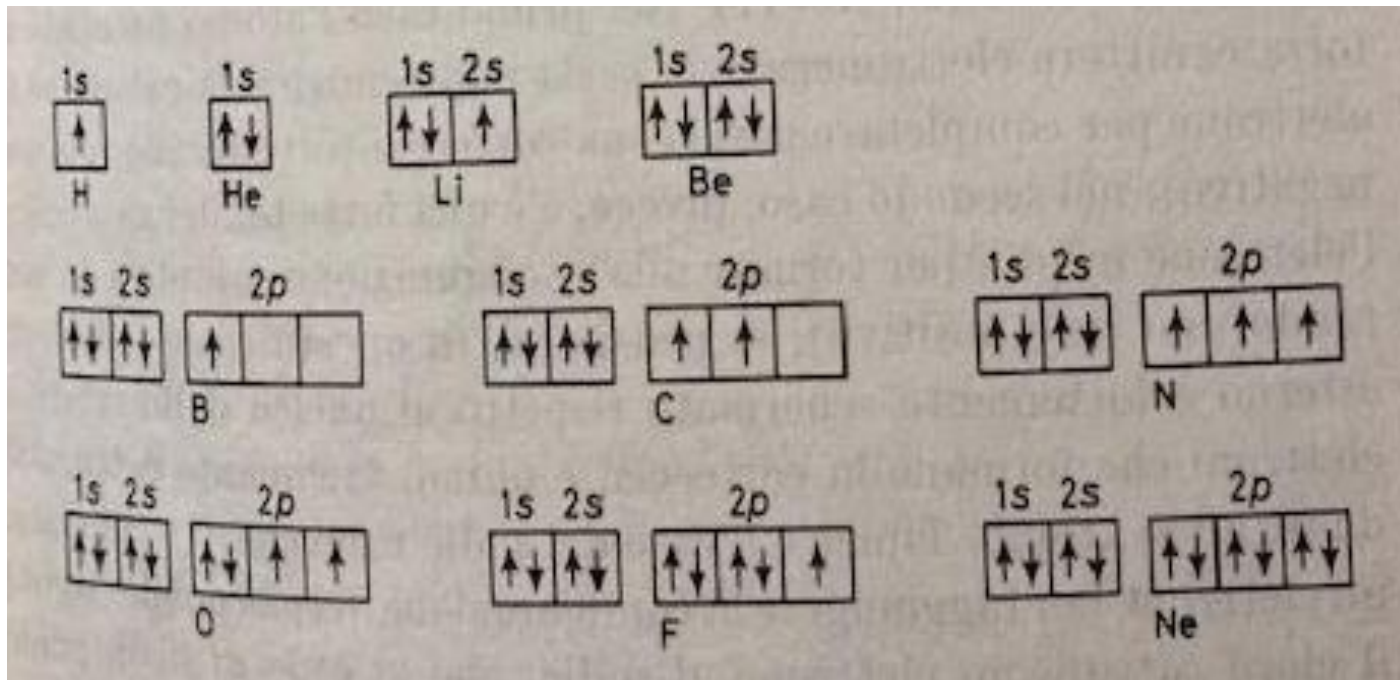
Analogo discorso per il decadimento $^{235}\text{U} \rightarrow ^{207}\text{Pb}$ che ha portato allo stesso risultato

Tavola Periodica



Soluzioni dell'equazione di Schrödinger sono valide solo per l'atomo di idrogeno. Per poter descrivere atomi con numero di elettroni crescente sono state necessarie due ipotesi ad hoc:

- 1) L'elettrone è dotato di un moto rotatorio su se stesso detto **spin**, con proprietà particolari. Qualunque sia l'asse di rotazione lo spin può assumere solo due valori $+1/2$ o $-1/2$.
- 2) Il **principio di esclusione** formulato da Pauli nel 1925: ogni orbitale può descrivere al massimo due elettroni che devono avere obbligatoriamente spin **opposti**.



Ogni atomo pur essendo costituito di particelle cariche positive (confinato nel nucleo) e negative (gli elettroni collocati nello spazio circostante) è globalmente neutro. Qualora ci sia uno sbilanciamento tra le cariche positive del nucleo e le cariche negative degli elettroni (per perdita di uno di questi ultimi) si parla di IONI.

Cosa spinge gli atomi a combinarsi? Solo un **vantaggio energetico** che si realizza sempre qualora ci sia una

DIMINUZIONE

dell'energia posseduta. Siccome stiamo parlando di cariche elettriche una diminuzione di energia è ottenibile se si fa sì che gli elettroni posseduti da un atomo possano aumentare le interazioni attrattive con più nuclei positivi.

Come è possibile ciò? Condividendo gli elettroni tra più atomi grazie alla formazione di **legami chimici**.

In effetti un legame chimico si realizza quando due atomi mettono in condivisione ciascuno un elettrone. Il risultato è che ciascuno

degli elettroni condivisi non è attratto solo dal proprio nucleo originale ma anche dal nucleo dell'atomo con cui si è legato.

Quindi vale la corrispondenza legame chimico/doppio di elettroni condiviso.

Conviene dedicare un po' di tempo ad un elemento onnipresente nella maggior parte delle molecole note: il carbonio. Ha una capacità unica di formare un numero elevatissimo di composti.

COME?

Grazie alla possibilità di formare 4 legami altamente stabili (legami singoli, doppi, tripli.) con lunghezze di catena teoricamente illimitate.

Attualmente: 7 milioni di composti chimici noti. 90% a base di carbonio.

Quanti altri elementi possono formare legami multipli?

Boro, azoto, Si e P.

I metalli non sono in grado di instaurare legami multipli. I gas nobili non si combinano. H e He possono formare rispettivamente solo 1 o 2 legami.

Vediamo perché gli elementi sopra citati non sono competitivi nei confronti del carbonio.

Il legame N-N è troppo poco stabile per consentire la formazione di catene (171 Kj/mole) il le game C-C alla sua formazione sviluppa (348 Kj/mole)

Il raggio atomico del silicio è decisamente maggiore di quello del carbonio. C'è un più scarso avvicinamento nel legame Si-Si e di conseguenza il legame è meno stabile.

Sono però molto stabili i legami Si-O (369 Kj/mole). Infatti i silicati (costituenti rocce crosta terrestre) Si-O-Si-O-
Sono praticamente inerti.

Ma allora perché i silicani $\begin{matrix} / & / \\ -O-Si-O-Si-O- \end{matrix}$ Non sono stati usati come base chimica per la vita?

$\begin{matrix} / & / \\ -O-Si-O-Si-O- \end{matrix}$
Perché i legami Si-Osi sono troppo inerti.

Ma da dove viene tutto il carbonio presente nel mantello, nella crosta e nell'atmosfera del nostro pianeta? È un enigma al quale la scienza finora non ha trovato una risposta semplice e condivisa. Il problema è che il carbonio è un elemento *siderofilo* e *volatile*.

.

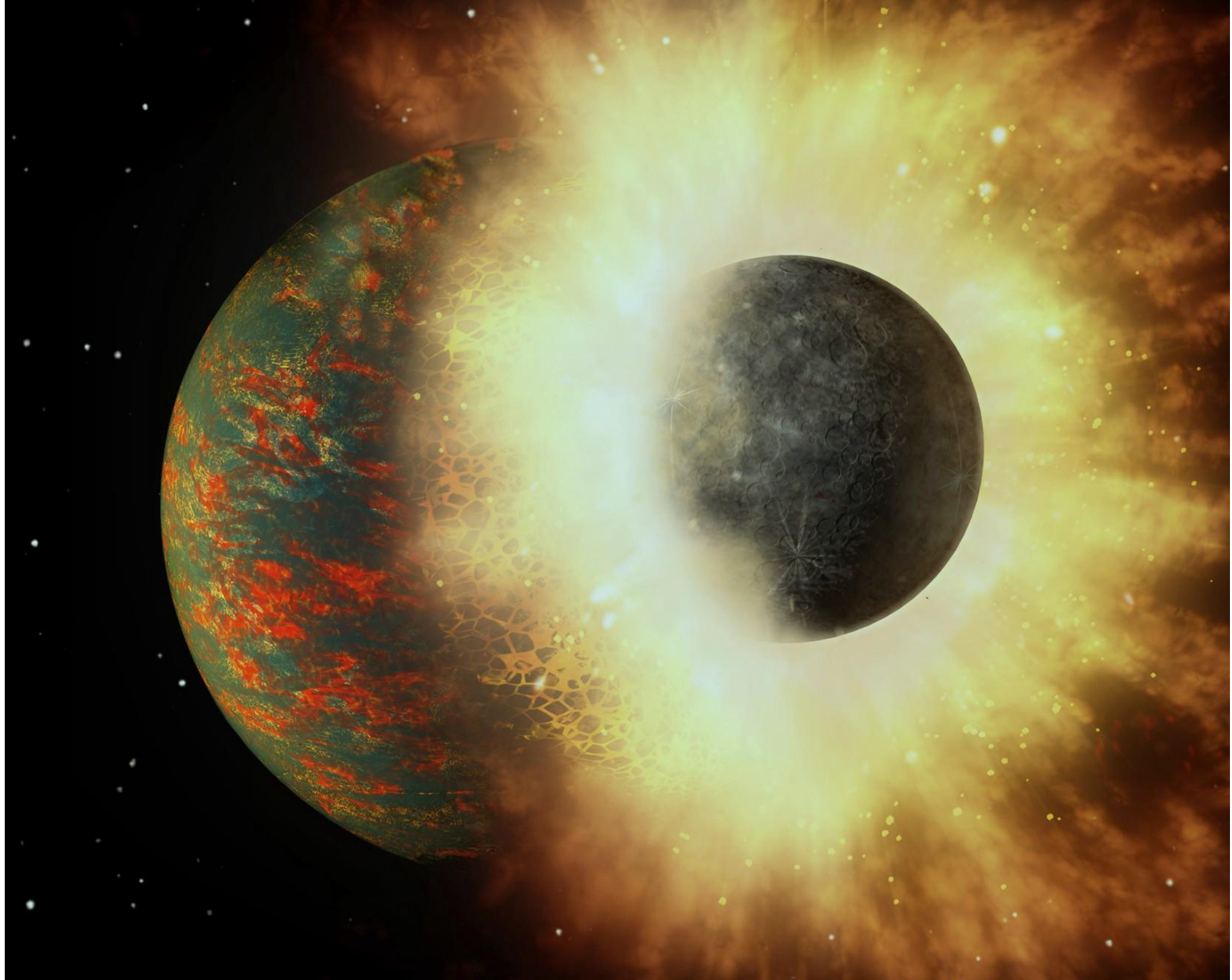
Si ipotizza che il carbonio attualmente presente nella parte silicea del nostro pianeta sia uno degli esiti di un *catastrofico impatto* avvenuto **4,4** miliardi di anni fa.

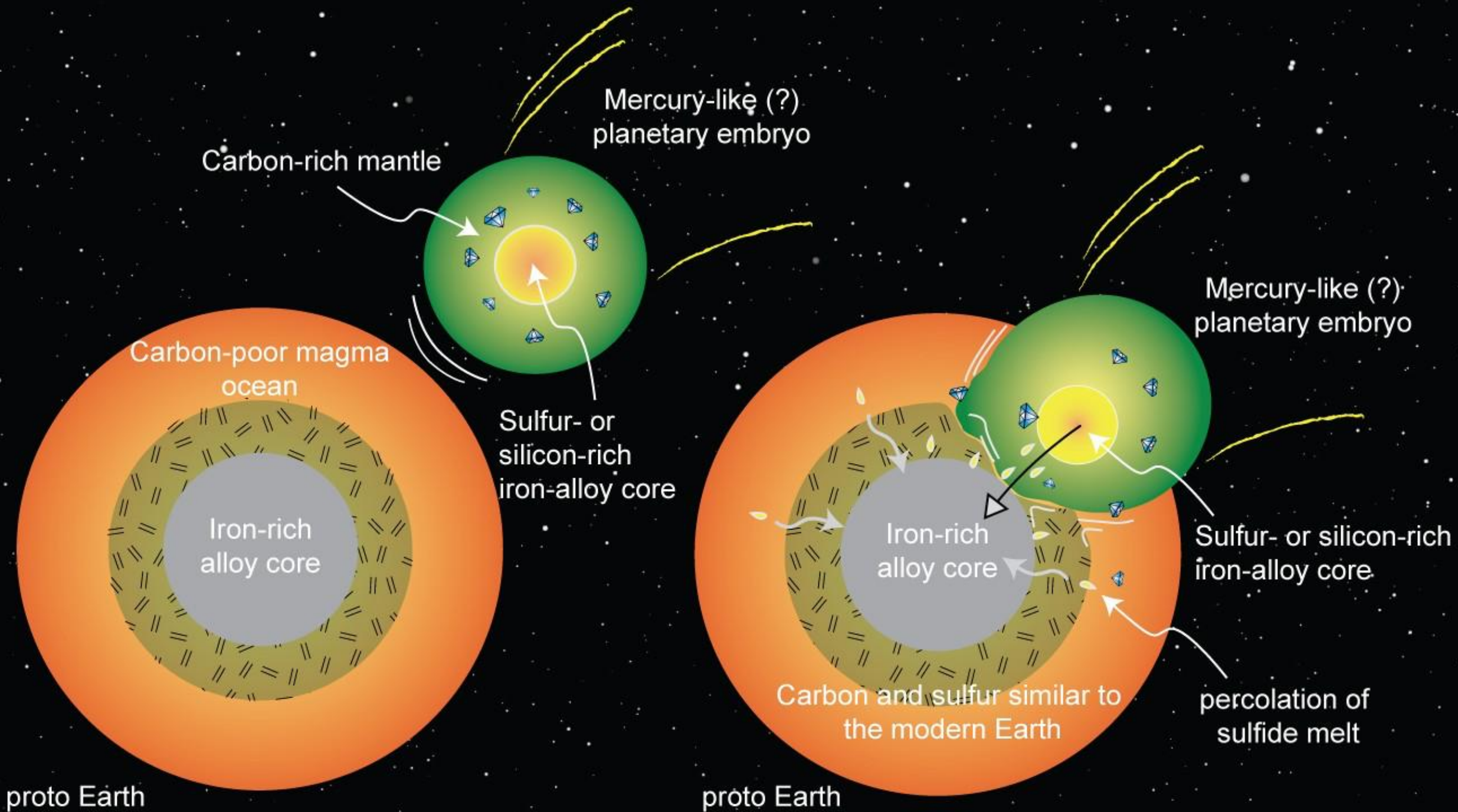
La loro idea è che un protopianeta con una composizione interna simile a quella di Mercurio abbia impattato la Terra primordiale. L'impatto devastante fece sì che i nuclei della Terra e quello del protopianeta, contenenti gli elementi più pesanti, si fondessero, e che i mantelli dei due corpi facessero altrettanto.

Questa ipotesi funziona se il protopianeta che colpì la Terra possedeva un nucleo composto da una lega di ferro e silicio o di ferro e zolfo e un mantello ricco di carbonio.

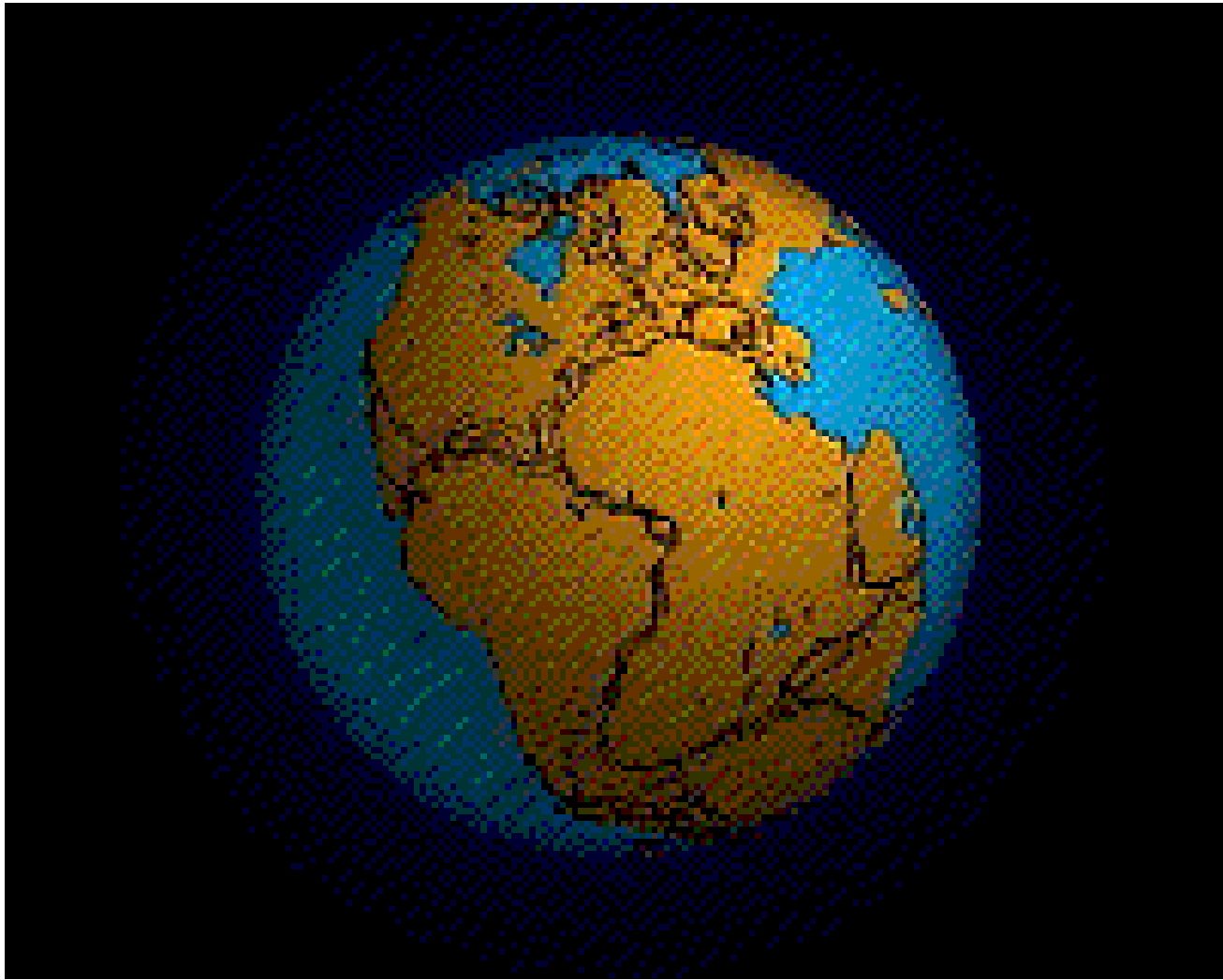
La chiave dell'ipotesi sta negli esperimenti di laboratorio condotti dagli autori dello studio. Usando delle presse idrauliche in grado di riprodurre le condizioni di temperatura e pressione che devono esistere al confine tra il nucleo e il mantello in un pianeta delle dimensioni di Mercurio, i ricercatori hanno *schacciato* delle rocce di varia composizione, per verificare cosa accade al carbonio in presenza di differenti percentuali di silicio e di zolfo.

