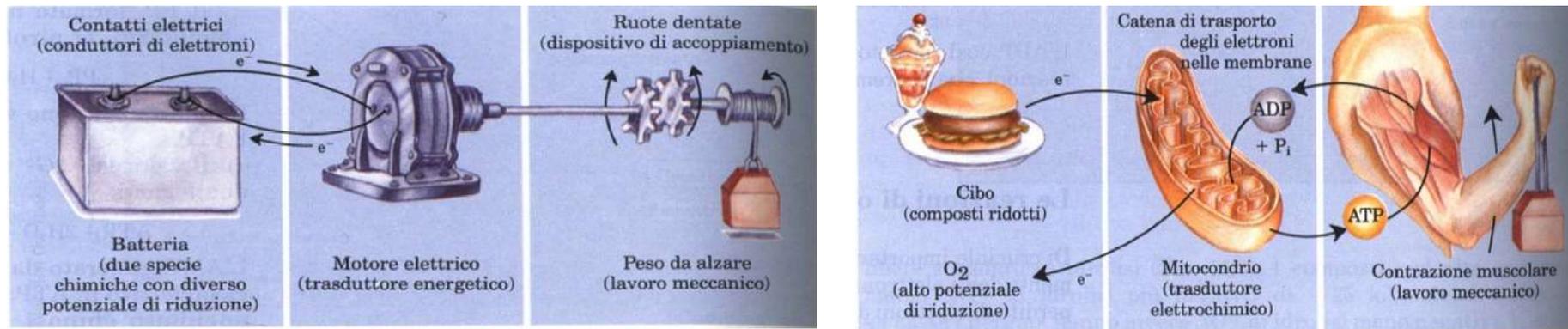


BIOENERGETICA

IL METABOLISMO RISULTA DALL'INSIEME DELLE REAZIONI CHIMICHE
CHE PERMETTONO AI SISTEMI VIVENTI DI UTILIZZARE
ENERGIA E MATERIA



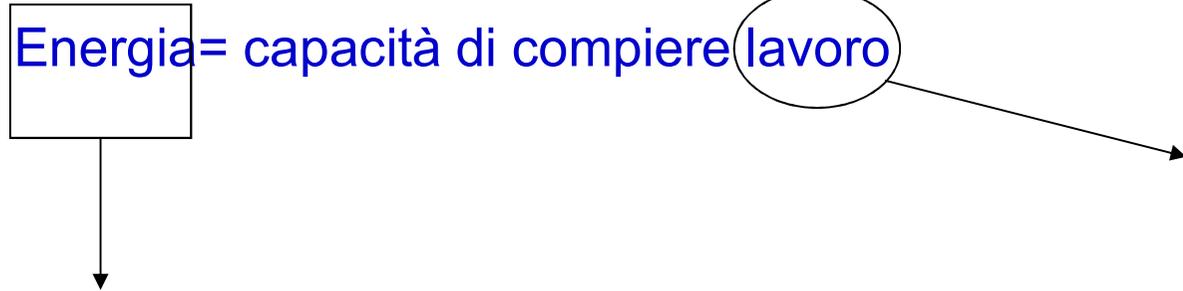
I Legge della Termodinamica:

Il contenuto energetico dell'universo è costante

Il Legge della Termodinamica

L'entropia (= S: disordine) dell'universo aumenta sempre ($\Delta S > 0$)

**METABOLISMO = INSIEME DI REAZIONI CHIMICHE CHE PERMETTONO
AI SISTEMI VIVENTI DI UTILIZZARE ENERGIA E MATERIA**



I Legge della Termodinamica:

Il contenuto energetico dell'universo è costante

Lavoro cellulare:

Sintesi di molecole e macromolecole

Trasporto

Movimento

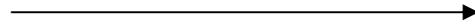
Divisione cellulare

Forme di energia

- Meccanica
- Elettrica
- termica (calore)
- Chimica
- Radiante (luce)

Una forma di energia si converte in altre

ENERGIA



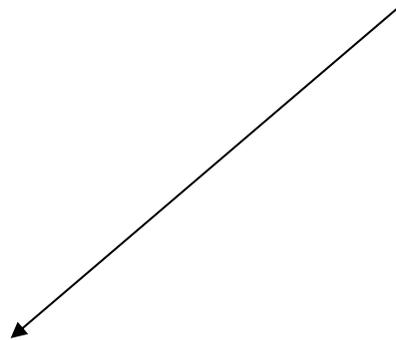
Lavoro cellulare:

Sintesi di molecole e macromolecole

Trasporto

Movimento

Divisione cellulare



Energia di legame chimico: energia necessaria per rompere (o formare) un legame chimico (kcal/mole o KJ/mole)

METABOLISMO = **Consente di utilizzare l'energia liberata dalla rottura di legami chimici per**

a. formare altri legami

b. trasportare molecole

c. permettere il movimento

d. permettere la divisione (proliferazione)

Mettiamo del ghiaccio in acqua a temperatura ambiente



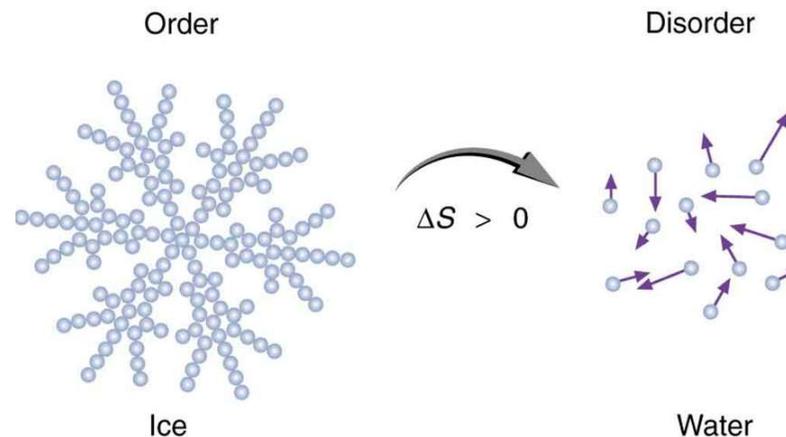
Il ghiaccio si scioglie

Perché non è l'acqua che ghiaccia?

PROCESSI IRREVERSIBILI

Avvengono quando i sistemi sono **LONTANI** dall'equilibrio

Si spostano **VERSO** l'equilibrio



Il Legge della Termodinamica

Qualunque modificazione di stato è accompagnata da una aumento di **entropia**($\Delta S > 0$)

I Legge della Termodinamica:

Il contenuto energetico dell'universo è costante

II Legge della Termodinamica

L'entropia (= S: disordine) dell'universo aumenta sempre ($\Delta S > 0$)

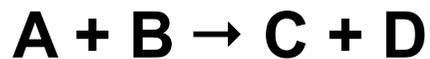
**È impossibile convertire l'energia da una forma in un'altra
con un'efficienza del 100%**

La quantità di energia **immediatamente disponibile** per produrre lavoro è chiamata

ENERGIA LIBERA (G)

ΔG è la variazione di energia libera tra due stati

In una reazione chimica



$\Delta G =$ energia libera dei prodotti – energia libera dei reagenti

$$\Delta G = G (C + D) - G (A + B)$$

Energia libera di Gibbs e Termodinamica

I Legge della Termodinamica:

Il contenuto energetico dell'universo è costante

Una forma di energia si converte in altre

II Legge della Termodinamica

L'entropia (= S: disordine) dell'universo aumenta sempre ($\Delta S > 0$)

È impossibile convertire l'energia da una forma ad un'altra con un'efficienza del 100%

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

ΔH = variazione di ENTALPIA (: CALORE SCAMBIATO A PRESSIONE COSTANTE - riflette il numero e il tipo di legami che si formano e si scindono)

ΔS = variazione di ENTROPIA (disordine)

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

Energia libera di Gibbs

- $\Delta G < 0$ reazione esoergonica, può avvenire spontaneamente
- $\Delta G = 0$ il sistema è all'equilibrio: non c'è variazione netta di reagenti e prodotti
- $\Delta G > 0$ reazione endoergonica: non può avvenire spontaneamente. Ci vuole un *input* esterno di energia per la reazione

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

Unità di misura:

ΔH = joule (o kJoule \rightarrow 1000J)

ΔS = joule/Kelvin o JK⁻¹

T = Kelvin (273 + °C)

