



A maior parte da Terra é coberta por água

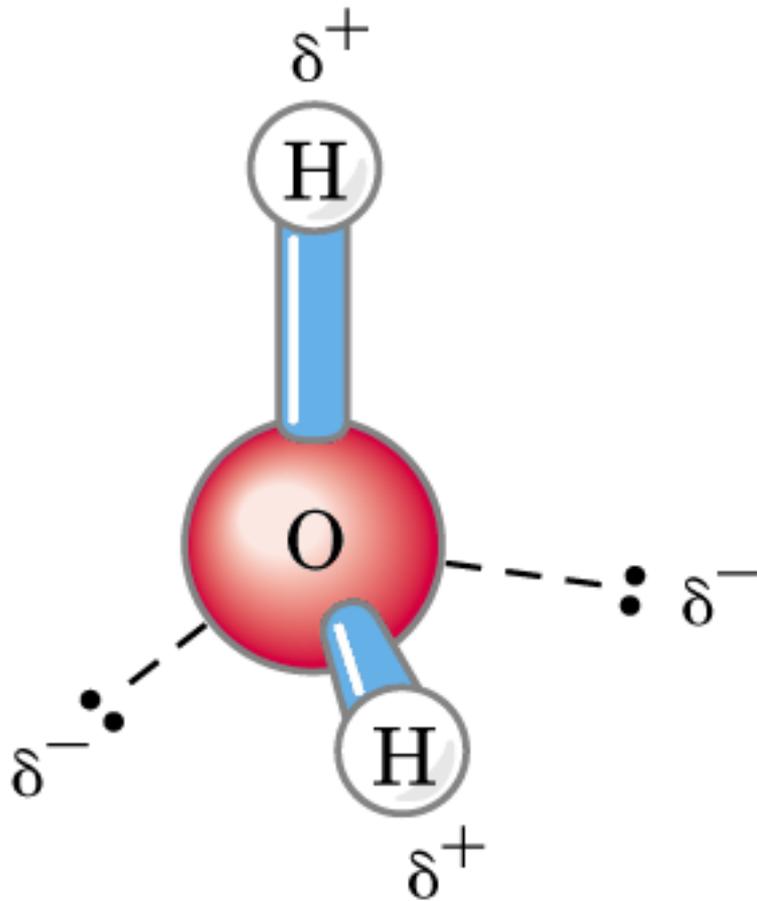
table 4-1

Melting Point, Boiling Point, and Heat of Vaporization of Some Common Solvents

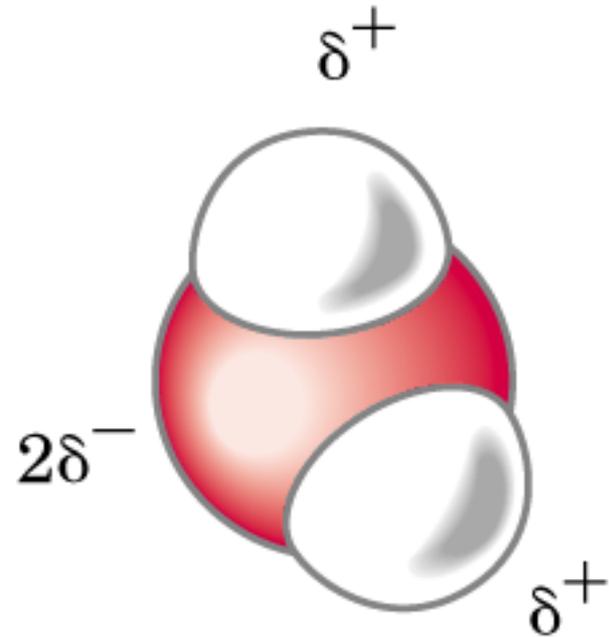
	Ponto de fusão Melting point (°C)	Ponto de ebulição Boiling point (°C)	Heat of vaporization (J/g)*
Water	0	100	2,260
Methanol (CH ₃ OH)	-98	65	1,100
Ethanol (CH ₃ CH ₂ OH)	-117	78	854
Propanol (CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH)	-127	97	687
Butanol (CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₂ OH)	-90	117	590
Acetone (CH ₃ COCH ₃)	-95	56	523
Hexane (CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃)	-98	69	423
Benzene (C ₆ H ₆)	6	80	394
Butane (CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₃)	-135	-0.5	381
Chloroform (CHCl ₃)	-63	61	247

*The heat energy required to convert 1.0 g of a liquid at its boiling point, at atmospheric pressure, into its gaseous state at the same temperature. It is a direct measure of the energy required to overcome attractive forces between molecules in the liquid phase.

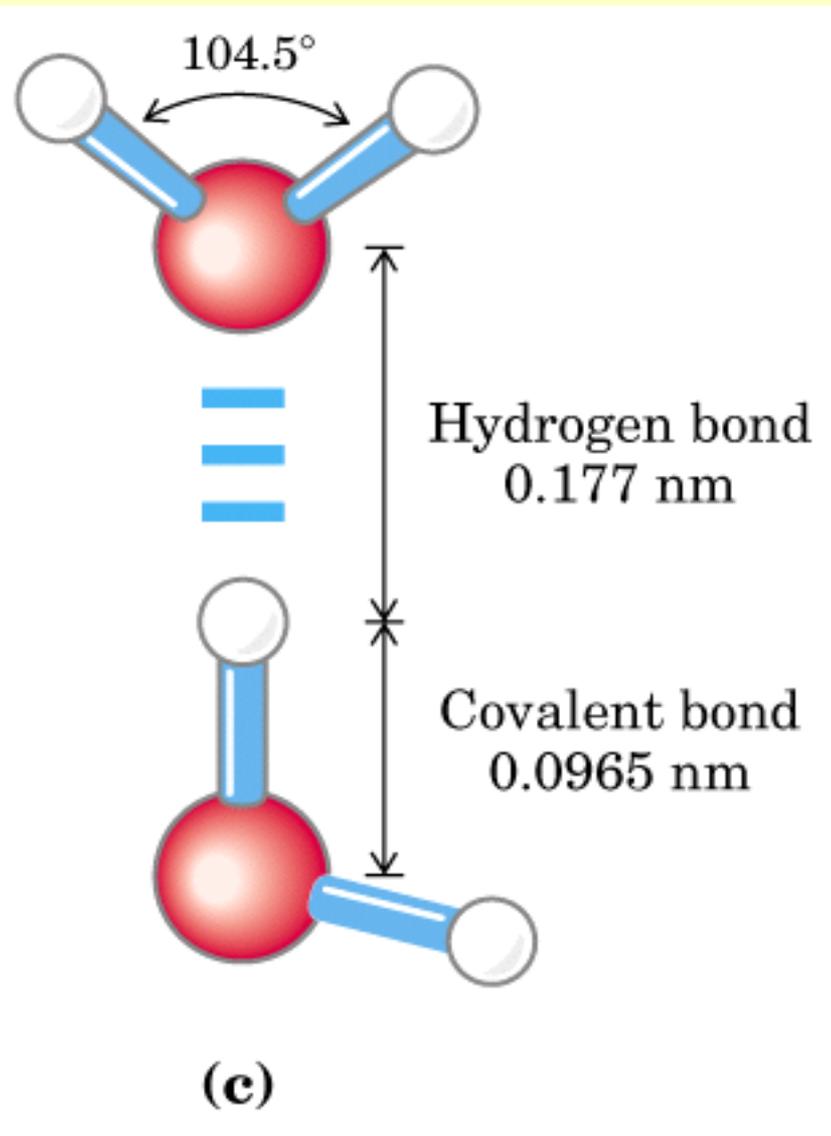
O oxigênio atrai os elétrons com mais força- + eletronegativo



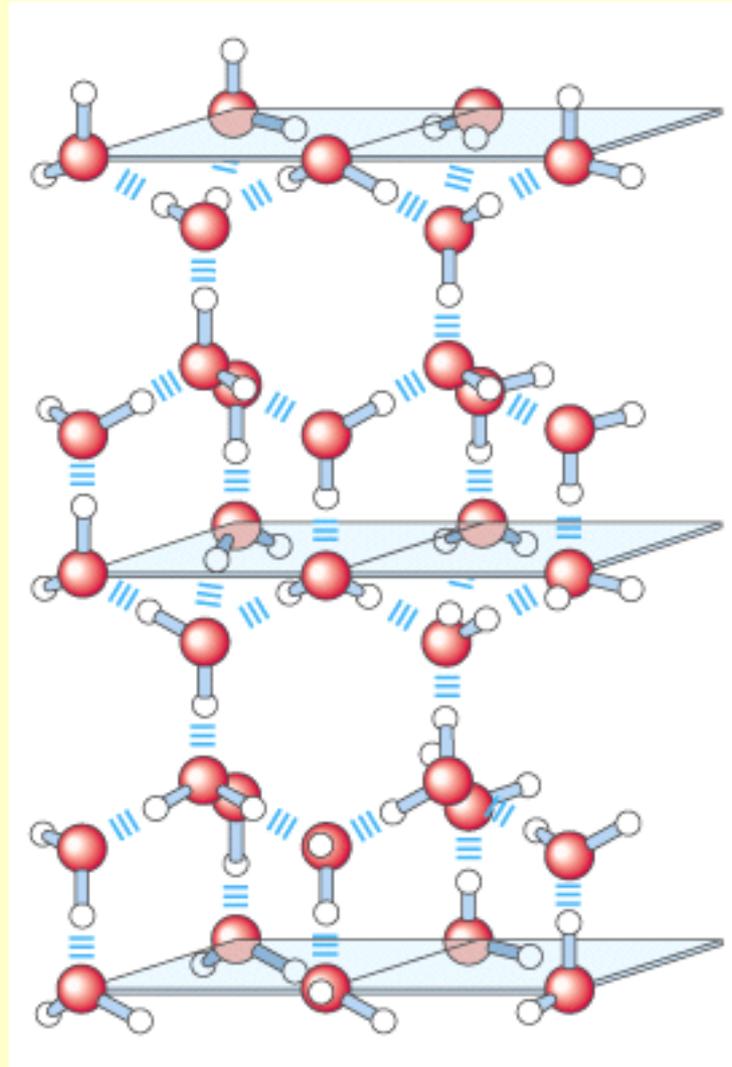
(a)



(b)

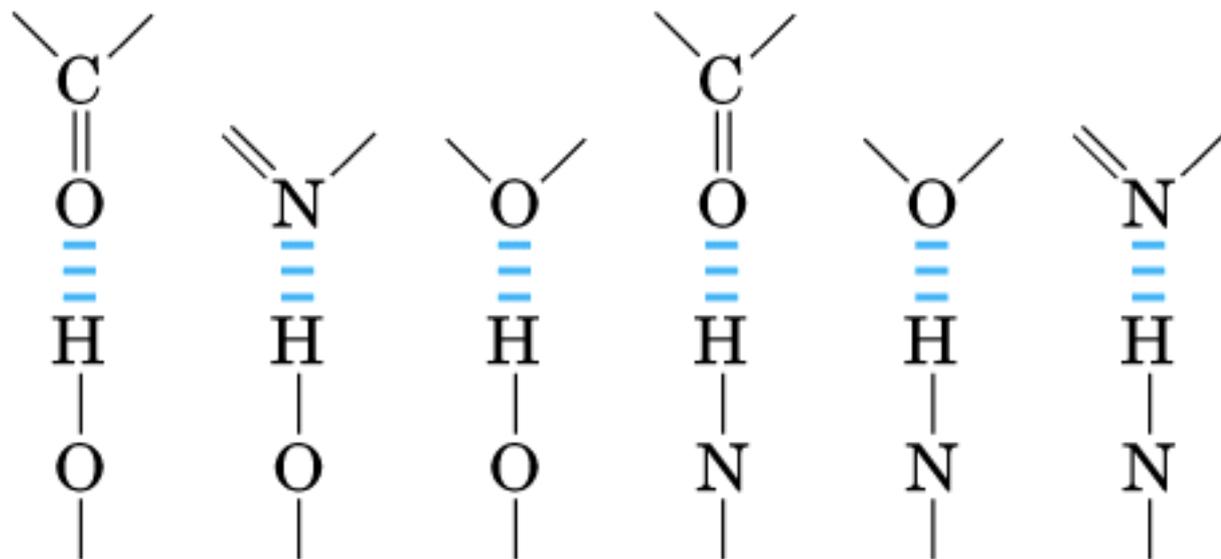


No gelo: cada H_2O forma no máximo 4 pontes criando uma estrutura de cristal

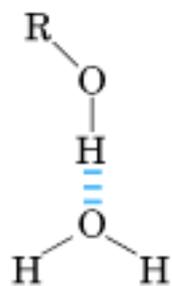


Hydrogen
acceptor

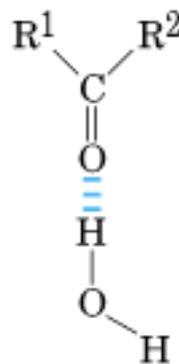
Hydrogen
donor



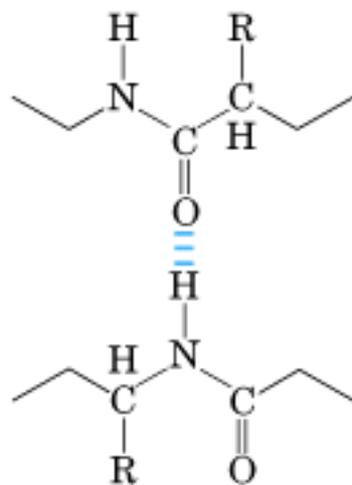
Between the hydroxyl group of an alcohol and water



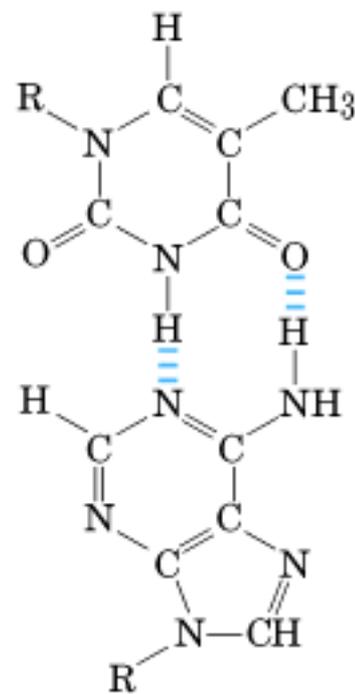
Between the carbonyl group of a ketone and water



Between peptide groups in polypeptides



Between complementary bases of DNA



Thymine

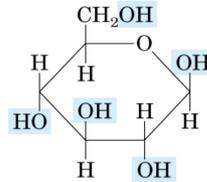
Adenine

table 4-2

Some Examples of Polar, Nonpolar, and Amphipathic Biomolecules
(Shown as Ionic Forms at pH 7)

Polar

Glucose



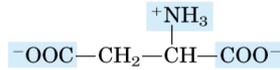
Polar groups

Nonpolar groups

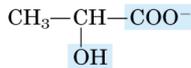
Glycine



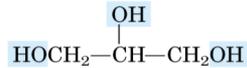
Aspartate



Lactate

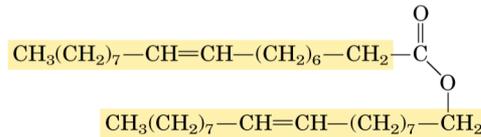


Glycerol



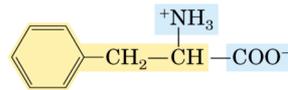
Nonpolar

Typical wax

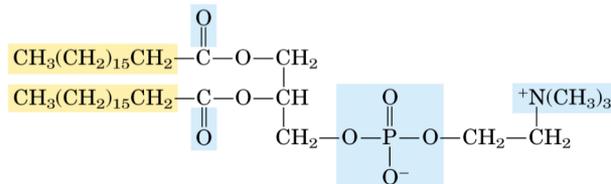


Amphipathic

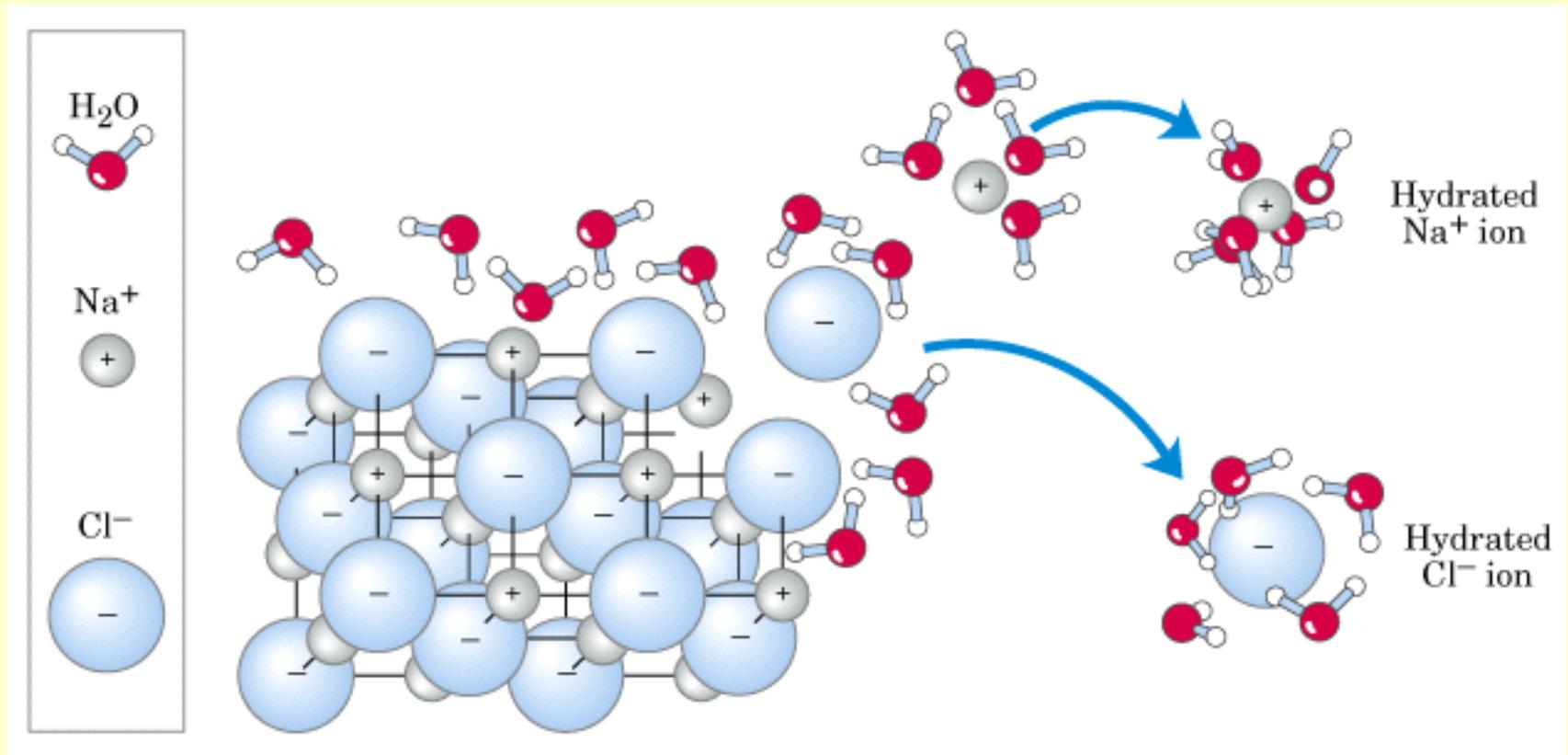
Phenylalanine



Phosphatidylcholine

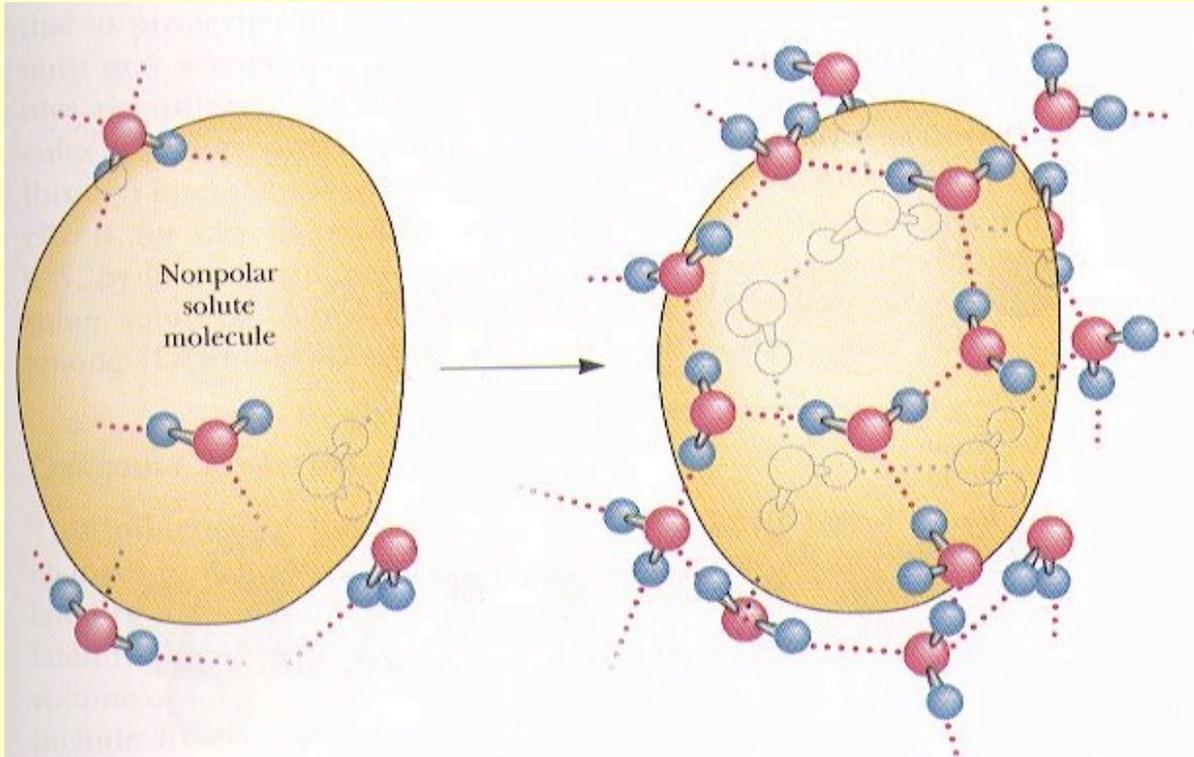


A água dissolve sais cristalinos por hidratação



Compostos não-polares

- Quando a água é misturada com um hidrocarboneto como o benzeno, o hexano, etc, formam-se duas fases.
- Compostos não-polares são chamados hidrofóbicos.
- São incapazes de interagir de forma energeticamente favorável com as moléculas de água

