

# CORSO DI BIOCHIMICA (A-L)

ANNO ACCADEMICO 2021-2022

Le lezioni avranno luogo nell'aula B (dip Scienze Biochimiche)

con il seguente orario :

LUNEDI'	ore 9-11
MARTEDI'	ore 11-13
MERCOLEDI'	ore 9-12
GIOVEDI'	ore 11-13

Orario di ricevimento per gli studenti nei giorni :

Martedì (ore 15-17) e Venerdì (10-13) su appuntamento

Mail: [fabio.altieri@uniroma1.it](mailto:fabio.altieri@uniroma1.it)

Tel. 06 4991 0598

Testi consigliati:

Voet D, Voet J, Pratt CW "Fondamenti di biochimica" Zanichelli

Devlin, TM "Biochimica" Edises

Nelson DL, Cox M "I principi di biochimica di Lehninger" Zanichelli

Siliprandi, Tettamanti "Biochimica medica: strutturale, metabolica e funzionale" Piccin

Garrett RH, Grisham CM " Biochimica" Piccin

# BIOCHIMICA

Composizione chimica e proprietà fondamentali della materia vivente

Reazioni e processi coinvolti nei sistemi viventi

## BIOMOLECOLE

Macromolecole composte da unità monomeriche

Proteine	->	aminoacidi
DNA	->	deossiribonucleotidi
RNA	->	ribonucleotidi
Carboidrati	->	monosaccaridi
Lipidi	->	acidi grassi, alcool

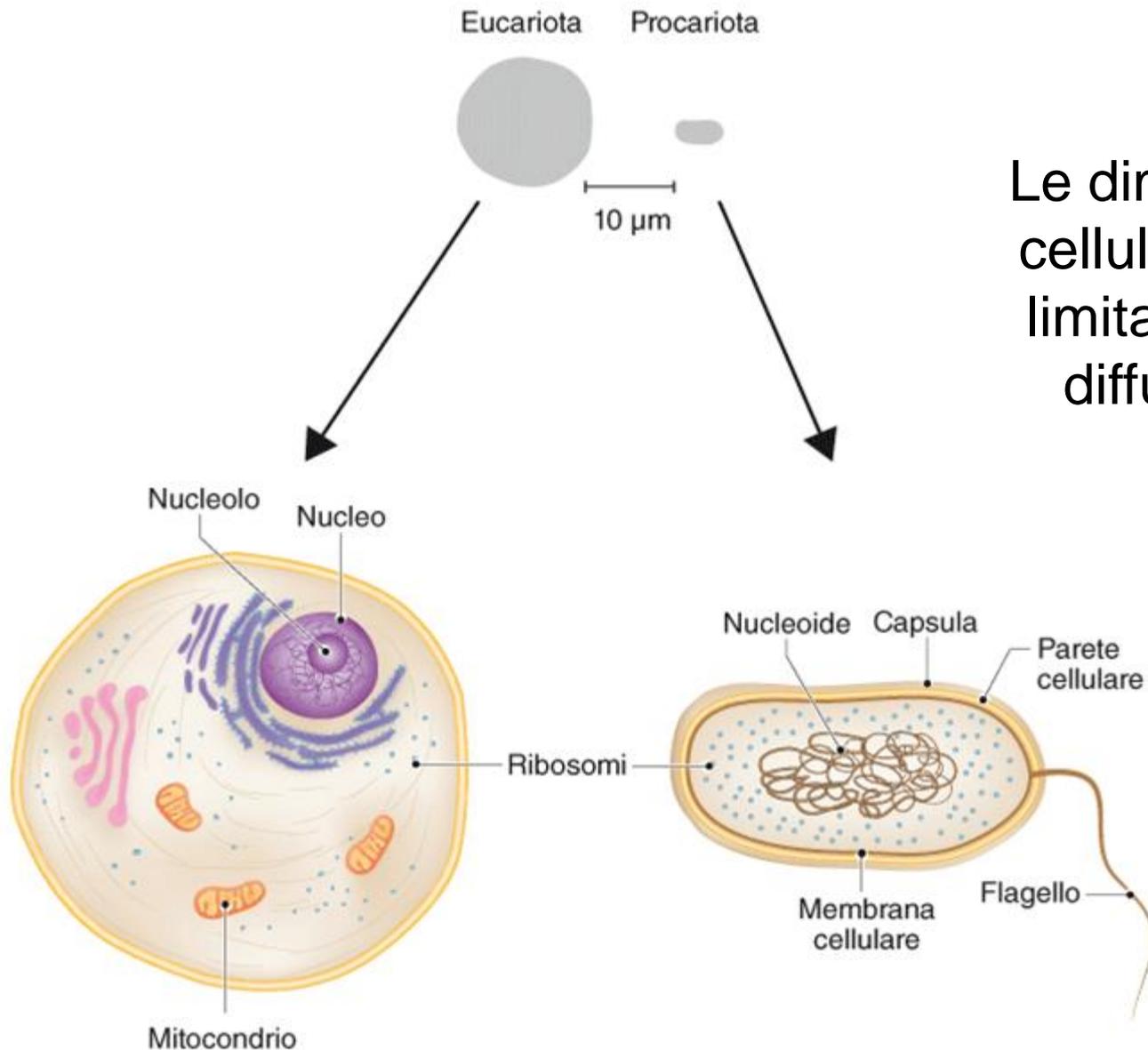
# Caratteristiche delle materia vivente

- Alto grado di complessità chimica e organizzazione
- I sistemi viventi sono capaci di estrarre trasformare e utilizzare l'energia dell'ambiente
- Funzioni specifiche per ogni componente e controllo delle interazioni tra di essi
- Capacità di percepire e rispondere alle alterazioni dell'ambiente
- Capacità di auto-riprodursi e auto-organizzarsi
- Capacità di cambiare nel tempo attraverso una evoluzione



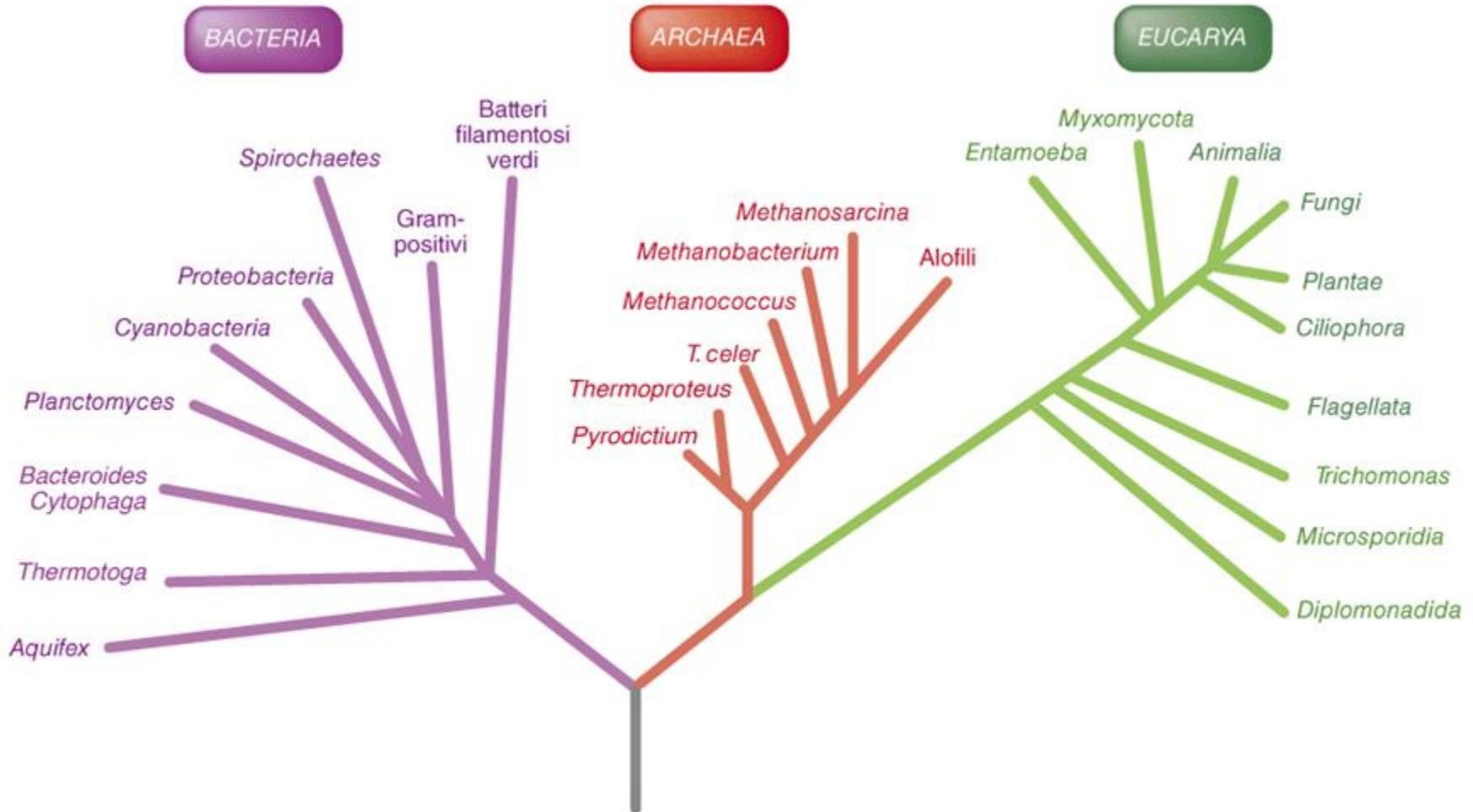
# Fondamenti di biologia cellulare

# Le cellule sono le unità strutturali e funzionali



Le dimensioni cellulari sono limitate dalla diffusione

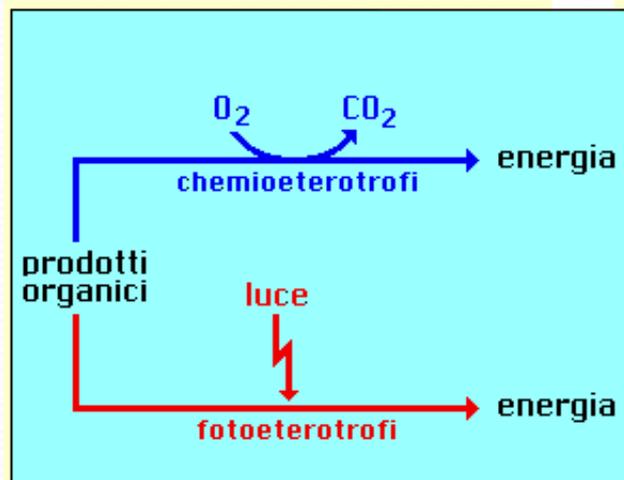
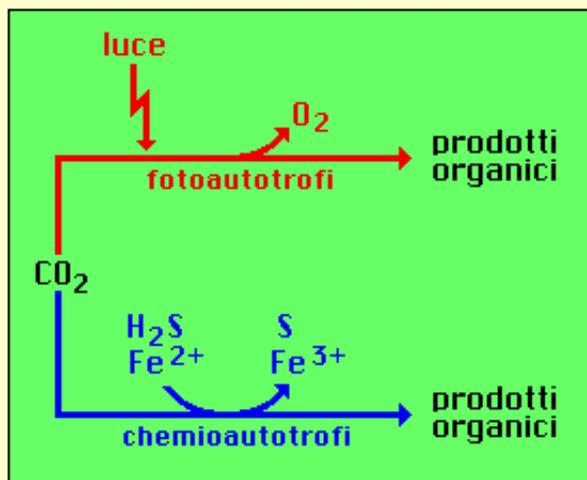
# Gli organismi viventi derivano da tre distinti domini



**FIGURA 1.5** ▲ L'albero della vita suddiviso nei tre domini: *Bacteria*, *Archaea* e *Eucarya*.

Organismo	Fonte di carbonio	Fonte di energia	Donatore di elettroni
Fotoautotrofi (piante, alghe verdi, cianobatteri fotosintetici)	CO <sub>2</sub>	Luce	H <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> S, S, altri inorganici
Fotoeterotrofi (rodobatteri non sulfurei)	Composti organici	Luce	Composti organici
Chemoautotrofi (H <sub>2</sub> , Fe, S, batteri nitrificanti)	CO <sub>2</sub>	Reazioni redox	H <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , Fe <sup>++</sup> , Mn <sup>++</sup>
Chemoeterotrofi (Animali, microrganismi, tessuti di piante non fotosintetici)	Composti organici	Reazioni redox	H <sub>2</sub> O, composti organici

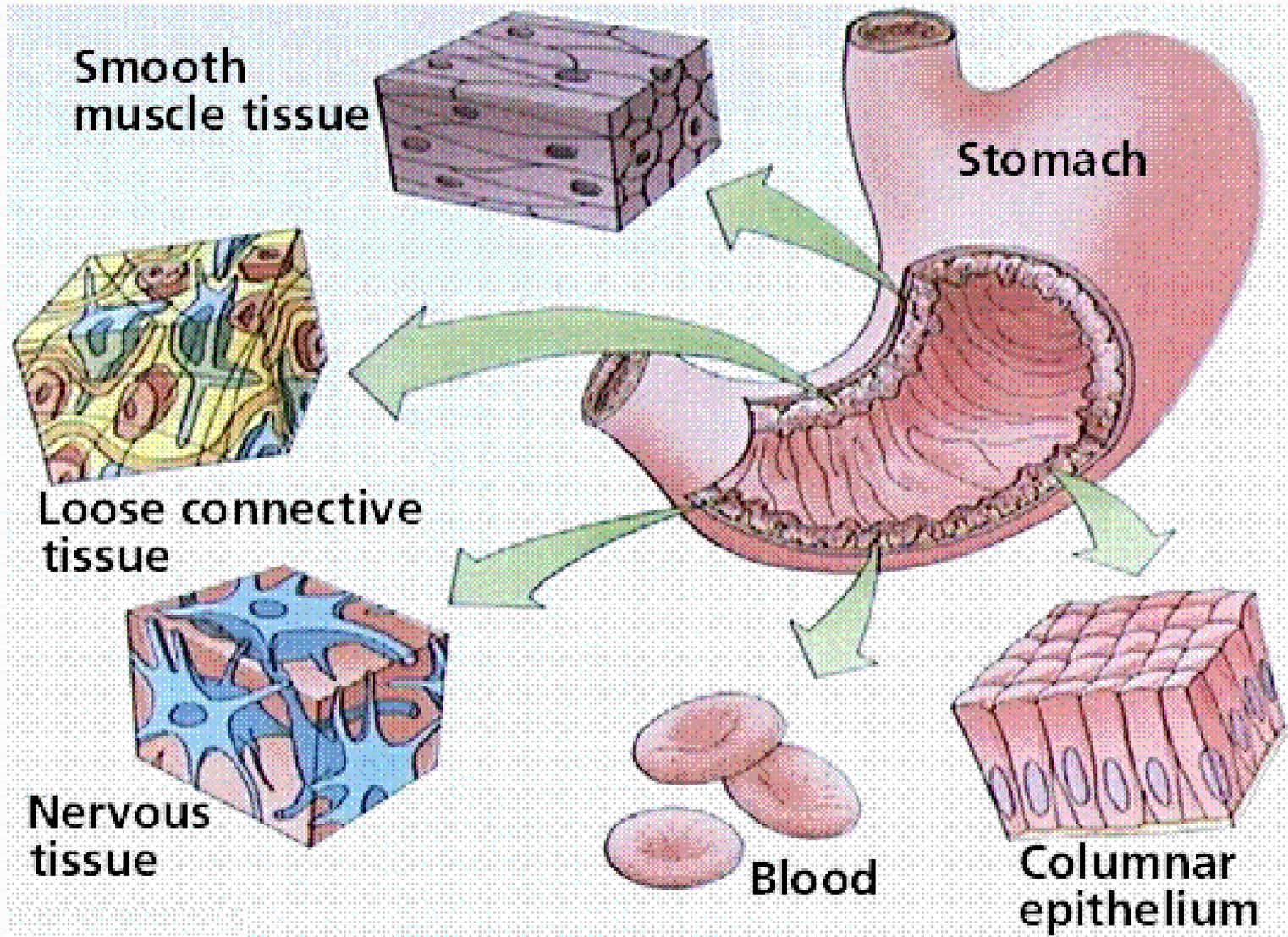
Gli organismi viventi si differenziano in base alle fonti di energia e i precursori biosintetici