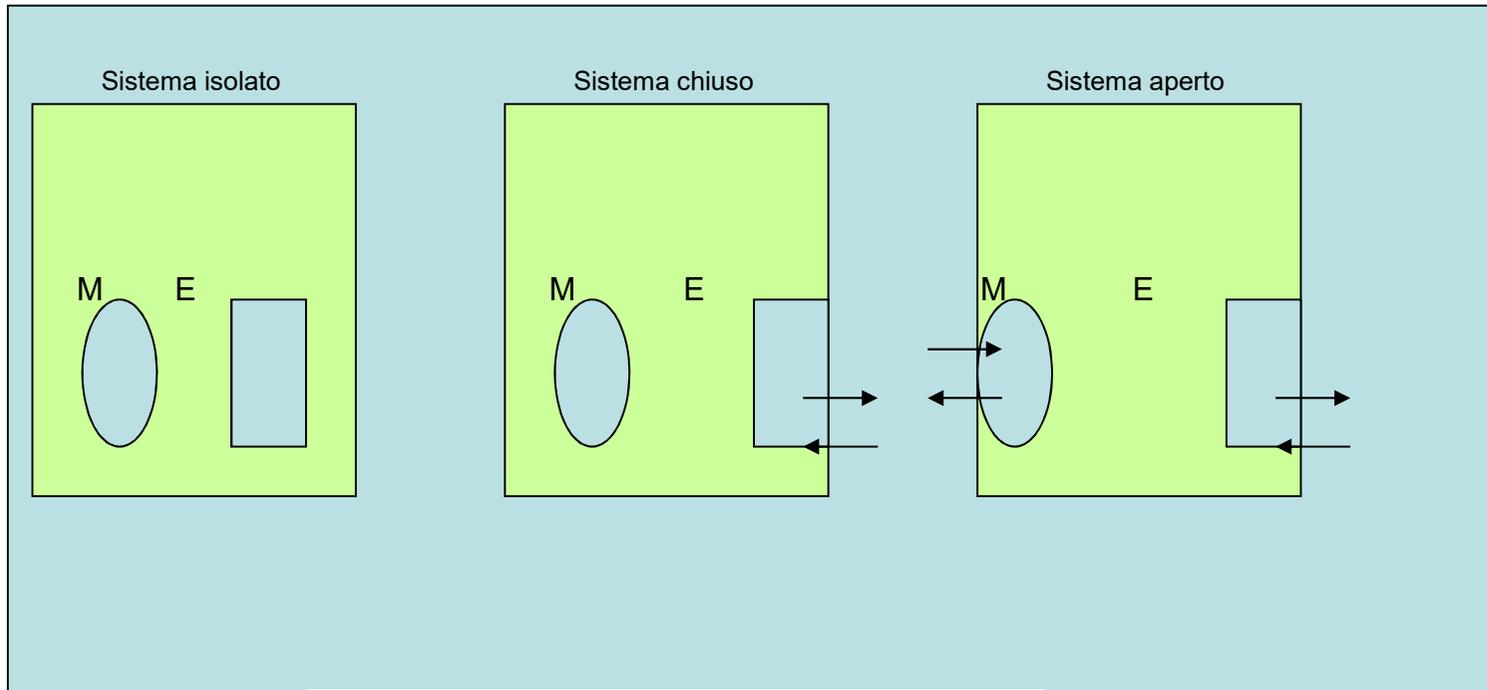
$$\Delta G = \text{Joule} - \cancel{\text{Kelvin}} (\text{Joule}/\cancel{\text{Kelvin}}) \quad \rightarrow \Delta G = \text{Joule}$$

Un'unità di misura alternativa dell'energia è la caloria (cal) e il suo multiplo (kcal = 1000 cal)

Relazione tra J e cal:

$$1 \text{ cal} = 4,186 \text{ J}$$

$$1 \text{ J} = 0,239 \text{ cal}$$



Gli organismi viventi sono

già e materia con l'ambiente

$$\Delta S_{\text{ sistema }} + \Delta S_{\text{ ambiente }}$$

L'entropia del sistema
aumenti in misura ma



entropia dell'ambiente

I Legge della Termodinamica:

Il contenuto energetico dell'universo è costante

Una forma di energia si converte in altre

II Legge della Termodinamica

L'entropia (= S: disordine) dell'universo aumenta sempre ($\Delta S > 0$)

È impossibile convertire l'energia da una forma ad un'altra con un'efficienza del 100%

Ad una reazione chimica è sempre associata una variazione di Energia Libera
→ quantità di energia **immediatamente utilizzabile** per compiere lavoro

$$\Delta G = G(\text{prodotti}) - G(\text{reagenti})$$

$$\begin{array}{ccccc} \Delta G & = & \Delta H & - & T\Delta S \\ \text{Energia} & & \text{Energia} & & \text{Energia} \\ \text{utilizzabile} & & \text{Disponibile} & & \text{Dispersa} \end{array}$$

Variazione di energia libera standard

Stati standard :

- per liquidi e solidi puri: 1 atm di pressione esterna
- per soluzioni: concentrazione 1M

In genere si fa riferimento alla temperatura di 25°C (298K)

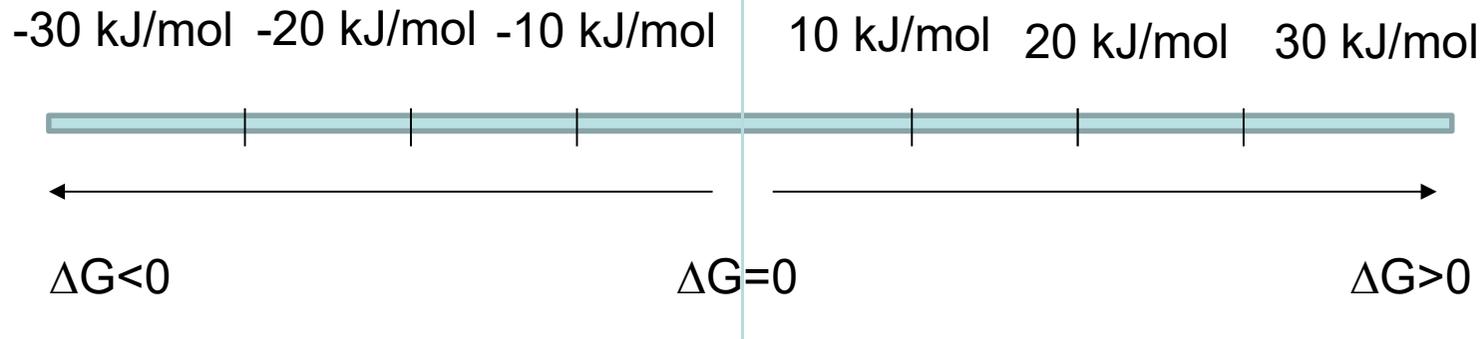
La variazione di energia libera standard di una reazione, ΔG° , è la differenza tra l'energia libera dei prodotti, ciascuno alla concentrazione di 1 M e l'energia libera dei reagenti, ciascuno alla concentrazione di 1M



Essa può essere immediatamente espressa in termini delle variazioni di entalpia ed entropia standard ΔH° e ΔS° :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

- In biochimica lo stato standard si riferisce a pH 7 dove H^+ non si trova quindi ad una concentrazione di 1 M e si indica con $\Delta G^{\circ\prime}$



IDROLISI dell'ATP

$$\Delta G'^{\circ} = -30,5 \text{ kJ/mol}$$

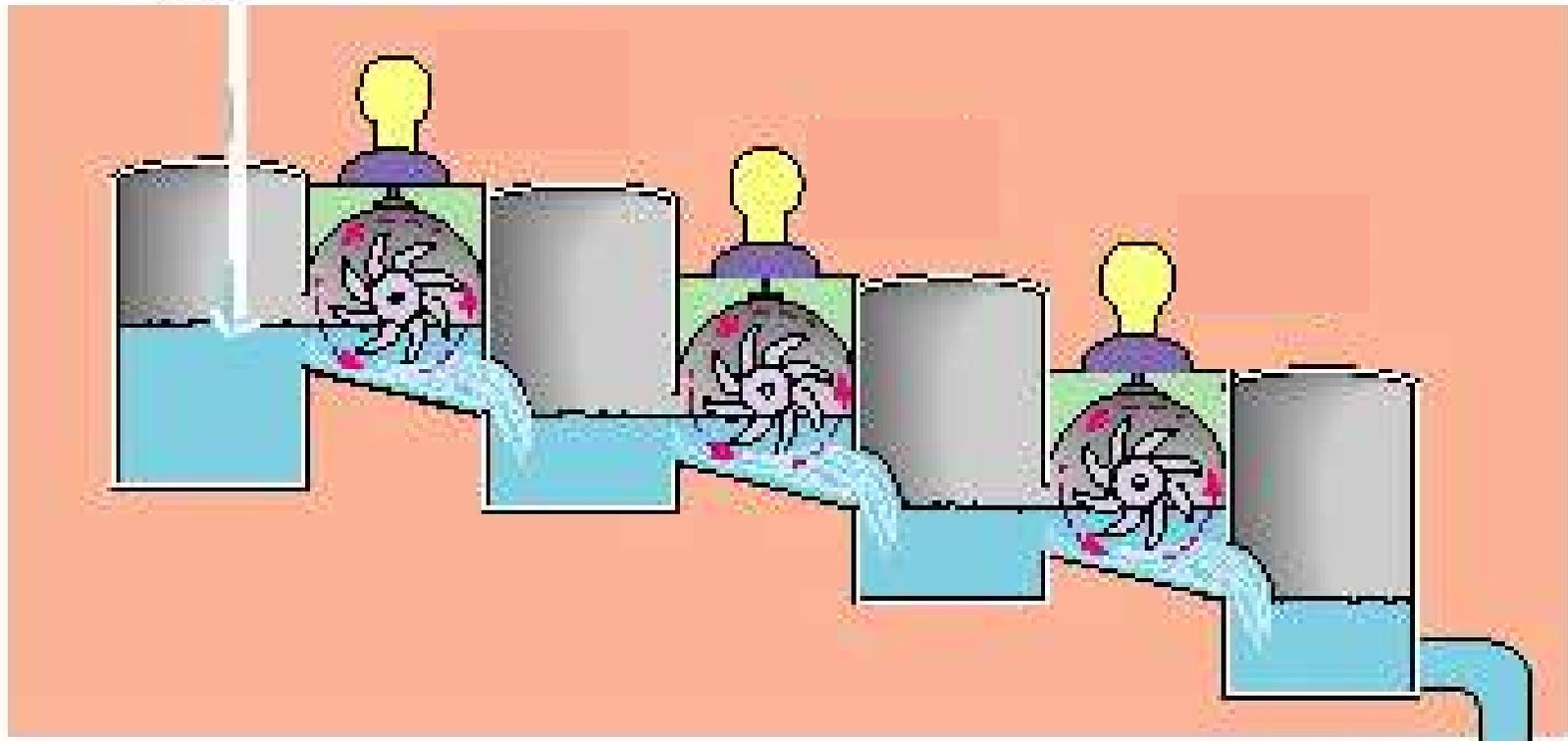
$$\Delta G'^{\circ} = -7,29 \text{ kcal/mol}$$

Il valore fortemente negativo di $\Delta G'^{\circ}$ indica che:

- La reazione è spostata verso destra (idrolisi)
- L'idrolisi dell'ATP ad ADP è un processo spontaneo (rilascia energia: -30.5 kJ/mole)
- La sintesi di ADP da ATP e P_i è un processo che richiede energia (+30.5 kJ/mole) e non può quindi avvenire spontaneamente



(c)



