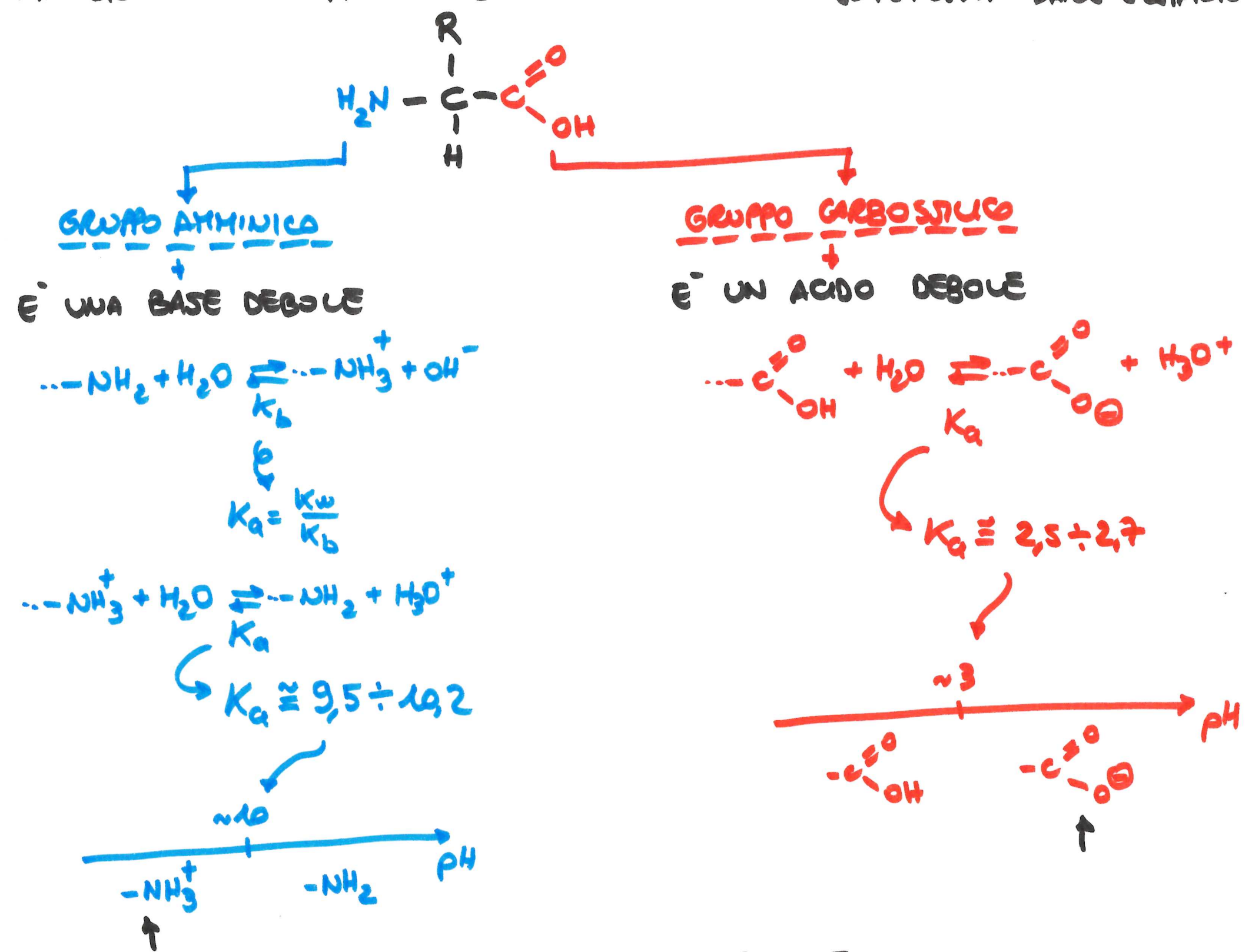
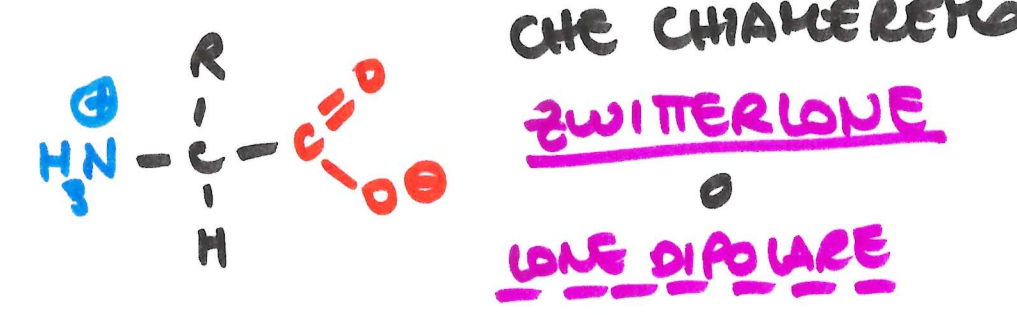