# ORGANIZZAZIONE DELLA MATERIA VIVENTE

- Elementi
- Composti organici semplici (unità monomeriche)
- Macromolecole (polimeri)
- Strutture sopramolecolari (più macromolecole)
- Organelli
- Cellule (Organismi unicellulari)
- Tessuti
- Organismi

# Specializzazione cellulare = differenziamento



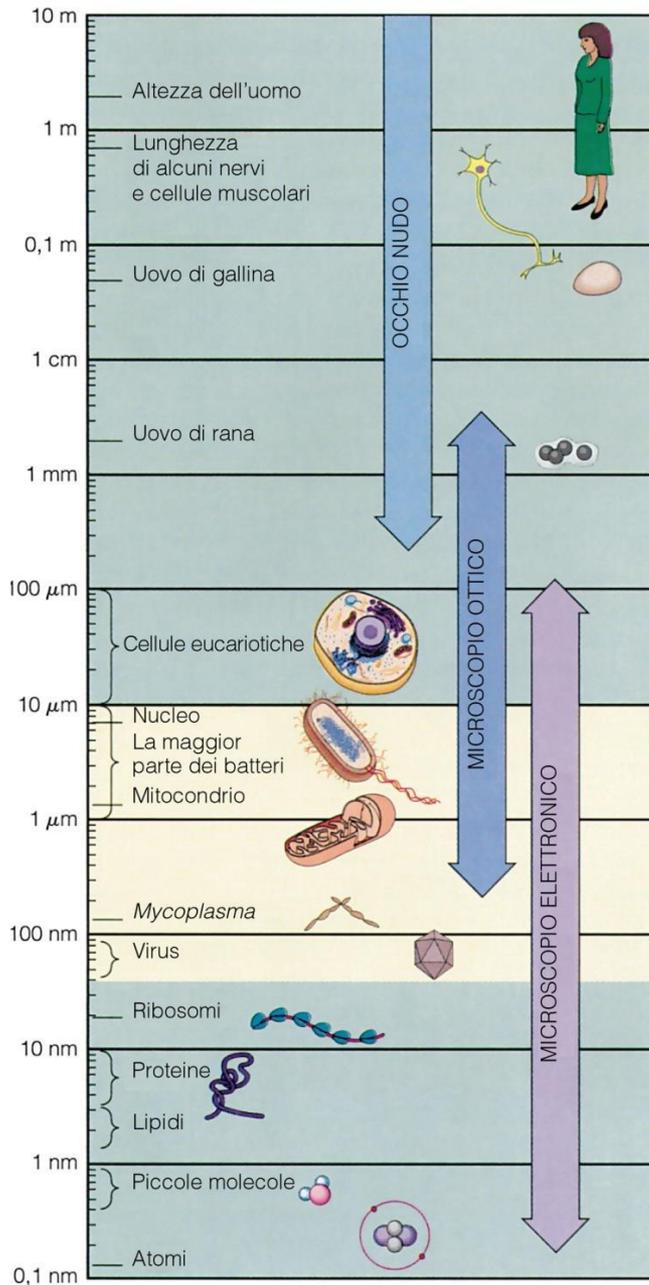


Figura 1-2

Grandezza delle  
strutture biologiche

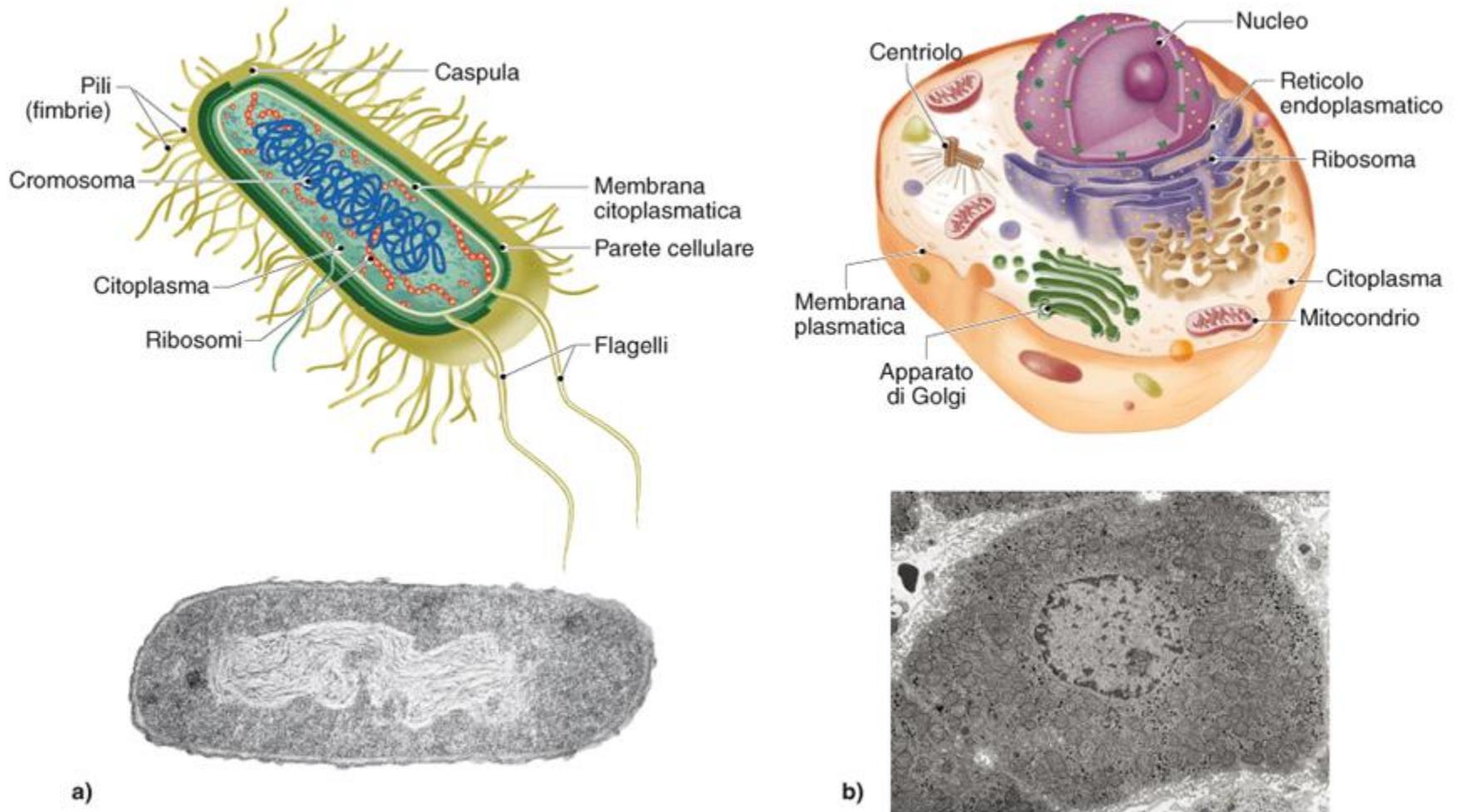
## Le dimensioni in biologia

A dimensioni diverse corrispondono modalità diverse di visualizzazione e discipline diverse: anatomia e fisiologia, istologia, biologia cellulare, embriologia, genetica, microbiologia, virologia, biochimica e biologia molecolare, chimica, fisica....

# La teoria cellulare

- La cellula è la più piccola unità del vivente
- Tutti gli organismi viventi sono costituiti da cellule
- Ogni cellula deriva da una cellula pre-esistente
  
- In base a caratteristiche, quali la presenza di un nucleo e di strutture intracellulari (organuli), classifichiamo le cellule in due categorie: procariotiche ed eucariotiche

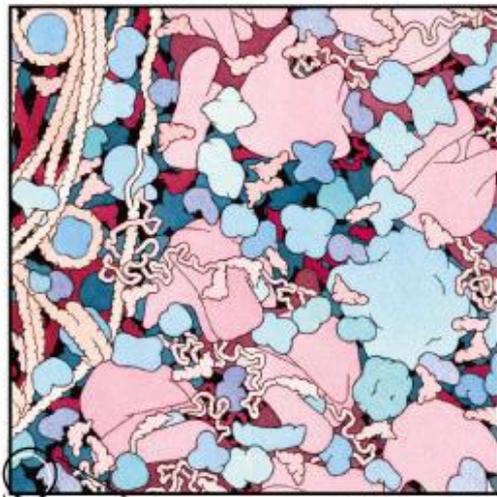
# Organizzazione delle cellule



**FIGURA 1.4 ▲** Schema e foto al microscopio elettronico di una tipica cellula batterica (a) e una cellula eucariotica (b).

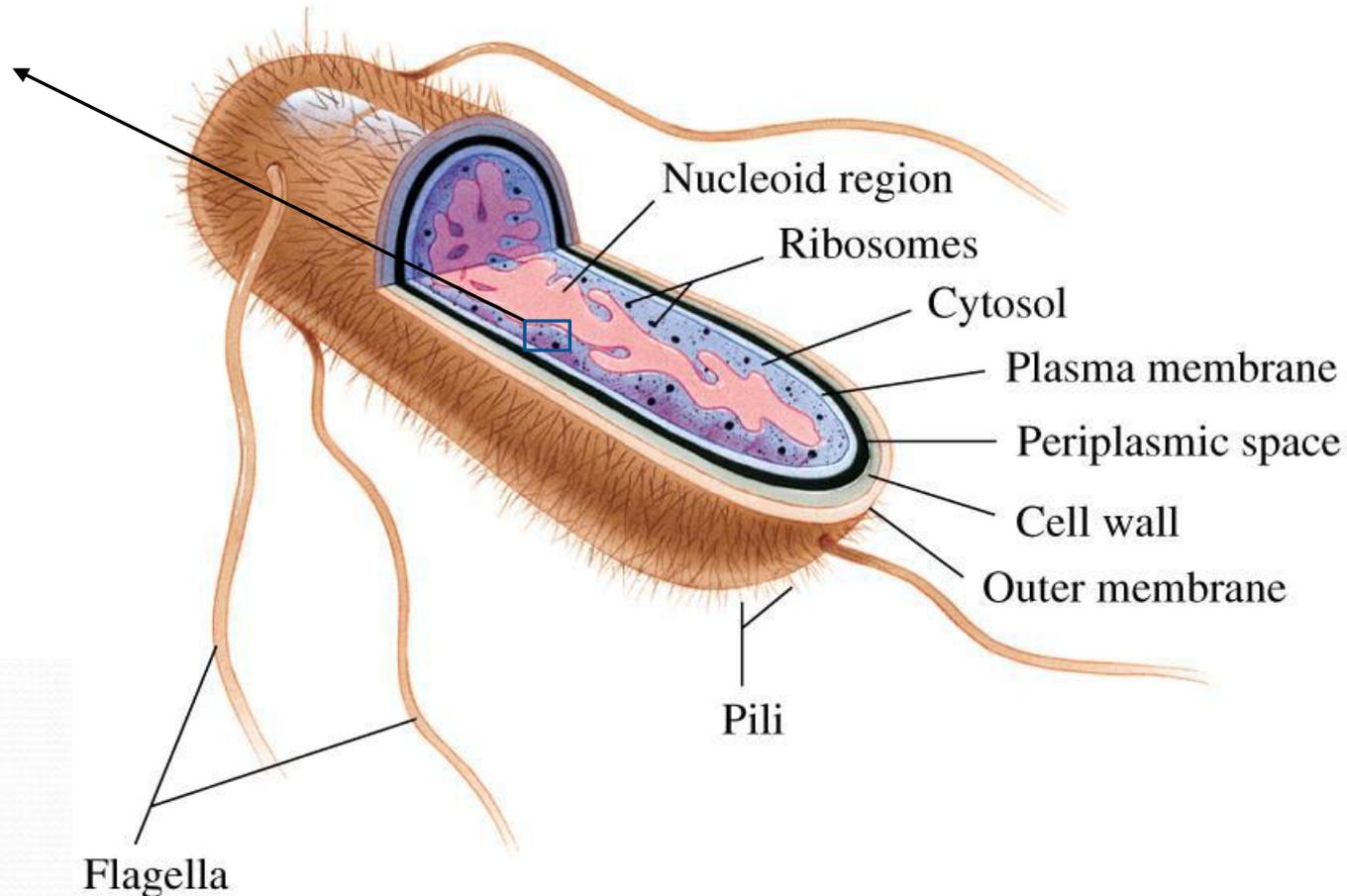
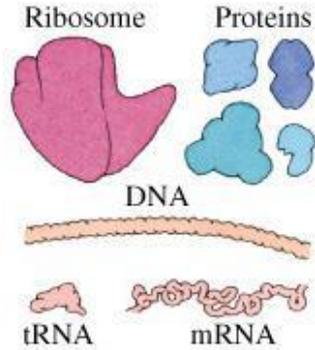
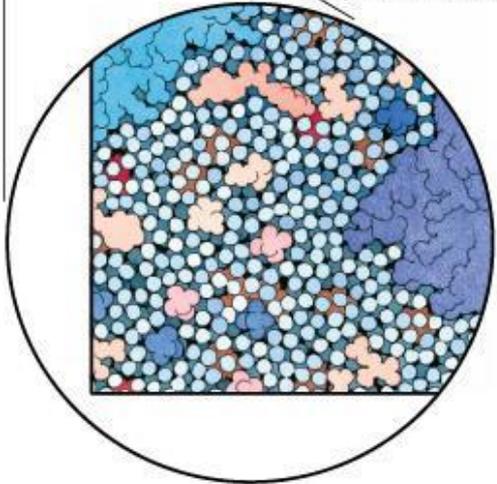
# Cellula procariotica