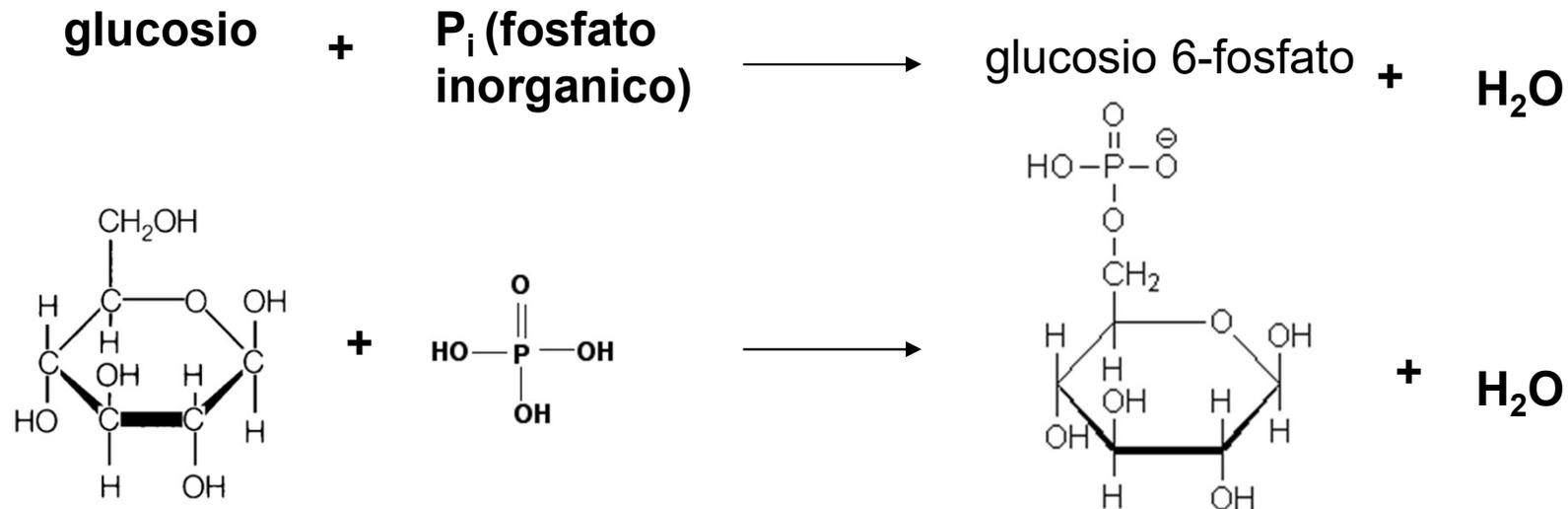
Serie di Reazioni

- Per reazioni consecutive in serie i valori di ΔG sono additivi

Accoppiamento

Una reazione termodinamicamente sfavorevole può essere guidata da una termodinamicamente favorevole mediante *accoppiamento*

Fosforilazione del glucosio



$$\Delta G'^{\circ} = 13,8 \text{ kJ/mol}$$

$\Delta G'^{\circ} > 0$ ⇨ La reazione è endoergonica (richiede energia)
⇨ è favorita la reazione opposta (idrolisi) -13,8 kJ/mol

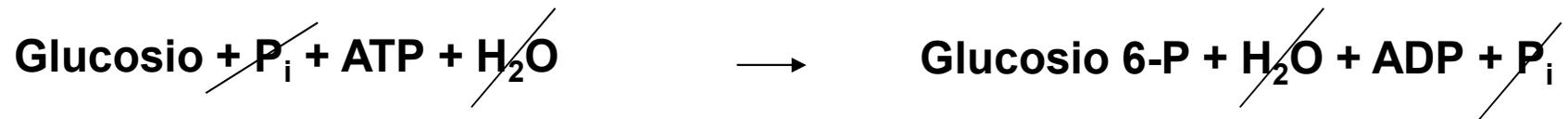
IDROLISI dell'ATP



$$\Delta G'^{\circ} = - 30,5 \text{ kJ/mol}$$

- La reazione è spostata verso destra (idrolisi)
- L'idrolisi dell'ATP ad ADP è un processo spontaneo (rilascia energia: -30.5 KJ/mole)

Le due reazioni sono ACCOPPIATE, per cui la reazione totale sarà



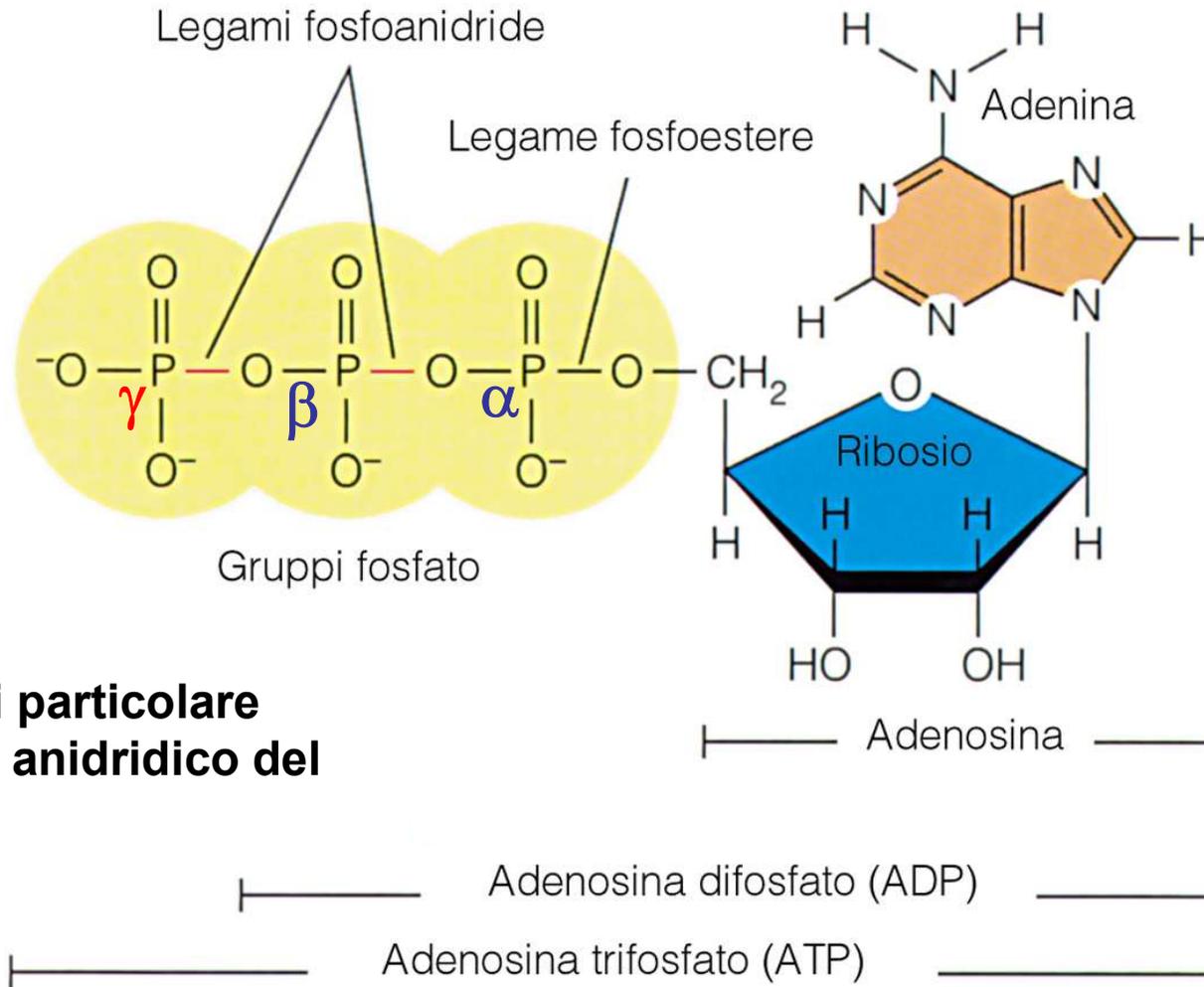
$$\begin{aligned} \Delta G'^{\circ} &= [13,8 + (- 30,5)] \text{ kJ/mol} \\ &= - 16,7 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Serie di Reazioni