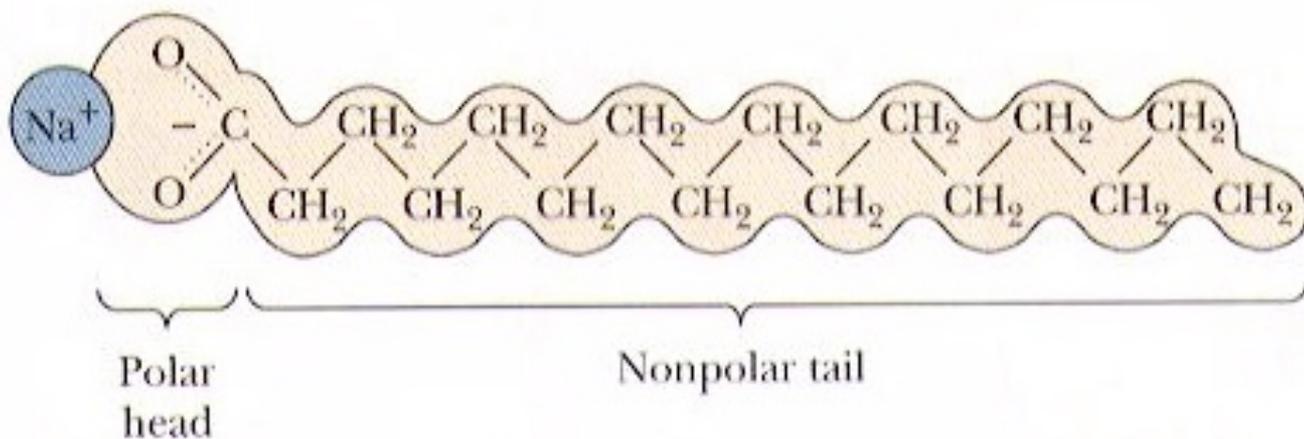


Interações hidrofóbicas

- O contato de um composto hidrofóbico com a água é acompanhado por uma reorganização da água ao redor do soluto.
- As pontes de H entre uma molécula de água com a outra tendem a formar uma jaula ao redor do soluto.
- Isso acarreta organização da água- **diminuição da entropia**.
- Quando duas moléculas não polares se encontram a junção das gaiolas de solvatação vai levar a menor organização da água -**interação hidrofóbica**.

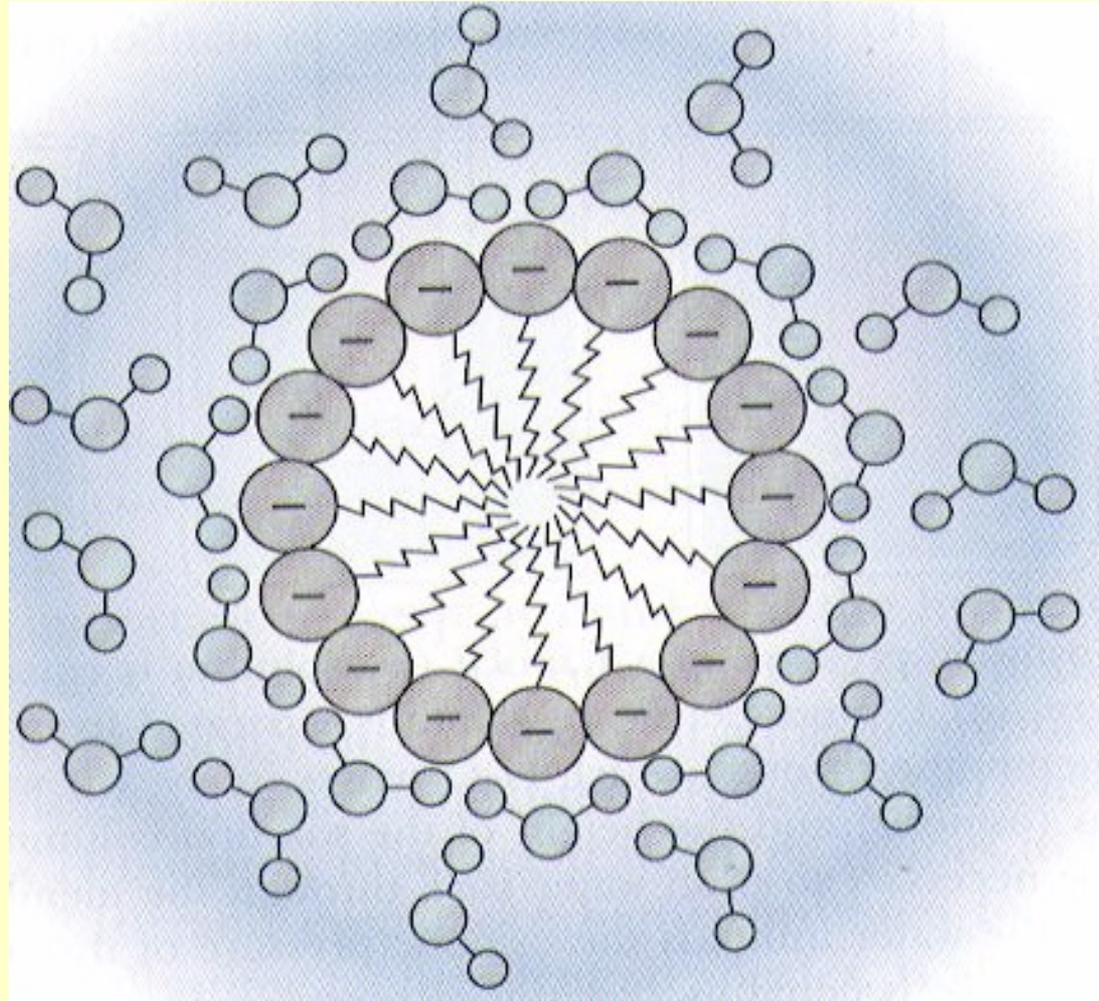
Compostos Anfipáticos: Tem regiões que são polares e regiões que são não polares

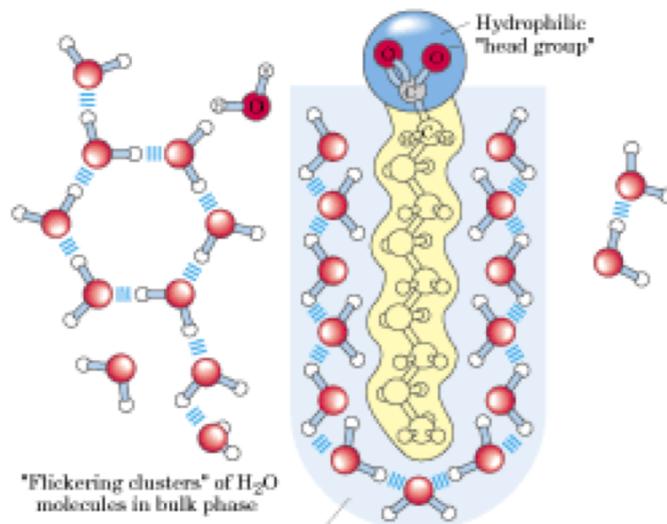
The sodium salt of palmitic acid: Sodium palmitate
($\text{Na}^+\text{OOC}(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$)



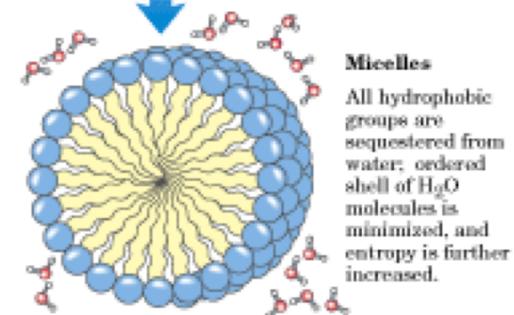
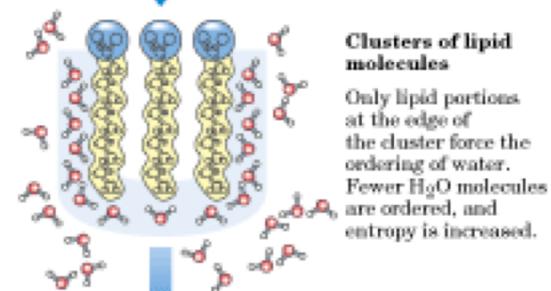
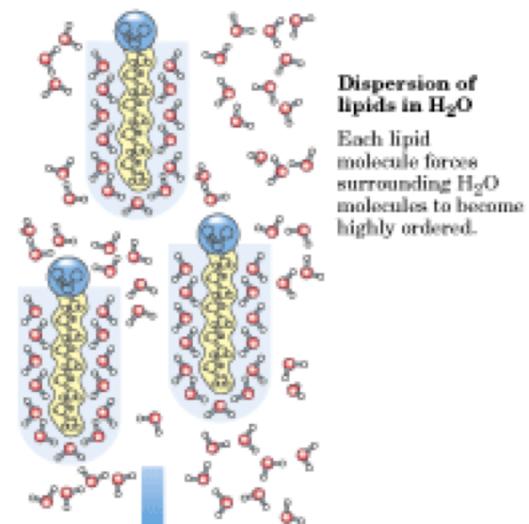
Micelas

- Quando compostos anfipáticos são misturados com a água as duas regiões da molécula do soluto experimentam tendências conflitantes.
- A região **hidrofílica** interage favoravelmente com o solvente.
- A região **hidrofóbica** tenta evitar o contato com a água.
- As regiões não polares se agregam para ter a menor área hidrofóbica em contato ao solvente.
- Estas estruturas estáveis de compostos anfipáticos em na água , são chamadas **micelas**.

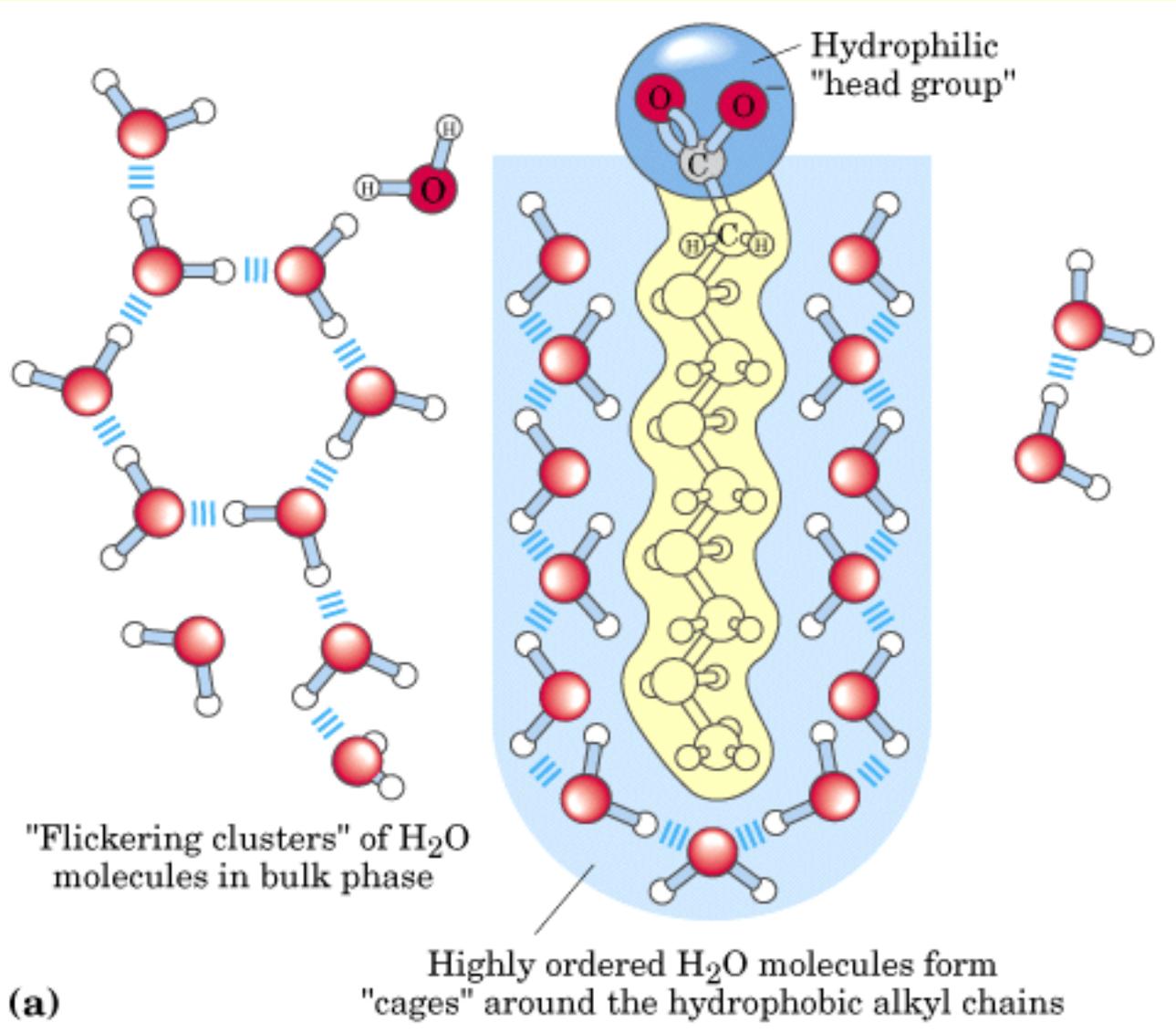


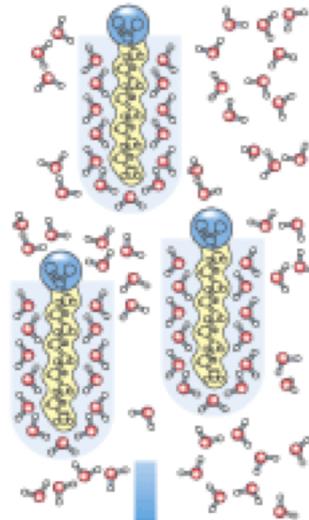


(a)



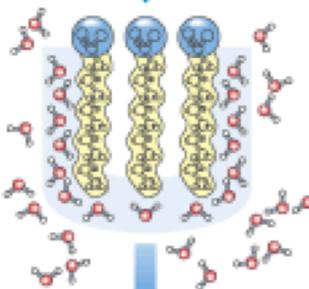
(b)





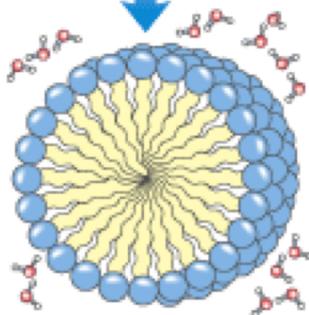
Dispersion of lipids in H₂O

Each lipid molecule forces surrounding H₂O molecules to become highly ordered.



Clusters of lipid molecules

Only lipid portions at the edge of the cluster force the ordering of water. Fewer H₂O molecules are ordered, and entropy is increased.



Micelles

All hydrophobic groups are sequestered from water; ordered shell of H₂O molecules is minimized, and entropy is further increased.

(b)

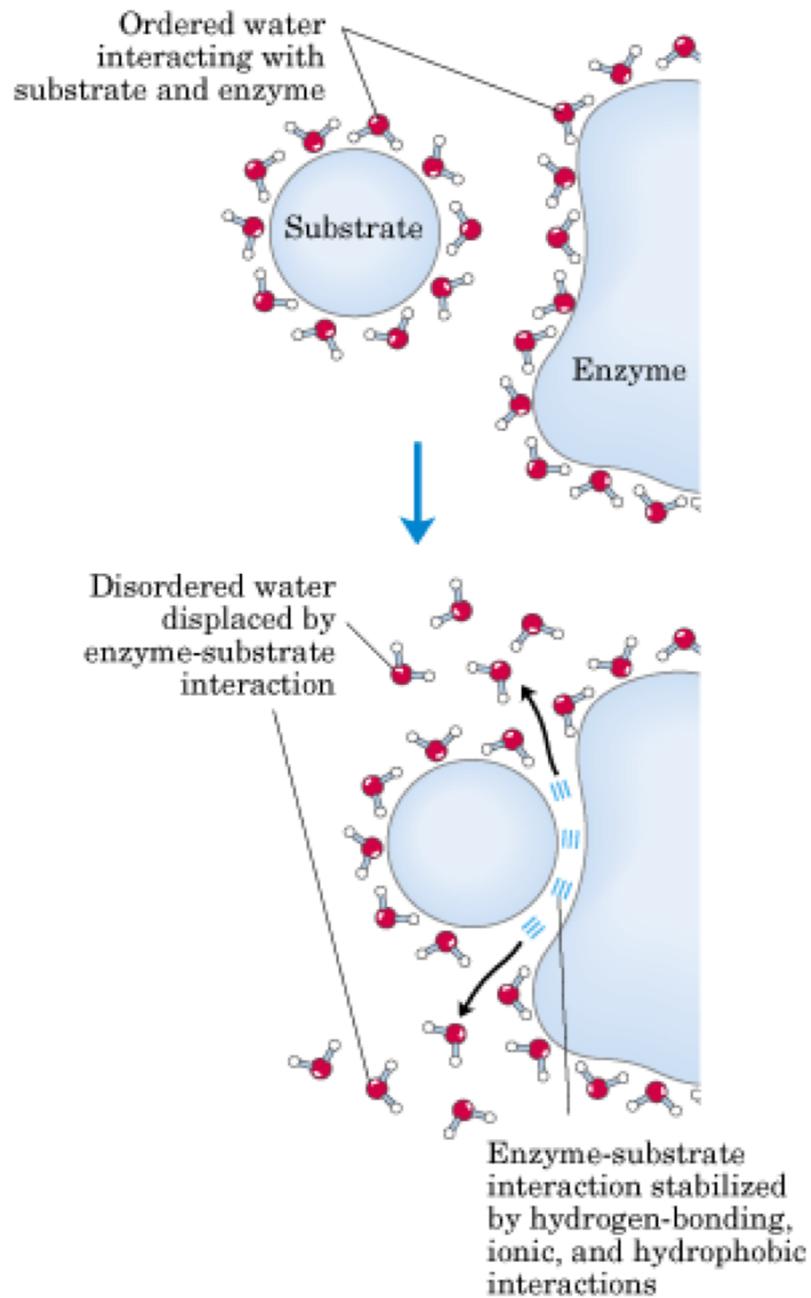


table 4-4

Four Types of Noncovalent ("Weak") Interactions among Biomolecules in Aqueous Solvent