200-300 mg/ml di citoplasma



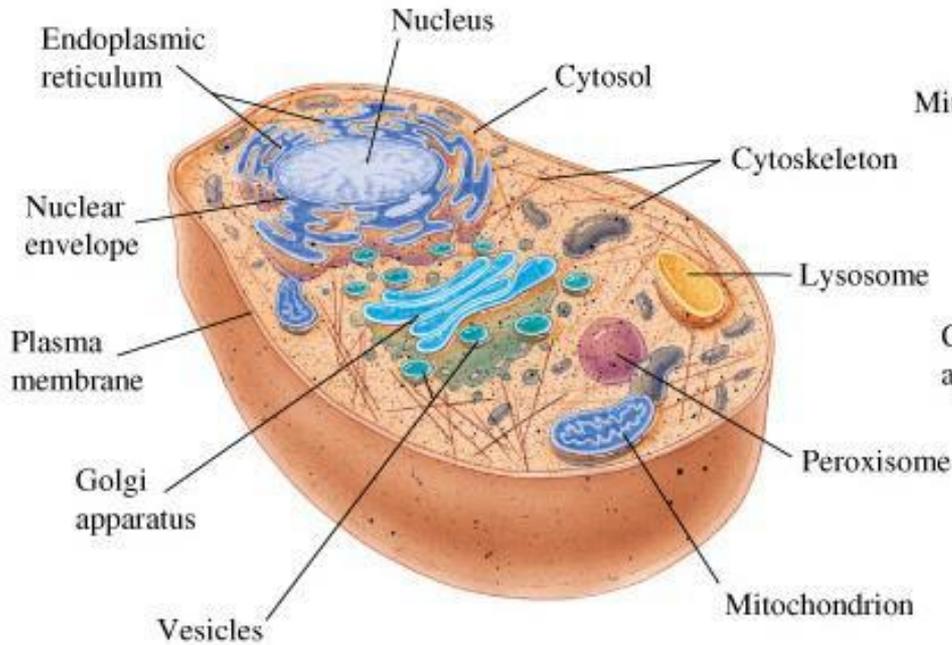
1 mm = 1 nm

10 mm = 1 nm



# Cellula eucariotica

(a)



## Cellula animale

Nucleo

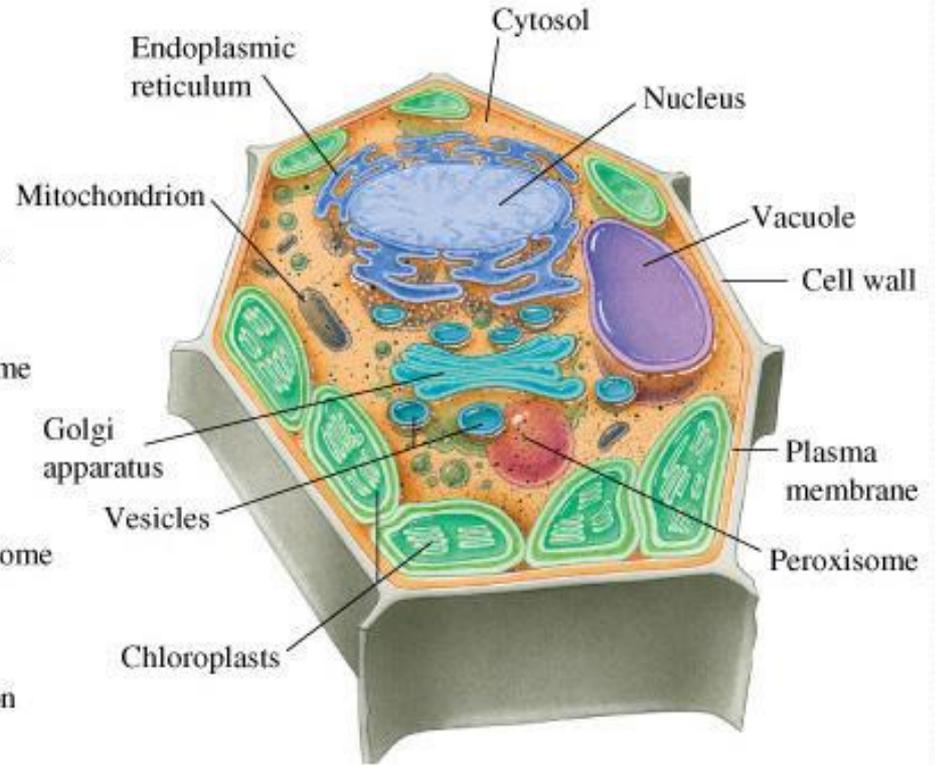
Organelli

(mitocondri, golgi, reticolo endoplasmatico

lisosomi, perossisomi

Citoscheletro

(b)



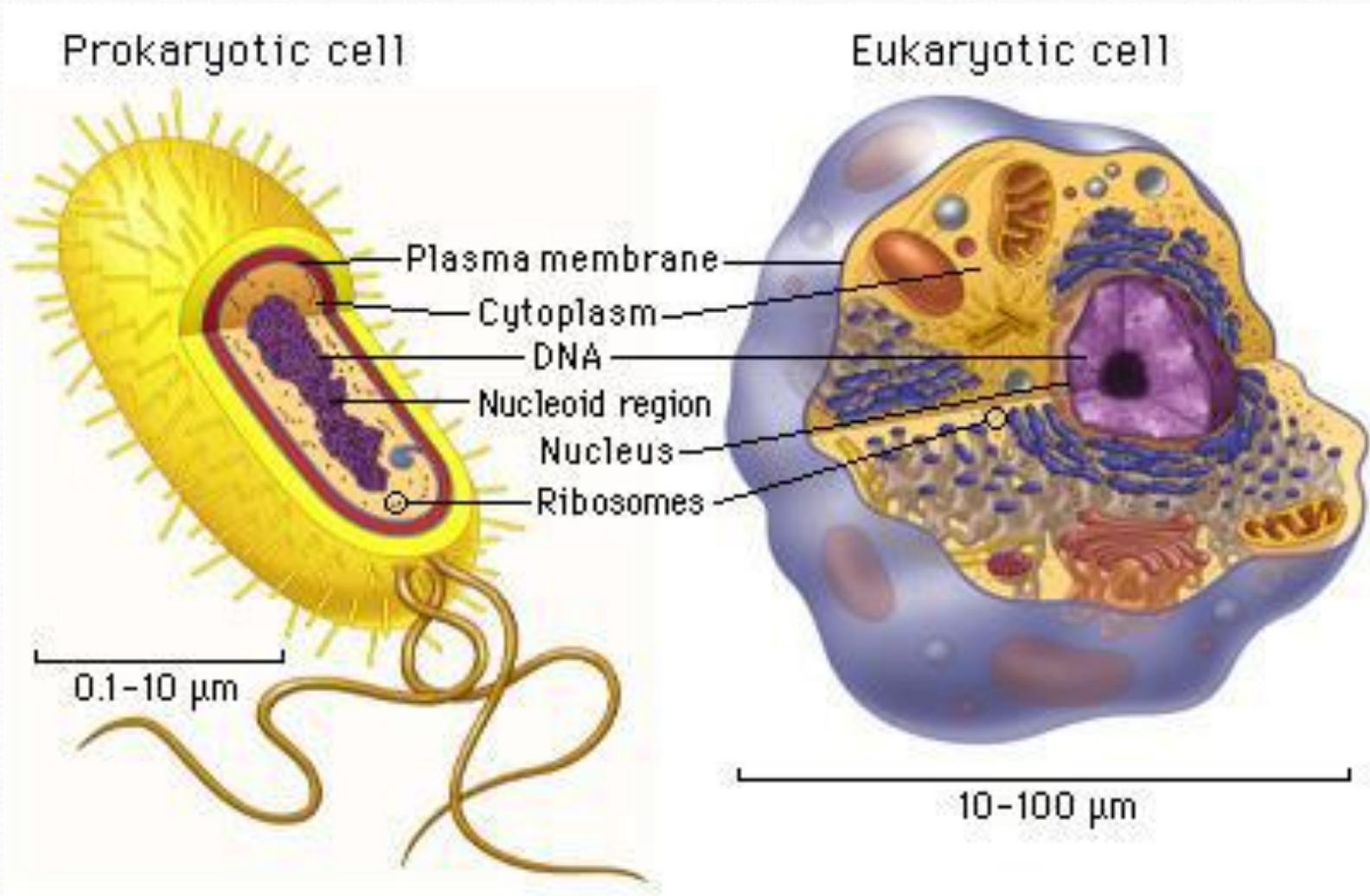
## Cellula vegetale

Parete

Cloroplasti

Vacuolo

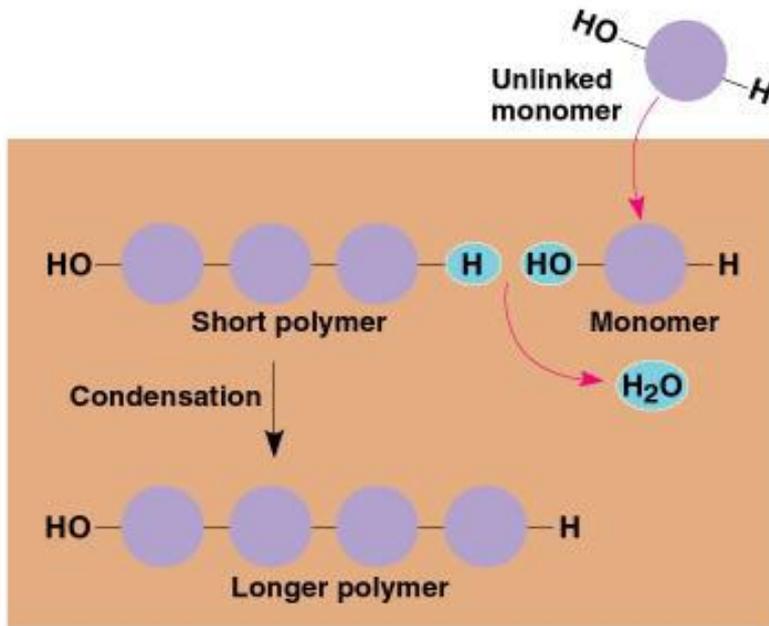
# Differenze tra cellule procariotiche ed eucariotiche



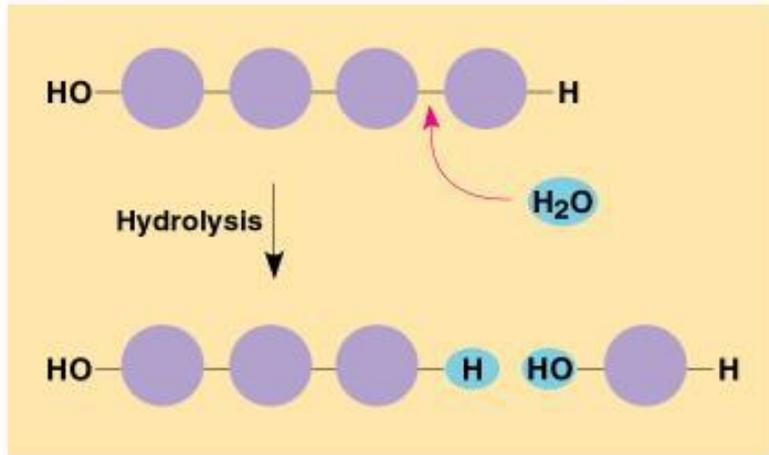
# MONOMERI E POLIMERI

Condensazione = sintesi di polimeri a partire da monomeri

Degradazione = Idrolisi di polimeri in monomeri



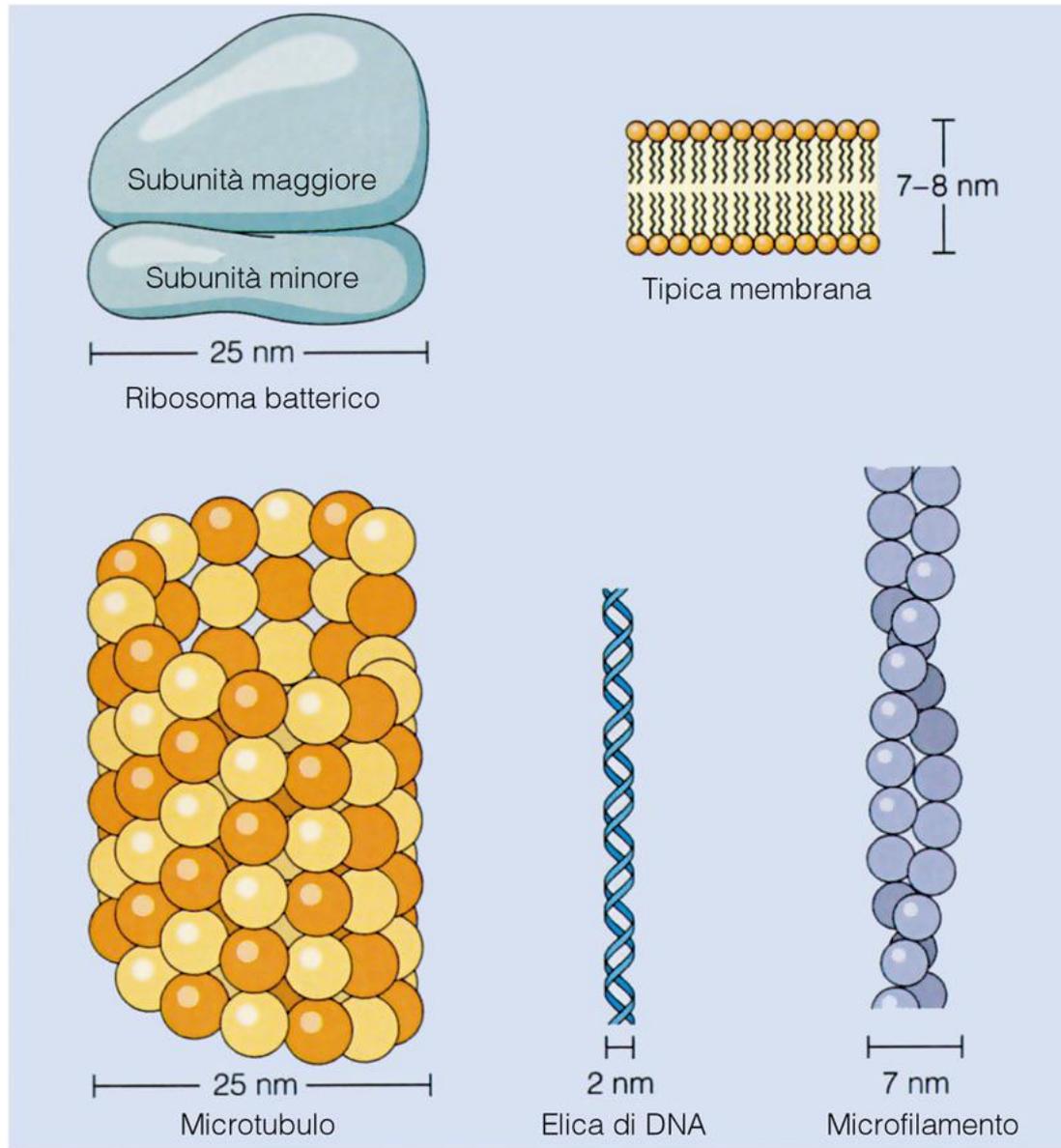
(a) Condensation (dehydration) synthesis of a polymer



(b) Hydrolysis of a polymer

**TABELLA 1.3** I principali polimeri di interesse biologico e i monomeri che li compongono

Polimero	Monomero
Proteina (polipeptide)	Amminoacido
Acido nucleico (polinucleotide)	Nucleotide
Polisaccaride (carboidrato complesso)	Monosaccaride (carboidrato semplice)