CHIMICAMENTE GLI α -A.A. DISPONGONO DI ALMENO 2 GRUPPI IONIZZABILI (CHE POSSONO DARE EQ. ACIDO-BASE) IN H_2O



IN AMBIENTE BIOLOGICO, CARATTERIZZATO DA UN $pH \approx 6,5 \div 7,2$, ENTRAMBI I GRUPPI FUNZIONALI DELL' α -AMMINOACIDO SARANNO IONIZZATI $\leadsto$ PORTANTO LA FORMA BIOLOGICAMENTE PRESENTE SARÀ:



PRIMA DI PROSEGUIRE STUDIANDO I PRINCIPALI A.A. NATURALI E LE LORO INTERAZIONI, NELLE PROTEINE, TORNIAMO A CONSIDERARE LA STRUTTURA (SPAZIALE) NELLA QUALE SI PRESENTANO:

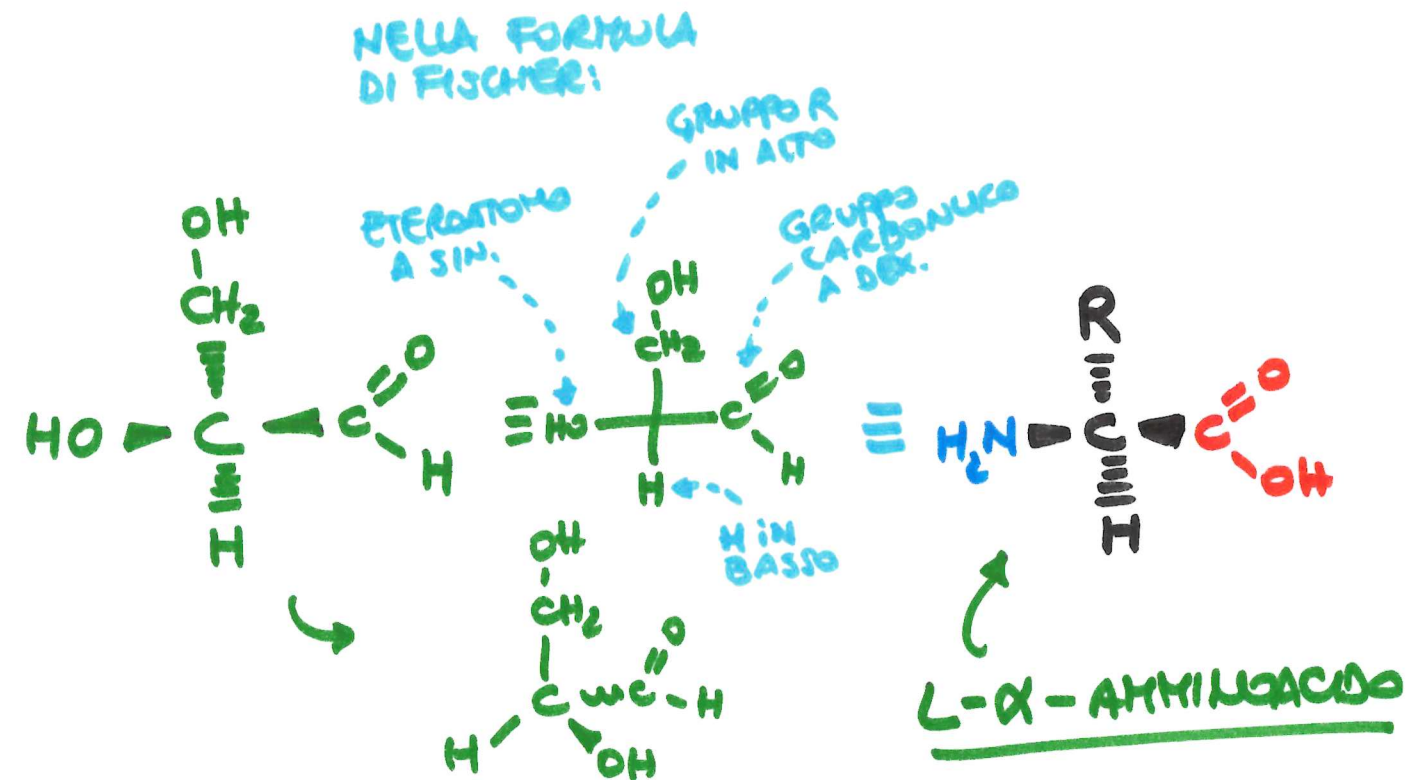
α -AMMINOACIDI

IN NATURA SI TROVANO
QUASI ESCLUSIVAMENTE
NELLA CONFIGURAZIONE

(L)

È UN'INDICAZIONE
DELLA SIMILITUDINE
RISPETTO ALLA
CONFIGURAZIONE DELLA
L-GLICERALDEIDE

SI VEDA LA
LEZIONE DEL
06/03/25



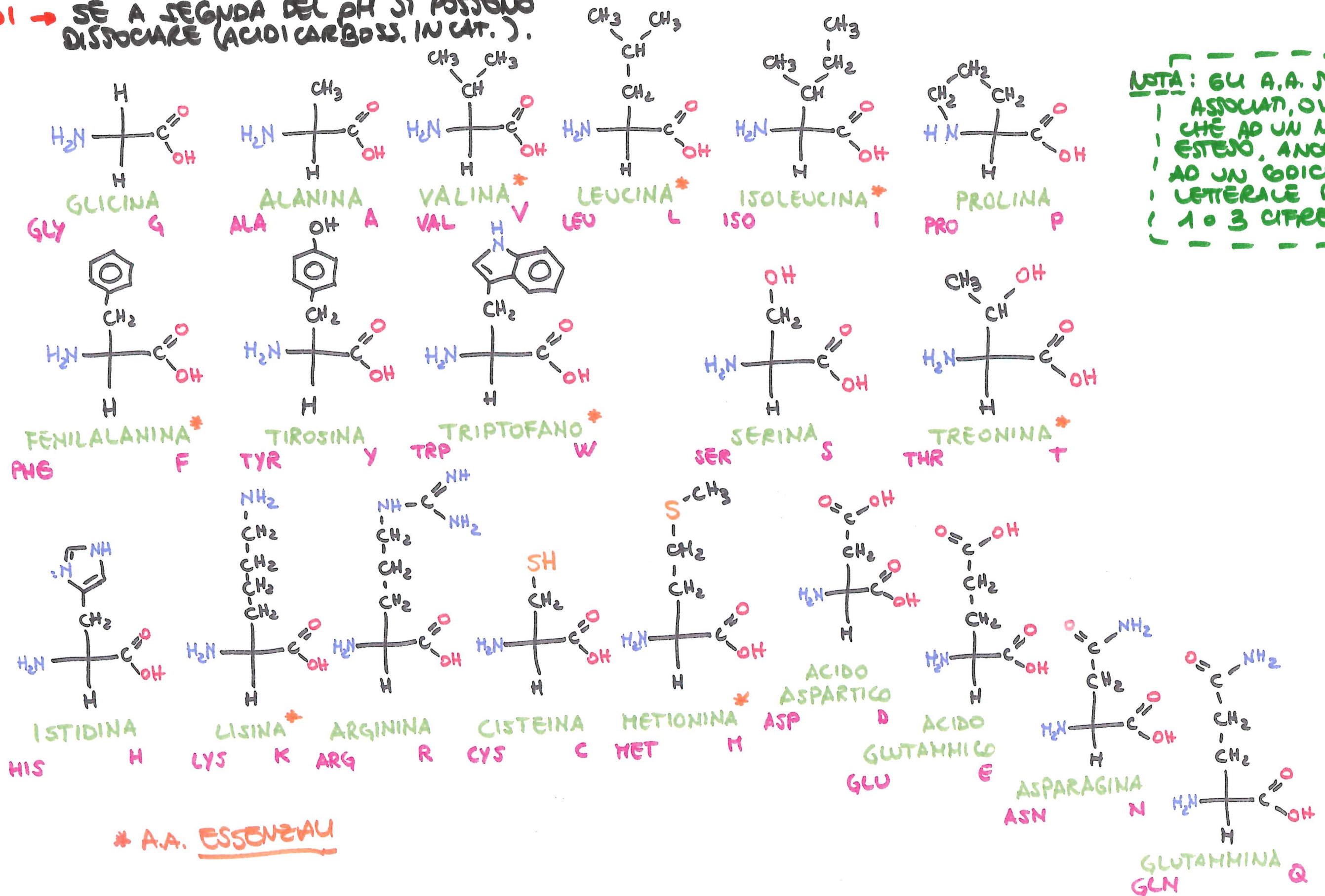
D'ORA IN POI RAPPRESENTEREMO SEMPRE GLI α -A.A. CON LA FORMULA DI FISCHER CORRESPONDENTE
E QUINDI CON:

- NH_2 A SINISTRA
- COOH A DESTRA
- R IN ALTO
- H IN BASSO

GLI A.A. (L- α) DI NOSTRO INTERESSE SARANNO QUELLI DETTI GHUNI, POICHÉ + DIFFUSI NELLA STRUTTURA DELLE PROTEINE, E CHE SONO 20, DEI QUALI 8 SI DIRANNO ESSENZIALI IN QUANTO L'ORGANISMO UMANO NON È IN GRADO DI PRODURLI ATTRAVERSO IL METABOLISMO.

POTREMO DISTINGUERE GLI α -A.A. GHUNI IN BASE ALLA NATURA DEL GRUPPO LATERALE (R) IN:

- **APOLARI** → SONO QUELLI CON GRUPPI ALCHILICI, AROMATICI, E METIONINA → INT. IDROFOBICHE
- **AROMATICI** → SONO APOLARI, MA DANNO ANCHE INTERAZIONI $\pi-\pi$ TRA ANELLI AROMATICI
- **POLARI** → (NON IONIZZABILI) SONO GRUPPI CON $-\text{OH}$, $-\text{SH}$ O GRUPPI AMMIDICI → INT. LEGAME A H
- **BASICI** → SE A SEGUNDA DEL PH SI POSSONO PROTONARE (SULL' N IN CATENA)
- **ACIDI** → SE A SEGUNDA DEL PH SI POSSONO DISSOCIARE (ACIDI CARBOSS. IN CAT.).



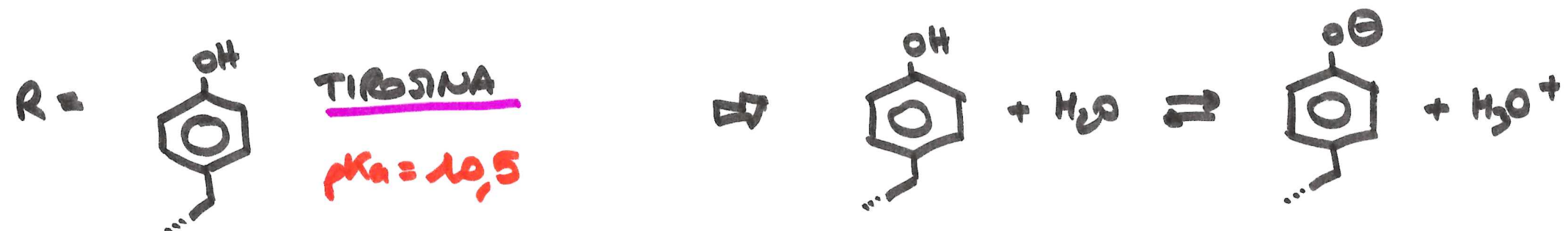
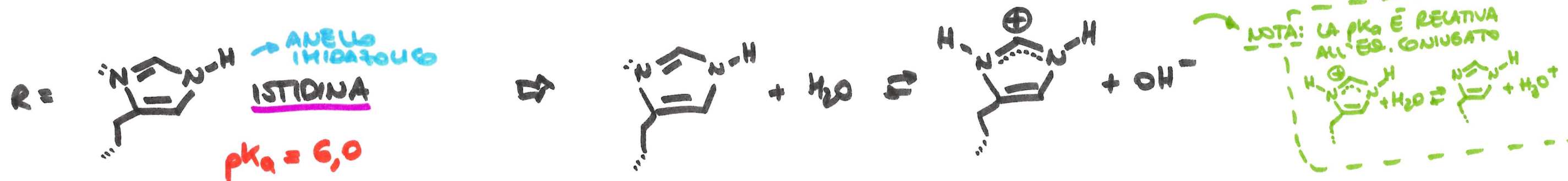
NOTA: GLI A.A. SONO ASSOCIATI, OLTRE CHE AD UN NOME ESTESO, ANCHE AD UN CODICE LETTERALE DI 1 o 3 CIFRE