- Per reazioni consecutive in serie i valori di ΔG sono additivi

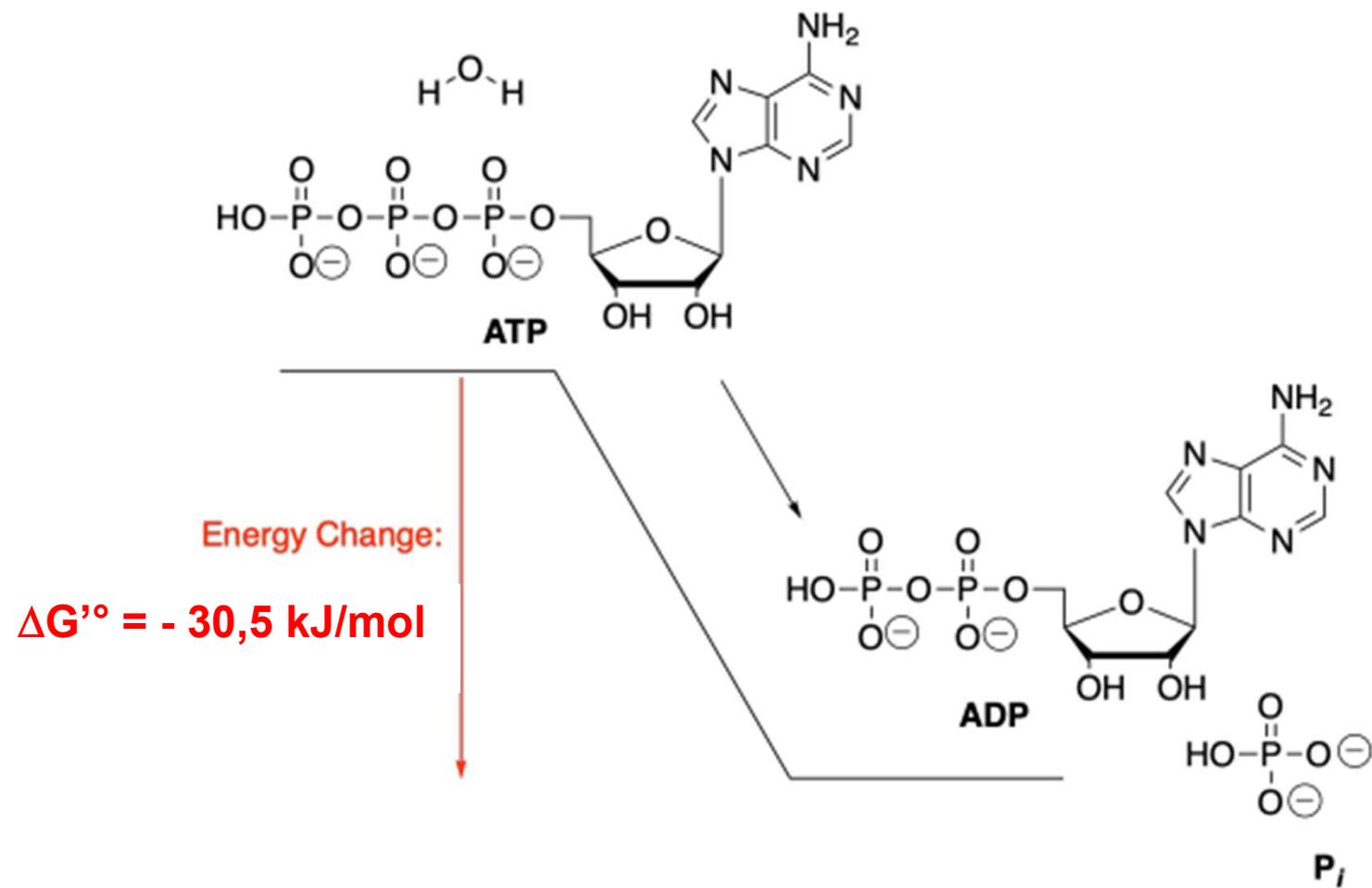
L'accoppiamento fa sì che l'energia derivante dall'idrolisi dell'ATP sia utilizzata per sintetizzare il legame FOSFO-ESTERE

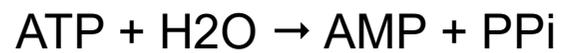
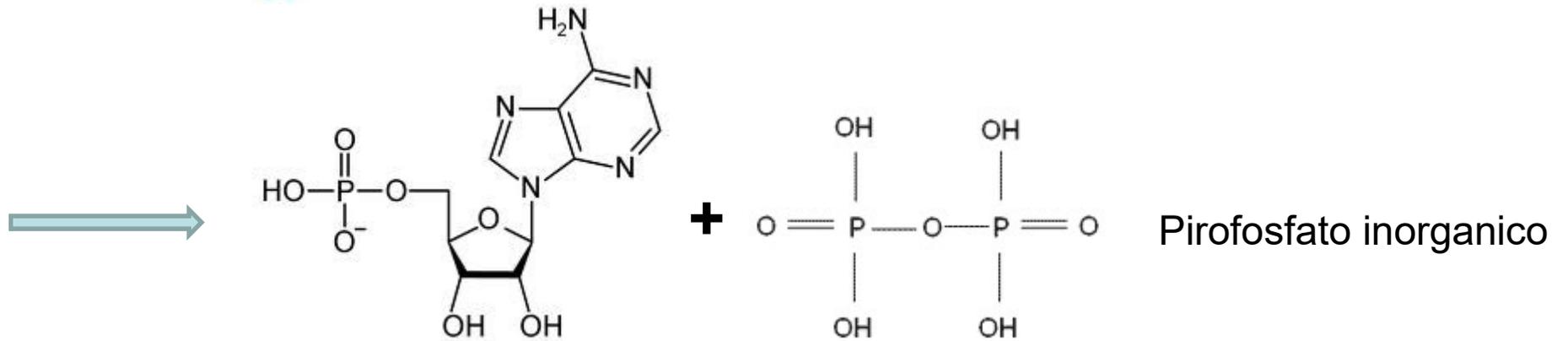
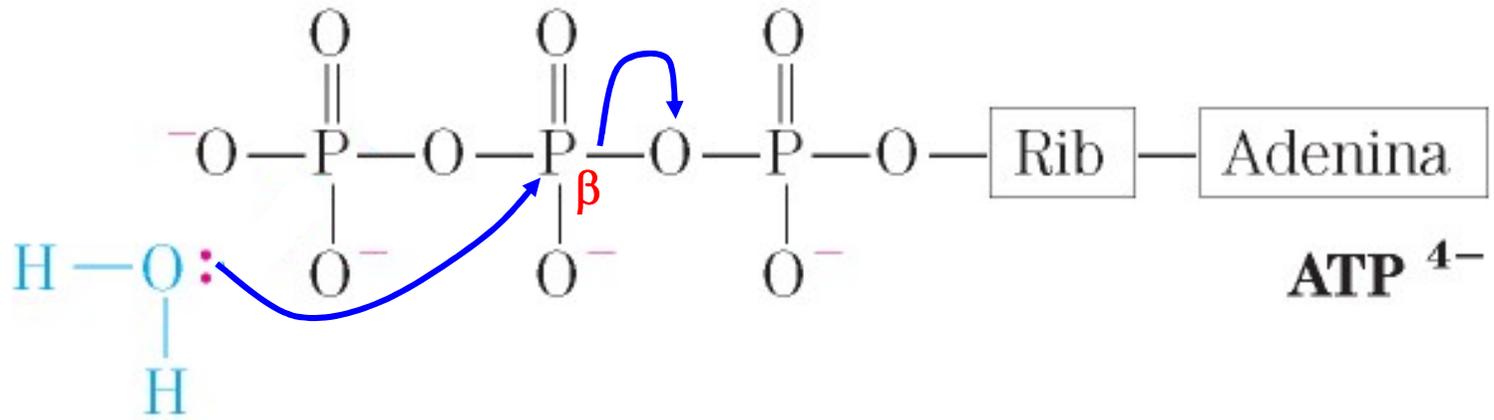
Il meccanismo di accoppiamento tra reazioni endoergoniche (favorevoli) ed esoergoniche (sfavorevoli) agisce sempre attraverso un intermedio CONDIVISO: l' ATP



Cosa c'è di particolare nel legame anidridico del fosfato γ ?

Figura 3-16





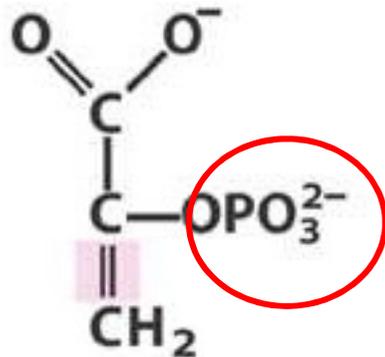
$$\Delta G = - 45,6 \text{ kJ/mole}$$

In virtù dell'elevata energia che si libera dalla sua idrolisi l'ATP è definito come una molecola ad

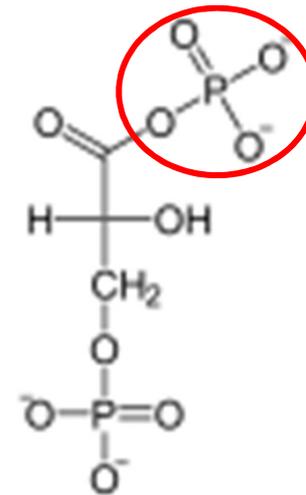
ALTO POTENZIALE DI TRASFERIMENTO del gruppo FOSFORICO (~P)

In altri termini l'ATP è un **TRASPORTATORE di FOSFATI ATTIVATI**

Esistono altri composti fosforilati con elevato potenziale di trasferimento del fosfato (~P)?



Fosfo-enolo-piruvato

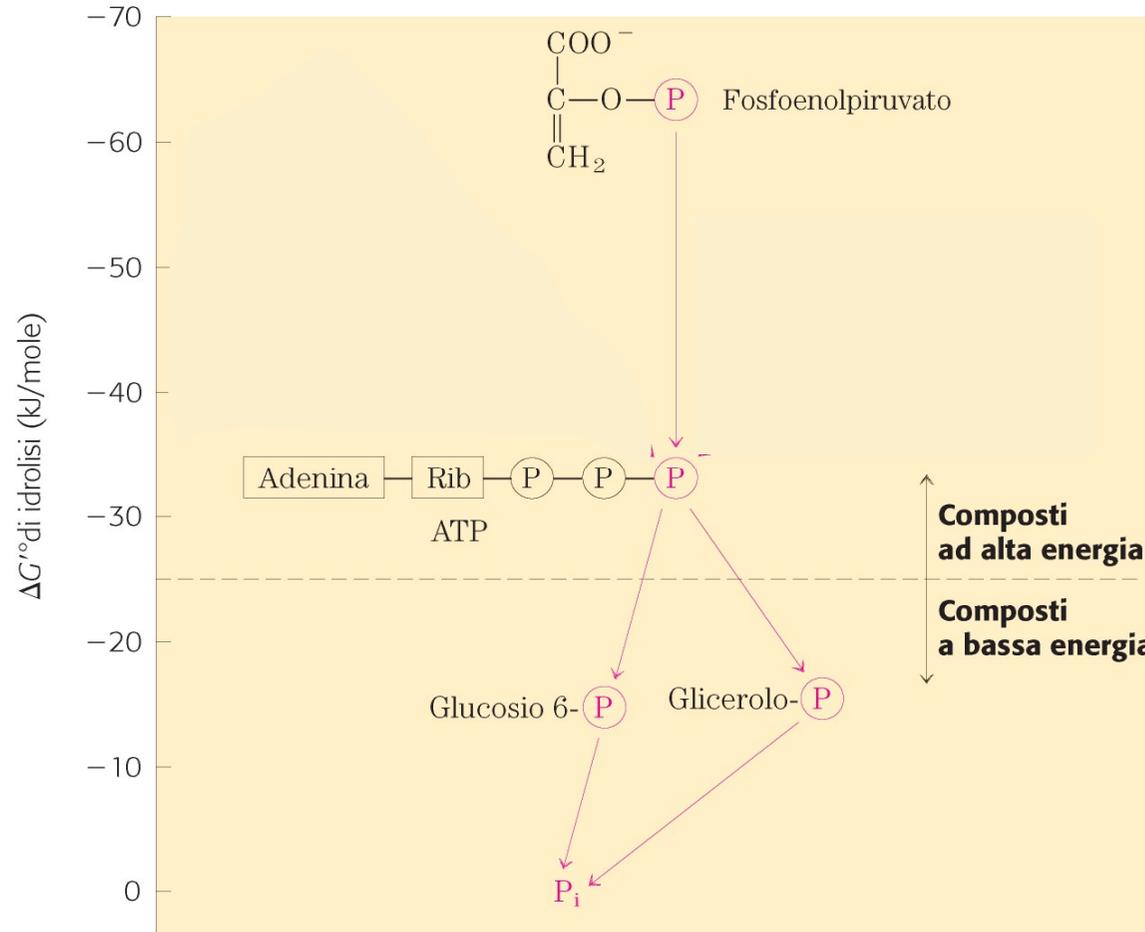


1,3 bisfosfoglicerato

$\Delta G'^{\circ} = - 61,9 \text{ kJ/mole}$ è l'energia liberata dall'idrolisi del Fosfoenolpiruvato