Hydrogen bonds

Between neutral groups



Between peptide bonds



Ionic interactions

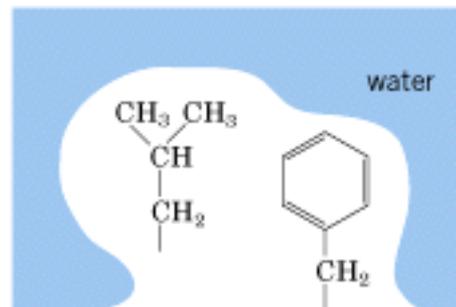
Attraction



Repulsion



Hydrophobic interactions

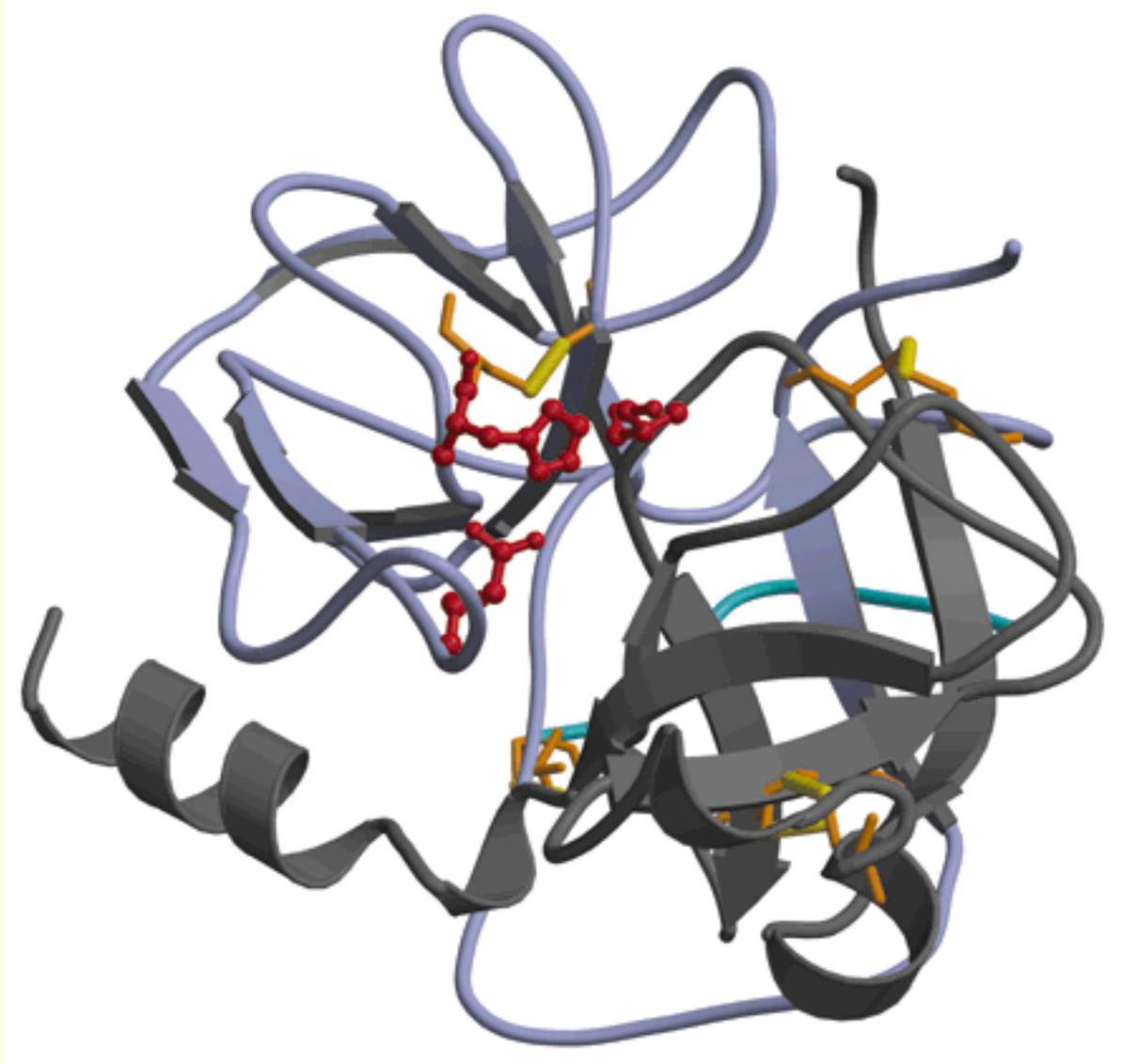


Van der Waals interactions

Any two atoms in close proximity

Proteínas

- As proteínas são as macromoléculas mais abundantes nas células vivas.
- Elas são os instrumentos moleculares através dos quais a informação genética é expressa.
- O nome proteína vem do grego *protos* ou “mais importante”
- As subunidades monoméricas das proteínas fornecem a chave para a estrutura de milhares de proteínas diferentes

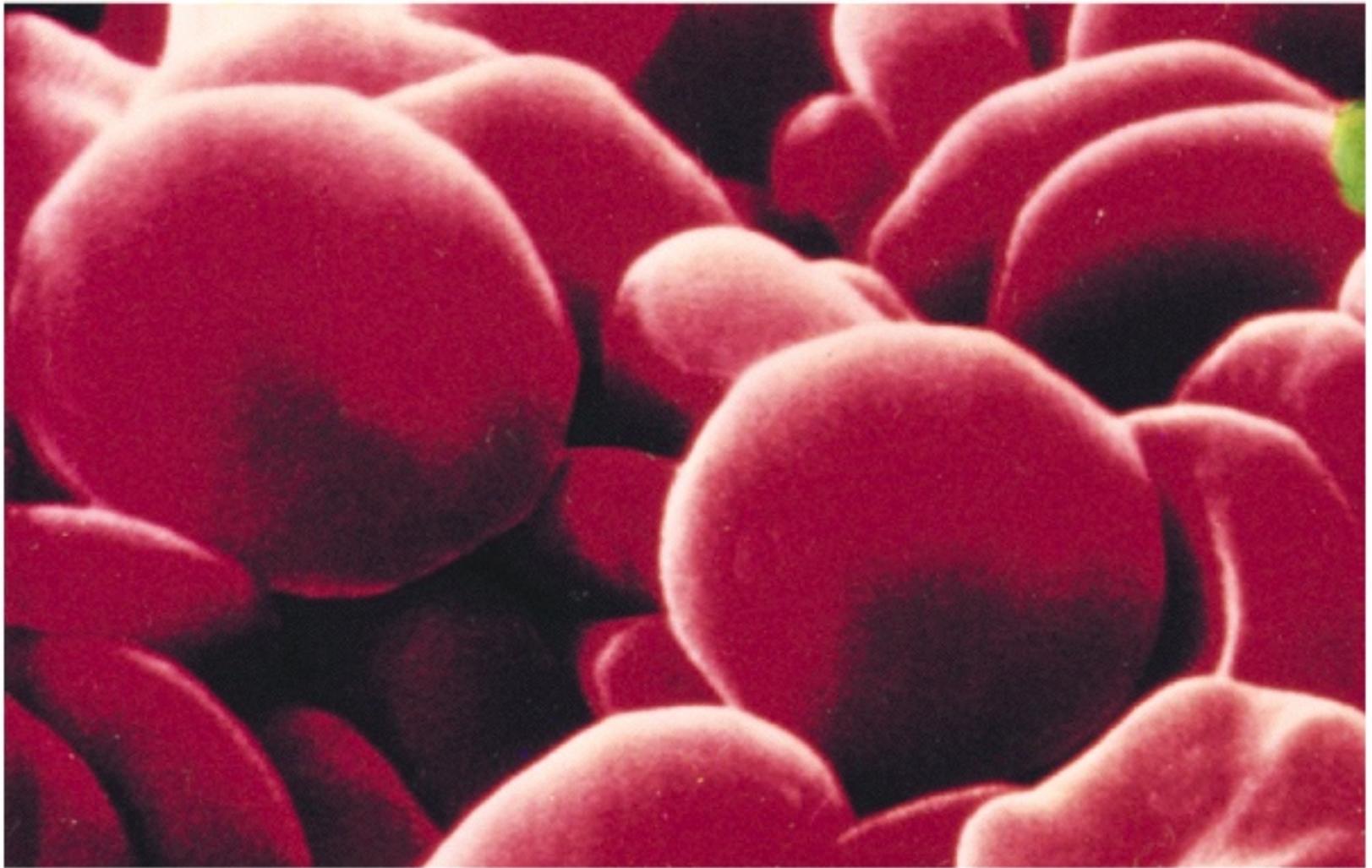


Aminoácidos

- As proteínas são construídas com o mesmo conjunto de **20 aminoácidos** ligados covalentemente em sequências lineares.
- A partir destes **blocos de construção**, os organismos podem sintetizar produtos muito diferentes como enzimas, hormônios, anticorpos, proteínas do cristalino do olho, penas de pássaros, teias de aranha, chifre de rinoceronte, antibióticos, venenos, fungos, etc.



(a)

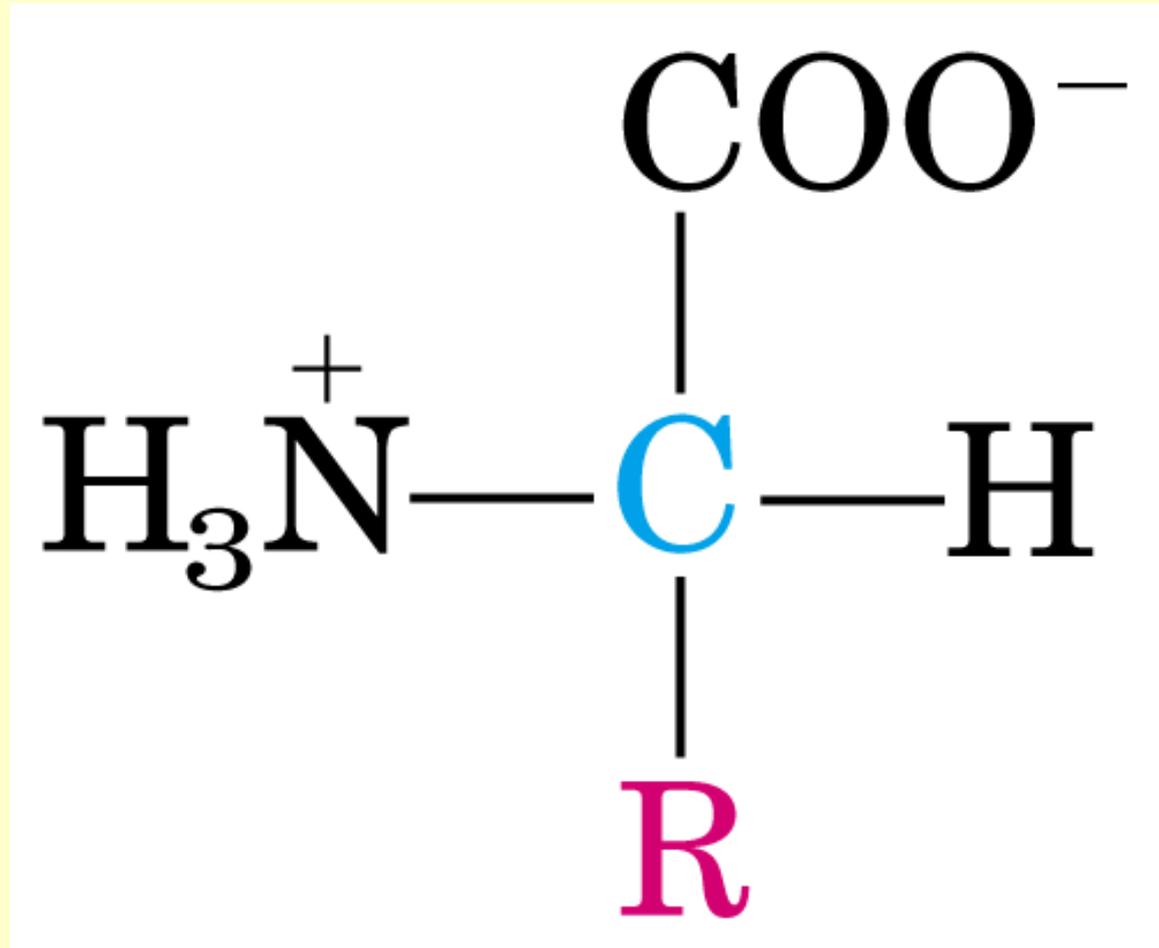


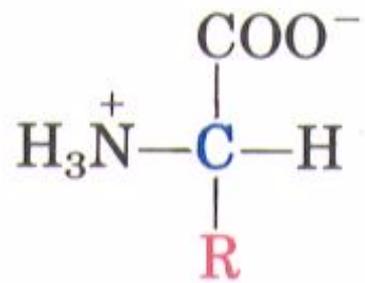
(b)



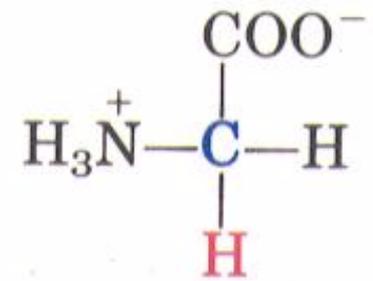
(c)

- Os aminoácidos têm características estruturais comuns
- Todos os 20 aminoácidos-padrão encontrados nas proteínas têm um grupo **carboxila** e um grupo **amino** ligados ao mesmo átomo de carbono. O carbono alfa.

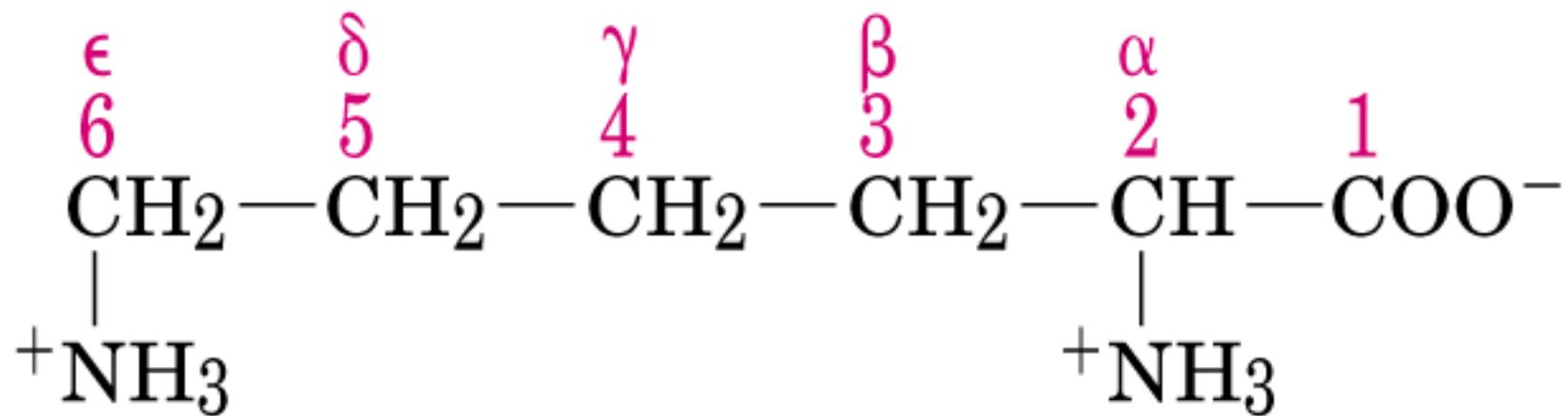




Aminoácido



Glicina



Lysine

Aminoácidos Padrão

- Os 20 aminoácidos das **proteínas** são frequentemente chamados de aminoácidos **padrão**, primários ou normais.
- Isso serve para distingui-los dos aminoácidos que são modificados no interior das proteínas depois de sintetizadas e de muitos outros presentes no organismo, porém **não** em proteínas.

table 5-1

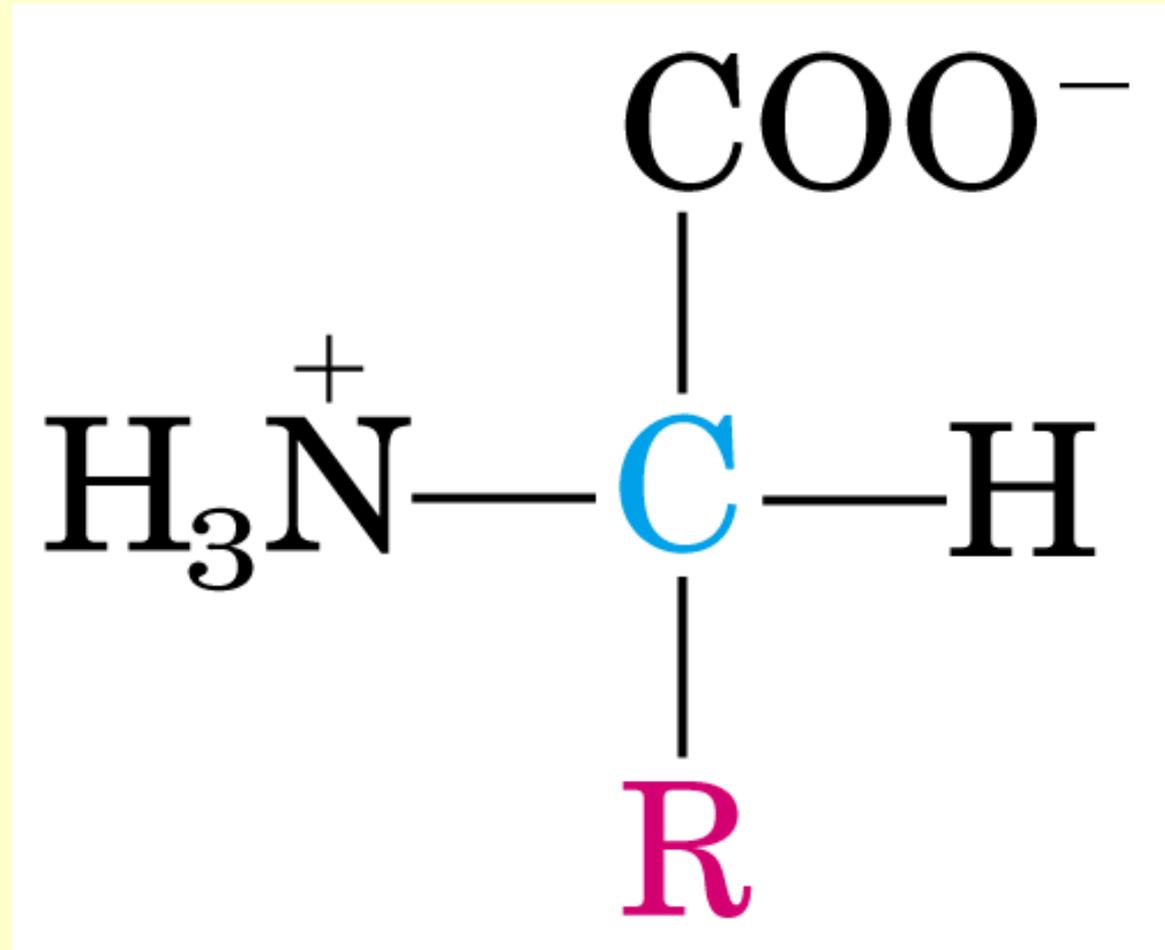
Properties and Conventions Associated with the Standard Amino Acids

Amino acid	Abbreviated names	M_r	pK_a values			pI	Hydropathy index [*]	Occurrence in proteins (%) [†]
			pK_1 (-COOH)	pK_2 (-NH ₃ ⁺)	pK_R (R group)			
Nonpolar, aliphatic R groups								
Glycine	Gly G	75	2.34	9.60		5.97	-0.4	7.2
Alanine	Ala A	89	2.34	9.69		6.01	1.8	7.8
Valine	Val V	117	2.32	9.62		5.97	4.2	6.6
Leucine	Leu L	131	2.36	9.60		5.98	3.8	9.1
Isoleucine	Ile I	131	2.36	9.68		6.02	4.5	5.3
Methionine	Met M	149	2.28	9.21		5.74	1.9	2.3
Aromatic R groups								
Phenylalanine	Phe F	165	1.83	9.13		5.48	2.8	3.9
Tyrosine	Tyr Y	181	2.20	9.11	10.07	5.66	-1.3	3.2
Tryptophan	Trp W	204	2.38	9.39		5.89	-0.9	1.4
Polar, uncharged R groups								
Serine	Ser S	105	2.21	9.15		5.68	-0.8	6.8
Proline	Pro P	115	1.99	10.96		6.48	1.6	5.2
Threonine	Thr T	119	2.11	9.62		5.87	-0.7	5.9
Cysteine	Cys C	121	1.96	10.28	8.18	5.07	2.5	1.9
Asparagine	Asn N	132	2.02	8.80		5.41	-3.5	4.3
Glutamine	Gln Q	146	2.17	9.13		5.65	-3.5	4.2
Positively charged R groups								
Lysine	Lys K	146	2.18	8.95	10.53	9.74	-3.9	5.9
Histidine	His H	155	1.82	9.17	6.00	7.59	-3.2	2.3
Arginine	Arg R	174	2.17	9.04	12.48	10.76	-4.5	5.1
Negatively charged R groups								
Aspartate	Asp D	133	1.88	9.60	3.65	2.77	-3.5	5.3
Glutamate	Glu E	147	2.19	9.67	4.25	3.22	-3.5	6.3

^{*}A scale combining hydrophobicity and hydrophilicity of R groups; it can be used to measure the tendency of an amino acid to seek an aqueous environment (- values) or a hydrophobic environment (+ values). See Chapter 12. From Kyte, J. & Doolittle, R.F. (1982) *J. Mol. Biol.* **157**, 105-132.

