

इकाई 8 जैव और्जिकी

इकाई की रूपरेखा

- 8.1 प्रस्तावना
उद्देश्य
- 8.2 जैव रासायनिक अभिक्रियाओं की ऊष्मागतिकी
ऊष्मागतिकी का पहला नियम
ऊष्मागतिकी का दूसरा नियम
जैव रासायनिक और्जिकी में परंपराएँ
 ΔG के मानों की योग्यता — संयुग्मन अभिक्रियाएँ
- 8.3 ATP : जैविक ऊर्जा परिवर्तनों का ऊर्जा वाहक
ATP का जल अपघटन
जैविक ऊर्जा परिवर्तनों में ATP की भूमिका
ATP की भूमिका का संरचनात्मक आधार
- 8.4 ATP का बनना
क्रियाधार स्तर फॉस्फोरिलीकरण
ऑक्सीकरण फॉस्फोरिलीकरण
प्रकाश संश्लेषण
- 8.5 ऊर्जा शोषी कार्यों के लिए ATP का उपयोग
कार्बनिक यौगिकों का संश्लेषण
पेशी संकुचन
- 8.6 ऊष्मागतिकी तथा जीवित कोशिका
- 8.7 सारांश
- 8.8 अंत में कुछ प्रश्न
- 8.9 उत्तर

8.1 प्रस्तावना

पिछले खंडों में आपने कोशिका की संरचना, प्रकार्यों तथा उसमें उपस्थित जैव अणुओं का अध्ययन किया था। आप जानते हैं कि कोशिका की जटिल कार्बनिक यौगिकों से बनी एक सुस्पष्ट संरचना होती है। जीवित निकायों में ऊर्जा के निरंतर अभिवाह (flux) तथा विभिन्न प्रक्रियाओं के लिए इसके परिवर्तन द्वारा ऐसा संभव हो पाता है। जीवित निकायों में यह परिवर्तन ऊष्मागतिकी के नियमों द्वारा निर्देशित होता है। इस प्रकार के परिवर्तनों का अध्ययन जैव और्जिकी के अन्तर्गत आता है। जैव और्जिकी, पोषक तत्वों के विघटन से ऊर्जा के उत्पन्न होने, उसके भंडारण तथा कोशिका के विभिन्न प्रकार्यों को करने में उसके उपयोग से संबंधित है। इसके अलावा, जैव और्जिकी कई जैव रासायनिक अभिक्रियाओं वाले जैव रासायनिक पथों के जटिल नेटवर्क को सुलझाने का प्रयास करती है। इसमें हम विभिन्न स्पीशीज की मुक्त ऊर्जा के रूप में जैव रासायनिक अभिक्रियाओं की वैज्ञानिक व्याख्या करने के लिए ऊष्मागतिकी के नियमों का उपयोग करते हैं।

इस इकाई में पहले हम ऊष्मागतिकी के मूल नियमों का पुनर्वलोकन करेंगे तथा फिर जैव रासायनिक अभिक्रियाओं की स्वतः प्रवर्तिता के लिए विभिन्न ऊष्मागतिक राशियों के रूप में मापदंड प्राप्त करने का प्रयास करेंगे। यद्यपि विभिन्न जीव दिखने में एक दूसरे से बहुत अलग होते हैं, फिर भी उनमें एक अभूतपूर्व समानता पाई जाती है कि वह सभी ऊर्जा वाहक के रूप में 'चमत्कारी अणु' ATP का उपयोग करते हैं। हम फॉस्फोरिलीकरण तथा प्रकाश संश्लेषण प्रक्रियाओं में इसके बनने व विभिन्न ऊर्जाशोषी अभिक्रियाओं जैसे, अणुओं का संश्लेषण, इत्यादि में इसके उपयोग का अध्ययन करेंगे। इस इकाई में हम जीवित निकायों में ऊष्मागतिकी के नियमों की वैधता की चर्चा करेंगे। आगे आने वाली इकाइयों में आप खंड 1 व 2 में वर्णित कुछ जैव अणुओं के जैव संश्लेषण तथा विघटन का अध्ययन करेंगे।

उद्देश्य

इस इकाई के अध्ययन के बाद आप :

- शरीरक्रियात्मक अवस्थाओं में होने वाली विभिन्न जैव रासायनिक अभिक्रियाओं की संभावित दिशा का

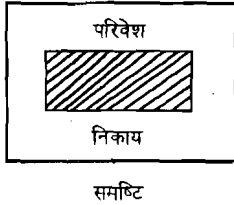
पुनर्वलोकन लगाने के लिए

432a
T-4
M-42
M-50
96
428297mm

- इन अभिक्रियाओं से संबंधित ऊर्जा के निवेश (input) व उत्पादन का परिकलन कर सकेंगे,
- जीवित निकायों में ATP के महत्व, उसके बनने तथा उसके उपयोगों का वर्णन कर सकेंगे, तथा
- जीवित निकायों में ऊष्मागतिकी के नियमों की अनुप्रयोज्यता (applicability) की तार्किकता सिद्ध कर सकेंगे।

8.2 जैव रासायनिक अभिक्रियाओं की ऊष्मागतिकी

जैविक निकायों के संदर्भ में और्जिकी को जैव और्जिकी कहते हैं।



ऊष्मागतिकी जिसे और्जिकी भी कहते हैं, मनुष्य के अनुभव पर आधारित कुछ नियमों के रूप में जानी जाती है। इन नियमों के वर्णन अथवा जैव रासायनिक अभिक्रियाओं में अनुप्रयोगों को जानने से पहले बेहतर होगा कि हम ऊष्मागतिकी में उपयुक्त विभिन्न पदों से परिचय कर लें। ये इस प्रकार हैं :

निकाय : ऊष्मागतिकी में, समष्टि (universe) के जिस भाग का हम अध्ययन करना चाहते हैं, वह निकाय (system) तथा बाकी सब उसका परिवेश (surroundings) कहलाता है। प्रत्येक निकाय अपने परिवेश से एक सीमा (वास्तविक अथवा काल्पनिक) द्वारा अलग होता है। ऊष्मागतिक निकाय तथा परिवेश आपस में द्रव्य तथा ऊर्जा का विनिमय कर सकते हैं। ऐसा निकाय जिसमें द्रव्य तथा ऊर्जा दोनों का आदान-प्रदान संभव हो, वह विवृत निकाय (open system) कहलाता है। दूसरी ओर वह निकाय जो ऊर्जा के प्रवाह की अनुमति तो देता है, लेकिन जिसमें द्रव्य का विनिमय संभव न हो, वह संवृत निकाय (closed system) कहलाता है तथा वह निकाय जो ऊर्जा व द्रव्य दोनों के विनिमय की अनुमति नहीं देता, वह वियुक्त निकाय (isolated system) कहलाता है।

निकाय की अवस्था : ऊष्मागतिकी में निकाय की अवस्था को ऊष्मागतिक परिवर्तियों (thermodynamic variables) के मान द्वारा परिभाषित किया जाता है। ये परिवर्ती हैं—दाब, तापमान तथा संयोजन। उदाहरण के लिए, 298 K तथा 1 बार दाब पर जल का 100 सेमी³ एक ऊष्मागतिक अवस्था दर्शाता है। इनमें से किसी एक परिवर्ती के मान में परिवर्तन से एक नई अवस्था प्राप्त होती है।

स्वतः प्रक्रम (Spontaneous process) : ऊष्मागतिकी में, किसी परिवर्तन अथवा किसी रासायनिक अभिक्रिया के अपने आप होने की क्षमता को स्वतः प्रवर्तिता (spontaneity) कहते हैं। इसका परिवर्तन की दर से कोई संबंध नहीं होता। उदाहरण के लिए, जब ठोस अमोनियम क्लोराइड को जल में डाला जाता है तब वह स्वतः ही विलयन में परिवर्तित हो जाता है। इसी प्रकार जब एक अम्ल व क्षारक को मिलाया जाता है, तो वे एक-दूसरे का उदासीनीकरण कर देते हैं। यह स्वतः होने वाली प्रक्रियाओं के उदाहरण हैं। इनकी विलोम प्रक्रियाएँ जैसे, किसी लवण के विलयन से अम्ल व क्षारक का बनना, स्वतः नहीं होती हैं। विशिष्ट परिस्थितियों में सामान्यतः स्वतः न हो पाने वाली प्रक्रियाओं को ऊर्जा के निवेश द्वारा किया जा सकता है। उदाहरण के लिए, लवणों का विद्युत् अपघटन। कई बार स्वतः होने वाली अभिक्रियाएँ अत्यंत धीमी गति से होती हैं। गर्म करने पर अथवा उपयुक्त उत्प्रेरक की उपस्थिति में ही ऐसी अभिक्रियाओं की दर अर्थपूर्ण होती है। उदाहरण के लिए, ग्लूकोस के अपचयन से कार्बन डाइऑक्साइड तथा जल बनना एक स्वतः होने वाली प्रक्रिया है, परंतु ग्लूकोस को गर्म किए बिना अथवा जैविक उत्प्रेरकों की अनुपस्थिति में इसकी दर मापन योग्य नहीं होती।

अब हम ऊष्मागतिकी के नियमों व इनसे उभर कर आने वाली ऊष्मागतिक राशियों का वर्णन करेंगे। हम उनके महत्व को समझने की कोशिश करेंगे व स्वतः प्रवर्तिता के मापदंड (criterion) के रूप में उनका मूल्यांकन करेंगे।

8.2.1 ऊष्मागतिकी का पहला नियम

ऊष्मागतिकी के पहले नियम के अनुसार "किसी निकाय तथा उसके परिवेश अर्थात्, समष्टि की कुल ऊर्जा स्थिर होती है।" यदि कोई निकाय अवस्था 'A' से 'B' पर जाता है और इस प्रक्रिया में परिवेश से ऊर्जा का विनिमय करके कुछ कार्य करता है, तब ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम के अनुसार,

$$E_B - E_A = \Delta E = Q - W \quad \dots (8.1)$$

जहाँ E_A व E_B क्रमशः 'A' तथा 'B' अवस्था में निकाय की ऊर्जा होती है, इसे आंतरिक ऊर्जा (internal energy) कहते हैं। Q , निकाय द्वारा परिवेश से अवशोषित ऊर्जा तथा W निकाय द्वारा परिवेश पर किए गए कार्य को दर्शाता है। ध्यान दीजिए कि कार्य भी ऊर्जा का ही एक प्रकार है। आप ध्यान दीजिए कि यद्यपि ऊर्जा का परिवर्तन, उदाहरण के लिए, ऊष्मा से कार्य तथा विलोम, हो सकता है, परंतु समष्टि की कुल ऊर्जा स्थिर रहती है। इसलिए ऊष्मागतिकी के पहले नियम को ऊर्जा के संरक्षण का नियम (law of conservation of energy) भी कहते हैं। ध्यान दीजिए कि निकाय की ऊर्जा में परिवर्तन, ΔE , निकाय की आरंभिक तथा अंतिम अवस्था पर ही निर्भर करता है तथा परिवर्तन के पथ अथवा इसमें हिस्सा लेने वाले विभिन्न चरणों की संख्या पर निर्भर नहीं करता है। यह प्रथम नियम का एक महत्वपूर्ण परिणाम है।

आंतरिक ऊर्जा में अणुओं की स्थानांतरीय (translational), घूर्णन (rotational), कंपणिक (vibrational) तथा इलेक्ट्रॉनिक (electronic) ऊर्जाएँ सभी होती हैं।

प्रत्येक निकाय तथा इसके प्रत्येक अवयव की कुछ ऊर्जा होती है। समीकरण 8.1 में E_A तथा E_B क्रमशः 'A' तथा 'B' अवस्था में सभी अवयवों की ऊर्जा के योग को दर्शाता है। अधिकतर अभिक्रियाओं के लिए इनके परम मानों (absolute values) को जानना आवश्यक नहीं होता है, अपितु अभिक्रिया में होने वाले ऊर्जा परिवर्तन ΔE को जानना ही पर्याप्त होता है। प्रायोगिक तौर पर ऊर्जा परिवर्तन को Q तथा W के मानों के मापन द्वारा जाना जा सकता है।

अधिकतर रासायनिक अभिक्रियाओं को सामान्यतः स्थिर दाब पर किया जाता है। यदि हम मान लें कि इन अभिक्रियाओं में प्रसार कार्य (work of expansion) ही होता है, तब हम समीकरण 8.1 को इस प्रकार लिख सकते हैं :

$$\Delta E = Q_p - P\Delta V ; E_B - E_A = Q_p - P[V_B - V_A]$$

जहाँ पादाक्षर (subscript) P दाब का स्थिर होना दर्शाता है। इस समीकरण को पुनर्व्यवस्थित करके हम लिख सकते हैं कि,

$$Q_p = (E_B + PV_B) - (E_A + PV_A)$$

इन परिस्थितियों में एक अन्य फलन रासायनिक तथा जैव रासायनिक अभिक्रियाओं के वर्णन के लिए अधिक उपयुक्त होता है। इसे एन्थैल्पी कहते हैं तथा H के चिह्न द्वारा दर्शाते हैं :

$$H = E + PV ; \Delta H = \Delta E + P\Delta V$$

आंतरिक ऊर्जा की तरह एन्थैल्पी भी एक अवस्था फलन होता है। हम किसी अभिक्रिया के दौरान होने वाले एन्थैल्पी परिवर्तन को ही माप सकते हैं, अधिकारकों अथवा उत्पादों की परम एन्थैल्पियों को नहीं। सामान्यतः अभिक्रियाओं में आयतन में अधिक परिवर्तन नहीं होता तथा आंतरिक ऊर्जा (E) तथा एन्थैल्पी (H) में अधिक अंतर नहीं होता। जैव रासायनिक अभिक्रियाओं में $P\Delta V$ पद नगण्य होता है तथा E व H का अंतर और भी कम होता है।

अब तक हमने दो ऊष्मागतिक फलनों नामतः, E तथा H को परिभाषित किया है। आइए देखें कि क्या यह स्वतः प्रवर्तिता का मापदंड प्रदान कर सकते हैं अथवा नहीं। कई स्वतः होने वाली अभिक्रियाओं में ΔE ऋणात्मक होता है तथा अन्य कई के लिए धनात्मक अर्थात्, कई अभिक्रियाओं में आंतरिक ऊर्जा कम होती है जबकि कई अन्य में यह बढ़ती है। इस प्रकार ΔE का मान स्वतः प्रवर्तिता का मापदंड नहीं हो सकता है।

काफ़ी समय तक ऐसा माना जाता रहा कि ΔH का, स्वतः प्रवर्तिता के मापदंड के रूप में उपयोग किया जा सकता है क्योंकि स्थिर दाब पर होने वाली अधिकतर स्वतः अभिक्रियाओं में ऊष्मा का विमोचन होता है, अर्थात्, वह ऊष्माक्षेपी (exothermic) होती हैं। परंतु आहिस्ता-आहिस्ता यह स्पष्ट होता गया कि कई स्वतः होने वाली अभिक्रियाओं में ΔH का मान धनात्मक होता है अर्थात्, अभिक्रिया में एन्थैल्पी बढ़ती है यानि यह ऊष्माशोषी (endothermic) होती है। उदाहरण के लिए, जल में LiCl तथा $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ का घुलना, स्वतः होने वाली अभिक्रियाएँ हैं, परंतु LiCl के घुलने से ऊष्मा उत्पन्न होती है, जबकि $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ का घुलना एक ऊष्माशोषी अभिक्रिया है। इस प्रकार, एन्थैल्पी परिवर्तन भी स्वतः प्रवर्तिता का मापदंड नहीं हो सकता।

इस प्रकार हमने देखा कि प्रथम नियम से प्राप्त होने वाले दो ऊष्मागतिक फलन अभिक्रिया की स्वतः प्रवर्तिता का पर्याप्त मापदंड प्रदान करने में सक्षम नहीं हैं। इसलिए हमें एक अन्य नियम की आवश्यकता है, जो इस ऐच्छिक मापदंड का प्रदान कर सके। आइए, देखें कि क्या ऊष्मागतिकी का दूसरा नियम यह कार्य कर सकता है ?