Ciò che hanno scoperto è che, in presenza di questi due elementi, il carbonio non finisce segregato nel nucleo, ma rimane confinato nella parte silicea, cioè nel mantello. Se, dunque, un protopianeta già *relativamente differenziato*, con la giusta percentuale di zolfo o silicio nel nucleo e di carbonio nel mantello, colpì la Terra 4,4 miliardi di anni fa, allora possiamo dire che noi esistiamo oggi, insieme a tutta la biosfera, grazie a quell'immane catastrofe primordiale.









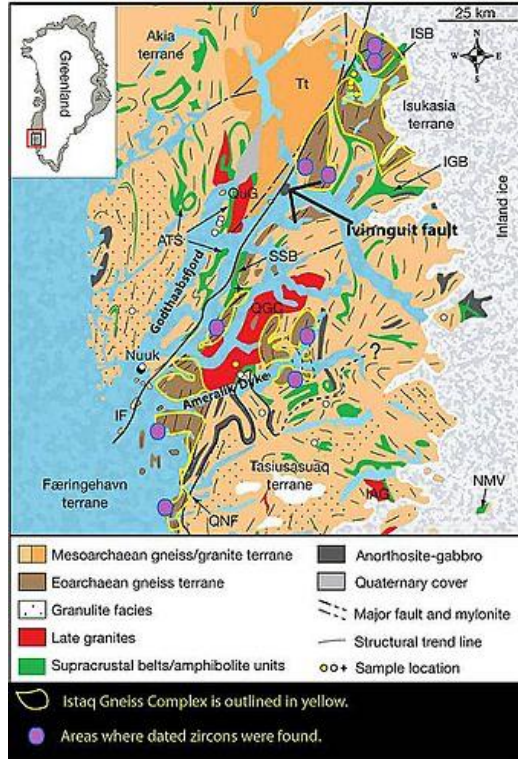
ERA	PERIODO	Milioni di anni fa
Era Neozòica	Olocène	0.01
	Pleistocène	1.8
Era Cenozòica	Pliocène	7
	Miocène	23
	Oligocène	34
	Eocène	53
	Paleocène	65
Era Mesozòica	Cretàcico	130
	Giuràssico	204
	Triassico	245
Era Paleozòica	Permiano	290
	Carbonifero	360
	Devoniano	400
	Siluriano	418
	Ordoviciano	495
	Cambriano	570
Precambriano	4.600	



Inizio costituzione pianeta Terra:

Ammasso di detriti cosmici. Né terraferma, né mare, né monti, valli, nuvole, venti.

Le rocce più antiche (3.8 miliardi di anni), chiaramente riconducibili alla presenza di terraferma, sono state trovate a Isua (Groenlandia) e lungo il fiume Limpopo (Sudafrica).



In 700 milioni di anni la Terra da palla di polvere cosmica si è trasformata in un pianeta provvisto di alcune delle proprietà della sua attuale superficie anche se in tati e configurazioni diverse da quelle attuali. **Non si sa nulla di questo lasso di tempo.**

Alla fine del Precambriano si hanno spiagge mari, minuscole piante verdi, piccoli animali differenti.

Quindi in circa tre miliardi di anni la chimica ha lavorato incessantemente operando quella transizione inorganico-organico che ha portato alla costituzione delle prime forme di vita.

Il processo di più lunga durata è rappresentato dalla crescita dei continenti.

3.5 miliardi di anni fa era emerso solo il 5-10% dell'attuale volume di crosta continentale e 2.8-2.5 miliardi di anni fa il volume della crosta continentale era pari a metà dell'attuale. Tutto il resto del processo si è concluso tra 1.9 e 0.5 miliardi di anni fa.

Se ne deduce che a circa metà del Pre-cambriano c'erano continenti estesi con grandi distese di terraferma e mari poco profondi.

In questo enorme lasso di tempo da quali fattori dipendeva la possibilità della chimica di iniziare a fare il suo corso attraverso un numero infinito di tentativi ed errori?

Dobbiamo fare mente locale sugli oceani e sull'atmosfera.

Qual era l'origine dell'acqua? E quale l'origine delle sostanze in essa disciolte?

Per quanto riguarda la composizione dell'atmosfera (78% di N₂, 21% O₂ + tracce di Ar, CO₂ e vapore acqueo) possiamo senz'altro definirla strana.

Il tentativo di trovare una analogia con l'atmosfera degli altri pianeti (soprattutto Venere) non aiuta in quanto sono completamente diverse.

I modelli richiedono che nelle fasi iniziali si sia liberata una grande quantità di acqua e gas.

Quindi già 4 miliardi di anni fa la Terra doveva avere un piccolo oceano e una atmosfera (molto diversa).

Un deposito di acqua e gas non poteva essere che il mantello e ciò che ne ha consentito l'arrivo in superficie sono stati i vulcani e le sorgenti vulcaniche.

Un indizio che rende plausibile questa ipotesi è che le lave contengono sali in proporzioni compatibili con la composizione dell'acqua di mare.

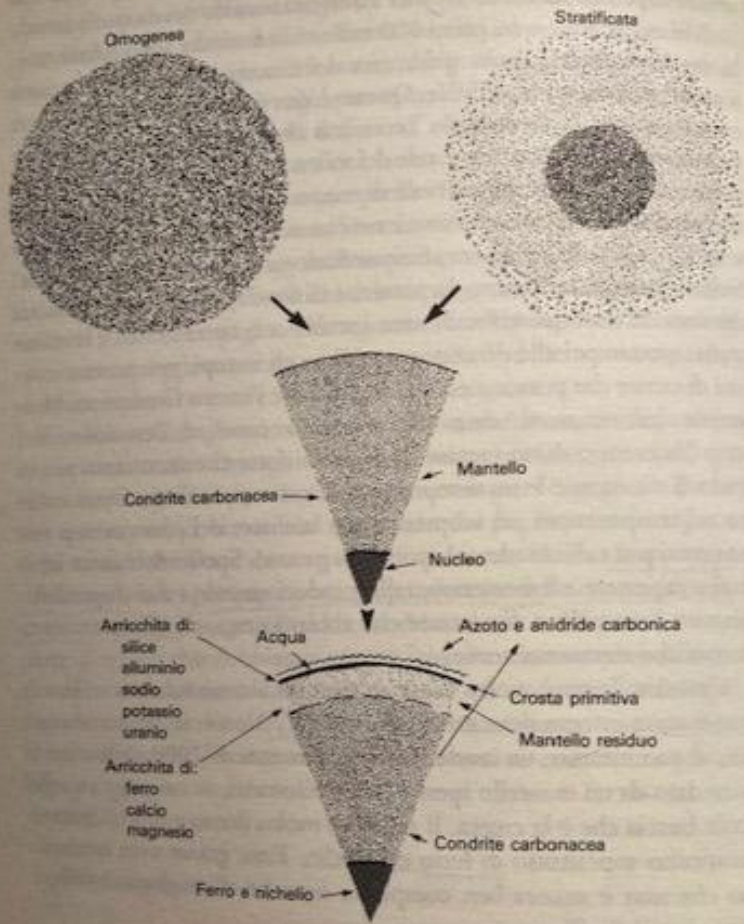
L'atmosfera primordiale doveva probabilmente essere costituita da CH₄, NH₃, H₂, H₂O, come era lecito aspettarsi da una nube di polvere solare.

Tale atmosfera però dovrebbe essere stata spazzata via molto presto.

Perciò l'origine della atmosfera attuale può essere ricondotta al fatto che sia sfuggita dall'interno della Terra.

Doveva contenere Ar dal decadimento del ⁴⁰K. Doveva contenere già tutto l'azoto, piccole quantità di S e idrogeno provenienti dai vulcani (verosimilmente come H₂S, acido solfidrico). Rimane quindi aperto il problema dell'O₂

Nube di polvere cosmica



Tuttavia si può formulare una ragionevole ipotesi della sua origine.

Per ragioni sia chimiche che geologiche è da escludersi la possibilità che nell'atmosfera o nell'oceano primordiali ci fossero quantità significative di ossigeno.

Non ci sono prove conclusive che fino a 2 miliardi di anni fa le rocce si alterassero in una atmosfera contenente ossigeno. A volte contengono minerali che non possono esistere in presenza di ossigeno.

Per es. alcune dolomie precambriane sono ricche di ferro ferroso che non è compatibile con la presenza di ossigeno.

Anche su base teorica si può escludere la presenza di O_2 allo stato libero per via della presenza di elevate quantità di ferro, idrogeno, carbonio e zolfo che sono tutti elementi pronti a catturare ogni atomo di ossigeno che facesse la sua comparsa.

Per analoghi motivi la sintesi di composti chimici indispensabili per l'origine della vita sarebbe stata impossibile in presenza di ossigeno nell'atmosfera o nell'acqua.

Come si è potuto passare dalla atmosfera primitiva priva di ossigeno a quella attuale che ne contiene il 21%,

Soltanto dopo essersi combinato con tutto il ferro, con il carbonio (anidride carbonica), tutto l'idrogeno (acqua) e tutto lo zolfo (solfati) l'ossigeno libero poté incominciare ad accumularsi.

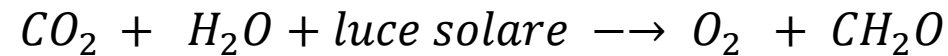
I processi che possono aver svolto questo ruolo sono essenzialmente due.

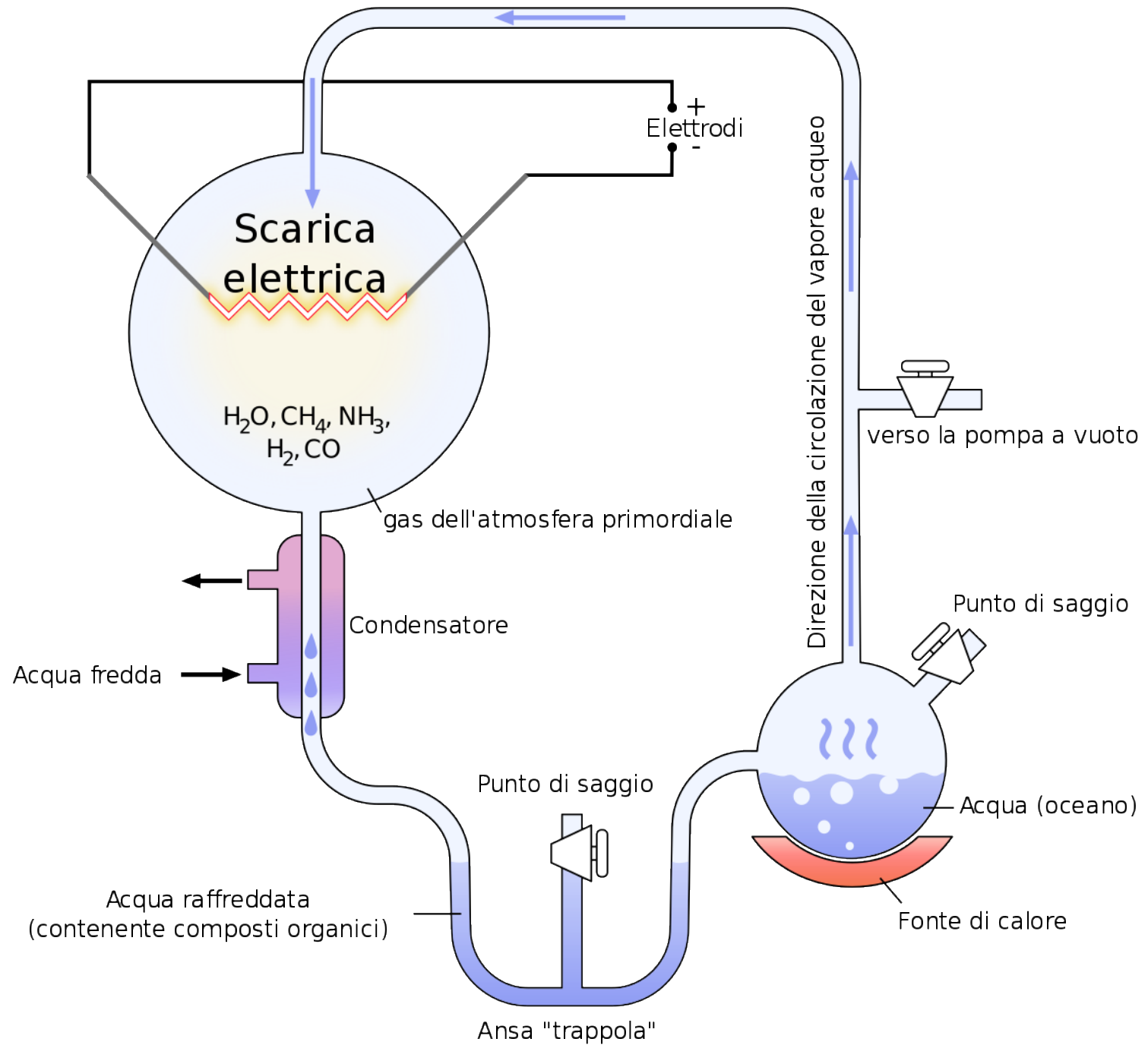
Per azione dei raggi ultravioletti del sole:



L'ossigeno si accumula lentamente nell'atmosfera perché l'idrogeno sfugge via.

Molto più efficiente è il meccanismo fotosintetico:





Un altro aspetto con ancora molti punti poco chiari è la distribuzione del carbonio.

Punto di partenza è che le rocce precambriane mostrano già fenomeni di erosione.

Da parte di cosa?

Acido carbonico (H_2CO_3) derivante dalla solubilizzazione in acqua della CO_2 secondo la seguente reazione:



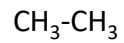
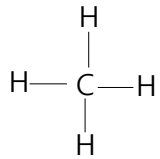
La CO_2 doveva quindi avere una concentrazione nell'atmosfera molto più elevata dell'attuale.

In effetti qualcuno ha calcolato che trasformando la quantità di carbonio depositata come carbonato di calcio (CaCO_3), carbone e petrolio in CO_2 e distribuendola in oceano e atmosfera nel rapporto 60:1 oggi rilevabile porterebbe ad una concentrazione del 2-3%. L'effetto serra avrebbe dovuto essere molto elevato, ma da ltre valutazioni si sa che la Terra non era così calda.

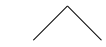
Gli atomi che in maniera preponderante partecipano alla struttura molecolare dei primi composti chimici sono il carbonio e l'idrogeno.

Gli Idrocarburi sono costituiti esclusivamente di catene di carbonio e idrogeno. La regola della loro combinazione è semplice: il carbonio forma quattro legami e l'idrogeno uno solo.

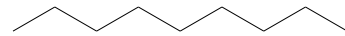
Per cui la molecola di metano è CH_4 , l'etano è $\text{CH}_3\text{---CH}_3$ e, all'allungarsi della catena subentra una convenzione grafica, per cui si scrive



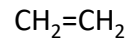
etano



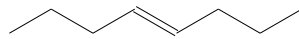
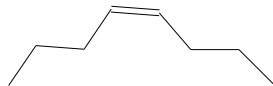
propano



Ogni spigolo rappresenta un gruppo CH_2 ,
mentre i terminali rappresentano un gruppo CH_3



etilene



acetilene



In generale gli idrocarburi possono essere saturi o insaturi, questi ultimi contengono doppi o tripli legami tra atomi di carbonio adiacenti. Possono contenere catene lineari, catene ramificate oppure anelli. Sono altamente insolubili in acqua e meno densi di questa.

Il metano non è mai presente nelle piante ma è un prodotto di scarto dell'azione di certi batteri.

Dal punto di vista del problema del riscaldamento globale il **metano è 21 volte più dannoso della CO_2** . (Siberia. Scioglimento del permafrost a causa del riscaldamento globale). Il più semplice idrocarburo insaturo è l'etilene $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, importante ormone vegetale. Provoca la perdita delle foglie dagli alberi, induce l'ispessimento degli steli e dei fusti e controlla la maturazione dei frutti.

