

## CAPÍTULO 2

# Componentes Químicos das Células

Inicialmente, é difícil aceitar a ideia de que os organismos vivos sejam meramente um sistema químico. A inacreditável diversidade das formas vivas, com comportamentos aparentemente de autodeterminação e habilidade para crescer e se reproduzir parece colocá-los à parte do mundo dos sólidos, líquidos e gases descritos geralmente pela química. Até o século XIX, foi aceito amplamente que os animais tinham uma força vital – um “*animus*” – que era responsável pelas suas propriedades características.

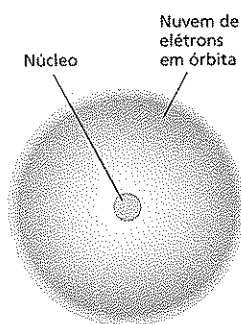
Hoje sabe-se que não há nada nos organismos vivos que desobedeça às leis da química e da física. Entretanto, a química da vida, sem dúvida, é de um tipo muito especial. Primeiro, ela se baseia fundamentalmente em compostos de carbono, cujo estudo é conhecido como *química orgânica*. Em segundo lugar, ela depende quase que exclusivamente de reações que ocorrem em soluções *aquosas* e na faixa de temperatura relativamente estreita que existe na Terra. Em terceiro, a química das células é extremamente complexa, mesmo a mais simples das células tem uma química muitíssimas vezes mais complicada do que qualquer outro sistema químico conhecido. Quarto, ela é dominada e coordenada por cadeias enormes de *moléculas poliméricas* – cadeias de **subunidades** ligadas pelas extremidades – cujas propriedades únicas permitem que as células e os organismos cresçam e se reproduzam e ainda façam todas as outras coisas que são peculiares à vida. Por fim, ela é finamente regulada: as células se organizam com um grande número de mecanismos para assegurar que todas as suas reações químicas ocorram corretamente no espaço e no tempo.

A química, de certo modo, determina tudo na biologia. Neste capítulo, será feito um breve resumo da química da célula viva. Serão vistas as moléculas que formam as células e também serão examinadas as suas estruturas, as suas formas e as suas propriedades químicas. Essas moléculas determinam o tamanho, a estrutura e as funções das células. Pela compreensão de como as moléculas interagem, veremos como as células exploram as leis da química e da física para permanecerem vivas.

LIGAÇÕES QUÍMICAS

AS MOLÉCULAS NAS CÉLULAS

AS MACROMOLÉCULAS NAS CÉLULAS



**Figura 2-1** O átomo é formado por um núcleo rodeado por uma nuvem eletrônica. O núcleo, denso e carregado positivamente, contém a maior parte da massa do átomo. Os elétrons, muito mais leves e carregados negativamente, ocupam o espaço ao redor do núcleo, governados pelas leis da mecânica quântica. Os elétrons estão desenhados como uma nuvem contínua porque não há maneira de prever com exatidão onde o elétron se encontra em cada instante de tempo. A densidade do sombreado da nuvem indica a probabilidade de que o elétron seja encontrado lá. O diâmetro da nuvem eletrônica varia entre 0,1 nm (para o hidrogênio) e 0,4 nm (para átomos de número atômico elevado). O núcleo é muito menor, cerca de  $2 \times 10^{-5}$  nm para o carbono, por exemplo.

## LIGAÇÕES QUÍMICAS

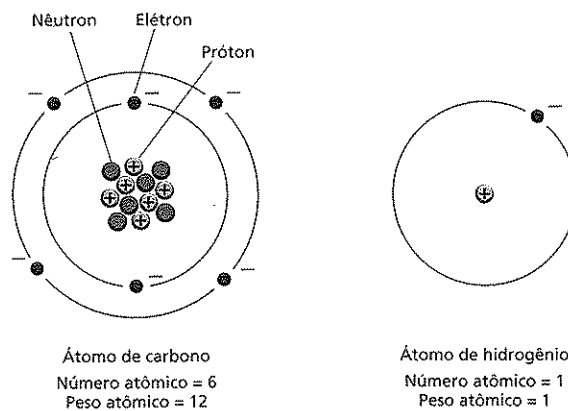
A matéria é feita de combinações de *elementos* – substâncias como o hidrogênio ou o carbono que não podem ser decompostas ou convertidas em outros elementos por meios químicos. A menor partícula de um elemento que ainda retém as propriedades características do elemento é o *átomo*. Entretanto, as características de substâncias outras que não elementos puros – incluindo os materiais que formam as células vivas – dependem de quais átomos formam essas substâncias e da maneira pela qual estão ligados entre si, em agrupamentos que formam as *moléculas*. Para entender como os organismos vivos são constituídos a partir da matéria inanimada, porém, é fundamental saber como são formadas as ligações químicas que mantêm os átomos das moléculas unidos entre si.