8.2.2 ऊष्मागतिकी का दूसरा नियम

इस नियम का वर्णन कई प्रकार से किया जा सकता है। जैव रासायनिक प्रक्रियाओं के लिए प्रासंगिक कथन के अनुसार कोई परिवर्तन तभी स्वतः हो पाता है जब उससे समष्टि अर्थात्, निकाय व उसके परिवेश की कुल यादृच्छिकता (randomness) बढ़ती है। यादृच्छिकता की मात्रा को एक अन्य ऊष्मागतिक फलन के रूप में निरूपित किया जाता है। इसे एन्ट्रॉपी कहते हैं व S के चिह्न द्वारा दर्शाते हैं। इस प्रकार किसी स्वतः होने वाली प्रक्रिया के लिए समष्टि की एन्ट्रॉपी बढ़ना आवश्यक है। दूसरे शब्दों में स्वतः परिवर्तन के लिए ΔS (निकाय) + ΔS (परिवेश) का मान शून्य से अधिक होना चाहिए। इस प्रकार हमें एन्ट्रॉपी परिवर्तन के रूप में स्वतः प्रवर्तिता का मापदंड प्राप्त हो गया है परंतु इस कथन के आधार पर किसी अभिक्रिया की स्वतः प्रवर्तिता को प्रागुक्त (predict) करना सदैव संभव नहीं होता है। ऐसा इसलिए है कि एन्ट्रॉपी परिवर्तन का मापन सरल नहीं होता है। इसके अलावा इस नियम के अनुसार हमें केवल निकाय की नहीं अपितु उसके परिवेश की एन्ट्रॉपी में परिवर्तन का मापन भी करना होता है। जे. गिब्स ने अभिक्रिया की दिशा को प्रागुक्त करने के लिए एक सुविधाजनक फलन की खोज की। इसे मुक्त ऊर्जा (G , free energy) कहते हैं व निम्न प्रकार से परिभाषित करते हैं :

$$G = H - TS ; \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \dots (8.2)$$

M I

सूक्ष्म स्तर पर एन्ट्रॉपी, किसी निकाय के लिए, कुल ऊर्जा में परिवर्तन के बिना, उसके विभिन्न विन्यासों की संभव संख्या का सूचक होती है। यदि किसी पदार्थ के लिए विभिन्न विन्यासों की संख्या Ω है तो उसकी प्रति मोल परम एन्ट्रॉपी (S) निम्नलिखित समीकरण द्वारा दी जाती है,

$$S = R \ln \Omega$$

जहाँ R गैस स्थिरांक को दर्शाता है।

जहाँ पर ΔG , स्थिर तापमान व दाब पर होने वाली किसी प्रक्रिया अथवा रासायनिक अभिक्रिया की मुक्त ऊर्जा में परिवर्तन होता है। ΔH तथा ΔS क्रमशः निकाय की एन्थैल्पी तथा एन्ट्रॉपी में परिवर्तन को दर्शाते हैं। इनमें परिवेश का मापन सम्मिलित नहीं होता है।

किसी प्रक्रिया अथवा रासायनिक अभिक्रिया के कुल एन्थैल्पी परिवर्तन का कुछ भाग ($T\Delta S$ के बराबर) निकाय की यादृच्छिकता को बढ़ाने में खर्च हो जाता है तथा बाकी अर्थात्, $\Delta H - T\Delta S = \Delta G$ उपयोगी कार्य को करने के लिए उपलब्ध होता है। यह कार्य यांत्रिकीय, रासायनिक संश्लेषण अथवा सांद्रता के विपरीत पदार्थों के अभिगमन से संबंधित हो सकता है। मुक्त ऊर्जा की अभिकल्पना व उसके अनुप्रयोगों को जैव रासायनिक अभिक्रियाओं द्वारा अच्छी तरह से समझा जा सकता है। ऐसा हम इस इकाई में वर्णित उदाहरणों से देख सकते हैं।

गिब्स के अनुसार कोई प्रक्रिया (या अभिक्रिया) तभी स्वतः होती है, जब निकाय की मुक्त ऊर्जा में कमी होती है। दूसरे शब्दों में, स्वतः होने वाली अभिक्रिया के लिए ΔG (निकाय) का मान ऋणात्मक होना चाहिए। ध्यान दें कि स्वतः प्रवर्तिता के लिए इस मापदंड के प्रयोग में परिवेश के मापन की आवश्यकता नहीं होती, केवल अभिक्रिया करने वाले निकाय का ही मापन किया जाता है।

ऋणात्मक मुक्त ऊर्जा परिवर्तन वाली अभिक्रियाओं को ऊर्जाजनिक (exergonic) कहते हैं, जबकि धनात्मक मुक्त ऊर्जा परिवर्तन वाली अभिक्रियाओं को ऊष्माशोषी (endergonic) अभिक्रियाएं कहते हैं।

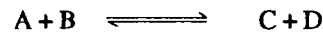
ΔG का मान अभिक्रिया से पहले व बाद, निकाय की मुक्त ऊर्जा पर निर्भर करता है, अर्थात्,

$$\Delta G = G (\text{उत्पाद}) - G (\text{अभिकारक})$$

इस प्रकार, ΔG का मान अभिक्रिया के पथ अथवा क्रियाविधि पर निर्भर नहीं करता है। ΔG का यह गुण कई परिकलनों में उपयोगी होता है। इसका वर्णन हम बाद में करेंगे। इसके अलावा यह भी ध्यान में रखने योग्य है कि ΔG का मान रासायनिक अभिक्रिया की दर के बारे में कोई जानकारी नहीं देता है। इस प्रकार हमें ΔG के रूप में स्वतः प्रवर्तिता के लिए एक उपयोगी मापदंड प्राप्त हो गया है। चूंकि यह एक महत्वपूर्ण फलन है, इसलिए विभिन्न प्रकार की अभिक्रियाओं के अन्य महत्वपूर्ण लक्षणों से इसके संबंध को जानना उपयोगी होगा।

व्युत्क्रमणीय अभिक्रियाओं में मुक्त ऊर्जा परिवर्तन

A तथा B के C तथा D में परिवर्तन वाली व्युत्क्रमणीय अभिक्रिया



के लिए मुक्त ऊर्जा परिवर्तन (ΔG) को निम्नलिखित समीकरण द्वारा दर्शाया जा सकता है:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[C][D]}{[A][B]} \quad \dots (8.3)$$

जहाँ ΔG° एक स्थिरांक होता है, जो प्रत्येक अभिक्रिया के लिए विशिष्ट होता है, R मोलर गैस स्थिरांक, T परम तापमान (केल्विन में) तथा कोष्ठक में दी गई राशियाँ संगत अभिकारकों व उत्पादों की सांद्रता (सही मायने में सक्रियता) दर्शाती हैं। यदि हम मान लें कि अभिक्रिया को मानक अवस्थाओं में किया जा रहा है, तो ΔG° का महत्व स्पष्ट हो जाता है। मानक अवस्था में सभी अभिकारकों तथा उत्पादों की सांद्रता 1 होती है (विलयनों के लिए एक मोल प्रति dm^3 तथा गैसों के लिए एक बार का दाब)। इन परिस्थितियों में ΔG व ΔG° का मान बराबर होता है क्योंकि समीकरण 8.3 के दाईं ओर का दूसरा पद शून्य के बराबर हो जाता है। इसलिए ΔG° को अभिक्रिया का मानक मुक्त ऊर्जा परिवर्तन (या केवल मानक मुक्त ऊर्जा) कहते हैं। ध्यान दें कि वास्तविक मुक्त ऊर्जा परिवर्तन, ΔG के मान तथा अभिकारकों व उत्पादों की सांद्रता पर निर्भर करेगा, जैसा समीकरण 8.3 में दर्शाया गया है। ΔG व ΔG° के बीच अंतर को जानना बहुत महत्वपूर्ण होता है। कई अभिक्रियाओं के लिए ΔG° के मानों को सारणीबद्ध किया गया है। यद्यपि किसी अभिक्रिया के लिए विभिन्न अभिकारकों व उत्पादों की सांद्रता के आधार पर (समीकरण 8.3 द्वारा) उसके वास्तविक ΔG के मान का परिकलन करना आवश्यक होता है। अभिक्रिया की स्वतः प्रवर्तिता तथा व्युत्क्रमणीय अभिक्रिया की दिशा के निर्धारण का मापदंड ΔG होता है, ΔG° नहीं। जैसा पहले बताया जा चुका है, अभिक्रिया ऋणात्मक ΔG की दिशा में ही होगी।

व्युत्क्रमणीय अभिक्रिया की मानक मुक्त ऊर्जा, ΔG° उसके साम्य स्थिरांक (equilibrium constant) से संबंधित होती है। साम्य अवस्था में निकाय की मुक्त ऊर्जा न्यूनतम होती है तथा अभिक्रिया के ΔG का मान शून्य होता है, इसी

$$\Delta G = 0 = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[C]_{\text{eq}}[D]_{\text{eq}}}{[A]_{\text{eq}}[B]_{\text{eq}}} \quad \dots (8.4)$$

जहाँ कोष्ठक के बीच दी गई राशियाँ साम्य अवस्था में संगत अभिकारकों व उत्पादों की सांद्रता को दर्शाती हैं।

जेव औरिंकी

$$\frac{[C]_{eq} [D]_{eq}}{[A]_{eq} [B]_{eq}} = K_{eq}$$

इसलिए

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq}$$

$$\Delta G^\circ = -2.303 \times R \times T \times \log K_{eq} \quad \dots(8.5)$$

परंपरागत तौर पर तापमान को 298 K लिया जाता है, तथा इस तापमान पर विभिन्न अभिक्रियाओं के K_{eq} मानों द्वारा उनकी मानक मुक्त ऊर्जा का परिकलन किया जाता है। उदाहरण के लिए, यदि 298K पर K_{eq} का मान 0.1 हो तो,

$$\Delta G^\circ = 2.303 \times 8.314 \times 298 \times \log 0.1$$

$$= -2.303 \times 8.314 \times 298 \times -1$$

$$= 5705.8 \text{ J mol}^{-1}$$

$$= 5.706 \text{ kJ mol}^{-1}$$

इसी प्रकार उन अभिक्रियाओं के लिए भी ΔG° मानों का परिकलन किया जा सकता है, जिनके K_{eq} का मान 1 अथवा 10 होता है। इनके ΔG° का मान क्रमशः शून्य तथा $-5.706 \text{ kJ mol}^{-1}$ होता है। इन मानों की तुलना से पता लगता है कि 298K पर साम्य स्थिरांक में दस गुणा परिवर्तन से मानक मुक्त ऊर्जा में $-5.706 \text{ kJ mol}^{-1}$ का परिवर्तन होता है।

अपचयोपचय अभिक्रियाओं में मुक्त ऊर्जा परिवर्तन : अपचयोपचय अभिक्रियाओं, अर्थात् वह अभिक्रियाएं जिनमें अपचयन व उपचयन साथ-साथ होते हैं, के लिए मानक मुक्त ऊर्जा का मान उसमें भाग लेने वाले उपचायक-अपचायक युग्म के मानक अपचयन विभवों के अंतर द्वारा प्राप्त किया जा सकता है। इससे साम्य स्थिरांक का मान भी ज्ञात किया जा सकता है।

मानक उपचयन विभवों का अंतर ΔE° मानक मुक्त ऊर्जा परिवर्तन से निम्नलिखित समीकरण द्वारा संबंधित है:

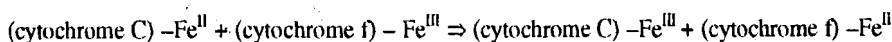
$$\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ \quad \dots(8.6)$$

जहाँ, n = अभिक्रिया में स्थानांतरित इलेक्ट्रॉनों की संख्या

F = फैराडे, यह एक मोल इलेक्ट्रॉनों के एक वोल्ट के विभव ($96.485 \text{ kJ volt}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) में कमी से उत्पन्न मुक्त ऊर्जा परिवर्तन होता है।

ΔE° , (वोल्ट में) यह अभिक्रिया करने वाले दो युग्मों के मानक उपचयन विभवों के अंतर के बराबर होता है।

उदाहरण के लिए, ग्लूकोस उपापचयजों से आण्विक ऑक्सीजन तक इलेक्ट्रॉनों के स्थानांतरण से संबंधित निम्नलिखित अभिक्रिया :



के लिए ΔE° का मान 0.11V होता है।

समीकरण 8.6 द्वारा

$$\Delta G^\circ = -1 \times 96.485 \times 0.11 = -10.61 \text{ kJ mol}^{-1}$$

बोध प्रश्न 1

सही उत्तर को (✓) द्वारा चिह्नित कीजिए।

मुक्त ऊर्जा परिवर्तन, ΔG ,

- साम्य पर शून्य के बराबर होता है।
- मानक मुक्त ऊर्जा के समानुपाती होता है।
- $-RT \ln K_{eq}$ के बराबर होता है।
- का परिकलन केवल तभी किया जा सकता है, जब अभिकारक व उत्पाद, दोनों की सांद्रता 1M हो।

इलेक्ट्रॉनों की हानि उपचयन तथा इलेक्ट्रॉनों का लाभ अपचयन कहलाता है।

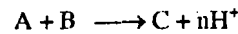
अपचायक की अपचयित अर्थात्, इलेक्ट्रॉन ग्रहण करने की प्रवृत्ति के माप को उपचायक/अपचायक युग्म का मानक अपचयन विभव कहते हैं। यह प्रेक्षित विभव तथा इलेक्ट्रॉन-ग्राही व इलेक्ट्रॉन-दाता के सांद्रता अनुपात से संबंधित होता है जिसे नेर्नस्ट समीकरण द्वारा निम्नलिखित रूप में दर्शाया जाता है :

$$E = E^\circ + \frac{2.303RT}{nF} \log \frac{[\text{electron-acceptor}]}{[\text{electron-donor}]}$$

8.2.3 जैव रासायनिक और्जिकी में परंपराएँ

जैव रासायनिक अभिक्रियाओं में दो परंपराएँ बहुत महत्वपूर्ण होती हैं। इनमें से पहली मानक अवस्था, फलस्वरूप मानक मुक्त ऊर्जा परिवर्तन, से संबंधित है। आपको ध्यान होगा कि मानक अवस्था उस परिस्थिति को कहते हैं, जिसमें सभी अभिकारक व उत्पादों की मोलर सांद्रता एक होती है। जिसके माने हैं कि हाइड्रोजन आयन वाली अभिक्रियाओं में हाइड्रोजन आयन की सांद्रता 1M अर्थात्, pH का मान शून्य होगा। यद्यपि, जैव रासायनिक अभिक्रियाएँ लगभग 7pH पर होती हैं, अर्थात्, $[H^+] = 10^{-7}M$ तथा ऊपर दी गई मानक अवस्था उपयुक्त नहीं होती। इसीलिए जैव रासायनिक अभिक्रियाओं के लिए एक अलग मानक अवस्था को अपनाया गया है, जिसमें H^+ आयनों की सांद्रता $10^{-7}M$ (तथा $pH=7.0$) होती है, जबकि अन्य सभी स्पीशीज़ की सांद्रता, जैसा अन्य अभिक्रियाओं के लिए होता है, 1M होती है। इसके अलावा संगत मानक मुक्त ऊर्जा को एक नया चिह्न भी दिया गया है। भौतिक रासायनिक मानक अवस्था के संगत ΔG° के चिह्न के स्थान पर $\Delta G'^\circ$ चिह्न का उपयोग किया जाता है।