La più semplice molecola contenente un triplo legame è l'acetilene $\text{HC}\equiv\text{CH}$.



n-Heptane (C_7H_{16} or $CH_3(CH_2)_5CH_3$, a major turpentine constituent)



n-Nonacosane ($C_{29}H_{60}$ or $CH_3(CH_2)_{27}CH_3$)

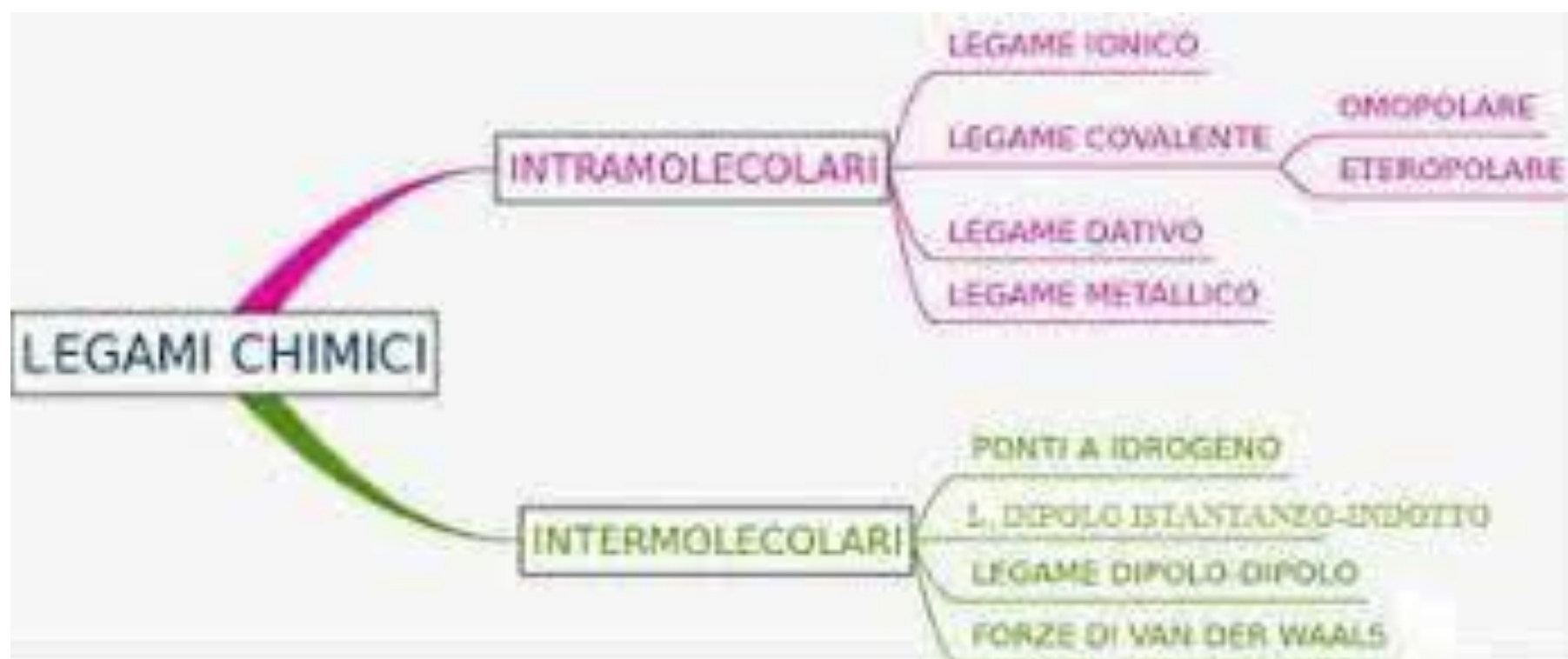


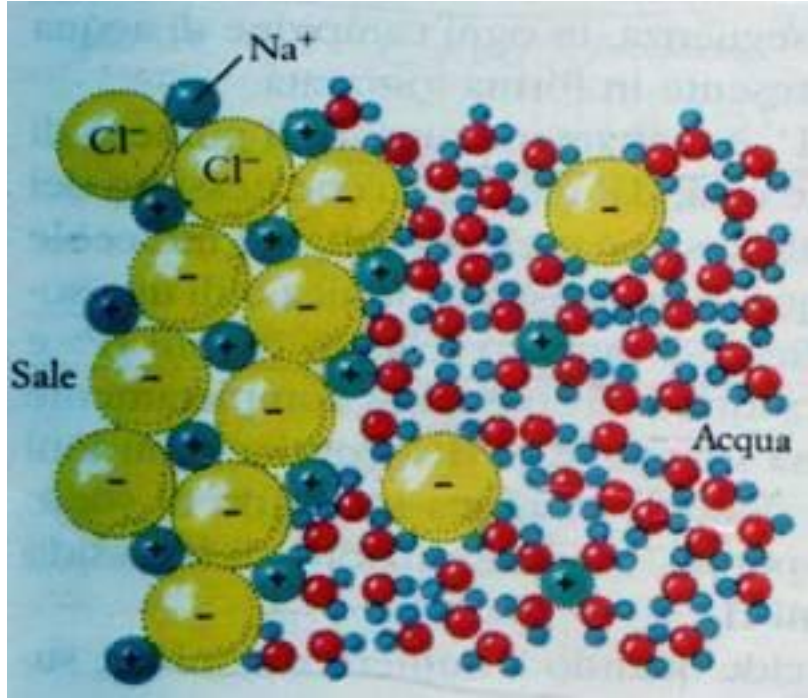
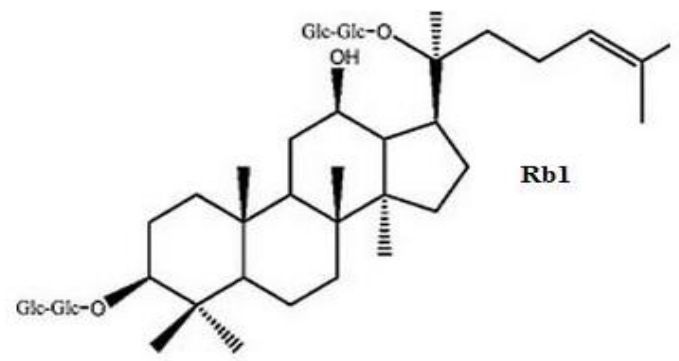
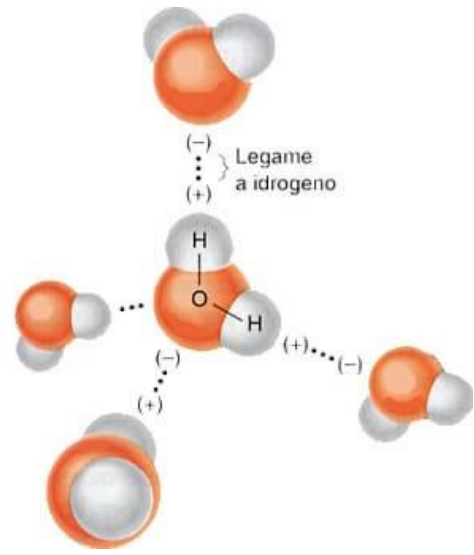
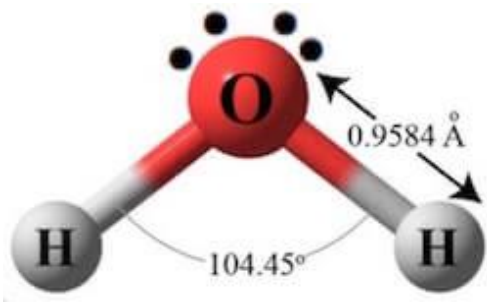
n-Hentriacontane ($C_{31}H_{64}$ or $CH_3(CH_2)_{29}CH_3$), a major constituent of caldelilla wax from *Euphorbia* spp.

La trementina è costituita soprattutto di semplici idrocarburi e viene prodotta nei condotti resinari delle conifere e la si trova in bollicine vescicolari collocate lungo i tronchi degli alberi.

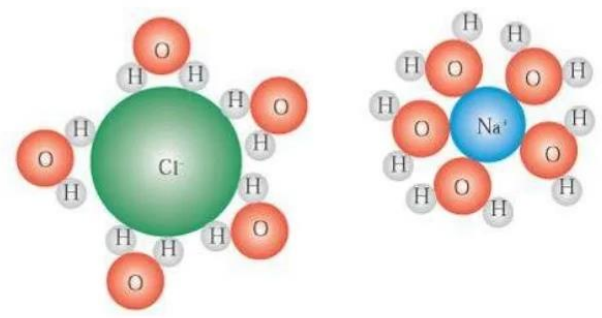
Gli idrocarburi saturi a lunga catena sono universalmente distribuiti come ricoprimenti cerosi sulle foglie o come cuticole cerose sui frutti.

FIGURE 1.1 Some hydrocarbon natural products in plants.





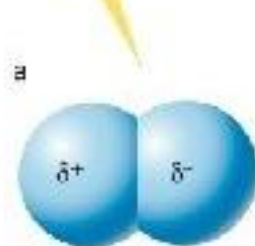
■ Interazioni **ione-dipolo** (ione Na⁺ e ione Cl⁻ solvatati in acqua)
La forza di attrazione varia come 1/r²



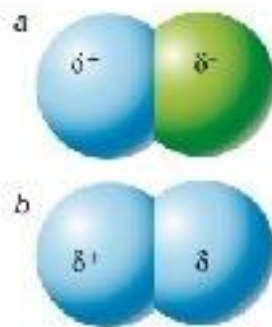
Ogni carica elettrica genera un campo nel quale si orientano i dipoli presenti e induce cariche elettriche di segno opposto

Le **forze di London** sono interazioni elettrostatiche dovute all'attrazione fra molecole apolari che formano dipoli temporanei a causa dello sbilanciamento della distribuzione degli elettroni.

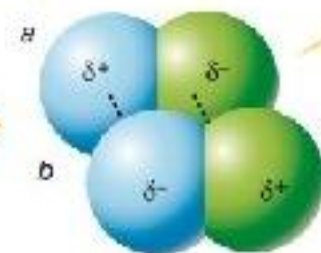
Nella molecola *a*, la carica elettrica sbilanciata genera un dipolo temporaneo.



Il dipolo temporaneo della molecola *a* induce un momento di dipolo nella molecola vicina, *b*.

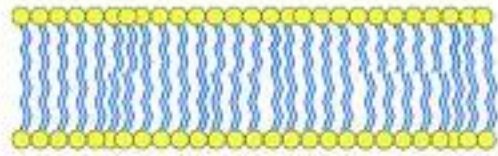


Si instaura una forza di London tra i dipoli temporanei di *a* e *b*.

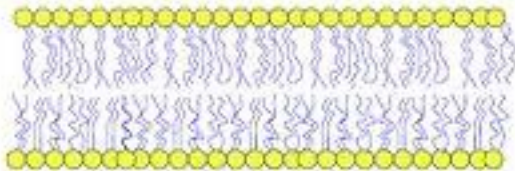


ZANICHELLI

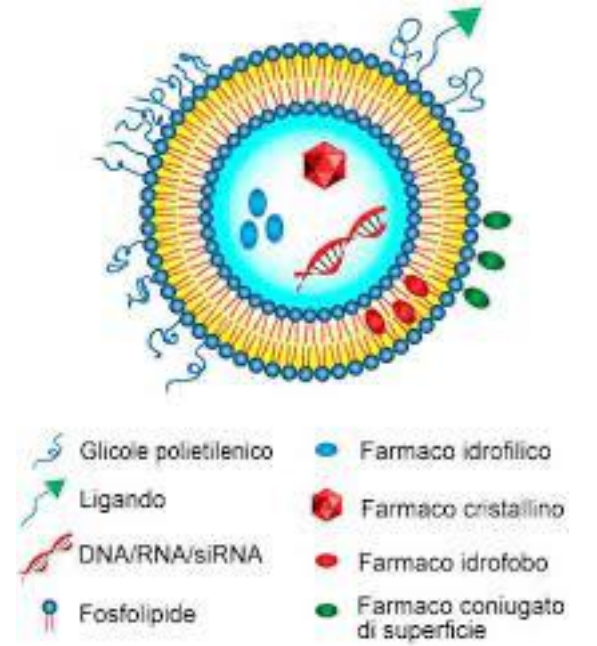
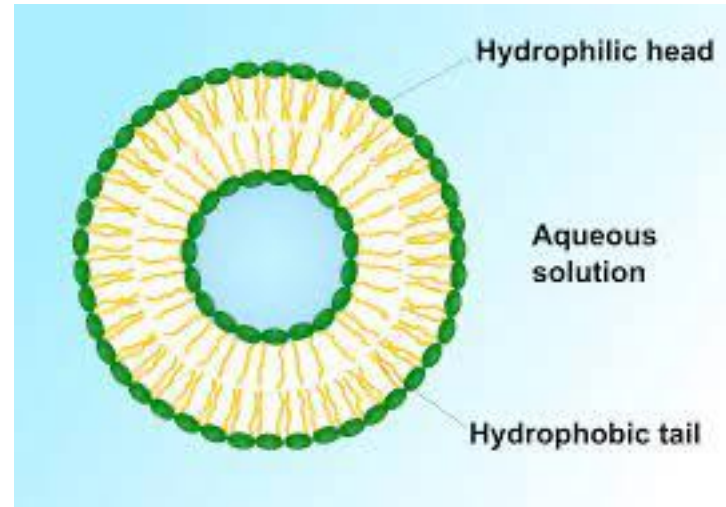




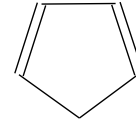
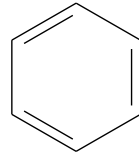
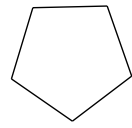
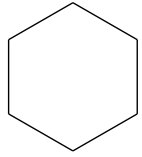
FASE CRISTALLINA o LIQUIDO-ORDINATA (L_{β})



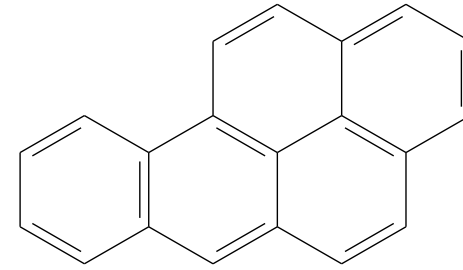
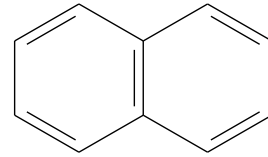
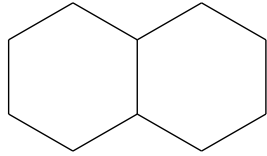
FASE LIQUIDO-CRISTALLINA



- Glicole polietilenico
- Ligando
- DNA/RNA/siRNA
- Fosfolipide
- Farmaco idrofilico
- Farmaco cristallino
- Farmaco idrofobo
- Farmaco coniugato di superficie

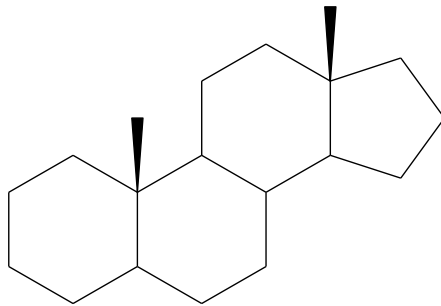


Benzene

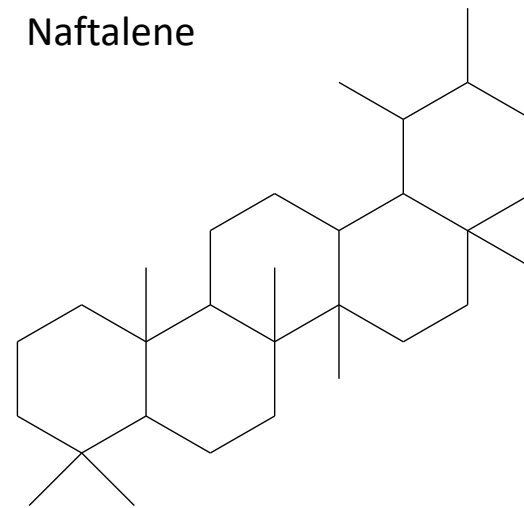


Benzopirene

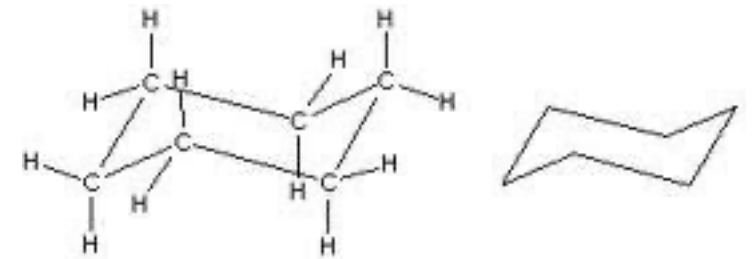
Naftalene



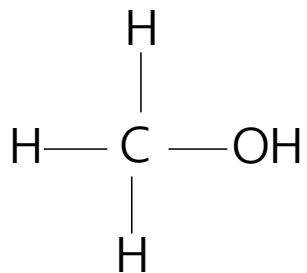
Nucleo steroideo



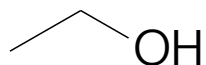
Nucleo saponine



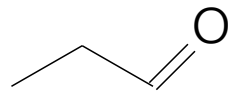
La partecipazione alla struttura di un atomo diverso da C e H, nei casi qui sotto un atomo di ossigeno, ne cambia sia le proprietà chimiche (si introducono gruppi in grado di dare reazioni di vario tipo) sia le proprietà chimico-fisiche quali la solubilità o le interazioni molecola-molecola non dovute a formazione di legami (ponti a idrogeno)



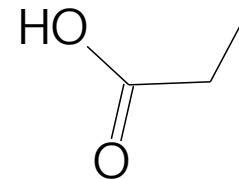
Metanolo



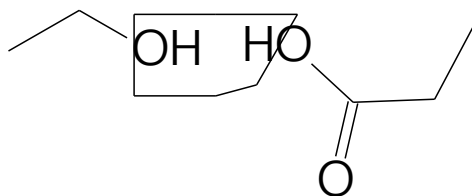
Etanolo



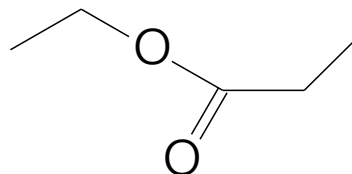
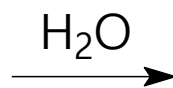
Propionaldeide



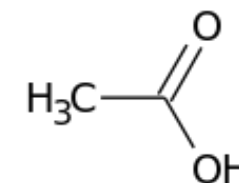
Acido propionico



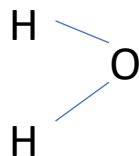
Reazione alcool-acido



Formazione dell'estere (Propionato di etile)



Acido Acetico



Quali sono le principali forze di interazione intermolecolari che determinano il modo in cui le molecole stanno insieme o comunicano tra di loro?

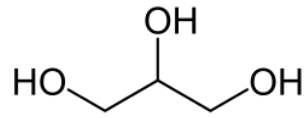
Sono tutte interazioni di tipo elettrostatico e si distinguono per l'intensità che le caratterizza. Sono dovute alle asimmetrie degli elettroni di legame che portano alla formazione di una grandezza fisica che si chiama dipolo, una entità caratterizzata da frazioni di carica opposta separate da una certa distanza.

Le più deboli sono le cosiddette interazioni di Van der Waals che sono tipiche delle catene idrocarburiche e sono a cortissimo raggio.

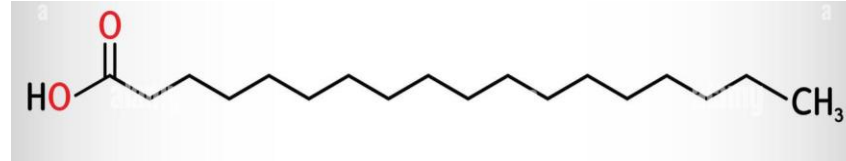
All'estremo opposto ci sono le cosiddette interazioni ioniche costituite da attrazioni e repulsioni tra cariche nette e agiscono anche su distanze molecolari maggiori.