### As células são formadas por poucos tipos de átomos

Cada **átomo** tem um núcleo central denso e com carga positiva no seu centro que, a uma certa distância, é rodeado por uma nuvem de **elétrons** carregados negativamente, os quais são mantidos em órbitas ao redor do núcleo por atração eletrostática (**Figura 2.1**). Por sua vez, o núcleo dos átomos é constituído por dois tipos de partículas subatômicas: **prótons**, que são carregados positivamente, e **nêutrons**, que são eletricamente neutros. O número de prótons em um núcleo atômico determina o *número atômico*. Um átomo de hidrogênio tem um núcleo composto de um único próton. O hidrogênio, portanto, com o número atômico 1, é o mais leve dos elementos. Um átomo de carbono tem seis prótons no seu núcleo e um número atômico 6 (**Figura 2-2**). A carga elétrica carregada por um próton é exatamente igual e oposta à carga de um elétron. Como o átomo, na sua totalidade, é eletricamente neutro, o número de elétrons negativamente carregados que rodeiam o núcleo é igual ao número de prótons carregados positivamente que estão contidos no núcleo, de modo que o número de elétrons de um átomo é exatamente igual ao seu número atômico. Todos os átomos de um elemento têm o mesmo número atômico, e logo veremos que esse número determina o comportamento químico do elemento.

Nêutrons são partículas subatômicas não carregadas que, essencialmente, têm a mesma massa dos prótons. Eles contribuem para a estabilidade estrutural do núcleo – se forem em número muito pequeno ou elevado, o núcleo pode desintegrar-se por decaimento radioativo –, mas não alteram as propriedades químicas do átomo. Assim, um elemento pode existir sob distintas formas físicas, mas que são quimicamente idênticas. Essas formas são denominadas *isótopos*, e cada isótopo de um elemento tem um número de nêutrons diferente, porém um mesmo número de prótons. Vários isótopos de praticamente todos os elementos ocorrem naturalmente, mas alguns são instáveis. Por exemplo, enquanto a maior parte do carbono presente na Terra existe como o isótopo es-

**Figura 2-2** O número de prótons de um átomo determina seu número atômico. Representação esquemática de um átomo de carbono e de um átomo de hidrogênio. O núcleo de cada átomo, exceto do hidrogênio, constitui-se tanto de prótons carregados positivamente como de nêutrons eletricamente neutros. O número de elétrons de um átomo é igual ao número de prótons, de modo que o átomo não tem carga líquida. Diferentemente da Figura 2-1, os elétrons são mostrados como partículas individuais. Os círculos pretos concêntricos representam de forma altamente esquemática as "órbitas" (isto é, a diferente distribuição) dos elétrons. Os nêutrons, os prótons e os elétrons são, na realidade, de tamanho mínimo em relação ao átomo como um todo; neste esquema, os seus tamanhos estão em tamanho maior.



tável carbono 12, com seis prótons e seis nêutrons, também existe uma pequena quantidade de um isótopo instável, o carbono 14, que é radioativo e cujos átomos têm seis prótons e oito nêutrons. O carbono 14 tem um decaimento radioativo com um ritmo baixo, mas constante. Essa forma do carbono constitui a base da técnica conhecida como datação de matéria orgânica por carbono 14, de largo uso em arqueologia.

A **massa atômica** de um átomo, ou o **peso molecular** de uma molécula, é a relação entre a sua massa e a massa do átomo de hidrogênio. Ela é essencialmente igual ao número de prótons mais o número de nêutrons que o átomo ou a molécula contém, pois os elétrons são tão leves que sua contribuição para a massa total é praticamente zero. Assim, o principal isótopo de carbono tem um peso molecular de 12 e é simbolizado por  $^{12}\text{C}$ , ao passo que o isótopo instável recém-considerado tem um peso atômico de 14 e é escrito como  $^{14}\text{C}$ . A massa de um átomo ou molécula é frequentemente especificada em *dáltons* – unidade de massa atômica aproximadamente igual à massa do átomo de hidrogênio.

Os átomos são tão pequenos que é difícil imaginar o seu tamanho. Um átomo de carbono, grosseiramente, possui um diâmetro de 0,2 nm, de maneira que seria preciso uma linha de cerca 5 milhões deles para cobrir uma distância de um milímetro. Um próton, ou nêutron, pesa aproximadamente  $1/(6 \times 10^{23})$  gramas. O hidrogênio, tendo apenas um próton, tem massa atômica igual a 1, de modo que um grama de hidrogênio contém  $6 \times 10^{23}$  átomos. No caso do carbono, com um número atômico de 12, 12 gramas de carbono contém  $6 \times 10^{23}$  átomos. Esse número enorme ( $6 \times 10^{23}$ , denominado **Número de Avogadro**) é o fator-chave da escala que descreve as relações entre as quantidades geralmente usadas na vida quotidiana e as quantidades em termos de átomos ou moléculas individuais. Se uma substância tem um peso molecular de  $M$ , uma massa de  $M$  gramas dessa substância conterá  $6 \times 10^{23}$  moléculas dessa substância. Essa quantidade é chamada de um *mol* de substância (**Figura 2-3**). O conceito de mol é amplamente usado na química como uma maneira de representar o número de moléculas disponíveis para participar das reações químicas.