हाइड्रोजन आयन मुक्त करने वाली अभिक्रिया,



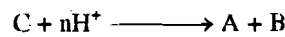
के लिए दो मानक मुक्त ऊर्जाएँ निम्न प्रकार से संबंधित होती हैं :

$$\Delta G^\circ = \Delta G'^\circ + nRT \ln \frac{1}{10^{-7}}$$

$$n=1 \text{ तथा } T=298K \text{ पर}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta G'^\circ + 40.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

अर्थात्, एक हाइड्रोजन आयन को उत्पन्न करने वाली अभिक्रियाओं के लिए ΔG° का मान $\Delta G'^\circ$ के मान से लगभग 40 kJ mol^{-1} अधिक होता है। दूसरी ओर वे अभिक्रियाएँ, जिनमें H^+ आयन एक अभिकारक होता है, जैसे,



के लिए, $n=1$ तथा $T=298K$ पर ΔG° का मान $\Delta G'^\circ$ के मान की अपेक्षा 40 kJ mol^{-1} अधिक होता है तथा वे अभिक्रियाएँ जिनमें H^+ आयन हिस्सा नहीं लेते उनमें ΔG° का मान $\Delta G'^\circ$ के मान के बराबर होता है।

इसलिए जैव रासायनिक अभिक्रियाओं के लिए मानक सारणियों में दिए ΔG° मानों का उपयोग ध्यानपूर्वक करना चाहिए।

जैव रासायनिक और्जिकी में एक अन्य परंपरा का उपयोग होता है। इसके अनुसार जलीय विलयनों में जल की सक्रियता को एक माना जाता है, जबकि उसकी सांद्रता लगभग 55M होती है।

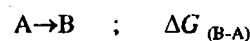
अभिक्रिया के विभिन्न चरणों के मानक मुक्त ऊर्जा परिवर्तनों के मानों का योग किया जा सकता है। विभिन्न चरणों के ΔG मानों का कुल योग यह बताता है कि अभिक्रिया उत्पादों की दिशा में होगी अथवा नहीं ΔG की योज्यता के इस गुण के महत्व का अध्ययन आप अगले उपभाग में करेंगे।

8.2.4 ΔG के मानों की योज्यता – संयुग्मन अभिक्रियाएँ

ΔE , ΔH तथा ΔG के मान निकाय की आरंभिक तथा अंतिम अवस्था पर ही निर्भर करते हैं। जब किसी निकाय को अवस्था 'A' से अवस्था 'B' में परिवर्तित किया जाता है, तब

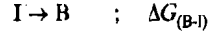
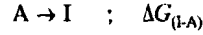
$$\Delta G (A \rightarrow B \text{ के लिए}) = G_B - G_A$$

ΔG का मान परिवर्तन के पथ अथवा अवस्था A से B तक जाने के विभिन्न चरणों की संख्या पर निर्भर नहीं करता है। यह परिवर्तन केवल एक चरण में हो सकता है, जैसे,



आपको ध्यान होगा कि किसी अभिक्रिया की स्वतः प्रवर्तिता का मापदंड उसके ΔG का मान होता है न कि ΔG° अथवा $\Delta G'^\circ$ का मान। ΔG का मान, मानक अवस्था के चयन पर निर्भर नहीं करता है।

अथवा अभिक्रिया किसी मध्यवर्ती (I) के द्वारा हो सकती है, जैसे,

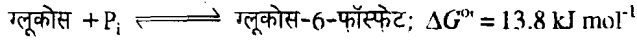


चूँकि ΔG का मान केवल आरंभिक तथा अंतिम अवस्था पर ही निर्भर करता है, इसलिए

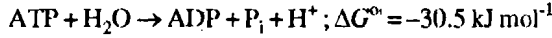
$$\Delta G_{(B-A)} = \Delta G_{(I-A)} + \Delta G_{(B-I)}$$

दूसरे शब्दों में, ऊष्मागतिकीय समीकरणों को बीजगणितीय समीकरणों की तरह ही जमा या घटा किया जा सकता है। यह एक महत्वपूर्ण संबंध है। यह उन अभिक्रियाओं के ΔG (अथवा ΔG° या ΔG°) मानों का परिकलन करने में सहायक होता है, जिनके लिए ΔG का सीधा निर्धारण सरल नहीं होता है।

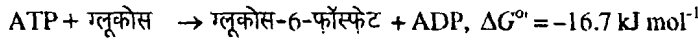
मुक्त ऊर्जा की योग्यता का एक सीधा निष्कर्ष यह निकलता है कि अति उपयुक्त अभिक्रियाओं के संयुग्मन द्वारा कई प्रतिकूल अभिक्रियाओं ($\Delta G =$ धनात्मक) को संभव बनाया जा सकता है। अभिक्रियाओं का संयुग्मन कई प्रकार से किया जा सकता है। इनमें से एक विधि में यह कार्य एन्जाइमों की सहायता से होता है। उदाहरण के लिए, ग्लाइकोलिसिस (एक उपापचयजी पथ जिसका अध्ययन आप अगली इकाई में करेंगे) के पहले चरण में ग्लूकोस का ग्लूकोस-6-फॉस्फेट में परिवर्तन होता है।



जैसा आप देख सकते हैं यह एक ऊर्जाशोषी (endergonic) प्रक्रिया है तथा स्वतः नहीं होगी। यद्यपि एक उच्च ऊर्जाजनिक (exergonic) अभिक्रिया जैसे, ATP के जल अपघटन से इसका संयुग्मन करके इस अभिक्रिया को स्वतः किया जा सकता है।



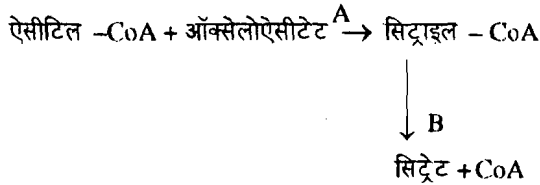
संपूर्ण अभिक्रिया को हम इस प्रकार लिख सकते हैं,



यहाँ पर यह ध्यान देने योग्य है कि यदि ये दो अभिक्रियाएँ अलग-अलग हो रही हैं तब ये संयुग्मित नहीं होंगी। यह अभिक्रिया हैक्सोकाइनेस नामक एन्जाइम द्वारा उत्प्रेरित होती है। यह एन्जाइम ATP से ग्लूकोस पर फॉस्फेट समूह के स्थानांतर को सुगम बनाता है।

संयुग्मन की एक अन्य संभव विधि में अनुकूल अभिक्रिया या तो प्रतिकूल अभिक्रिया से ठीक पहले अथवा ठीक बाद में होती है। यदि यह ठीक पहले होती है, तो यह प्रतिकूल अभिक्रिया के लिए अत्यधिक मात्रा में अभिकारक उपलब्ध कराती है जिससे वह अभिक्रिया संभव हो जाती है और यदि वह प्रतिकूल अभिक्रिया ठीक बाद में होती है, तब यह उस अभिक्रिया के उत्पाद से लगातार अभिक्रिया करके प्रतिकूल अभिक्रिया को अग्र दिशा में ले जाती है।

$B \rightarrow C$ जैसी प्रतिकूल अभिक्रिया के लिए $A \rightarrow B$ या $C \rightarrow D$ जैसी अत्यधिक अनुकूल अभिक्रियाएँ उपयुक्त संयुग्मन अभिक्रिया का कार्य कर सकती हैं। इनमें से पहली अभिक्रिया को $B \rightarrow C$ से ठीक पहले होना होगा, जबकि दूसरी अभिक्रिया $B \rightarrow C$ के ठीक बाद में होगी। उदाहरण के लिए, अभिक्रियाओं के निम्नलिखित क्रम में :



चरण A के लिए ΔG° का मान शून्य के करीब (परंतु ऋणात्मक) होता है, जबकि चरण B अत्यधिक ऊर्जाजनिक होता है तथा संपूर्ण अभिक्रिया अनुकूल होकर अच्छी मात्रा में अग्र दिशा में होती है।

जीवित निकायों की विभिन्न ऊर्जापिंडी प्रक्रियाओं में ऐडेनोसिन ट्राइफॉस्फेट (ATP) ऊर्जा वाहक का कार्य करता है। अगले भाग में आप इसका अध्ययन करेंगे। इससे पहले निम्नलिखित बोध प्रश्न को हल करने का प्रयास कीजिए।

बोध प्रश्न 2

क) आपने ΔG° तथा ΔG° की मिलती जुलती प्रकृति का अध्ययन किया है। बताइए कि ΔG° तथा ΔG° का मान किन परिस्थितियों में अलग-अलग होगा?

ग्लूकोस के कार्बन डाइऑक्साइड व जल में उपचयन के लिए ΔG° का मान समान होगा चाहे यह बम ऊष्मापापी में दहन द्वारा किया गया हो चाहे जीवित कोशिका में बहुपदीय तरीके से किया गया हो।

संयुग्मन का यह तरीका अनिवार्यतः द्रव अनुपाती क्रिया के नियम (law of mass action) की अभिव्यक्ति है।

5

8.3 ATP : जैविक ऊर्जा परिवर्तनों का ऊर्जा वाहक

आराम से बैठकर कार्य करने वाले मनुष्य को प्रतिदिन लगभग 8000kJ ऊर्जा की आवश्यकता होती है, जबकि शारीरिक कार्य करने वाले मनुष्य को लगभग 16000kJ तक की आवश्यकता होती है।

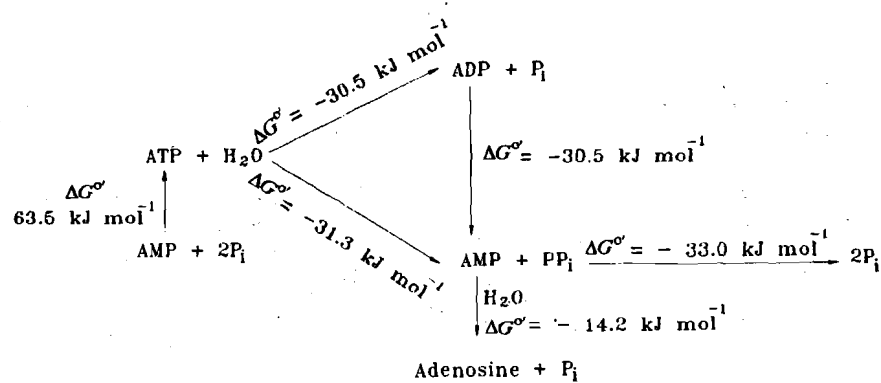
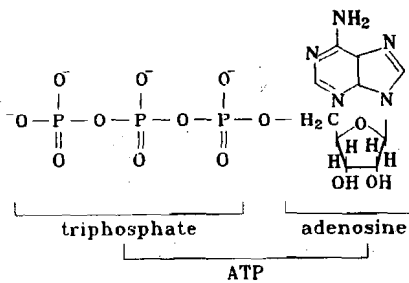
'ATP' ऊर्जा का 'भंडार' नहीं होता, अपितु यह ऊर्जाशोषी तथा ऊर्जाजनिक अभिक्रियाओं के बीच सेतु का कार्य करता है।

ATP का ट्राइफॉस्फेट हिस्सा इसके ऊर्जा वाहक के रूप में कार्य करने के लिए उत्तरदायी है।

आपको ध्यान होगा कि समतापी (isothermal) परिस्थितियों में, उपयोगी कार्य के लिए उपलब्ध ऊर्जा, मुक्त ऊर्जा परिवर्तन के बराबर होती है। चूंकि जीवित कोशिकाएं समतापी परिस्थितियों में कार्य करती हैं, इसलिए विभिन्न ऊर्जापिथी प्रकारों के लिए यह मुक्त ऊर्जा का उपयोग करती हैं। ऊर्जा उत्पन्न करने वाले निकायों से ऊर्जा का उपयोग करने वाले निकायों तक मुक्त ऊर्जा का स्थानांतरण कोशिकीय उपापचय का एक मुख्य कार्य होता है। जैसा पहले भी बताया गया है कि लगभग सभी जीव इस कार्य लिए ऐडेनोसिन ट्राइफॉस्फेट (ATP) का उपयोग करते हैं। अब हम यह देखने का प्रयास करेंगे कि ATP किस प्रकार ऊर्जा वाहक का कार्य करता है तथा इस कार्य के लिए ATP ही क्यों उपयुक्त है?

8.3.1 ATP का जल अपघटन

आपने इकाई 4 में पढ़ा था कि ऐडेनोसिन ट्राइफॉस्फेट एक प्यूरिन क्षारक, ऐडेनिन, राइबोस शर्करा तथा एक ट्राइफॉस्फेट इकाई वाला न्यूक्लियोटाइड होता है। चित्र 8.1 में ATP तथा इसके जल अपघटन उत्पादों की संरचना दी गई है। इसके जल अपघटन उत्पाद हैं— ऐडेनोसिन डाइफॉस्फेट (ADP); ऐडेनोसिन मोनोफॉस्फेट, AMP, तथा अकार्बनिक फॉस्फेट (P_i)। जैसा इस चित्र में दर्शाया गया है ATP के जलापघटन में उच्च मात्रा में मुक्त ऊर्जा उत्पन्न होती है।



चित्र 8.1 : ATP तथा उसके अवयवों की संरचना तथा जल अपघटन

जीवित कोशिका में ATP के ADP में जल अपघटन का वास्तविक मुक्त ऊर्जा परिवर्तन (ΔG) चित्र 8.1 में दिए गए ΔG° मानों से काफी भिन्न होता है तथा इस अभिक्रिया में हिस्सा लेने वाले विभिन्न अभिकारकों की अंतः कोशिकी सांद्रता पर निर्भर करता है, जिनका मान सामान्यतः असमान व 1 से बहुत अलग होता है। उदाहरण के लिए, मानव एरिथ्रोसाइटों (रक्त की लाल कोशिकाएं) में ATP, ADP तथा P_i की सांद्रताएं क्रमशः 2.25, 0.25 तथा 1.65 mM होती हैं। रक्त के pH को 7 व तापमान को 298K (मानक तापमान व pH) मानते हुए समीकरण 8.3 की सहायता से इन कोशिकाओं में ATP के जल अपघटन के लिए ΔG के वास्तविक मान का परिकलन किया जा सकता है।

$$\Delta G = \Delta G^\circ + (2.303 \times R \times T \times \log \frac{[ADP][P_i]}{[ATP]})$$

$$= -30.5 + \left[2.303 \times 8.314 \times 298 \times \log \frac{(2.5 \times 10^{-4})(1.65 \times 10^{-3})}{(2.25 \times 10^{-3})} \right]$$

$$\Rightarrow -30.5 - 21.3$$

$$\Rightarrow -51.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

ऊपर (चित्र 8.1 में) दिए गए ΔG° के मानों का महत्व तब स्पष्ट होगा, जब हम ऊर्जा वाहक के रूप में ATP के चयन के युक्तिसंगत होने की चर्चा करेंगे। अभी के लिए केवल यह जान लेना ही काफी है कि ATP के जल अपघटन द्वारा उच्च मात्रा में ऊर्जा प्राप्त होती है। आइए, देखें कि इस ऊर्जा का उपयोग किस प्रकार होता है? अर्थात् ATP कैसे कार्य करता है?