A livello intermedio ma praticamente onnipresenti sono le interazioni a ponte di idrogeno che coinvolgono i distretti molecolari contenenti primariamente gruppi contenenti ossigeno e azoto. Queste sono quelle che governano la struttura delle proteine e dei polinucleotidi (DNA e RNA)

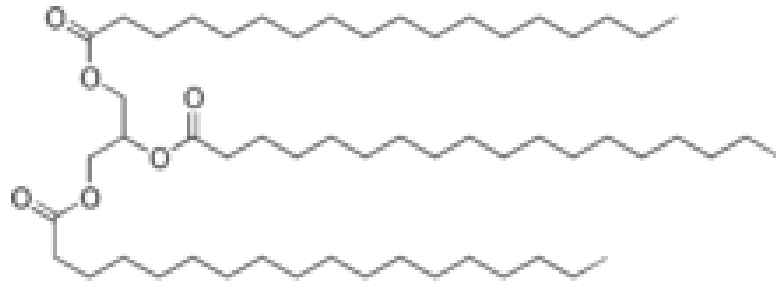
La reazione di esterificazione tra gruppi alcolici e gruppi acidi porta alla formazione di una classe di composti molto importante: i trigliceridi, costituenti di tutti i grassi solidi (animali) e liquidi (vegetali).



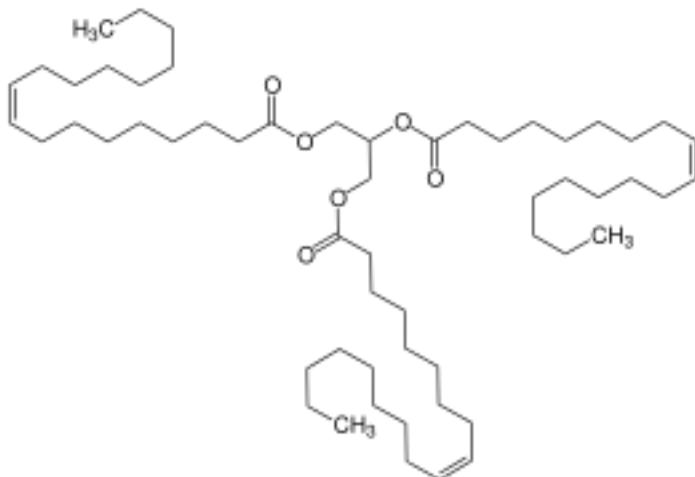
Glicerolo



Acido stearico



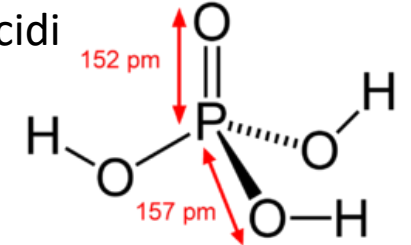
Tristearina



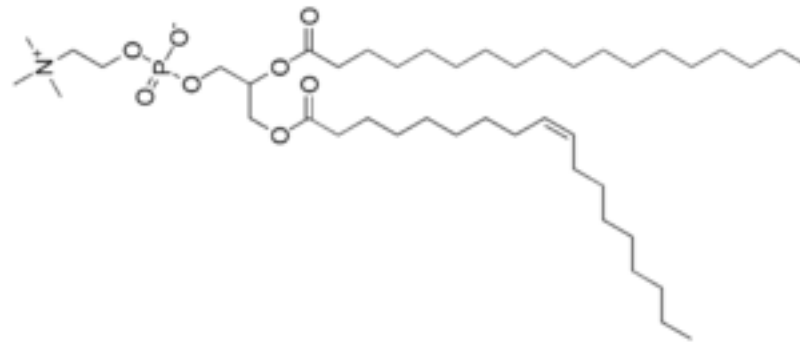
Trioleina

A un certo punto si è introdotta casualmente una variante nella costruzione di una molecola di trigliceride.

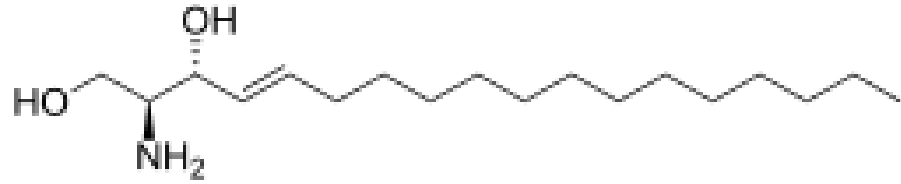
Al posto di uno degli acidi grassi in posizione esterna, l'esterificazione è avvenuta con l'acido fosforico a sua volta esterificato con un altro dei suoi gruppi acidi (ricordiamo che l'acido fosforico possiede tre gruppi acidi



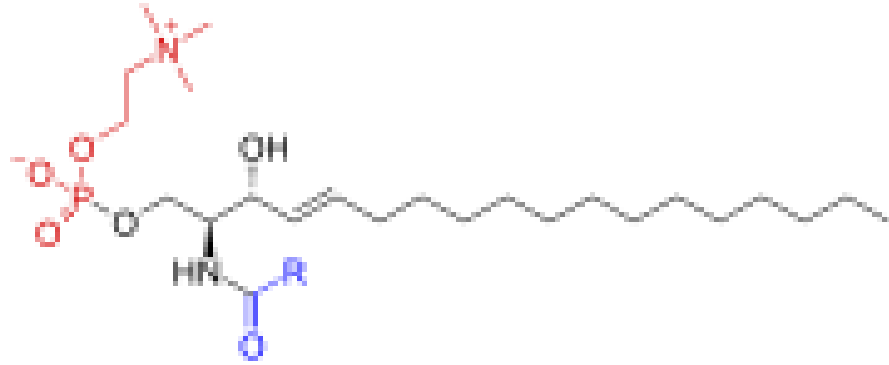
con altre molecole contenenti gruppi alcolici. Sono i principali componenti lipidici delle membrane cellulari.



In questo caso abbiamo una fosfatidilcolina, un costituente della lecitina. Sono dei tipici esempi di molecole anfipatiche con proprietà tensioattive.

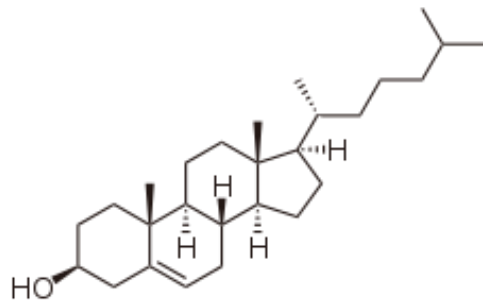


Sfingosina. Prodotto della reazione di condensazione tra l'aminoacido serina e l'acido palmitico



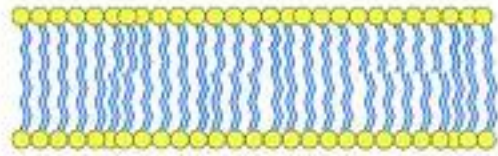
Sfingomieline. Appartenente alla classe dei Ceramidi. Altri importanti costituenti delle membrane cellulari.

Le lunghe catene alifatiche di alcoli grassi possono anche chiudersi più volte a ciclo. Un tentativo strutturale che ha trovato esiti funzionali che ne hanno determinato la sopravvivenza è quello degli steroli.

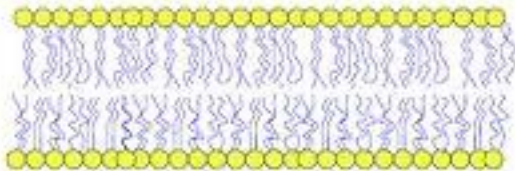


Colesterolo

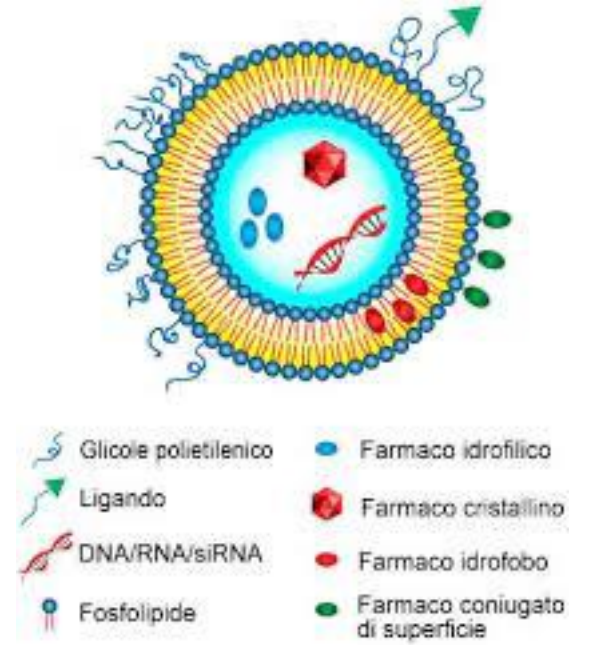
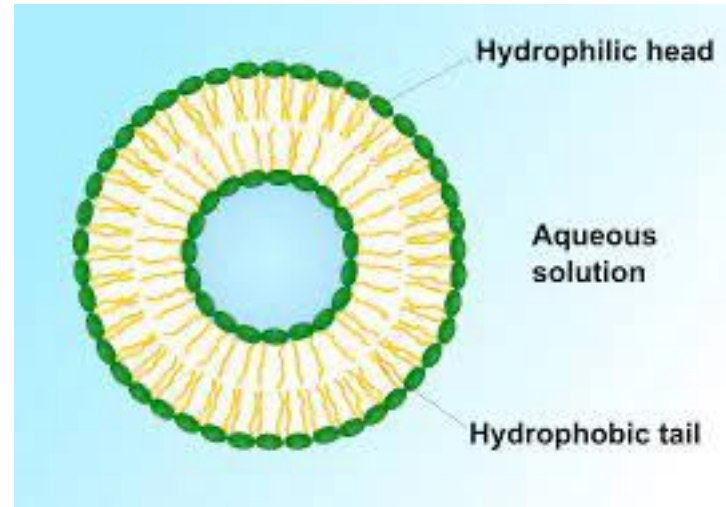
Il colesterolo è stato poi il precursore metabolico degli ormoni steroidei, sostanze che regolano una grande varietà di funzioni fisiologiche, dallo sviluppo sessuale al metabolismo dei carboidrati.



FASE CRISTALLINA o LIQUIDO-ORDINATA (L_{β})



FASE LIQUIDO-CRISTALLINA



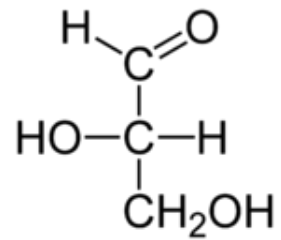
- Glicole polietilenico
- Ligando
- DNA/RNA/siRNA
- Fosfolipide
- Farmaco idrofilico
- Farmaco cristallino
- Farmaco idrofobo
- Farmaco coniugato di superficie

I carboidrati sono la classe più abbondante di molecole biologiche.

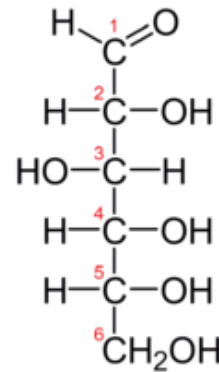
Le unità di base dei carboidrati sono dette monosaccaridi.

Sono prevalentemente il prodotto della fotosintesi, vale a dire della combinazione della CO_2 con l'acqua, favorita energeticamente dalla luce.

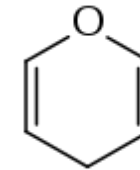
Per contro la demolizione metabolica dei monosaccaridi fornisce la maggior parte dell'energia necessaria ai processi biologici.



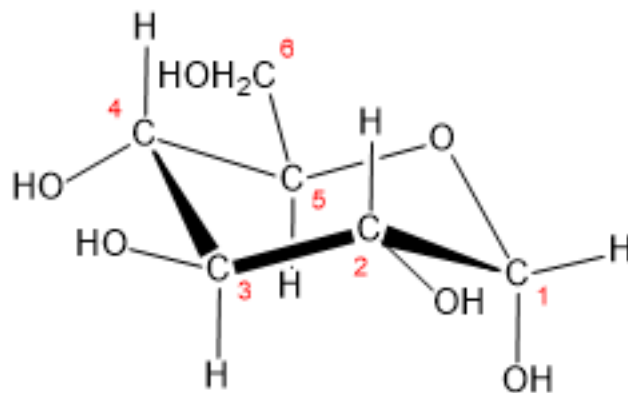
D-gliceraldeide



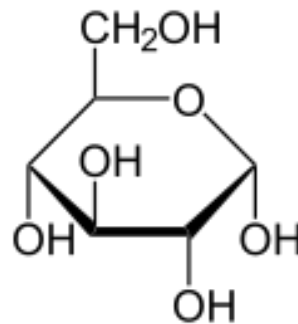
D-glucosio



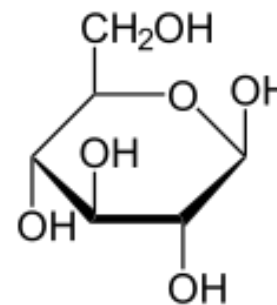
Pirano



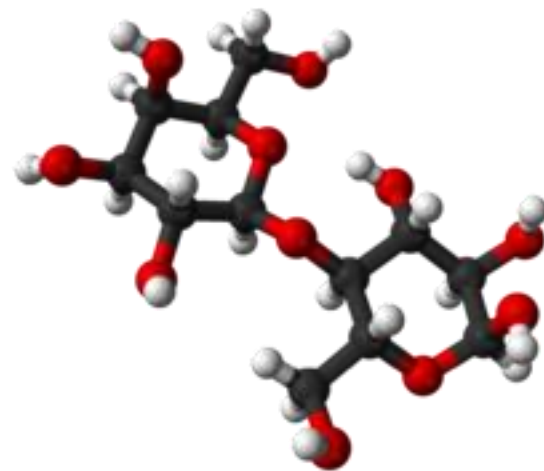
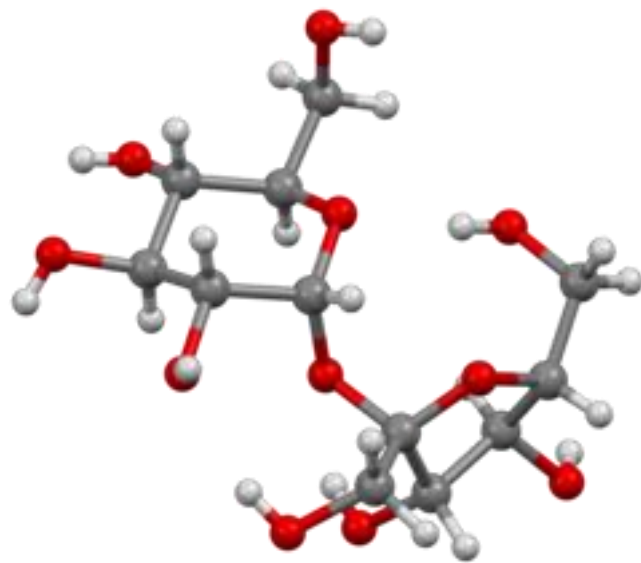
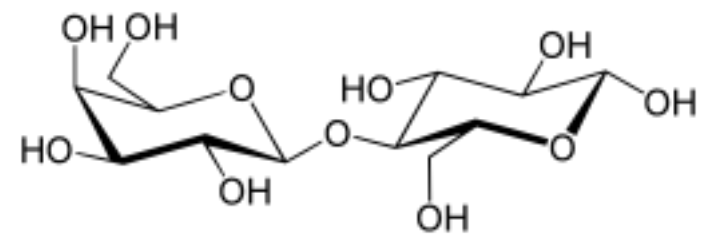
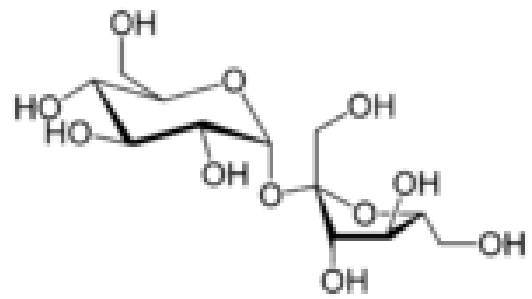
α -glucosio
(forma a sedia)



α -D-glucopiranosio



β -D-glucopiranosio



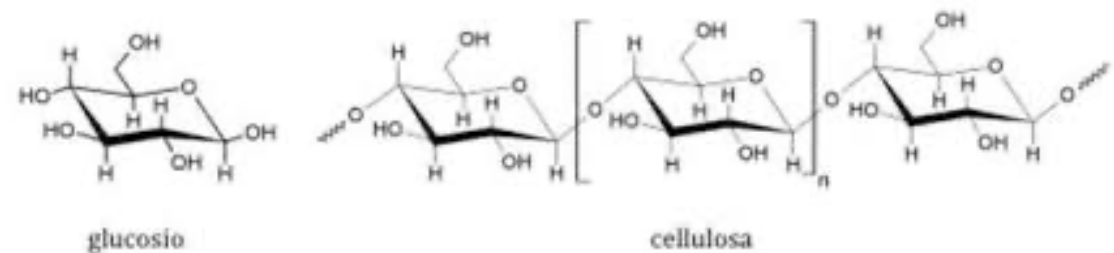
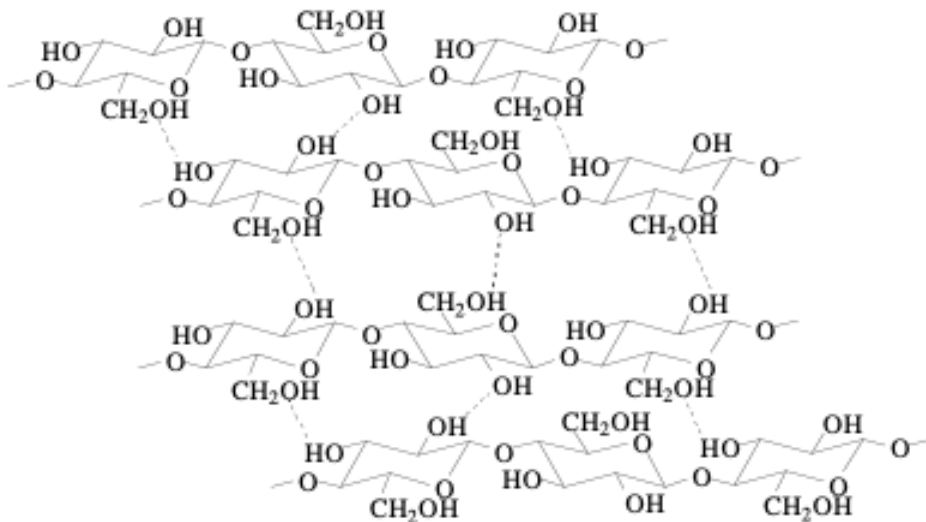
Gli oligosaccaridi sono composti da poche unità monosaccaridiche legate covalentemente. Sono spesso associati alle proteine (glicoproteine) e ai lipidi (glicolipidi) in cui hanno funzioni sia strutturali che regolatrici.

