

### Università di Modena & Reggio Emilia DIPARTIMENTO di BIOLOGIA ANIMALE Laboratorio di Biochimica



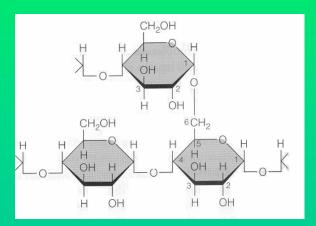
# Il paradosso (termodinamico) degli organismi viventi e la soluzione bioenergetica

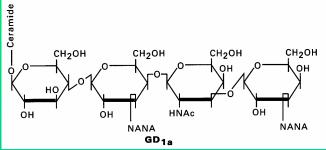
Nicola Volpi, Prof. Associato di Biochimica Dipartimento di Biologia Animale Università di Modena & Reggio Emilia Il criterio di spontaneità di un processo chimico è dato dalla seconda legge della termodinamica: qualsiasi processo naturale evolve spontaneamente nella direzione che comporta un aumento del disordine dell'Universo.

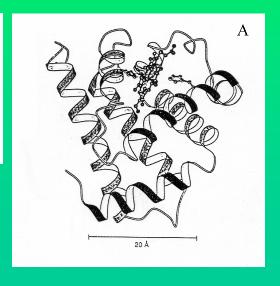
Il grado di disordine di un sistema è fornito da un'altra importante grandezza termodinamica, **l'entropia**.

I sistemi viventi rappresentano un vero **paradosso** ed una sfida alle leggi della termodinamica, soprattutto alla seconda:

Semplici precursori si uniscono covalentemente per formare macromolecole, con un notevole aumento dell'ordine e diminuzione dell'entropia.

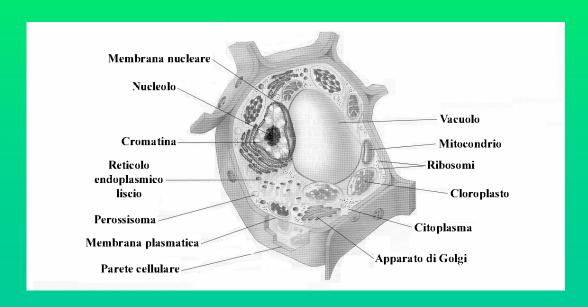






I sistemi viventi rappresentano un vero **paradosso** ed una sfida alle leggi della termodinamica, soprattutto alla seconda:

Le macromolecole si aggregano in strutture non covalenti con un ulteriore notevole aumento dell'ordine, e questo stato viene mantenuto per tutta la durata della vita stessa dell'organismo.



### Qual'è quindi la soluzione al paradosso termodinamico?

Mantenere l'ordine di un sistema è possibile solo investendo grandi quantità di energia

- La prima legge della termodinamica afferma che in un sistema isolato l'energia può essere convertita da una forma all'altra ma non può essere distrutta.
  - L'energia di un sistema isolato è costante.
- Le reazioni biologiche avvengono in un sistema chiuso, a **Pressione**, **Volume** e **Temperatura** costanti.

#### Equazione di GIBBS

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

 $\Delta G$  = Variazione di Energia Libera

 $\Delta H = Variazione di Entalpia$ 

 $\Delta S = Variazione di Entropia$ 

#### **G** = Energia libera

Permette di conoscere la spontaneità di un fenomeno conoscendo solamente le proprietà del sistema in esame e ignorando quelle dell'ambiente circostante.

Ci dice se un fenomeno è una trasformazione spontanea o no:

 $\Delta G < 0$  Processo Esoergonico, spontaneo

 $\Delta G > 0$  Processo Endoergonico, non spontaneo

 $\Delta G = 0$  Processo all'equilibrio.

Ci dice quindi se una trasformazione può compiere lavoro, generando energia, oppure no.

#### H = Entalpia

Esprime le variazioni termiche dell'ambiente.

Ci dice se una trasformazione produce calore o assorbe calore:

ΔH < 0 Processo Esotermico, cessione di calore, favorito

 $\Delta H > 0$  Processo Endotermico, assorbe calore, non favorito

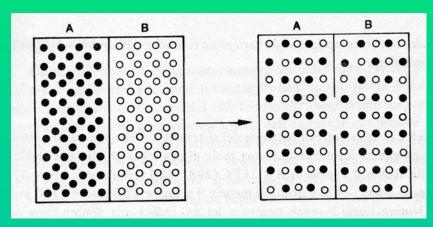
$$A-B \rightarrow A + B$$

#### S = Entropia

Una trasformazione avviene spontaneamente quando l'entropia del sistema aumenta. Sono favoriti quindi i processi in cui aumenta il disordine.