8.3.2 जैविक ऊर्जा परिवर्तनों में ATP की भूमिका

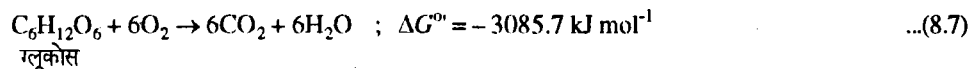
ATP के जल अपघटन से प्राप्त ऊर्जा का उपयोग कई ऊर्जापिथी अभिक्रियाओं को करने में किया जाता है। ऐसा उपयुक्त अभिक्रियाओं को ठीक प्रकार से संयुग्मित करके किया जाता है। इस प्रकार ऊर्जापिथी अभिक्रिया को करने की प्रक्रिया में ATP का ADP में परिवर्तन हो जाता है। जीवन को बनाए रखने के लिए हमें ADP व P_i से ATP को पुनः उत्पन्न करना होता है तथा इसके लिए ऊर्जा बाह्य स्रोतों से प्राप्त की जाती है।

रसायनपोषी जीवों (chemotrophs) में पोषक तत्वों का उपापचयी निम्नीकरण इस प्रकार होता है कि इससे उत्पन्न मुक्त ऊर्जा का उपयोग ADP व P_i से ATP के संश्लेषण में होता है। यह धनात्मक ΔG⁰ वाली एक ऊष्माशीली अभिक्रिया होती है। इसी प्रकार प्रकाश संश्लेषण के दौरान प्रकाश ऊर्जा का, ATP के रूप में, रासायनिक ऊर्जा में परिवर्तन होता है। इसके साथ-साथ कुछ अपचयनी पदार्थ भी बनते हैं।

इस प्रकार जीवित निकायों में ATP लगातार बनता और खर्च होता रहता है। यह जीवित कोशिकाओं में "ऊर्जा मुद्रा" (energy currency) के रूप में कार्य करता है। जीवित कोशिकाओं में ATP की भूमिका को विदेश में मुद्रा विनिमय के समान माना जा सकता है। जब हम विदेश की यात्रा करते हैं, तो पहले हम अपने पैसे को स्थानीय मुद्रा में परिवर्तित करवाते हैं ताकि हम विभिन्न सेवाओं तथा सामान इत्यादि के लिए भुगतान कर सकें। इसी प्रकार जीवित कोशिकाओं द्वारा प्राप्त ऊर्जा (पोषक तत्वों की रासायनिक ऊर्जा अथवा प्रकाश संश्लेषण के दौरान प्राप्त प्रकाश ऊर्जा) का पहले उसकी ऊर्जा मुद्रा अर्थात्, ATP में परिवर्तन होता है, फिर इसका उपयोग विभिन्न ऊर्जाशीली प्रक्रियाओं को करने के लिए किया जाता है।

ATP की ऊर्जा पारक्रमी (energy transducing) अथवा ऊर्जा वाहक की भूमिका के लिए आवश्यक है कि उसका तेजी से "टर्न ओवर" होता रहे अर्थात्, ATP का लगातार तेजी से ADP तथा P_i में विघटन तथा पुनः संश्लेषण होता रहे। ATP के उत्पादन की तीव्रता का अनुमान इस तथ्य से लगाया जा सकता है कि एक युवा मनुष्य आराम की स्थिति में लगभग 30-40 kg ATP प्रतिदिन बनाता है, यानि इतनी मात्रा में ATP का ADP व P_i में विघटन तथा पुनः ATP में परिवर्तन होता है। ATP, ADP तथा P_i की सापेक्ष सांद्रताएं स्थिर रहती हैं।

इसके पहले कि हम ATP-ADP परिवर्तन के रसायन की चर्चा करें, एक सामान्य पोषक तत्व, जैसे, ग्लूकोस, के उपचयन से प्राप्त होने वाली मुक्त ऊर्जा से इस प्रक्रिया में प्राप्त होने वाली मुक्त ऊर्जा के मान की तुलना करना महत्वपूर्ण होगा।

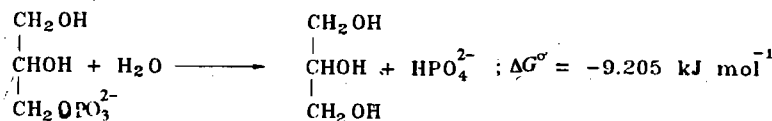


आप देख सकते हैं कि एक मोल ग्लूकोस के पूर्ण रूप से कार्बन डाइऑक्साइड व जल में परिवर्तित होने से अत्यधिक मात्रा में मुक्त ऊर्जा उपलब्ध हो जाती है। ATP के संश्लेषण के लिए इस ऊर्जा के सार्थक उपयोग के लिए आवश्यक है कि यह कई छोटे-छोटे हिस्सों में प्राप्त हो, जिसमें से प्रत्येक, ATP के संश्लेषण के लिए पर्याप्त ऊर्जा प्रदान कर सके (हाशिए में दिए गए उदाहरण को देखिए)।

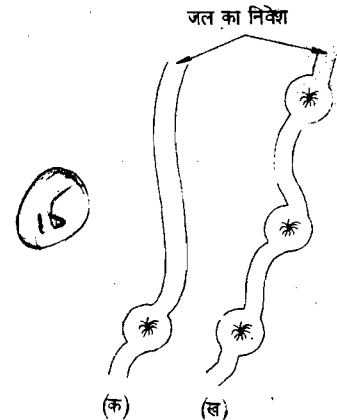
इस प्रकार ग्लूकोस का उपचयन कई चरणों में होना चाहिए तथा इसमें इतने ही मध्यवर्ती होंगे, जिन्हें उपापचयज (metabolites) कहते हैं। वास्तव में ऐसा ही पाया जाता है तथा ऐसा होना सभी उपापचयी पथों का सामान्य लक्षण होता है। इसलिए उपापचय को सामान्यतः "मध्य उपापचय" (intermediary metabolism) कहते हैं। इकाई 9 व 10 में उपापचयी पथों के कुछ उदाहरणों की चर्चा की जाएगी।

8.3.3 ATP की भूमिका का संरचनात्मक आधार

हमने देखा कि ATP के जल अपघटन के लिए ΔG⁰ का मान AMP के जल अपघटन के मान की तुलना में बहुत अधिक होता है। वास्तव में इसका मान लगभग सभी सामान्य फॉस्फेट एस्टरों जैसे, ग्लिसरॉल-1-फॉस्फेट, ग्लूकोस-6-फॉस्फेट, इत्यादि की अपेक्षा अधिक होता है (सारणी 8.1)।



ऊर्जा के रासायनिक स्रोत का उपयोग करने वाले जीव रसायनपोषी जीव कहलाते हैं।

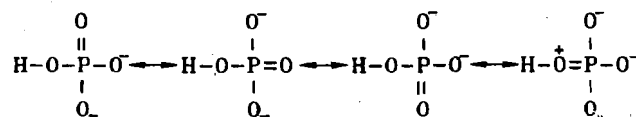


यदि केवल छोटी व कम क्षमता वाली टरबाइन ही उपलब्ध हो, तो एक बड़े झरने से बिजली के उत्पादन के दौरान भी ऐसी ही परिस्थिति सामने आती है। चूँकि झरने के तल पर लगाई गई टरबाइन अपनी क्षमता (मान लीजिए कि यह 100 MW की है) से अधिक बिजली का उत्पादन नहीं कर सकती, इसलिए झरने की बाकी मुक्त ऊर्जा व्यर्थ जाती है (यह ऊष्मा के रूप में परिवर्तित हो जाती है)। दूसरी ओर यदि उपयुक्त ऊँचाइयों पर कई टरबाइनें लगाई जा सकें, तो झरने की मुक्त ऊर्जा का बेहतर उपयोग किया जा सकता है। इसके लिए आप चित्र क व ख की तुलना कर सकते हैं। इसी प्रकार ग्लूकोस के उपचयन से मिलने वाली मुक्त ऊर्जा का बेहतर उपयोग तभी हो सकता है, जब यह कई चरणों में प्राप्त हो। इसके द्वारा ATP के कहीं अधिक अणुओं का संश्लेषण संभव होगा।

क्रमांक	यौगिक (अभिक्रिया)	ΔG°	
		kcal mol ⁻¹	kJ mol ⁻¹
1.	फॉस्फोइनॉल पाइरूवेट	-14.8	-61.92
2.	कार्बोमॉइल फॉस्फेट (→ कार्बामिट + P _i)	-12.3	-51.46
3.	1,3-डाइफॉस्फोग्लिसरेट (→ फॉस्फोग्लिसरेट + P _i)	-11.8	-49.37
4.	फॉस्फोक्रिएटिन	-10.3	-43.1
5.	ऐसीटिल फॉस्फेट	-10.3	-43.1
6.	पायरोफॉस्फेट आयन (PP _i + H ₂ O → 2P _i)	-7.9	-33.0
7.	ATP (→ AMP + PP _i)	-7.5	-31.38
8.	ATP (→ ADP + P _i)	-7.3	-30.5
9.	ADP (→ AMP + P _i)	-7.3	-30.5
10.	AMP (→ ऐडेनोसिन + P _i)	-3.4	14.23
11.	ग्लूकोस-1-फॉस्फेट	-5.0	-20.92
12.	फ्रक्टोस-6-फॉस्फेट	-3.8	-15.90
13.	ग्लूकोस-6-फॉस्फेट	-3.3	-13.80
14.	ग्लिसरॉल-1-फॉस्फेट	-2.2	-9.20
15.	ऐसीटिल-AMP (→ ऐसीटेट + AMP)	-13.3	-55.65
16.	ऐसीटिल-SCoA (→ ऐसीटेट + CoA-SH)	-7.5	-31.38
17.	कार्बोक्सिलिक एस्टर (→ कार्बोक्सिलेट आयन + ऐल्कोहॉल)	-4.0	-16.73

किसी अभिक्रिया के लिए ΔG° का मान उसके साम्य स्थिरांक से संबंधित होता है। इसके माने यह है कि टर्मिनल फॉस्फेट समूह को जल पर स्थानांतरित करने की प्रवृत्ति, ग्लिसरॉल व अन्य सामान्य फॉस्फेटों की अपेक्षा ATP में अधिक होती है। इसलिए हम कहते हैं कि ATP की फॉस्फेट समूह स्थानांतरण क्षमता (phosphate group transfer potential) अन्य फॉस्फेट एस्टरों की अपेक्षा अधिक होती है।

ATP की उच्च फॉस्फेट समूह स्थानांतरण क्षमता की व्याख्या pH 7 पर उसकी तथा ADP व फॉस्फेट आयन की संरचना के आधार पर की जा सकती है। pH के इस मान पर ATP में एक-दूसरे के करीब चार ऋण आवेश होते हैं। उनके बीच प्रबल प्रतिकर्षण बल होते हैं। ADP में ऐसे आवेशों की संख्या तीन होती है व इसके परिणामस्वरूप उसमें प्रतिकर्षण बल ATP की अपेक्षा कम होते हैं। इसके अलावा pH = 7 पर फॉस्फेट आयन उसमें उपस्थित इलेक्ट्रॉनों के अनुनाद द्वारा स्थायीकृत होता है।



इसके कारण उत्पादों की मुक्त ऊर्जा कम हो जाती है तथा अभिक्रिया के लिए ΔG° का मान बढ़ जाता है। आपको ध्यान होगा कि ΔG° का मान अभिकारकों व उत्पादों की मुक्त ऊर्जा के अंतर के बराबर होता है। ATP⁴⁻ के लिए इस प्रकार का अनुनादी स्थायीकरण संभव नहीं होता है।

इसी प्रकार हम ADP के AMP व P_i में जल अपघटित होने की अभिक्रिया के उच्च ΔG° मान की व्याख्या भी कर सकते हैं परंतु AMP, ग्लिसरॉल-1-फॉस्फेट अथवा अन्य फॉस्फेट एस्टरों के लिए ऐसा संभव नहीं है।

ATP व ADP को उच्च ऊर्जा फॉस्फेट यौगिक (high energy phosphate compounds) कहते हैं तथा इन यौगिकों के फॉस्फेट समूहों के बीच फॉस्फोएन्हाइड्राइड अथवा पायरोफॉस्फेट आबंधों को उच्च ऊर्जा आबंध कहते हैं। इस पद के माने केवल यही है कि यह यौगिक में जल अपघटन के स्थान को दर्शाता है। इसका यह अर्थ कदापि नहीं है कि मुक्त ऊर्जा किसी प्रकार इस आबंध में केन्द्रित हो गई है और फिर इस प्रकार की व्याख्या के लिए उत्पादों व अभिकारकों की पूर्ण संरचनाओं को ध्यान में रखना आवश्यक होता है।

उपापचयी प्रक्रियाओं में भाग लेने वाले कई अन्य 'उच्च ऊर्जा फॉस्फेट यौगिकों' को सारणी 8.1 में दिया गया है। इनमें से कई यौगिकों की फॉस्फेट समूह स्थानांतरण क्षमता ATP की अपेक्षा अधिक होती है। फॉस्फेट समूह स्थानांतरण क्षमता के अनुसार ATP का यह मध्यम स्थान बहुत महत्वपूर्ण होता है।

फॉस्फेट व्युत्पन्नो के अलावा कई अन्य यौगिकों के जल अपघटन के लिए भी ΔG° का उच्च मान होता है। इनमें से कुछ को सारणी 8.1 में दिया गया है। इन्हें भी "उच्च ऊर्जा यौगिक" कहते हैं। जैसा हम बाद में देखेंगे कि इनमें से कुछ जैवसंश्लेषी कार्यों में ATP के उपयोग के दौरान मध्यवर्ती का कार्य करते हैं। यहाँ यह ध्यान देने योग्य है कि उच्च ऊर्जा यौगिकों के रूप में वर्गीकरण पूर्णतः जल अपघटन के ΔG° मानों के आधार पर ही होता है।

आइए, अब हम यह देखें कि जीवन की विभिन्न प्रक्रियाओं के लिए ऊर्जा वाहक के रूप में ATP का चयन ही क्यों हुआ? इस संदर्भ में ATP के जल अपघटन की ऊर्जाजनिक प्रकृति सर्वाधिक महत्वपूर्ण है। हमने यह देखा है कि ATP के जल अपघटन से उच्च मात्रा में मुक्त ऊर्जा प्राप्त होती है (चित्र 8.1)। यहाँ पर शायद यह उचित होगा कि हम एक सीधे से प्रश्न का उत्तर दें कि यदि ATP का ADP अथवा AMP में जल अपघटन समान रूप से ऊर्जाजनिक (दोनों के लिए ΔG° का मान लगभग $-30.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ है) है, तब ATP/ADP युग्म ही ऊर्जा वाहक का कार्य क्यों करता है तथा ATP/AMP युग्म ऐसा क्यों नहीं कर पाता है?