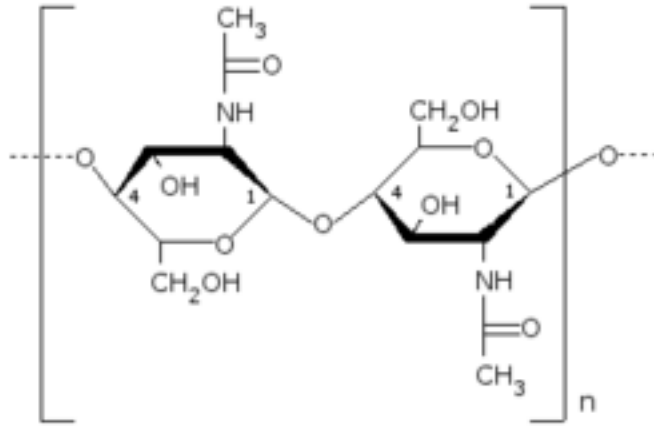
Hanno funzioni strutturali importantissime come la cellulosa nelle piante. La cellulosa rappresenta circa la metà del carbonio presente nella biosfera.

I tratti digestivi degli erbivori contengono microorganismi simbiotici che secernono una serie di enzimi chiamati collettivamente *cellulasi*. Lo stesso accade per le termiti.

La digestione della cellulosa è un processo lento in quanto le catene ammassate e tenute unite da ponti a idrogeno non sono facilmente accessibili alle cellulasi e non si separano nemmeno dopo che molti dei legami glicosidici sono stati idrolizzati. I bovini infatti possiedono stomaci con molti compartimenti e devono ruminare.

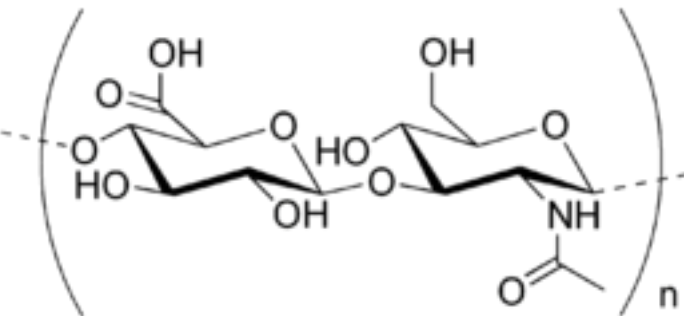
Analogamente la decomposizione di piante morte ad opera di funghi ed altri organismi spesso richiede anni.





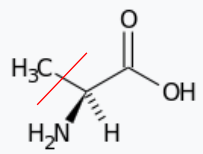
Polimero di N-acetilglucosammina

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

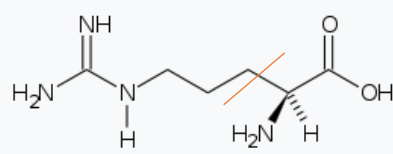


Acido ialuronico.

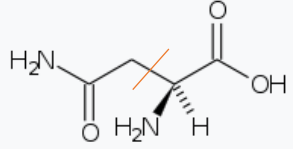
Importante componente del liquido sinoviale e dell'umor vitreo degli occhi. E' anche uno dei componenti fondamentali dei tessuti connettivi dell'uomo e degli altri mammiferi. Conferisce alla pelle quelle sue particolari proprietà di resistenza e mantenimento della forma. La sua mancanza determina un indebolimento della pelle promuovendo la formazione di rughe e inestetismi. La sua concentrazione nei tessuti del corpo tende a diminuire con l'avanzare dell'età.



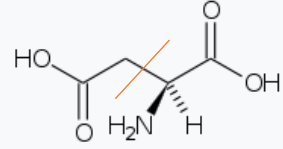
(+) Alanina (Ala, A)



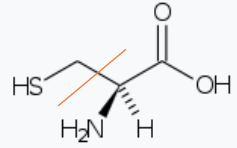
(+) Arginina (Arg, R)



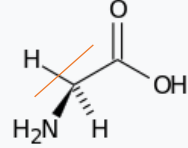
(-) Asparagina (Asn, N)



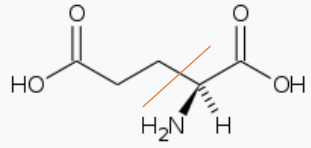
(-) Acido aspartico (Asp, D)



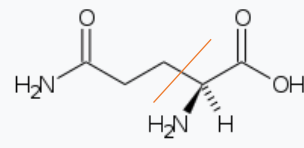
(-) Cisteina (Cys, C)



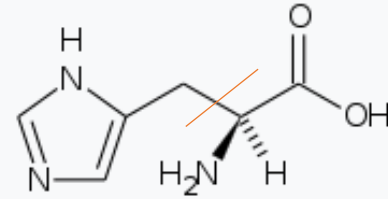
Glicina (Gly, G)



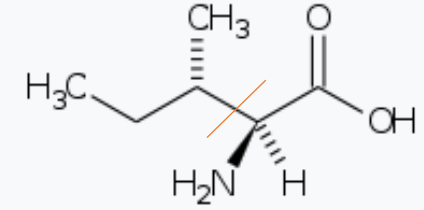
(-) Acido glutammico (Glu, E)



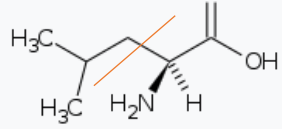
(+) Glutammina (Gln, Q)



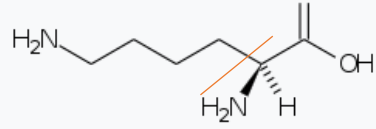
(+) Istidina (His, H)



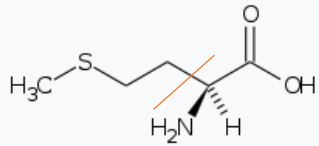
(+) Isoleucina (Ile, I)



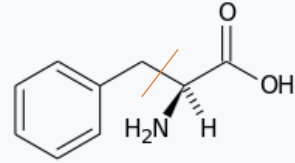
(-) Leucina (Leu, L)



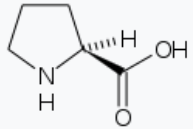
(+) Lisina (Lys, K)



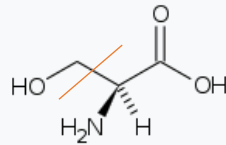
(-) Metionina (Met, M)



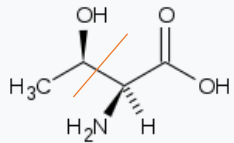
(-) Fenilalanina (Phe, F)



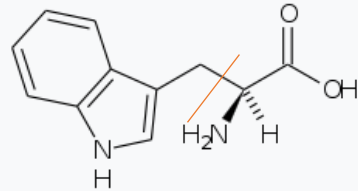
(-) Prolina (Pro, P)



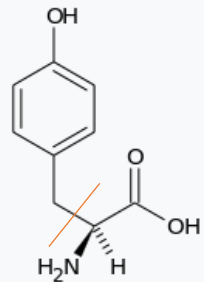
(-) Serina (Ser, S)



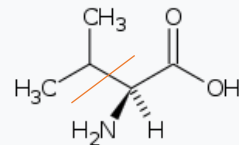
(-) Treonina (Thr, T)



(-) Triptofano (Trp, W)

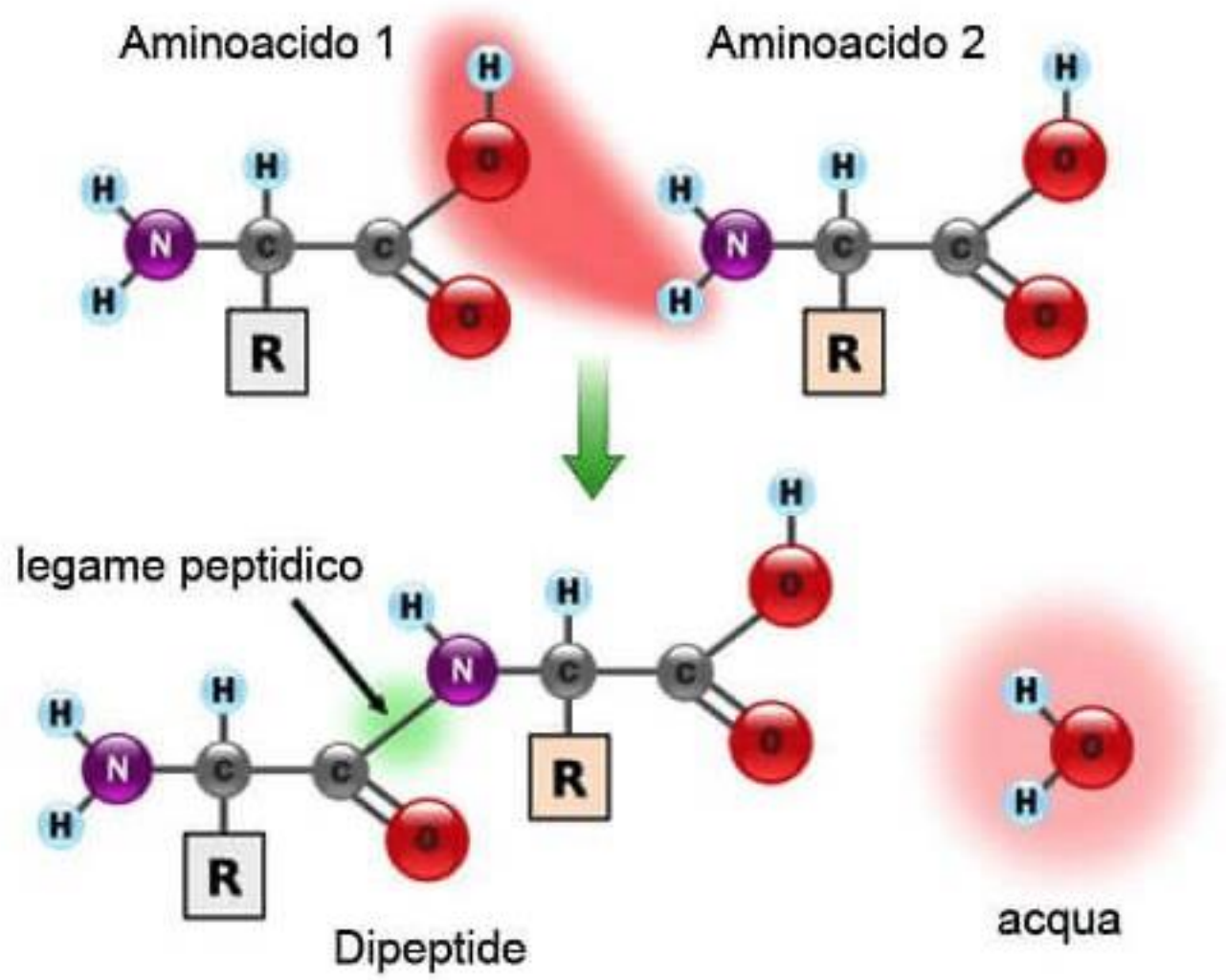


(-) Tirosina (Tyr, Y)

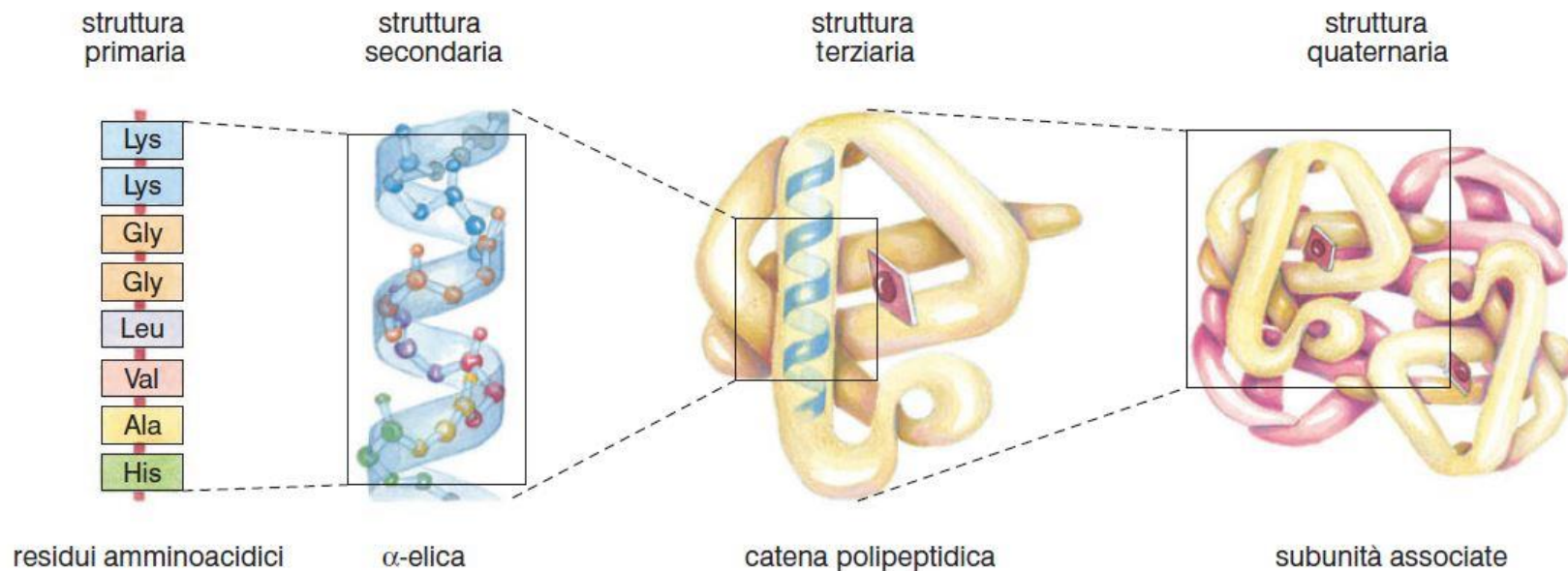
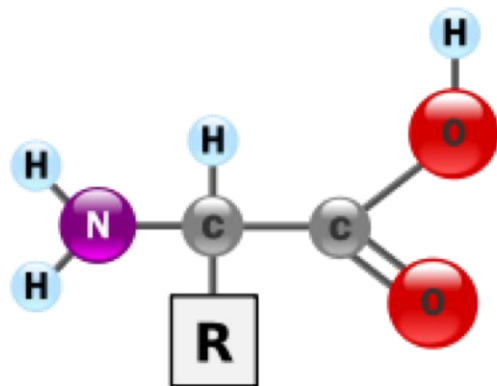


(+) Valina (Val, V)

Questo limitato gruppo di 20 aminoacidi fornisce i mattoni per la struttura delle proteine che, con diverse funzioni, sono centinaia di migliaia.



Amino acidi e proteine



Si introduce a livello di questa classe di composti e di quella della slide successiva un importante fattore che ne determina il comportamento e il funzionamento oltre alla specificità chimica dei costituenti: la conformazione spaziale

Molti dei legami di una lunga catena polipeptidica consentono agli atomi che congiungono di ruotare liberamente, ciò che conferisce all'ossatura della proteina una grande flessibilità.

In teoria, perciò, una proteina potrebbe adottare un enorme numero di forme diverse (**conformazioni**).

Tuttavia nelle condizioni biologiche reali la maggior parte delle catene polipeptidiche si ripiega **in una sola conformazione** perché le catene laterali dei vari aminoacidi si associano fra loro e con l'acqua formando deboli legami non covalenti.

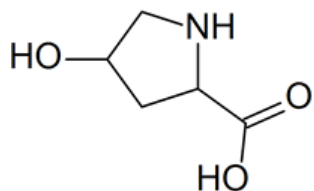
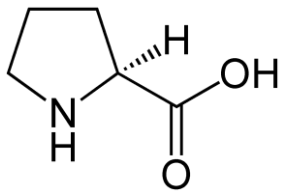
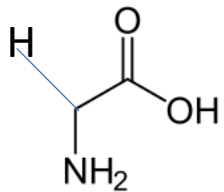
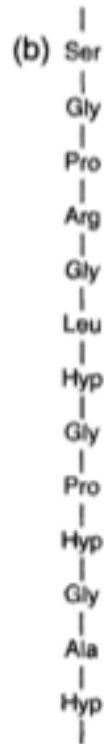
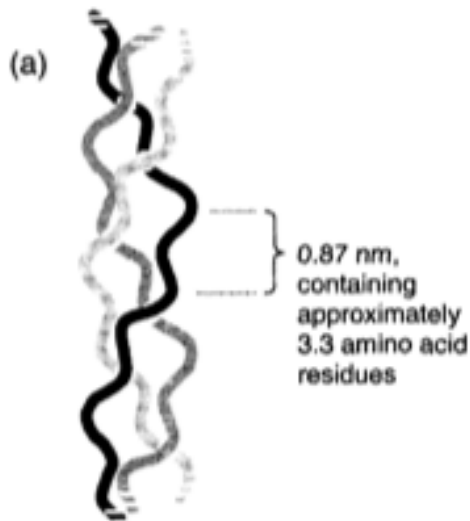
A seconda delle catene laterali presenti e della loro posizione nella catena prende corpo una forza rilevante che conferisce eccezionale stabilità ad una particolare conformazione della proteina.

Il risultato ultimo di tutte le singole interazioni tra aminoacidi è che la maggior parte delle molecole proteiche si riavvolgono spontaneamente in una conformazione assolutamente unica e caratteristica, solitamente compatta e globulare, ma a volte anche fibrosa e allungata.