Existem 92 elementos de ocorrência natural, cada um deles diferindo dos demais pelo número de prótons e elétrons de seus átomos. Os organismos vivos, entretanto, são formados apenas por um grupo selecionado desses elementos, mas apenas quatro deles – carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e oxigênio (O) – perfazem 96,5% do peso dos organismos vivos. Essa composição difere grandemente daquela do ambiente inorgânico não vivo (**Figura 2-4**) e é uma das evidências de um tipo de química muito particular.

### Os elétrons da camada mais externa determinam como os átomos interagem

Para entender como os átomos se ligam entre si para formar as moléculas que compõem os organismos vivos, devemos estar atentos aos seus elétrons. Prótons e elétrons são mantidos firmemente unidos uns aos outros no núcleo e trocam de parceiro somente em condições extremas, por exemplo, durante o decaimento radioativo ou no interior do sol ou ainda no interior de um reator nuclear. Nos tecidos vivos, apenas os elétrons dos átomos sofrem rearranjos. Eles formam o exterior dos átomos e determinam as regras da química segundo as quais os átomos se combinam, formando moléculas.

Os elétrons estão permanentemente se movimentando ao redor do núcleo. Entretanto, a motilidade nesse nível submicroscópico obedece a leis diferentes daquelas com que se está acostumado na vida quotidiana. Essas leis determinam que, em um átomo, os elétrons só podem existir em certos estados discretos – falando grosseiramente, em órbitas discretas – e determinam também que há um limite finito no número de elétrons que podem ser acomodados em determinado tipo de orbital, que é denominado também *camada eletrônica*. Aqueles elétrons que, em média, estão mais próximos do núcleo (que têm carga positiva) são atraídos mais fortemente pelo núcleo, ocupam a região mais interna e estão ligados à camada eletrônica mais firmemente. Essa camada pode ter apenas, no máximo,

Um mol é  $X$  gramas de uma substância, onde  $X$  é sua massa molecular relativa (peso molecular). Um mol contém  $6 \times 10^{23}$  moléculas da substância.

1 mol de carbono pesa 12 g  
1 mol de glicose pesa 180 g  
1 mol de cloreto de sódio pesa 58 g

Uma solução molar tem uma concentração de 1 mol de substância por litro de solução. Uma solução molar (1 M) de glicose, por exemplo, tem 180 g/L, e uma solução milimolar (1 mM) tem 180 mg/L.

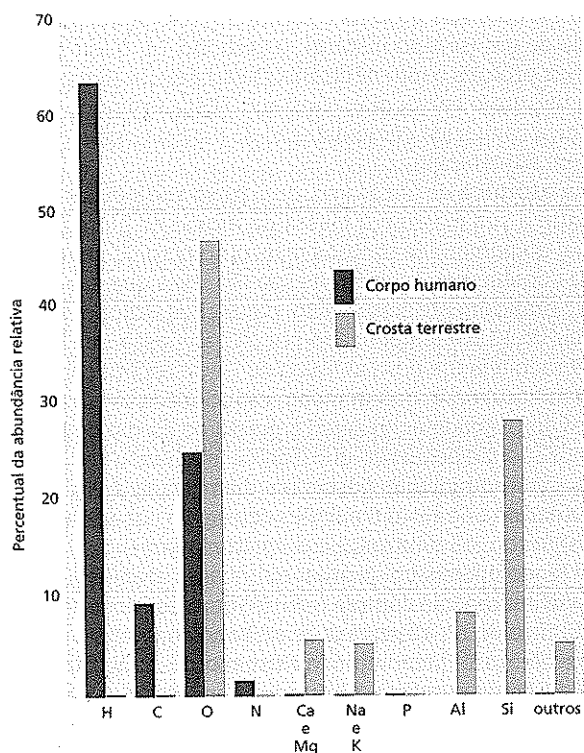
A abreviação-padrão para grama é g;  
a abreviação para litro é L.

**Figura 2-3** O que é um mol? Alguns cálculos simples de moles e soluções molares.

**Figura 2-4** A distribuição de elementos na crosta terrestre difere radicalmente da distribuição nos tecidos animais. A abundância de cada elemento está expressa como porcentagem do número total de átomos presentes nas amostras biológica e geológica, inclusive água. Assim, por exemplo, mais de 60% dos átomos de um ser vivo são átomos de hidrogênio. A abundância relativa dos elementos é semelhante em todos os seres vivos.