इस प्रश्न का उत्तर इस तथ्य में है कि ATP के AMP में जल अपघटन से हमें पायरोफॉस्फेट (P_i) का एक अणु प्राप्त होता है। जिसके और आगे जल अपघटित हो जाने से उच्च मात्रा ($\Delta G^\circ = -33.0 \text{ kJ mol}^{-1}$) में अतिरिक्त मुक्त ऊर्जा प्राप्त होती है। इसके परिणामस्वरूप ATP के AMP व अकार्बनिक फॉस्फेट में जल अपघटन का प्रभावी ΔG° मान बहुत अधिक हो जाता है, जिसके माने है कि यह अभिक्रिया अव्युत्क्रमणीय होगी यानि AMP से पुनः ATP को प्राप्त करना बहुत कठिन हो जाएगा। दूसरी ओर ADP से ATP को पुनः प्राप्त करने के लिए केवल थोड़ी मात्रा में ही ऊर्जा की आवश्यकता होती है।

इसके अलावा फॉस्फेट समूह स्थानांतरण क्षमता के आधार पर माध्यमिक स्थान पर होने के कारण ATP विभिन्न उपापचयी अभिक्रियाओं में फॉस्फेट समूह के वहन का कार्य भी प्रभावी रूप से कर सकता है। ऐसा इसलिए संभव है क्योंकि ATP कई उपापचयों पर अपने फॉस्फेट समूह को स्थानांतरित कर सकता है तथा ऐसे कई यौगिक (ATP से अधिक फॉस्फेट समूह स्थानांतरण क्षमता वाले) उपलब्ध हैं, जो ATP को पुनः उत्पन्न करने में सहायक हो सकते हैं। एक अन्य पहलू जो ATP के चुनाव को युक्तिसंगत बनाता है, वह है - उसका स्वयं तथा उसके विभिन्न जल अपघटन उत्पादों का अभिकारकों व उत्पादों के रूप में विभिन्न जैव रासायनिक अभिक्रियाओं में हिस्सा लेना। यह ATP को संयुग्मन के लिए एक उचित यौगिक बनाता है। आपको ध्यान होगा कि उपलब्ध मुक्त ऊर्जा का उपयोग केवल तभी संभव है, यदि अभिक्रियाओं को उपयुक्त रूप से संयुग्मित किया जा सके।

AMP, ADP तथा ATP के पूरित क्षारक तथा राइबोस शर्करा (अर्थात्, न्यूक्लियोसाइड वाला भाग) एन्जाइमों से इनकी अन्योन्यक्रियाओं में सहायक होता है। यह एन्जाइमों के नियमन के लिए महत्वपूर्ण है। स्थिरता के अलावा ऊपर दिए गए गुण जैविक निकायों में ATP की भूमिका के लिए उत्तरदायी हैं।

ATP की भूमिका व उसकी कार्य करने की विधि के अध्ययन के दौरान हमने यह देखा है कि इसका तीव्र "टर्न ओवर" होना आवश्यक है। आइए, देखें कि यह कार्य किस प्रकार होता है? इससे पहले निम्नलिखित बोध प्रश्न हल करने का प्रयास करें।

बोध प्रश्न 3

उपयुक्त उत्तर का चयन कीजिए।

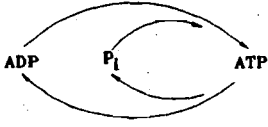
इनमें से के अलावा सभी में उच्च ऊर्जा फॉस्फेट समूह उपस्थित है।

- ATP
- ADP
- AMP
- पायरोफॉस्फेट आयन

किसी यौगिक को उच्च ऊर्जा यौगिक तभी कहते हैं जब उसके जल अपघटन की मुक्त ऊर्जा ऋणात्मक हो तथा इसका मान 29.2 kJ mol^{-1} से अधिक हो अर्थात्, यह 29.2 kJ mol^{-1} से अधिक ऋणात्मक होना चाहिए।

8.4 ATP का बनना

पोषकों का उपचयन
प्रकाश संश्लेषण

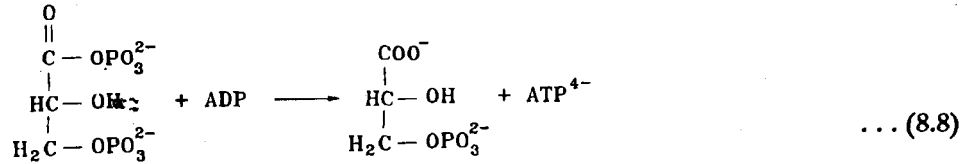


कोशिका के ऊर्जापिंडी कार्य

ATP का पुनः संभरण कई प्रकार से होता है। इस भाग में हम ATP के संश्लेषण के दो प्रमुख पथों को लेंगे। यह पथ पोषक तत्वों के विघटन तथा प्रकाश संश्लेषण के दौरान पाए जाते हैं। पोषक तत्वों के विघटन में उच्च फॉस्फेट समूह स्थानांतरण क्षमता वाले फॉस्फोरिलीकृत उपापचयजों की ADP से अभिक्रिया द्वारा ATP प्राप्त होता है। इस विधि को क्रियाधार स्तर फॉस्फोरिलीकरण (substrate level phosphorylation) कहते हैं। वायुजीवी (aerobic) जीवों में क्रियाधार अपने इलेक्ट्रॉनों को सहएन्जाइमों पर स्थानांतरित करके उपचयित हो जाते हैं। इस प्रकार से प्राप्त अपचयित सहएन्जाइम (NADH, FADH₂, इत्यादि) अंततः अपने इलेक्ट्रॉनों को ऑक्सीजन पर स्थानांतरित कर देते हैं तथा इस अभिक्रिया में ATP के कई अणुओं का संश्लेषण होता है। वायुजीवी जीवों की कोशिकाओं में यह ATP का प्रमुख स्रोत होता है। इसे ऑक्सीकरणी फॉस्फोरिलीकरण (oxidative phosphorylation) अथवा इलेक्ट्रॉन परिगमन शृंखला (electron transport chain) कहते हैं। आइए, ATP बनाने वाली इन प्रक्रियाओं का विस्तृत अध्ययन करें।

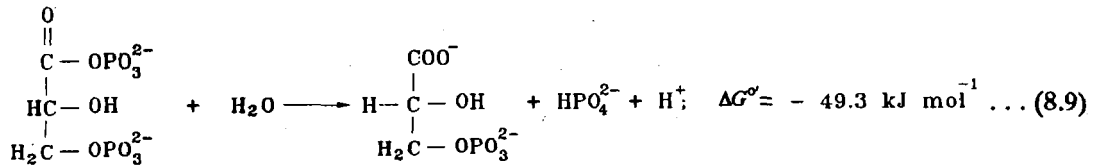
8.4.1 क्रियाधार स्तर फॉस्फोरिलीकरण

मांसपेशियों में ग्लूकोस तथा अन्य शर्कराओं के पाइरूवेट में पारवर्तन (ग्लाइकोलाइसिस) में दो अभिक्रियाएँ ATP बनाती हैं। इनका अध्ययन आप इकाई 9 में भी करेंगे। ये हैं— ADP की 1,3-डाइफॉस्फोग्लिसरेट (DPG) तथा फॉस्फोईनॉल पाइरूवेट (PEP) से अभिक्रियाएँ।



(DPG)

इस अभिक्रिया के लिए ΔG° के मान का परिकलन सारणी 8.1 से DPG तथा ATP के जल अपघटन की मानक मुक्त ऊर्जाओं के मानों द्वारा किया जा सकता है।

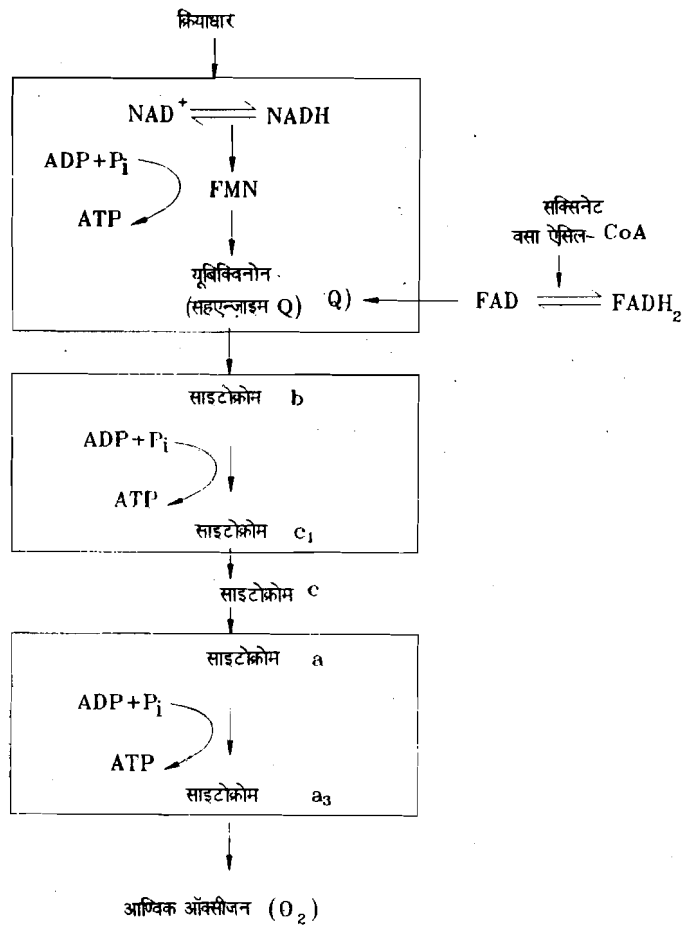


समीकरण 8.9 तथा 8.10 का योग करने पर हमें समीकरण 8.8 में दी गई अभिक्रिया के लिए ΔG° का मान प्राप्त होता है जो $-18.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ के बराबर है। इस प्रकार यह अभिक्रिया ऊर्जाजनिक होती है। इसलिए इसे उत्पादों की दिशा में स्वतः होना चाहिए। इस अभिक्रिया के लिए साम्य स्थिरांक का परिकलन निम्न तरीके से किया जा सकता है :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K'_{\text{eq}} = -2.303 \times R \times T \log K'_{\text{eq}}$$

$$\text{अर्थात् } \log K'_{\text{eq}} = \frac{-18800}{-(2.303 \times 8.314 \times 298)} = 3.3$$

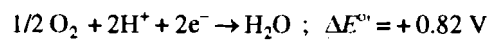
$$\text{तब } K'_{\text{eq}} = 1.99 \times 10^3 \text{ at pH 7 and 298K}$$



चित्र 8.2 : ATP संश्लेषण से संयुग्मन के स्थान तथा इलेक्ट्रॉनों के प्रवाह की दिशा दर्शाती इलेक्ट्रॉन अभिगमन शृंखला

इलेक्ट्रॉन अभिगमन शृंखला के पहले चरण में NAD^+ डिहाइड्रोजेनेस नामक एन्जाइम द्वारा $NADH$ में अपचयित होता है। यह एन्जाइम क्रियाधार में से हाइड्रोजन के दो परमाणुओं को निकालता है। $NADH$ एक प्रोटॉन तथा एक हाइड्राइड आयन को $NADH$ डिहाइड्रोजेनेस नामक एन्जाइम संकुल पर स्थानांतरित कर देता है। इस संकुल का एक सहकारक, फ्लेविन मोनोन्यूक्लिओटाइड (FMN) होता है, जो हाइड्रोजन के दो परमाणुओं का ग्रहण करके $FMNH_2$ में परिवर्तित हो जाता है। इसके बाद हाइड्रोजन परमाणु यूबिक्विनोन, जिसे सहएन्जाइम Q कहते हैं, पर स्थानांतरित हो जाते हैं। शृंखला के बाकी सदस्य साइटोक्रोम होते हैं। इलेक्ट्रॉन इस शृंखला में साइटोक्रोम b , c_1 , c , a तथा a_3 से होते हुए आण्विक ऑक्सीजन तक जाते हैं। केवल साइटोक्रोम a_3 ही सीधे आण्विक ऑक्सीजन से अभिक्रिया कर सकता है। यह वह स्थान है, जहाँ पर अभिगमित इलेक्ट्रॉन, आण्विक ऑक्सीजन तथा मुक्त प्रोटॉन इकट्ठे होकर जल बनाते हैं।

हमने उपभाग 8.2.3 में देखा था कि उपचयन-अपचयन अभिक्रियाओं में संबंधित उपचायक-अपचायक युग्मों के मानक अपचयन विभव के अंतर द्वारा अभिक्रिया के लिए मानक मुक्त ऊर्जा परिवर्तन व उसके संगत साम्य स्थिरांक का परिकलन किया जा सकता है। $NADH$ के आण्विक ऑक्सीजन द्वारा अपचयन (चित्र 8.2) के लिए कुल मानक मुक्त ऊर्जा परिवर्तन O_2/H_2O तथा $NAD^+/NADH$ युग्मों के मानक अपचयन विभवों के द्वारा किया जा सकता है। इन युग्मों के लिए अपचयन अभिक्रियाएँ निम्न अभिक्रियाओं द्वारा दर्शाई जा सकती हैं :



इन अभिक्रियाओं को घटाकर व पुनर्व्यवस्थित करके निम्न समीकरण प्राप्त होती है :



समीकरण 8.6 में $n (=2)$ व $\Delta E^{\circ} (1.14v)$ का मान रखकर हम $NADH$ के ऑक्सीजन द्वारा उपचयन के लिए ΔG° के मान का परिकलन कर सकते हैं।

$$\Delta G^{\circ} = -2 \times 96.48 \times 1.14 = -219.97 \text{ kJ mol}^{-1}$$

E° , $pH=7$ अर्थात्, जैव रासायनिक मानक अवस्था पर मानक विभव (standard potential) दर्शाता है।

ध्यान दें कि निकाय की मानक मुक्त ऊर्जा में बहुत अधिक कमी हो रही है। यदि उपयुक्त रूप से इसका उपयोग किया जाए तो इसके द्वारा ATP ($\Delta G^\circ = +30.5 \text{ kJ mol}^{-1}$) के कई अणुओं का संश्लेषण किया जा सकता है। जीवित कोशिका में इलेक्ट्रॉन अभिगमन की प्रक्रिया में वास्तव में ऐसा ही होता है, चित्र 8.2।

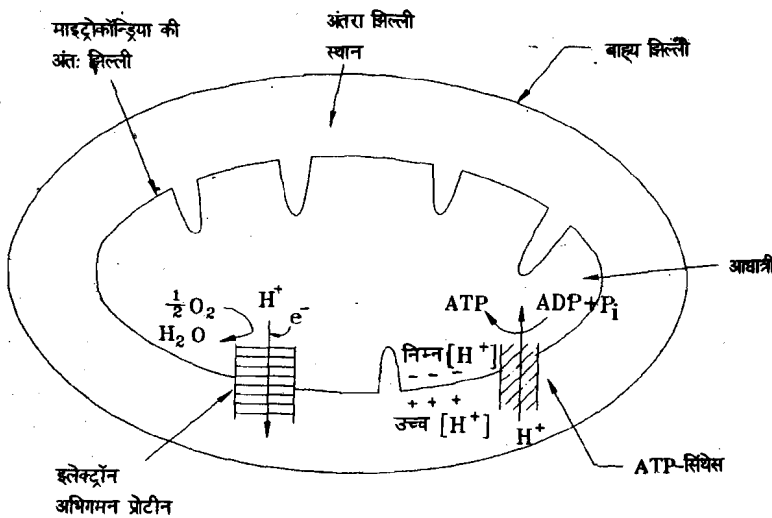
ऊपर की गई चर्चा से यह पता चलता है कि ऊष्मागतिक रूप से ATP के संश्लेषण को इलेक्ट्रॉन अभिगमन श्रृंखला के विशिष्ट पदों से संयुग्मित किया जा सकता है, यदि उस पद में होने वाला मानक विभव परिवर्तन, ΔE° , ATP के संश्लेषण के लिए पर्याप्त मुक्त ऊर्जा उपलब्ध करवा सके। यद्यपि यह इस बात की व्याख्या नहीं करता कि यह संयुग्मन किस प्रकार होता है (जैसा कि सभी ऊष्मागतिक परिकलनों के लिए होता है)।