Il nocciolo interno è costituito dall'aggregato delle catene laterali idrofobiche, organizzate in una disposizione ravvicinata, a carattere cristalliforme, mentre la superficie esterna, estremamente irregolare e complessa, è formata dalle catene laterali a carattere più spiccatamente polare.

La varietà delle catene laterali degli aminoacidi consente alle proteine di dare vita a una considerevole versatilità strutturale.

Caso limite le molecole della famiglia del COLLAGENE che costituisce il tessuto connettivo che avvolge e contiene i fasci molecolari.



Le fibre di collagene consistono di molecole di tropocollagene arrangiate longitudinalmente e interconnesse.

La molecola di tropocollagene consiste di tre catene polipeptidiche molto simili tra di loro.

La conformazione di ciascuna catena polipeptidica è una estesa elica sinistrorsa, e le tre catene si avvolgono vicendevolmente in una catena destrorsa.

Questa disposizione di catene sinistrorse e destrorse a differenti livelli di organizzazione rende molto difficile il loro srotolamento.

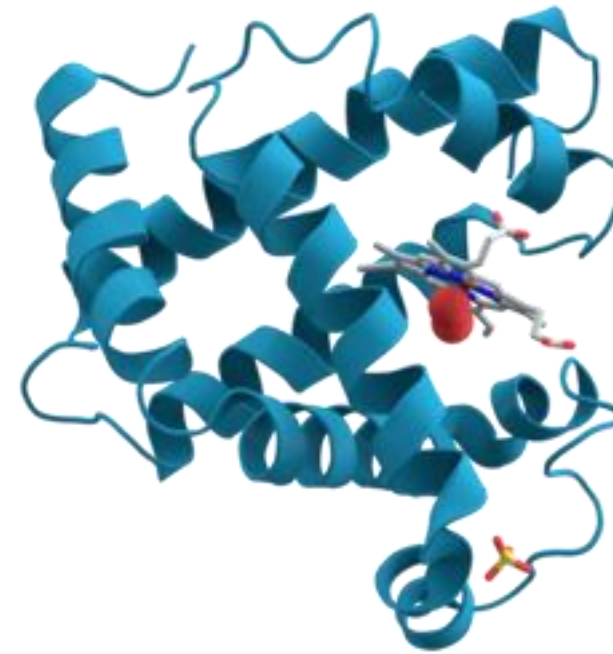
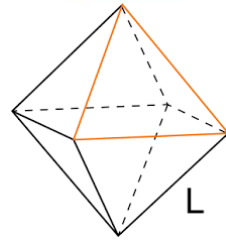
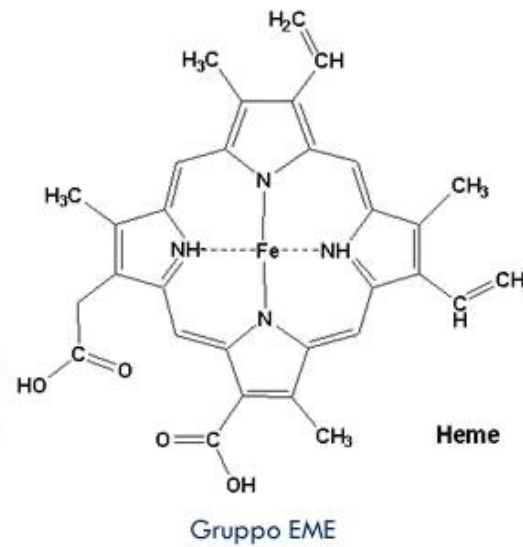
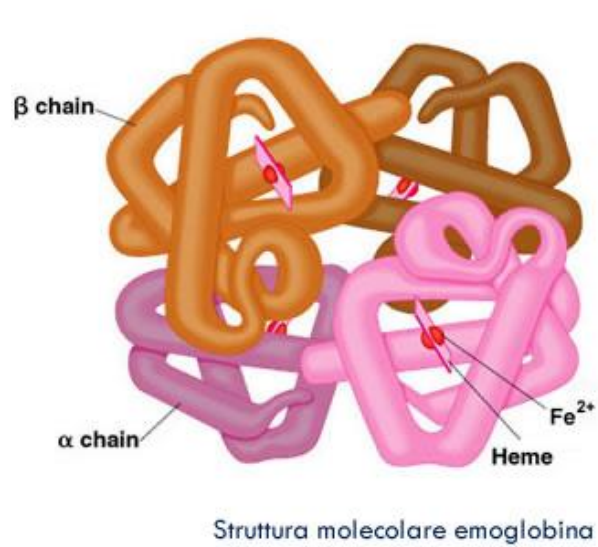
Ben lo sapevano i fenici che costruivano in questo modo le gomene e le sartie delle loro navi.

La composizione aminoacidica e la sequenza del tropocollagene è singolare.

Un terzo degli aminoacidi è costituito da glicina, mentre il contenuto di prolina e idrossiprolina ammonta al 20-25% .

La glicina infatti è presente ogni tre residui. Studi strutturali hanno mostrato che i residui di glicina si collocano nei punti della struttura dell'elica dove le tre catene si avvicinano strettamente. Soltanto la minima catena laterale della glicina, un solitario atomo di idrogeno, può accomodarsi nel piccolo spazio disponibile.

I due iminoacidi (Prolina e Idrossiprolina) sono importanti perché la particolare forma del loro legame peptidico fornisce gli angoli di legame ideali per l'elica del tropocollagene.



Mioglobina

Molecola allosterica

Alterazioni genetiche: anemia falciforme, talassemia

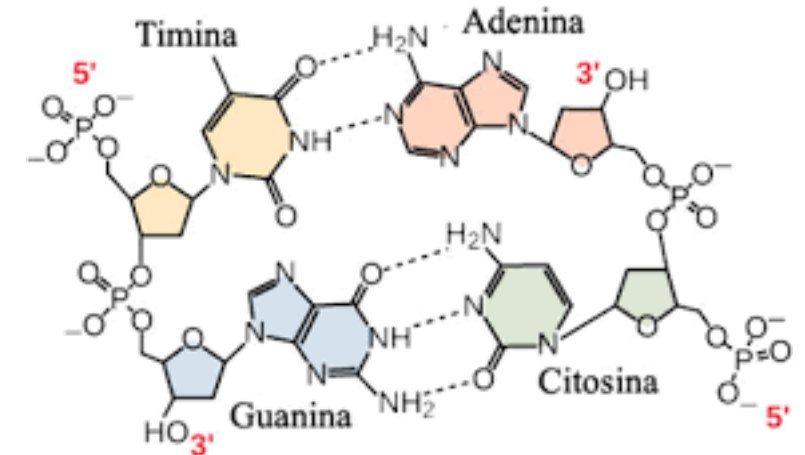
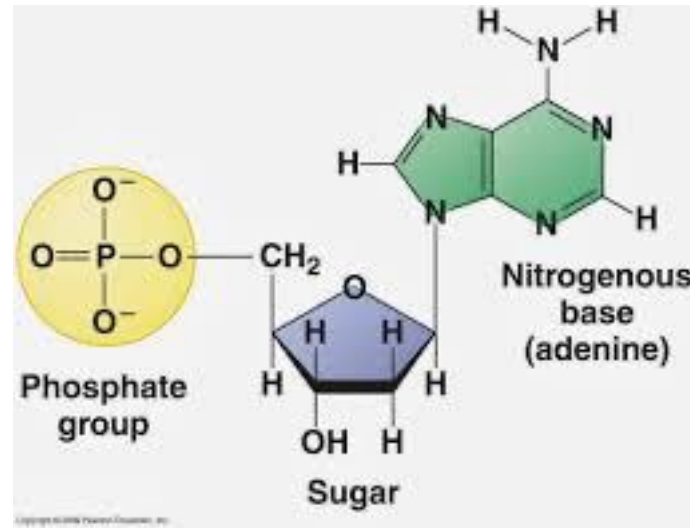
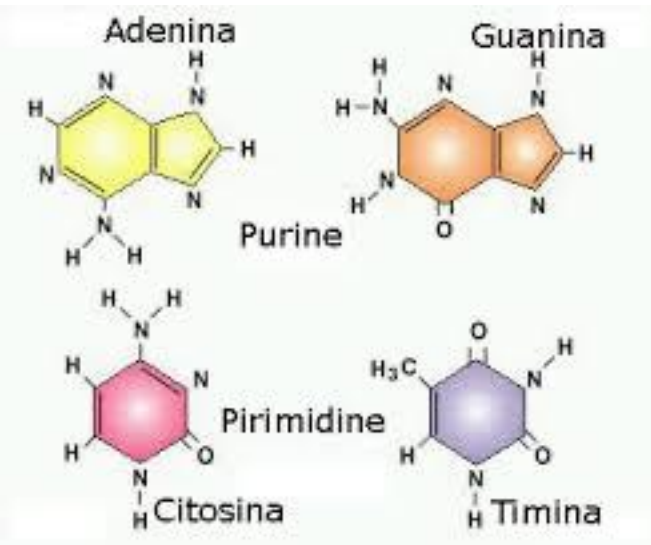
Alterazioni funzionali: emoglobina glicosilata

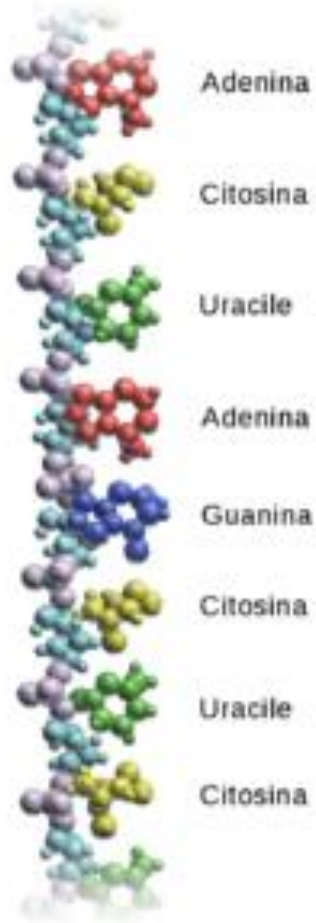
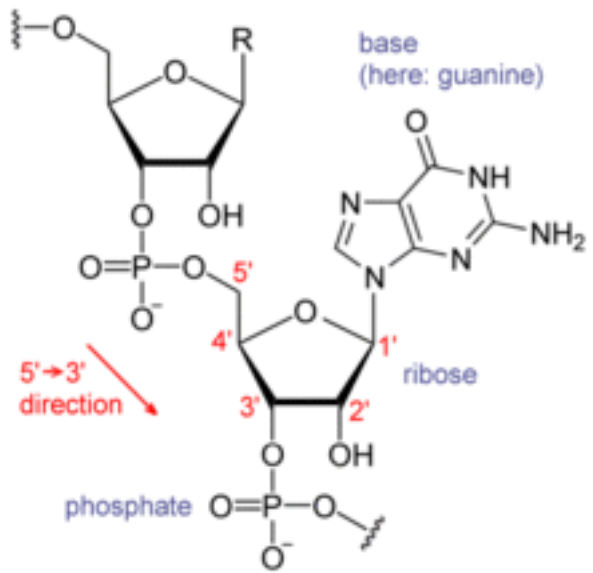
Presente nei muscoli

C'è una interessante relazione tra lo stato di ossigenazione della mioglobina e il colore e la qualità della carne.

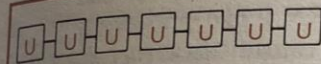
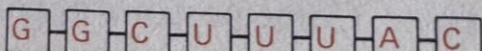
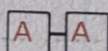
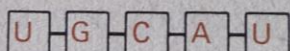
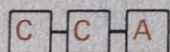
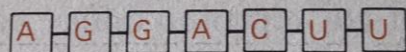
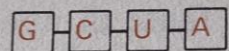
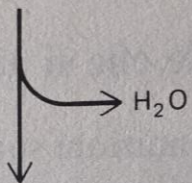
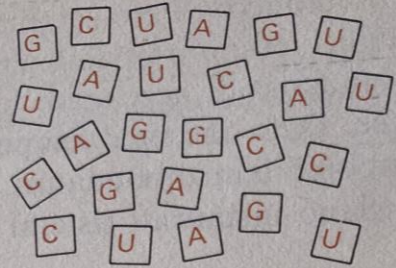
Le macromolecole sottoposte a regolazione allosterica presentano solitamente una struttura quaternaria e, su ogni subunità, presentano un sito allosterico. Il legame dell'effettore presso tali siti è in grado di modificare leggermente la struttura terziaria dell'enzima e quindi di variare la sua affinità per il substrato, consentendo di incrementare o di ridurre l'attività catalitica a seconda delle esigenze della cellula.

Le molecole di RNA e DNA sono formate ciascuna da quattro tipi di nucleotidi. Le formazioni polimeriche si sono inizialmente formate in maniera assolutamente casuale. Però un polimero, una volta formatosi, può influenzare la formazione di altri. I polinucleotidi hanno la capacità di specificare la sequenza di nucleotidi in nuovi polinucleotidi agendo come stampi per la reazione di polimerizzazione. Questa funzione di stampo dipende dal fatto che un polimero lega preferenzialmente l'altro. L'appaiamento specifico fra nucleotidi complementari ha probabilmente avuto un ruolo decisivo nell'origine della vita.





Molecola di RNA



+

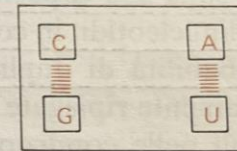
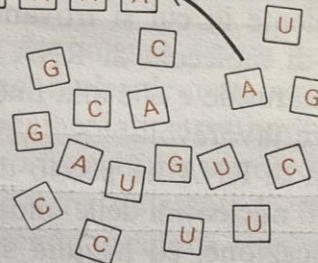
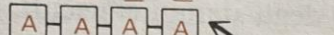
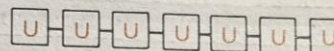
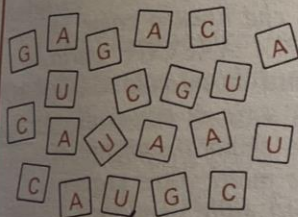
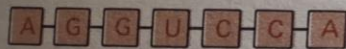
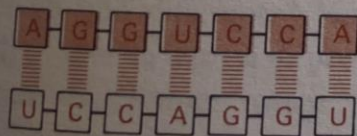


Figura 1.4. Tra coppie di nucleotidi si formano legami preferenziali (C con G e A con U) per mezzo di legami chimici relativamente deboli (sopra). A cagione di questo appaiamento un polinucleotide può agire da stampo per formarne un altro (a sinistra).

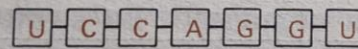
tappa 1



LA SEQUENZA
 ORIGINARIA DÀ ORIGINE
 A UNA SEQUENZA
 COMPLEMENTARE



tappa 2



LA SEQUENZA
 COMPLEMENTARE
 DÀ ORIGINE ALLA
 SEQUENZA ORIGINARIA

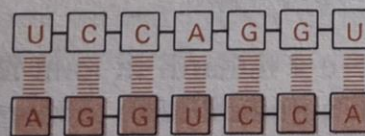
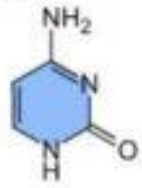
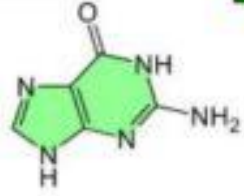


Figura 1.5. La duplicazione di una sequenza polinucleotidica (nella figura una molecola di RNA). Nella prima tappa la molecola di RNA originaria funge da stampo per la formazione di una molecola di RNA che ha una sequenza complementare; nella seconda tappa quest'ultima agisce a sua volta come stampo e si forma una molecola di RNA di sequenza uguale a quella originaria. Dato che ogni molecola che funge da stampo può formare numerose copie del filamento complementare queste reazioni hanno l'effetto di «moltiplicare» la sequenza originaria.