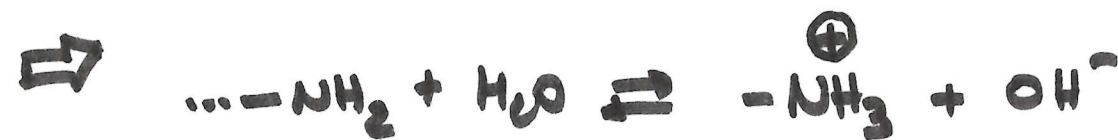
CON L'ECCEZIONE DELLA GLICINA ($R = -H$), TUTTI GLI ALTRI A.A. SONO CHIRALI, ALMENO SUL C α (QUASI TUTTI ③).

CON L'ECCEZIONE DELLA PROLINA ($R = \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \quad \text{---} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array}$), TUTTI I GRUPPI AMMINICI SONO PRIMARI. IL GRUPPO AMMINICO SECONDARIO DELLA PROLINA LA RENDE STRUTTURAMENTE RIGIDA (GRUPPO R AD ANELLO, CICLO) E QUESTO AVRA' UN'INFLUENZA SULLE PROTEINE NELLE QUALI E' PRESENTE.

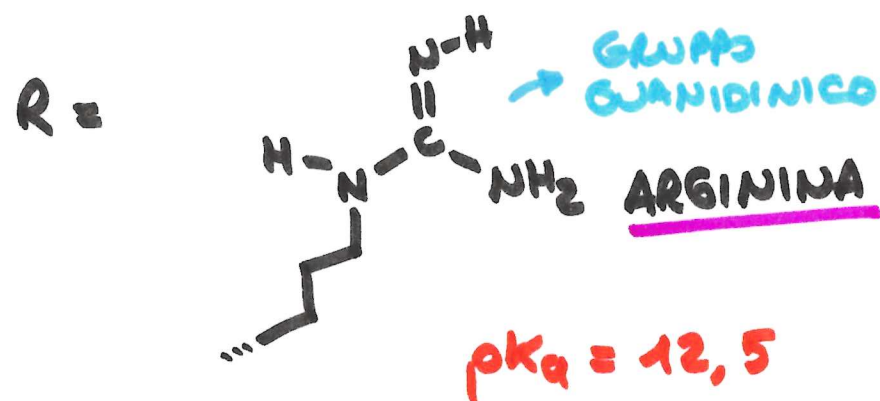
TUTTI GLI A.A. CON GRUPPI IONIZZABILI AVRANNO UNA CARICA GLOBALE A PH FISIOLOGICO CHE DIPENDE ANCHE DALLA NATURA DEL GRUPPO LATERALE (R).

CI RIGUARDANO:





NOTA: LA pK_a È RELATIVA ALL'ED
 CORRISPONDENTE (CONIUGATO)
 $\dots -NH_3^+ + H_2O \rightleftharpoons \dots -NH_2 + H_3O^+$
 PER LA USINA, È
 $\dots -NH-C(=NH_2)-NH_2 + H_2O \rightleftharpoons \dots -NH-C(=NH)-NH_2 + H_3O^+$
 PER L'ARGININA