ऑक्सीकरण फॉस्फोरिलीकरण की क्रियाविधि—रसोपरासरणी परिकल्पना

इलेक्ट्रॉन अभिगमन तथा ATP संश्लेषण के संयुग्मन की क्रियाविधि कई वर्षों से शोध का विषय रही है। इसकी एक व्याख्या के अनुसार इलेक्ट्रॉन अभिगमन के दौरान एक उच्च फॉस्फेट समूह स्थानांतरण क्षमता वाला मध्यवर्ती बनता है, जो अपने फॉस्फेट समूह को ADP पर स्थानांतरित कर देता है। इस प्रतिपादित मध्यवर्ती व ADP के बीच अभिक्रिया, ADP की DPG व PEP से अभिक्रियाओं (समीकरण 8.8 व 8.11) के समान होगी। यद्यपि इस प्रकार के मध्यवर्ती के संसूचन के लिए किए गए सभी प्रयोगों में निराशा ही हाथ लगी है। अब तक ऐसा कोई मध्यवर्ती नहीं पाया गया है।

ऐसा पाया गया है कि माइटोकॉन्ड्रिया की अंतः झिल्ली पर उपस्थित एन्जाइमों की एक जटिल व्यवस्था ATP के संश्लेषण के लिए उत्तरदायी होती है। इस एन्जाइम की खोज पहले ATP के जल अपघटन (अर्थात्, संश्लेषण के विपरीत) में उत्प्रेरक के रूप में हुई थी। तदनुसार इसका नाम ATPase रखा गया। इसका विशिष्ट नाम है H^+ -ATPase अथवा F_1-F_0 -ATPase। इसके यह नाम क्रमशः इसकी सक्रियता में H^+ की भूमिका तथा इसकी उपइकाई की संरचना के आधार पर रखे गए। शरीरक्रियात्मक रूप में यह एन्जाइम, ADP व P_i से ATP के संश्लेषण में उत्प्रेरक की भूमिका निभाता है। इसलिए इसे ATP-सिंथेस भी कहते हैं।

पीटर मिशेल ने सन् 1961 में ATP-सिंथेस की भूमिका तथा इलेक्ट्रॉन अभिगमन के ATP संश्लेषण से संयुग्मन की व्याख्या के लिए एक अनूठा सुझाव दिया। उसके अनुसार इलेक्ट्रॉन अभिगमन के विशिष्ट चरणों में निकलने वाली मुक्त ऊर्जा का उपयोग माइटोकॉन्ड्रिया में माइटोकॉन्ड्रिया आघात्री (mitochondrial matrix) यानि अंतः झिल्ली के अंदर से, अंतराझिल्ली स्थान अर्थात्, अंतः झिल्ली के बाहर की ओर प्रोटॉनों को "पंप" करने में होता है। इसे चित्र 8.3 में दिखाया गया है।



चित्र 8.3 : माइटोकॉन्ड्रिया की अंतः झिल्ली पर ऑक्सीकारणी फॉस्फोरिलीकरण। इलेक्ट्रॉन अभिगमन, आघात्री से अंतरा झिल्ली स्थान में प्रोटॉनों को पंप करता है। जैसे-जैसे प्रोटॉन ATP-सिंथेस में से प्रवणता (gradient) के अनुरूप प्रवाहित होते हैं, वे ATP के ऊर्जाशीली संश्लेषण को प्रेरित करते हैं।

प्रोटॉनों की एक ही दिशा में 'पंपिंग', झिल्ली के आरपार इलेक्ट्रॉन अभिगमन प्रोटीनों के विशिष्ट रूप से एक ही दिशा में होने के कारण होती है। चूंकि माइटोकॉन्ड्रिया की अंतः झिल्ली प्रोटॉनों के लिए पारगम्य (permeable) नहीं होती है, इसलिए pH की प्रवणता तथा झिल्ली विभव के रूप में कुछ मुक्त ऊर्जा का भंडारण हो जाता है। झिल्ली के बाहर का स्थान अंतः स्थान की अपेक्षा अधिक अम्लीय हो जाता है तथा इसमें घनावेशों की संख्या भी अंतः स्थान की अपेक्षा अधिक हो जाती है। ये दोनों प्रवणताएं मिलकर एक प्रोटॉन गामक बल (proton motive force) उत्पन्न करती हैं। प्रोटॉनों का 'आधिक्य' ATP-सिंथेस की सहायता से आधात्री में वापिस प्रवाहित हो जाता है। यह एन्जाइम झिल्ली में उपस्थित होता है तथा झिल्ली में से प्रोटॉनों के प्रवाह के लिए एक वाहिका प्रदान करता है अन्यथा यह झिल्ली अपारगम्य होती है। प्रोटॉन गामक बल में उपस्थित मुक्त ऊर्जा ADP व P_i से ATP के बनने को प्रेरित करती है। मिशेल की इस परिकल्पना को रसोपरासरणी परिकल्पना (chemiosmotic hypothesis) कहते हैं। इस सरल व महत्वपूर्ण परिकल्पना को कई प्रयोगों के परिणामों द्वारा समर्थन प्राप्त है जो निम्नलिखित हैं :

- इलेक्ट्रॉन अभिगमन के दौरान माइटोकॉन्ड्रिया की अंतः झिल्ली के आर-पार प्रोटॉन प्रवणता के बनने को प्रमाणित किया जा चुका है।
- इलेक्ट्रॉन अभिगमन की अनुपस्थिति में माइटोकॉन्ड्रिया की अंतः झिल्ली पर कृत्रिम रूप से pH प्रवणता उत्पन्न करने पर भी ATP का संश्लेषण होता है।
- इस परिकल्पना के अनुसार इलेक्ट्रॉन अभिगमन तथा ATP संश्लेषण के संयुग्मन लिए एक बंद कक्ष (अथवा पुटिका) अनिवार्य होती है अन्यथा झिल्ली के दोनों ओर प्रोटॉनों का मुक्त प्रवाह होगा व प्रोटॉन प्रवणता स्थापित नहीं हो पाएगी। इसी प्रागुक्ति के अनुरूप जब इलेक्ट्रॉन अभिगमन अंतः झिल्ली के खंडों द्वारा ही उत्प्रेरित हो जाता है, तब ATP का संश्लेषण नहीं होता है। इसमें उत्पन्न मुक्त ऊर्जा ऊष्मा के रूप में निष्कल जाती है।
- कुछ पदार्थ वैकल्पिक प्रोटॉन वाहिका उपलब्ध कराके प्रोटॉनों के अभिगमन में सहायता प्रदान करते हैं। यह पदार्थ प्रोटॉन प्रवणता को स्थापित नहीं होने देते। इनकी उपस्थिति में इलेक्ट्रॉन अभिगमन सुचारु रूप से होता रहता है परंतु ATP का संश्लेषण नहीं होता है। संभवतः इन पदार्थों द्वारा होने वाला इलेक्ट्रॉन परिगमन, ATP-सिंथेस की सहायता से होने वाले अभिगमन की अपेक्षा अधिक सुगम होता है। इन पदार्थों को वियुग्मनकारी (uncoupler) कहते हैं। इनकी उपस्थिति में भी इलेक्ट्रॉन अभिगमन से प्राप्त मुक्त ऊर्जा ऊष्मा में परिवर्तित हो जाती है। 2,4 डाइनाइट्रोफीनॉल एक सामान्य वियुग्मनकारी होता है।

4.4.3 प्रकाश संश्लेषण

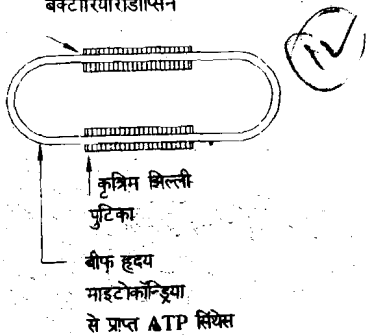
प्रकाश संश्लेषण में एक "प्रकाशिक अभिक्रिया" (light reaction) तथा एक "अप्रकाशिक अभिक्रिया" (dark reaction) होती है। इनका विस्तृत अध्ययन आप इकाई 12 में करेंगे। प्रकाशिक अभिक्रिया में प्रकाश ऊर्जा का उपयोग एक अपचयित सहएन्जाइम NADH तथा ATP के बनाने में होता है। इनकी आवश्यकता, अप्रकाशिक अभिक्रिया में कार्बन डाइऑक्साइड के यौगिकीकरण (fixation) तथा कार्बोहाइड्रेटों में परिवर्तन के लिए होती है। यहाँ पर हम केवल ATP के संश्लेषण की चर्चा ही करेंगे। बाकी जानकारी इकाई 12 में दी जाएगी।

प्रकाश संश्लेषण की प्रक्रिया वनस्पतियों व कुछ प्रकाश संश्लेषी बैक्टीरियाओं में होती है। वनस्पतियों में प्रकाश संश्लेषण का कार्य क्लोरोप्लास्ट में होता है। इनमें झिल्ली से घिरी पुटिकाएं (vesicles) होती हैं, जिन्हें थाइलेकोइड (thylakoids) कहते हैं। ये प्रकाश संश्लेषण के केन्द्र होते हैं। रसोपरासरणी परिकल्पना प्रकाश संश्लेषण के दौरान ATP के बनने में भी लागू होती है। प्रकाश के किरण से थाइलेकोइडों के अंतः कक्ष अधिक अम्लीय हो जाते हैं। इससे उत्पन्न प्रोटॉन प्रवणता से ATP का संश्लेषण उसी प्रकार होता है जैसा माइटोकॉन्ड्रिया में इसके संगत अभिक्रिया में होता है। यहाँ भी कुछ सरल व सीधे प्रयोगों के परिणाम रसोपरासरणी परिकल्पना के अनुरूप ही होते हैं, जैसे,

- पृथक्कृत क्लोरोप्लास्टों को pH4 के उभयप्रतिरोधी विलयन में पर्याप्त समय तक रखा गया ताकि उनमें एक साम्य स्थापित हो जाए व अंतः कक्ष का pH कम हो जाए। इनमें ADP व P_i को डालकर तथा pH को अकस्मात् 8 तक बढ़ाकर एक कृत्रिम pH प्रवणता उत्पन्न की गई, जिसमें क्लोरोप्लास्टों के अंतः कक्ष, बाहर की अपेक्षा अधिक अम्लीय थे। ऐसा पाया गया कि ये क्लोरोप्लास्ट प्रकाश की अनुपस्थिति में भी ATP का संश्लेषण करते हैं व इसके साथ pH की प्रवणता भी कम हो जाती है। इस प्रयोग से यह पता चलता है कि pH प्रवणता एक उच्च ऊर्जा वाली अवस्था है जो किसी अन्य प्रकार की ऊर्जा की सहायता के बिना भी ATP संश्लेषण का परिचालन कर सकती है।
- रसोपरासरणी परिकल्पना के अनुसार झिल्ली के आर-पार प्रोटॉनों की 'पंपिंग' तथा ATP का संश्लेषण दो अलग-अलग अभिक्रियाएं हैं। ये दो अलग-अलग एंजाइमों द्वारा उत्प्रेरित होती हैं व इनका संयुग्मन

प्रकाश संश्लेषण वह प्रक्रिया है, जिसमें पेड़-पौधे प्रकाश की ऊर्जा का उपयोग करके कार्बन डाइऑक्साइड व जल जैसे सरल अणुओं से कार्बोहाइड्रेटों का संश्लेषण करते हैं।

हेलेबैक्टीरिया से प्राप्त बैक्टीरियोरोडाप्सिन



इसलिए हो पाता है कि इनके उत्प्रेरक सदिश रूप में एक ही झिल्ली पर उपस्थित होते हैं। एक सरल प्रयोग द्वारा इसका सत्यापन किया गया है। इसमें एक स्रोत से प्रोटॉन 'पंपिंग' वाला भाग व किसी अन्य स्रोत से ATP संश्लेषण वाला भाग लिया गया। 'पंपिंग' वाला भाग प्रकाश संश्लेषी हैलोबैक्टीरिया से पृथक्कृत शुद्धिकृत बैक्टीरियो-रोडॉप्सिन तथा संश्लेषण वाला भाग पशु (beef) हृदय के माइटोकॉन्ड्रिया (यह एक अप्रकाशसंश्लेषी निकाय है) से पृथक्कृत ATP-सिंथेस था। इन दोनों हिस्सों का एक ऐसी झिल्ली में समावेश किया गया जो बंद पुटिका बनाती है। हाशिए में दिए गए निरूपण को देखिए। इस प्रकार से प्राप्त "कृत्रिम" अथवा "पुनर्रचित" पुटिकाएं प्रकाश द्वारा किरणित करने पर ATP के संश्लेषण का परिचलन करने में सक्षम पाई गईं। वह प्रक्षेपण परिकल्पना को सत्यापित करता है तथा दर्शाता है कि प्रकाश फॉस्फोरिलीकरण व ऑक्सीकारणी फॉस्फोरिलीकरण द्वारा ATP के संश्लेषण की क्रियाविधि एक समान ही है।

प्रकाश ऊर्जा का उपयोग व इसका रासायनिक ऊर्जा में परिवर्तन बहुत रोचक प्रक्रियाएं हैं। इनकी चर्चा हम इकाई 12 में करेंगे।

ATP की तरह, प्रोटॉन प्रवणता भी भंडारित मुक्त ऊर्जा का एक रूप है, जिसका उपयोग विभिन्न जीव कई प्रकार के कार्यों को करने के लिए करते हैं। आयनों का सक्रिय अभिगमन, कशाभों (flagella) का घूर्णन, ATP का संश्लेषण तथा शीतनिष्क्रियता (hibernation) के दौरान ऊष्मा को उत्पन्न करना, इत्यादि, इसके कुछ उदाहरण हैं।

बोध प्रश्न 5

निम्नलिखित कथन को सही उत्तर द्वारा पूर्ण कीजिए।

ऑक्सीकारणी फॉस्फोरिलीकरण में, डाइनाइट्रोफीनॉल

- इलेक्ट्रॉन अभिगमन के संदमन का कार्य करता है।
- ATP संश्लेषण के बिना इलेक्ट्रॉन अभिगमन को होने देता है।
- साइटोक्रोम की क्रिया का संदमन करता है।

8.5 ऊर्जाशोषी कार्यों के लिए ATP का उपयोग

पिछले भाग में हमने विभिन्न प्रकार के ऊर्जा निवेश, रासायनिक पोषक तत्वों अथवा प्रकाश के ATP में तत्वांतरण (transmutation) की चर्चा की थी। ATP जीवित कोशिकाओं में ऊर्जा की मुद्रा का रासायनिक स्वरूप होता है। अब हम कोशिका के कुछ ऊर्जाशोषी कार्यों को करने के लिए ATP की रासायनिक ऊर्जा के उपयोग के कुछ उदाहरणों का संक्षिप्त अध्ययन करेंगे।