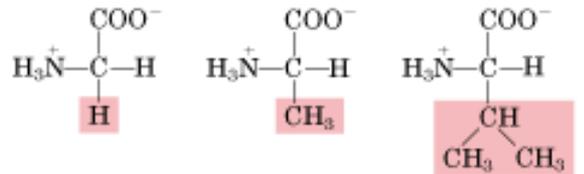
[†]Average occurrence in over 1150 proteins. From Doolittle, R.F. (1989) Redundancies in protein sequences. In *Prediction of Protein Structure and the Principles of Protein Conformation* (Fasman, G.D., ed) Plenum Press, NY, pp. 599-623.

- Em pH fisiológico ($\sim 7,4$) os amino grupos estão protonados e os grupos carboxílicos assumem a forma de base conjugada (carboxilato).



Os aminoácidos podem ser
classificados pelos seus grupos R

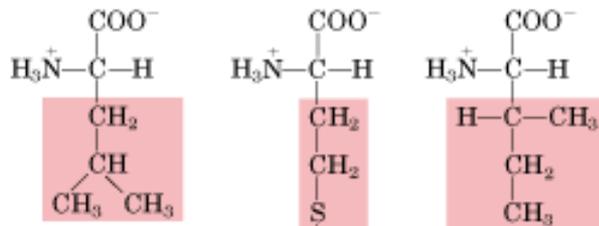
Nonpolar, aliphatic R groups



Glycine

Alanine

Valine

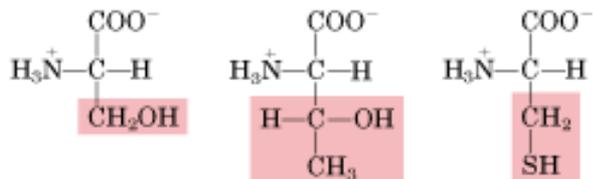


Leucine

Methionine

Isoleucine

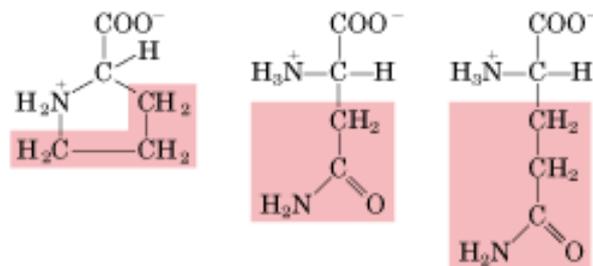
Polar, uncharged R groups



Serine

Threonine

Cysteine

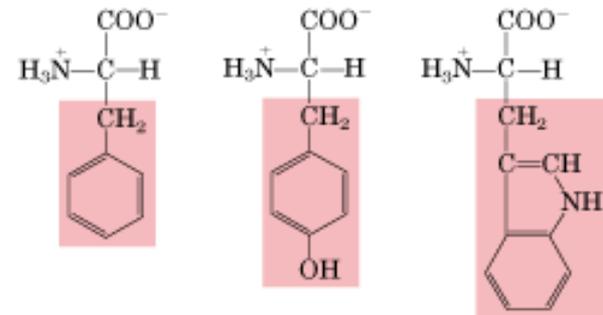


Proline

Asparagine

Glutamine

Aromatic R groups

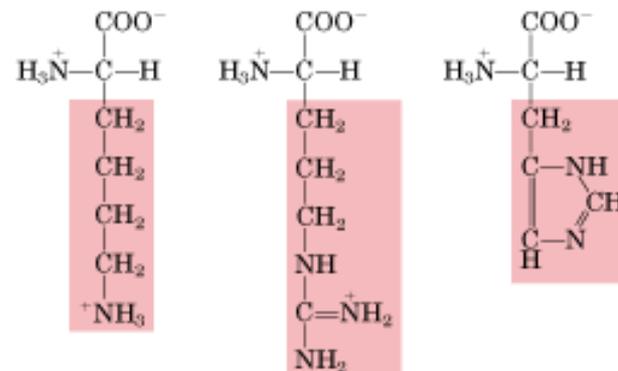


Phenylalanine

Tyrosine

Tryptophan

Positively charged R groups

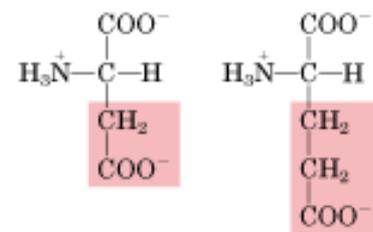


Lysine

Arginine

Histidine

Negatively charged R groups

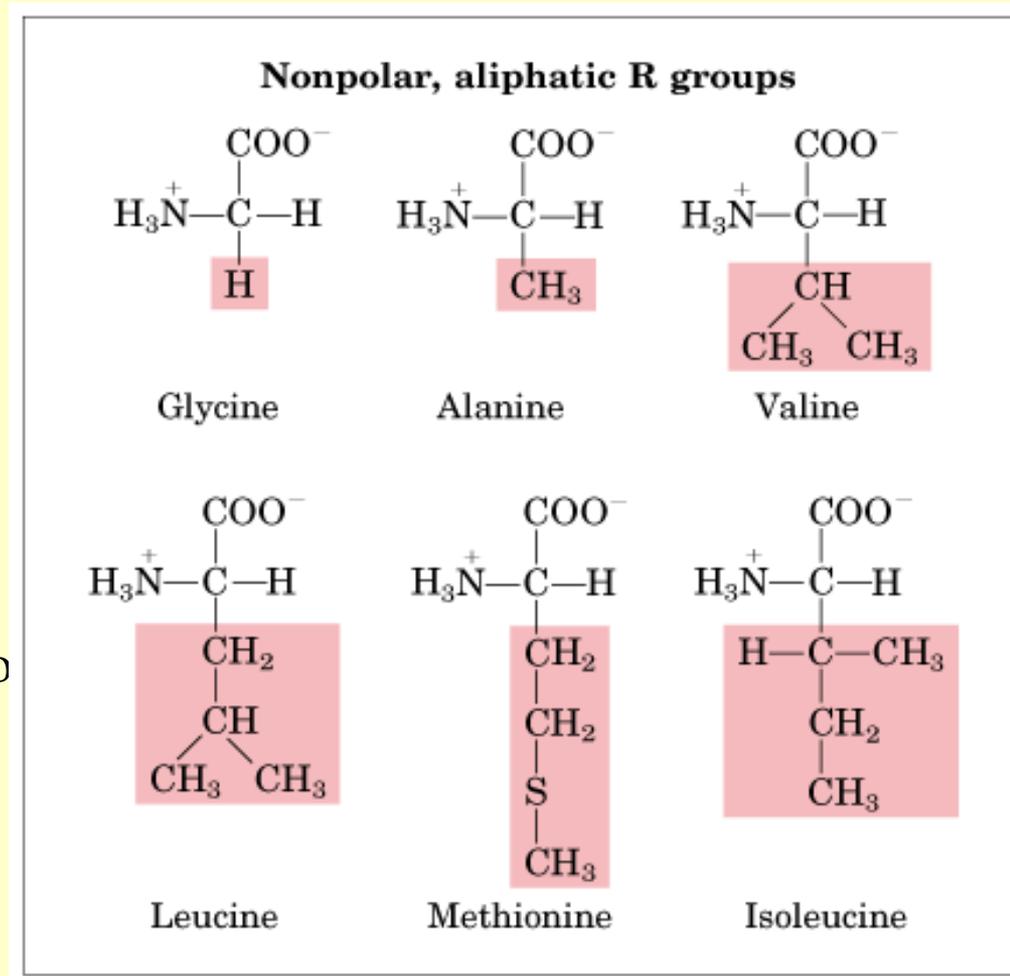


Aspartate

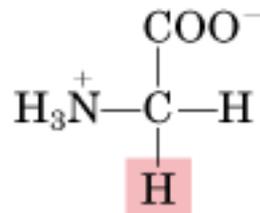
Glutamate

Grupos R não-polares e alifáticos

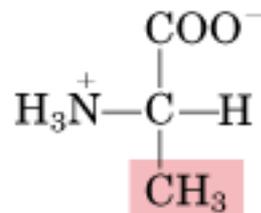
- Os grupos R são hidrocarbonetos e os aminoácidos são **hidrofóbicos** e **não-polares**.
- As cadeias laterais **volumosas** de valina, leucina e isoleucina, são importantes na promoção de **interações hidrofóbicas** no interior das estruturas protéicas.
- A **glicina** é o único com estrutura mais **simples** permitindo uma flexibilidade maior.
- A **prolina** é o **oposto**. O grupo amino secundário (imino) é mantido em uma conformação rígida que reduz a flexibilidade estrutural na cadeia protéica.
- Methionina, um aa que contém enxofre, tem um grupo tioéter não polar



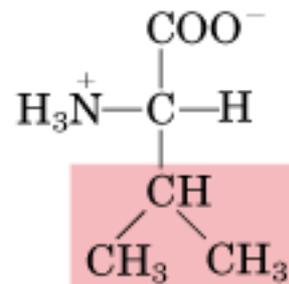
Nonpolar, aliphatic R groups



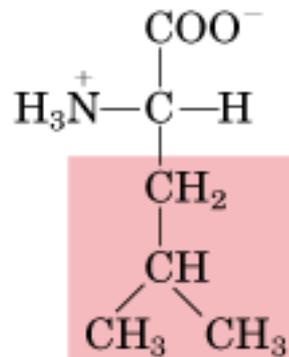
Glycine



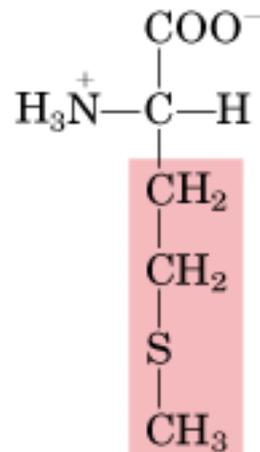
Alanine



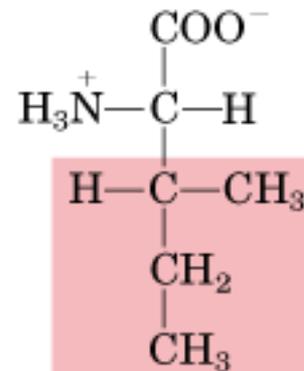
Valine



Leucine



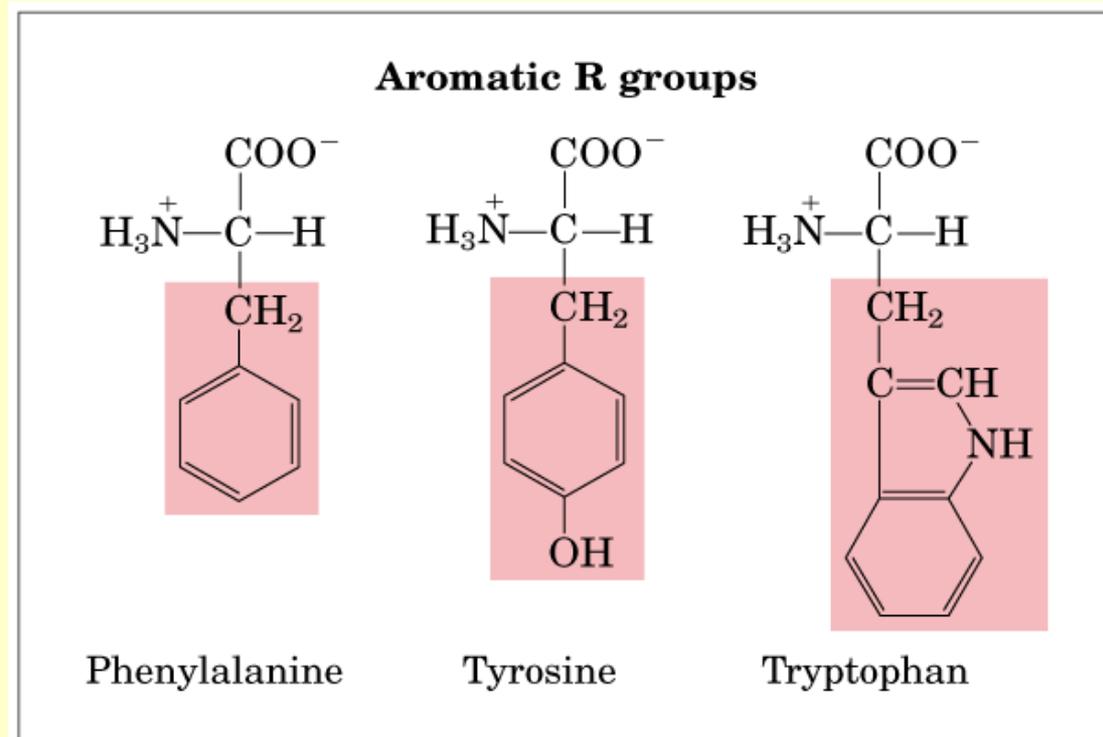
Methionine



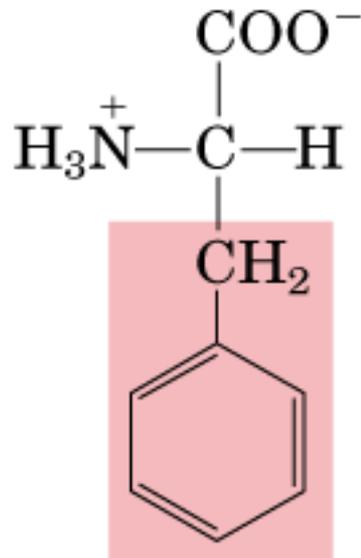
Isoleucine

Grupos R aromáticos

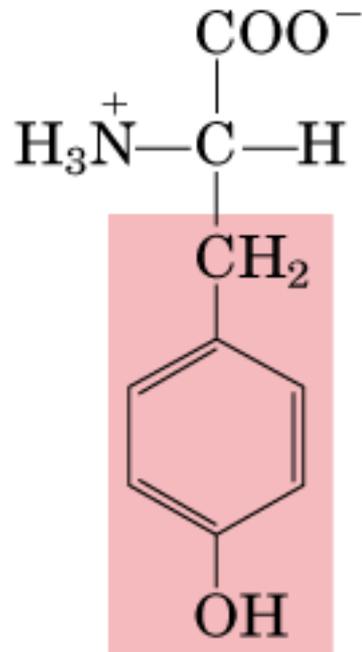
- São relativamente **não-polares**.
- Podem participar de **interações hidrofóbicas**, que são razoavelmente fortes quando os grupos aromáticos estão reunidos um do lado do outro.
- O grupo hidroxila da tirosina pode formar pontes de hidrogênio e isso atua como um grupo funcional importante na atividade de algumas enzimas.
- A tirosina e o triptofano são mais polares devido ao grupo hidroxila e nitrogênio.



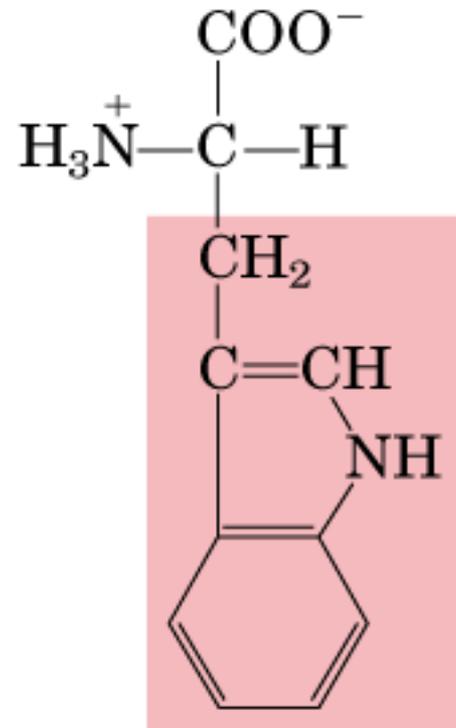
Aromatic R groups



Phenylalanine



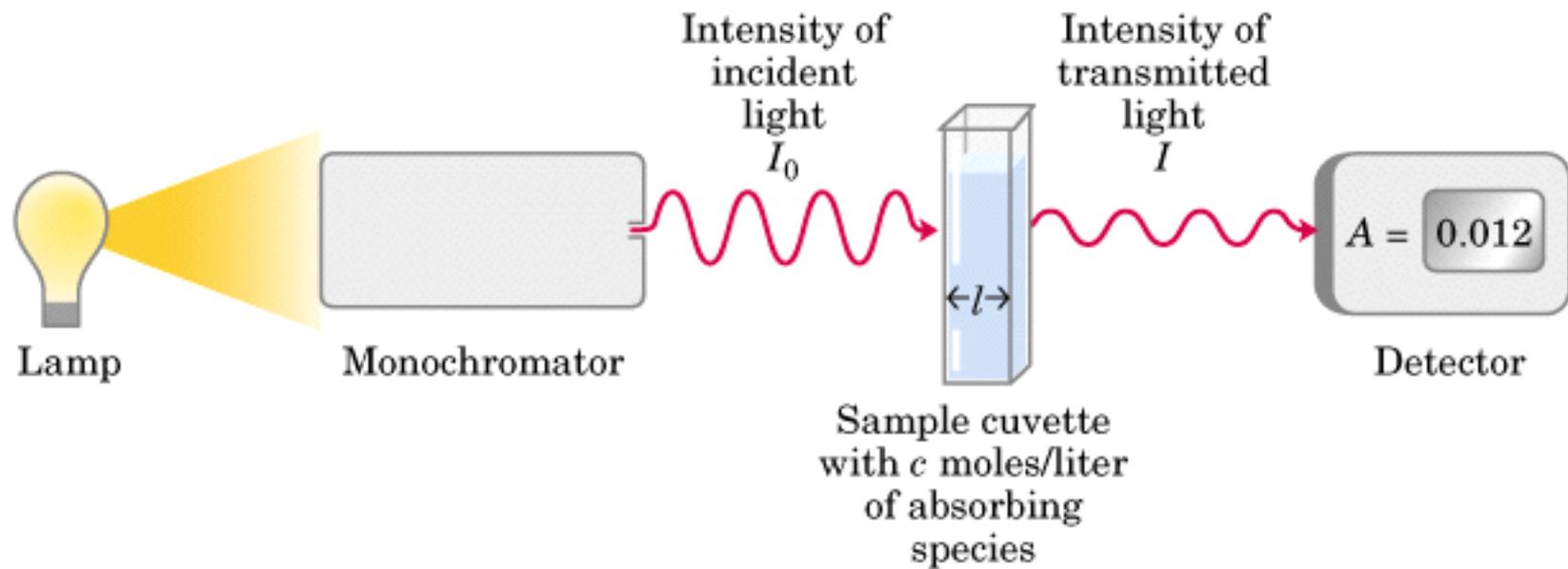
Tyrosine

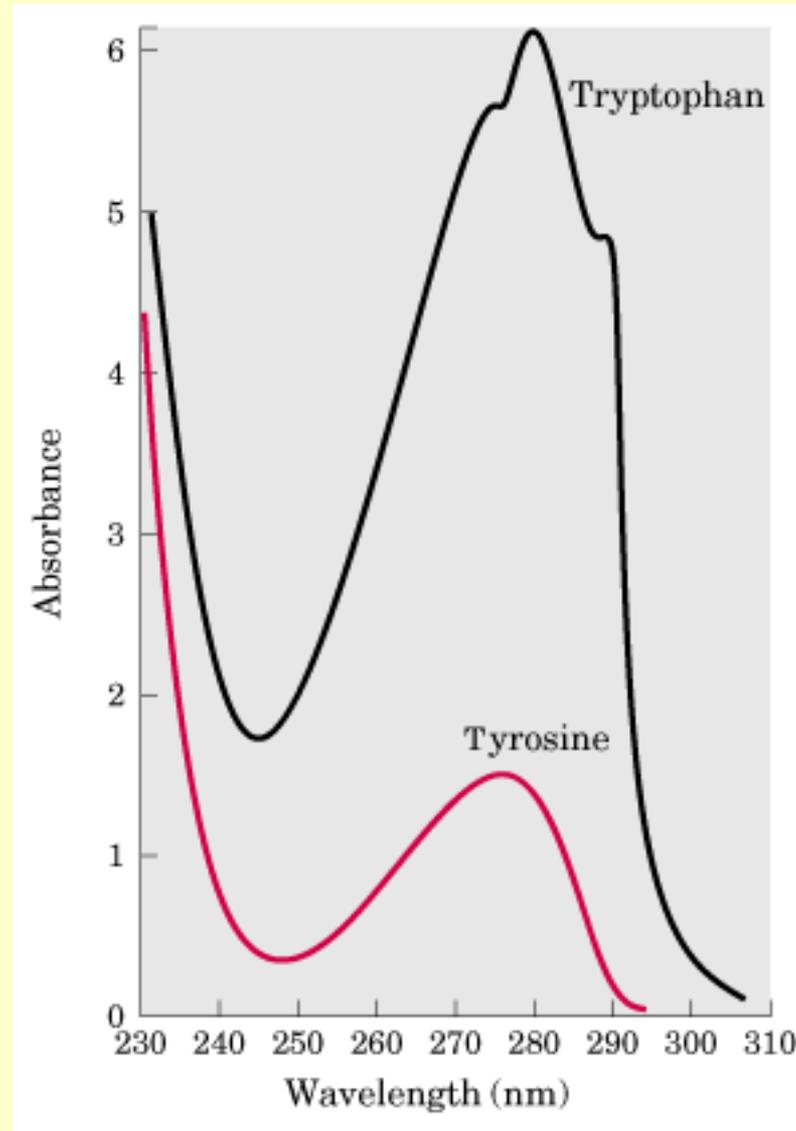


Tryptophan

Absorção de luz

- O triptofano, a tirosina e em menor extensão, a fenilalanina, absorvem luz na região ultra-violeta do espectro.
- Este fato é responsável pela forte e característica absorção da luz pelas proteínas em comprimento de onda de 280 nm