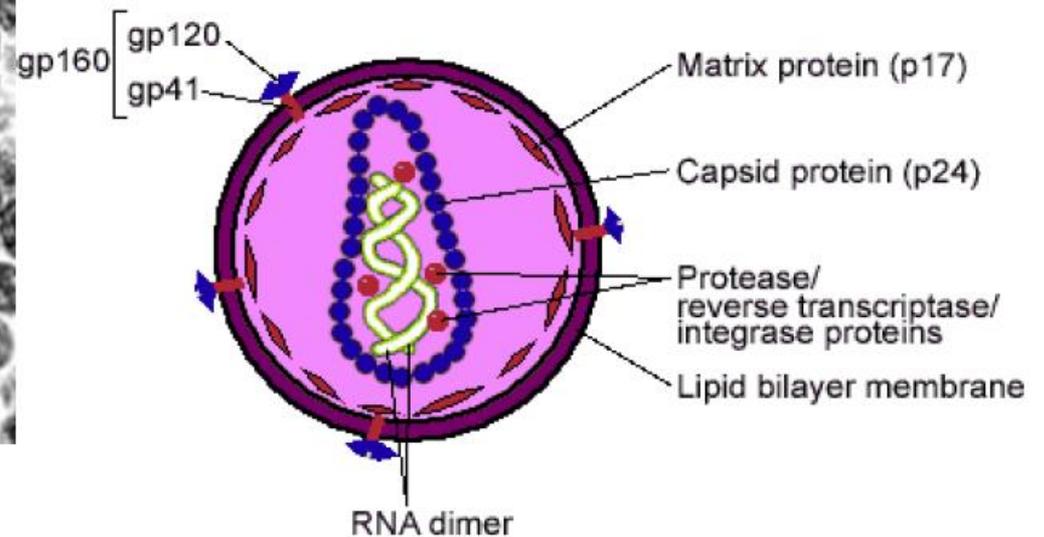
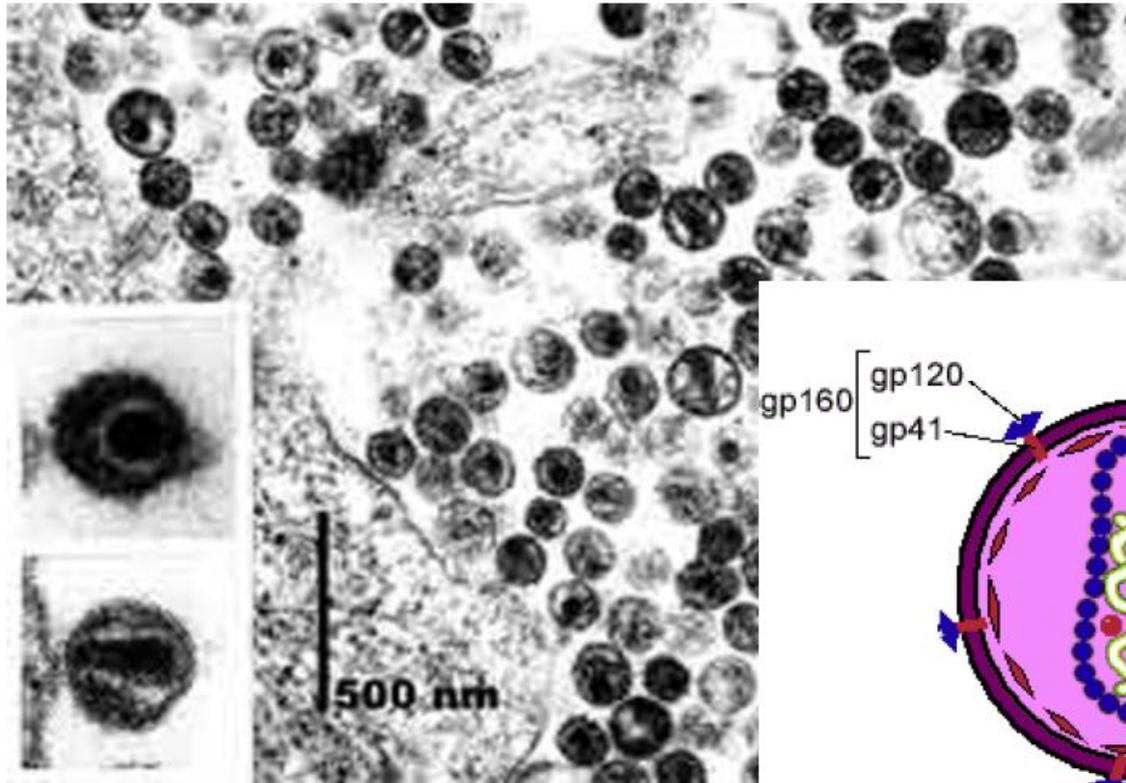


1 Å (Angstrom)  
= 0,1 nm

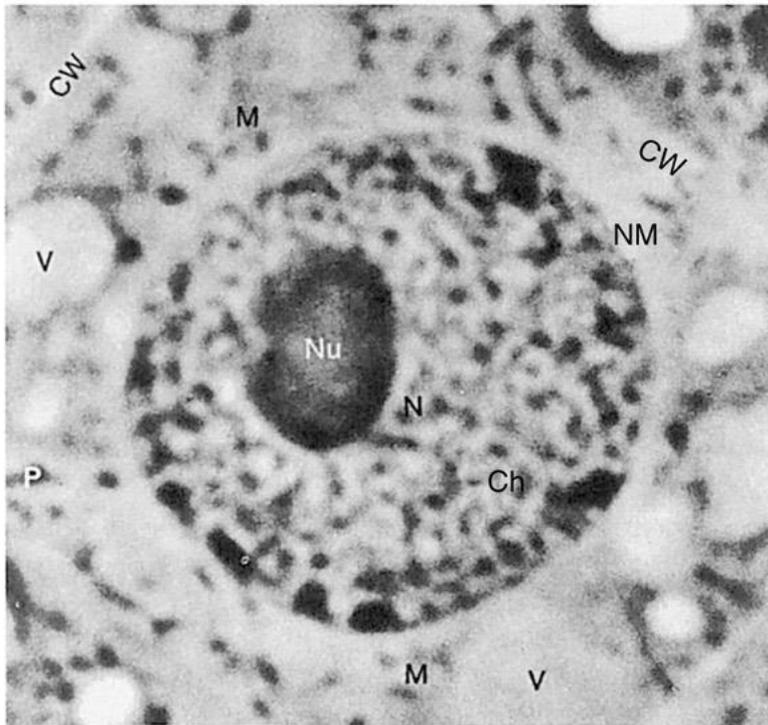
Figura 1A-2

Il mondo del nanometro ( $1\text{nm} = 10^{-9}\text{ m}$ )

Il mondo del nanometro: il virus dell'HIV ha un diametro di circa 100 nm (0,1  $\mu\text{m}$ , ossia  $10^{-4}$  mm)

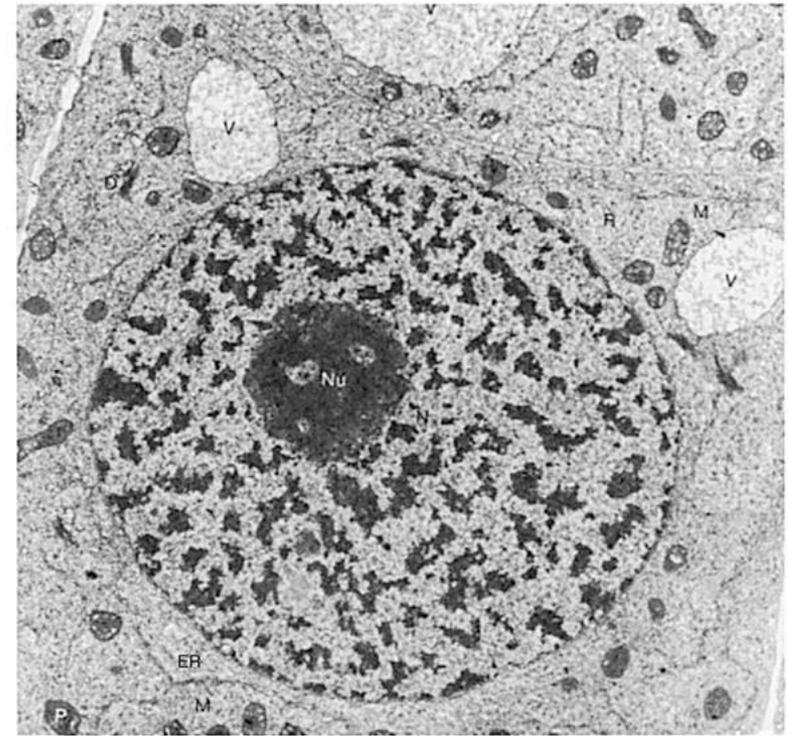


# Confronto tra il potere di risoluzione del microscopio ottico e quello elettronico



(a) Microscopio ottico

50 μm



(b) Microscopio elettronico

50 μm

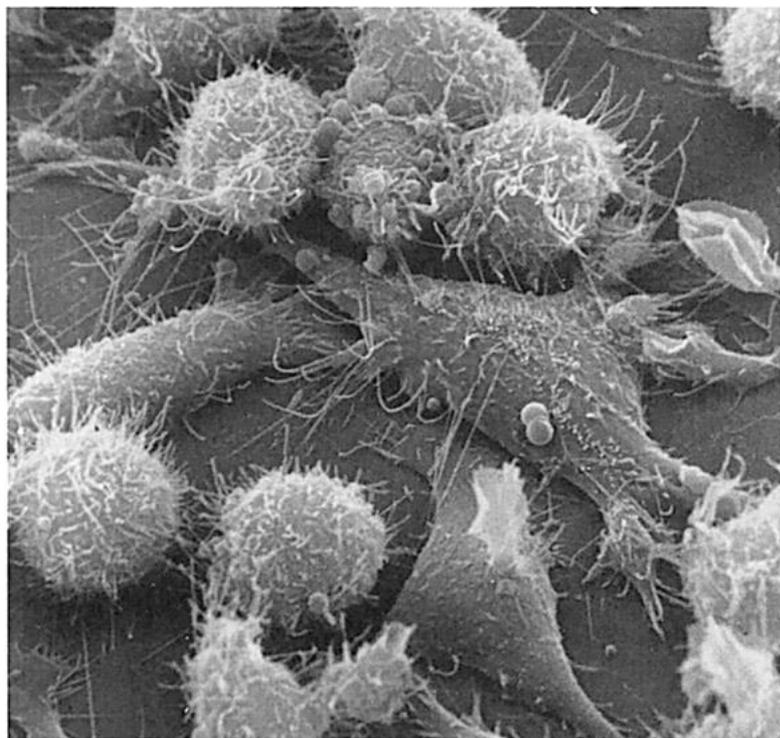
Figura 1-3

Spessore della sezione

1,5 μm

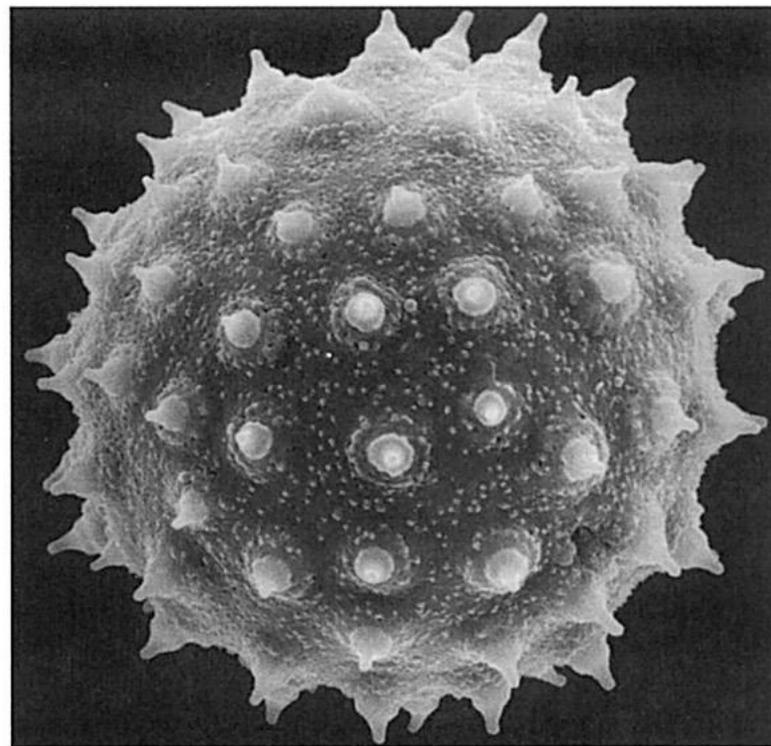
0,03 μm

# Immagini al microscopio elettronico a scansione



(a) Cellule di neuroblastoma umane

50  $\mu\text{m}$



(b) Granulo di polline

10  $\mu\text{m}$

**Figura 1-4**



# Fondamenti di chimica

# ELEMENTI NELLA MATERIA VIVENTE

IA 1 <b>H</b> 1.008												0 2 <b>He</b> 4.003																
3 <b>Li</b> 6.941	IIA 4 <b>Be</b> 9.012											5 <b>B</b> 10.81	6 <b>C</b> 12.01	7 <b>N</b> 14.01	8 <b>O</b> 16.00	9 <b>F</b> 19.00	10 <b>Ne</b> 20.18											
11 <b>Na</b> 22.99	12 <b>Mg</b> 24.31	13 <b>Al</b> 26.98	14 <b>Si</b> 28.09	15 <b>P</b> 30.97	16 <b>S</b> 32.07	17 <b>Cl</b> 35.45	18 <b>Ar</b> 39.95				19 <b>K</b> 39.10	20 <b>Ca</b> 40.08	21 <b>Sc</b> 44.96	22 <b>Ti</b> 47.87	23 <b>V</b> 50.94	24 <b>Cr</b> 52.00	25 <b>Mn</b> 54.94	26 <b>Fe</b> 55.85	27 <b>Co</b> 58.93	28 <b>Ni</b> 58.69	29 <b>Cu</b> 63.55	30 <b>Zn</b> 65.39	31 <b>Ga</b> 69.72	32 <b>Ge</b> 72.61	33 <b>As</b> 74.92	34 <b>Se</b> 78.96	35 <b>Br</b> 79.90	36 <b>Kr</b> 83.80
37 <b>Rb</b> 85.47	38 <b>Sr</b> 87.62	39 <b>Y</b> 88.91	40 <b>Zr</b> 91.22	41 <b>Nb</b> 92.91	42 <b>Mo</b> 95.94	43 <b>Tc</b> (98)	44 <b>Ru</b> 101.1	45 <b>Rh</b> 102.9	46 <b>Pd</b> 106.4	47 <b>Ag</b> 107.9	48 <b>Cd</b> 112.4	49 <b>In</b> 114.8	50 <b>Sn</b> 118.7	51 <b>Sb</b> 121.8	52 <b>Te</b> 127.6	53 <b>I</b> 126.9	54 <b>Xe</b> 131.3											
55 <b>Cs</b> 132.9	56 <b>Ba</b> 137.3	57* <b>La</b> 138.9	72 <b>Hf</b> 178.5	73 <b>Ta</b> 180.9	74 <b>W</b> 183.8	75 <b>Re</b> 186.2	76 <b>Os</b> 190.2	77 <b>Ir</b> 192.2	78 <b>Pt</b> 195.1	79 <b>Au</b> 197.0	80 <b>Hg</b> 200.6	81 <b>Tl</b> 204.4	82 <b>Pb</b> 207.2	83 <b>Bi</b> 209.0	84 <b>Po</b> (209)	85 <b>At</b> (210)	86 <b>Rn</b> (222)											
87 <b>Fr</b> (223)	88 <b>Ra</b> (226)	89** <b>Ac</b> (227)	104 <b>Rf</b> (261)	105 <b>Db</b> (262)	106 <b>Sg</b> (263)	107 <b>Bh</b> (264)	108 <b>Hs</b> (265)	109 <b>Mt</b> (268)	110 <b>(269)</b>	111 <b>(272)</b>	112 <b>(277)</b>	113	114 <b>(285)</b>	115	116 <b>(289)</b>	117	118 <b>(293)</b>											

