

POLISACCARIDI

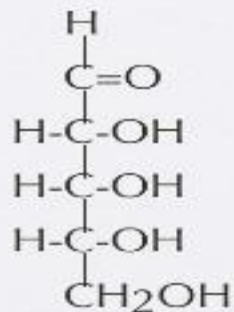
Componente		Percentuale del peso cellulare totale	
		batterio E. coli	cellula di mammifero
H ₂ O		70	70
Ioni inorganici (Na ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Cl ⁻ , HPO ₄ ²⁻ , HCO ₃ ⁻)		1	1
Zuccheri, a.a., nucleotidi, acidi grassi (e precursori) e altre piccole molecole		3	3
Fosfolipidi		2	3
Altri lipidi		-	2
Polisaccaridi	MACROMOLECOLE <div>80-90% del peso secco</div>	2	2
RNA		6	1,1
DNA		1	0,25
Proteine		15	18
Volume cellulare totale		2 x 10 ⁻¹² cm ³	4 x 10 ⁻⁹ cm ³
Volume cellulare relativo		1	2000

Molecole contenenti carbonio
(molecole organiche)

- I polisaccaridi sono polimeri di monosaccaridi (Dal greco monos: singolo, sacchar: zucchero)
- Sono formati da carbonio, idrogeno e ossigeno (1 atomo di carbonio per 1 molecola di acqua- carboidrati).
- Funzioni: 1) riserva energetica, 2) componenti di strutture di sostegno (parete cellulare delle piante e dei batteri) 3) componenti essenziali degli acidi nucleici 4) regolano funzione di proteine e lipidi.
- Sono classificati in base alla presenza di un **gruppo aldeidico o chetonico** o al **numero di atomi di carbonio** nello scheletro carbonioso.

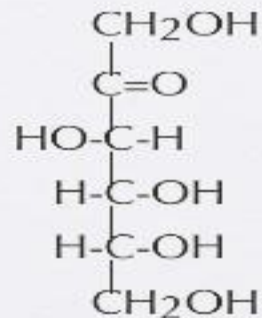
Monosaccharide classifications

Based on location of C=O



Aldose

aldehyde C=O

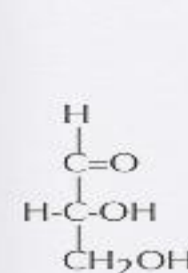


Ketose

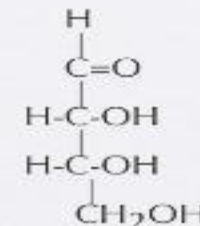
ketone C=O

Monosaccharide classifications

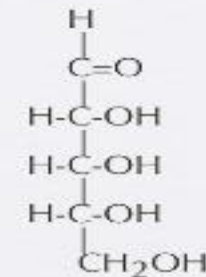
Number of carbon atoms in the chain



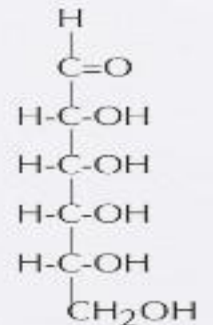
triose



tetrose



pentose



hexose

Can be either aldose or ketose sugar.

- La **gliceraldeide** è un trioso che presenta un atomo di carbonio **asimmetrico** (legato a 4 gruppi diversi) che dà la possibilità di formazione di una coppia di **isomeri** con strutture speculari non sovrapponibili (con il gruppo OH a destra o a sinistra dell'atomo di carbonio asimmetrico, forme isomeriche D e L, rispettivamente).
- Questi isomeri vengono definiti isomeri ottici o enantiomeri perchè in grado di ruotare il piano della luce polarizzata verso destra (+) o sinistra (-).
- I monosaccaridi che hanno la stessa configurazione della gliceraldeide sul penultimo atomo di carbonio verranno definiti come appartenenti alla serie D o L.

Isomeri: molecole che hanno lo stesso numero e lo stesso tipo di atomi ma legati in modo diverso tra loro.

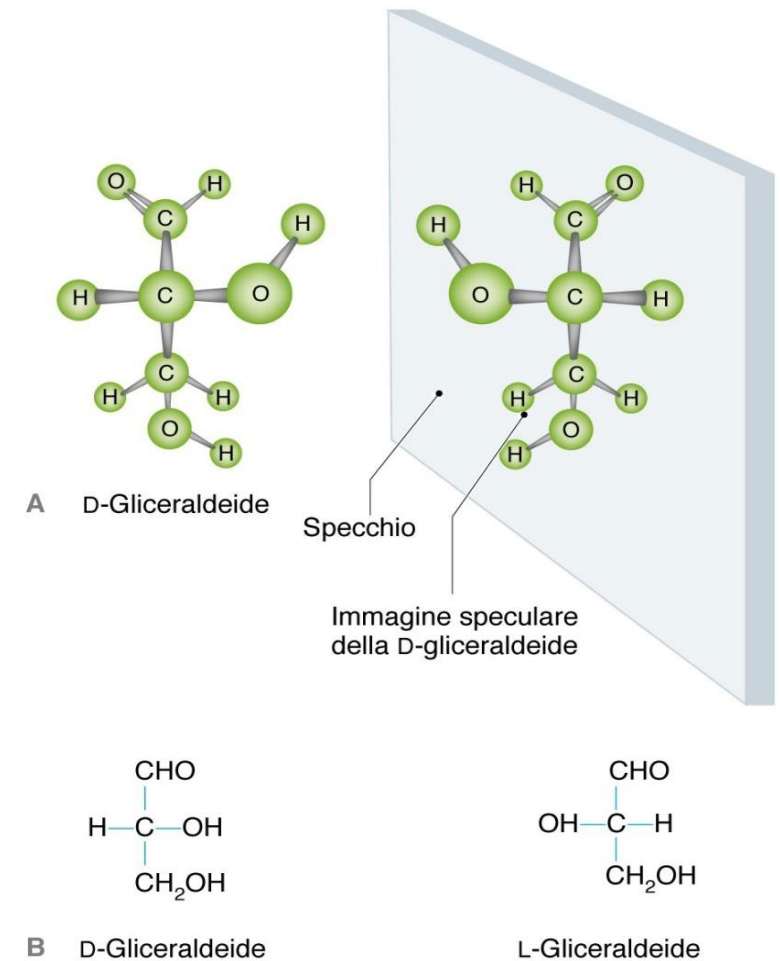
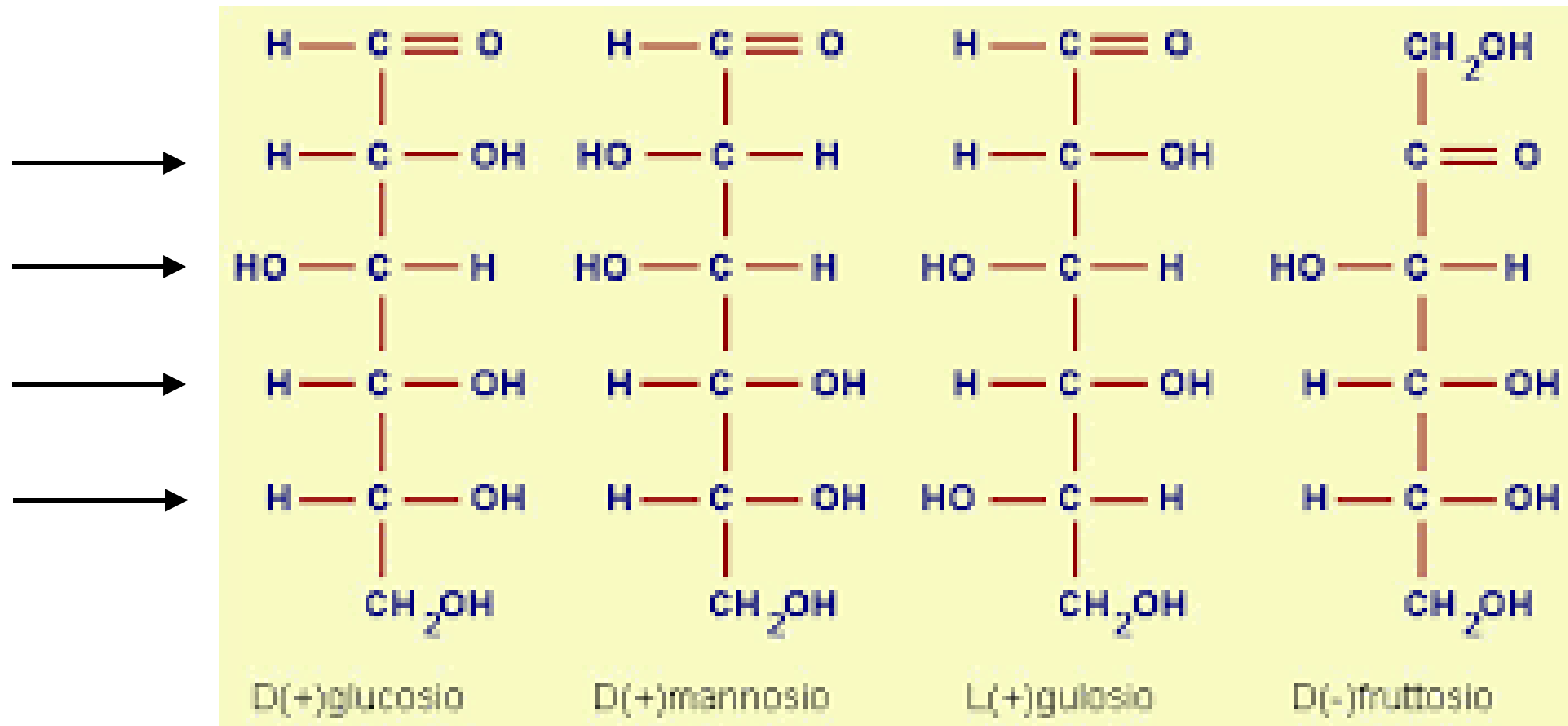


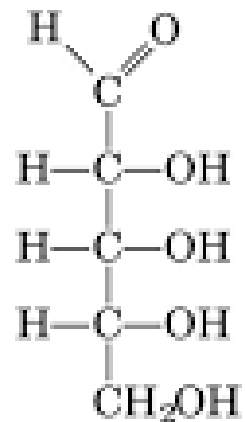
FIGURA 1.11 Le due forme isomeriche della gliceraldeide. (A) L'atomo di carbonio centrale è asimmetrico e può avere il gruppo OH legato a destra (D-gliceraldeide) oppure, nell'immagine speculare, legato a sinistra (L-gliceraldeide). (B) Formule di struttura della D- ed L-gliceraldeide.

Il numero di isomeri dipende dal numero di atomi di carbonio asimmetrici
(2^4 isomeri per un esoso- 4 atomi di carbonio asimmetrici)

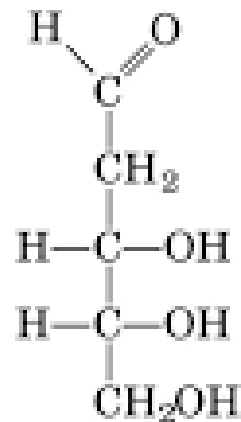


MONOSACCARIDI

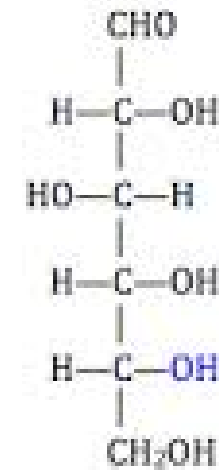
Il **D-glucosio** è l'aldoesoso più diffuso in natura, presente allo stato libero in numerosi frutti zuccherini; si trova anche nella maggior parte dei liquidi organici, nel fegato, sangue e milza.



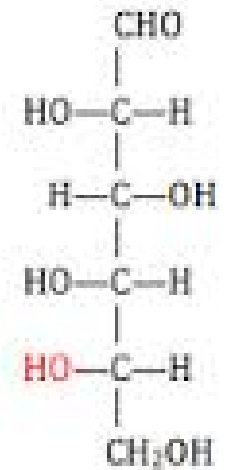
D-Ribosio
un aldopentoso



2-desossi-D-Ribosio
un aldopentoso



D-Glucose



L-Glucose

Il **D-ribosio** e **2-desossi-D-ribosio** sono aldopentosi presenti negli acidi nucleici (carbonio 1 è nel gruppo aldeidico)

- La ciclizzazione è una conseguenza della reazione di **semiacetalizzazione** che coinvolge il **gruppo aldeidico** (o chetonico) e il **gruppo alcolico** secondario dei seguenti atomi di C:

1) gruppo ossidrilico (**carbonio 4**) e aldeidico (carbonio 1) – anello 5 atomi-forma **furanosica** del **ribosio**,

2) gruppo ossidrilico (**carbonio 5**) e aldeidico (carbonio 1)- anello 6 atomi- forma **piranosica** del **glucosio**,

3) gruppo ossidrilico (**carbonio 5**) e chetonico (carbonio 2) (anello 5 atomi-forma **furanosica** del **fruttosio**).

- In base alla posizione del gruppo OH (semiacetalico o semichetalico) del carbonio 1 rispetto al piano su cui giace la forma ciclica dell'anello così formato si parlerà di **isomeri alfa o beta**.

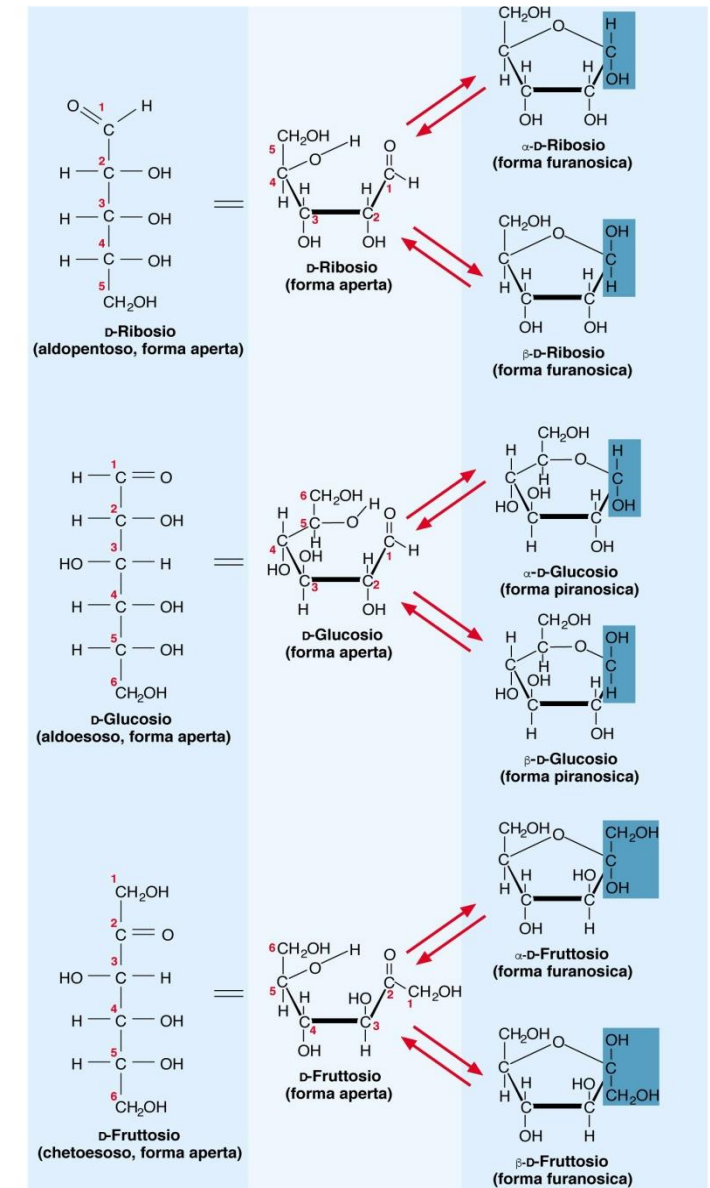
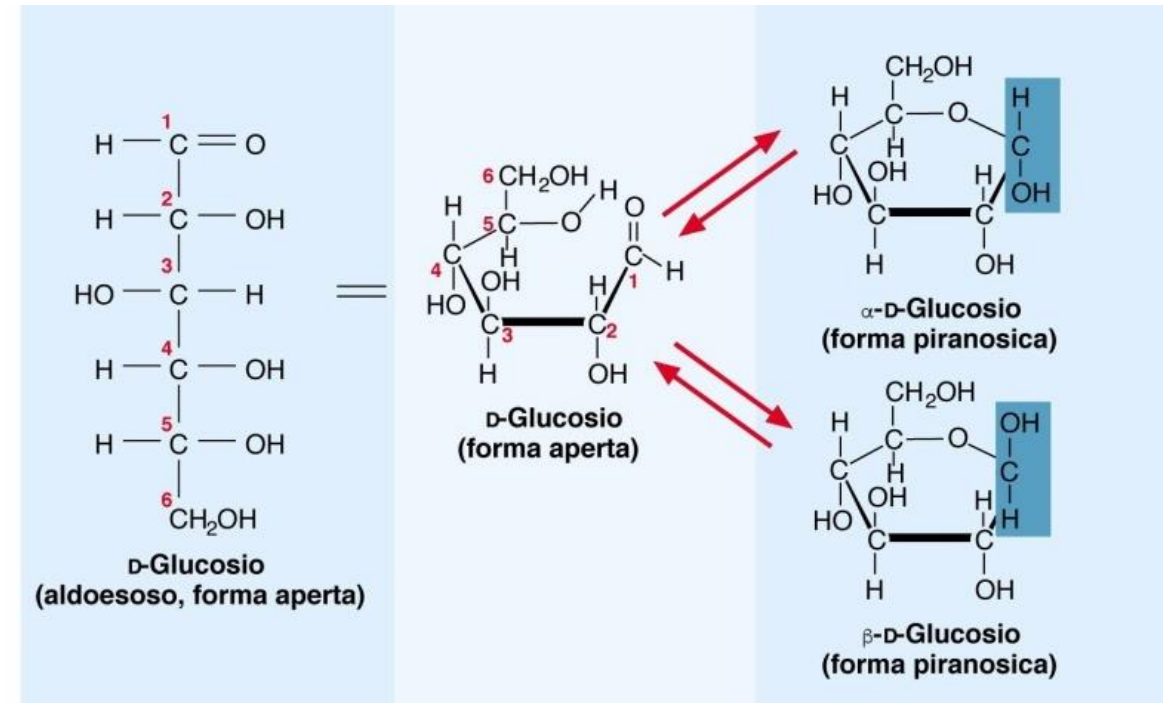
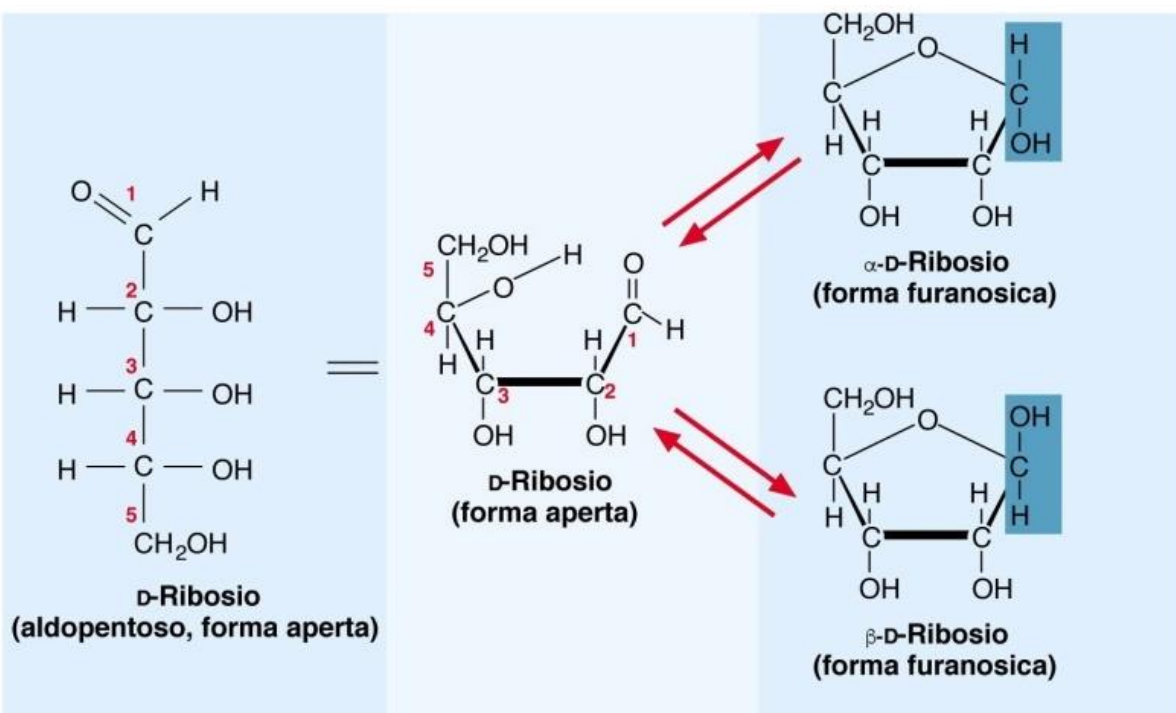