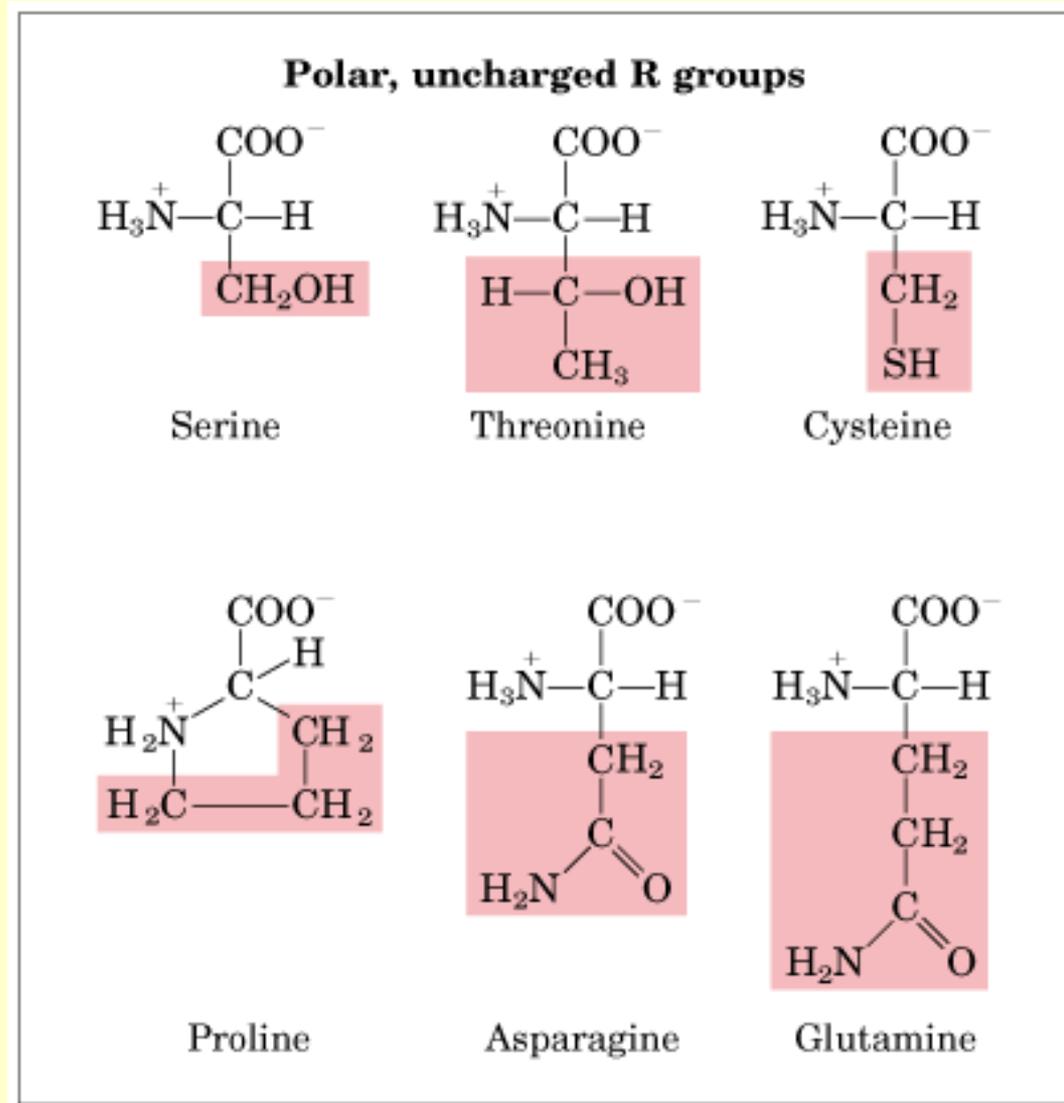
Responsável pela forte e característica absorção de luz pelas proteínas a 280 nm

Grupos R não carregados, mas polares

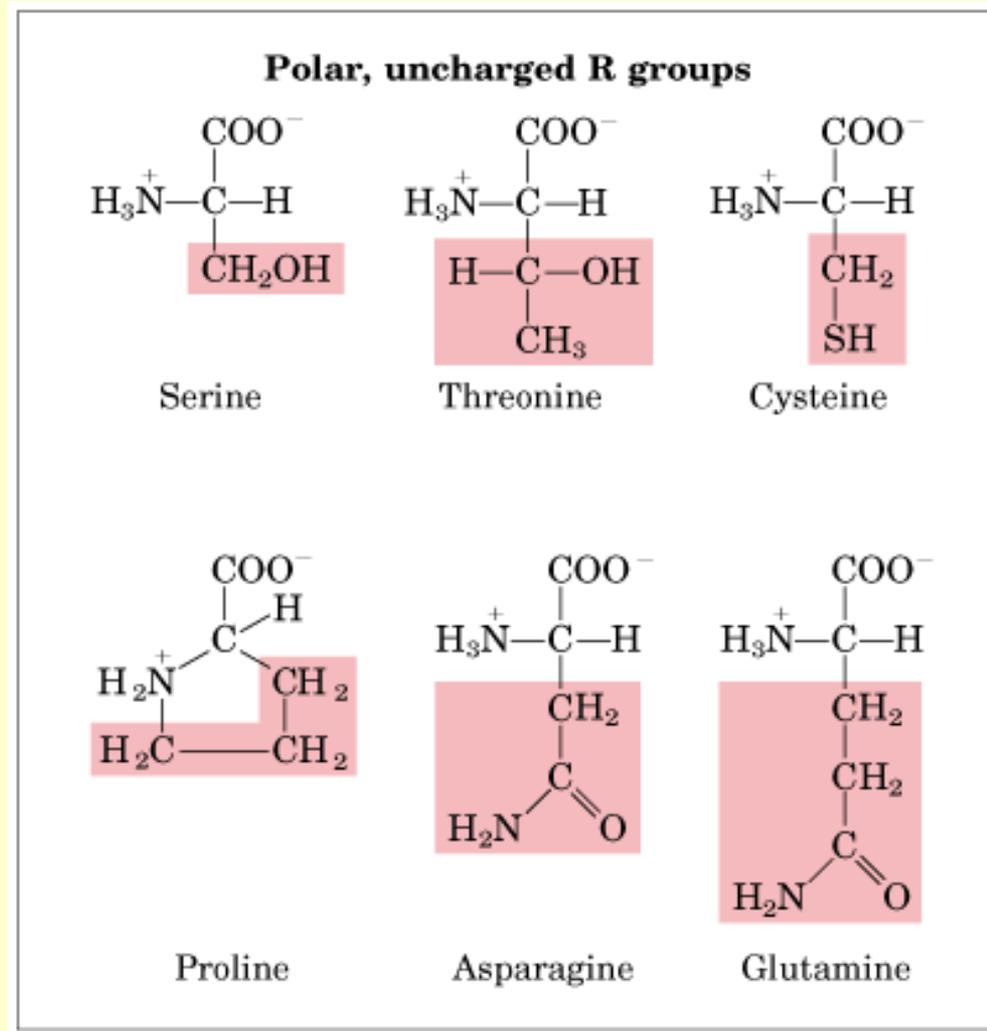
- São **mais** solúveis em água, grupos que formam pontes de hidrogênio com a água.

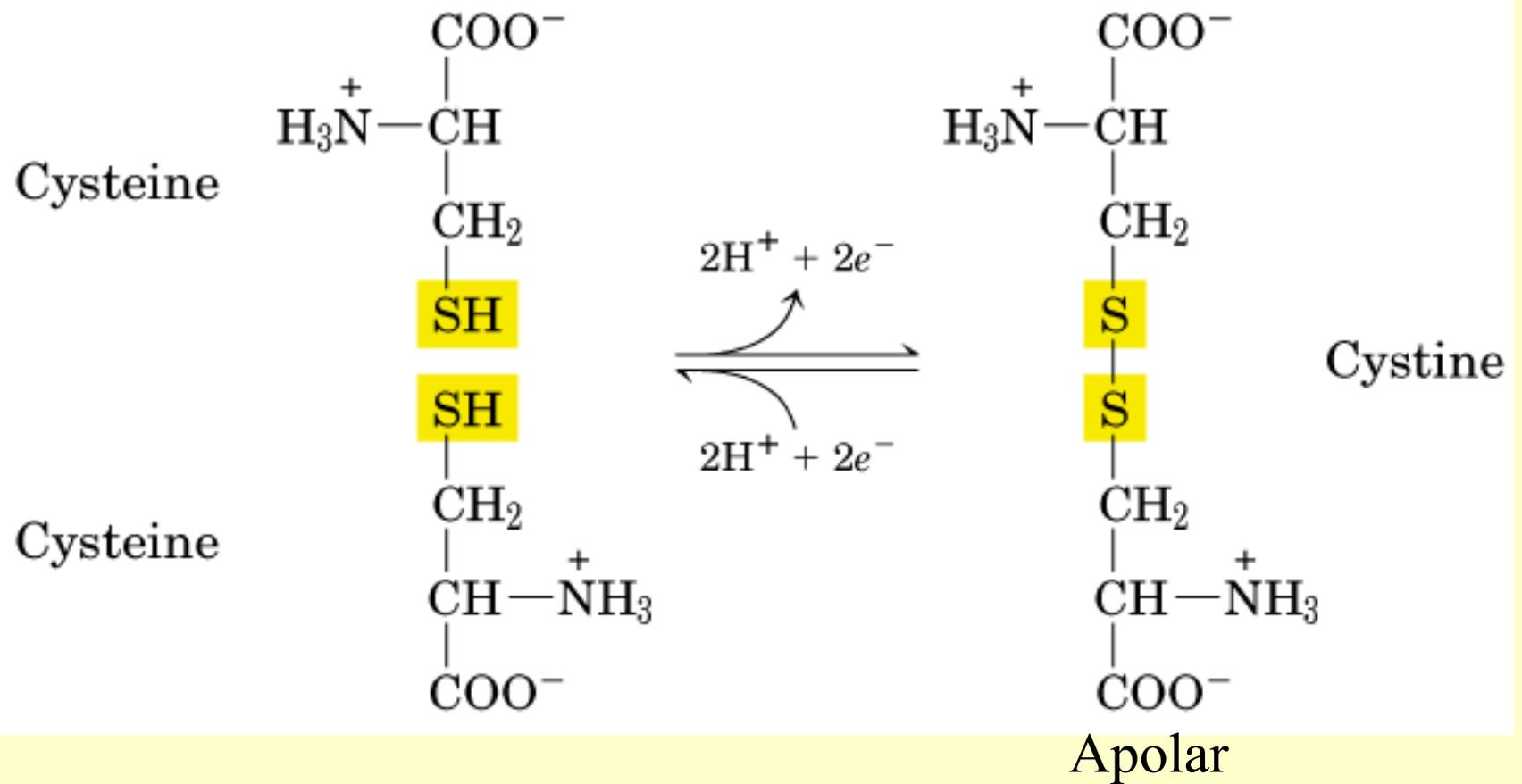
- A polaridade da serina e da treonina é devido ao **grupo hidroxila**

A da asparagina e da glutamina é devida aos grupos **amina**

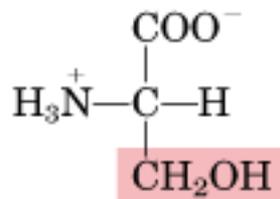


- Asparagina e glutamina são amidas de dois outros aminoácido, o glutamato e aspartato.
- A **cisteína** tem um grupo **tiol** que é aproximadamente tão ácido quanto o grupo hidroxila da tirosina.
- A **cisteína** é facilmente oxidada para formar um aminoácido dimérico, unido covalentemente por uma **ponte dissulfeto**, a **cistina**.

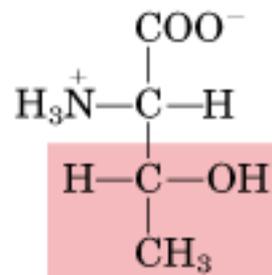




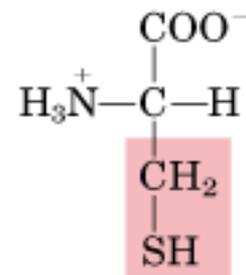
Polar, uncharged R groups



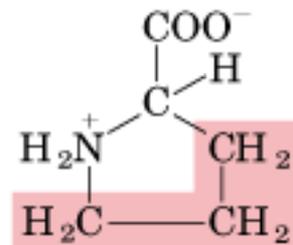
Serine



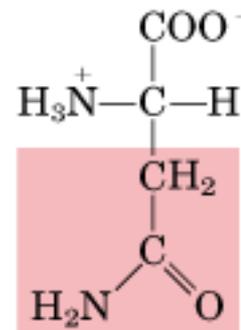
Threonine



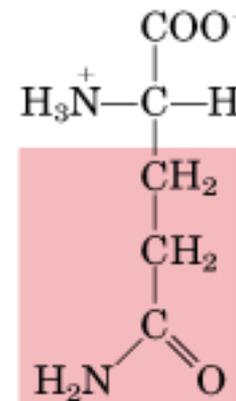
Cysteine



Proline

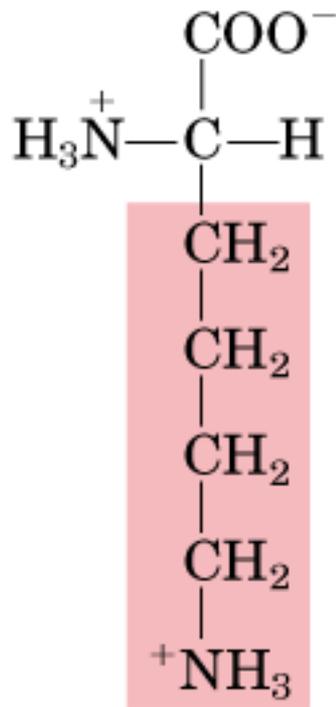


Asparagine

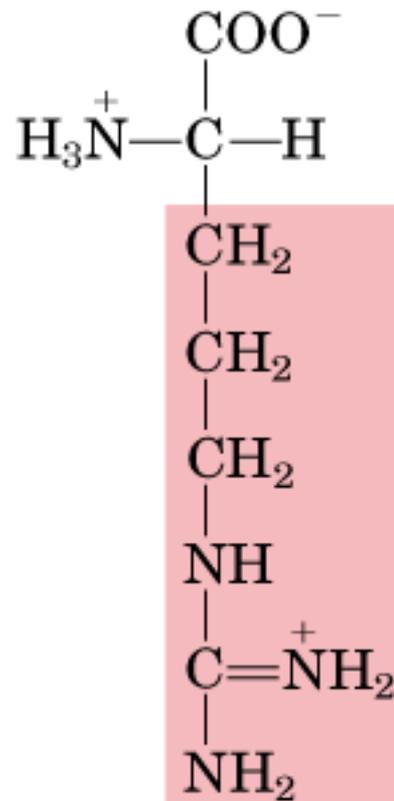


Glutamine

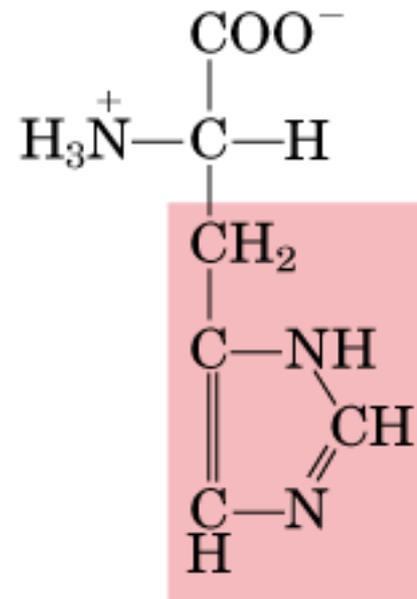
Positively charged R groups



Lysine



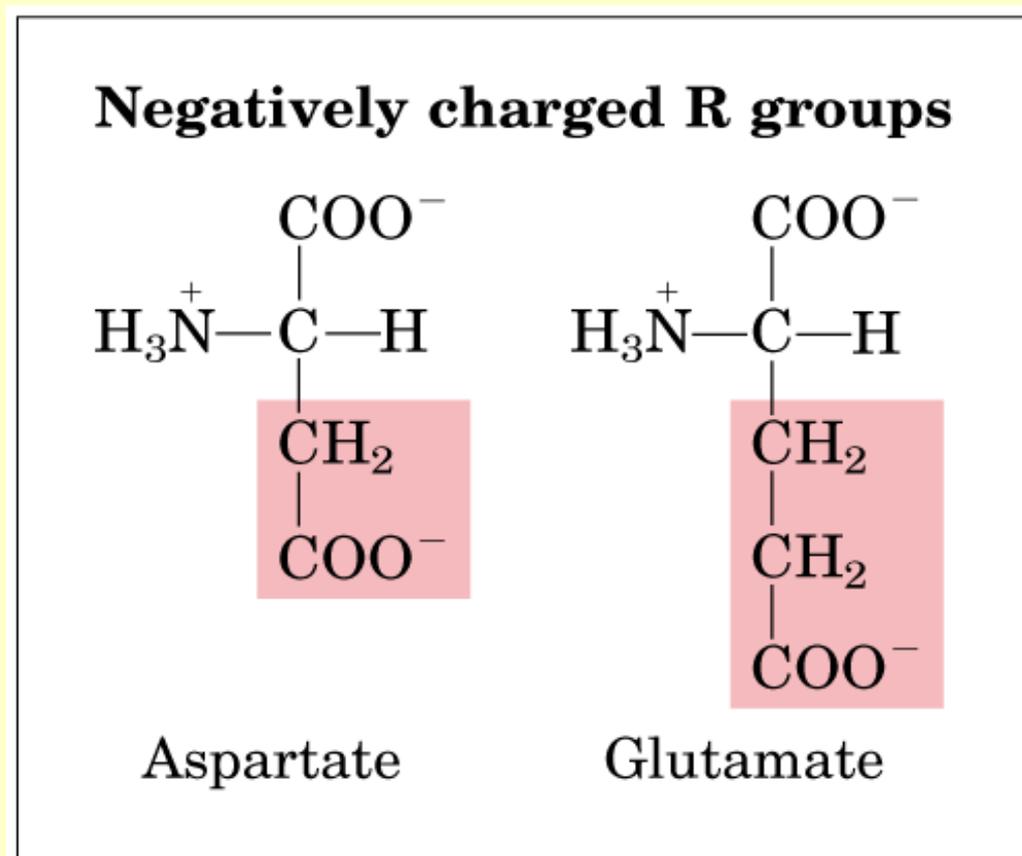
Arginine
Grupo guanidino



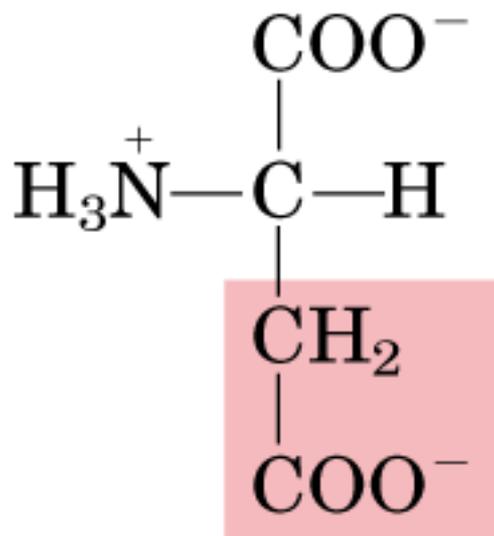
Histidine

Grupos R carregados negativamente

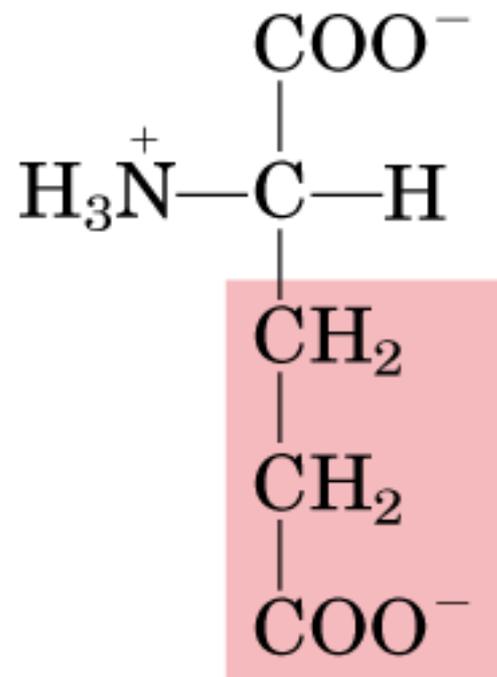
- Aspartato e glutamato têm carga líquida **negativa** em **pH 7**
- Eles possuem um segundo grupo carboxila
- São os compostos originários da asparagina e da glutamina.