58* <b>Ce</b> 140.1	59 <b>Pr</b> 140.9	60 <b>Nd</b> 144.2	61 <b>Pm</b> (145)	62 <b>Sm</b> 150.4	63 <b>Eu</b> 152.0	64 <b>Gd</b> 157.3	65 <b>Tb</b> 158.9	66 <b>Dy</b> 162.5	67 <b>Ho</b> 164.9	68 <b>Er</b> 167.3	69 <b>Tm</b> 168.9	70 <b>Yb</b> 173.0	71 <b>Lu</b> 175.0
90** <b>Th</b> 232.0	91 <b>Pa</b> 231	92 <b>U</b> 238.0	93 <b>Np</b> (237)	94 <b>Pu</b> (244)	95 <b>Am</b> (243)	96 <b>Cm</b> (247)	97 <b>Bk</b> (247)	98 <b>Cf</b> (251)	99 <b>Es</b> (252)	100 <b>Fm</b> (257)	101 <b>Md</b> (258)	102 <b>No</b> (259)	103 <b>Lr</b> (262)

Elementi abbondanti ed essenziali per tutti gli organismi viventi :

C N O P S H

Elementi meno abbondanti ed essenziali per tutti gli organismi viventi:

Na Mg K Ca Cl

Elementi in tracce ed essenziali per tutti gli organismi viventi:

Mn Fe Co Cu Zn

Elementi in tracce ed essenziali per alcuni organismi:

V Cr Mo B Al Ga Sn Si As Se I

# La materia vivente consiste di pochi elementi

**TABELLA 1.1** Gli elementi più abbondanti nel corpo umano<sup>a</sup>

Elemento	Peso secco (%)
C	61,7
N	11,0
O	9,3
H	5,7
Ca	5,0
P	3,3
K	1,3
S	1,0
Cl	0,7
Na	0,7
Mg	0,3

<sup>a</sup> Calcoli di Frieden, E. (1972). *Sci. Am.* 227(1), 54-55.

- Le **biomolecole** sono composti del carbonio con vari gruppi funzionali
- Le cellule contengono un assortimento universale di piccole molecole/biomolecole
- Le **macromolecole** sono polimeri di molecole/biomolecole e sono i principali costituenti cellulari

# Gruppi funzionali e legami chimici in biochimica

**TABELLA 1.2** Gruppi funzionali e tipi di legame comunemente riscontrabili in biochimica

Nome del composto	Struttura <sup>a</sup>	Gruppo funzionale o tipo di legame
Ammina <sup>b</sup>	$\text{RNH}_2$ o $\text{RNH}_3^+$ $\text{R}_2\text{NH}$ o $\text{R}_2\text{NH}_2^+$ $\text{R}_3\text{N}$ o $\text{R}_3\text{NH}^+$	$-\text{N}<$ o $-\overset{+}{\text{N}}-$ (gruppo amminico)
Alcol	$\text{ROH}$	$-\text{OH}$ (gruppo ossidrilico)
Tiolo	$\text{RSH}$	$-\text{SH}$ (gruppo solfidrilico)
Etere	$\text{ROR}$	$-\text{O}-$ (legame etere)
Aldeide	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ (gruppo carbonilico)
Chetone	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$	$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ (gruppo carbonilico)
Acido carbossilico <sup>b</sup>	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ o $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}^-$	$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ (gruppo carbossilico)    o $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}^-$ (gruppo carbossilato)
Estere	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}$	$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-$ (legame estere) $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ (gruppo acilico) <sup>c</sup>
Tioestere	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{SR}$	$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{S}-$ (legame tioestere) $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ (gruppo acilico) <sup>c</sup>

# Gruppi funzionali e legami chimici in biochimica

Amide	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{NH}_2 \\ \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{NHR} \\ \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{NR}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{N} \end{array} \text{ (gruppo amidico)} \quad \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}- \end{array} \text{ (gruppo acilico)}^c$
Immina (base di Schiff) <sup>b</sup>	$\begin{array}{c} \text{R}=\text{NH} \text{ o } \text{R}=\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2 \\ \text{R}=\text{NR} \text{ o } \text{R}=\overset{+}{\text{N}}\text{HR} \end{array}$	$\begin{array}{c} >\text{C}=\text{N}- \\ >\text{C}=\overset{+}{\text{N}} \end{array} \text{ (gruppo imminico)}$
Disolfuro	$\text{R}-\text{S}-\text{S}-\text{R}$	$-\text{S}-\text{S}- \text{ (ponte disolfuro)}$
Estere fosfato <sup>b</sup>	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{O}-\text{P}-\text{O}^- \\   \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{P}-\text{O}^- \\   \\ \text{OH} \end{array} \text{ (gruppo fosforilico)}$
Estere difosfato <sup>b</sup>	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{R}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{O}^- \\   \quad   \\ \text{O}^- \quad \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ -\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{O}^- \\   \quad   \\ \text{O}^- \quad \text{OH} \end{array} \text{ (gruppo fosfoanidridico)}$
Diestere fosfato <sup>b</sup>	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{R} \\   \\ \text{O}^- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{O}-\text{P}-\text{O}- \\   \\ \text{O}^- \end{array} \text{ (legame fosfodiesterico)}$

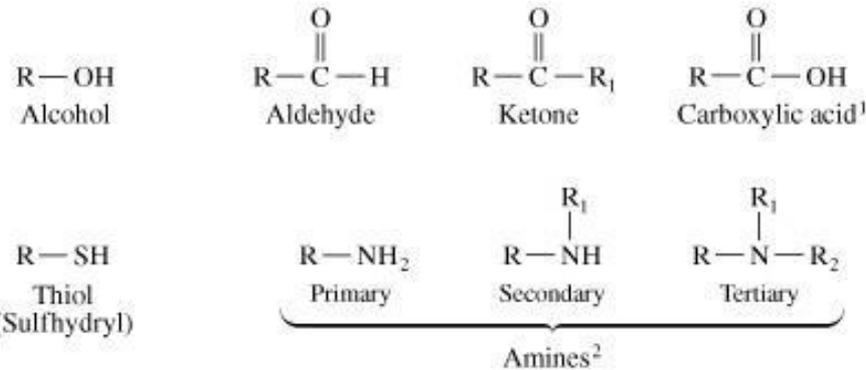
<sup>a</sup> R rappresenta un qualsiasi gruppo contenente carbonio. In una molecola con più di un gruppo R, i gruppi possono essere uguali o differenti.

<sup>b</sup> In condizioni fisiologiche questi gruppi sono ionizzati, quindi hanno una carica positiva o negativa.

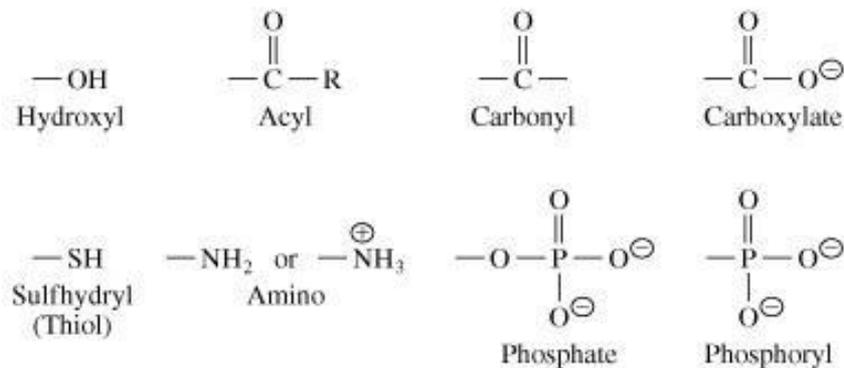
<sup>c</sup> Se unito a un atomo diverso dal carbonio.

# Composti organici e gruppi funzionali in biochimica

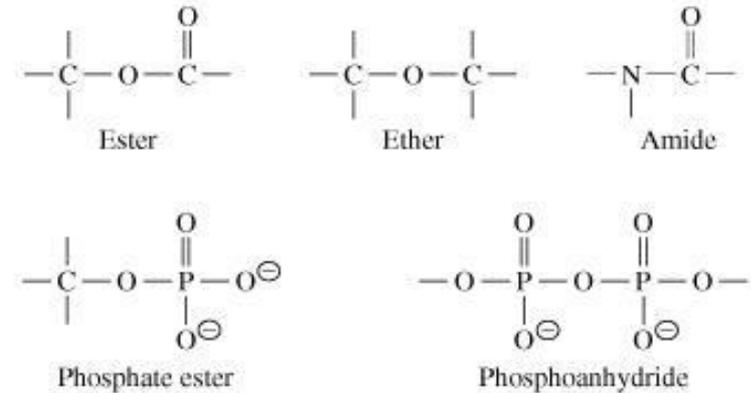
## (a) Organic compounds



## (b) Functional groups



## (c) Linkages in biochemical compounds



<sup>1</sup>Under most biological conditions, carboxylic acids exist as carboxylate anions:



<sup>2</sup>Under most biological conditions, amines exist as ammonium ions:  $R-\overset{\oplus}{N}H_3$ ,  $R-\overset{\oplus}{N}H_2$ , and  $R-\overset{\oplus}{N}H-R_2$ .

# Livelli di ossidazione del carbonio

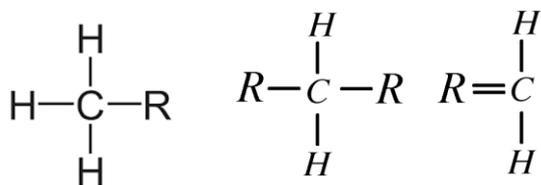
Metano  
CH<sub>4</sub>

Anidride  
carbonica  
CO<sub>2</sub>

Massimo stato di riduzione (-4)

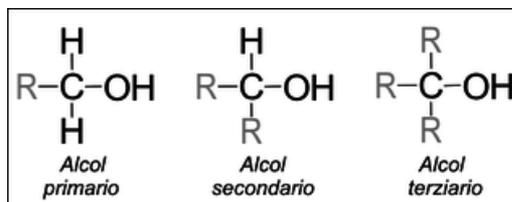
Massimo stato di ossidazione (+4)

Nei composti organici di interesse biologico il carbonio si può trovare in diversi stati di ossidazione



Metile (-3)

Metilene (-2)

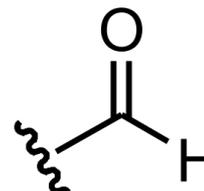


Ossidrile

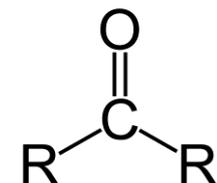
Alcool primario (-1)

Alcool secondario (0)

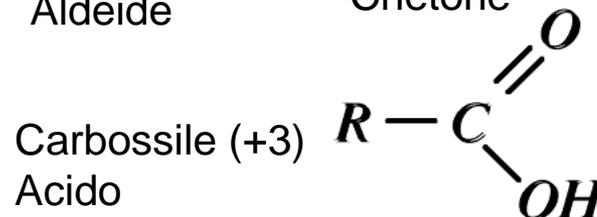
Alcool terziario (+1)



Formile (+1)  
Aldeide



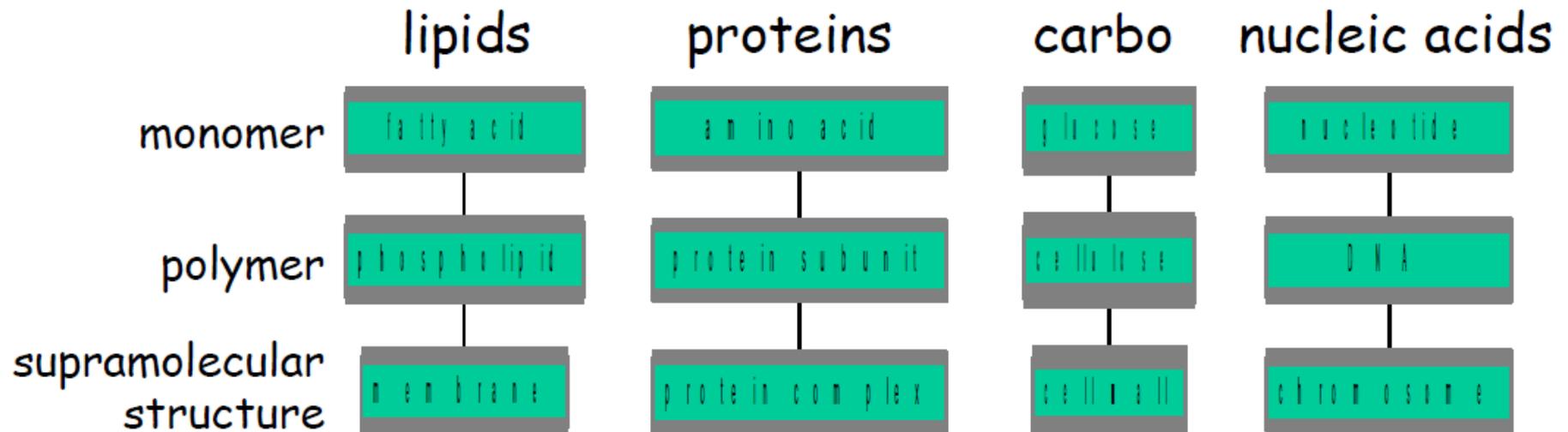
Carbonile (+2)  
Chetone



Carbossile (+3)  
Acido

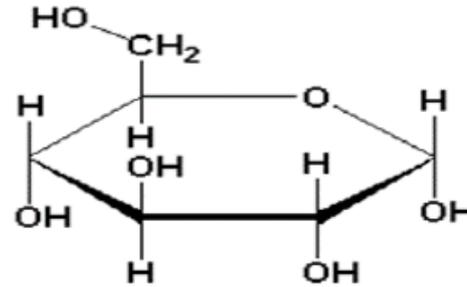
Durante le reazioni biologiche gli atomi di carbonio dei composti organici vanno incontro a variazioni nello stato di ossidazione che possono sia generare energia (ossidazione del carbonio) sia richiederla (riduzione del carbonio)

# Many Important Biomolecules are Polymers



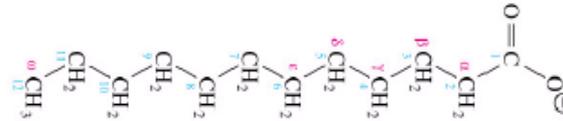
Conoscenza delle caratteristiche chimiche e stereochimiche delle principali classi di composti come :