$\Delta G'^{\circ} = - 49,3 \text{ kJ/mole}$ è l'energia liberata dall'idrolisi del 1,3- Bisfosfoglicerato

$\Delta G'^{\circ} = 30,5 \text{ kJ/mole}$ è l'energia RICHIESTA per sintetizzare ATP da ADP e Pi



L'energia liberata sia dall'idrolisi del PEP che del 1,3BPG è **sufficiente** per la sintesi di una molecola di ATP

FOSFORILAZIONE A LIVELLO DEL SUBSTRATO

Ossidoriduzioni nel metabolismo

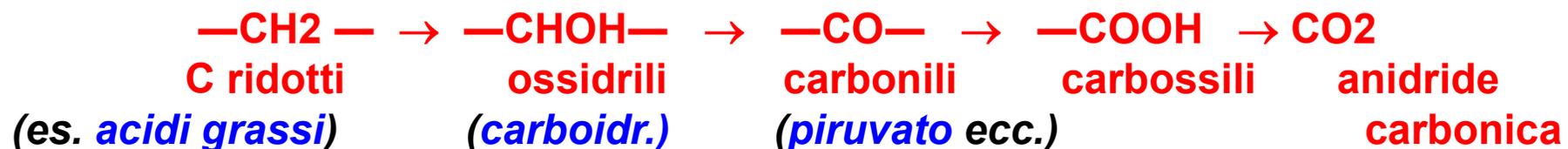
- un flusso di elettroni produce lavoro (es. : motore elettrico alimentato da una batteria)
- batteria: contiene due specie chimiche aventi affinità diverse per gli elettroni e collegate da un circuito
- la forza che fa muovere gli e^- (forza elettromotrice) è proporzionale alla differenza di affinità per gli e^- delle specie chimiche (elettronegatività)

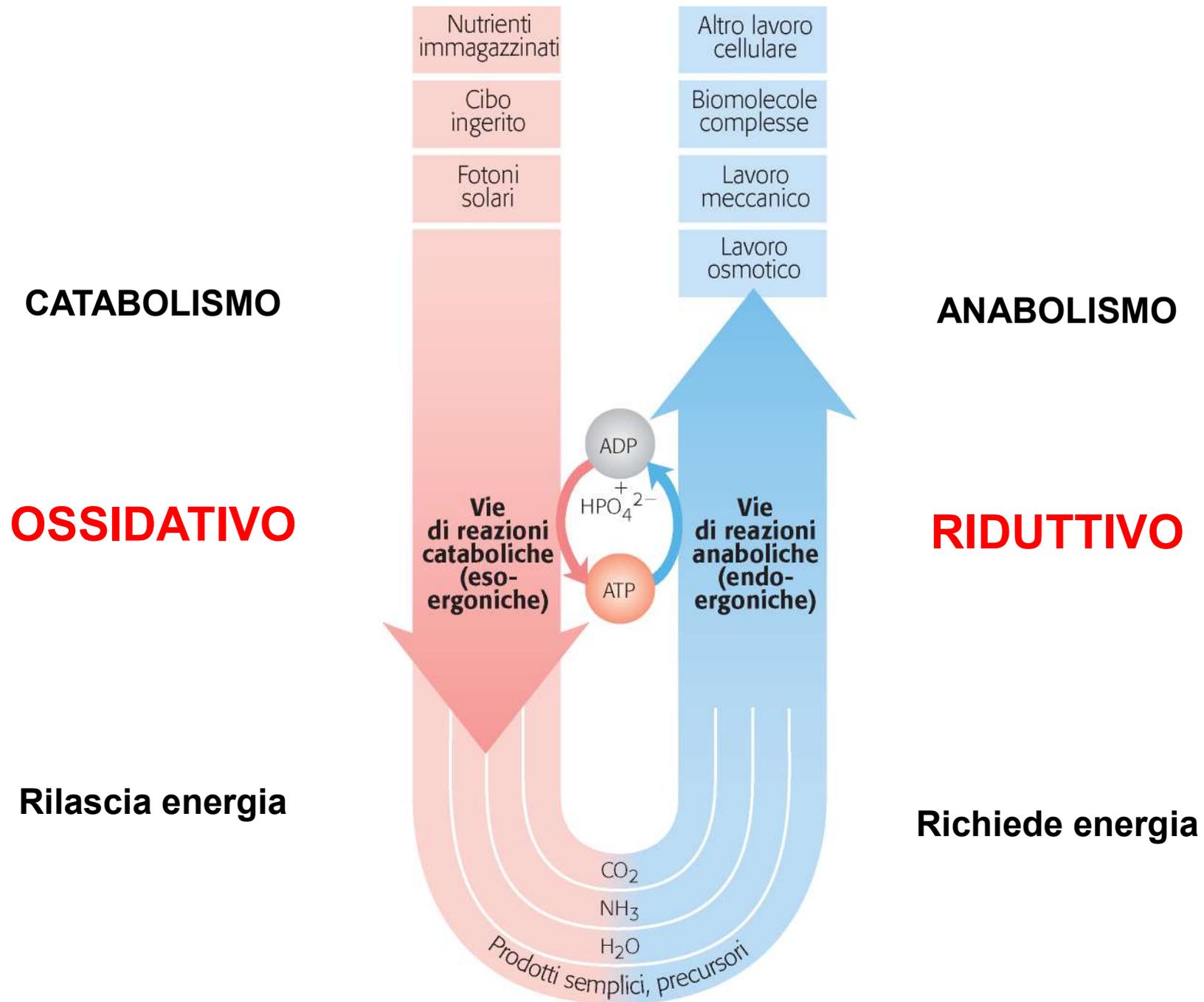
Quasi tutte le trasformazioni energetiche che avvengono nelle cellule utilizzano un **flusso di elettroni** che va da una molecola all'altra

Ossidoriduzioni nel metabolismo

- Le cellule possiedono un *circuito* analogo : i composti ridotti es. glucosio o acidi grassi sono la fonte di e⁻
- durante l'ossidazione gli e⁻ vengono rilasciati e attraverso piccole tappe vengono raccolti dall' O₂, *l'acceptore finale*
- questa è una reazione esoergonica perche' O₂ e' il piu' elettronegativo degli elementi presenti (altri elementi possono teoricamente funzionare da accettori finali di elettroni)

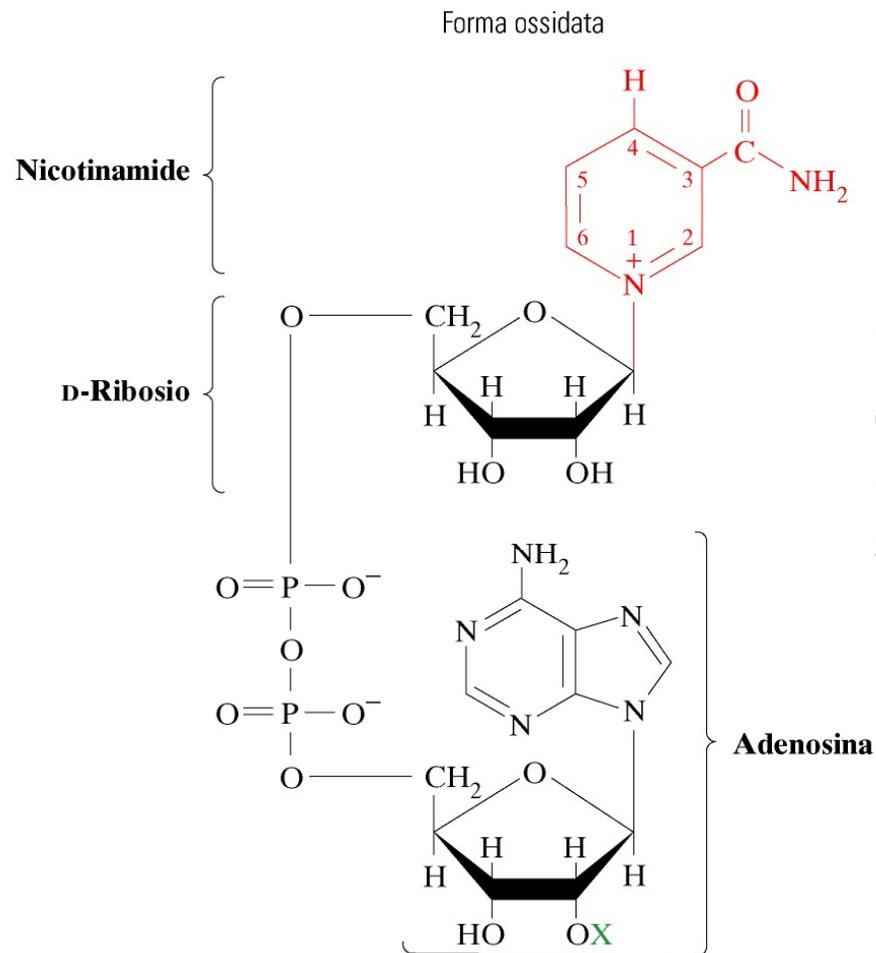
Le molecole di partenza sono in uno stato relativamente ridotto.