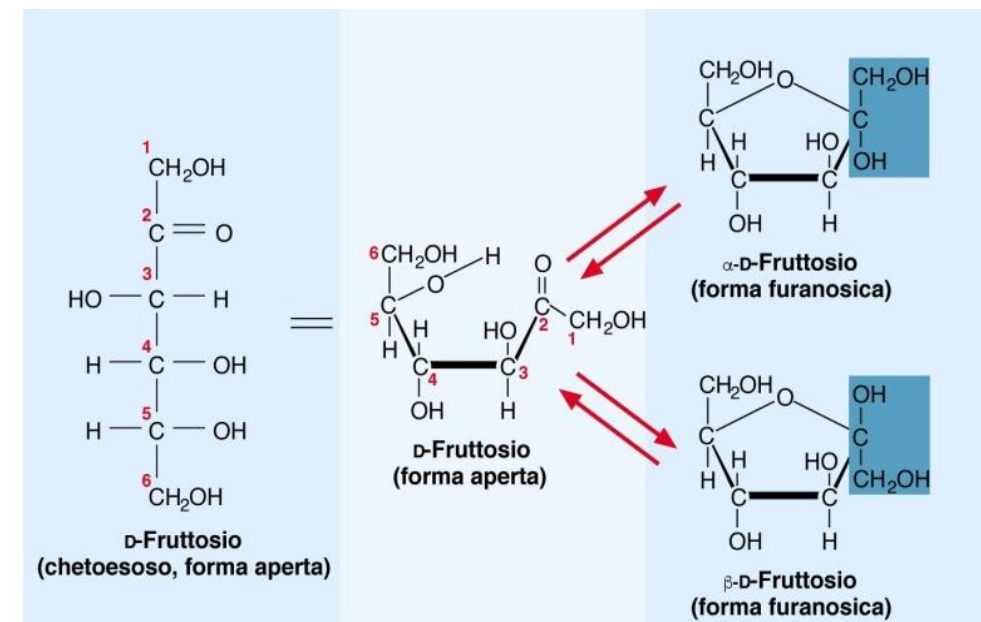
FIGURA 1.14 La catena carboniosa dei monosaccaridi si ripiega su se stessa e porta il gruppo aldeidico o chetonico in vicinanza di un gruppo alcolico. I due gruppi, reagendo, danno origine a strutture cicliche. L'atomo di carbonio che legava il gruppo aldeidico o chetonico, è un atomo di carbonio glicosidico; esso risulta asimmetrico e dà origine a due stereoisomeri (forme anomeriche): α e β .



1) gruppo ossidrilico (carbonio 4) e aldeidico (carbonio 1) – anello 5 atomi-forma furanosa del **ribosio**

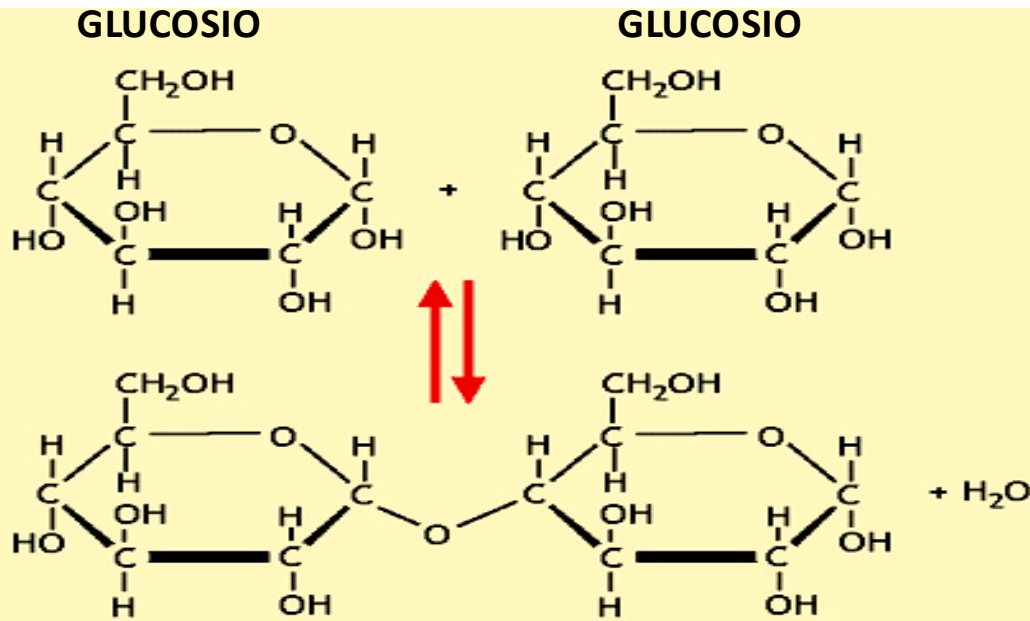
2) gruppo ossidrilico (carbonio 5) e aldeidico (carbonio 1)- anello 6 atomi- forma piranosa del **glucosio**

3) gruppo ossidrilico (5) e chetonico (carbonio 2) (anello 5 atomi-forma furanosa del **fruttosio**)



DISACCARIDI

Figura 1.16 Un monosio, in questo caso D-glucosio, può reagire tramite il suo gruppo glicosidico (che nella figura è in forma α) con un gruppo alcolico di un altro monosio (in questo caso con l'ossidrile in posizione 4 di una seconda molecola di D-glucosio) formando un legame glicosidico (nella figura un **legame α -1 \rightarrow 4-glicosidico**): il composto che si forma è un disaccaride (nella figura, il maltosio).



MALTOSIO (disaccaride)

Figura 1.18 Una molecola di saccarosio è formata da glucosio e fruttosio legati tramite i rispettivi gruppi glicosidici (**legame di-glicosidico**).

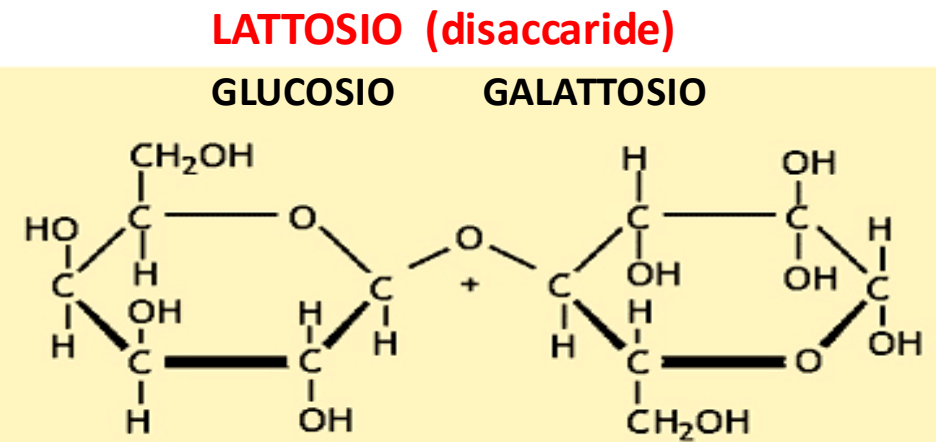


Figura 1.17 Il lattosio è costituito da una unità di galattosio, unita mediante un **legame β -1 \rightarrow 4-glicosidico** al carbonio in posizione 4 di una unità di glucosio.

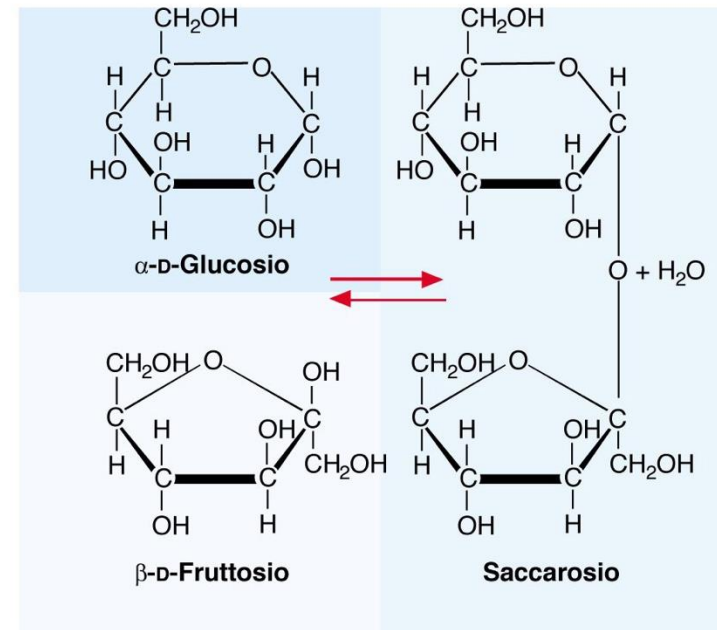


FIGURA 1.18 Saccarosio. Una molecola di saccarosio è formata da glucosio e fruttosio legati tramite i rispettivi gruppi glicosidici (legame di-glicosidico).

Oligosaccaridi (2 -10 monosaccaridi)

Sono presenti legati alle proteine e lipidi sulla superficie delle cellule: hanno un ruolo importante nel riconoscimento tra le cellule e nella funzione dei recettori.

D- desossiribosio è un
costituente dei nucleosidi (nel
DNA)

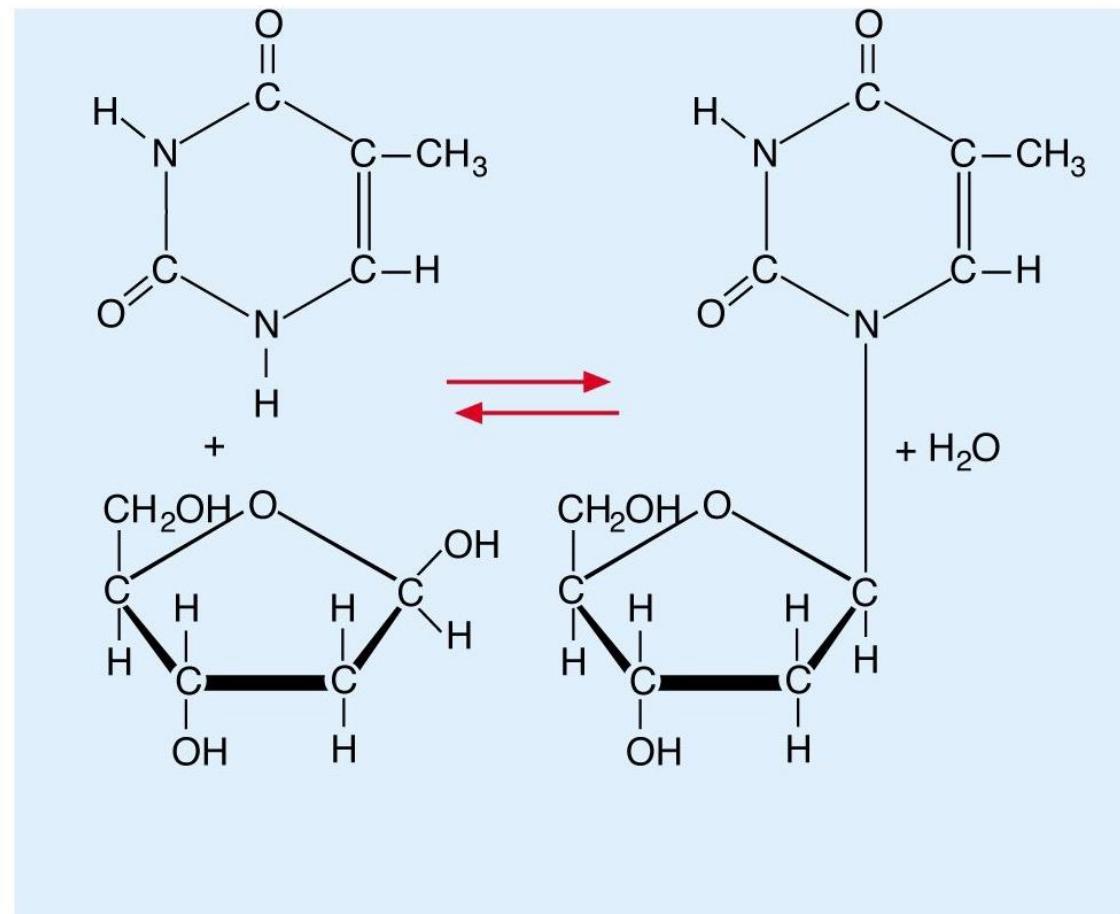


FIGURA 1.19 Formazione di un nucleoside. Il D-desossiribosio reagisce tramite il suo gruppo glicosidico (in conformazione β) con il gruppo NH di una base azotata (in questo caso la timina): si stabilisce così un legame C-N glicosidico (il nucleoside risultante è, in questo caso, la desossitimidina).