Negatively charged R groups



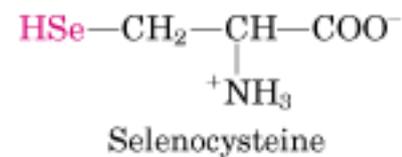
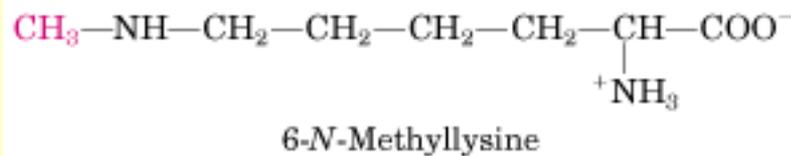
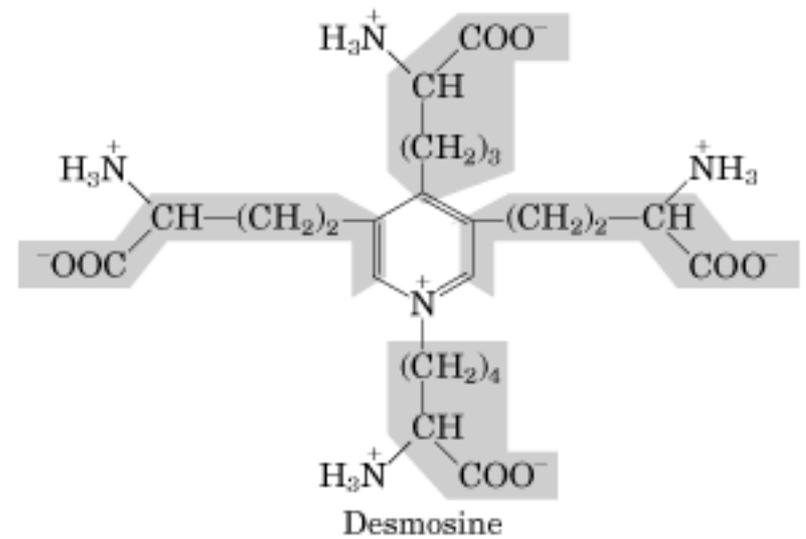
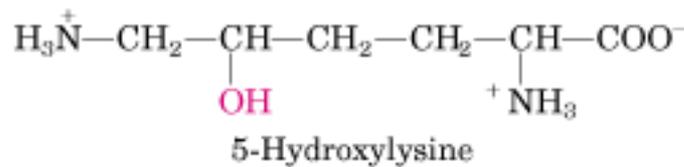
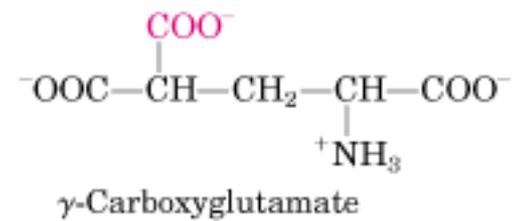
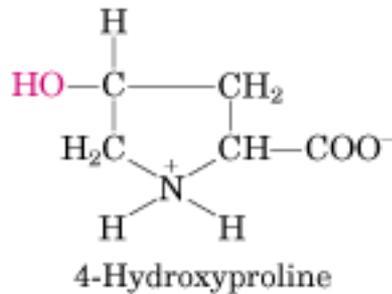
Aspartate



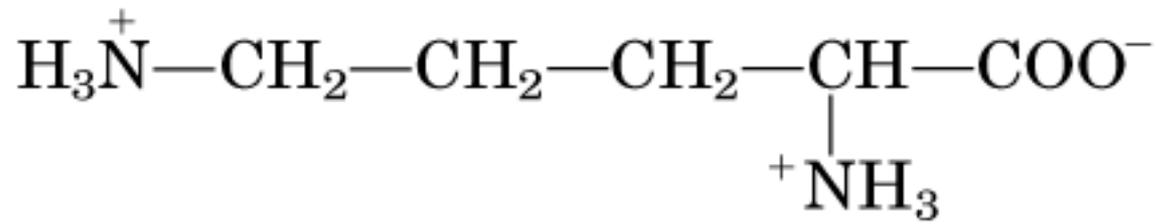
Glutamate

A células também contêm aminoácidos diferentes dos primários

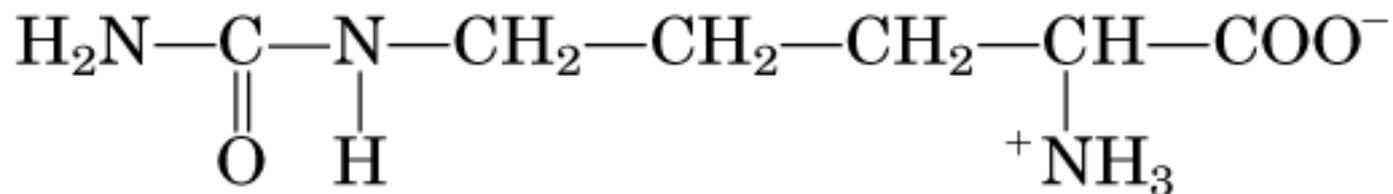
- Além dos 20 aminoácidos que são comuns a todas as proteínas, outros aminoácidos têm sido encontrados em apenas alguns tipos de proteína.
- Eles são **derivados** dos aminoácidos padrão.
- A ornitina e a citrulina são intermediários importantes na biossíntese da arginina e no ciclo da uréia.
- A 4-hidroxiprolina é encontrada nas proteínas da parede celular de vegetais.
- A 5-hidroxilisina é encontrada no colágeno, proteína fibrosa do tecido conjuntivo.



(a)



Ornithine

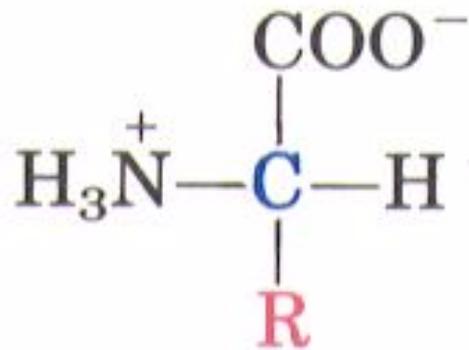


Citrulline

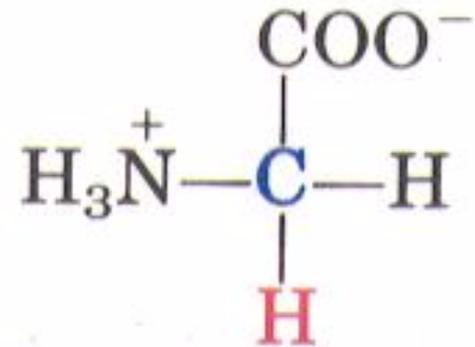
(b)

Intermediários do ciclo da uréia

Em todos os aminoácidos padrão, exceto a glicina, o carbono alfa é **assimétrico**

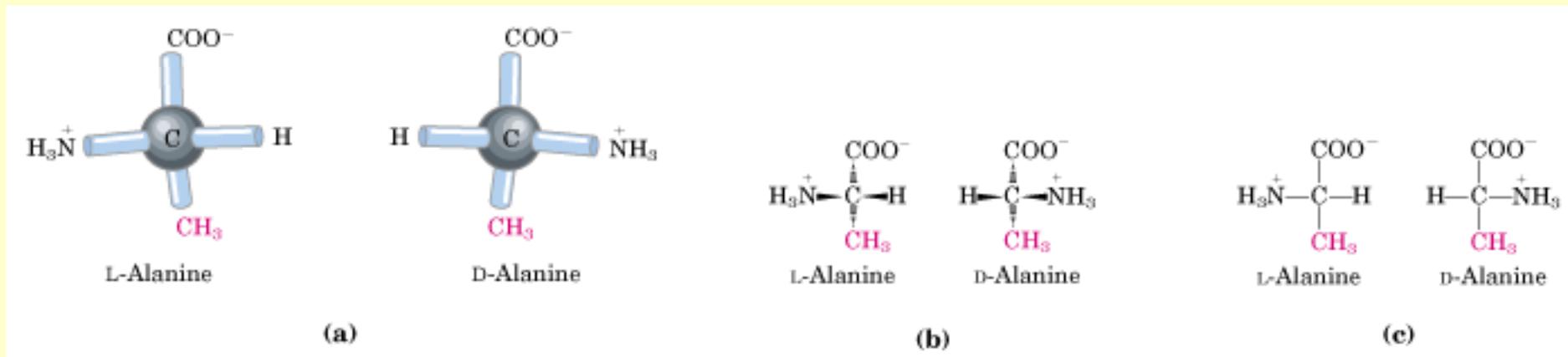


Aminoácido

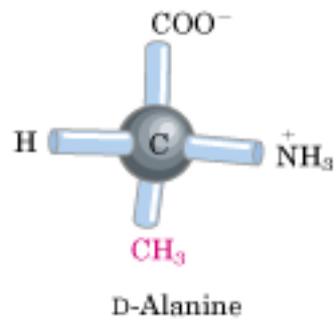
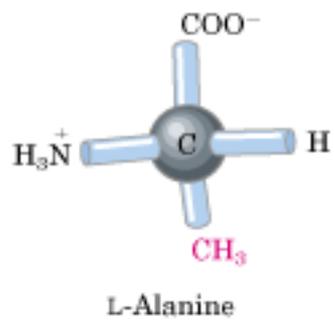


Glicina

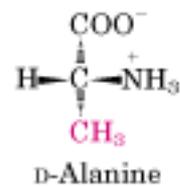
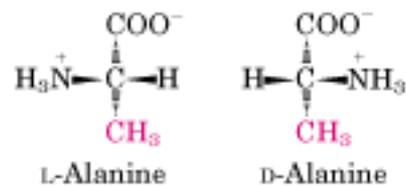
O carbono alfa é um centro quiral



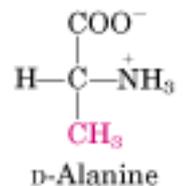
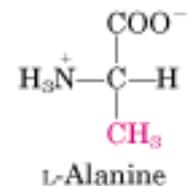
- Devido ao arranjo tetraédrico dos orbitais de ligação ao redor do carbono alfa dos aminoácidos, os quatro grupos substituintes podem ocupar **duas disposições espaciais** distintas, que são imagens especulares, **não superponíveis**.
- Estas formas são chamadas de **enantiômeros** uma classe dos **estereoisômeros**



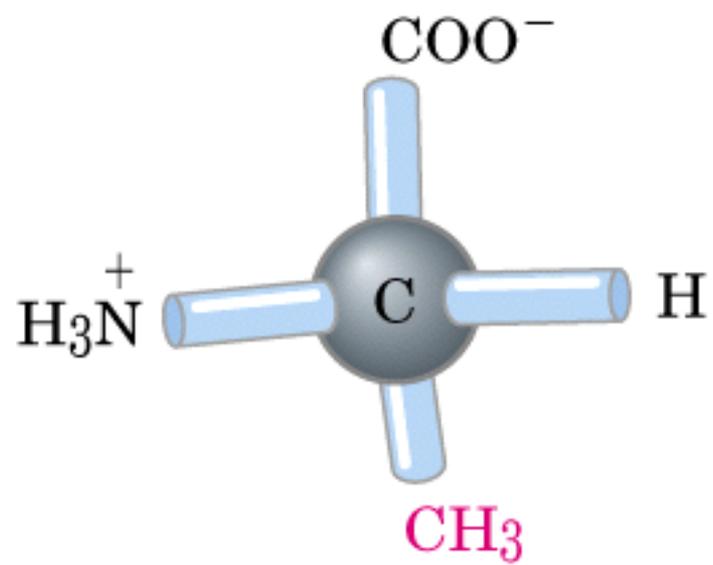
(a)



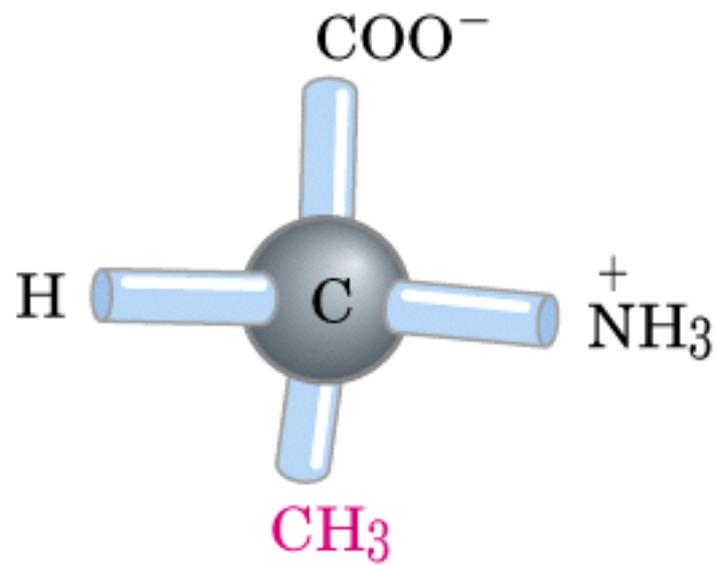
(b)



(c)

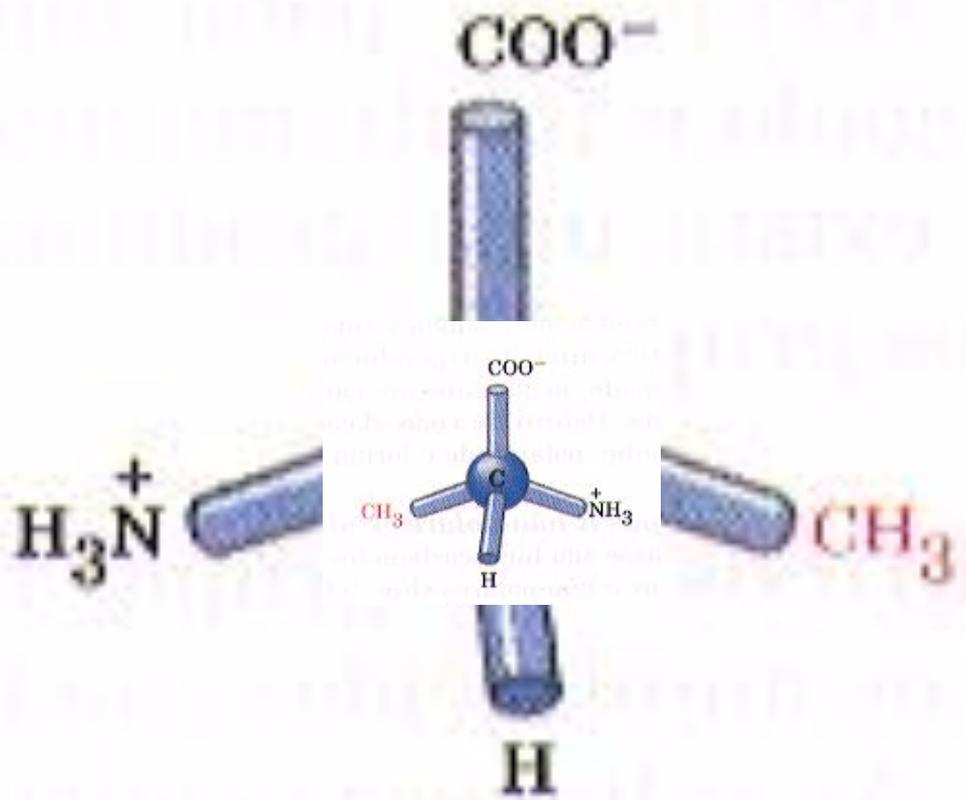


L-Alanine

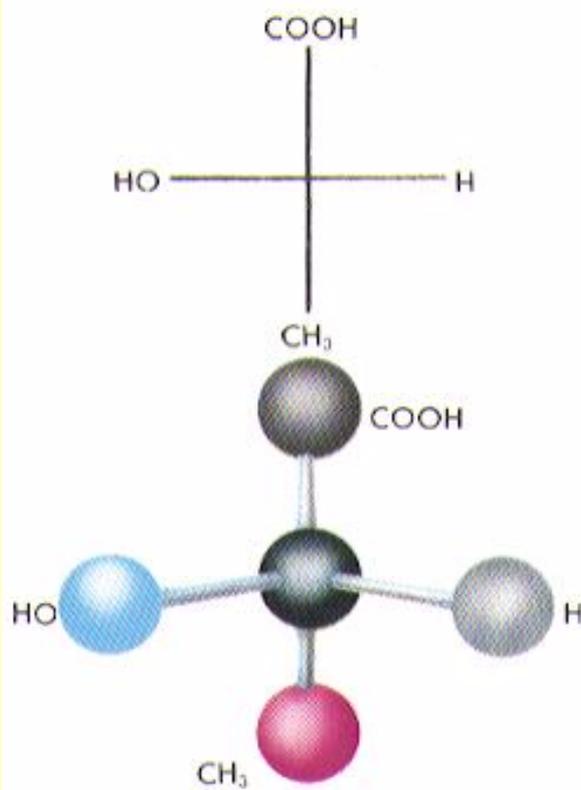


D-Alanine

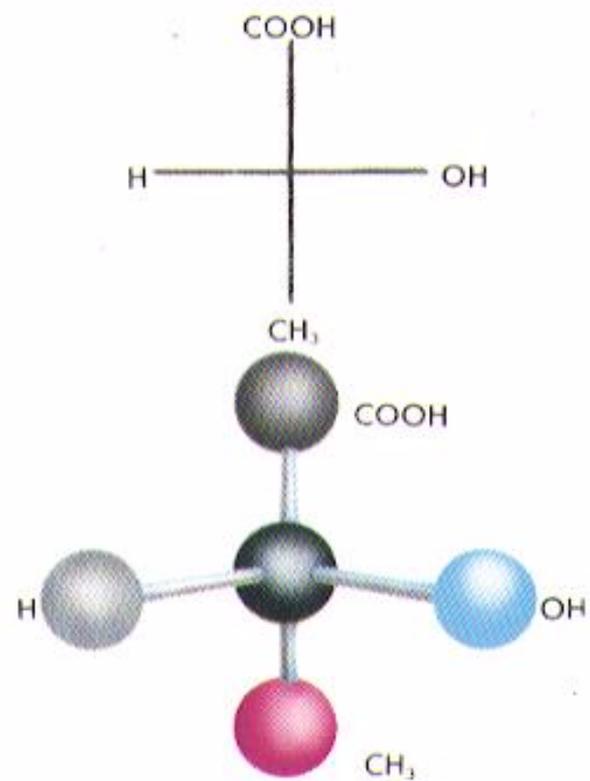
(a)