ΔS < 0 Aumenta l'ordine del sistema, Processo non spontaneo

 $\Delta S > 0$  Aumenta il disordine del sistema, Processo spontaneo



#### Equazione di GIBBS

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

 $\Delta G < 0$  Processo Esoergonico

 $\Delta H < 0$  Processo Esotermico, cessione di calore

 $\Delta S > 0$  Processo spontaneo, aumenta il disordine del sistema

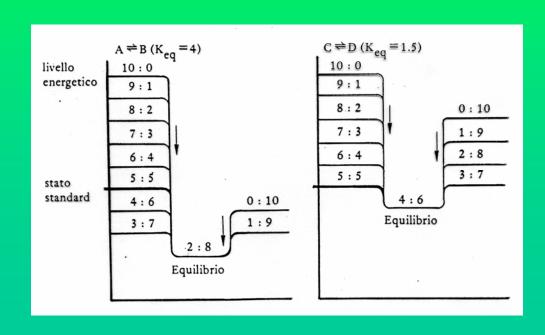
$$A-B \rightarrow A + B$$

#### $\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln [B]/[A]$ Per $A \rightarrow B$ $\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Keq$

**ΔG < 0 Processo Esoergonico, Favorito** 

 $\Delta G > 0$  Processo Endoergonico, Non favorito

 $\Delta G = 0$  Processo all'equilibrio

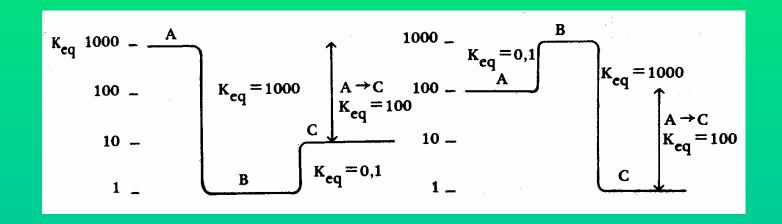


$$A \rightarrow B \text{ Keq} = 1000$$
  $\Delta G1 = -4000 \text{ cal/mole}$ 

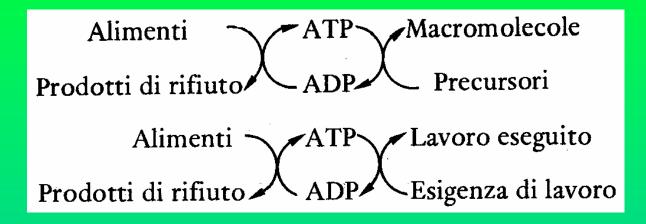
$$B \rightarrow C \text{ Keq} = 0.01$$
  $\Delta G2 = 3000 \text{ cal/mole}$ 

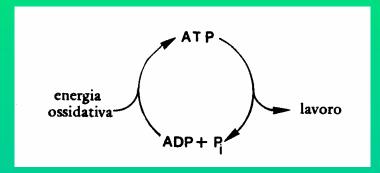
$$\Delta G3 = \Delta G1 + \Delta G2$$

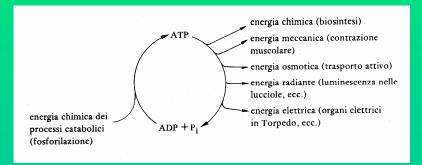
A 
$$\rightarrow$$
 C Keq = 1000 x 0,01 = 10  
 $\Delta$ G3 = -1000 cal/mole

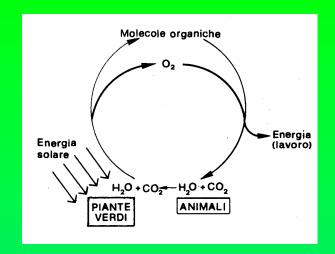


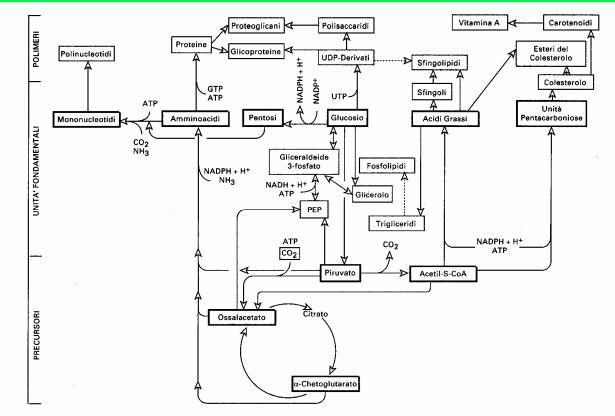
### Come fanno gli organismi viventi a produrre l'energia chimica che serve loro? E in una forma utilizzabile da tutti gli organismi?