8.5.1 कार्बनिक यौगिकों का संश्लेषण

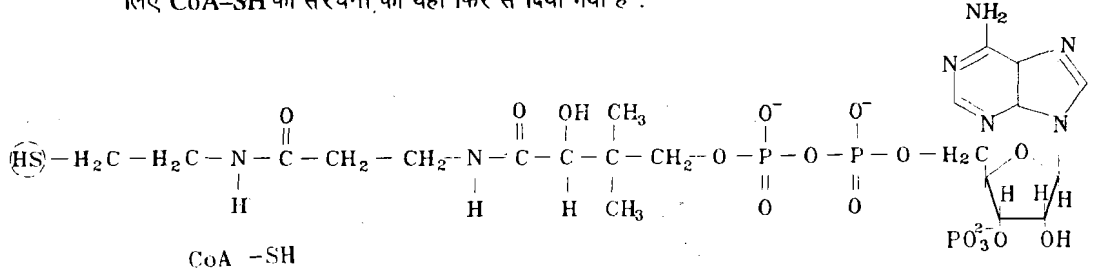
आइए, हम अम्लों व ऐल्कोहॉलों के बीच व्युत्क्रमणीय अभिक्रिया को लें।



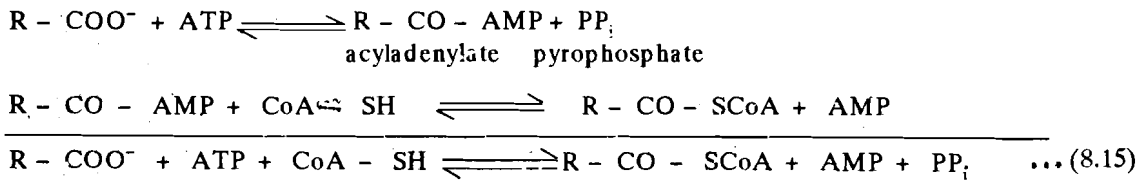
इस अभिक्रिया में साम्य बहुत कुछ समीकरण के बाईं ओर होता है अर्थात्, एस्टर का जल अपघटन अधिक अनुकूल होता है। ऐसा विशेषकर जलीय विलयनों में होता है, जहाँ जल की सांद्रता बहुत अधिक होती है (लगभग 55 M)। इस प्रकार एस्टरों जैसे तेलों व वसाओं के जलीय निलंबन (suspensions) सामान्यतः अम्लों व ऐल्कोहॉलों के विलयन देते हैं। इसका एक परिचित उदाहरण है—मक्खन का विकृत गंधी (rancid) होना। इस प्रकार एस्टरों के बनने के लिए विशिष्ट परिस्थितियों की आवश्यकता होती है ताकि प्रतिकूल साम्य स्थिरांक को पार पाया जा सके। प्रयोगशाला में ऐसा, अम्ल व ऐल्कोहॉल की अभिक्रिया को निर्जलीय परिस्थितियों में करके तथा इसमें उत्पन्न होने वाले जल को लगातार निकाल कर किया जा सकता है, जैसे, सान्द्र सल्फ्यूरिक

अम्ल की उपस्थिति में। जीवित निकाय इस कार्य को एक-दूसरे रूप में करते हैं। जलीय परिवेश में इस प्रतिकूल ऊर्जाशोषी अभिक्रिया का परिचालन करने के लिए वह मुक्त ऊर्जा का व्यय करते हैं। यह मुक्त ऊर्जा ATP के अणु के जल अपघटन से प्राप्त होती है। हम इसकी व्याख्या निम्न प्रकार से कर सकते हैं।

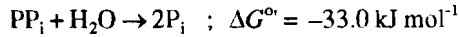
जैविक निकायों में पहले ATP तथा सहएन्जाइम -A (CoA-SH) से अभिक्रिया द्वारा अम्ल के अणु का "सक्रियण" होता है। आपने CoA-SH की संरचना का अध्ययन इकाई 7 में किया गया था (भाग 7.3)। पुनः स्मरण के लिए CoA-SH की संरचना को यहाँ फिर से दिया गया है :



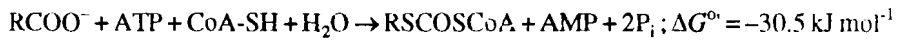
8/



इस अभिक्रिया का साम्य स्थिरांक लगभग 1 होता है अर्थात्, ΔG° का मान शून्य के करीब होता है। ATP का एक उच्च ऊर्जा आबंध टूटता है व लगभग इतनी ही ऊर्जा वाला एक नया आबंध ऐसिल -SCoA में स्थापित हो जाता है (सारणी 8.1 से ATP व ऐसीटिल -CoA के जल अपघटन के ΔG° मानों की तुलना करें)। शरीरक्रिया तंत्रों में पायरोफॉस्फेट आयन को लगातार निकाल कर एस्टर के बनने की अभिक्रिया को संपूर्णता की ओर परिचालित किया जाता है। एक अन्य एन्जाइम पायरोफॉस्फेटेस की सहायता से पायरोफॉस्फेट का जल अपघटन किया जाता है।

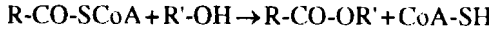


मुक्त ऊर्जा में अत्यधिक कमी के कारण संपूर्ण अभिक्रिया लगभग अव्युत्क्रमणीय हो जाती है।



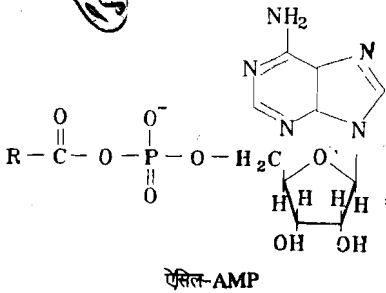
यहाँ ध्यान दें कि एक थायोल-एस्टर उच्च ऊर्जा आबंध बनाने के लिए दो उच्च ऊर्जा पायरोफॉस्फेट आबंधों का व्यय होता है। ऊर्जाशोषी अभिक्रियाओं को संपूर्णता की ओर परिचालित करने के लिए बहुत अधिक मुक्त ऊर्जा का ऐसा उपयोग कई जैवसंश्लेषी पथों में पाया जाता है। इनमें से कई अभिक्रियाएँ पायरोफॉस्फेट के जल अपघटन द्वारा अव्युत्क्रमणीय हो जाती हैं।

उच्च ऐसिल समूह स्थानांतरण क्षमता के कारण ऐसिल -CoA एक प्रकार से ऐसिल समूह का "सक्रियित" रूप होता है। ऐल्कोहॉलों, ऐमीनों तथा जल जैसे कई ग्राहियों पर ऐसिल समूह का स्थानांतरण स्वतः हो सकता है। इस प्रकार की ऐसिल समूह स्थानांतरण अभिक्रियाओं में मुक्त ऊर्जा बहुत कम हो जाती है अर्थात्, ΔG° का मान अधिक व ऋणात्मक होता है।



इससे मिलती-जुलती प्रक्रिया में "सक्रियित" ऐसिल समूह की आवश्यकता वाली जैवसंश्लेषी अभिक्रियाओं में ऐसिल -AMP का उपयोग होता है। इनमें सहएन्जाइम -A भाग नहीं लेता है। उदाहरण के लिए प्रोटीन के ज्व संश्लेषण में प्रत्येक ऐमीनो अम्ल के कार्बोक्सिल समूह का सक्रियण ऐमीनोऐसिल-ऐडेनिलेट के बनने से होता है तथा इसमें उत्पन्न होने वाले पायरोफॉस्फेट आयन के जल अपघटन से यह अभिक्रिया अव्युत्क्रमणीय हो जाती है।

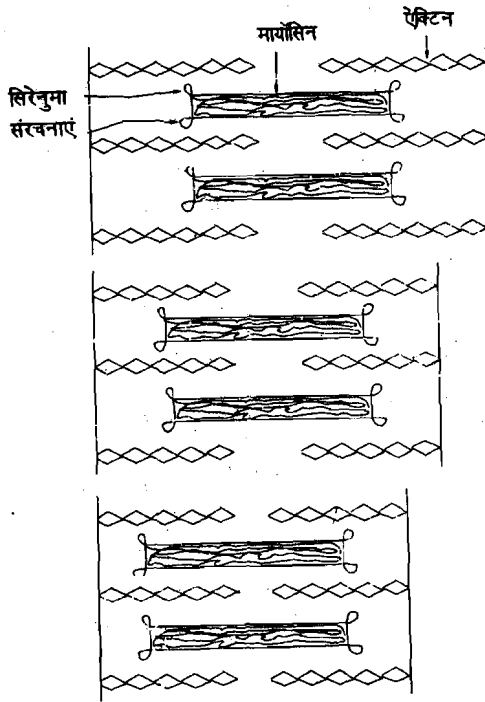
9/



8.5.2 पेशी संकुचन

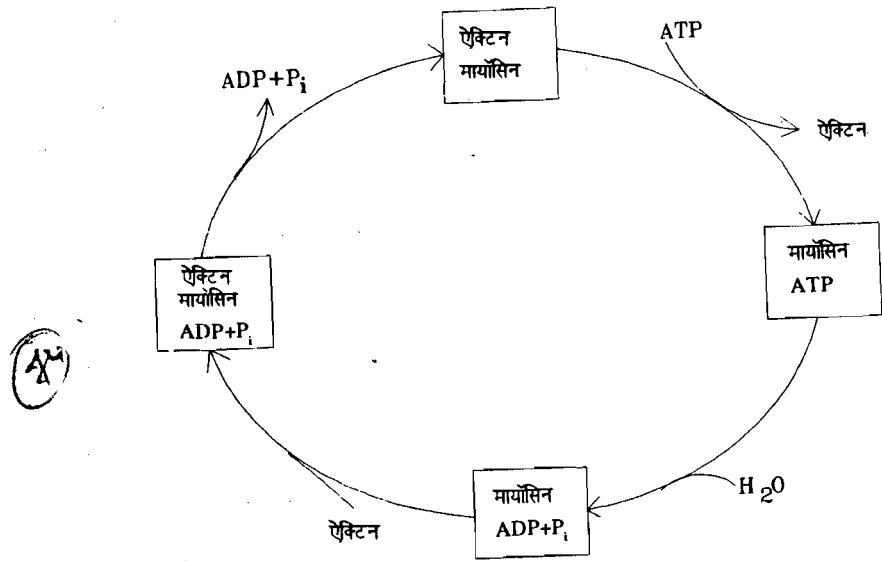
आइए, अब हम ATP के जल अपघटन से प्राप्त मुक्त ऊर्जा के यांत्रिक कार्य, जैसे पेशी संकुचन (muscle contraction), में उपयोग का अध्ययन करें।

पेशी के संकुचनशील रेशों (contractile fibres) में स्थूल तथा पतले तंतुओं का अतिव्यापी विन्यास होता है। स्थूल तंतु मायोसिन के छड़ीनुमा अणुओं के सामान्तर समूह के बने होते हैं। इसमें पतले तंतुओं को स्पर्श करती छोटी-छोटी सिरनुमा संरचनाएं होती हैं। पतले तंतुओं में रेशेदार ऐक्टिन (F-actin) नामक प्रोटीन के दो गुच्छे एक-दूसरे पर लिपटे होते हैं। पेशी-रेशों में स्थूल व पतले तंतुओं का एक-दूसरे के समानांतर नियमित विन्यास होता है। इन पुनरावृत्त इकाइयों को पिशितांश (sarcomeres) कहते हैं (चित्र 8.4)। संकुचन के दौरान प्रत्येक पिशितांश में स्थूल तंतु पतले तंतुओं के बीच के स्थान में खिसक जाते हैं, जिससे पूरे पेशी रेशे की लंबाई कम हो जाती है। इसके साथ-साथ ATP का जल अपघटन होता है, जो इस कार्य के लिए आवश्यक मुक्त ऊर्जा प्रदान करता है। सन् 1940 में A. Szent-Gyorgyi ने पाया कि ऐक्टिन-मायोसिन वाले तंतु ATP के डालने से संकुचित होते हैं, जबकि ऐक्टिन अथवा मायोसिन के तंतु अकेले में इस प्रकार संकुचित नहीं होते।



चित्र 8.4 : संकुचन की विभिन्न अवस्थाओं में पेशी पिशितांश के स्थूल (मायोसिन) तथा पतले (ऐक्टिन) तंतु

स्थूल तंतुओं में उपस्थित मायोसिन ATPase के रूप में कार्य कर सकती है, अर्थात्, यह ATP के ADP व P_i में जल अपघटन की अभिक्रिया को उत्प्रेरित कर सकती है। ऐक्टोमायोसिन संकुल अकेले मायोसिन की अपेक्षा ATP को अधिक तेजी से जल अपघटित करता है। ऐक्टोमायोसिन से ATP के आबंधन से संकुल टूट जाता है, अर्थात्, ऐक्टिन व मायोसिन के बीच का संपर्क टूट जाता है। ATP का जल अपघटन मायोसिन - ATP संकुल में होता है, परंतु इसके उत्पाद माध्यम में विसर्जित नहीं होते। इसमें प्राप्त होने वाला मायोसिन - ADP- P_i संकुल फिर से ऐक्टिन से आबंधित हो जाता है, जो उत्पादों (ADP व P_i) के मायोसिन से वियोजन को त्वरित करता है। इस प्रकार बनने वाला ऐक्टोमायोसिन ATP के अन्य अणु से आबंधन के लिए एक बार फिर से तैयार होता है (चित्र 8.5)। जब ऐक्टिन व मायोसिन-ADP- P_i संकुल के बीच आबंधन होता है, तब यह उसी स्थान पर नहीं होता है, जहाँ प्रारंभिक ऐक्टोमायोसिन में होता है अपितु यह उसके आस-पास कहीं होता है, जैसा कि चित्र (8.4) में दर्शाया गया है। ऐसा ATP के आबंधन से मायोसिन के सिरनुमा हिस्से में होने वाले संरूपीय परिवर्तन के कारण होता है। यह कुछ-कुछ नाव चलाने की क्रिया के समान होता है, जिसमें मायोसिन के सिरनुमा हिस्से चप्पू का कार्य करते हैं तथा स्थूल तंतुओं के खिसकने के लिए उत्तरदायी होते हैं।



चित्र 8.5 : ऐक्टोमायोसिन संकुल द्वारा ATP का जल अपघटन

8.6 ऊष्मागतिकी तथा जीवित कोशिका

इस इकाई में हमने विरप्रतिष्ठित ऊष्मागतिकी (classical thermodynamics) अथवा साम्य ऊष्मागतिकी के नियमों के आधार पर कुछ जैव रासायनिक अभिक्रियाओं व प्रक्रियाओं तथा उनमें होने वाले ऊर्जा परिवर्तनों का अध्ययन किया है। यह नियम साम्य अवस्था में संवृत निकायों के अध्ययन, जिसमें सभी परिवर्तन धीमे व व्युत्क्रमणीय तरीके से होते हैं, के आधार पर बनाए गए हैं। दूसरी और जीवित कोशिका विवृत निकाय होती है। इसके अलावा विभिन्न कोशिकीय अवयवों की सांद्रताएं उनके साम्य मानों से बहुत भिन्न होती हैं तथा उपापचयी अभिक्रियाएं अति तीव्र होती हैं। इसलिए यह प्रश्न उठना स्वाभाविक है कि क्या ऊष्मागतिकी के नियम जीवित कोशिकाओं पर लागू होते हैं। इस इकाई तथा जैव रसायन की अधिकतर पाठ्य पुस्तकों में ऊष्मागतिकी के सिद्धान्तों का उपयोग दो प्रकार से किया जाता है। इनमें से एक है—स्वतः होने वाली अभिक्रियाओं की दिशा का पूर्व अनुमान लगाना व दूसरा है—जीवित कोशिका में विभिन्न स्पीशीज़ की सांद्रताओं के आधार पर इन अभिक्रियाओं के लिए मुक्त ऊर्जा परिवर्तनों का परिकलन करना। इन कार्यों के लिए ऊष्मागतिकी के नियम जीवित व अन्य निकायों पर समान रूप से लागू होते हैं।