L-alanina



acido D-(+)-lattico

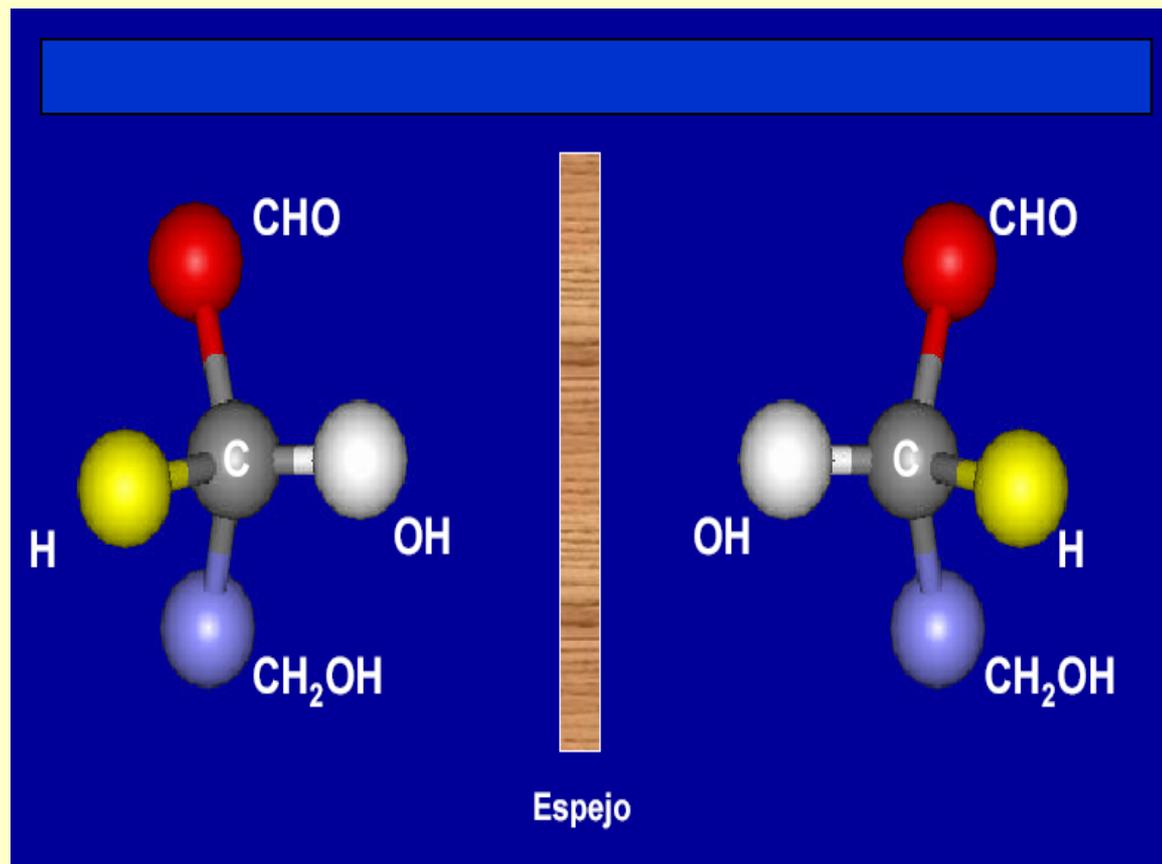


acido L-(-)-lattico

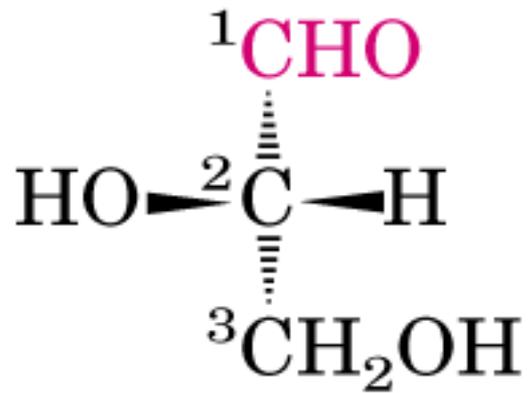
acido lattico: $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-COOH}$

A classificação e nomenclatura dos estereoisômeros está baseada na **configuração absoluta** dos substituintes do carbono alfa

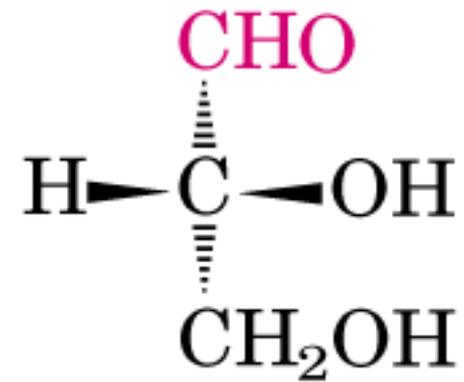
- O **gliceraldeído** foi escolhido como composto de **referência**.
- O gliceraldeído é um açúcar com 3 átomos de carbono.
- A nomenclatura das diferentes configurações de açúcares e dos aminoácidos está baseada na configuração absoluta do gliceraldeído, estabelecida por análises de difração de raios-X



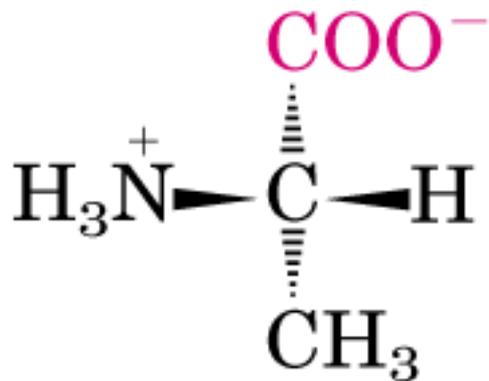
A convenção de Fisher



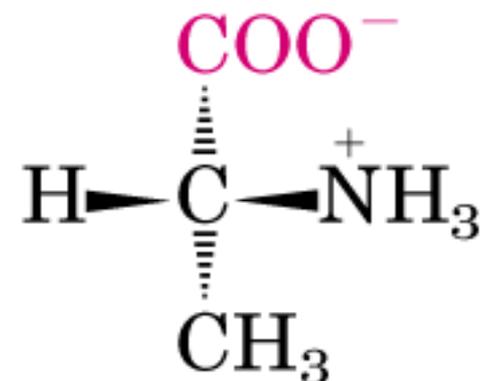
L-Glyceraldehyde



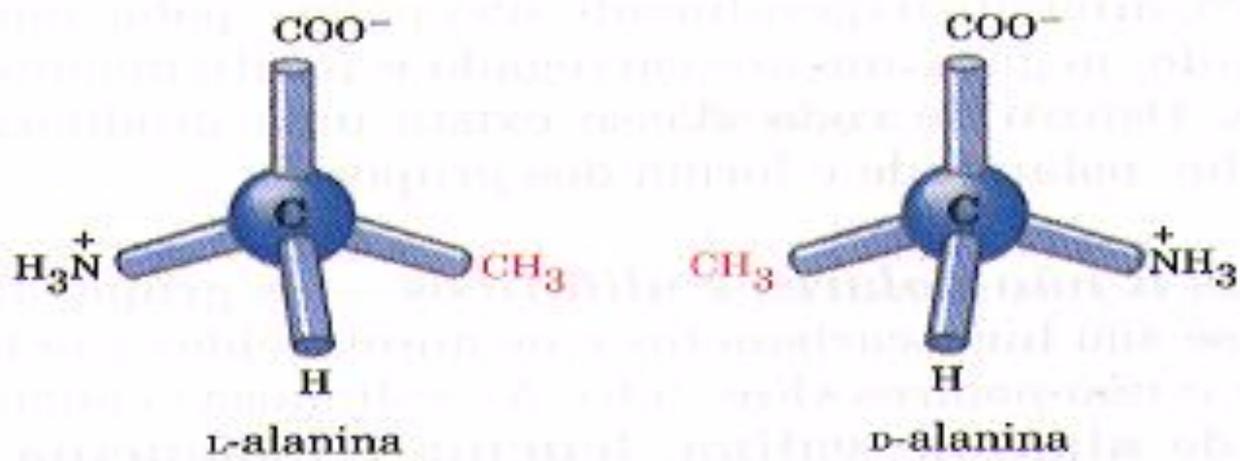
D-Glyceraldehyde



L-Alanine



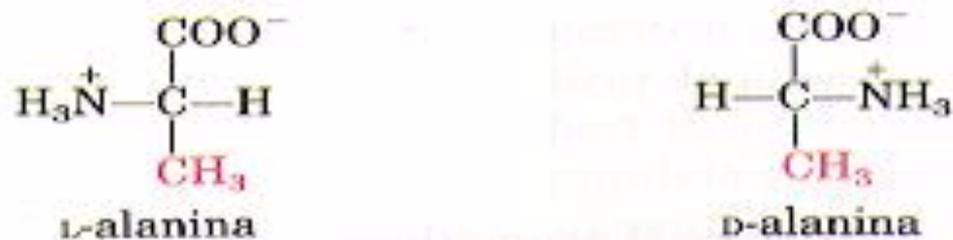
D-Alanine



(a)



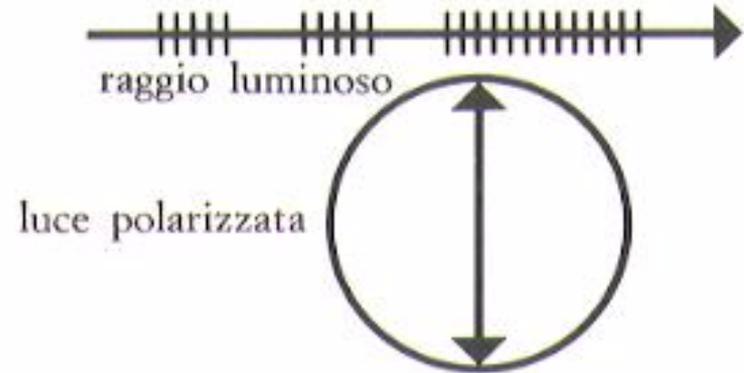
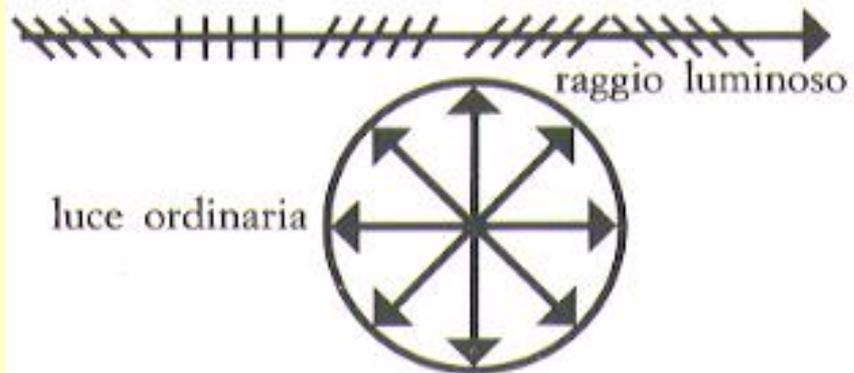
(b)



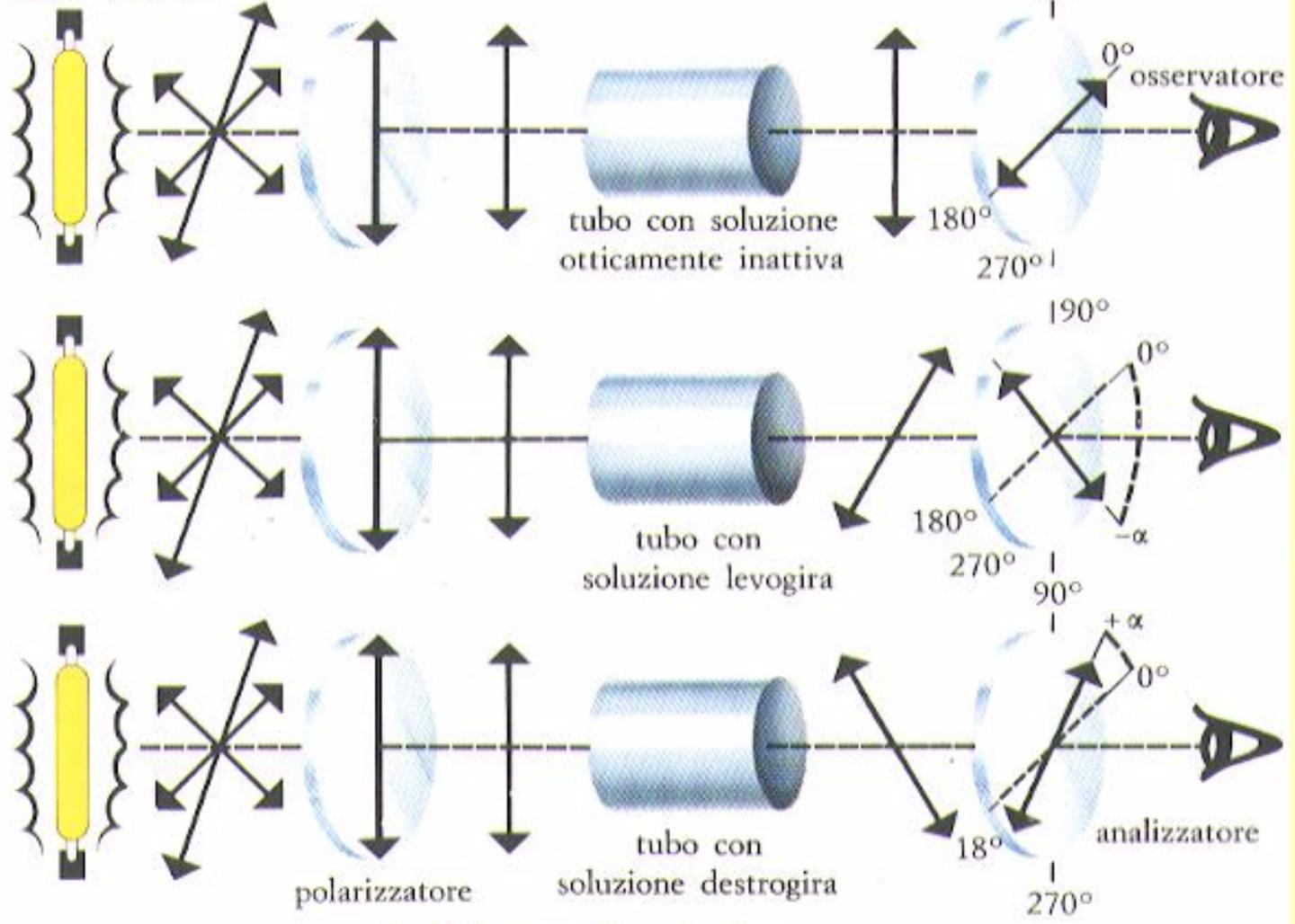
Todas as moléculas com centros quirais são também opticamente ativas

- Elas podem girar o plano da luz plano-polarizada.
- Essa rotação é diferente para os diferentes estereoisômeros.

Stereoisomeria ottica



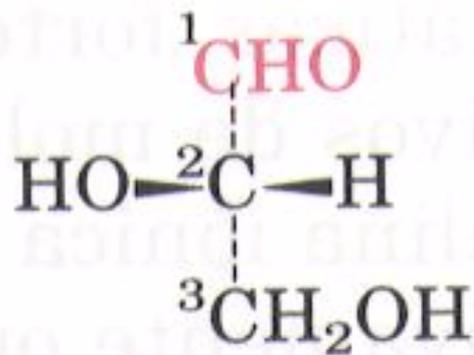
lampada di sodio



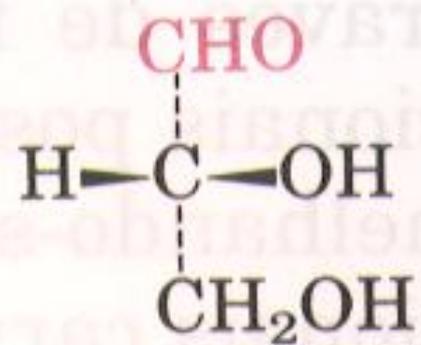
2. Schema di polarimetro.

A configuração absoluta

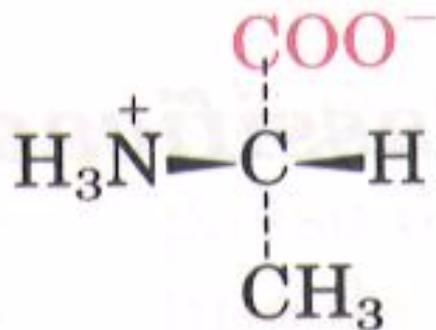
- Os estereoisômeros de todos os compostos quirais que possuem configuração relacionadas ao **L**-gliceraldeído são designados pela letra **L**



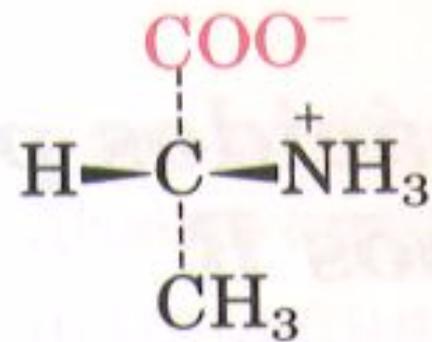
L-gliceraldeído



D-gliceraldeído



L-alanina



D-alanina

Os símbolos **D-** e **L-** referem-se à configuração absoluta dos substituintes ao redor do átomo de carbono quiral

- Os estereoisômeros de todos os compostos quirais que possuem configuração relacionadas ao **L**-gliceraldeído são designados pela letra **L** (de levorrotatório, que desvia a luz para a direita)
- Os estereoisômeros relacionados ao **D**-gliceraldeído são designados pela letra **D** (de destrorrotatório)

Entretanto os símbolos **D** e **L** referem-se à configuração absoluta dos substituintes ao redor do carbono quiral

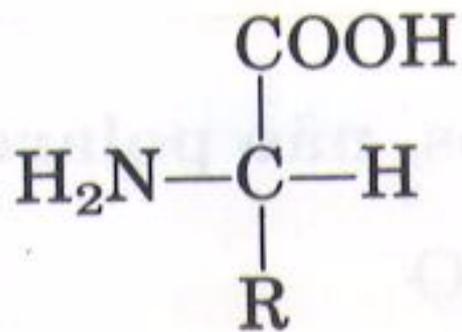
Não determina desvio do plano da luz plano-polarizada

As proteínas contém **L**-aminoácidos

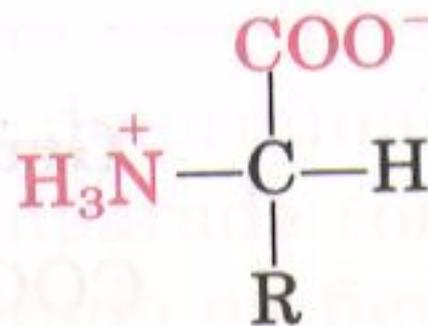
- Quase todos os compostos biológicos com centro quiral ocorrem naturalmente em apenas uma forma estereoisomérica, **D** ou **L**
- Os aminoácidos nas moléculas proteicas são sempre **L**-estereoisômeros.
- Os **D**-aminoácidos foram encontrados apenas em pequenos peptídios que têm função de antibiótico (ex. na gramicidina S, antibiótico produzido pela bactéria *Bacillus brevis*)

Em soluções aquosas os aminoácidos estão ionizados

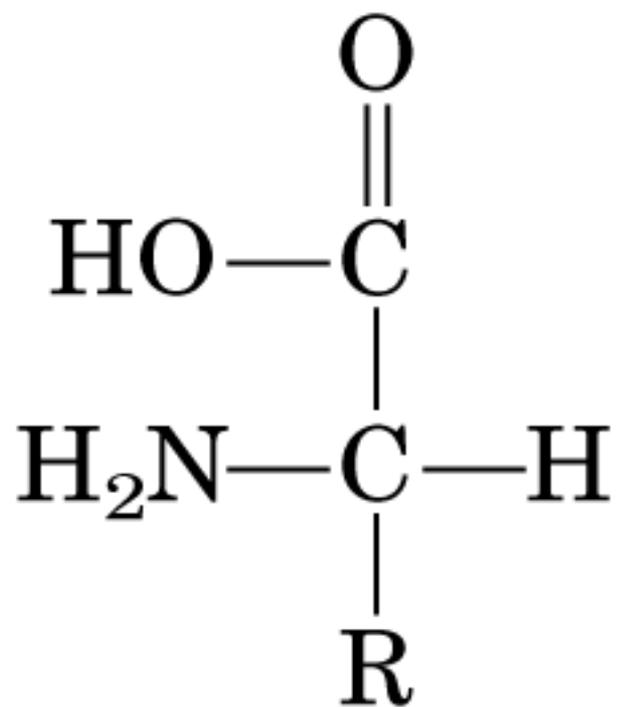
- Os aminoácidos podem agir como **ácidos** ou **bases**
- Os alfa-aminoácidos que têm um único grupo carboxila e um único grupo amino, cristalizam-se de soluções aquosas neutras como espécies totalmente ionizadas conhecidas como “**zwitterions**” (palavra alemã para íons híbridos)
- Cada zwitterion tem uma carga **positiva** e uma **negativa**.
- São eletricamente **neutros**, não migram quando colocados em um campo elétrico