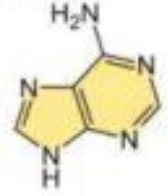
Cytosine **C**



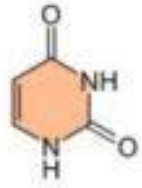
Guanine **G**



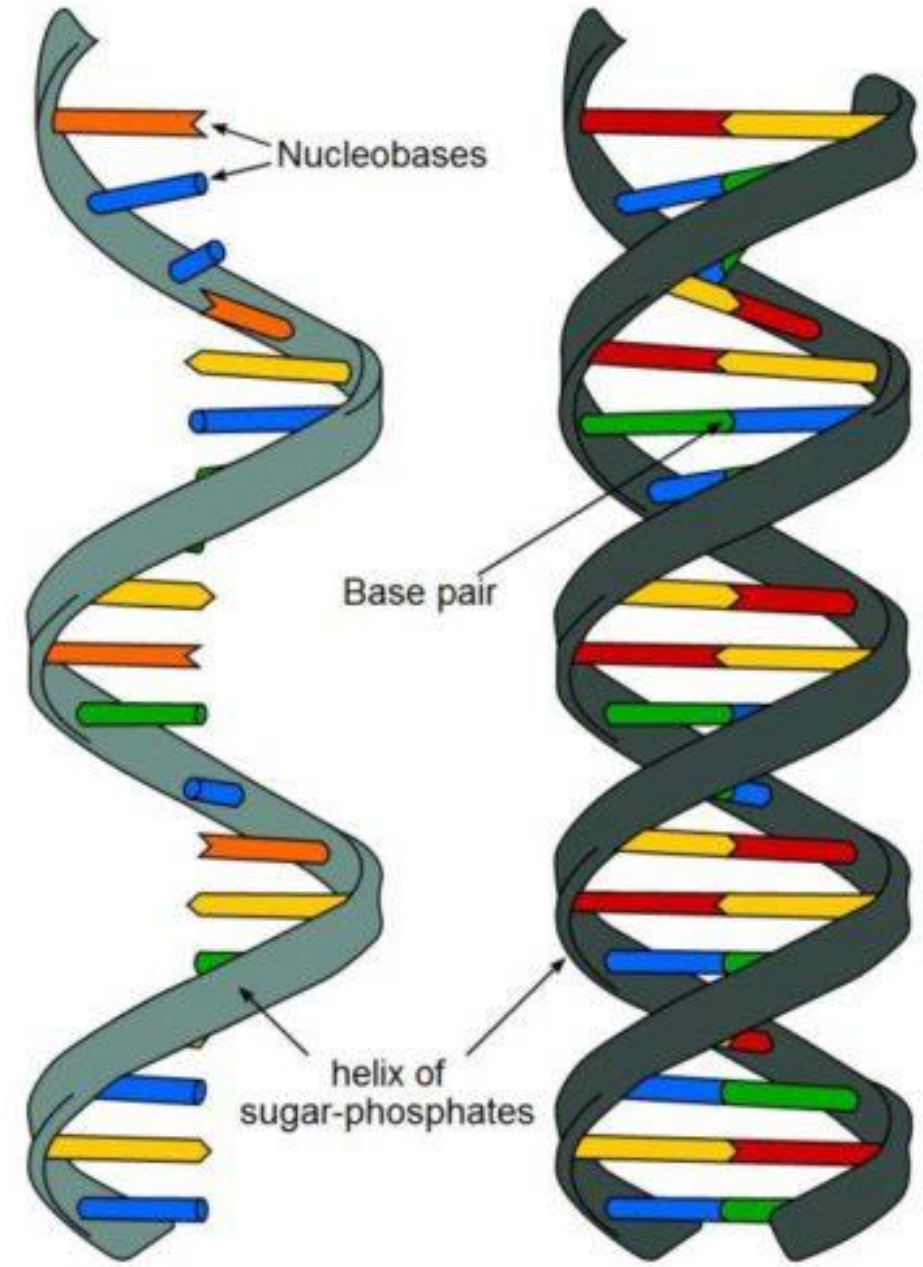
Adenine **A**



Uracil **U**



Nucleobases of RNA



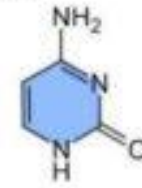
RNA

Ribonucleic acid

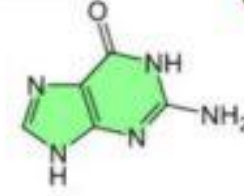
DNA

Deoxyribonucleic acid

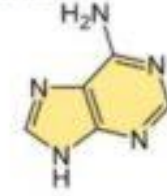
Cytosine **C**



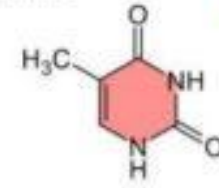
Guanine **G**



Adenine **A**



Thymine **T**

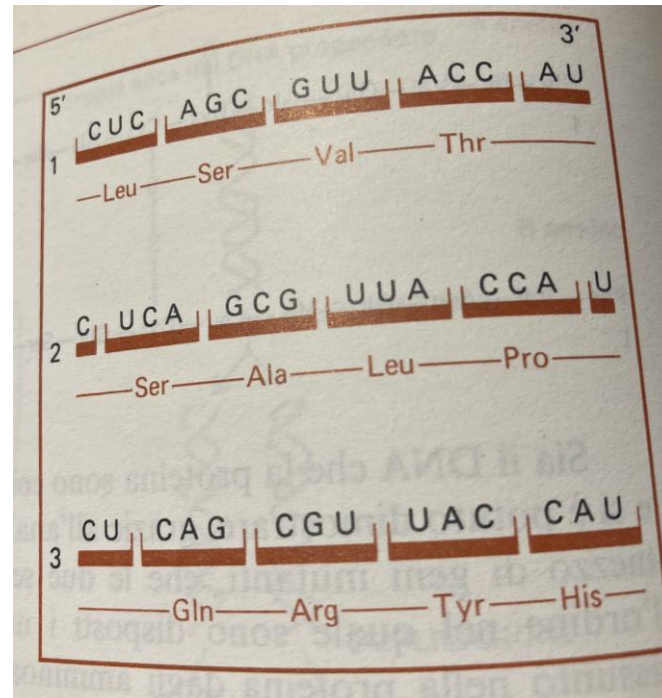


Nucleobases of DNA

L'RNA è in grado di dirigere la sintesi delle proteine, controllandone la sequenza.

COME?

La sequenza di nucleotidi della molecola m-RNA agente da intermedio viene letta serialmente per gruppi di tre nucleotidi. Ciascuna tripletta, detta **codone**, specifica un solo aminoacido e, in linea di principio, qualunque sequenza si presta ad essere tradotta in tre *griglie di lettura* differenti, a seconda di dove ha inizio il processo di decodificazione sulla molecola.



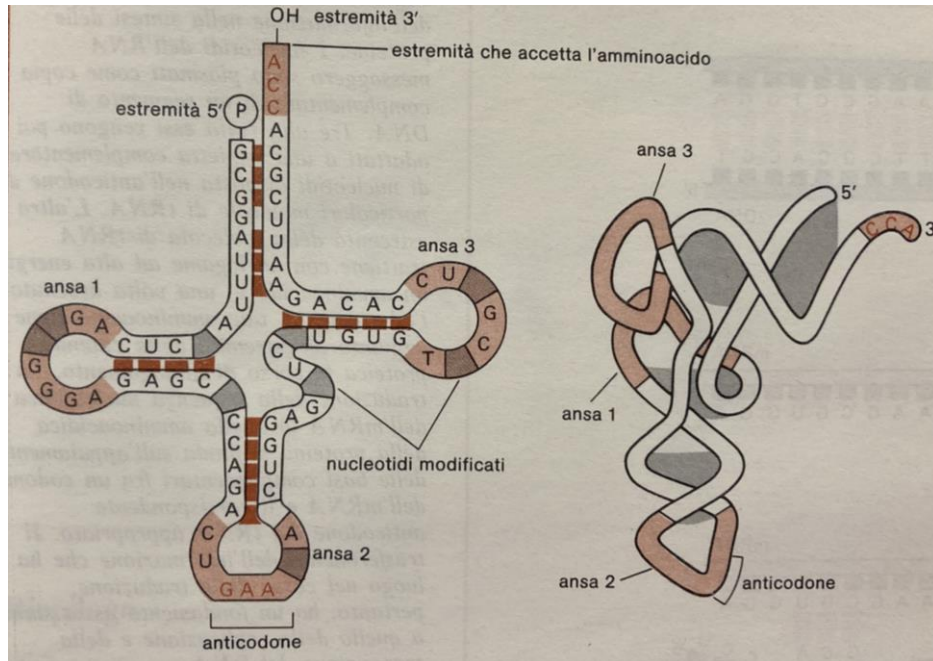
Ma chi legge e adatta la corrispondenza tra le triplette di nucleotidi e gli aminoacidi?

I codoni del m-RNA non riconoscono direttamente gli aminoacidi che specificano.

La traduzione sfrutta molecole «adattatrici» capaci di riconoscere sia un aminoacido che un gruppo di basi nucleotidiche.

Si tratta di un insieme di piccole molecole di RNA dette **RNA transfer (tRNA)** lunghe ciascuna non più di 70-90 nucleotidi.

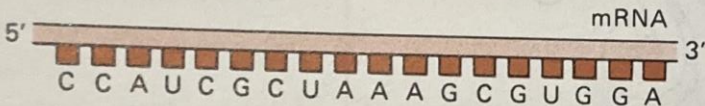
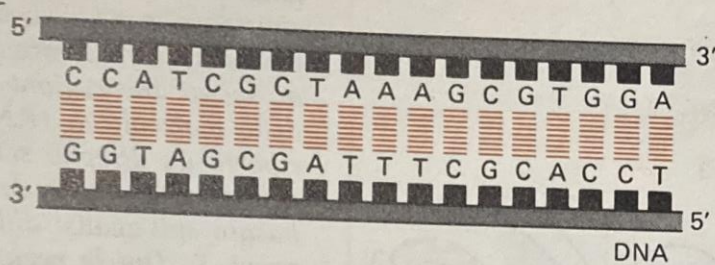
Ogni molecola di tRNA possiede una conformazione tridimensionale ripiegata, fissata da ponti a idrogeno, fra residui nucleotidici appartenenti alla medesima catena.



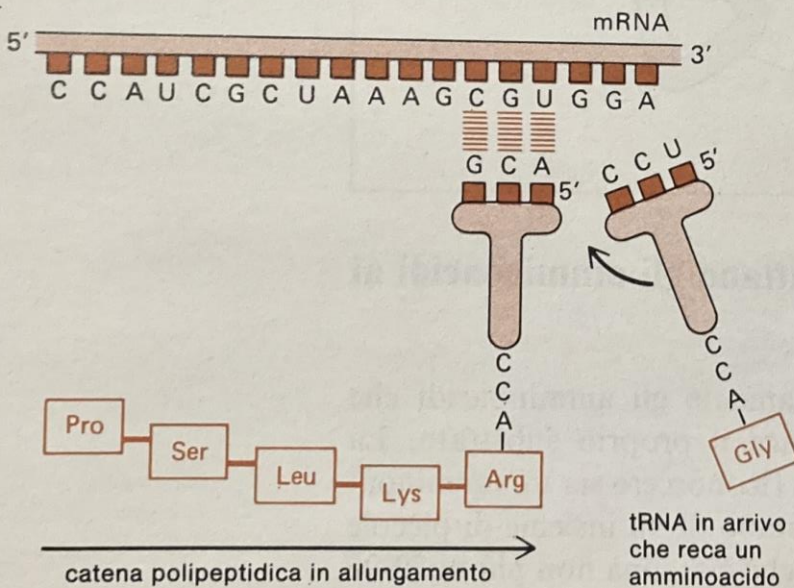
I residui che più contano sono i tre non accoppiati a ciascuna estremità della molecola.

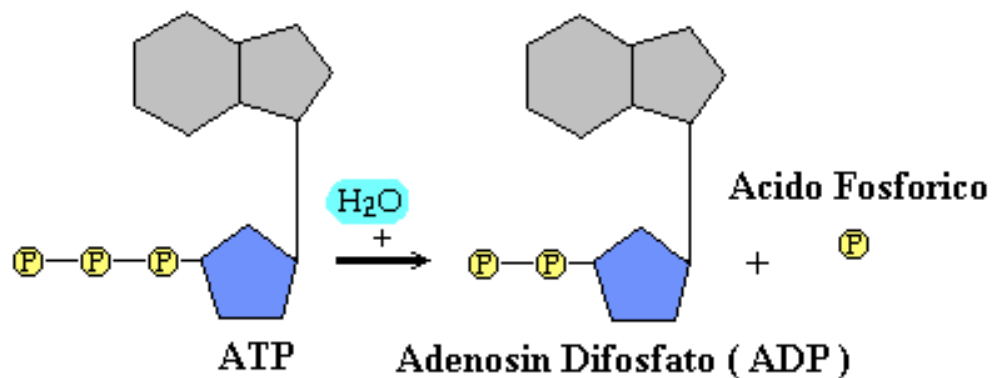
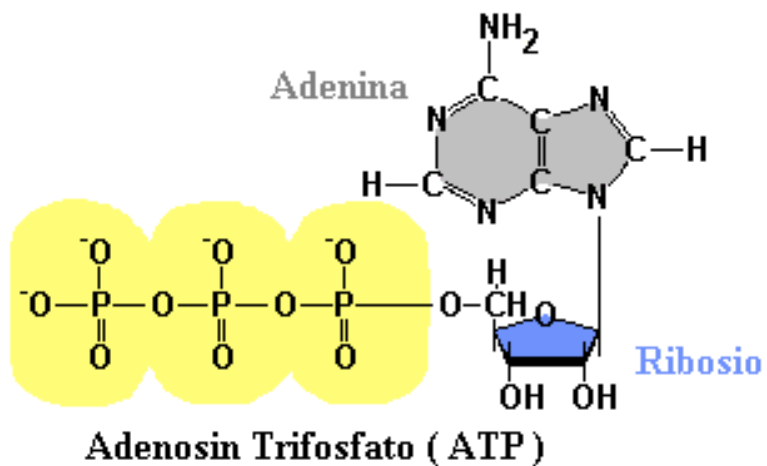
Una forma l'anticodone destinato ad accoppiarsi (base contro base) alla tripletta complementare di una molecola di m-RNA, mentre la tripletta sita all'estremità libera 3' si lega covalentemente ad un aminoacido specifico

TRASCRIZIONE

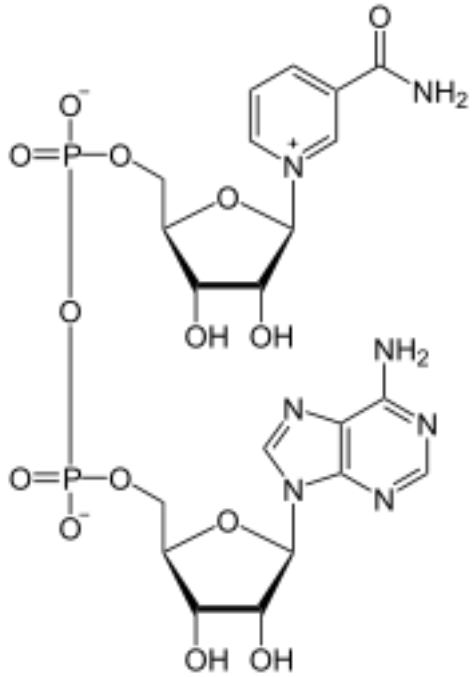


TRADUZIONE





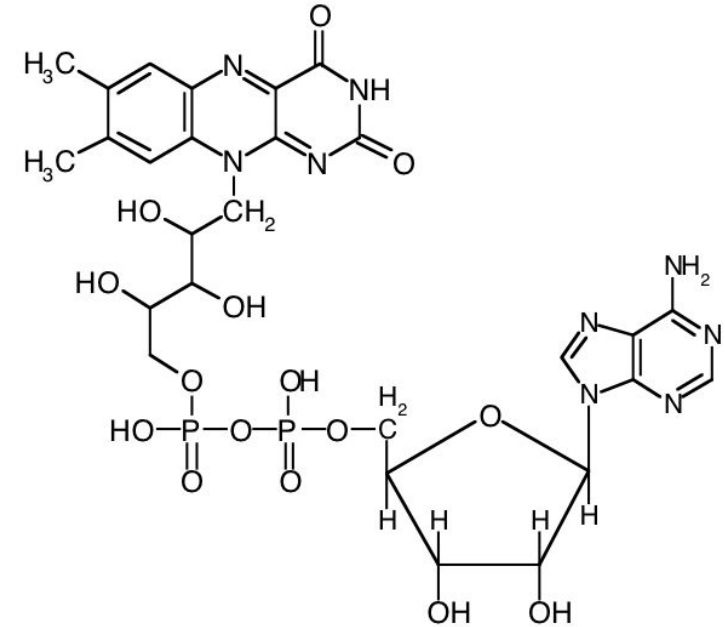
Quasi tutte le reazioni cellulari e i processi dell'organismo che richiedono energia vengono alimentati dalla conversione di ATP in ADP; tra di esse vi sono, ad esempio, la trasmissione degli impulsi nervosi, la contrazione muscolare, i trasporti attivi attraverso le membrane plasmatiche, la sintesi delle proteine e la divisione cellulare. Nei vertebrati il gruppo fosfato necessario a questa reazione viene conservato in un composto, chiamato creatinfosfato, che si trova soprattutto nel tessuto muscolare. La respirazione cellulare è un processo che avviene nelle cellule in presenza di ossigeno (aerobiosi), attraverso il quale le sostanze nutritive derivanti dalla digestione (negli animali) o dalla fotosintesi vengono ossidate allo scopo di produrre l'energia necessaria al metabolismo. In particolare, la principale molecola che agisce da substrato per la respirazione cellulare è il glucosio; l'energia che si ottiene viene immagazzinata nei legami ad alta energia contenuti nella molecola adenosina trifosfato, ATP. La respirazione cellulare porta complessivamente alla formazione netta di 38 molecole di ATP per ogni molecola di glucosio coinvolta nella reazione. La glicolisi può costituire, in presenza di ossigeno, il primo ciclo di reazioni della respirazione cellulare.



Nicotinammide Adenina Dinucleotide (NADH).

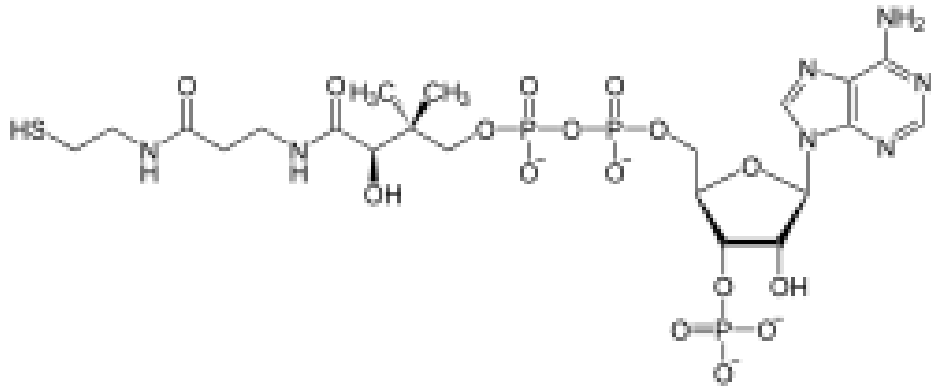
Molecola trasportatrice di elettroni, ruolo importante nel ciclo di Krebs.

Il **ciclo di Krebs** (anche detto **ciclo** degli acidi tricarbossilici, **ciclo** dell'acido citrico e **ciclo** dell'ossalacetato) è un **ciclo** metabolico **di** importanza fondamentale in tutte le cellule che utilizzano ossigeno nel processo della respirazione cellulare.



FAD (FlavinAdeninDinucleotide)

Molecola trasportatrice di idrogeno nel ciclo di Krebs



Il **coenzima A** (spesso indicato come **CoA**, **CoASH**, o **HSCoA**) è una molecola fondamentale nel metabolismo. Partecipa a **vie** metaboliche basilari quali l'ossidazione degli acidi grassi e il ciclo di Krebs. La sua funzione è di trasportare gruppi acile, quali l'acetile, sotto forma di tioesteri (ad alta energia). Quando la molecola di coenzima A trasporta un gruppo acetilico viene definita acetil-CoA.

La comparsa della sintesi proteica controllata dagli acidi nucleici fu indubbiamente uno degli eventi cruciali che portarono alla formazione della prima cellula.

Un altro dovrebbe essere stato lo sviluppo della membrana esterna.