Nicotinammide Adenina Dinucleotide

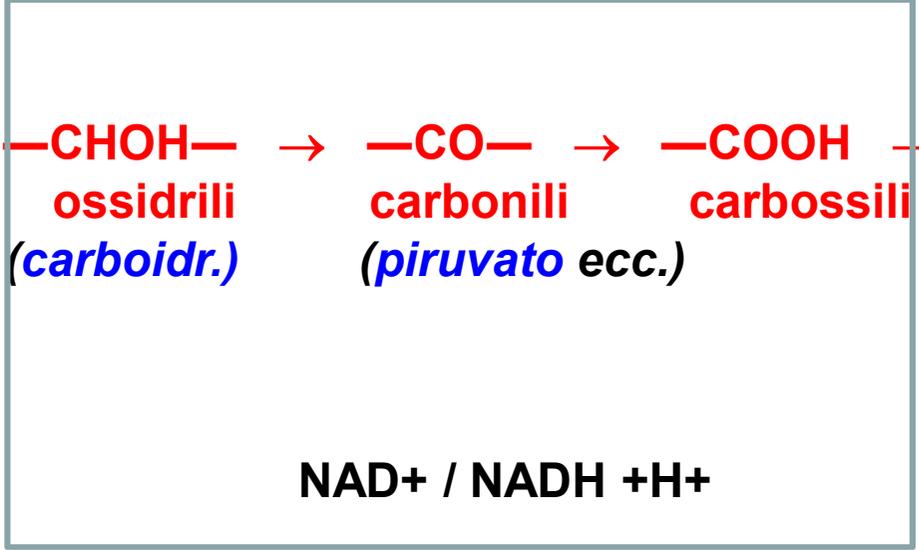
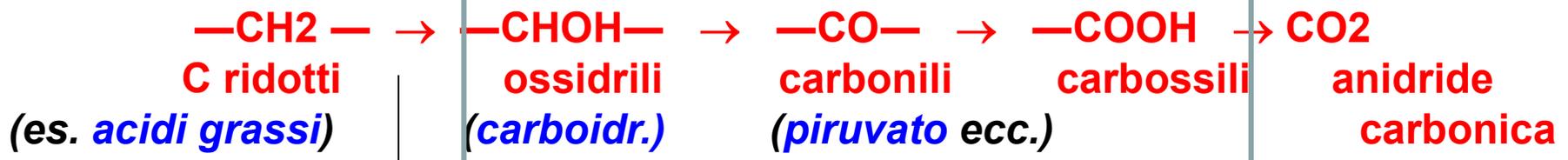
NAD⁺ è un coenzima delle **deidrogenasi**, la classe di enzimi che catalizza le reazioni di ossido-riduzione.



Il NADH trasporta 2 elettroni e 1 H⁺. Il secondo H⁺ liberato dall'ossidazione del substrato è libero nel mezzo.

X = H Nicotinamide adenina dinucleotide (NAD⁺)

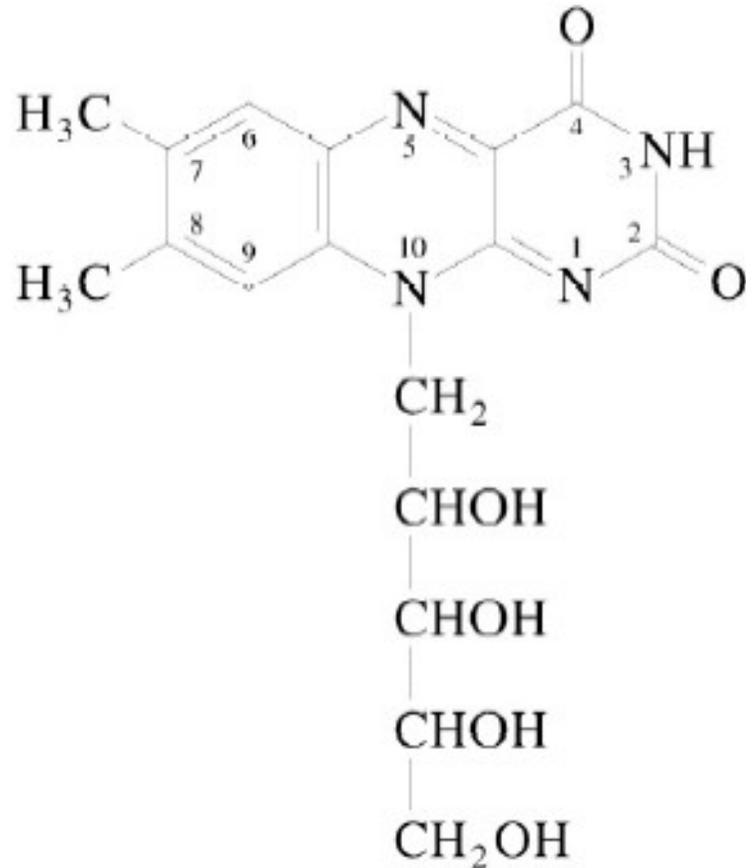
X = PO₃²⁻ Nicotinamide adenina dinucleotide fosfato (NADP⁺)



↓
?

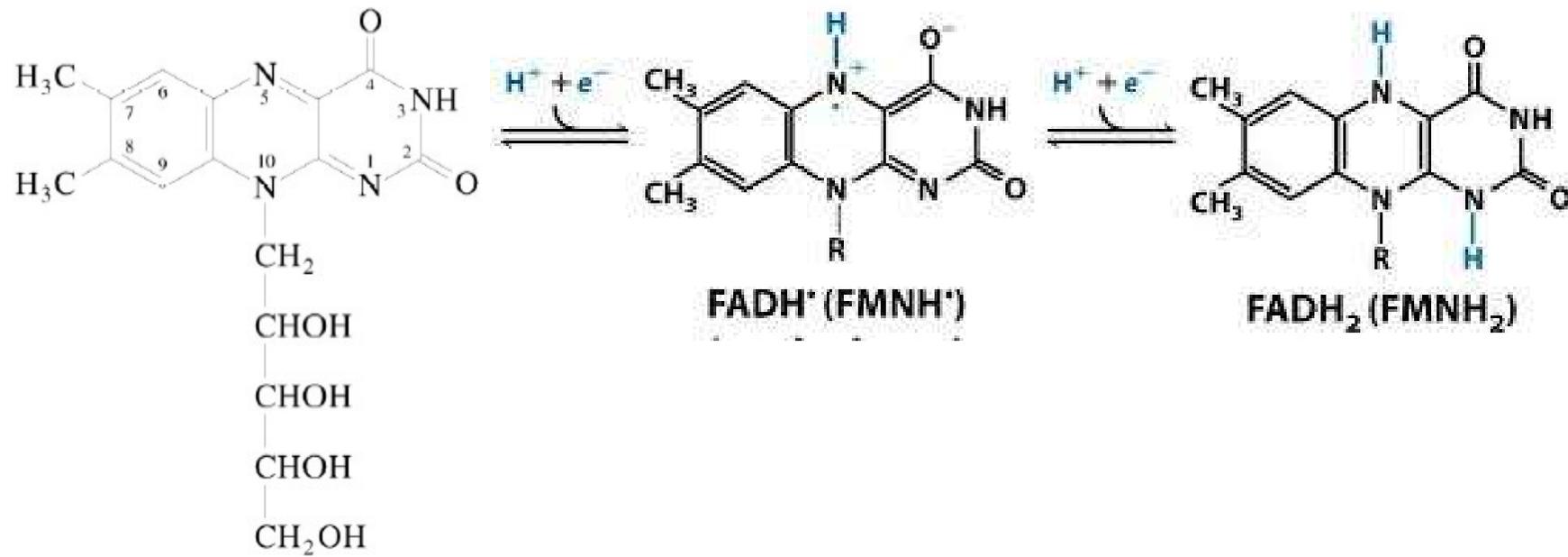
Vitamina B₂: riboflavina

Precursore di due coenzimi (FMN e FAD)



ISOALLOSSAZINA

RIBITOLO



flavoquinone

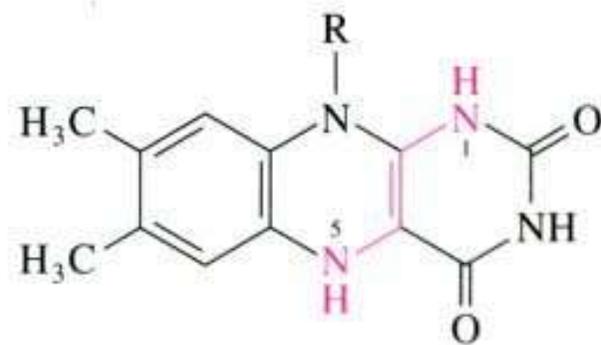
flavo**sem**iquinone

flavo**id**roquinone

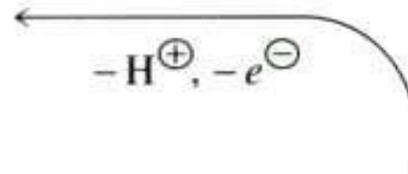


Flavoquinone
(FMN or FAD)