## CARBOIDRATI

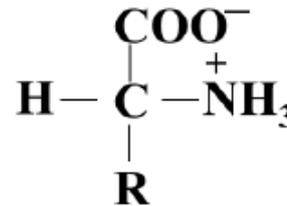


Glucose

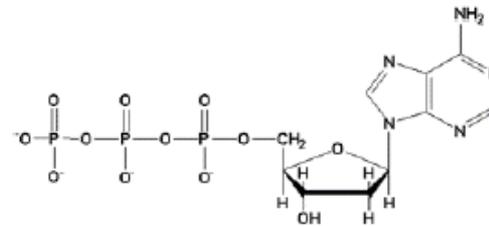
## ACIDI GRASSI



## AMINOACIDI

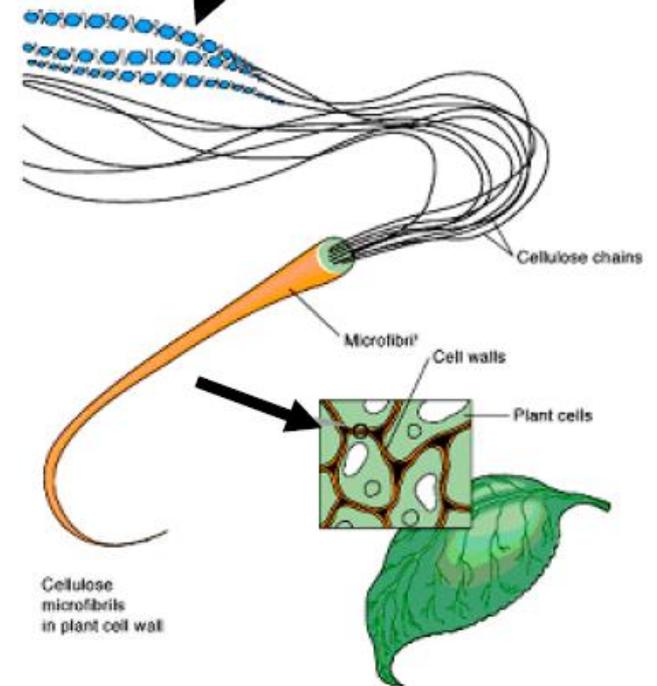
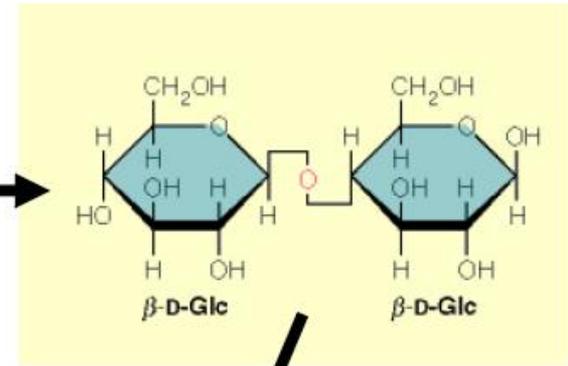
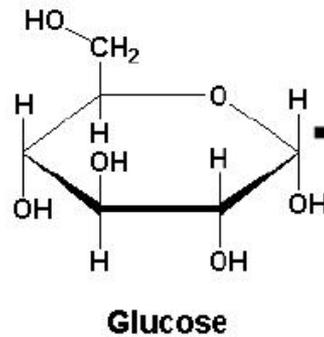
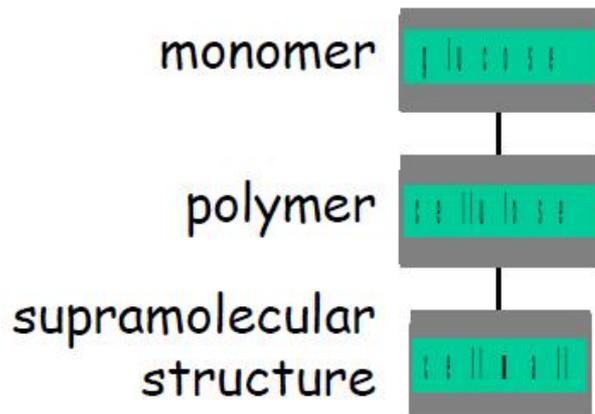


## NUCLEOTIDI



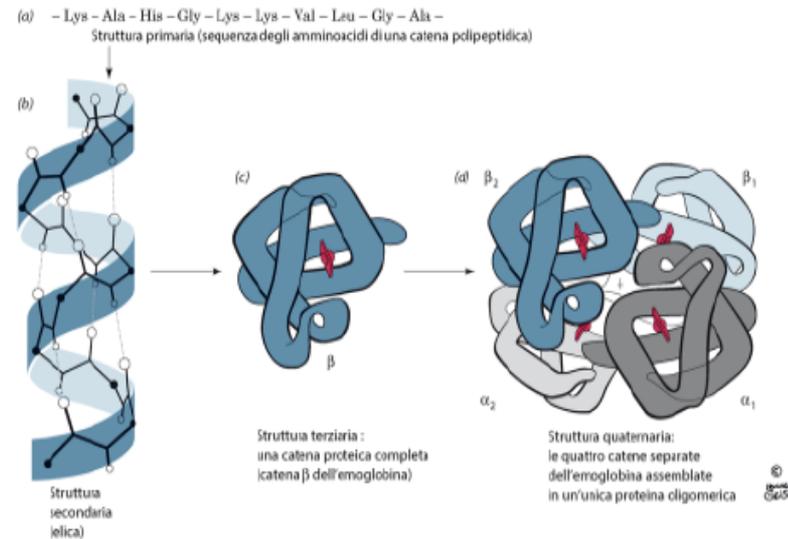
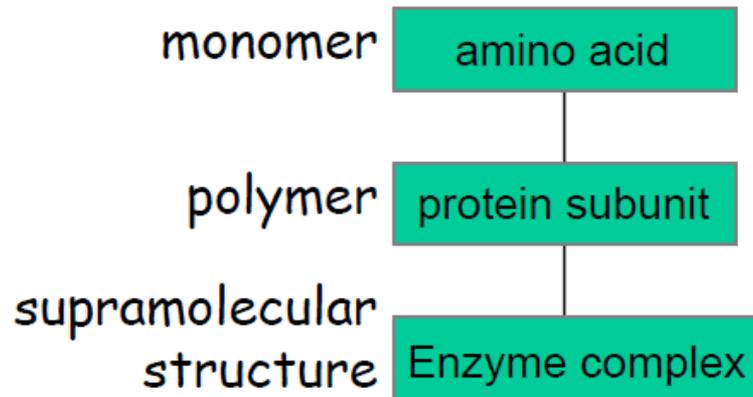
Deoxyadenosine Triphosphate (dATP)

# Carbohydrates



# Proteins

## Livelli di struttura delle proteine



# Lipids

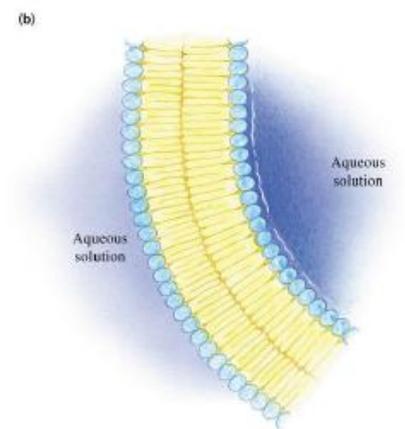
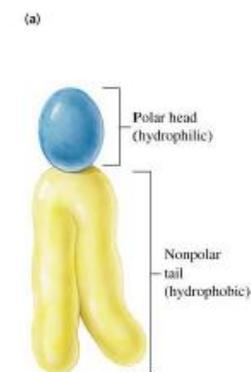
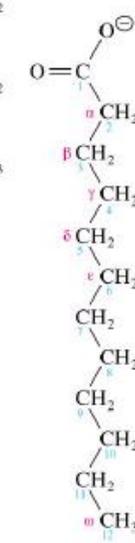
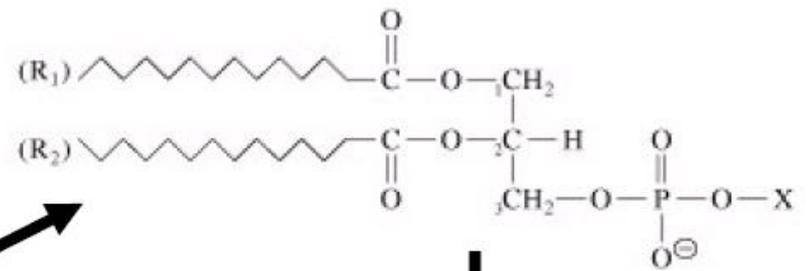
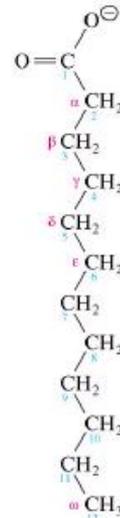
monomer



polymer



supramolecular structure



# Nucleic Acids

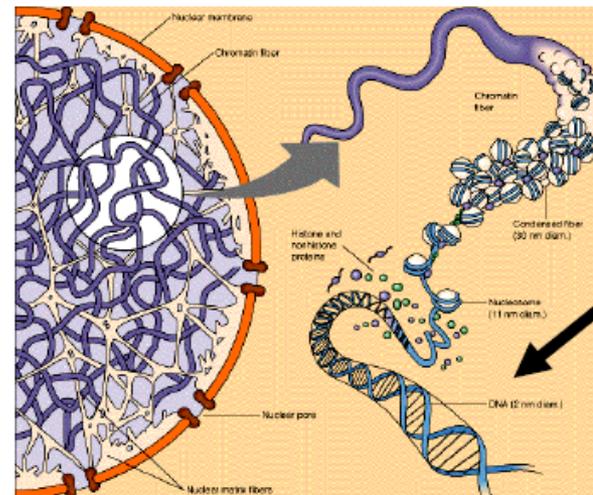
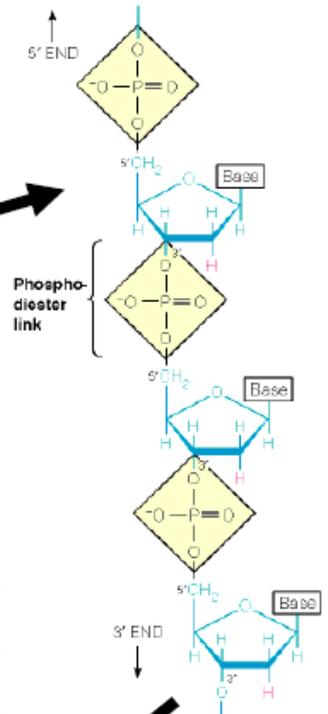
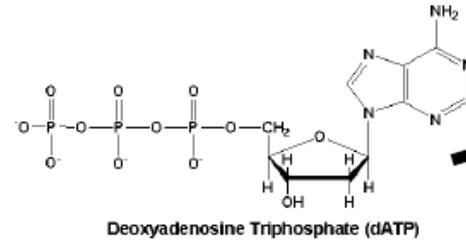
monomer



polymer



supramolecular structure



- Le strutture tridimensionali delle **biomolecole** possono essere descritte in termini di configurazione e conformazione
- **Configurazione**: diversa disposizione nello spazio di gruppi o atomi legati ad uno stesso atomo  
I composti del carbonio possono trovarsi sottoforma di **stereoisomeri** (enantiomeri se immagini speculari, oppure diastereoisomeri) e **isomeri cis-trans**)
- **Conformazione**: diversa disposizione spaziale in base alla libera rotazione dei gruppi attorno ai singoli legami
- Le interazioni tra le **biomolecole** sono stereospecifiche

**ISOMERIA:**  
è il fenomeno per cui composti che hanno la stessa formula molecolare sono diversi

**COSTITUZIONALE:**

Se gli isomeri differiscono per l'ordine con cui sono legati i loro atomi

**Di catena** Es.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$   
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_3$

**Di posizione** Es.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$   
 $\text{CH}_3\text{CHCH}_3$

**Di funzione** Es.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$   
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-OCH}_3$

**STEREOISOMERIA:**

gli isomeri hanno la stessa costituzione ma differiscono per la disposizione degli atomi nello spazio

**CONFORMAZIONALE:**

gli isomeri sono convertibili l'uno nell'altro per semplice rotazione attorno a un legame

**CONFIGURAZIONALE:**

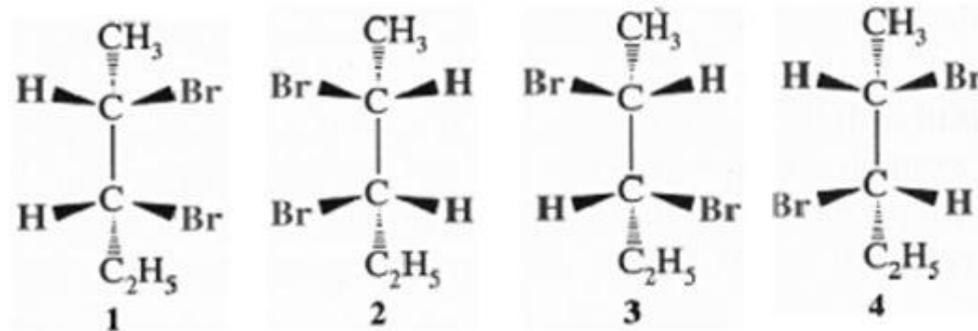
gli isomeri sono convertibili l'uno nell'altro per rottura e ricostruzione di un legame

DIASTEREOMERI

ENANTIOMERI

# Diastereoisomeri

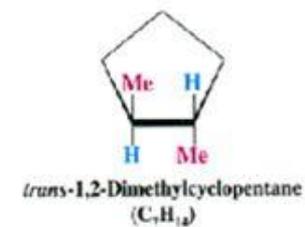
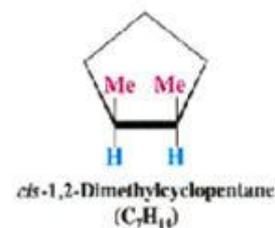
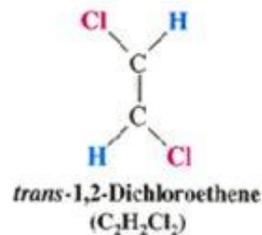
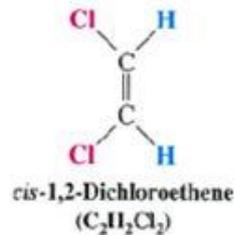
Stereoisomeri che non sono immagini speculari



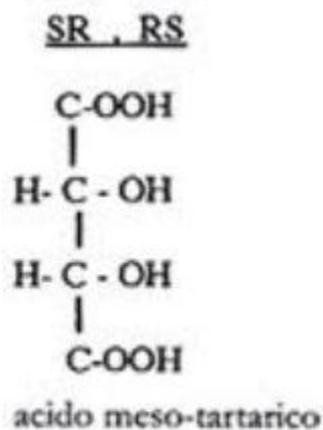
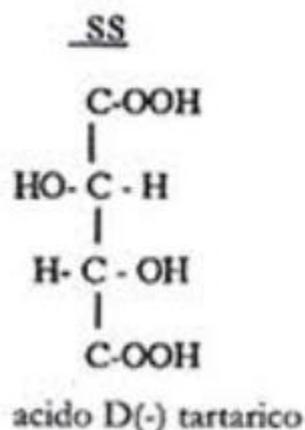
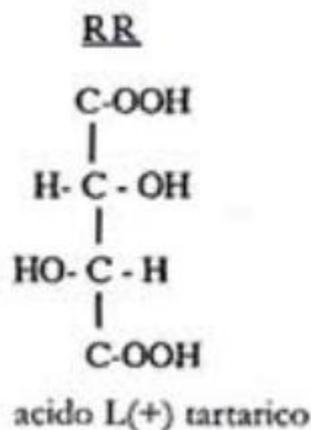
1-2, 3-4 coppie di enantiomeri