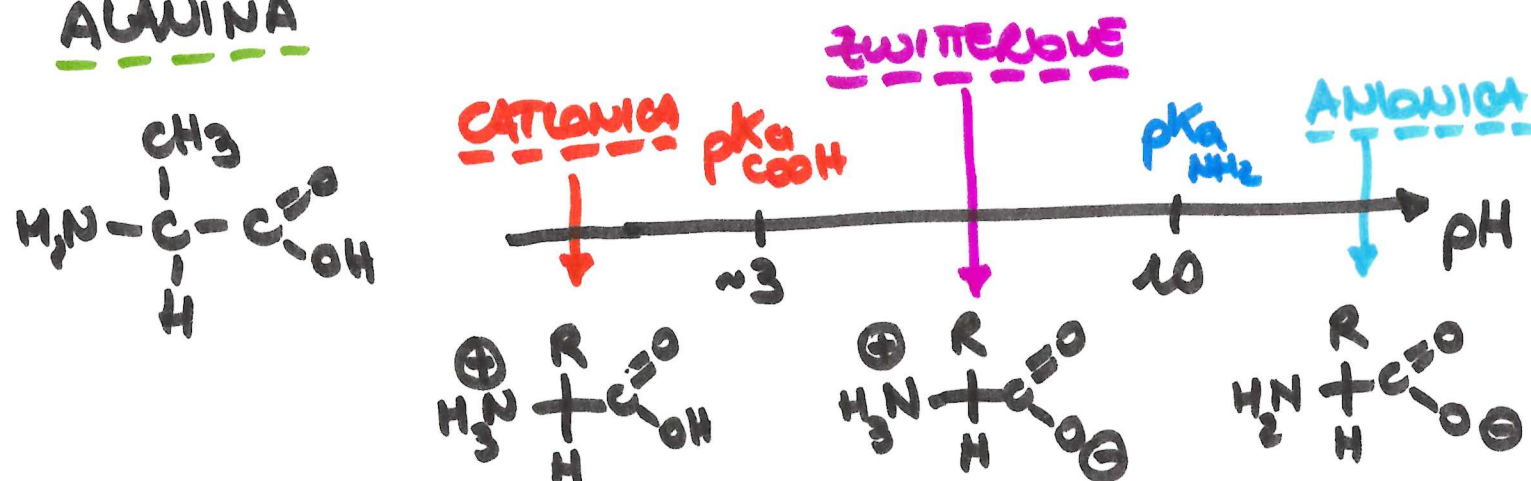


RIGORDATO CHE, QUANDO IL pH DELLA SOLUZIONE È PARI AL VALORE DELLA pK_a DI UN GRUPPO FUNZIONALE, IN SOLUZIONE AVREMO UN'USUALE CONCENTRAZIONE DELLA SPECIE PROTONATA E DI QUELLA DEPROTONATA IN EQUILIBRIO TRA LORO.
 QUANTO + CI SI ALLONTANA DA QUESTO AVREMO UNA QUANTITÀ MAGGIORE DELLA:

- FORMA PROTONATA → $pH < pK_a$ ($-C(=O)OH$ o $-NH_3^+$)
- FORMA DEPROTONATA → $pH > pK_a$ ($-C(=O)O^-$ o $-NH_2$)

NOTO QUESTO, POSSIAMO PER OGNI α -AA. DETERMINARE LE FORZE PREDOMINANTI IN SOLUZIONE A QUALSIASI pH.

AD ES/ ALANINA



LO ZWITERIONE È DIPOLARE MA GLOBALMENTE NEUTRO
 ESSO SARÀ PRESENTE IN TUTTO PREDOMINANTE AD UN pH DATO DA:

$$pH = \frac{pK_{a,COOH} + pK_{a,NH_2}}{2} \approx 6,5$$

(MEDIA DEI DUE VALORI DI pK_a).

QUESTO VALORE DI pH, SE NON SONO PRESENTI ALTRI GRUPPI IONIZZABILI, SARÀ DETTO:

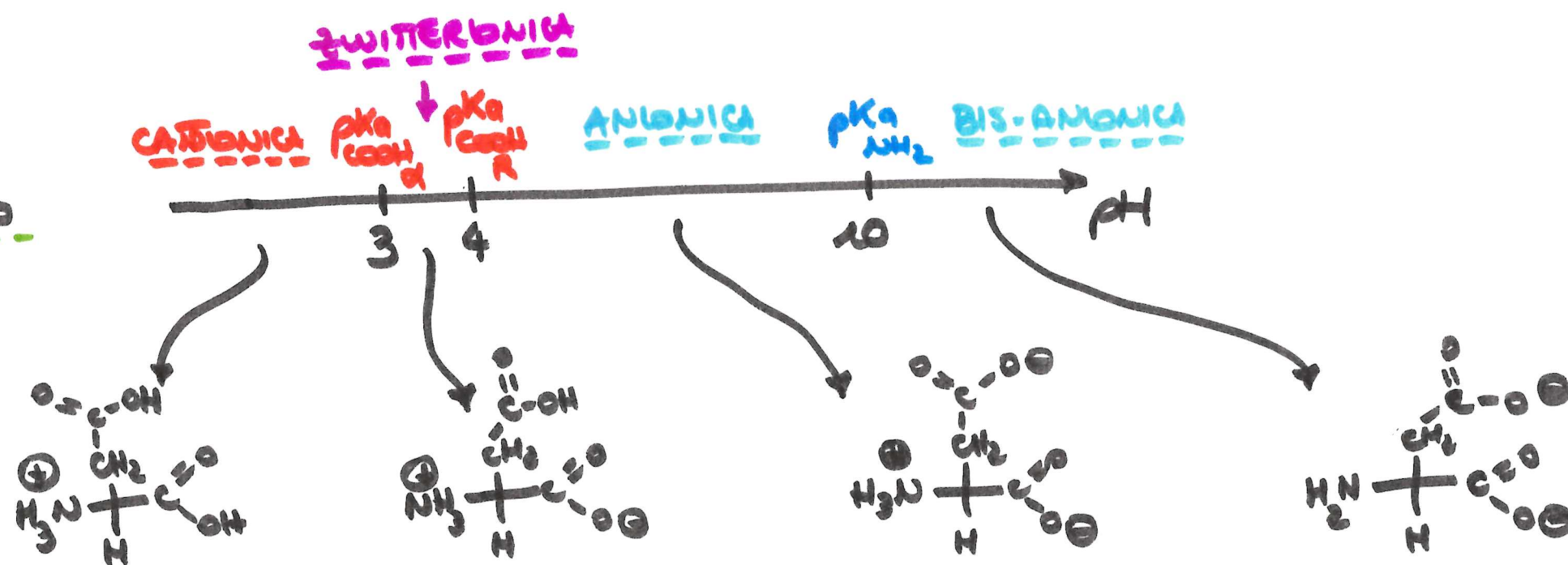
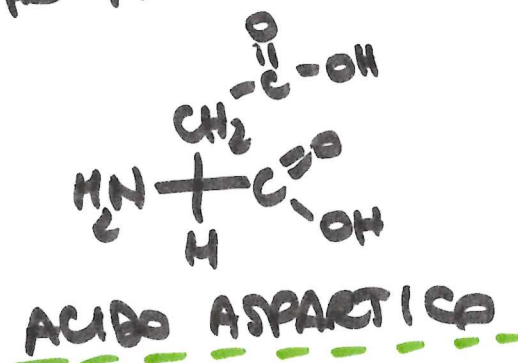
PUNTO ISOELETTRICO

↳ pI

IN FORMA PRINCIPALMENTE NEUTRA, L'A.A. IN SOLUZIONE NON RISENTE DELL'ATTRAZIONE DA PARTE DI CAMPI ELETTRICI POSITIVI O NEGATIVI.

IL PUNTO ISOELETTRICO DEGLI A.A. CON GRUPPI IONIZZABILI DIPENDE DALLA pK_a ANCHE DEL GRUPPO IN CATENA LATERALE.

Es)



IL PUNTO ISOELETTRICO IN QUESTO CASO SI DETERMINA COME MEDIA DEI VALORI DI pK_a CHE COMPREDONO TRA LORO LA FORMA ZWITTERIONICA.