### QUESTÃO 2-1

Uma xícara de água contendo exatamente 18 g, ou 1 mol, de água foi esvaziada no Mar Egeu há 3.000 anos. Qual seria a chance de a mesma quantidade de água, tirada do Oceano Pacífico hoje, incluir uma dessas moléculas de água "gregas"? Considere uma mistura perfeita e que o volume aproximado dos oceanos da terra seja de 1,5 bilhão de quilômetros cúbicos ( $1,5 \times 10^9 \text{ km}^3$ ).



dois elétrons. A segunda camada está mais afastada do núcleo, seus elétrons estão ligados menos firmemente, essa segunda camada pode conter até oito elétrons. A terceira camada possui elétrons ligados ao núcleo ainda menos firmemente e também pode ter até oito elétrons. A quarta e a quinta camadas podem conter 18 elétrons cada uma. A presença de átomos com mais do que quatro camadas é muito rara nas moléculas biológicas.

O arranjo eletrônico de um átomo é mais estável quando todos os seus elétrons estão em um estado no qual possam ligar-se o mais firmemente possível, isto é, quando ocupam a camada mais interna, próximos do núcleo de carga positiva. Portanto, exceto no caso de átomos muito grandes, os elétrons de um átomo preenchem os orbitais ordenadamente: a primeira camada antes da segunda, a segunda antes da terceira e assim por diante. Átomos cuja camada mais externa esteja preenchida completamente por elétrons são particularmente estáveis e, portanto, quimicamente inertes. São exemplos o hélio, que possui dois elétrons (e, portanto, número atômico 2), o neônio, que possui 2 + 8 (número atômico 10), e o argônio, que possui 2 + 8 + 8 (número atômico 18). Todos esses três elementos são gases inertes. De maneira oposta, o hidrogênio, que possui apenas um elétron e, consequentemente, apenas meia camada preenchida, é extremamente reativo. Todos os átomos encontrados nos tecidos vivos possuem suas camadas eletrônicas mais externas incompletas e assim são capazes de doar, aceitar ou compartilhar elétrons uns com os outros formando moléculas (Figura 2-5).

Uma vez que as camadas eletrônicas não totalmente preenchidas são menos estáveis do que as camadas totalmente preenchidas, os átomos que possuem uma camada mais externa incompleta têm uma tendência maior a interagirem com outros átomos de modo a ganharem ou perderem certo número de elétrons para completarem a camada eletrônica mais externa. Essa troca de elétrons pode ocorrer tanto por transferência de elétrons de um átomo a outro quanto pelo compartilhamento de elétrons entre dois átomos. Essas duas estratégias levam a dois tipos de **ligações químicas** que ligam os átomos uns aos outros. Quando elétrons são doados de um átomo a outro, ocorre a formação de uma **ligação iônica**; quando dois átomos compartilham um mesmo par de elétrons, há a formação de uma **ligação covalente** (Figura 2-6). Frequentemente, no caso de ligações



Número atômico	Elemento	Camada eletrônica			
		I	II	III	IV
1	Hidrogênio	●			
2	Hélio	●●			
6	Carbono	●●	●●●●		
7	Nitrogênio	●●	●●●●●		
8	Oxigênio	●●	●●●●●●		
10	Neônio	●●	●●●●●●●●		
11	Sódio	●●	●●●●●●●●●●	●	
12	Magnésio	●●	●●●●●●●●●●	●●	
15	Fósforo	●●	●●●●●●●●●●	●●●●	
16	Enxofre	●●	●●●●●●●●●●	●●●●●●	
17	Cloro	●●	●●●●●●●●●●	●●●●●●●	
18	Argônio	●●	●●●●●●●●●●	●●●●●●●●	
19	Potássio	●●	●●●●●●●●●●	●●●●●●●●●	●
20	Cálcio	●●	●●●●●●●●●●	●●●●●●●●●	●●

Figura 2-5 A reatividade química de um elemento se baseia em como sua camada eletrônica mais externa está preenchida. Todos os elementos geralmente encontrados nos seres vivos têm suas camadas eletrônicas mais externas incompletas (vermelho) de modo que eles podem participar de reações químicas com outros átomos. Os gases inertes (amarelo), diferentemente, têm apenas camadas completas e não reagem quimicamente.

covalentes, o compartilhamento do par de elétrons não é equitativo, de modo que um dos átomos pode atrair os elétrons compartilhados mais do que o outro átomo; isso resulta em *ligação covalente polar*, que será vista mais adiante.

O átomo de H, que precisa de somente mais um elétron para completar sua camada, geralmente adquire este elétron por compartilhamento. Com isso, forma uma ligação covalente com algum outro átomo que, em muitos casos, é uma ligação covalente polar. Nas células vivas, os átomos que geralmente completam suas respectivas camadas mais externas de oito elétrons por compartilhamento de elétrons, formando ligações covalentes, são o C, o N e o O (possuem a segunda camada incompleta), e o P e o S (possuem a terceira camada incompleta) (ver Figura 2-5) e, desse modo, geralmente compartilham elétrons para terem a última camada com oito elétrons, formando assim ligações covalentes. O número de elétrons que um átomo adquire ou perde, tanto por compartilhamento quanto por transferência, para completar sua camada mais externa determina o número de ligações que um átomo pode formar.