1-4, 1-3, 2-3, 2-4 coppie di diastereomeri

- ISOMERIA GEOMETRICA o CIS/TRANS**

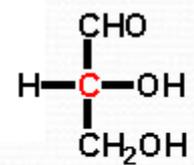


# Stereoisomeria (L e D, R e S, + e -)

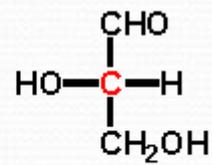


## L, D

Terminologia in disuso, si riferisce alla stereoisomeria della gliceraldeide, da cui derivano i carboidrati



D-Glyceraldehide



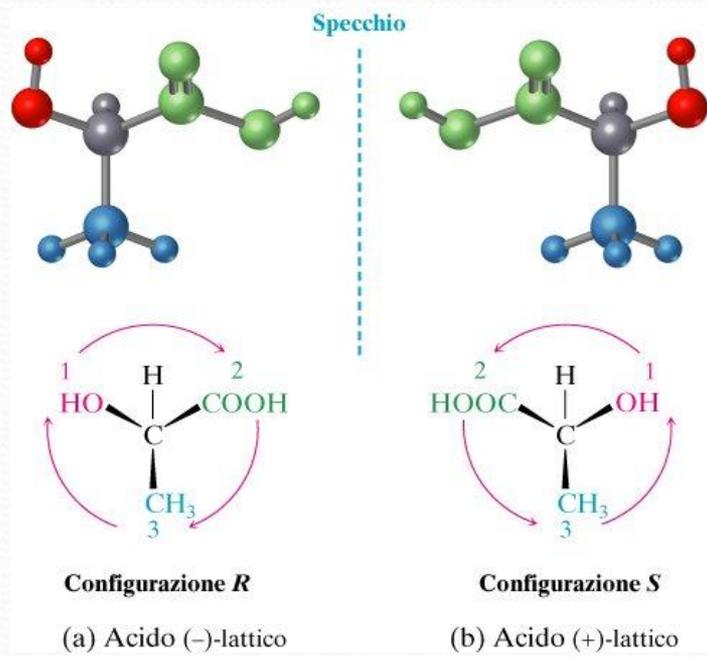
L-Glyceraldehide

## R, D

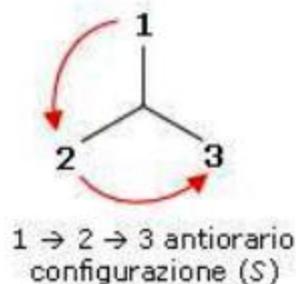
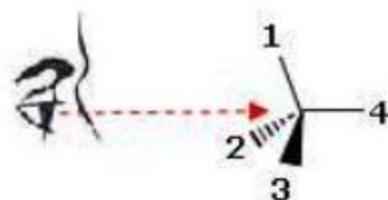
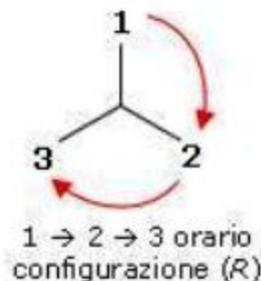
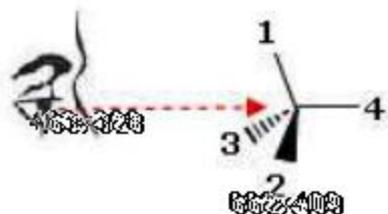
Sistema non ambiguo introdotto nel 1950

## +, -

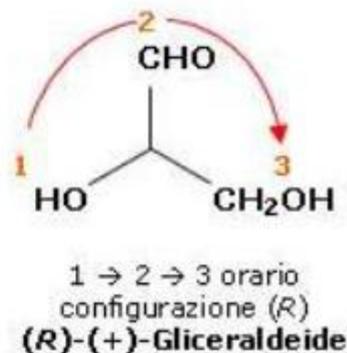
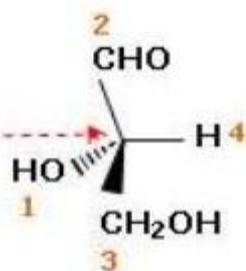
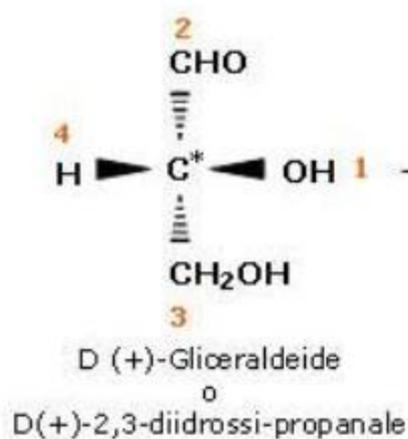
Basato sulle proprietà ottiche del composto, ovvero ruotare la luce polarizzata in senso orario o antiorario



# Configurazione Cahn-Ingold-Prelog (R S)



La configurazione di Cahn-Ingold-Prelog consente di assegnare la configurazione di uno stereocentro definendolo R o S a seconda dell'ordine con cui i diversi sostituenti sono disposti intorno all'atomo asimmetrico.



# Isomeria cis-trans

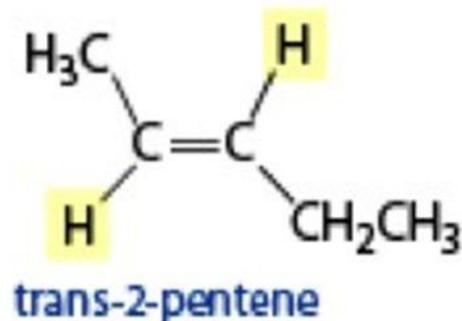
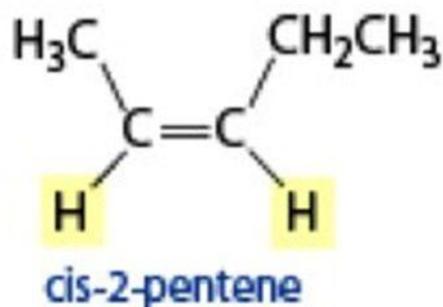
## Isomeria cis-trans

Nel doppio legame gli atomi di carbonio hanno ibridazione  $sp^2$  e gli stereoisomeri differiscono proprio per come sono legati nello spazio i quattro sostituenti intorno ai due carboni del doppio legame.

Ad esempio 2-pentene può esistere in due forme distinte: isomero cis e isomero trans.

Sono isomeri configurazionali o alternativamente definiti isomeri geometrici.

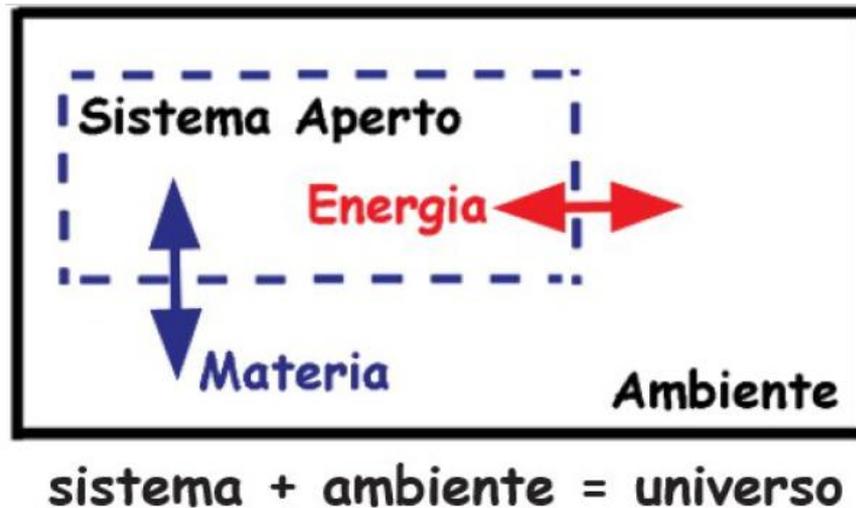
Sono composti diversi con proprietà fisiche diverse



# BIOENERGETICA

- Gli organismi viventi trasformano l'energia e le materie ottenute dall'ambiente
- La produzione di energia si basa su un flusso di elettroni
- Gli organismi viventi sono altamente organizzati (diminuzione della entropia) e questo richiede energia e lavoro
- Molte reazioni biologiche sono energeticamente accoppiate (l'energia rilasciata da una può essere usata dall'altra)

# Termodinamica dei sistemi viventi



La **Bioenergetica** è lo studio quantitativo delle **trasformazioni energetiche** associate alle **reazioni chimiche**.

Queste trasformazioni obbediscono alle leggi della **Termodinamica**.

# Le leggi della Termodinamica

## 1a Legge (principio di conservazione dell'energia)

L'energia totale dell'**universo** è costante

## 2a Legge

Un processo può avvenire spontaneamente solo  
se l'entropia dell'**universo** aumenta

# Parametri termodinamici (entalpia, entropia ed energia libera)

Ad una certa  $T$ , lo **stato energetico** di un **sistema chimico** può essere descritto in termini di:

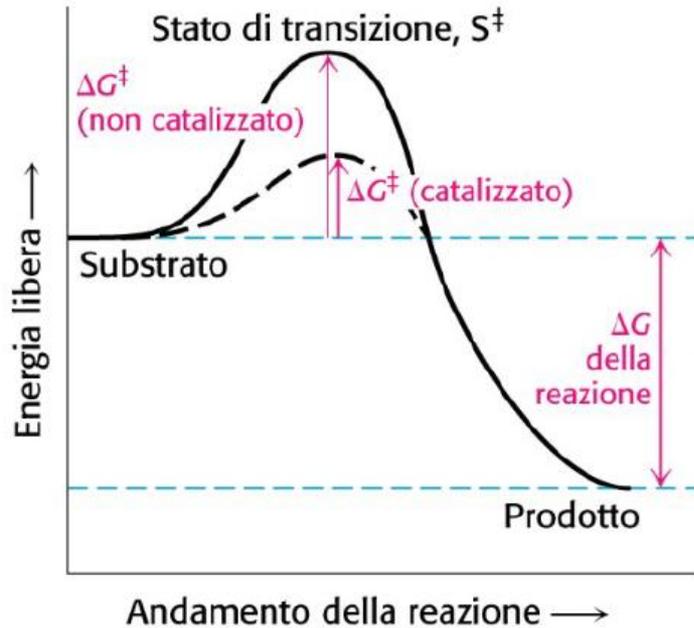
**H** = entalpia (contenuto termico)

**S** = entropia (grado di disordine)

**G** = energia libera di Gibbs  
(energia utile a compiere un lavoro)

Le variazioni di **G**, **H**, **S** sono tra loro correlate  
dall'equazione  **$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$**

# Variazione di energia libera ( $\Delta G$ )



$\Delta G$  è espresso in **kcal/mole**  
o **kJoule/mole** (1 kcal=4.2 kJ)

$\Delta G$ : standard chimico **pH=0**

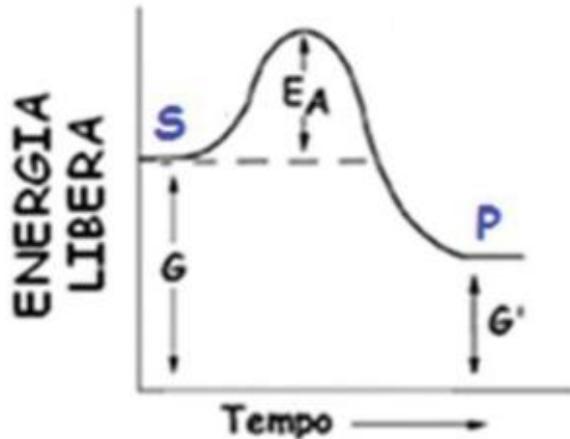
$\Delta G'$ : standard biochimico **pH=7**

Il valore di  $\Delta G$  della reazione dipende solo dai valori di energia libera dello stato iniziale e finale e non dal particolare percorso seguito durante la trasformazione

Il valore di  $\Delta G$  permette di prevedere se una reazione può avvenire ma la sua velocità non dipende dal suo valore. La velocità di una reazione può essere variata (accelerata) da un catalizzatore.

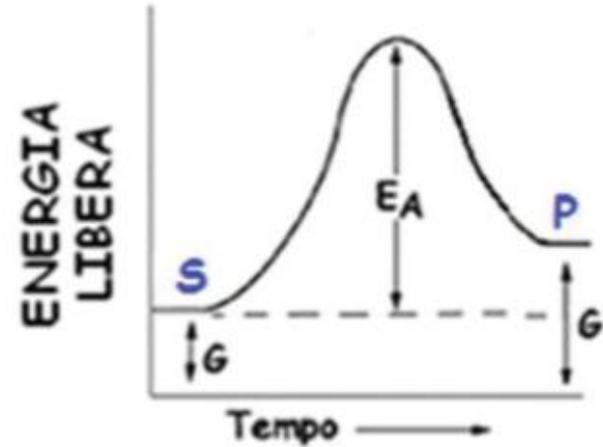
I catalizzatori consentono di accelerare la reazione abbassando l'energia di attivazione così riducendo anche il  $\Delta G$  della reazione. I catalizzatori biologici sono gli enzimi e intervengono in tutte le trasformazioni che interessano le biomolecole

# Variazione di energia libera ( $\Delta G$ )



SE  $K'_{eq} > 1$   $\Delta G'' < 0$

REAZIONE **ESOERGONICA**



SE  $K'_{eq} < 1$   $\Delta G'' > 0$

REAZIONE **ENDOERGONICA**

$\Delta G^\circ$  = variazione di energia libera standard collegata alla  $K'_{eq}$  (a concentrazioni unitarie di substrati e reagenti, 1M)

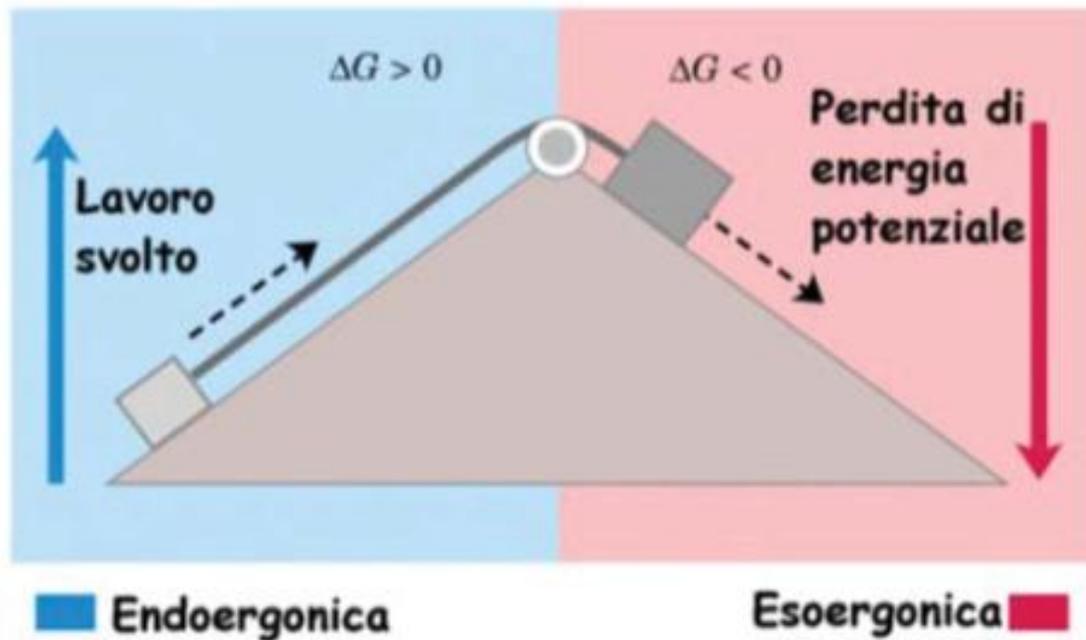
$\Delta G^{\circ'}$  = variazione di energia libera standard a pH 7