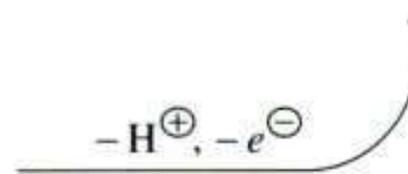
$2 e^-$
 $+ 2H^+$



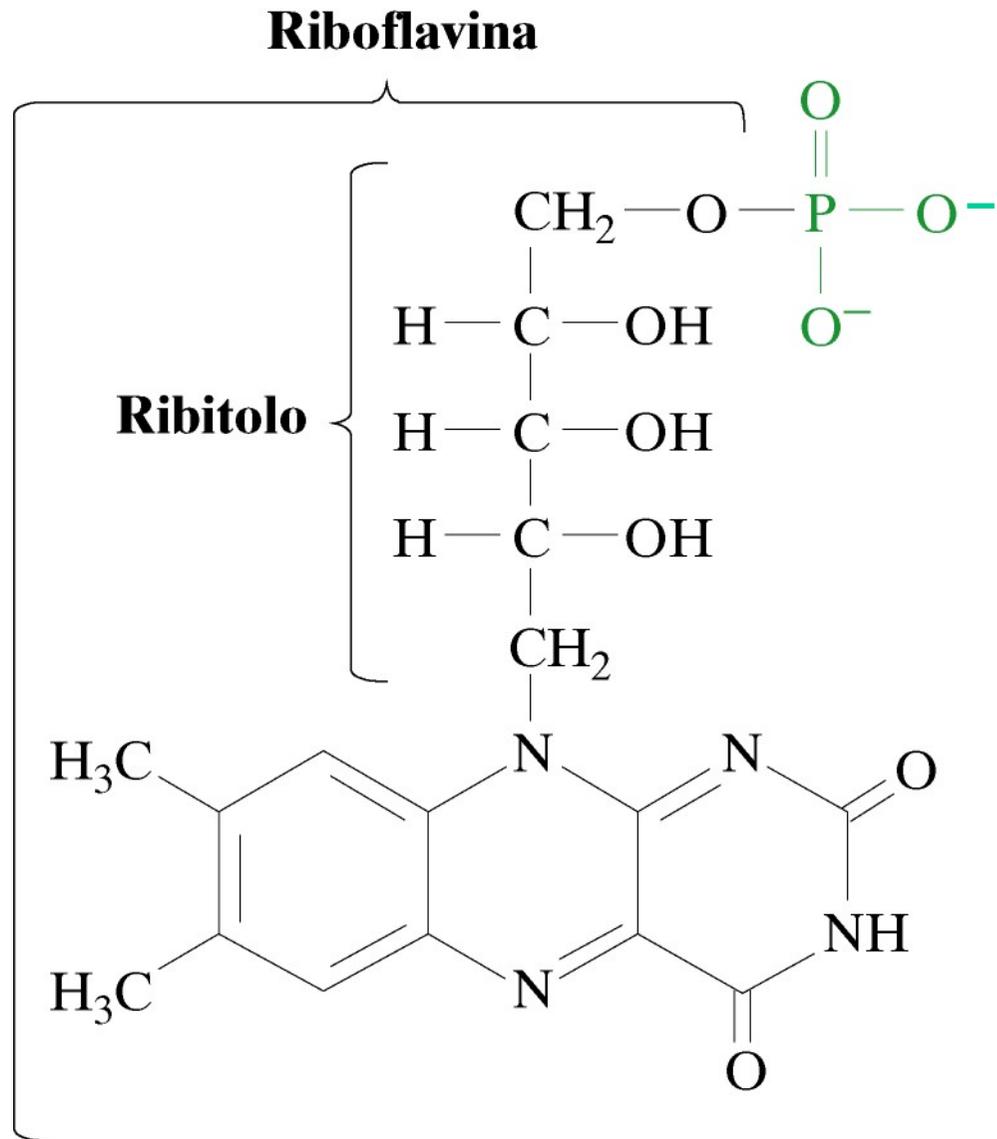
Flavohydroquinone
(FMNH₂ or FADH₂)



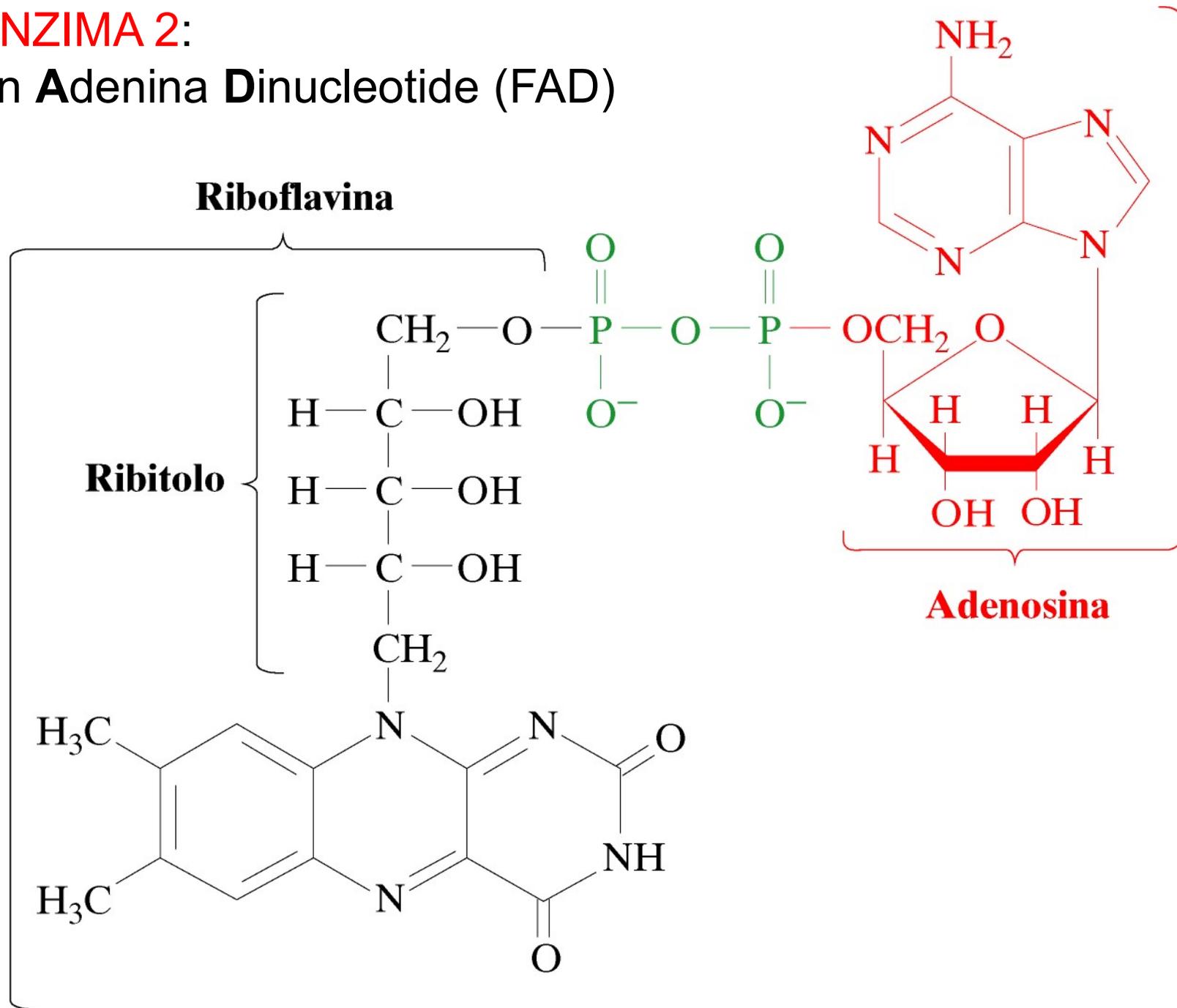
Flavoquinone
(FMNH• or FADH•)



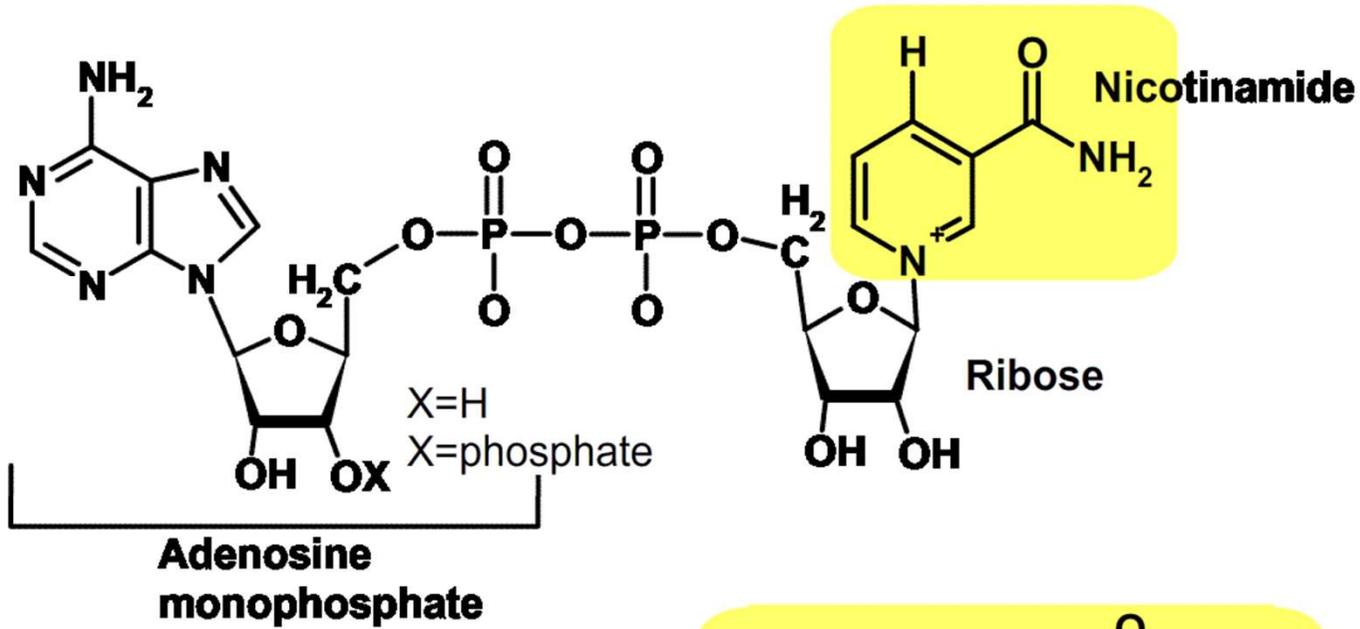
COENZIMA 1 : Flavin Mono Nucleotide (FMN)