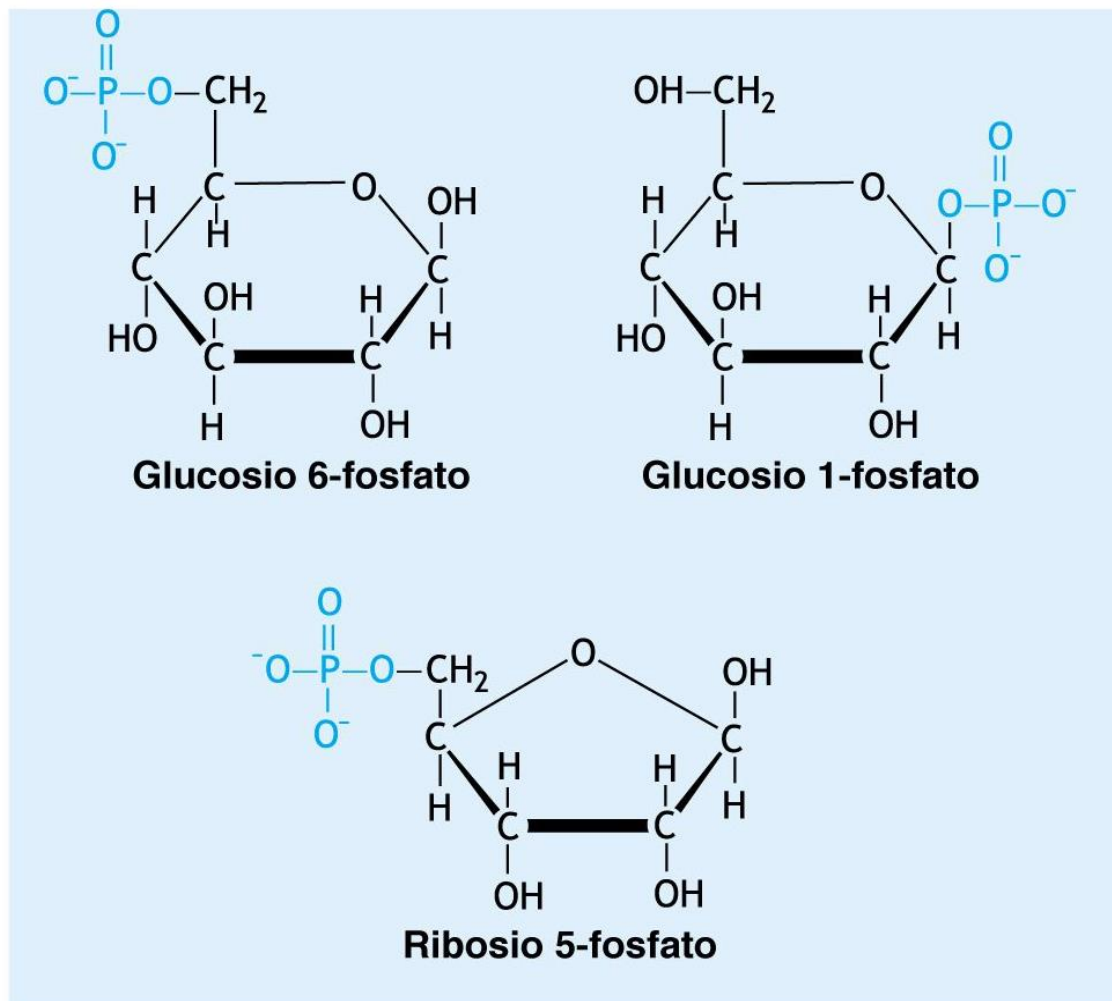


FIGURA 1.15 Alcuni esempi di monosaccaridi fosforilati.

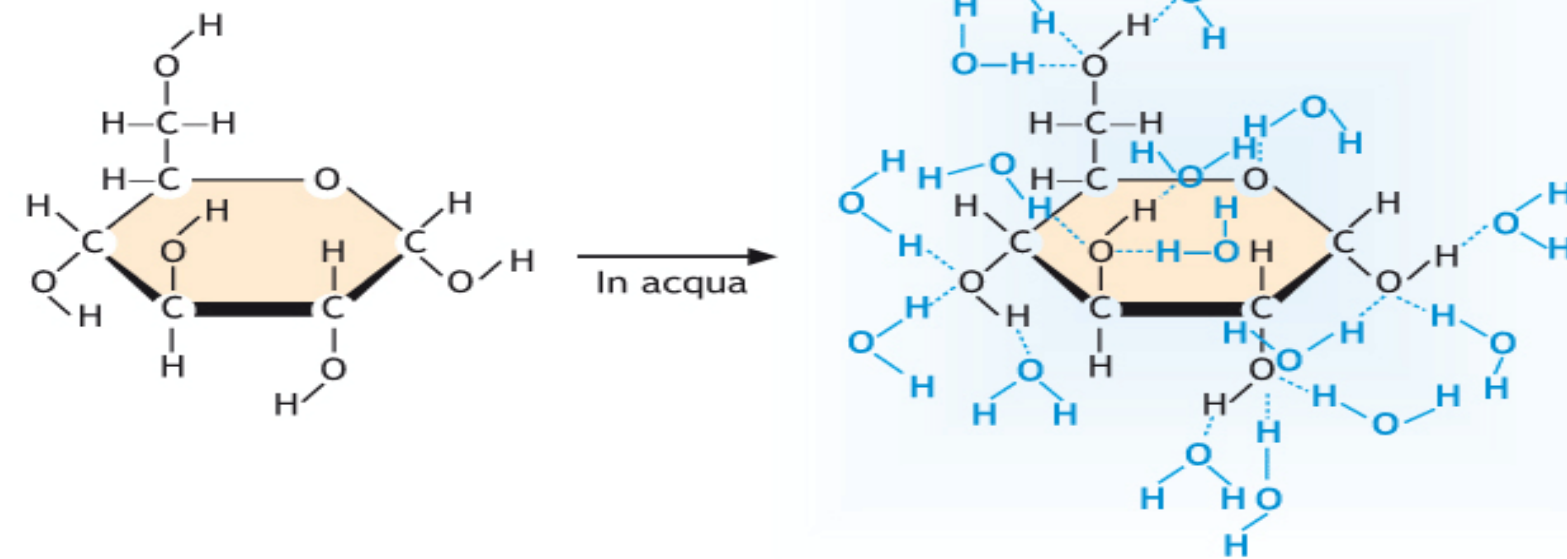
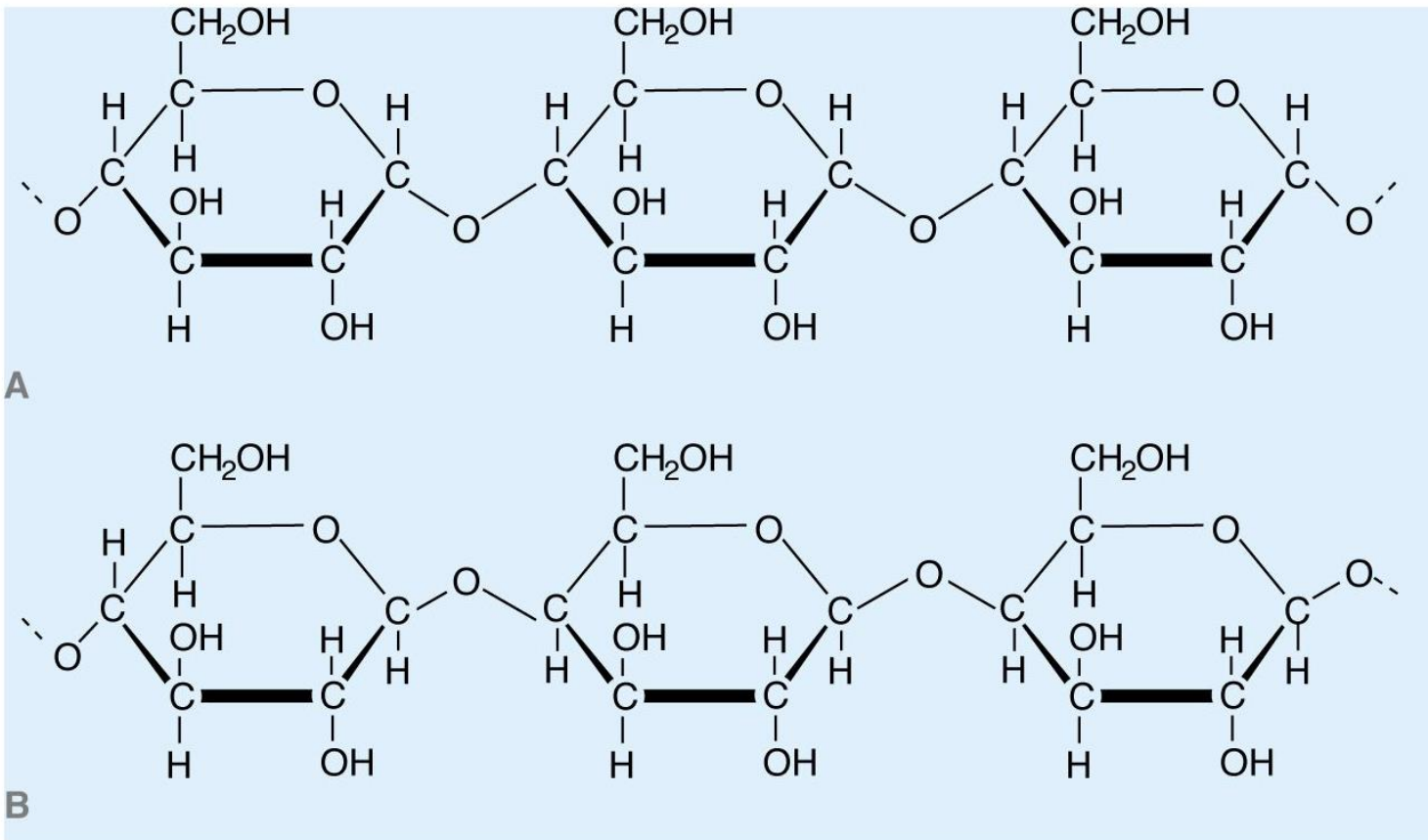


Figura 1.8 Reazione di solvatazione del glucosio. Sono i gruppi alcolici (OH) che possono formare legami idrogeno con le molecole di acqua.

Polisaccaridi: amilosio e cellulosa

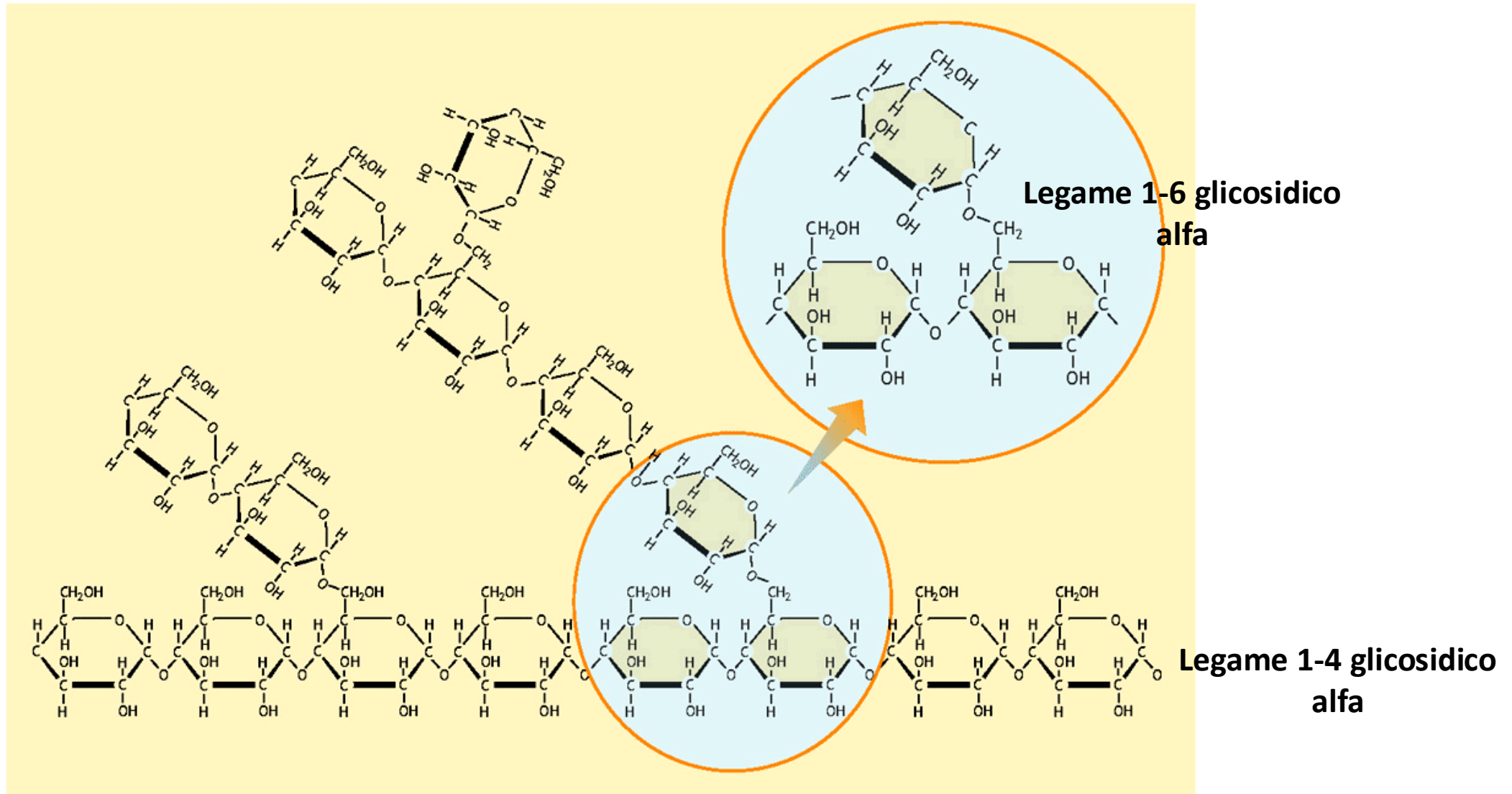
Se il numero di monosaccaridi che si legano è superiore a 10.



**Legame 1-4 glicosidico
alfa o beta**

FIGURA 1.20 Amilosio (A) e cellulosa (B). Differiscono solo per la conformazione α o β del legame glicosidico.

Polisaccaridi- glicogeno

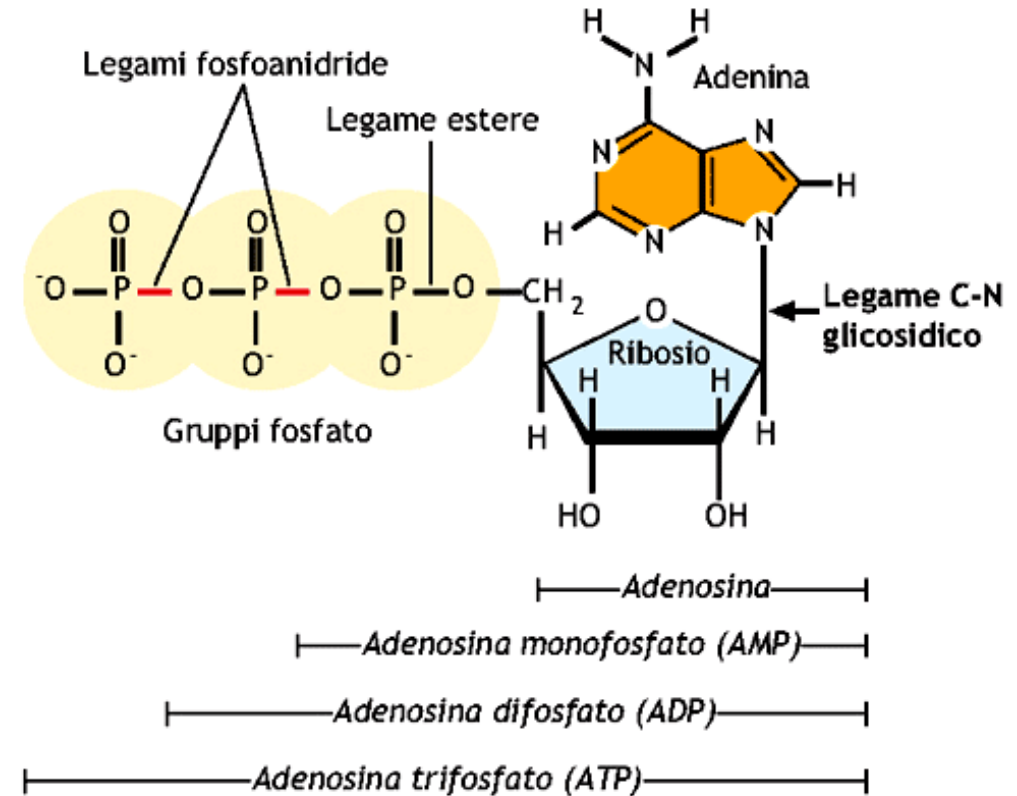


■ **Figura 1.21** Frammento di una molecola di glicogeno: le catene sono costituite da unità di glucosio unite da legami α -1 \rightarrow 4-glicosidici. Le ramificazioni si inseriscono sulle catene principali mediante legami α -1 \rightarrow 6-glicosidici.

ACIDI NUCLEICI

ACIDI NUCLEICI: DNA E RNA

- DNA ed RNA sono macromolecole per l'immagazzinamento, la trasmissione e l'espressione dell'informazione genetica (DNA-RNA-PROTEINE, flusso dell'informazione genetica);
- Sono polimeri di **nucleotidi**;
- I nucleotidi sono costituiti da **basi azotate** (puriniche o pirimidiniche) legate ad uno zucchero (**ribosio o desossiribosio**) **fosforilato**;
- L'unità **base-zucchero** si chiama **nucleoside**.