$\Delta G'$  = variazione di energia libera reale, dipende da  $\Delta G^{\circ'}$  e dalle reali concentrazioni di reagenti e prodotti

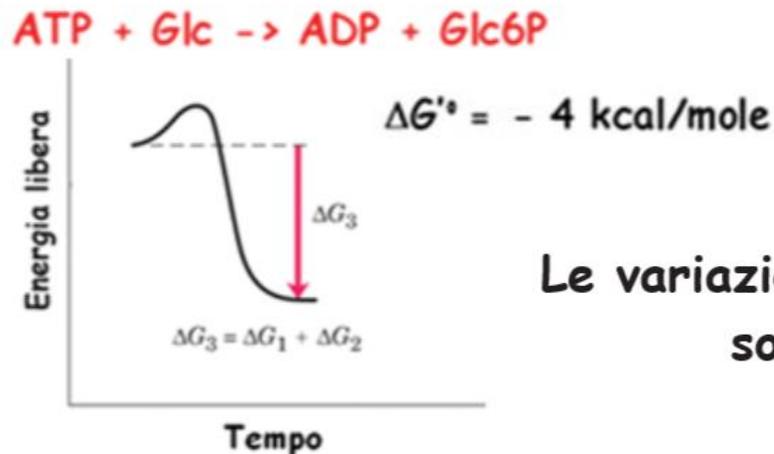
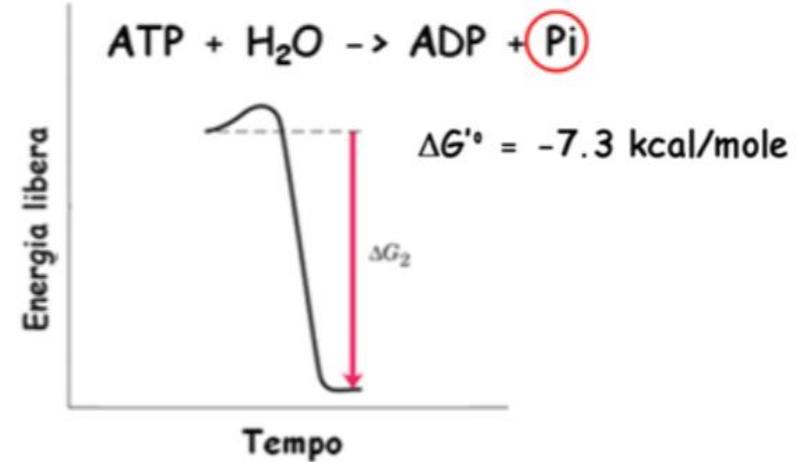
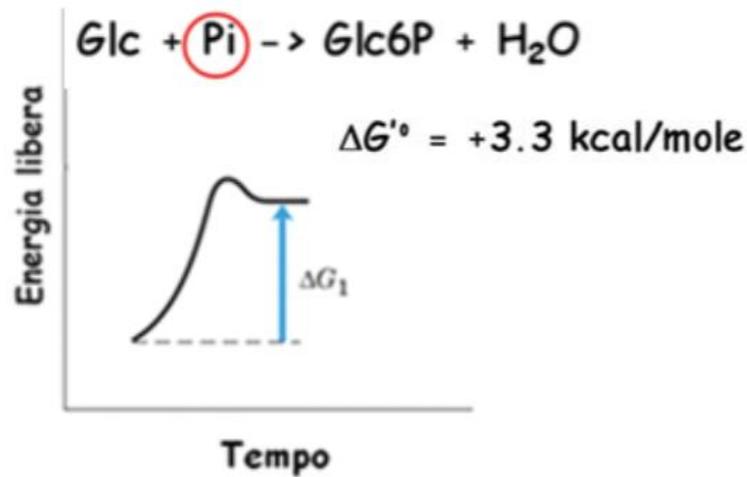
$$\Delta G' = \Delta G^{\circ'} + 2.3 RT \log \frac{[P]}{[S]}$$

# Reazioni termodinamicamente accoppiate

Una reazione termodinamicamente **non favorevole** può essere **trascinata** da una reazione **favorevole** ad essa **accoppiata**

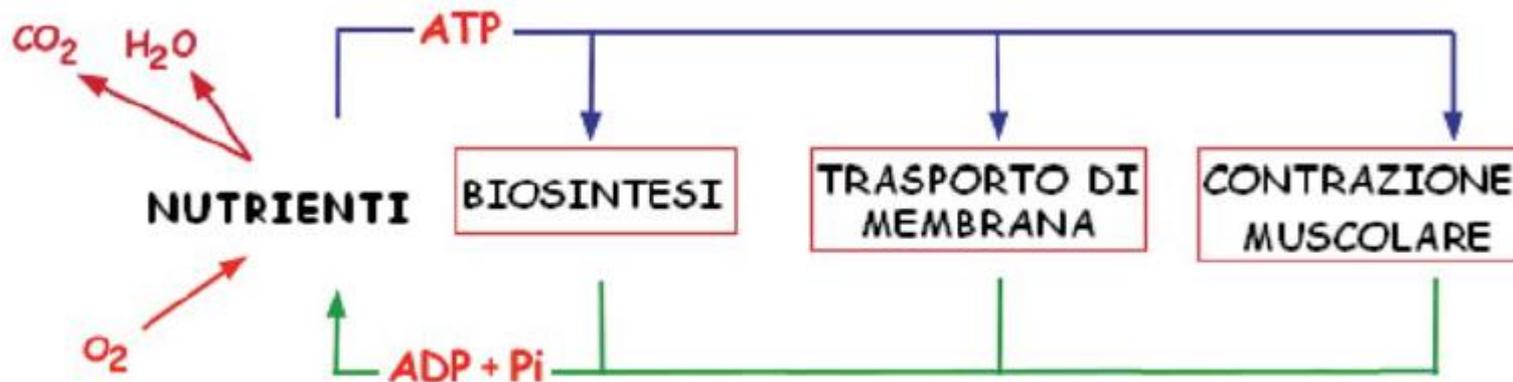


# Reazioni termodinamicamente accoppiate



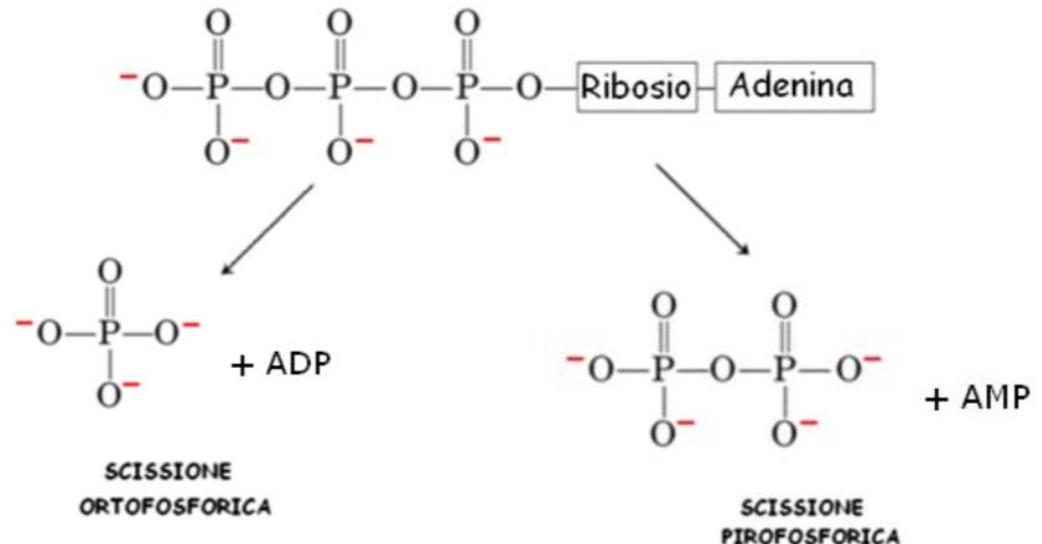
Le variazioni di energia libera sono **additive**.

# Bioenergetica - ATP



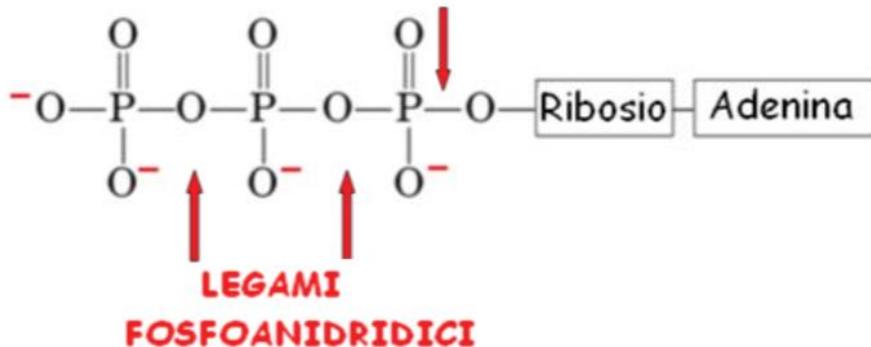
L'ATP è il principale trasportatore di energia nella cellula ed è punto di incontro tra i processi catabolici, che liberano energia, e quelli anabolici, che richiedono energia.

L'ATP agisce come substrato energetico trasferendo o idrolizzando uno dei suoi gruppi ( $P_i$ ,  $PP_i$  e AMP). Questi gruppi sono uniti da legami che hanno un elevato contenuto energetico (legami anidridici).



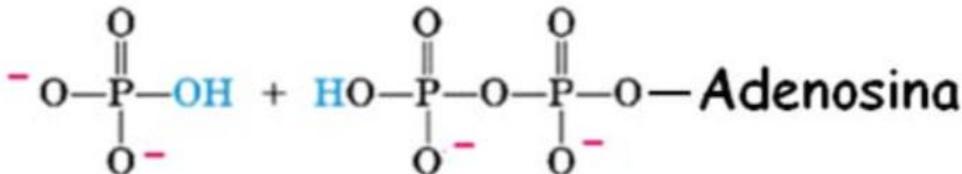
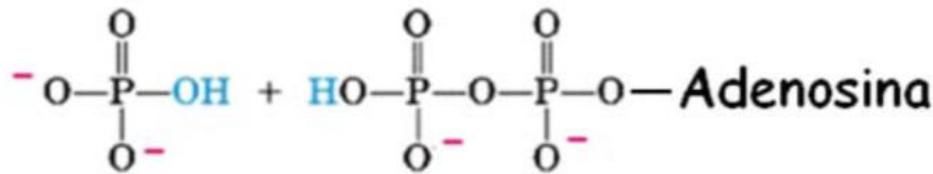
# Bioenergetica - ATP

LEGAME ESTEREO



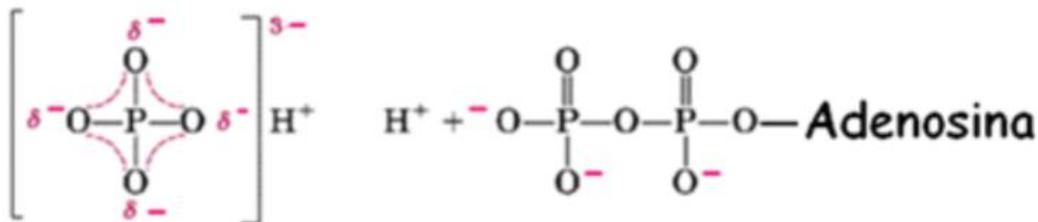
Basi strutturali dell'elevato  $\Delta G'^0$  dell'ATP

- Repulsione elettrostatica
- Stabilizzazione per risonanza
- Stabilizzazione per ionizzazione
- Stabilizzazione per idratazione



↑ stabilizzazione per risonanza

↓ stabilizzazione per ionizzazione

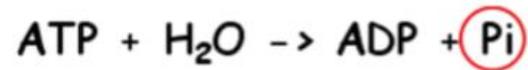


La repulsione elettrostatica diminuisce in seguito all'idrolisi del legame anidridico

I prodotti di idrolisi hanno una maggiore stabilità rispetto alla molecola intera

# Bioenergetica - ATP

## SCISSIONE ORTOFOSFORICA



$$\Delta G'^{\circ} = -7.3 \text{ kcal/mole}$$

## SCISSIONE PIROFOSFORICA



$$\Delta G'^{\circ} = -10.9 \text{ kcal/mole}$$



$$\Delta G'^{\circ} = -4.0 \text{ kcal/mole}$$

Sebbene il valore di  $\Delta G'^{\circ}$  sia molto negativo, l'ATP è relativamente stabile e può essere idrolizzato solo tramite uno specifico catalizzatore.

Il valore di  $\Delta G'$  (variazione di energia libera reale) dipende dalla concentrazione, dal pH e dalla concentrazione di ioni  $\text{Mg}^{++}$ .

ATP e ADP sono sempre presenti in complessi con ioni  $\text{Mg}^{++}$  che servono a mascherare parzialmente le cariche negative dei gruppi fosfato

$$\Delta G'^{\circ} = -7.3 \text{ kcal/mole}$$

$$\Delta G' = -12 \text{ kcal/mole}$$

1 -4500 milioni Origine della terra	2	3	4	5 -3750 milioni VITA?	6	7 -3450 milioni i più antichi fossili di procarioti
8	9	10 -3000 milioni chemioautotrofi	11	12 -2700 milioni fotosintesi	13	14
15	16	17 -1950 milioni respirazione	18 -1800 milioni molti batteri	19	20	21 -1350 milioni primi eucarioti
22	23	24	25 -750 milioni primi organismi multicellulari	26	27 -450 milioni evoluzione esplosiva di piante e animali	28 -300 milioni le piante colonizzano la terra primi vertebrati
29 -1500 milioni Primi mammiferi dinosauri	30 Primi uccelli Prime piante con fiore Estinzione dei dinosauri Primi ominidi <i>Homo sapiens</i> : 23h 55' La storia scritta: 23h 59'54"					

**CALENDARIO DELLA STORIA  
DELLA TERRA**

Covalent Bonds

Chemical Equilibria

Dissociation of Weak Acids

Oxidation-Reduction  
Reactions

Esters and Thioesters

Hemiacetals and Acetals

Non-covalent Bonds

LeChatelier's Principle

Electrophilic Groups

Carboxylic Acids

Alcohols and Thiols

Acid Anhydrides

Polar Covalent Bonds

Chirality

Nucleophilic Groups

Aldehydes and Ketones

Amines and Amides

Cis and Trans Geometry