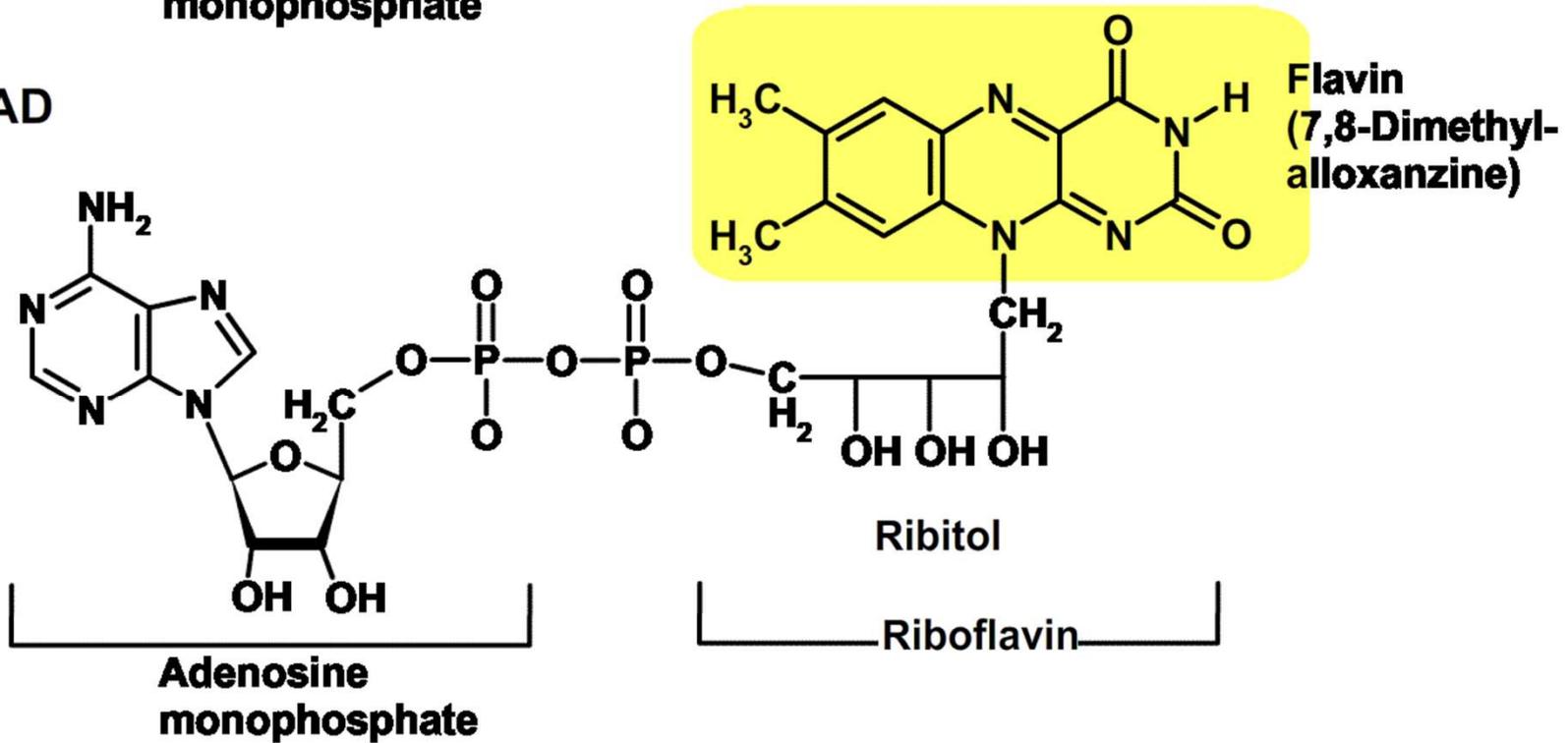
COENZIMA 2:
Flavin Adenina Dinucleotide (FAD)



NAD⁺



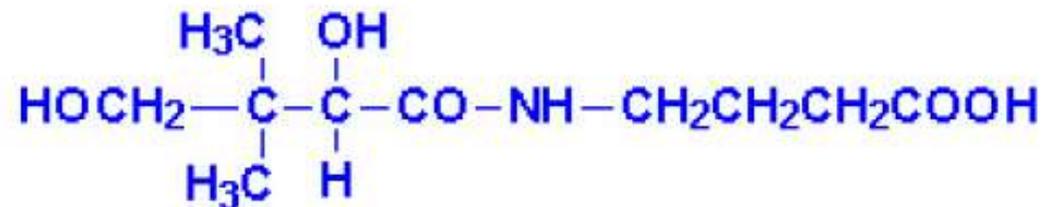
FAD



Coenzima A (CoA or HS-CoA)

- Derivato dalla vitamina Acido Pantotenico (Vit B₅)

Acido Pantotenico (Vit.B₅)

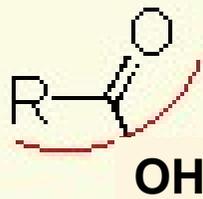


Il Coenzima A (CoASH) è una molecola complessa di cui l'acido pantotenico rappresenta una piccola parte

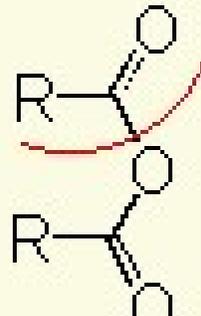
Il CoASH è il coenzima essenziale nelle reazioni di

TRASFERIMENTO di GRUPPI ACILICI

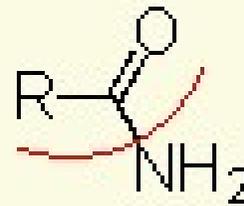
The acyl group



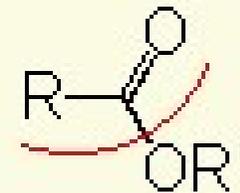
carbossile



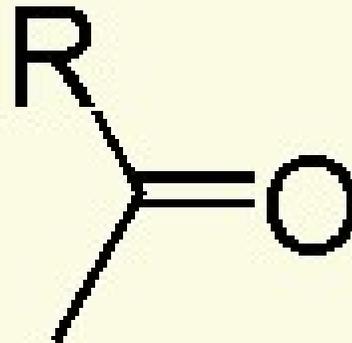
anidride



amide



estere

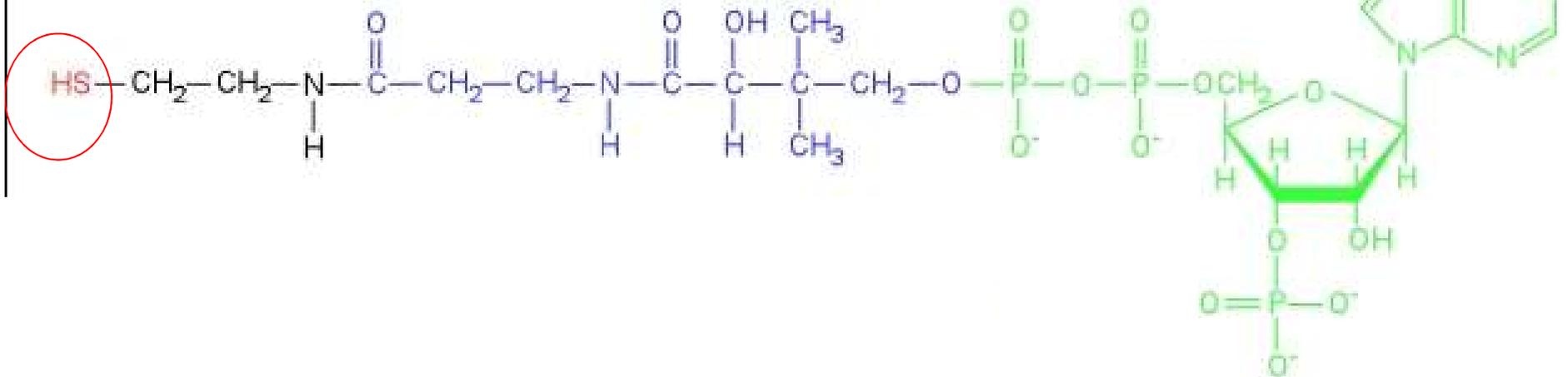


Coenzyme A (CoA)

β -mercaptoethylamine

pantothenate

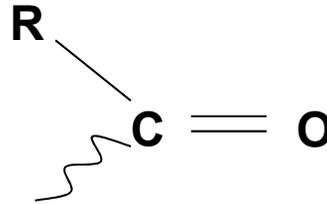
adenosine 3', 5'-
diphosphate



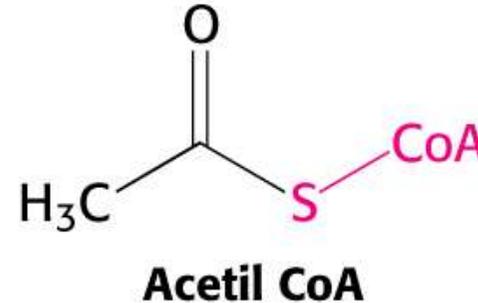
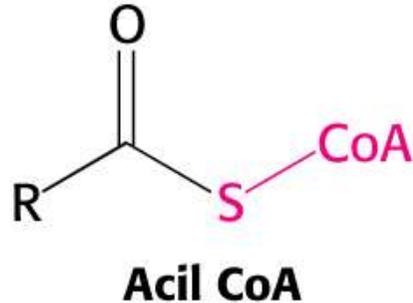
Il gruppo tiolico (SH) all'estremità è la parte più importante dal punto di vista funzionale

E' la parte della molecola che lega i gruppi acilici

I gruppi acilici



sono legati al CoASH mediante legame **TIOESTERE**



Il legame risultante ha un **ALTO POTENZIALE di TRASFERIMENTO** del gruppo acile (così come l'ATP ha un alto potenziale di trasferimento del gruppo fosforile)

L'AcilCoA trasporta un **GRUPPO ACILE ATTIVATO**,
così come l'ATP trasporta un gruppo fosforile attivato