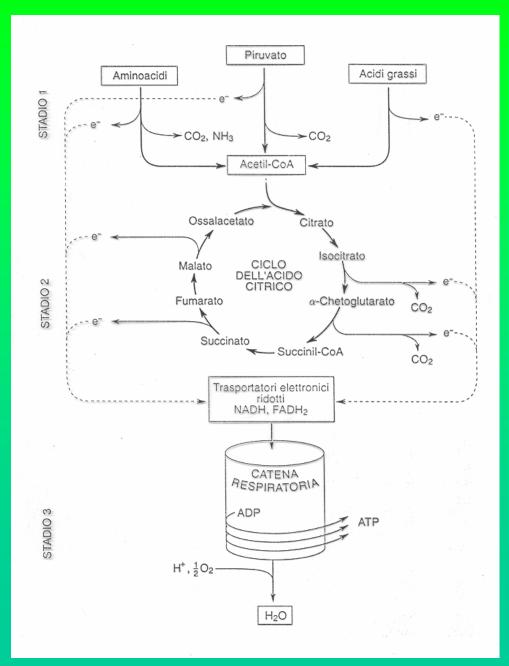




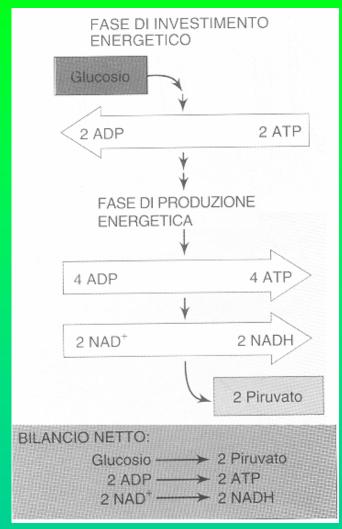


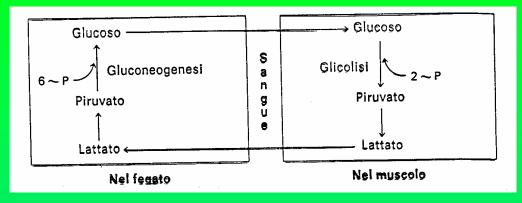
## ATP → GTP Sintesi Proteine ATP → CTP Sintesi Lipidi ATP → UTP Sintesi Carboidrati

Composto	Prodotti di idrolisi	$\Delta G^{o'}(pH7)$ kcal/mole	P
Fosfoenolpiruvato	Piruvato $+ HPO_4^{2}$	<b>- 14.800</b>	14,8
1,3-difosfoglicerato	$\frac{1}{3}$ -fosfoglicerato $+ HPO_4^{2} + H^+$	<b>— 13.000</b> -	13,0
Carbamil-fosfato	$H_2N-COO^- + HPO_4^{2-} + H^+$	- 12.300	12,3
Anidride acetica	2 acetato +2H	- 11.800	11,8
Acetil-fosfato	$acetato + HPO_4^{2-} + H^+$	- 11.400	11,4
Succinil-CoA	Succinato <sup>2</sup> + H <sup>+</sup> + CoA	- 10.400	10,4
Creatina-fosfato	Creatina $+ HPO_4^2$	- 10.300	10,3
Fosfoarginina	Arginina $+ HPO_4^{2}$	- 9.100	9,1
ATP <sup>4-</sup>	$AMP^{2-}$ + pirofosfato $^{3-}$ + $H^+$	- 8.900	8,9
Acetil-CoA	$acetato^{-} + H^{+} + CoA$	- 8.400	8,4
Valil-tRNA	Valina +tRNA +H <sup>+</sup>	- 8.400	8,4
ATP <sup>4-</sup>	$ADP^{3-} + HPO_4^{2-} + H^+$	<b>- 8.200 (- 7300)</b>	8,2 (7,
Pirofosfato <sup>3-</sup>	$^{2}\text{HPO}_{4}^{2} + \text{H}^{+}$	- 8.000	8,0
JDP-glucoso	glucoso + UDP <sup>3-</sup> + H <sup>+</sup>	- 7.300	7,3
Saccaroso	glucoso + fruttoso	- 7.000	7,0
Mg ATP <sup>2-</sup>	$MgADP^- + HPO_A^{2-} + H^+$	- 5.700	5,7
lucoso-1-P	$glucoso + HPO_4^{2^{\frac{1}{4}}}$	- 5.000	5,0
naltoso (o glicogeno)	2 glucoso	- 4.000	4,0
ısparagina	$aspartato^{-} + NH_{4}^{+}$	- 3.600	3,6
lucoso-6-P	glucoso + HPO <sub>4</sub> <sup>2</sup>	- 3.300	3,3
AMP <sup>2-</sup>	adenosina $+ HPO_4^{2}$	- 2.300	2,3
glicerolo-P	glicerolo $+ HPO_4^{2}$	- 2.200	2,2