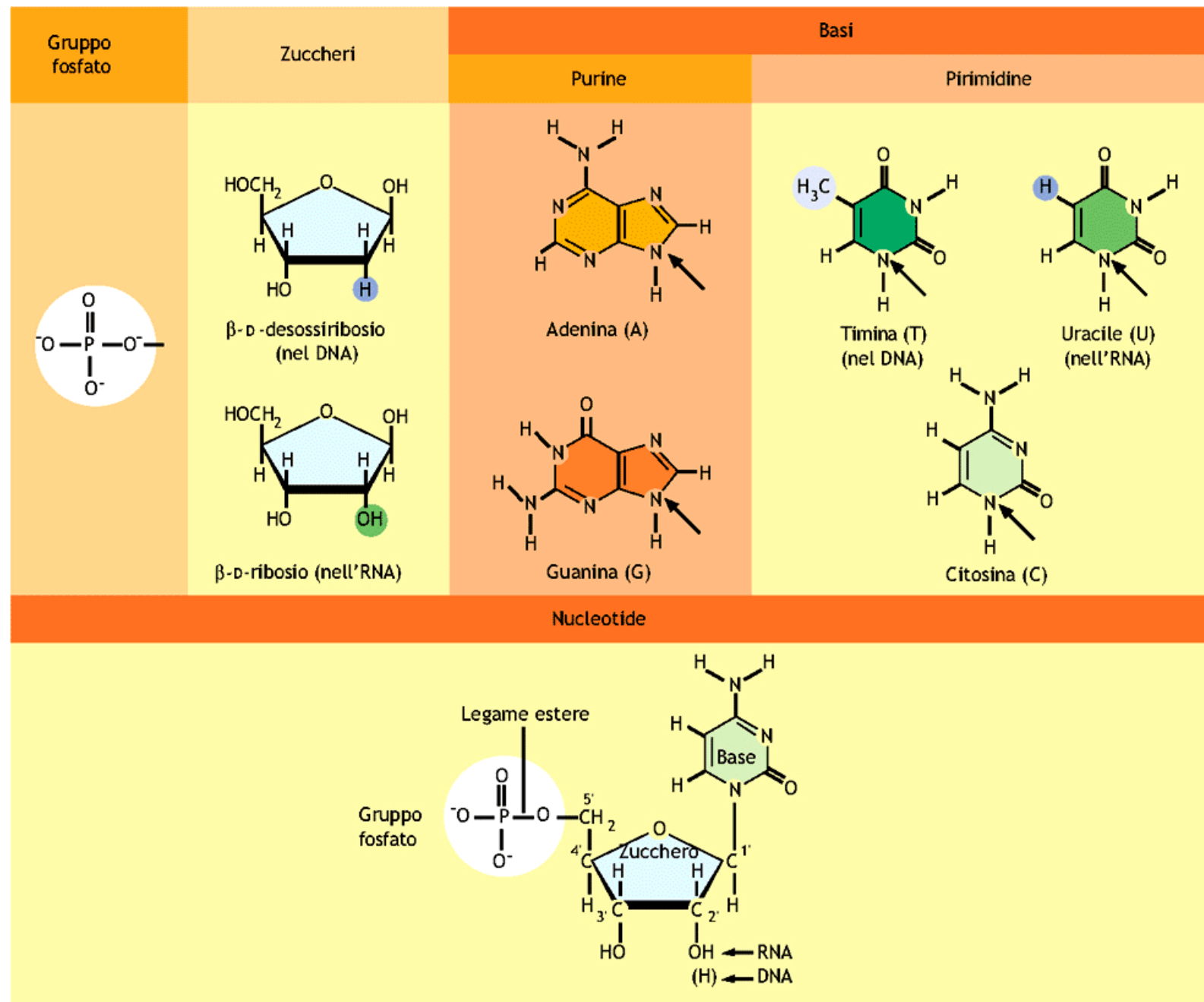
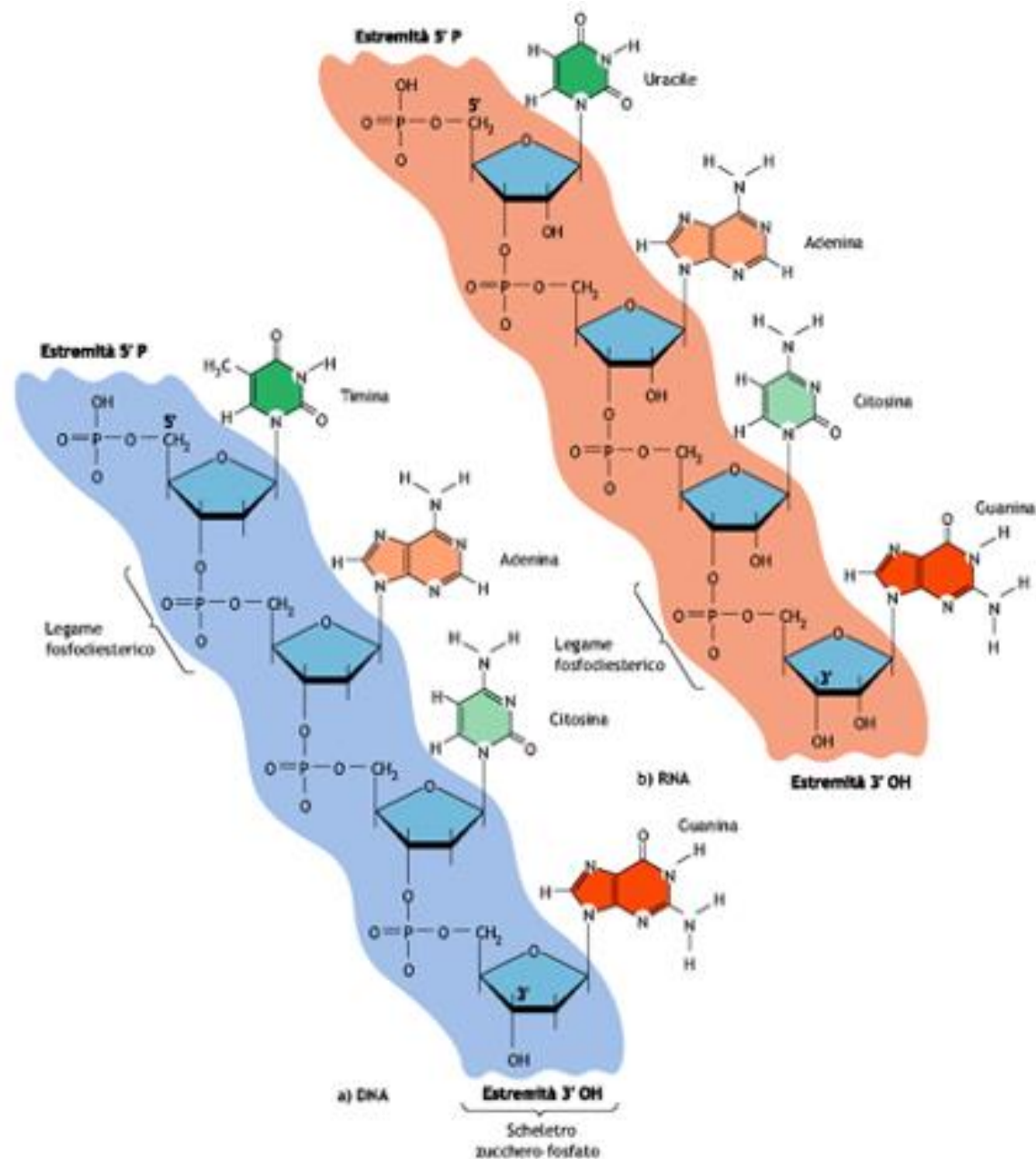
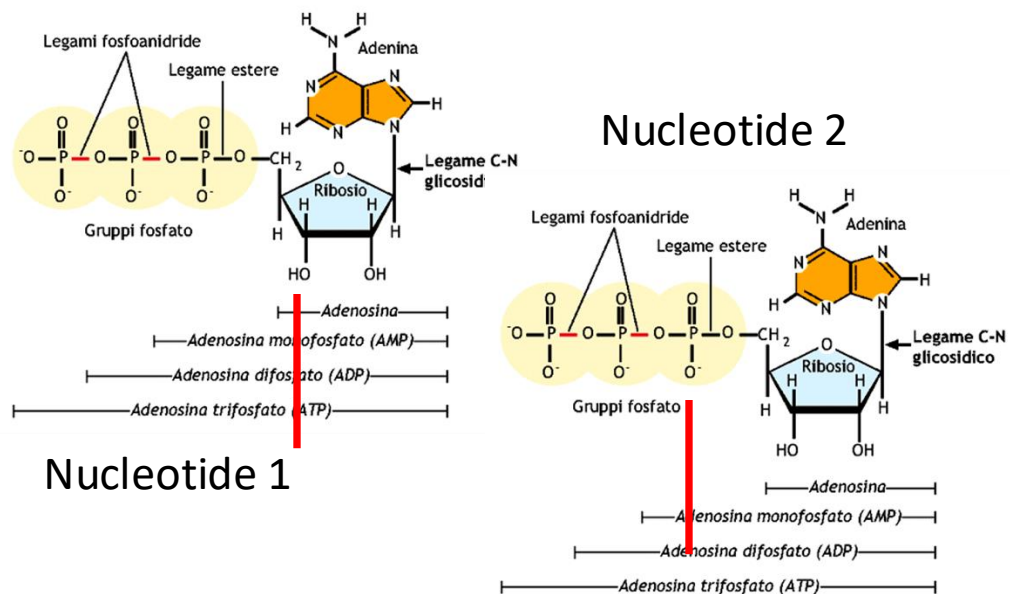


Figura 1.48 Elementi che costituiscono un nucleotide: gruppo fosfato; zucchero a 5 atomi di carbonio: D-ribosio (nell'RNA) o D-desossiribosio (nel DNA); basi azotate (le frecce indicano gli atomi di azoto impegnati nel legame con lo zucchero).

Figura 1.50 Costruzione di una singola elica. Gli acidi nucleici sono costituiti da catene lineari di nucleotidi uniti fra loro grazie ad un ponte fosfodiesterico che si instaura tra l'estremità 3'OH del primo nucleotide e l'estremità 5'P del secondo. Un polinucleotide così costituito ha, per convenzione, una polarità 5'P \rightarrow 3'OH. Sia nel DNA che nell'RNA, lo scheletro è rappresentato dal regolare alternarsi di molecole di zucchero e di acido fosforico, da cui sporgono le basi azotate.

- Il DNA ed RNA sono polimeri di nucleotidi legati tramite **legame fosfodiesterico** tra il gruppo 3'OH di un nucleotide e l'estremità 5'P (fosfato) del nucleotide successivo



- Il DNA ed RNA presentano entrambi una polarità 5'P- 3'OH.

IL DNA HA UNA STRUTTURA A DOPPIA ELICA

- Scheletro costituito dalle catene zucchero-fosfato all'esterno con le basi azotate impilate all'interno;
- Ogni filamento della doppia elica compie un giro completo attorno all'asse ogni **10.4-10.5** paia di basi;
- La distanza che intercorre tra due punti che definiscono un giro completo della doppia elica intorno all'asse (**3.4 nm**) rappresenta la frequenza di rotazione ed è chiamata **passo dell'elica**;
- Nella doppia elica i filamenti decorrono **in direzione opposta**.

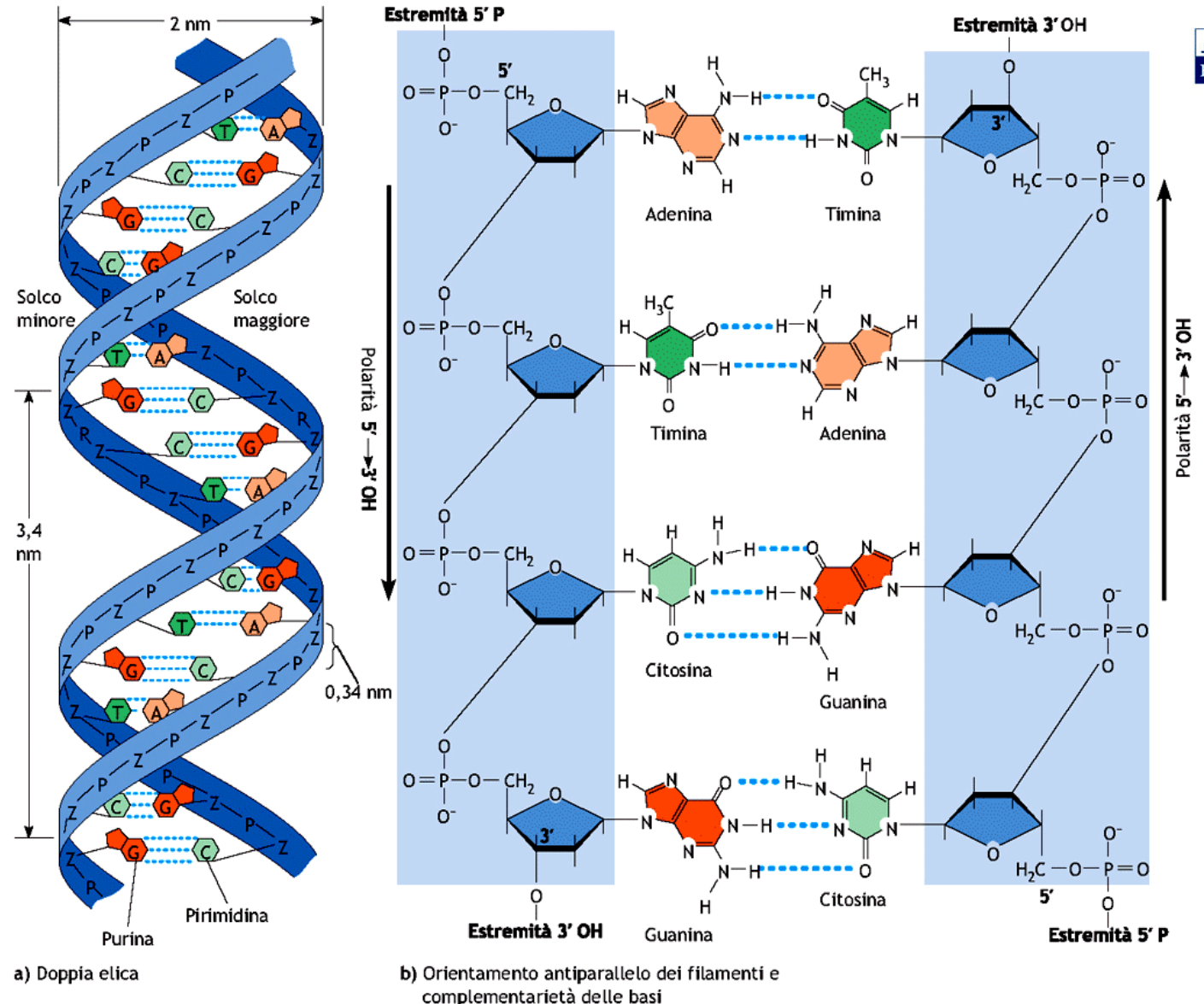
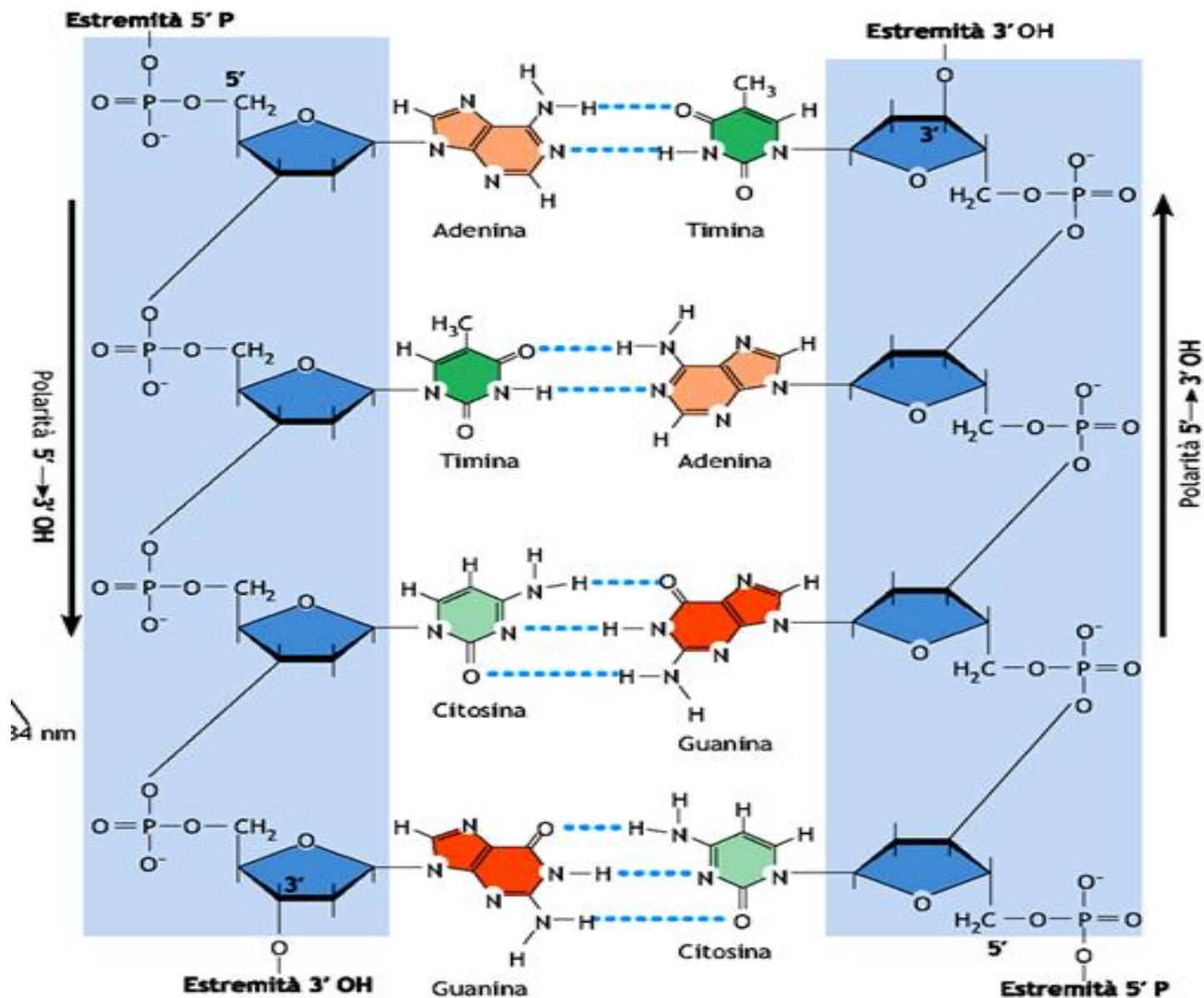