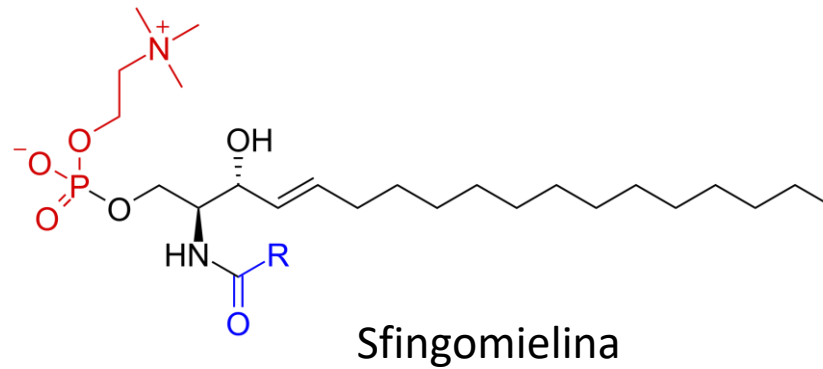
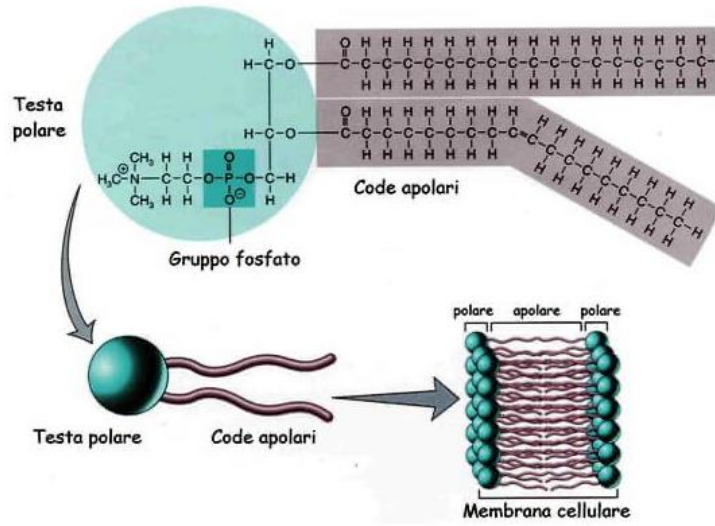
Le proteine sintetizzate sotto il controllo di una certa specie di RNA non avrebbero potuto facilitarne la riproduzione se non fossero state trattenute nelle sue vicinanze

In sintesi:

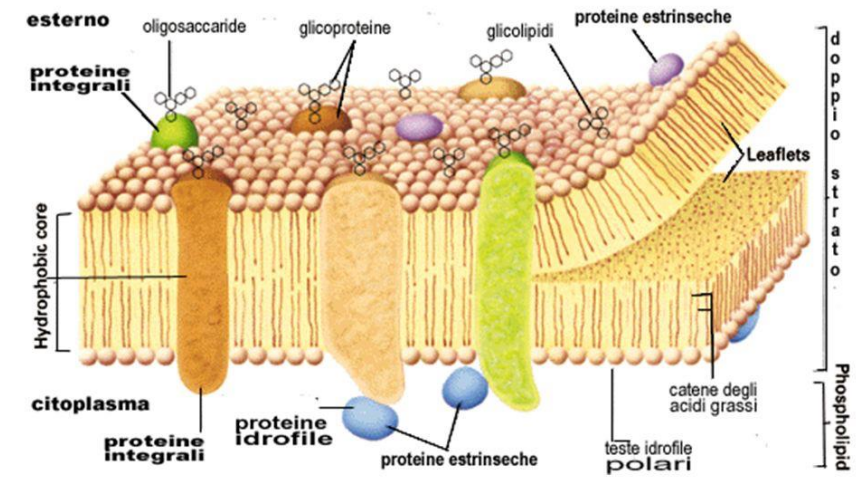
Le cellule si sono formate sulla Terra circa 3.5 miliardi di anni fa per **aggregazione spontanea** di molecole.

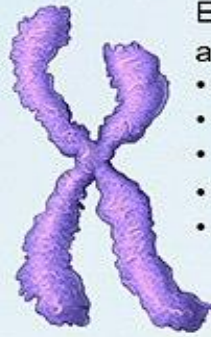
Da quanto sappiamo sugli organismi attualmente viventi e sulle molecole che contengono è presumibile che almeno tre tappe abbiano necessariamente preceduto la comparsa della prima cellula:

- 1) formazione di polimeri di RNA capaci di autoduplicarsi mediante un meccanismo di appaiamento complementare di basi
- 2) Lo sviluppo di meccanismi attraverso i quali una molecola di RNA potesse dirigere la sintesi di una proteina
- 3) La formazione di una membrana lipidica per racchiudere il miscuglio di RNA autoduplicantesi e di molecole proteiche.
- 4) Più tardi, nel corso del processo evolutivo il DNA assunse il ruolo dell'RNA come materiale ereditario.



Le membrane cellulari: modello a mosaico fluido





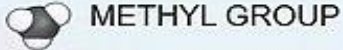
CHROMOSOME

EPIGENETIC MECHANISMS

are affected by these factors and processes:

- **Development** (in utero, childhood)
- **Environmental chemicals**
- **Drugs/Pharmaceuticals**
- **Aging**
- **Diet**

DNA



METHYL GROUP

DNA methylation
 Methyl group (an epigenetic factor found in some dietary sources) can tag DNA and activate or repress genes.

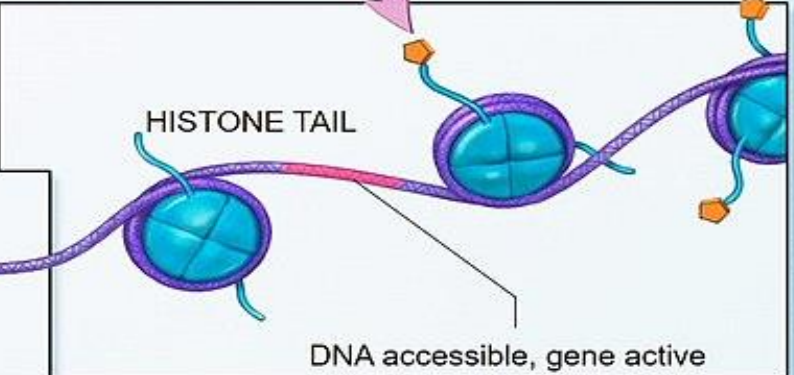
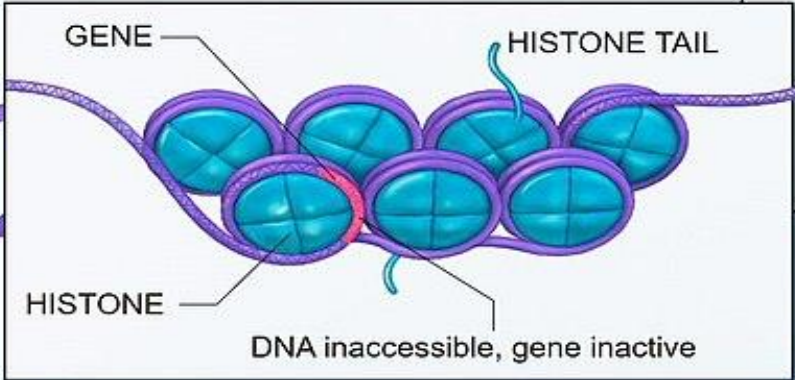
CHROMATIN

HEALTH ENDPOINTS

- **Cancer**
- **Autoimmune disease**
- **Mental disorders**
- **Diabetes**



EPIGENETIC FACTOR



Histone modification

The binding of epigenetic factors to histone "tails" alters the extent to which DNA is wrapped around histones and the availability of genes in the DNA to be activated.

Histones are proteins around which DNA can wind for compaction and gene regulation.

Cosa si intende per recettore?

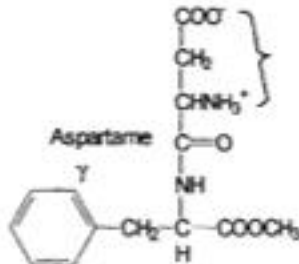
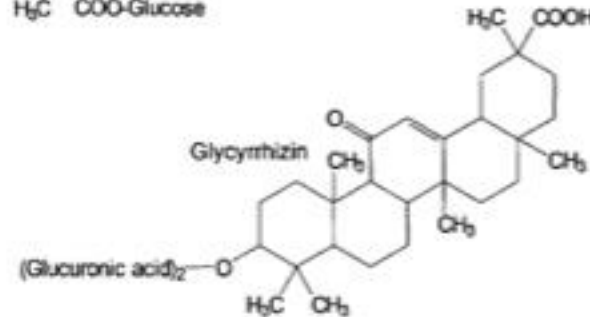
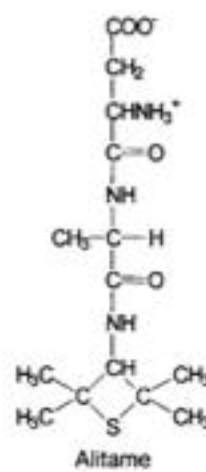
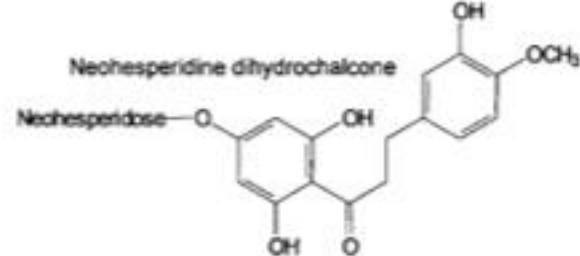
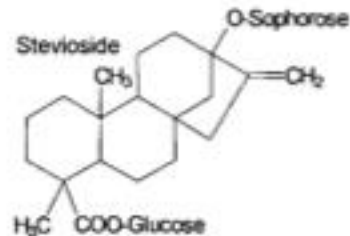
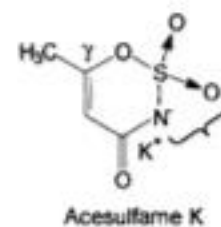
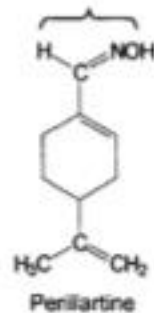
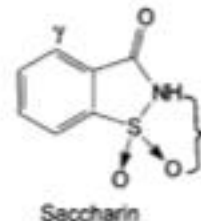
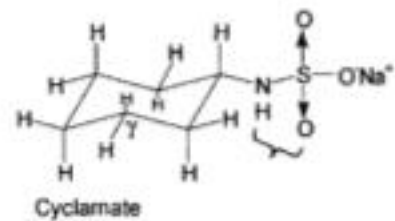
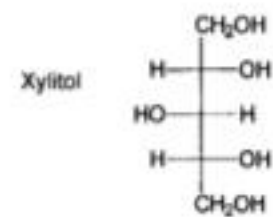
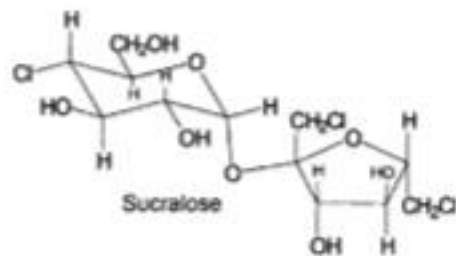
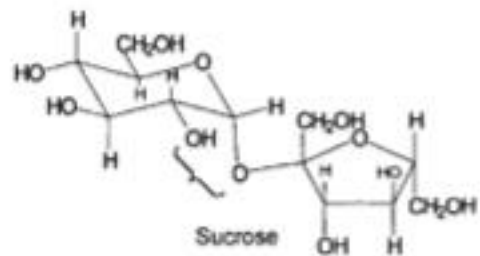
E' una molecola proteica in grado di riconoscere un particolare messaggero chimico.

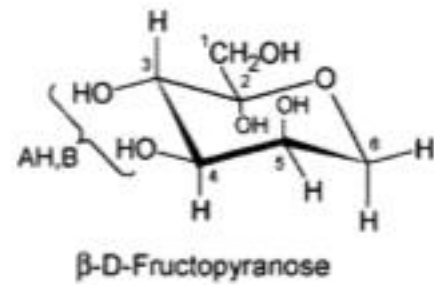
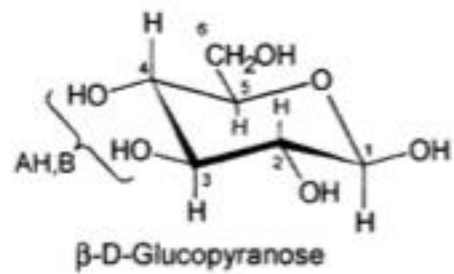
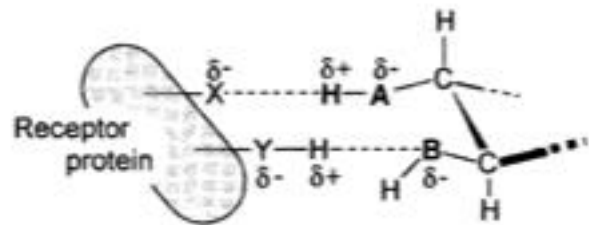
Il recettore riconosce il messaggero dalla sua conformazione e dalla distribuzione delle cariche elettriche che esso trasporta.

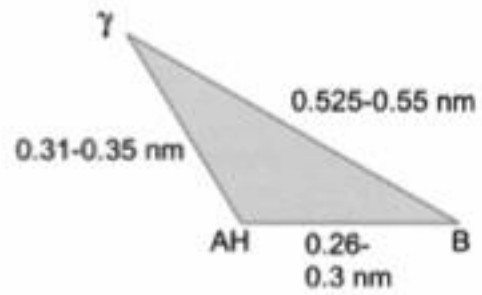
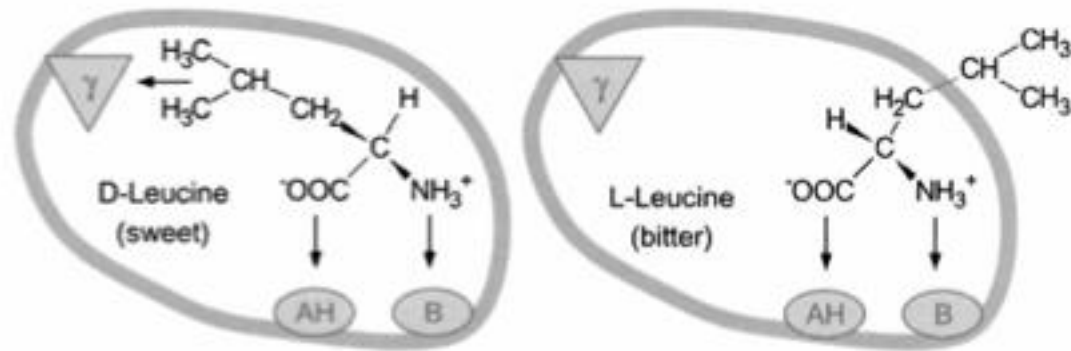
La molecola di messaggero è adatta al proprio recettore come una chiave alla propria serratura: si lega alle appropriate molecole proteiche, situate sulla membrana cellulare a va a determinare vari tipi di cambiamenti che interessano sia la membrana sia i processi che si svolgono all'interno della cellula.

Possiamo utilizzare un esempio tratto dalla chimica degli alimenti per illustrare in maniera un po' più immediata il concetto di recettore.

Si tratta di razionalizzare un aspetto che può generare perplessità: la grande varietà di struttura chimica di diversi agenti dolcificanti che, a prima vista, non consente di trovare una evidente relazione struttura-capacità dolcificante.







Il codice del vaccino Pfizer è contenuto in una sequenza di 4824 caratteri (basi azotate o nucleotidi).

L'*mRNA* inizia con un *cap* consistente dei nucleotidi G (guanina) e A (adenina). Perché?

E' una segnalazione che si tratta di materiale genetico proveniente dal nucleo della cellula(in realtà è una menzogna, indispensabile perché non intervengano meccanismi di difesa cellulare e conseguente distruzione dell'*mRNA*.)

Segue una regione non tradotta di 52 nucleotidi che specificano in quale parte del ribosoma (stampante 3D della cellula) dovrà essere inserito il codice da riprodurre.

Da dove si copia questa sequenza? Da quella di un gene umano che risulta particolarmente efficiente per l'indirizzamento.

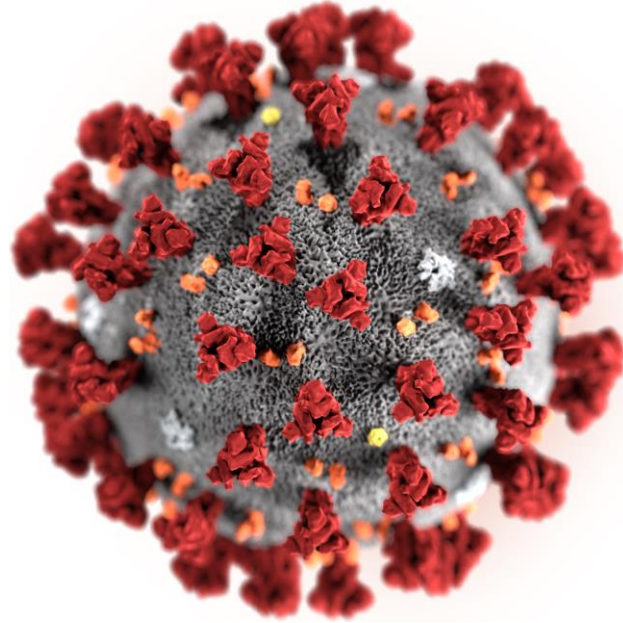
C'è poi una sequenza segnale di 48 nucleotidi che specificano la zona della cellula da cui le proteine create dovranno uscire.

Segue la fondamentale sequenza di 3777 nucleotidi che specifica le istruzioni per la costruzione di parti delle punte (*spikes*) dell'involucro del virus.

Queste stimoleranno il sistema immunitario a produrre gli anticorpi per la loro eliminazione e quindi per eliminare l'intero virus.

Da dove si prendono questi 3777 nucleotidi? Si copiano dalla parte corrispondente del virus.

Tuttavia sono importanti due variazioni. La proteina *spike* nel virus è sostenuta dall'involucro del virus, sintetizzata da sola la molecola collasserebbe non potendo più produrre antivirus efficaci.



Si sono sostituiti due amminoacidi (in posizione 986 e 987 con un altro amminoacido che rende le punte rigide anche senza l'involucro.

Il vaccino si chiude con 295 nucleotidi con funzioni di stabilizzazione e ottimizzazione dell'RNA e una coda ripetuta di 110 nucleotidi terminali, quasi tutti A (adenina) che servono a segnalare la fine del codice e a prevenirne il degrado dovuto all'uso ripetuto.