जीवित निकाय सदैव एक स्थायी अवस्था (steady state) में होता है, जिसमें द्रव्य व ऊर्जा के निवेश की दर उनके उत्पादन की दर के बराबर होती है। स्थायी अवस्था में विभिन्न कोशिकीय अवयवों की सांद्रता, उदाहरण के लिए ATP, काफी समय तक स्थिर रहती है क्योंकि उनके बनने की दर (तथा कोई निवेश, यदि है तो) उनके व्यय होने की दर के समान होती है। ऐसे निकाय के लिए असाम्य (non equilibrium) (या व्युत्क्रमणीय) ऊष्मागतिकी के नियमों को लागू करना अधिक उपयुक्त होगा। परंतु यह नियम बहुत जटिल है व इस पाठ्यक्रम की सीमा से बाहर है। यद्यपि विवृत निकायों के दो गुण यहां पर प्रासंगिक हैं तथा इन्हें यहां विशेष महत्व देने की आवश्यकता है। ये हैं—1) स्थायी अवस्था में विवृत निकाय केवल तभी उपयोगी कार्य कर सकता है जब उसके अवयव के बीच साम्य स्थापित न हो। साम्य पर उपस्थित कोई भी निकाय स्थिर तापमान पर उपयोगी कार्य नहीं कर सकता क्योंकि ऐसे में ΔG का मान शून्य होता है। 2) स्थायी अवस्था विवृत निकाय की सर्वाधिक व्यवस्थित अवस्था होती है। विवृत निकाय के लिए एन्ट्रॉपी उत्पन्न करने की दर स्थायी अवस्था में न्यूनतम होती है तथा निकाय अधिकतम दक्षता से कार्य करता है। ध्यान दें कि जब ΔS का मान, न्यूनतम होता है तब $\Delta G (= \Delta H - T\Delta S)$ का मान अधिकतम होता है। जीवित निकायों में असाम्य ऊष्मागतिकी के नियमों का अनुप्रयोग करने वाले अराणी वैज्ञानिक A. Katchalsky ने इसे बहुत अच्छी तरह से कहा है। उसके अनुसार, "चूंकि ऊष्मागतिकी के दूसरे नियम द्वारा सभी प्राकृतिक परिघटनाओं पर लागू एन्ट्रॉपी के नियम से बचना संभव नहीं है इसलिए जीवित जीवों ने एक आसान रास्ता चुना है—वे स्थायी अवस्था को बनाए रखते हुए न्यूनतम दर पर एन्ट्रॉपी उत्पन्न करते हैं।"

सही उत्तर को (✓) व गलत उत्तर को (x) द्वारा चिन्हित कीजिए।

- जीवित कोशिकाएं सदैव साम्य अवस्था में रहती हैं।
- किसी कोशिका के प्रत्येक अवयव के बनने की दर उसके खर्च होने की दर के बिल्कुल बराबर होती है।
- ऊष्मागतिकतः जीवित कोशिकाएं एक संवृत निकाय बनाती हैं।
- मायोसिन-ATP संकुल पेशी संकुचन के लिए उत्तरदायी होता है।
- सामान्यतः जैविक निकायों में कार्बनिक अणुओं के संश्लेषण के लिए ऊर्जा ATP के जल अपघटन से प्राप्त होती है।

8.7 सारांश

जीवित जीव एक अतिव्यवस्थित निकाय होते हैं जो कोशिकाओं के बने होते हैं। ये कोशिकाएं जटिल कार्बनिक अणुओं की बनी होती हैं व इनकी स्पष्ट संरचनाएं होती हैं। जीवित कोशिकाएं यादृच्छिक रूप से वितरित व अव्यवस्थित कच्चे पदार्थों पर निर्भर करती हैं। इस प्रकार के अव्यवस्थित परिवेश से व्यवस्थित निकायों का स्वतः बनना अर्थात्, पूर्ण अव्यवस्था से व्यवस्था प्राप्त करना जीवित निकायों में ऊर्जा के लगातार प्रवाह द्वारा संभव हो पाता है। किसी निकाय व उसके परिवेश के बीच ऊर्जा (एन्थैल्पी अधिक उपयुक्त है) का विनिमय ऊर्जा संरक्षण के नियम या ऊष्मागतिकी के पहले नियम द्वारा नियंत्रित होता है। निकाय के कुल एन्थैल्पी परिवर्तन का कुछ भाग उसकी एन्ट्रॉपी बढ़ाने में खर्च हो जाता है तथा बाकी (मुक्त ऊर्जा में परिवर्तन) स्थिर ताप पर उपयोगी कार्य के लिए उपलब्ध होता है। जीवित निकाय ऊर्जा ग्रहण करने व इसके उपयोग के लिए मुक्त ऊर्जा पर निर्भर करते हैं। किसी निकाय की एन्थैल्पी, एन्ट्रॉपी तथा मुक्त ऊर्जा में परिवर्तन क्रमशः ΔH , ΔS व ΔG निम्न समीकरण द्वारा संबंधित है:

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

कोई भौतिक परिवर्तन अथवा रासायनिक अभिक्रिया केवल तभी स्वतः (अपने आप) होती है जब उसके लिए ΔG का मान ऋणात्मक होता है। ऊर्जाजनिक प्रक्रियाएं स्वतः होती हैं। ऊष्माशोषी प्रक्रियाओं, जिसमें ΔG का मान धनात्मक होता है, को उपयुक्त (उच्च ऊर्जाजनिक प्रक्रिया) से संयुग्मित करके किया जा सकता है। इससे पूर्ण निकाय के नेट ΔG का मान ऋणात्मक हो जाता है। ΔG , एक स्थिरांक, मानक मुक्त ऊर्जा, ΔG° से निम्न समीकरण द्वारा संबंधित है :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K_{eq}$$

जैव रासायनिक निकायों में सभी मापन $pH=7$ के स्थिर मान पर किए जाते हैं। $pH 7$ पर मानक मुक्त ऊर्जा परिवर्तन को ΔG° द्वारा दर्शाया जाता है।

सभी जैविक निकाय मुक्त ऊर्जा की उपलब्धता पर निर्भर करते हैं। यह मुक्त ऊर्जा कई रूपों में हो सकती है, जैसे, रासायनिक ऊर्जा तथा प्रकाश ऊर्जा, इत्यादि। ATP, जीवित निकायों में ऊर्जा का एक प्रमुख स्रोत है। $pH = 7$ व $298 K$ पर एडेनोसिन ट्राइफॉस्फेट (ATP) के एडेनोसिन डाइफॉस्फेट (ADP) तथा फॉस्फेट आयन (P_i) में जल अपघटन की मानक मुक्त ऊर्जा $-30.5 kJ mol^{-1}$ होती है। जीवित निकायों में बाहर से आने वाली ऊर्जा, चाहे वह पोषक तत्वों के रूप में हो अथवा प्रकाश ऊर्जा के रूप में (प्रकाश संश्लेषण में), पहले वह (ATP) में परिवर्तित होती है, अर्थात्, ADP तथा P_i से ATP का संश्लेषण होता है और बाद में ATP के ADP व P_i में जल अपघटित होने पर यह ऊर्जा उपलब्ध हो जाती है तथा इसका उपयोग कोशिका में विभिन्न ऊर्जाशोषी (endergonic) कार्यों को करने के लिए किया जाता है जैसे कि रासायनिक संश्लेषण, यांत्रिक कार्य, परास्तरणी प्रवणता (osmotic gradient) के विपरीत आयनों व अणुओं का अभिगमन इत्यादि। ATP को एक "उच्च ऊर्जा" यौगिक कहा जाता है। विशिष्ट भूमिका के कारण सभी जीवित निकायों में ATP का निरंतर व तीव्र संश्लेषण व विघटन अर्थात्, "टर्न ओवर" होता रहता है।

ऊष्मागतिकतः, जीवित कोशिकाएं एक विवृत निकाय (open system) बनाती हैं, जो लगातार अपने परिवेश के साथ ऊर्जा व द्रव्य का विनिमय कर सकता है। जीवित कोशिका सदैव स्थायी अवस्था (steady state) में रहती है अर्थात्, इसमें द्रव्य तथा ऊर्जा के निवेश व व्यय की दर समान होती है। जब विवृत निकाय स्थायी अवस्था में होता है, तब एन्ट्रॉपी में न्यूनतम बढ़ोतरी होती है।

8.8 अंत में कुछ प्रश्न

सारणी 8.1 में दिए गए डाटा के आधार पर निम्नलिखित प्रश्नों के उत्तर दीजिए।

- यदि अभिक्रिया के प्रत्येक सदस्य की सांद्रता 1 मोल प्रति लीटर हो, तो निम्नलिखित व्युत्क्रमणीय अभिक्रियाओं की स्वतः प्रवर्तिता की दिशा का पूर्वानुमान कीजिए।
 - ATP + क्रिएटिन \rightleftharpoons फॉस्फोक्रिएटिन + ADP
 - ATP + ग्लूकोस \rightleftharpoons ग्लूकोस-6-फॉस्फेट + ADP
 - ATP + ऐसीटेट \rightleftharpoons ऐसीटिल फॉस्फेट + ADP
 - ATP + पाइरूवेट \rightleftharpoons फॉस्फोईनॉल पाइरूवेट + ADP
- ग्लूकोस-6-फॉस्फेट के ग्लूकोस-1-फॉस्फेट में समावयवीकरण के लिए ΔG° तथा साम्य स्थिरांक (K'_{eq}) का परिकलन कीजिए।
- निम्नलिखित अभिक्रिया,

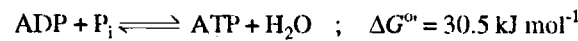
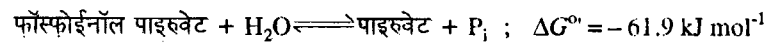
ATP + 3 फॉस्फोग्लिसरेट \rightleftharpoons 1, 3-डाइफॉस्फोग्लिसरेट + ADP के लिए,

 - ΔG° तथा K'_{eq} मानों का परिकलन कीजिए।
 - यदि ATP, ADP का अनुपात 10:1 हो, तो 1,3-डाइफॉस्फोग्लिसरेट व 3-फॉस्फोग्लिसरेट का अनुपात क्या होगा ?
- ATP को कोशिका की "ऊर्जा मुद्रा" कहते हैं। इस कथन की तार्किकता सिद्ध कीजिए।

8.9 उत्तर

बोध प्रश्न

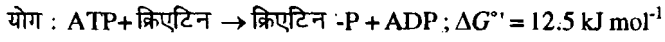
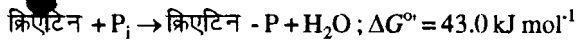
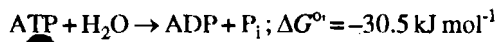
- (i)
- क) जब H^+ अभिकारक अथवा उत्पाद हो, तब दोनों के मान अलग होंगे।
ख) ΔG° का मान अभिक्रिया की स्वतः प्रवर्तिता के बारे में केवल तभी जानकारी दे सकता है, जब इसका मान वास्तविक मुक्त ऊर्जा परिवर्तन के समान होता है। तापमान, pH अथवा सान्द्रता की मानक अवस्था से भिन्न अवस्थाओं में सामान्यतः ऐसा नहीं होता है।
- (iii)
- इस अभिक्रिया को निम्नलिखित दो अभिक्रियाओं के योग के रूप में लिया जा सकता है। जिनके लिए ΔG° के मान सारणी 8.1 में दिए गए हैं।



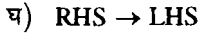
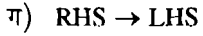
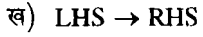
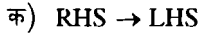
- (ii)
- (i) × ii) ✓ iii) × iv) × v) ✓

अंत में कुछ प्रश्न

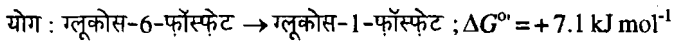
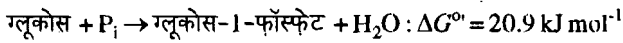
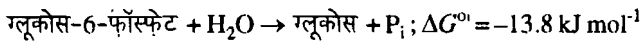
- प्रत्येक अभिक्रिया उस दिशा में स्वतः होगी, जिसमें ΔG का मान ऋणात्मक होगा। चूंकि अभिक्रिया के प्रत्येक सदस्य की आरंभिक सांद्रता एक है तथा pH व तापमान क्रमशः 7 व 298 K है इसलिए, ΔG का मान ΔG° के बराबर होगा। इनमें से प्रत्येक अभिक्रिया के लिए ΔG° का मान अभिक्रिया को विभिन्न चरणों में विभाजित करके व ΔG मानों के संयोजन के नियम का उपयोग करके, परिकलित किया जा सकता है। इन विभिन्न चरणों के लिए ΔG° का मान सारणी 8.1 में दिए गए डाटा से प्राप्त किया जा सकता है। उदाहरण के लिए, अभिक्रिया (क) को निम्नलिखित दो अभिक्रियाओं के योग के रूप में लिया जा सकता है:



ध्यान दें कि यदि यह अभिक्रिया बाईं ओर (LHS) से दाईं ओर (RHS) जाती है, तब इसके लिए ΔG° का मान धनात्मक है। इसी अभिक्रिया के RHS से LHS की ओर जाने के लिए ΔG° का मान $-12.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ होगा। ख, ग व घ अभिक्रियाओं के लिए भी हम इसी प्रकार ΔG° मानों का परिकलन कर सकते हैं। इन अभिक्रियाओं के स्वतः होने की दिशाएं इस प्रकार हैं :



2. ग्लूकोस-6-फॉस्फेट के ग्लूकोस-1-फॉस्फेट में समावयवीकरण को निम्नलिखित दो अभिक्रियाओं के योग के रूप में लिया जा सकता है :



K'_{eq} का मान निम्नलिखित समीकरण द्वारा परिकलित किया जा सकता है :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K'_{\text{eq}}$$

$$+7100 = -2.303 \times 8.314 \times 298 \times \log K'_{\text{eq}}$$

$$\log K'_{\text{eq}} = 1.244$$

$$K'_{\text{eq}} = 5.69 \times 10^{-2}$$

3. क) ΔG° तथा K'_{eq} मानों का परिकलन ठीक उसी प्रकार किया जा सकता है, जैसा प्रश्न संख्या 2 के उत्तर में दिया गया है।

$$\Delta G^\circ = 18.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$K'_{\text{eq}} = 5.01 \times 10^{-4}$$

$$\text{ख) } K'_{\text{eq}} = \frac{[\text{डाइफॉस्फोग्लिसरेट}]}{[\text{3-फॉस्फोग्लिसरेट}]} \frac{[\text{ADP}]}{[\text{ATP}]} = 5.01 \times 10^{-4}$$

$$\frac{[\text{डाइफॉस्फोग्लिसरेट}]}{[\text{3-फॉस्फोग्लिसरेट}]} = 5.01 \times 10^{-4} \times \frac{[\text{ATP}]}{[\text{ADP}]}$$

$$= 5.01 \times 10^{-4} \times 10$$

$$= 5.01 \times 10^{-3}$$

4. संकेत : आप इस प्रश्न का उत्तर भाग 8.3 के आधार पर दे सकते हैं।