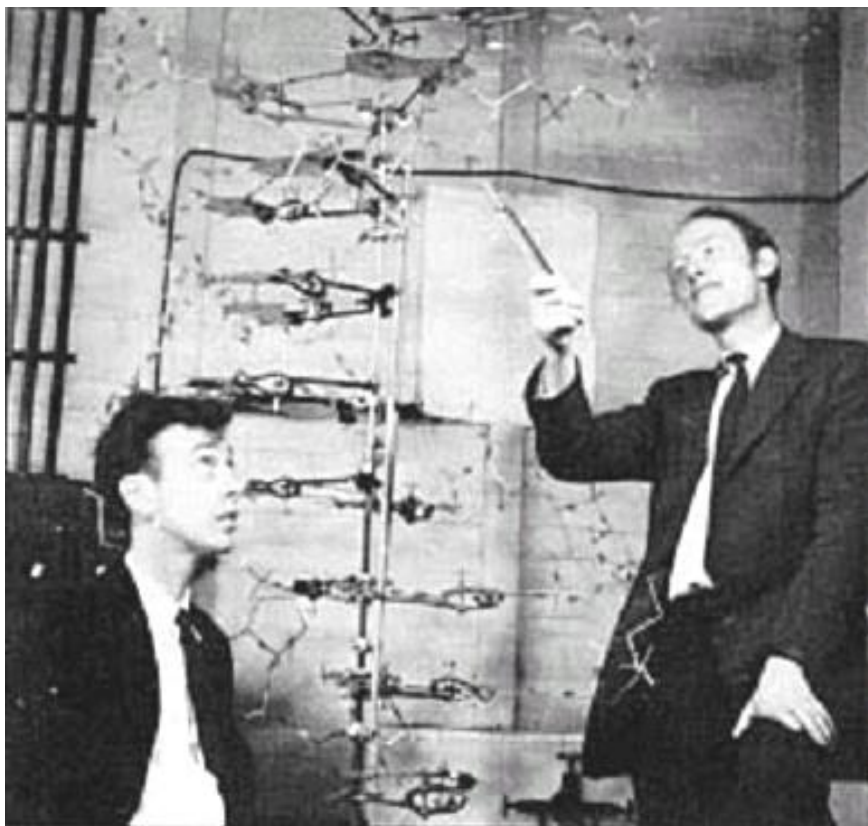
Figura 1.51 Le due eliche del DNA sono complementari e antiparallele. I legami idrogeno che si instaurano fra le basi complementari sono indicati dalle linee tratteggiate in blu. Gli accoppiamenti canonici nel DNA prevedono le coppie A=T e C≡G. Nei tratti a doppia elica dell'RNA, la coppia A=T è sostituita dalla coppia A=U. Inoltre, le due eliche (che hanno polarità 5'P → 3'OH) decorrono in direzione opposta (antiparallelismo).



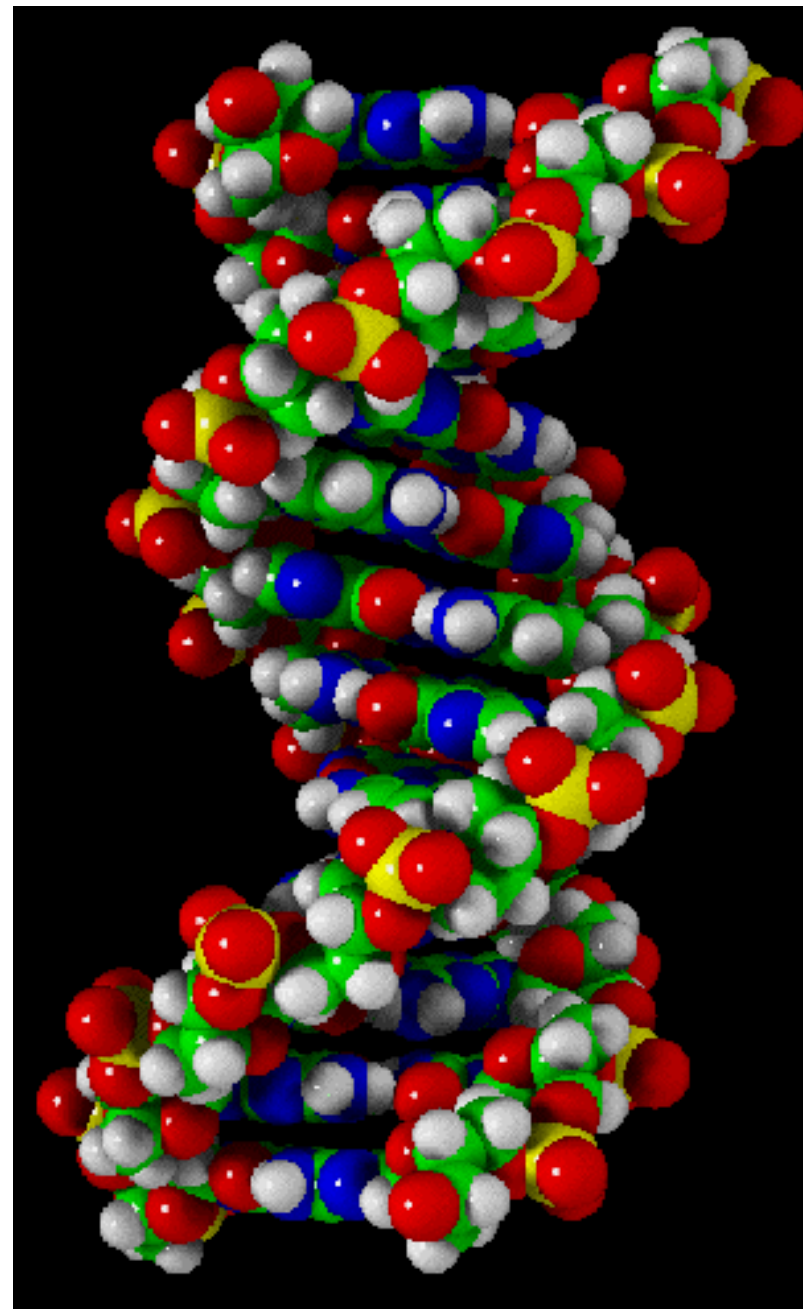
b) Orientamento antiparallelo dei filamenti e complementarietà delle basi

La doppia elica del DNA è stabilizzata da legami idrogeno tra le coppie di basi azotate:
2 legami idrogeno A/T
3 legami idrogeno C/G

La scoperta della struttura del DNA

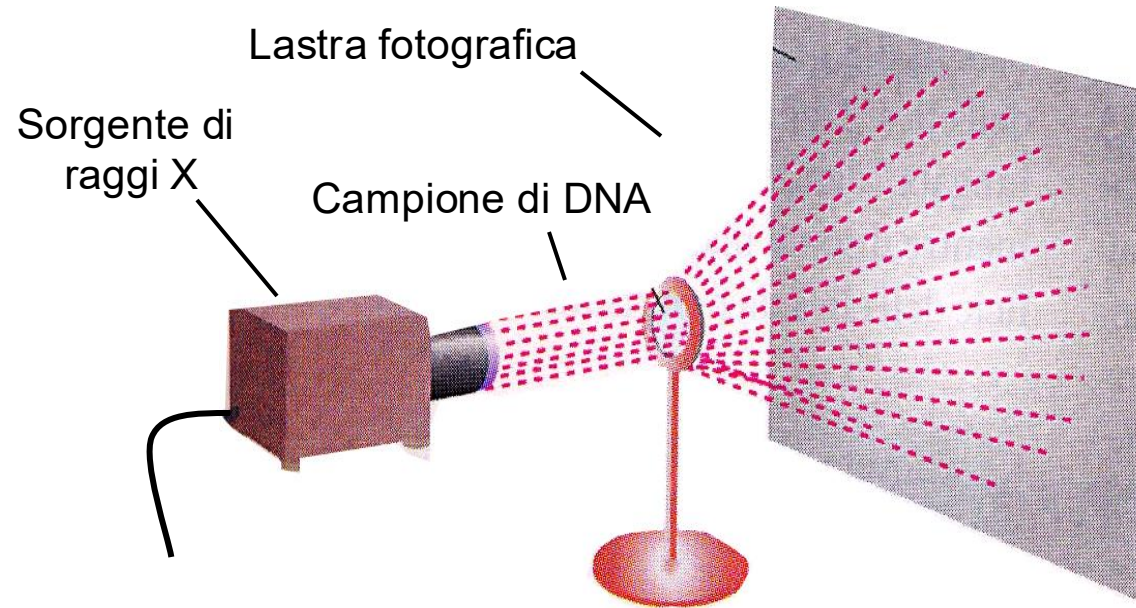


La scoperta della struttura del DNA avvenne alla Cambridge University nel **1953**, da parte dell'americano **James D. Watson**, ed un inglese, **Francis H. Crick**. Il loro modello per la struttura del DNA era principalmente basato su studi di **diffrazione dei raggi X**, ottenuti da **Maurice Wilkins** e **Rosalind Franklin**.



Analisi del DNA mediante diffrazione dei raggi X

- Un fascio parallelo di raggi X viene diretto su un arrangiamento regolare e ripetuto di atomi (in questo caso il DNA).
- Il raggio viene diffratto dagli atomi secondo uno schema che è caratteristico del peso atomico e della disposizione spaziale degli atomi nella molecola.
- I raggi X diffratti sono registrati su una lastra fotografica.

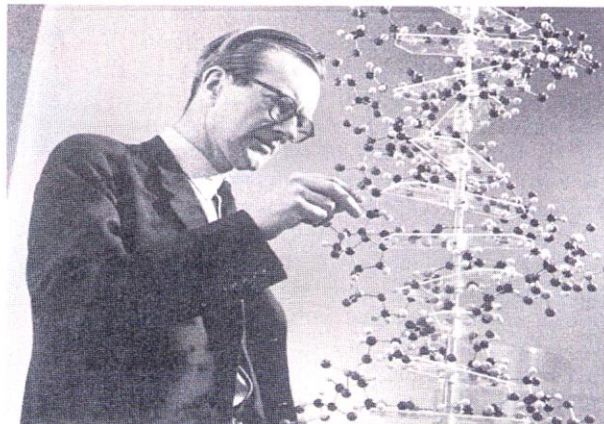


Analisi del DNA mediante diffrazione dei raggi X suggeriva che:

Il DNA era una struttura ad elica che presentava due periodicità distintive di 0,34 nm e 3,4 nm lungo l'asse della molecola.



Rosalind Franklin



**Maurice Wilkins (ricevette nel '62
il premio Nobel con Watson e Crick)**

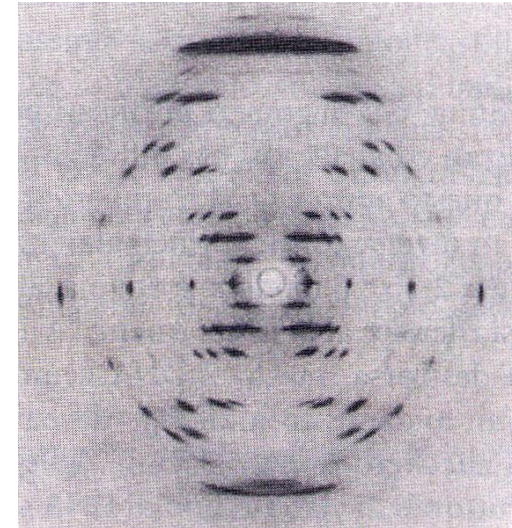
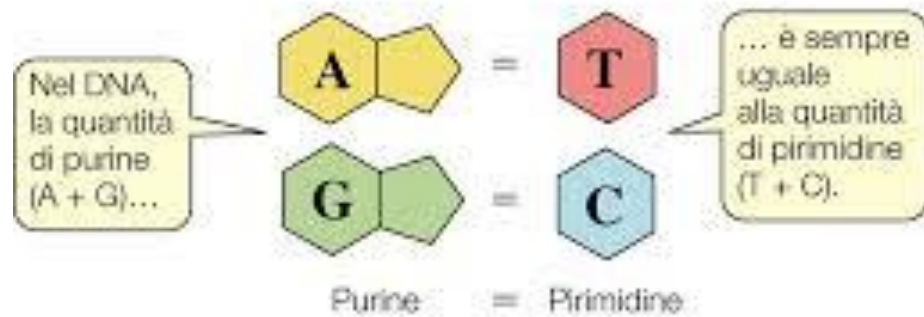


Immagine del DNA- diffrazione dei raggi X

Regola di Chargaff



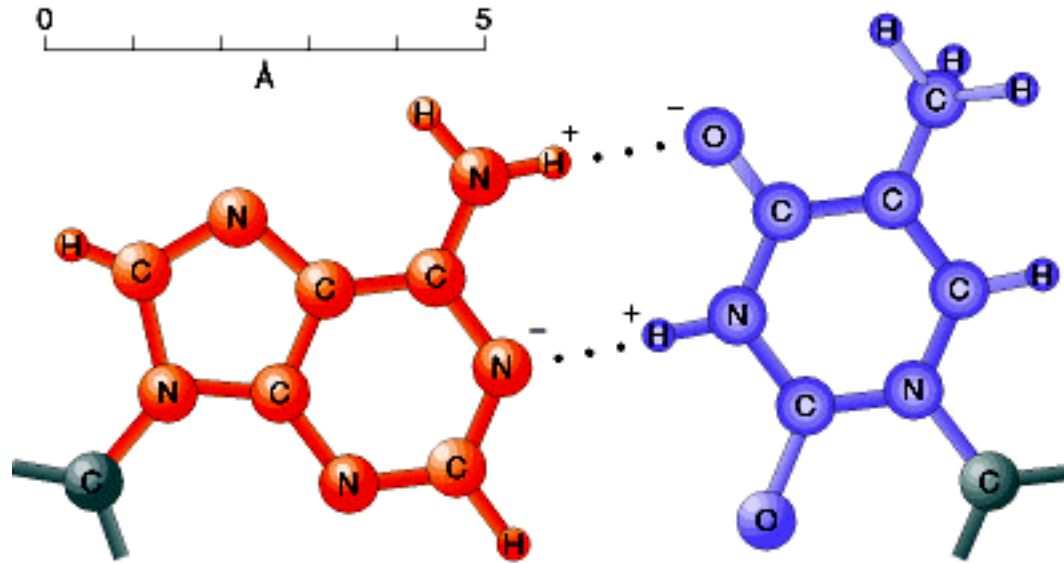
La regola di Chargaff:
la quantità di A è uguale alla quantità di T
la quantità di G è uguale alla quantità di C
la quantità di G+A è uguale alla quantità di C+T



- La quantità di A è uguale alla quantità di T
- La quantità di G è uguale alla quantità di C
- La quantità di A + G è uguale alla quantità di C + T
- Ogni specie è caratterizzata dal GC%

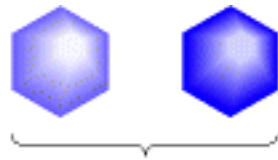
Chargaff, Erwin; Stephen Zamenhof; Charlotte Green (May 1950). "Composition of human desoxypentose nucleic acid". *Nature*. 165 (4202): 756–7. Bibcode:1950Natur.165..756C. doi:10.1038/165756b0. PMID 15416834.