Uma vez que o estado da camada mais externa determina as propriedades químicas de um elemento, quando os elementos são listados pela ordem crescente de seus números atômicos, observa-se uma periodicidade recorrente de elementos com propriedades semelhantes. Um elemento que tem a segunda camada incompleta contendo um elétron se comporta praticamente da mesma maneira que um elemento que tem sua segunda camada totalmente preenchida e a terceira camada incompleta também contendo um elétron. Os metais, por exemplo, têm suas camadas mais externas incompletas, contendo apenas um ou poucos elétrons, ao passo que, como foi visto, os gases inertes contêm suas camadas mais externas totalmente preenchidas. Essa organização deu origem à famosa *tabela periódica* dos elementos, que está esboçada na Figura 2-7, onde os elementos encontrados nos organismos vivos estão ressaltados.

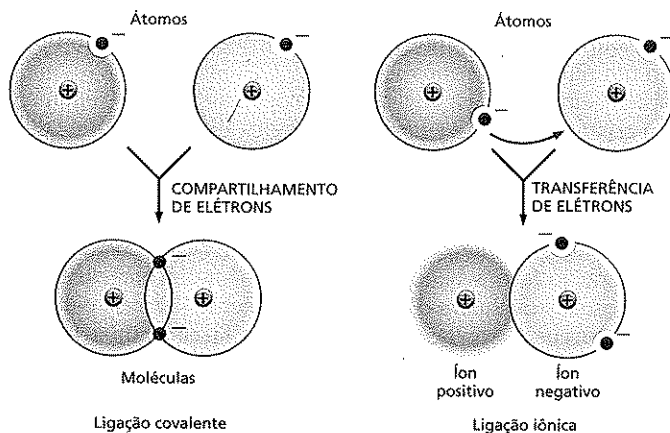


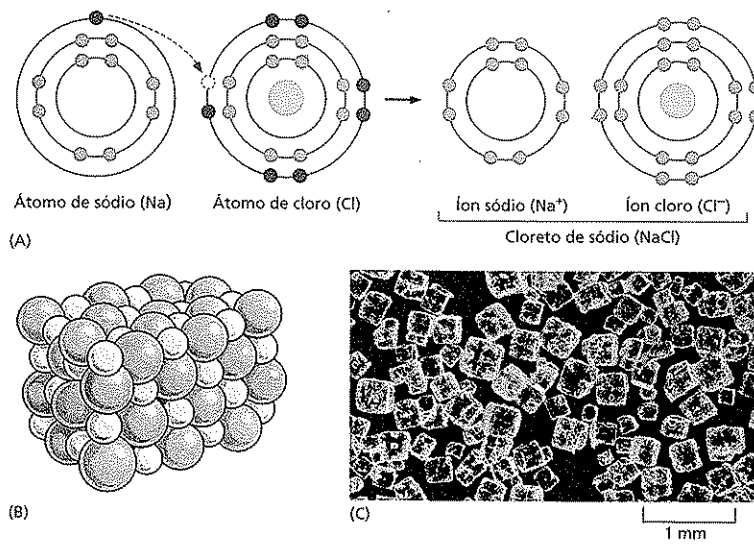
Figura 2-6 Os átomos podem atingir uma organização mais estável de elétrons na camada mais externa pela interação com outro átomo. Uma ligação covalente é formada quando elétrons são compartilhados entre átomos. Uma ligação iônica é formada quando elétrons são transferidos de um átomo a outro. Os dois casos mostrados representam extremos; frequentemente, ligações covalentes se formam com uma transferência parcial (compartilhamento desigual de elétrons), resultando em uma ligação covalente polar (ver, por exemplo, Figura 3-11).

**QUESTÃO 2-2**

Um átomo de carbono contém seis prótons e seis nêutrons.

- A. Quais são os seus número atômico e peso atômico?
- B. Quantos elétrons ele possui?
- C. Quantos elétrons a mais ele necessita para completar sua camada mais externa? Como isso afeta o comportamento químico do carbono?
- D. O carbono com número atômico 14 é radioativo. Em que sua estrutura difere do carbono não radioativo? Em que essa diferença afeta o seu comportamento químico?