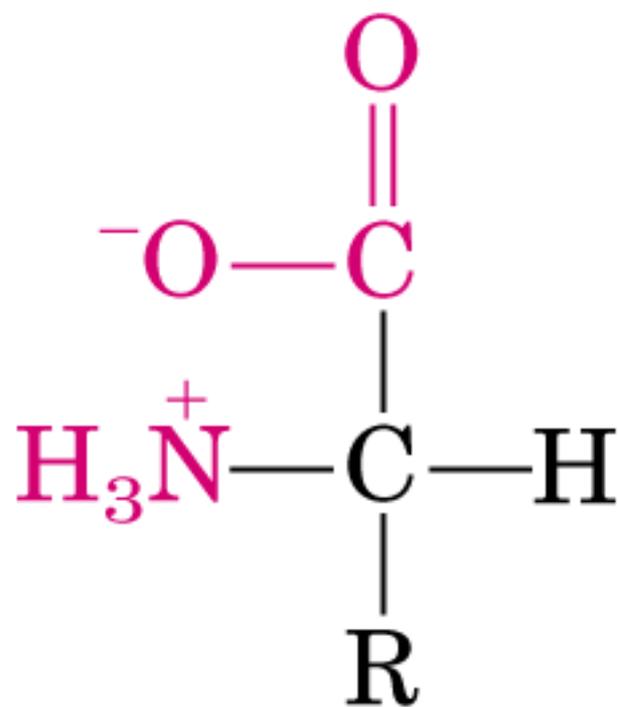
Forma não iônica



Forma Zwitterion



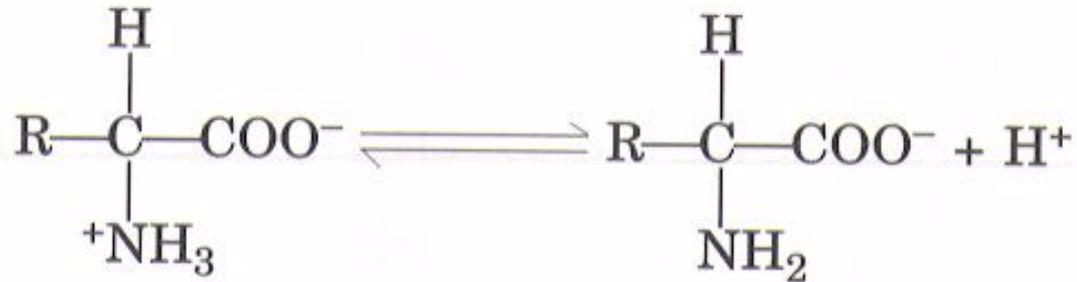
Nonionic
form



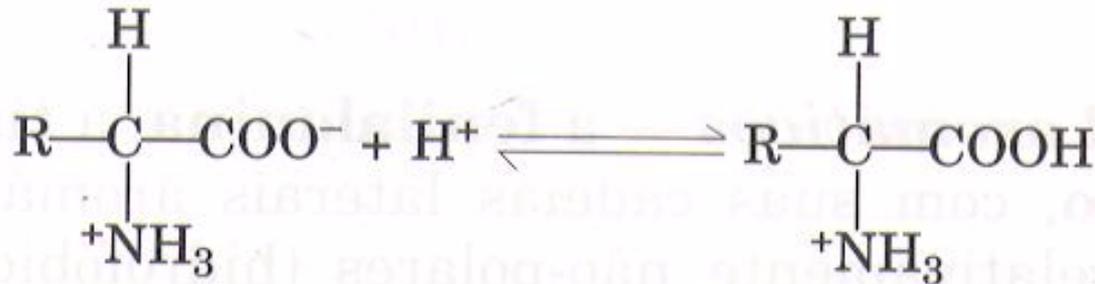
Zwitterionic
form

Os aminoácidos podem agir como bases e como ácidos

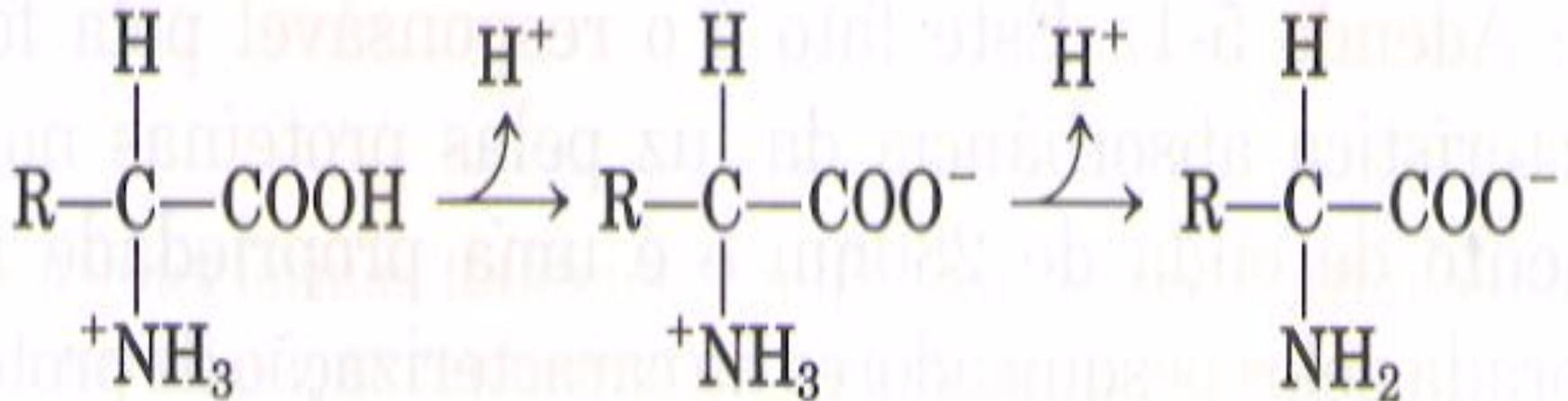
- Quando um aminoácido cristalino como a alanina é colocado em água ele existe como “zwitterion”, o qual pode agir tanto como ácido como base.

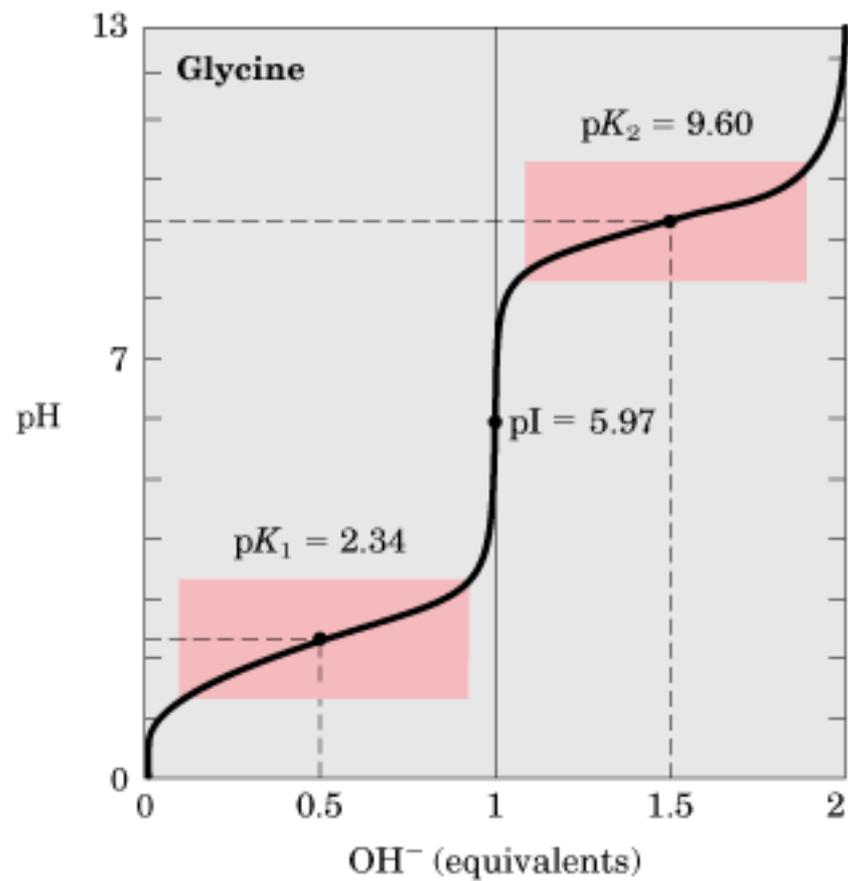
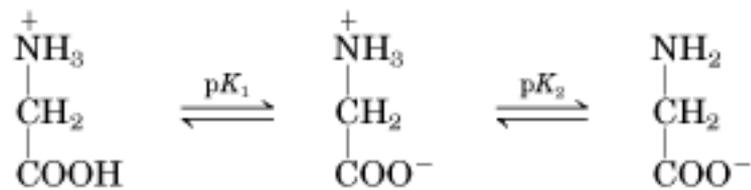


como uma base (receptor de prótons):



Um aminoácido simples como a alanina, é um ácido diprótico





pK_a

2

4

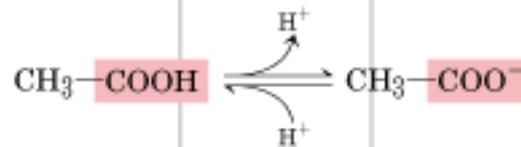
6

8

10

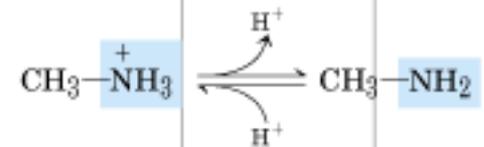
12

Methyl-substituted
carboxyl and
amino groups



Acetic acid

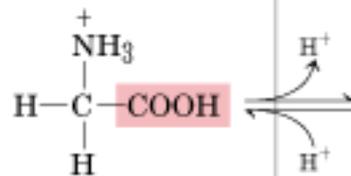
The normal pK_a for a
carboxyl group is about 4.8.



Methylamine

The normal pK_a for an
amino group is about 10.6.

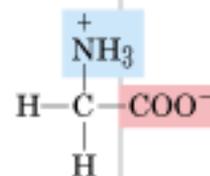
Carboxyl and
amino groups
in glycine



α -Amino acid (glycine)

$pK_a = 2.34$

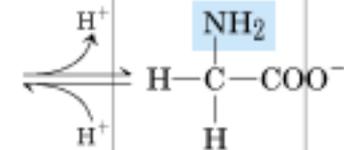
Repulsion between the amino
group and the departing proton
group, and oppositely charged
groups lower the pK_a by stabi-
lizing the zwitterion.



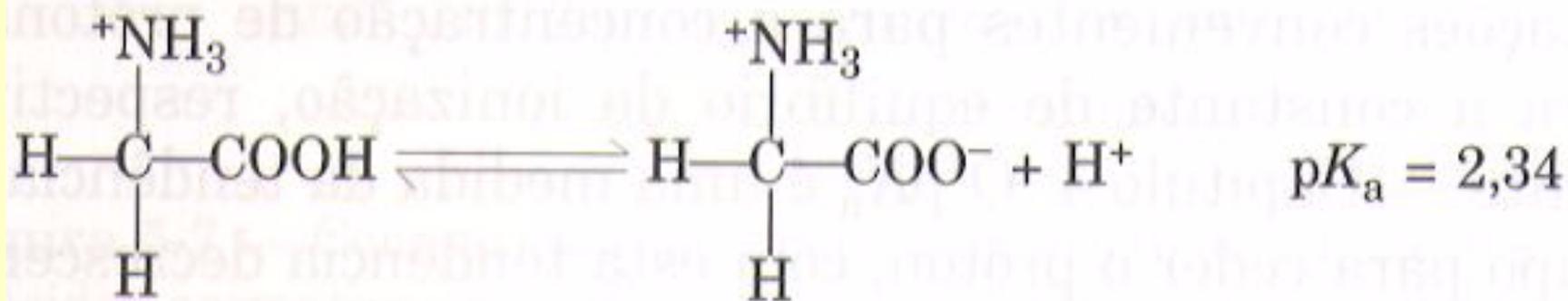
α -Amino acid (glycine)

$pK_a = 9.60$

Electronegative oxygen atoms
in the carboxyl group pull electrons
away from the amino group,
lowering its pK_a .

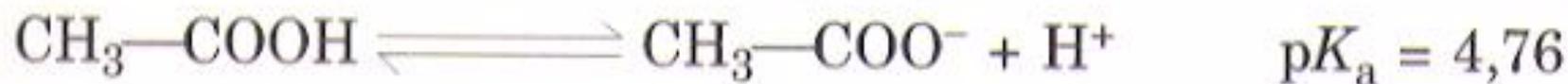


α -aminoácido (glicina)



(a)

Ácido acético



(b)

O ponto isoelétrico

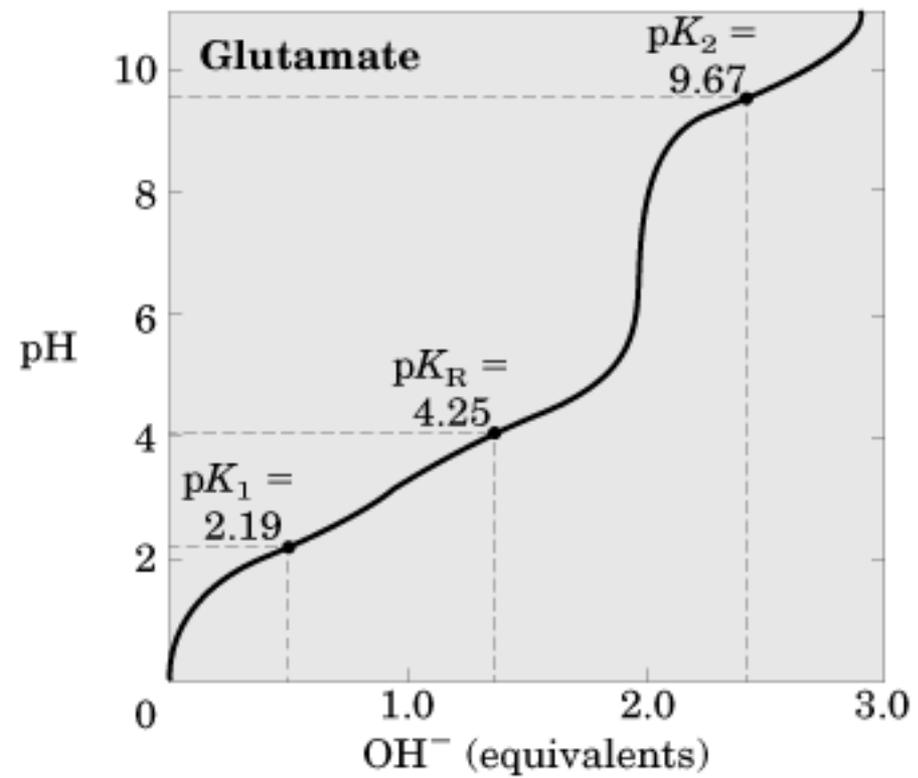
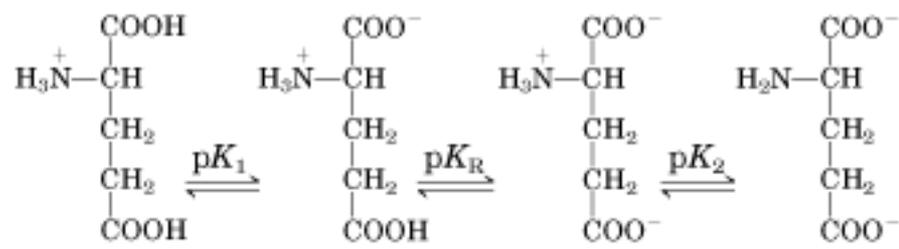
- O ponto de inflexão no qual a remoção do primeiro próton da glicina está quase completa e a remoção do segundo apenas começou é característico.
- Neste pH, a glicina está presente principalmente como o **íon dipolar**, totalmente ionizada, porém **sem carga líquida**.
- Esse é o ponto isoelétrico ou **pI**

Para um aminoácido como a glicina, que não tem grupo R ionizável, o pI é a média aritmética dos dois valores de pKa

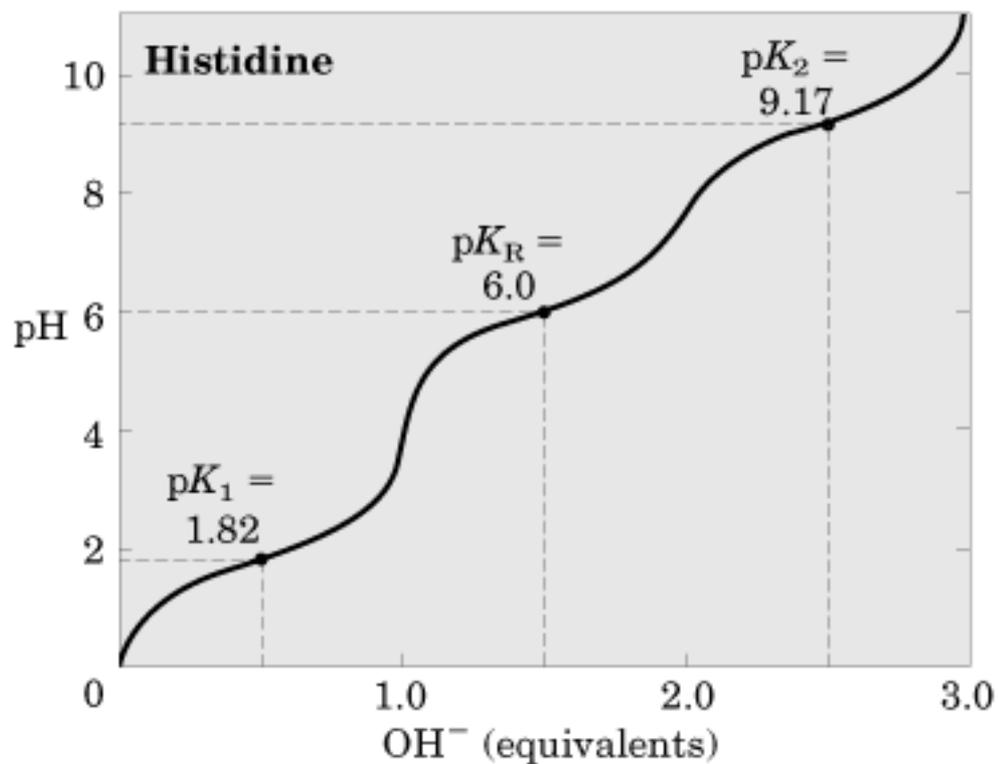
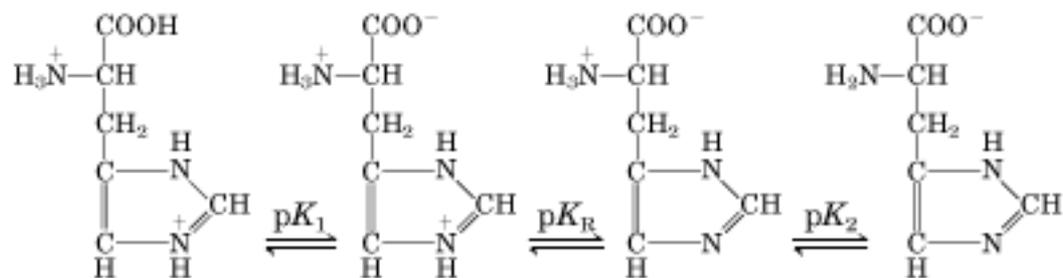
$$pI = \frac{1}{2} (pK_1 + pK_2)$$

para o caso específico da glicina, o ponto isoelétrico é:

$$pI = \frac{1}{2} (2,34 + 9,60) = 5,97$$



(a)



(b)

O pI de aminoácidos com grupos R ionizáveis

Reflete o tipo de grupo R ionizável presente.

table 18-1

**Nonessential and Essential Amino Acids
for Humans and the Albino Rat**

Nonessential	Essential
Alanine	Arginine*
Asparagine	Histidine
Aspartate	Isoleucine
Cysteine	Leucine
Glutamate	Lysine
Glutamine	Methionine
Glycine	Phenylalanine
Proline	Threonine
Serine	Tryptophan
Tyrosine	Valine

*Essential in young, growing animals but not in adults.

AA essenciais precisam ser fornecidos pela alimentação