Regole di appaiamento tra le basi

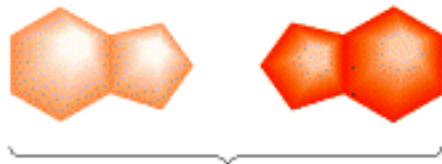


adenina

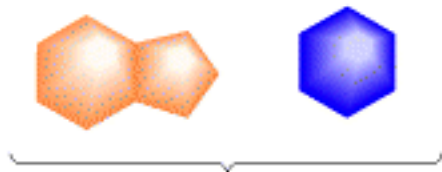
timina



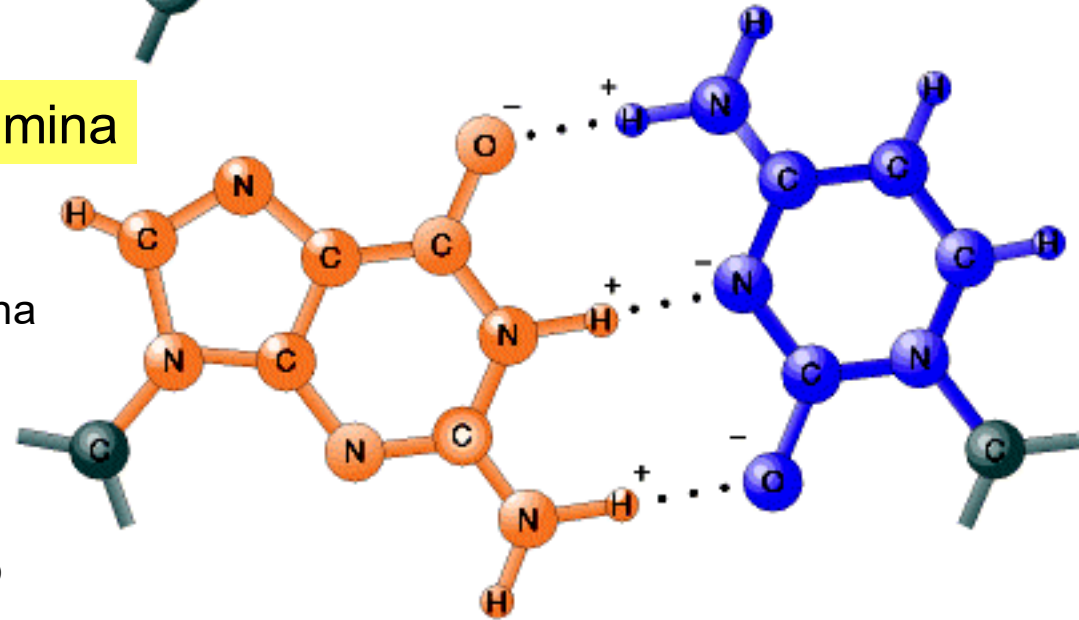
pirimidina + pirimidina
DNA troppo sottile



purina + purina
DNA troppo grosso



purina + pirimidina
spessore del DNA compatibile con l'analisi ai raggi X (spessore 2 nanometri)

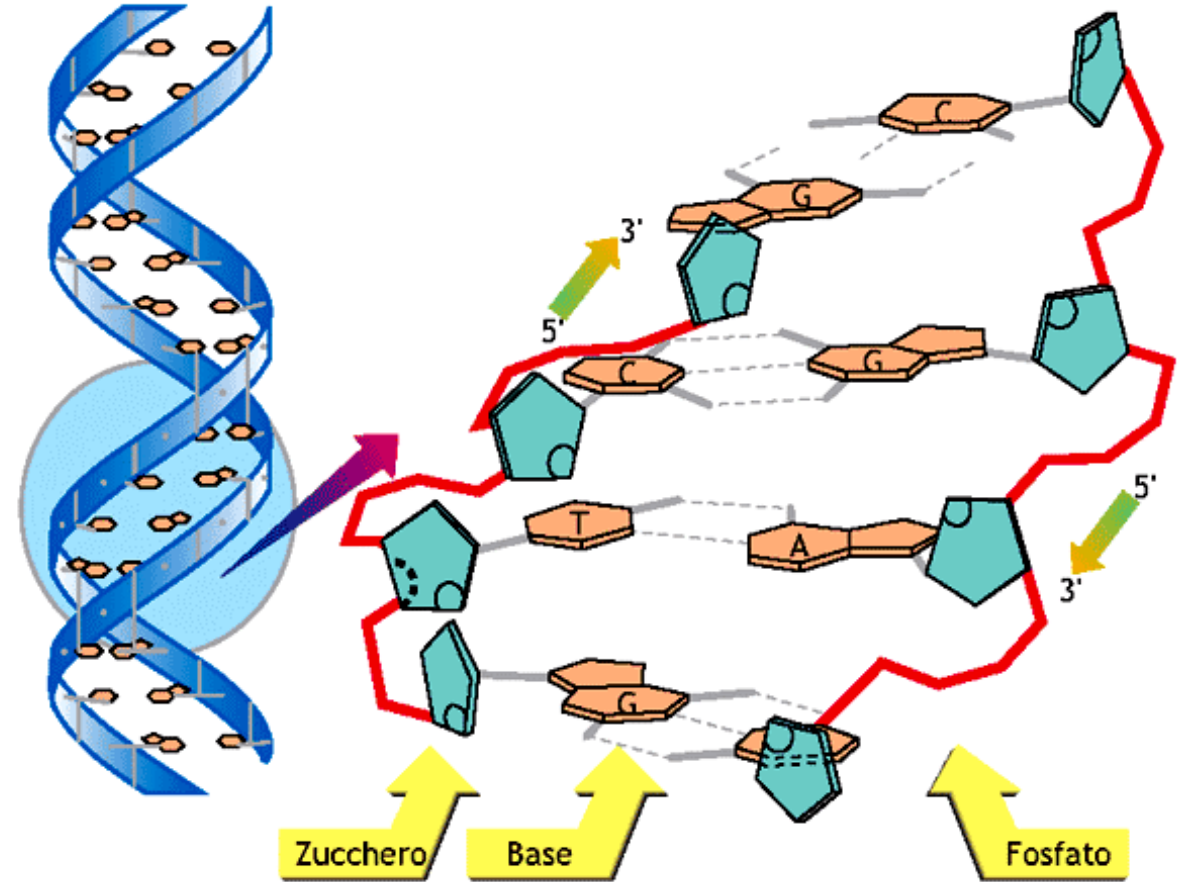
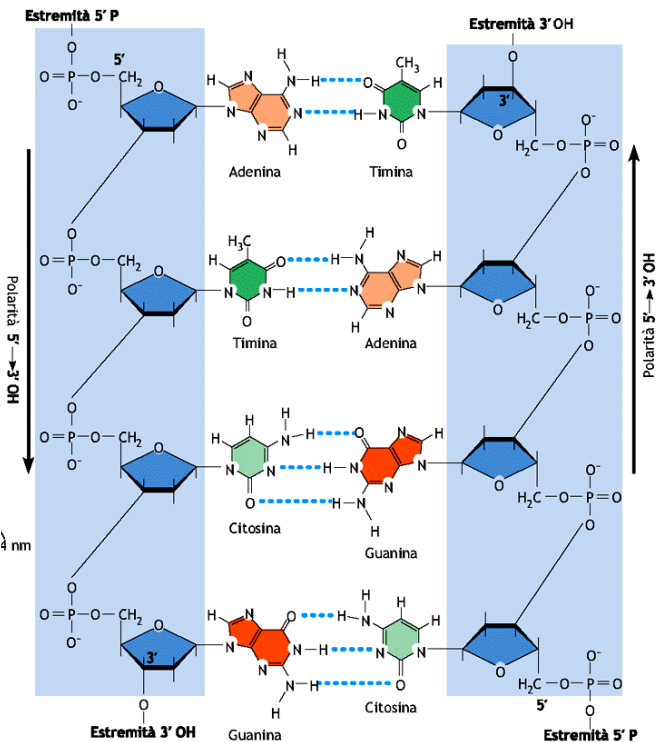


guanina

citosina

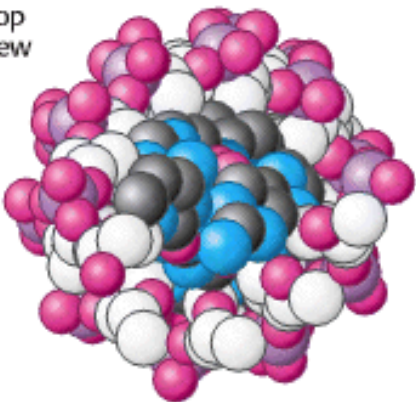
PERCHE' L' ANTIPARALLELISMO?

Figura 1.52 L'antiparallelismo consente la formazione di legami idrogeno fra le basi complementari. Grazie all'orientamento antiparallelo delle due eliche, le basi azotate si trovano nella giusta posizione per formare legami idrogeno corretti (notare la posizione del legame C-N glicosidico rispetto al piano del foglio).

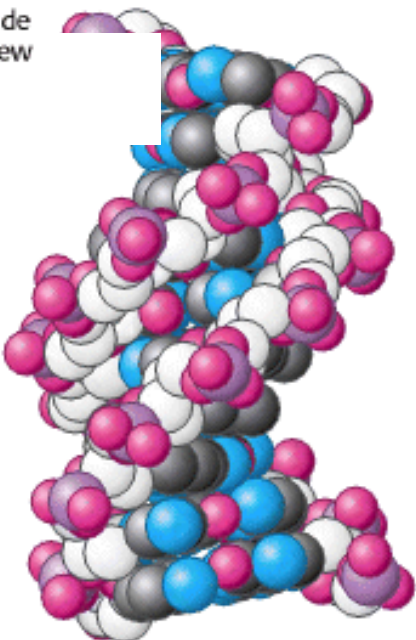


Questa rappresentazione della doppia elica non tiene conto della struttura e orientamento spaziale delle basi!

Top
view

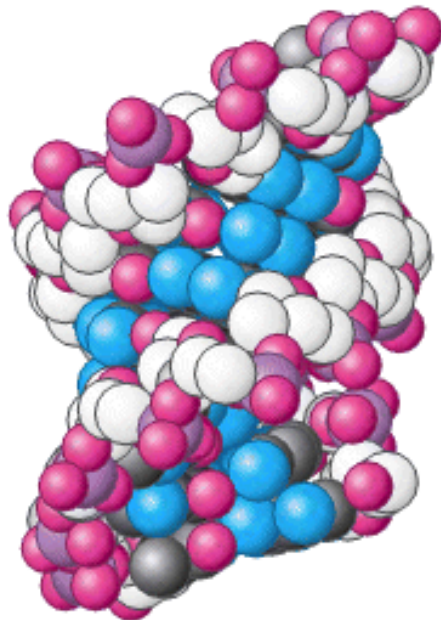
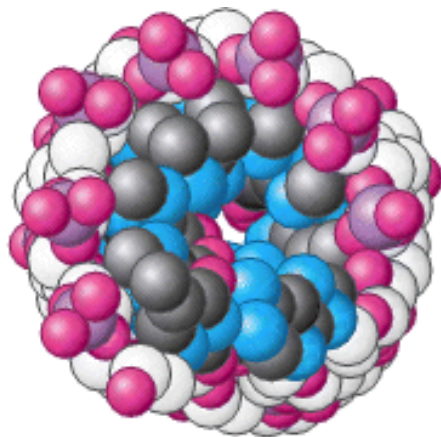


Side
view



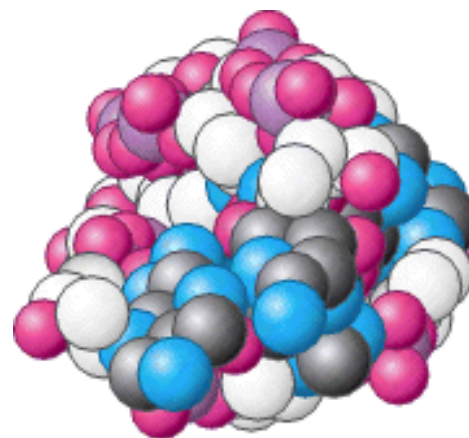
FORMA B (destrorsa)

È fisiologica

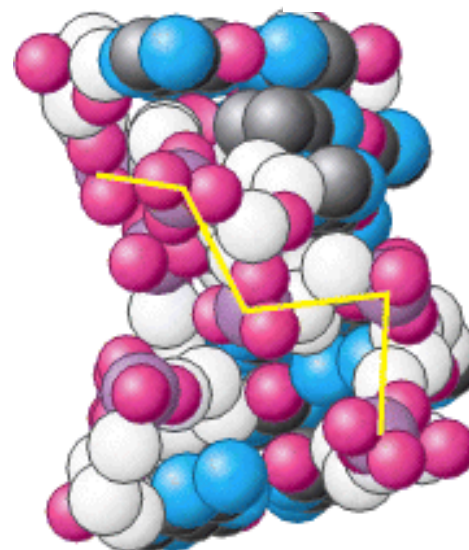


FORMA A (destrorsa)

E' la sperimentale (disidratata)



Top view

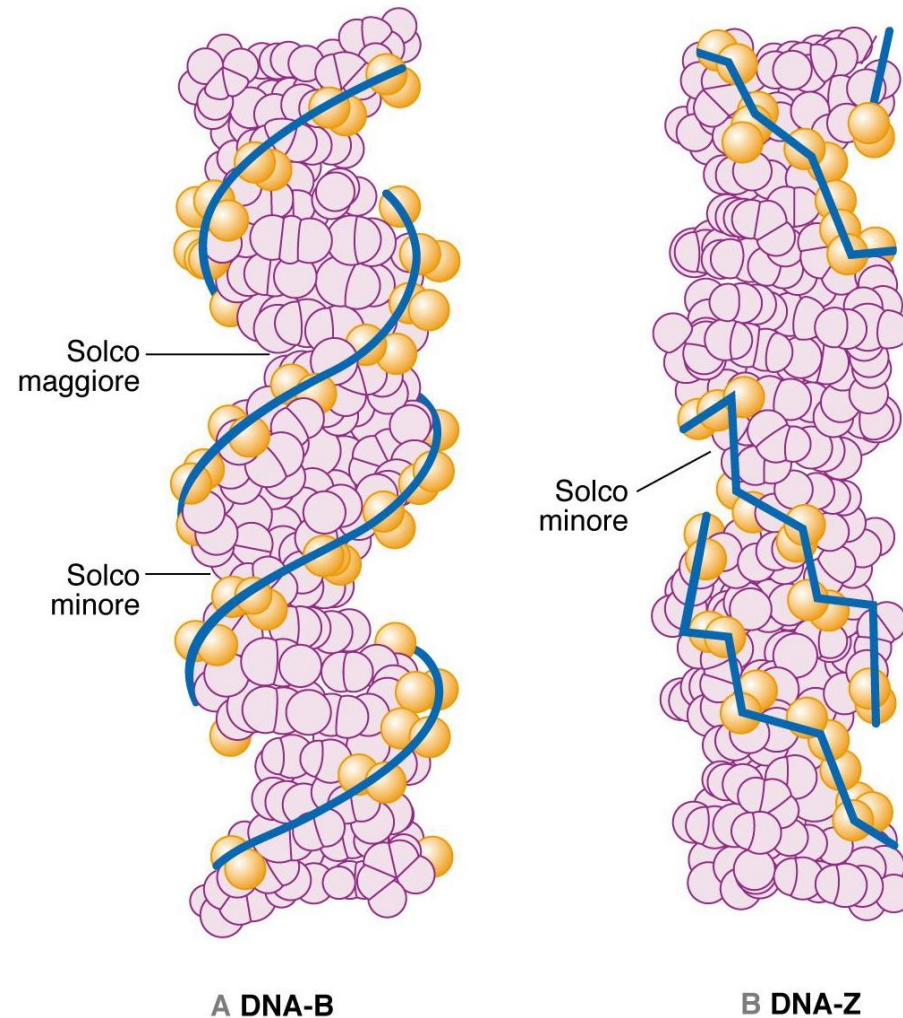
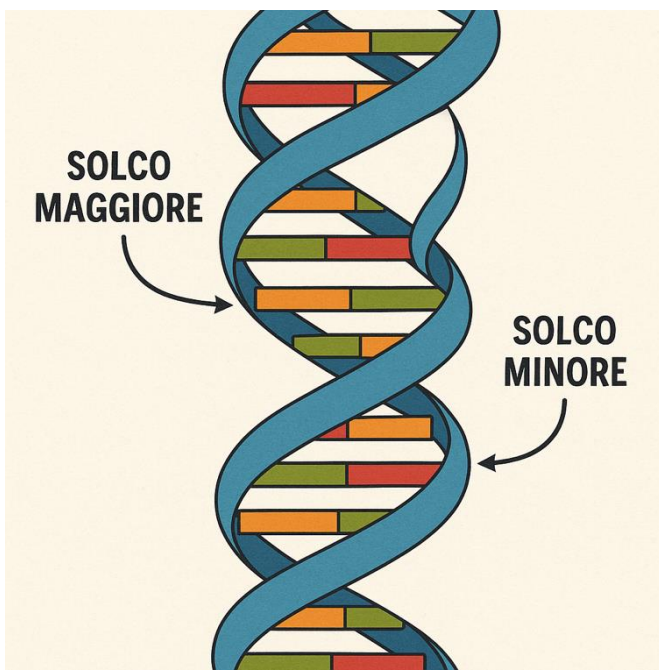


Side view

FORMA Z (sinistrorsa)

E' fisiologica in alcuni tratti del DNA

La forma Z è una forma insolita che può apparire in brevi tratti del DNA in vivo, in particolare nelle regioni con sequenze alternate di **purine e pirimidine** (es. GCGCGC).



Sebbene non sia ancora completamente compreso, il DNA Z potrebbe avere un ruolo importante nella regolazione dell'espressione genica e nella riparazione del DNA

FIGURA 1.53 (A) Conformazione canonica del DNA-B e (B) una delle possibili conformazioni alternative, il DNA-Z.