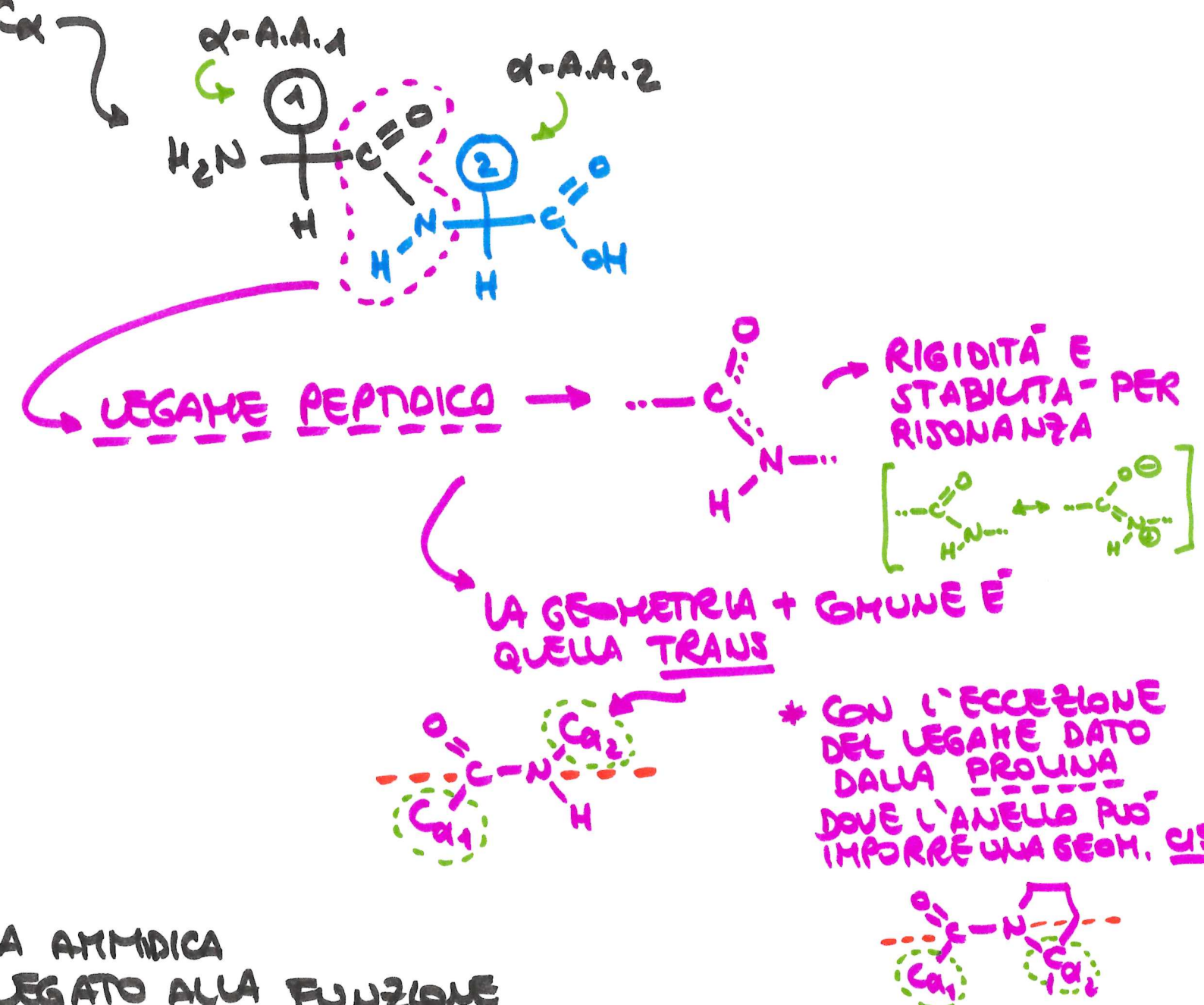
NEL NOSTRO ESEMPIO:

$$pH_{iso} = pI = \frac{pK_{a,COOH} + pK_{a,COOH,R}}{2} \approx 3,5$$

A SEGUA DEL VALORE DEL pI OGNI A.A. AVRÀ A pH FISIOLOGICO UNA FORMA CHE SARÀ GENERALMENTE PROTONATA SUL GRUPPO $-NH_2$ LEGATO AL C α E DEPROTONATA IN QUELLO CARBOSSILICO LEGATO ALLO STESSO C. LA CARICA COMPLESSIVA DIPENDE PERÒ DALLA FORMA IONICA O MENO DEL GRUPPO (R).

TANTO PIÙ QUANDO GLI A.A. SONO LEGATI TRA LORO A FORMARE IL PEPTIDE O PROTEINA.

INFATTI NEI PEPTIDI GLI A.A. SONO CONCATENATI ATRAVERSO LEGAMI AMMIDICI, PER CONDENSAZIONE DEI DUE GRUPPI -COOH ED -NH₂ LEGATI AL C α



NELLA CATENA POLIPEPTIDICA, GLI A.A. IN FORMA AMMIDICA SONO CONCATENATI IN UN ORDINE DEFINITO, LEGATO ALLA FUNZIONE CHE LA PROTEINA DOVRA' SVOLGERE. PER CONVENZIONE RAPPRESENTIAMO LA CATENA CON

CHE È ANCHE L'ORDINE DELLA