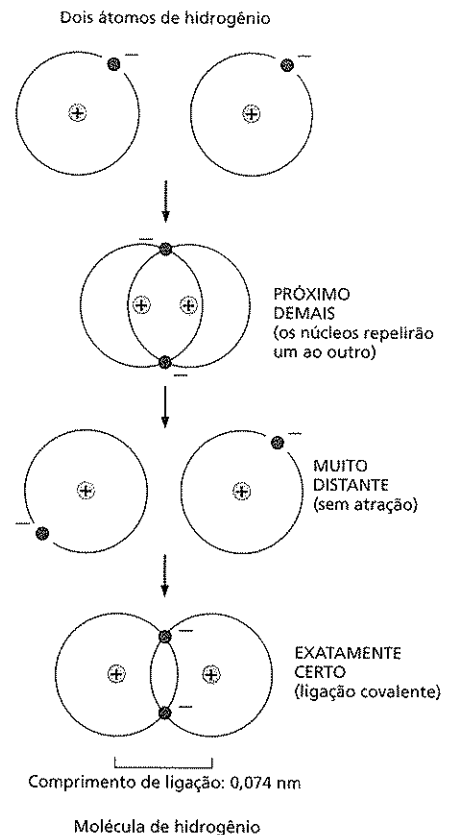
**Figura 2-8** O cloreto de sódio é mantido unido por meio da formação de uma ligação iônica. (A) Um átomo de sódio (Na) reage com um átomo de cloro (Cl). Os elétrons de cada um dos átomos estão esquematizados de acordo com seus respectivos níveis de energia; os elétrons da camada reativa (incompletamente preenchida) estão mostrados em *vermelho*. A reação ocorre pela transferência de um único elétron do sódio para o cloro, formando dois átomos eletricamente carregados, ou íons, cada um com um jogo de elétrons completo na última camada. Os dois íons de cargas opostas são mantidos unidos por meio de atrações eletrostáticas. (B) O produto da reação entre o sódio e o cloro, cloreto de sódio cristalino, constitui-se de íons de sódio e de cloro muito compactados segundo um arranjo regular no qual as cargas ficam perfeitamente balanceadas. (C) Fotografia colorida de cristais de cloreto de sódio.

### As ligações covalentes são formadas por compartilhamento de elétrons

Todas as características de uma célula dependem das moléculas que ela possui. **Moléculas** são um agregado de átomos unidos por meio de **ligações covalentes**, isto é, os átomos que as formam completam suas camadas mais externas por compartilhamento de elétrons, e não por troca de elétrons. Os elétrons compartilhados completam a camada mais externa de ambos os átomos. Na molécula mais simples que pode existir, a molécula de hidrogênio (H<sub>2</sub>), dois átomos de H, cada um com seu único elétron, compartilham esses dois elétrons, completando assim suas camadas mais externas. Esses elétrons compartilhados formam uma nuvem de carga negativa que é mais densa na região entre os dois núcleos de carga positiva. Essa densidade de elétrons ajuda a manter os núcleos unidos por opor-se à repulsão mútua entre cargas iguais que, de outro modo, forçaria o afastamento dos átomos. As forças de atração de repulsão estão balanceadas de tal forma que os núcleos ficam afastados um do outro por uma distância característica, chamada de *comprimento de ligação* (Figura 2-9).

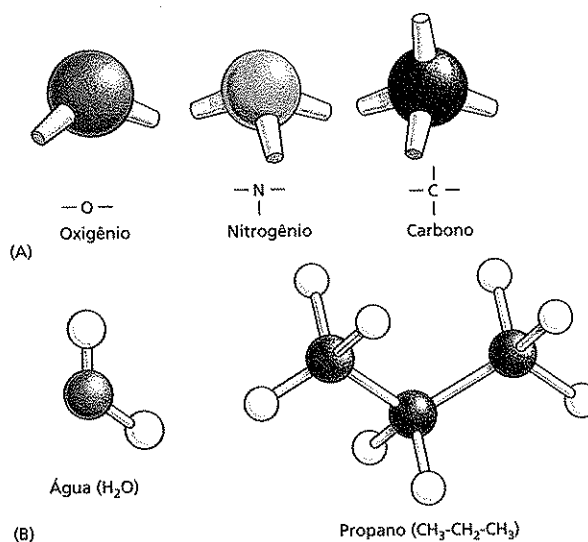
Enquanto um átomo de H pode formar apenas uma única ligação covalente, os outros átomos que comumente formam ligações covalentes nas células (O, N, S, P e o importantíssimo C) podem formar mais de uma ligação. As camadas mais externas desses átomos, como visto anteriormente, podem acomodar até oito elétrons e, então, formam ligações covalentes com tantos outros elétrons quantos os que forem necessários para atingir esse número. O oxigênio, com seis elétrons na última camada, é mais estável quando adquire dois elétrons extras pelo compartilhamento com outros átomos; portanto, forma duas ligações covalentes. O nitrogênio, que contém cinco elétrons na camada mais externa, forma um máximo de três ligações covalentes, e o carbono, com quatro elétrons na camada mais externa, forma até quatro ligações covalentes, compartilhando, portanto, quatro pares de elétrons (ver Figura 2-5).