#### Carboidrati 4,3 kcal/gr Lipidi 8,8 kcal/gr Proteine 4,0 kcal/gr





#### **OSSIDAZIONE DEL GLUCOSIO**

#### Il glucosio ha un ruolo centrale nel metabolismo

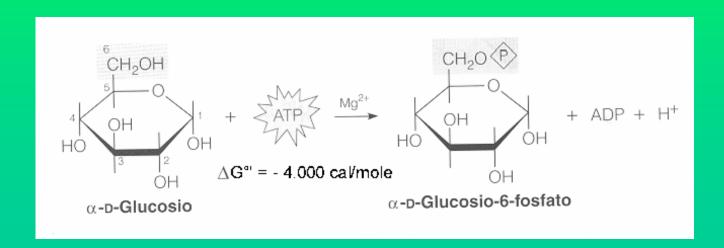
- 1. Produzione di energia, ATP, in diverse condizioni
- 2. Produzione di potere riducente per le biosintesi riduttive
- 3. Produzione di composti base per i processi biosintetici
- 4. Produzione di intermedi per altre vie metaboliche.

$$\begin{array}{c} 6 \\ \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{OH$$

#### **OSSIDAZIONE DEL GLUCOSIO**

#### Il glucosio ha un ruolo centrale nel metabolismo

- 1. Alta solubilità senza carica ionica netta
- 2. Un gruppo carbonilico molto reattivo in grado di generare legami, protetto dal legame emiacetalico interno
- 3. Forte stabilità dell'anello piranosico con i gruppi idrossilici in posizione equatoriale.



$$\begin{array}{c} O \\ | \\ C - H \\ | \\ H - C - OH \\ | \\ CH_2 - O \end{array} + NAD^+ + P_i \Longrightarrow \begin{array}{c} O \\ | \\ C - O \sim P \\ | \\ H - C - OH \\ | \\ CH_2 - O \end{array} + NADH + H^+ \\ | \\ CH_2 - O P \end{array}$$

D-Gliceraldeide-3-fosfato

1,3-Bisfosfoglicerato

$$\begin{array}{c} O \\ C \sim O \stackrel{\frown}{P} \\ H - C - OH \\ CH_2 - O \stackrel{\frown}{P} \end{array} + ADP \stackrel{Mg^{2+}}{=} COO^- + \overbrace{ATP}^+ ATP \\ CH_2 - O \stackrel{\frown}{P} \Delta G^{ai} = -4.500 \text{ cal/mole} CH_2 - O \stackrel{\frown}{P} \end{array}$$

1,3-Bisfosfoglicerato

3-Fosfoglicerato

$$COO^{-}$$
 $H-C-OH$ 
 $CH_{2}-O \stackrel{\frown}{\bigcirc}$ 
 $AG^{ai} = + 1.000 \text{ cal/mole}$ 
 $COO^{-}$ 
 $H-C-O \stackrel{\frown}{\bigcirc}$ 
 $CH_{2}-OH$ 

3-Fosfoglicerato

2-Fosfoglicerato

H—C—OH 
$$\Delta G^{\circ i} = + 1.000 \text{ cal/mole}$$

$$COO^{-}$$

$$H-C-O \Leftrightarrow AG^{\circ i} = + 1.000 \text{ cal/mole}$$

$$CH_{2} - O \Leftrightarrow AG^{\circ i} = + 1.000 \text{ cal/mole}$$

3-Fosfoglicerato

2-Fosfoglicerato

$$COO^ C-O\sim P$$
 + H+ + ADP  $Mg^{2+}$ 
 $CH_2$ 
 $CH_2$ 
 $COO^ COO^ COO^-$ 

Fosfoenolpiruvato

Piruvato