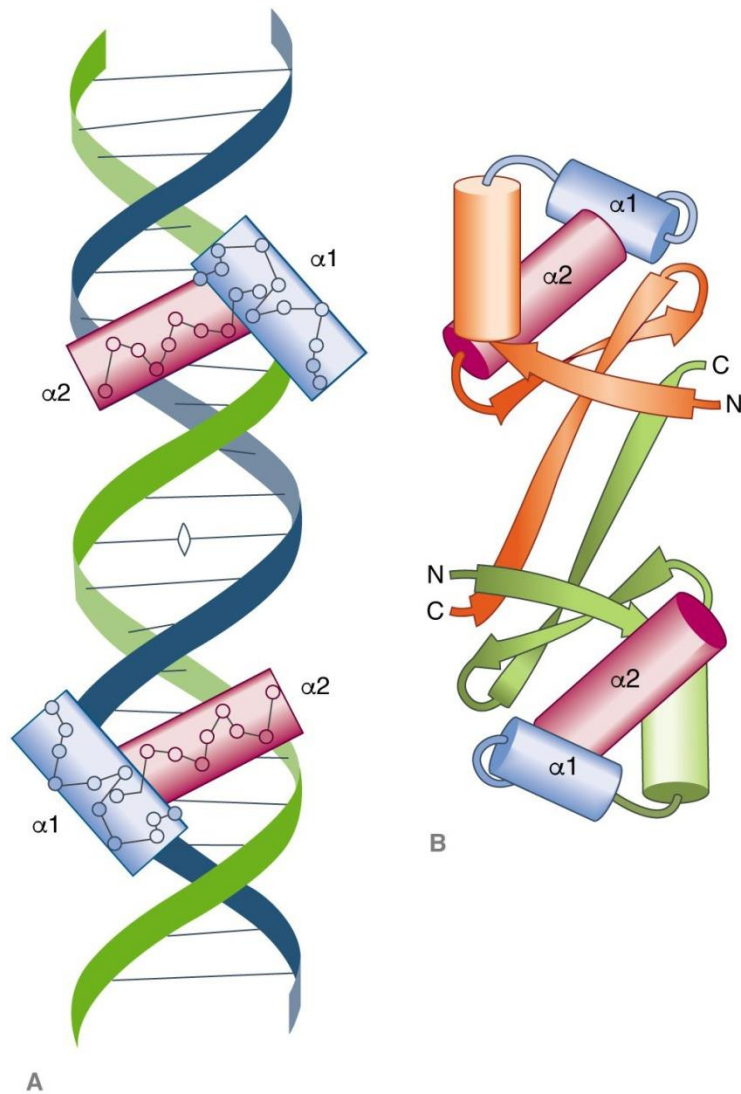


FIGURA 1.66 Helix-turn-helix. **(A)** Interazione del motivo HTH con il solco maggiore del DNA. **(B)** Organizzazione di un dimero funzionale di due motivi HTH.

Nella cellula il DNA non è mai *nudo* ma interagisce con proteine.

Il ruolo delle proteine in questo contesto è:
1) strutturale- impacchettamento del DNA
2) di regolazione dell'espressione genica.

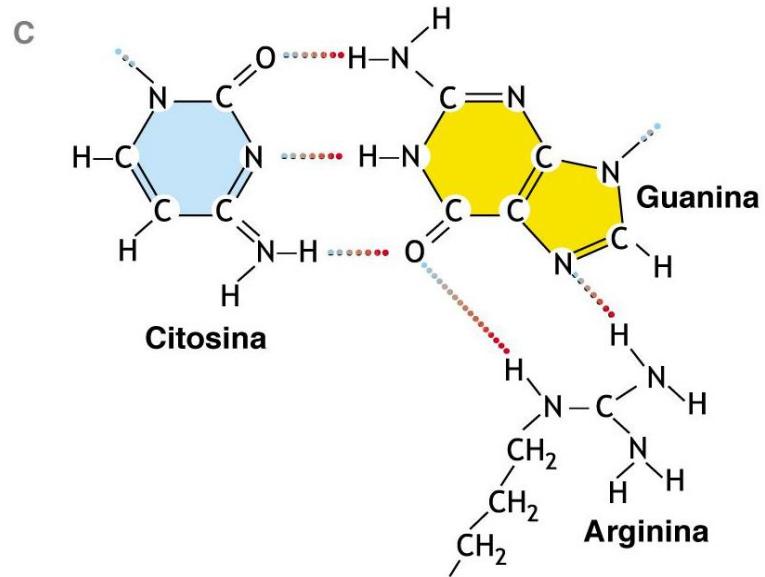
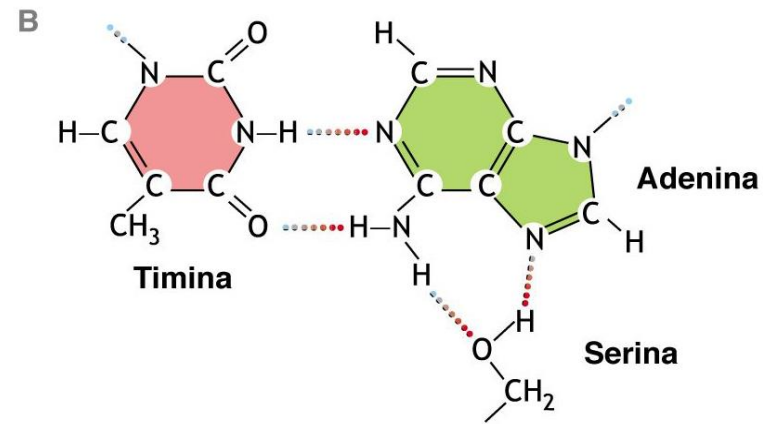
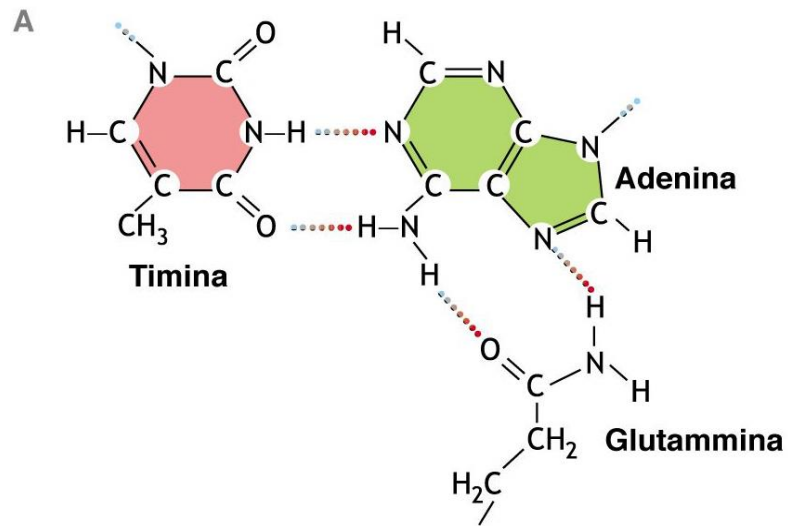


FIGURA 1.65 Formazione di legami idrogeno fra: **(A)** una coppia AT presente nel solco maggiore del DNA e la glutamina di una proteina; **(B)** una coppia AT ed una serina; **(C)** una coppia GC ed un'arginina.

Sequenze palindromiche nel DNA

5'-CGACGTTACCTTG---CAAGGTAAGGTAA-3'
3'-GCTGAAATGGAAC---GTTCCATTCCATT-5'

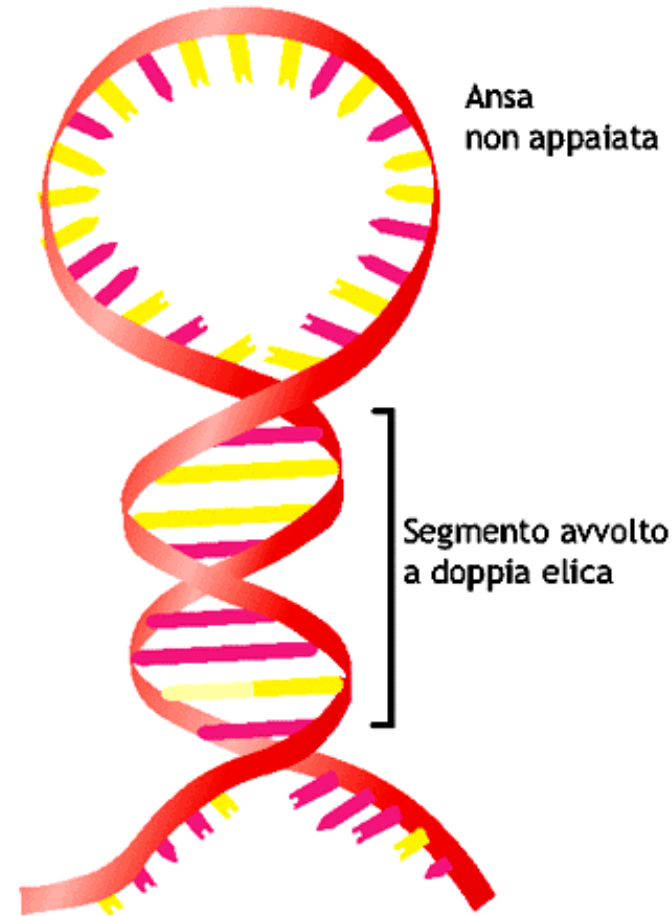
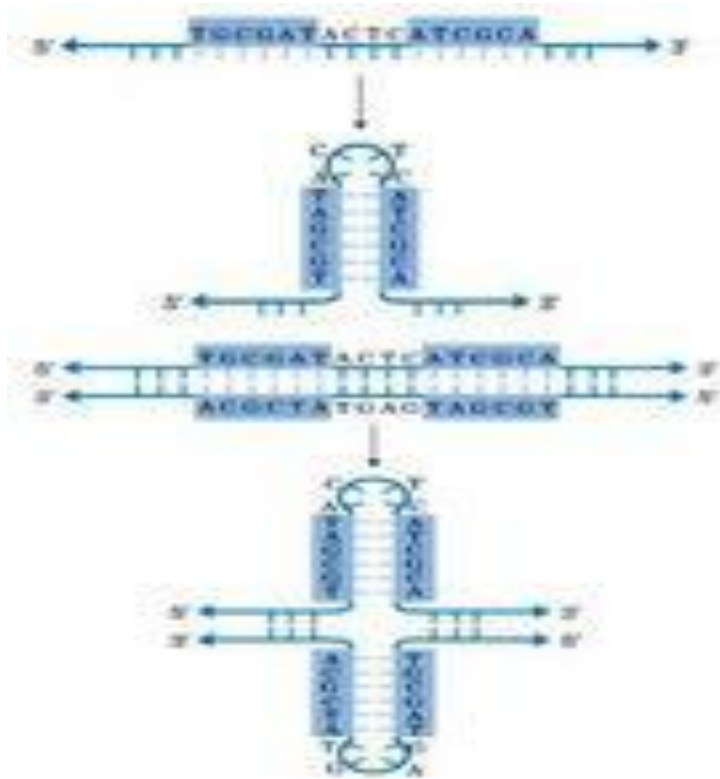
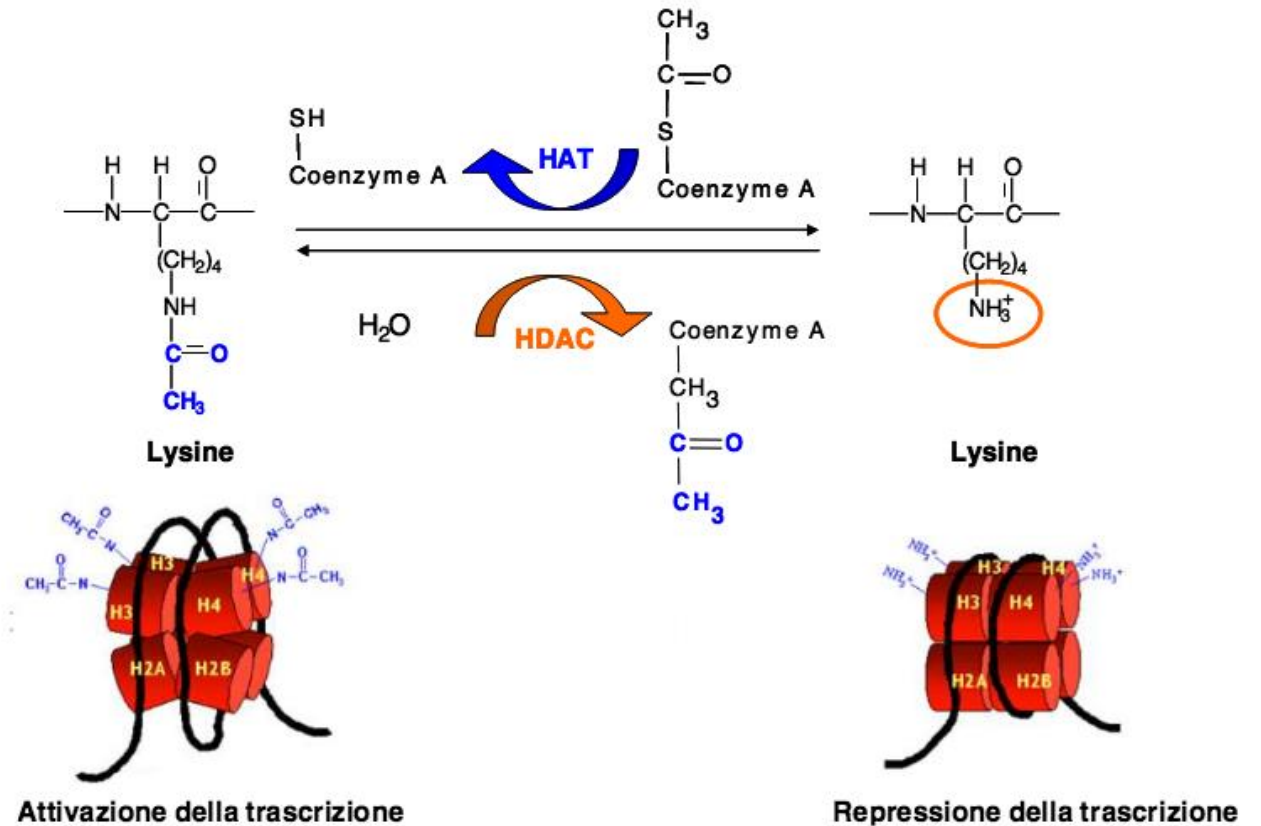


Figura 1.54 Sequenze palindromiche. Segmenti complementari all'interno di una singola elica, si osserva in questo caso la formazione di un'ansa non appaiata.

**“I topi non avevano nipoti” è una
palindrome**

Gli istoni interagiscono con il DNA mediante interazioni elettrostatiche (positive sulle proteine e negative sul DNA)

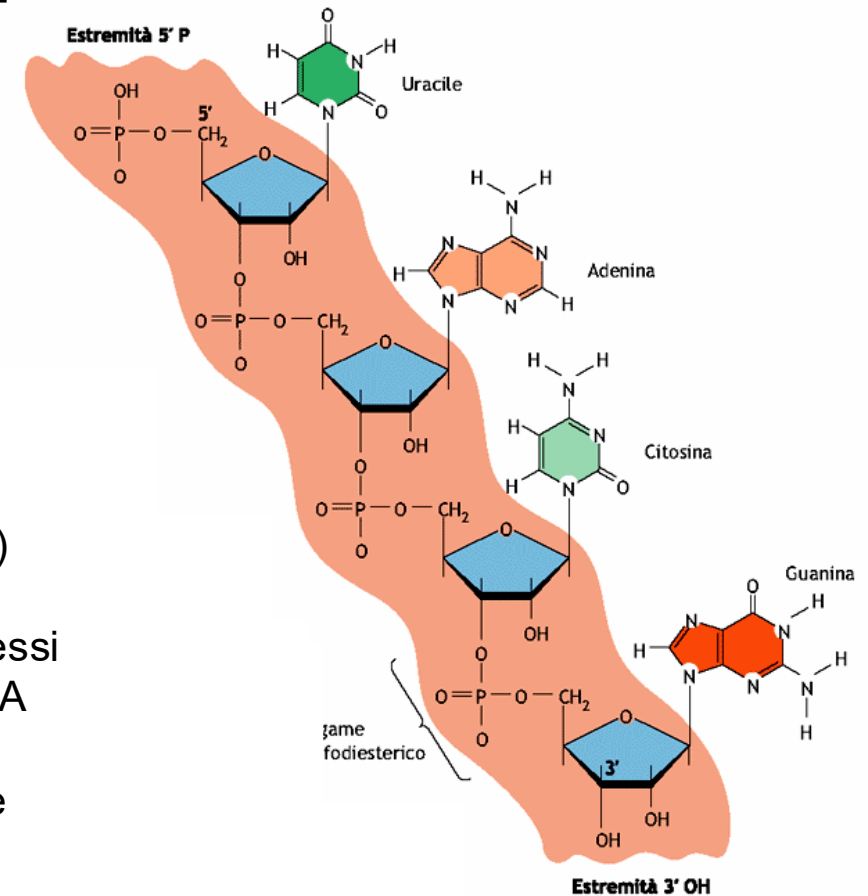
- Il processo di acetilazione elimina la carica degli **istoni** (proteine che compattano il DNA) e di conseguenza indebolisce l'interazione con il DNA.
- Gli enzimi coinvolti in questo processo sono le istone acetil- trasferasi (HAT) e istone deacetil- trasferasi (HDAC).