Quando um átomo forma ligações covalentes com vários outros, essas múltiplas ligações têm orientações definidas no espaço, uma em relação a outra,



**Figura 2-9** A molécula de hidrogênio é mantida unida por ligação covalente. Cada átomo de hidrogênio, isoladamente, tem apenas um elétron, o que significa que a sua primeira (e única) camada eletrônica está incompletamente preenchida. Ao permanecerem unidos, os dois átomos são capazes de compartilhar os dois elétrons, e assim cada um obtém uma primeira camada completamente preenchida, com os elétrons, adotando órbitas modificadas ao redor do núcleo. A ligação covalente entre os dois átomos tem um comprimento definido. Se os átomos estiverem próximos demais, os núcleos positivos repelirão um ao outro. Se estiverem mais afastados do que essa distância, eles não terão a capacidade de compartilharem elétrons de forma tão eficaz.

Figura 2-10 As ligações covalentes são caracterizadas por geometrias particulares. (A) Os arranjos espaciais das ligações covalentes que podem ser formados pelo oxigênio, pelo nitrogênio e pelo carbono. (B) As moléculas formadas por esses átomos têm uma estrutura tridimensional precisa definida pelo ângulo e pelo comprimento de cada ligação covalente. A molécula de água, por exemplo, tem a forma de "V" com um ângulo próximo de  $109^\circ$ . Nesses modelos esfera-bastão, as esferas coloridas são os átomos, e os bastões, as ligações covalentes. As cores tradicionalmente usadas para representar os diferentes átomos – preto para o carbono, branco para o hidrogênio, azul para o nitrogênio e vermelho para o oxigênio – foram estabelecidas pelo químico August Wilhelm Hofmann em 1865, quando ele usou um conjunto de bolas usadas em jogo de croqueté para fazer modelos moleculares para uma palestra pública sobre o "poder combinado" dos átomos.



refletindo a direção das órbitas dos elétrons compartilhados. Em virtude disso, as ligações covalentes entre vários átomos são caracterizadas tanto pelos ângulos de ligações específicos quanto pelo comprimento de ligação e energia de ligação (Figura 2-10). As quatro ligações covalentes que podem se formar ao redor de um átomo de carbono, por exemplo, estão organizadas como que apontando para os quatro cantos de um tetraedro regular. A precisão da orientação das ligações covalentes ao redor do átomo de carbono se constitui na base da geometria tridimensional das moléculas orgânicas.

### As ligações covalentes variam em intensidade

As ligações covalentes entre dois átomos possuem comprimentos característicos que dependem dos átomos envolvidos. Uma outra propriedade crucial de qualquer ligação (covalente ou não covalente) é a sua intensidade. A *intensidade de ligação* é medida pela quantidade de energia que deve ser gasta para romper a ligação; geralmente, essa energia é expressa tanto em unidades de quilocalorias por mol (kcal/mol) ou de quilojoules por mol (kJ/mol). Uma quilocaloria é a quantidade de energia necessária para elevar em um grau centígrado a temperatura de um litro de água. Assim, se, para romper  $6 \times 10^{23}$  ligações de determinado tipo (isto é, um mol de ligações), é necessário empregar 1 quilocaloria, a intensidade dessa ligação é 1 kcal/mol. A outra unidade (kJ/mol), derivada das unidades SI (Système Internationale d'Unités), é empregada universalmente pelos físicos e aceita cada vez mais pelos biólogos celulares. Uma quilocaloria equivale a cerca de 4,2 quilojoules. A intensidade e o comprimento típicos das principais classes de ligações químicas estão apresentados na Tabela 2-1.

Para se ter uma ideia do que significa intensidade de ligação, é útil compará-la com a energia média dos impactos que as moléculas sofrem constantemente quando colidem com outras moléculas que estejam presentes no mesmo ambiente em que elas se encontram (energia cinética ou calor). Ligações covalentes típicas são 100 vezes mais intensas do que as energias cinéticas, de modo que elas resistem ao rompimento pela energia cinética e, normalmente, só são rompidas por reações químicas específicas com outras moléculas. A formação e a quebra de ligações covalentes são eventos violentos e, nas células vivas, são controladas cuidadosamente por catalisadores altamente específicos, chamados de *enzimas*. Como regra, as ligações não covalentes são muito mais fracas. Como será visto mais adiante, elas têm enorme importância para as células em muitas situações nas quais, para cumprirem suas funções, as moléculas devem associar-se e dissociar-se.

**TABELA 2-1** Comprimento e intensidade nas ligações químicas

Tipo de ligação	Comprimento (nm)	Intensidade (kcal/mol)		
		no vácuo	na água	
Covalente	0,15	90 (377)**	90 (377)	
Não covalente:	ligação iônica*	0,25	80 (335)	3 (12,6)
	ligação de hidrogênio	0,30	4 (16,7)	1 (4,2)
	atração de van der Waals (por átomo)	0,35	0,1 (0,4)	0,1 (0,4)

\* Ligação iônica é uma atração eletrostática entre dois átomos totalmente carregados.