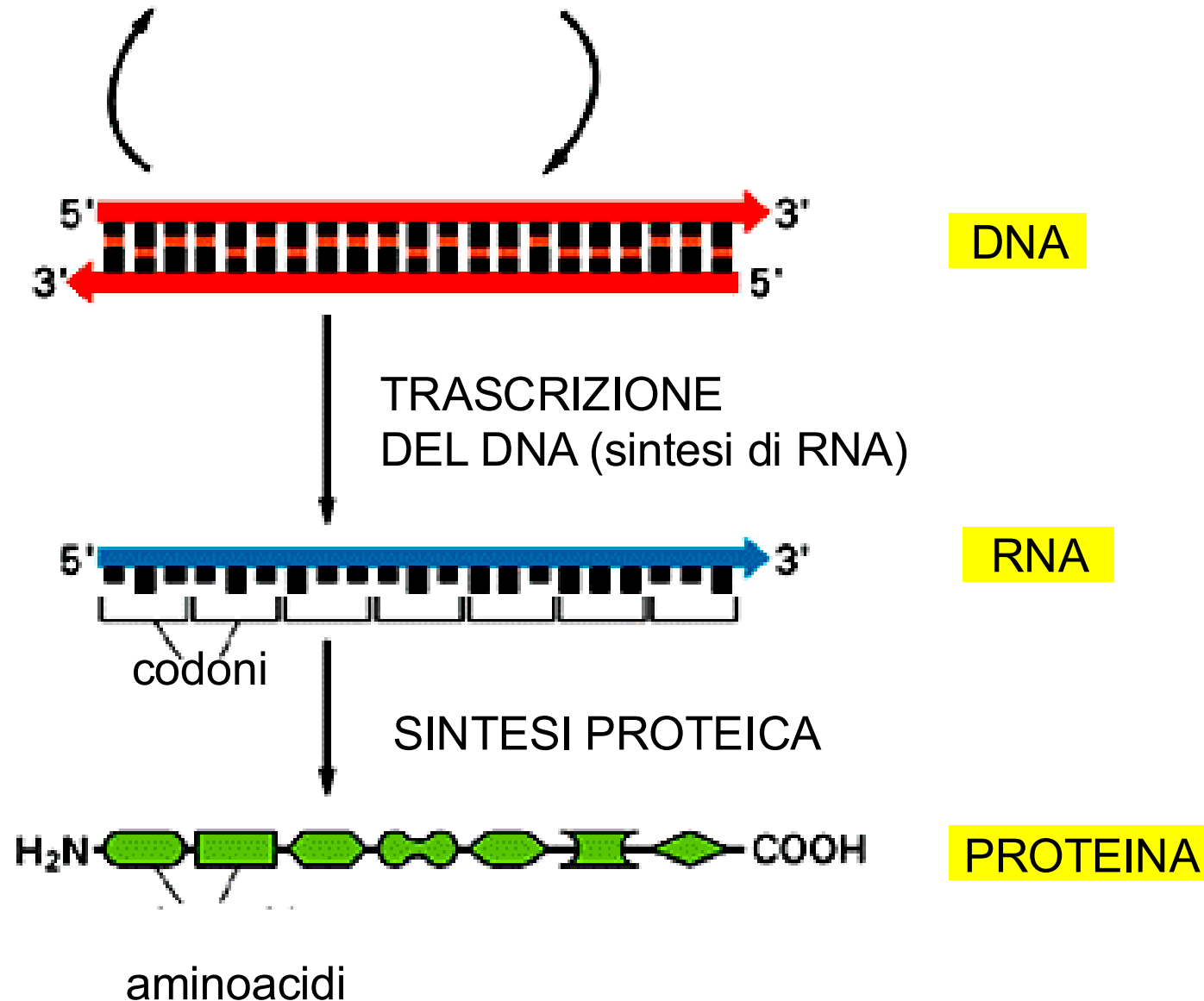
RNA: un polimero di ribonucleotidi

I tipi principali di RNA prodotti nelle cellule

RNA	Funzione
rRNA	RNA ribosomali, formano la struttura base dei ribosomi e catalizzano la sintesi proteica
mRNA	RNA messaggeri, codificano per proteine
tRNA	RNA transfer, centrali nella sintesi proteica come adattatori fra mRNA e amminoacidi
scRNA	RNA citoplasmatici, componenti delle ribonucleoproteine (SRP l'unica conosciuta)
snRNA	piccoli RNA nucleari, in una varietà di processi nucleari, compreso lo splicing dei pre-mRNA
snoRNA	piccoli RNA nucleolari, usati per processare e modificare chimicamente gli rRNA
microRNA	circa 21-22 nt, coinvolti nell'espressione genica in piante e animali

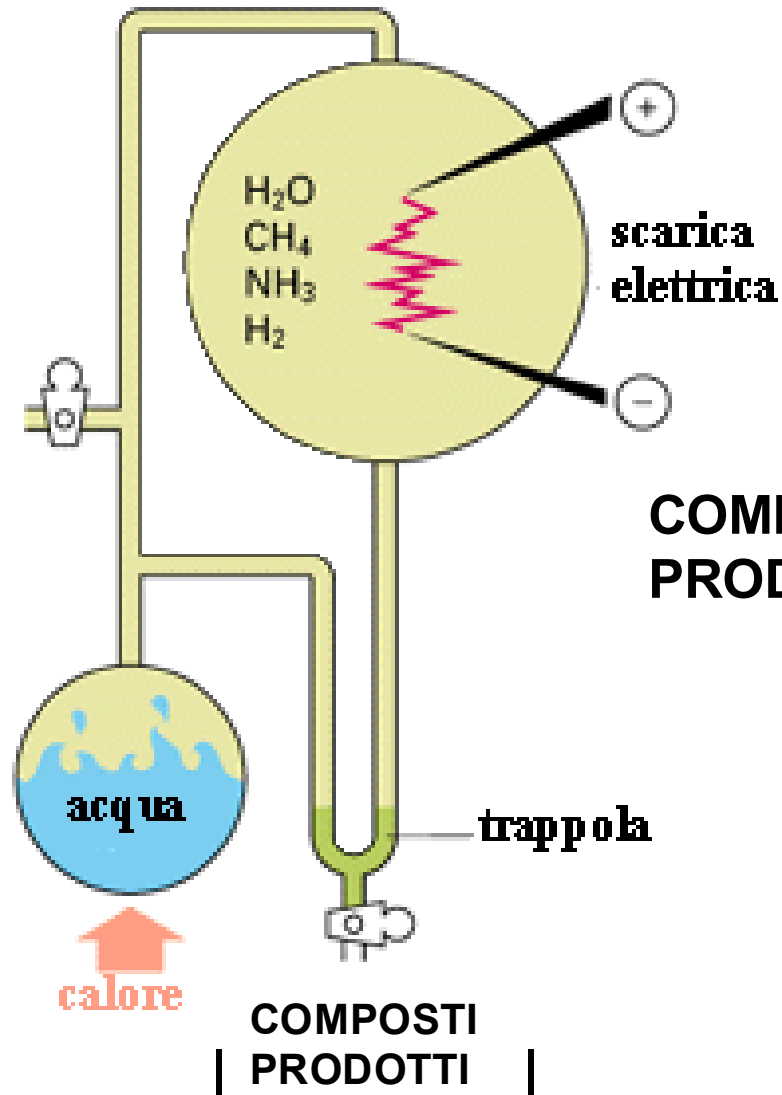


Il flusso dell'informazione genetica è da DNA a RNA a proteine. Tutte le cellule, dai batteri all'uomo, esprimono la loro informazione genetica in questo modo – un principio così fondamentale da essere chiamato il dogma centrale della biologia molecolare.



Esperimento di Stanley Miller (anni '50)

Dimostra la formazione spontanea di amminoacidi in condizioni abiotiche
(assenza di vita)



COMPOSTI
PRODOTTI



$HCHO$	formaldeide
$HCOOH$	acido formico
HCN	acido cianidrico
CH_2COOH	acido acetico
NH_2CH_2COOH	glicina
$CH_2CHCOOH$ OH	acido lattico
$NH_2CHCOOH$ CH_3	alanina
$NH-CH_2COOH$	sarcosina
CH_3 NH_2-C-NH_2 O	urea
$NH_2CHCOOH$ CH_2 $COOH$	acido aspartico

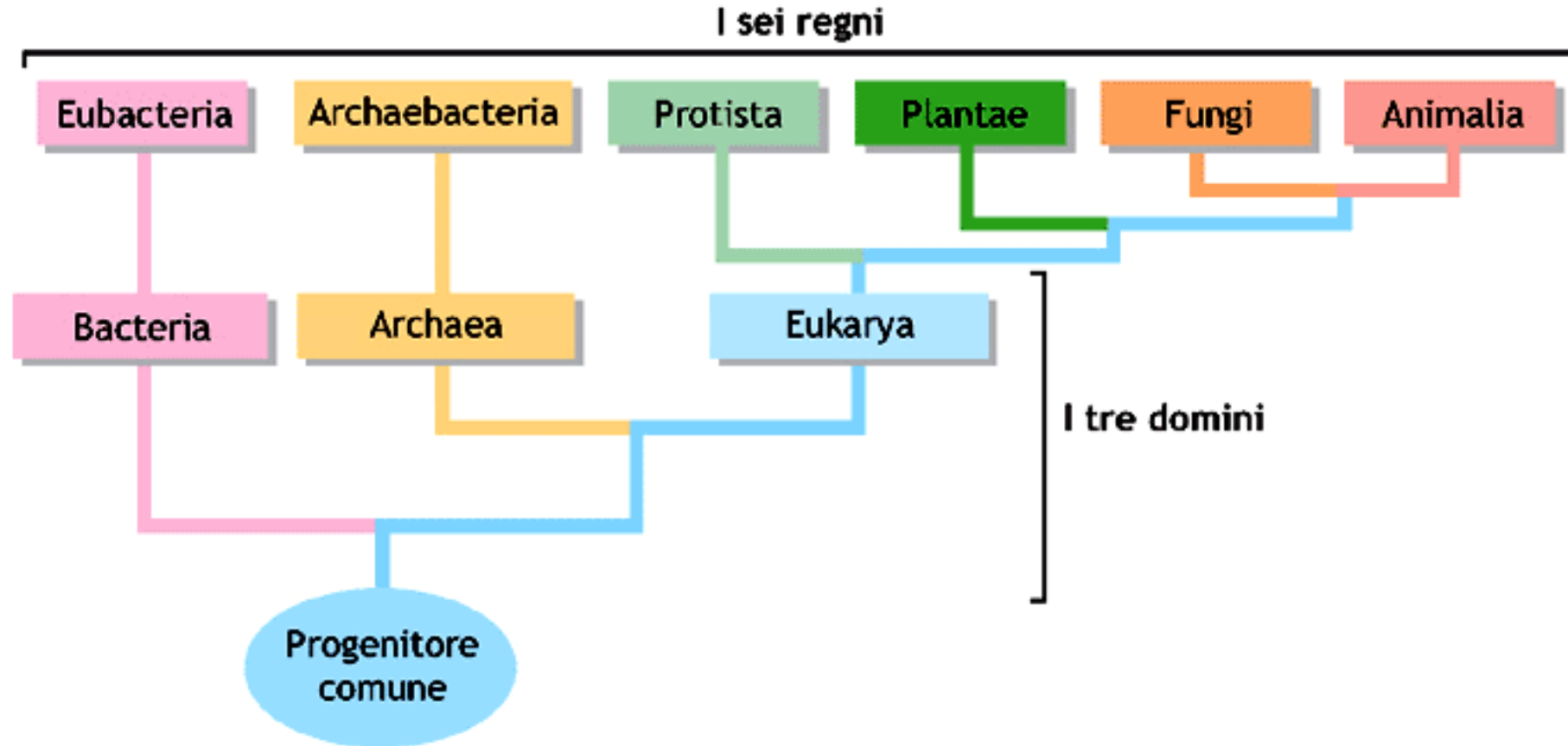
Come è avvenuto il passaggio successivo che ha portato alla formazione delle macromolecole (DNA - RNA- PROTEINE)?

- 1) Le basi azotate come l'adenina si formano a partire da glicina, aspartato e glutammina.
- 2) I desossiribonucleotidi si formano a partire dai ribonucleotidi
- 3) l'RNA è in grado di catalizzare alcune reazioni chimiche, compresa la polimerizzazione di nucleotidi, amminoacidi

Quindi si ritiene che la prima macromolecola apparsa sulla terra sia stato l'RNA

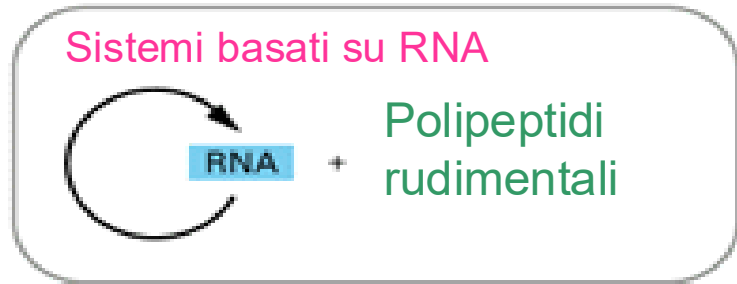
[^] Oró J, Kimball AP, [Synthesis of purines under possible primitive earth conditions. I. Adenine from hydrogen cyanide](#), in *Archives of biochemistry and biophysics*, vol. 94, agosto 1961, pp. 217–27, DOI:[10.1016/0003-9861\(61\)90033-9](#), PMID [13731263](#).

I SEI REGNI

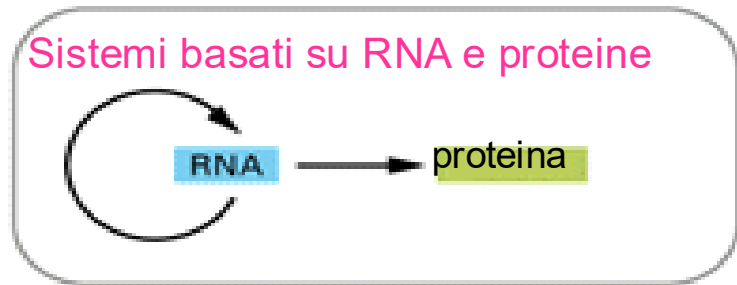


■ **Figura 2.1 I sei regni.** Gli organismi dei regni correntemente riconosciuti sono derivati per divergenza da un unico progenitore comune.

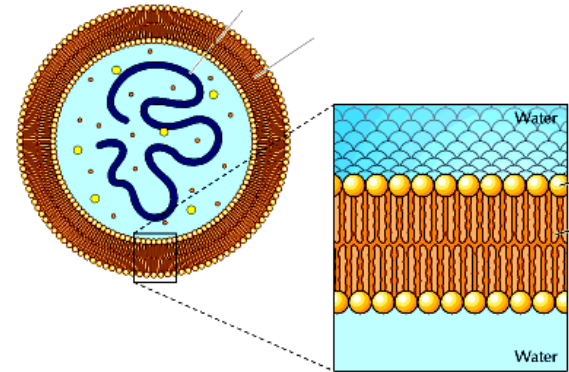
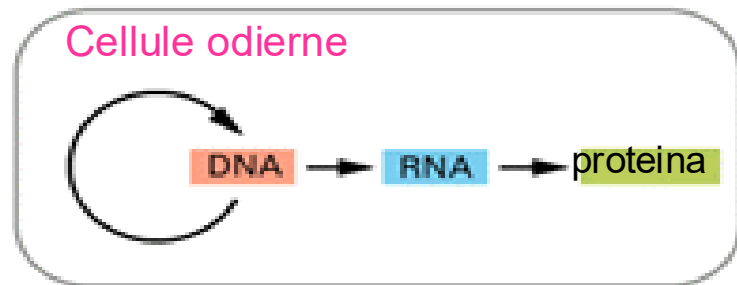
Origine della vita: evoluzione da semplici sistemi autoreplicanti di molecole di RNA alle cellule odierne.



EVOLUZIONE
DI RNA ADATTATORI



EVOLUZIONE DI NUOVI
ENZIMI CHE CREANO IL DNA
E NE FANNO COPIE DI RNA



Si presume che la prima cellula abbia avuto origine quando l'RNA in grado di autoreplicazione è venuto ad essere circondato da una membrana composta da fosfolipidi.

Scienziati USA: "Scoperto l'ingrediente segreto per costruire la vita"

L'analisi con strumenti di assoluta avanguardia rileva sorprese sulle qualità di un ingrediente presente praticamente ovunque sul pianeta (e nell'Universo).

RESEARCH ARTICLE | CHEMISTRY



Aqueous microdroplets enable abiotic synthesis and chain extension of unique peptide isomers from free amino acids

Dylan T. Holden , Nicolás M. Morato , and R. Graham Cooks [Authors Info & Affiliations](#)

Contributed by R. Graham Cooks; received July 22, 2022; accepted August 27, 2022; reviewed by Veronica Bierbaum and Evan Williams

October 3, 2022 | 119 (42) e2212642119 | <https://doi.org/10.1073/pnas.2212642119>

684



GET ACCESS

PNAS

Vol. 119 | No. 42

Significance

Abstract

Data, Materials, and Software
Availability

Acknowledgments

Supporting Information

References

Significance

Enzymes are needed for protein synthesis in vivo because dehydration in water to give amide bonds is highly unfavorable. However, conditions that permit the abiotic production of peptides in aqueous environments are a prerequisite for accepted origin of life chemistry. Here, we report a unique reactivity of free amino acids at the air–water interface of micron-sized water droplets that leads to the formation of peptide isomers on the millisecond timescale. Akin to many plausible prebiotic chemical systems (e.g., sea spray), this reaction is performed under ambient conditions and does not require additional reagents, acid, catalysts, or radiation. These findings exemplify the uniqueness of interfacial physicochemical processes and add support to the potential role of confined-volume systems in abiogenesis.

L'articolo esplora la sintesi abiotica di peptidi unici attraverso microgocce d'acqua, simulando condizioni prebiotiche. In particolare, si osserva che gli amminoacidi liberi come glicina e alanina formano legami peptidici sulla superficie aria-acqua delle microgocce. Questo processo genera dipeptidi e loro isomeri senza catalizzatori o condizioni estreme, favorendo una reattività accelerata alla superficie delle gocce grazie alla loro alta tensione superficiale e al potenziale elettrico. L'articolo propone che la superficie delle microgocce d'acqua serva come ambiente "disidratante", facilitando la sintesi di molecole biologiche come i peptidi, potenzialmente rilevante per l'origine della vita

<https://www.pnas.org/doi/abs/10.1073/pnas.2212642119>