\*\* Os valores em parênteses estão em kJ/mol. 1 caloria = 4,184 j.

### Existem diferentes tipos de ligações covalentes

Muitas ligações covalentes envolvem o compartilhamento de dois elétrons, cada um doado por um dos átomos participantes. Essas são denominadas *ligações simples*. Algumas ligações covalentes, entretanto, envolvem o compartilhamento de mais de um par de elétrons. Quatro elétrons podem ser compartilhados, por exemplo, dois vindos de cada um dos átomos participantes. Esse tipo de ligação é denominado *ligação dupla*. As ligações duplas são mais curtas e mais fortes do que as ligações simples e têm um efeito característico sobre a geometria tridimensional das moléculas que as contêm. Uma ligação covalente simples entre dois átomos geralmente permite a rotação, ao redor do eixo de ligação, de uma parte da molécula em relação à outra. Uma ligação dupla impede tal rotação, produzindo um arranjo de átomos mais rígido e menos flexível (Figura 2-11). Essa restrição tem influência fundamental sobre a forma tridimensional de muitas macromoléculas. O Painel 2-1 (p. 64-65) revisa as ligações químicas mais encontradas nas moléculas biológicas.

Algumas moléculas possuem átomos compartilhando elétrons de tal forma que produzem ligações com um caráter intermediário entre a ligação simples e a ligação dupla. Por exemplo, a molécula do benzeno, que é altamente estável, é formada por um anel de seis átomos de carbono onde os elétrons das ligações estão distribuídos uniformemente (embora, algumas vezes, o arranjo seja representado por um esquema como uma sequência alternada de ligações simples e ligações duplas, como pode ser visto no Painel 2-1).

Quando os átomos que são unidos através de uma ligação covalente simples pertencem a elementos diferentes, os dois átomos geralmente atraem os elétrons compartilhados com graus diferentes. Por exemplo, comparados com o átomo de C, os átomos de O e N atraem elétrons mais fortemente, ao passo que o átomo de H atrai elétrons mais fracamente, em virtude das diferenças relativas entre as cargas positivas que possuem nos seus núcleos. Por definição, uma estrutura **polar** (no sentido elétrico) é uma estrutura com uma carga positiva que se concentra ao redor de uma das extremidades de uma molécula (o polo positivo) e uma carga negativa que se concentra ao redor da outra extremidade (o polo negativo). Por isso, as ligações covalentes nas quais os elétrons são compartilhados de maneira não equitativa são conhecidas como ligações covalentes polares. Por exemplo, a ligação covalente entre oxigênio e hidrogênio,  $-O-H$ , ou entre nitrogênio e hidrogênio,  $-N-H$ , é polar (Figura 2-12), ao passo que naquela entre carbono e hidrogênio,  $-C-H$ , os elétrons são atraídos pelos átomos de maneira muito mais equitativa, e ela é relativamente não polar.

### Nas células, atrações eletrostáticas ajudam a manter as moléculas unidas

Em soluções aquosas, as ligações covalentes são de 10 a 100 vezes mais intensas do que as demais forças de atrações entre átomos, possibilitando conexões que de-

Tabela 2-1 Ligações químicas covalentes e não covalentes têm comprimentos e intensidades diferentes. A intensidade de uma ligação é medida pela energia necessária para romper a ligação, em quilocalorias ou quilojoules por mol (ver o Glossário para as definições dessas unidades). O comprimento de uma ligação de hidrogênio X-H-X é definido como a distância entre os dois átomos que não o hidrogênio (X). As intensidades e os comprimentos das ligações listadas são aproximados, porque os valores exatos dependem dos átomos envolvidos. Os diferentes tipos de ligações não covalentes são descritos mais adiante neste mesmo capítulo (ver Painel 2-7, p. 76-77).

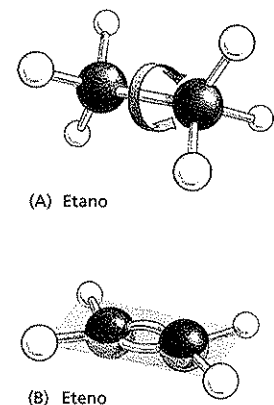


Figura 2-11 As ligações duplas carbono-carbono são mais curtas e mais rígidas do que as ligações simples carbono-carbono. (A) A molécula de etano, que tem uma ligação covalente simples entre os dois átomos de carbono, ilustra o arranjo tetraédrico das ligações simples formadas pelo carbono. Um dos grupos  $CH_3$  ligados pela ligação covalente pode girar, em relação ao outro grupo, ao redor do eixo da ligação. (B) Ligação dupla entre dois átomos de carbono da molécula de eteno (etileno) altera a geometria da ligação dos átomos de carbono e mantém todos os átomos em um mesmo plano (azul); a ligação dupla impede a rotação de um grupo  $CH_2$  em relação ao outro.

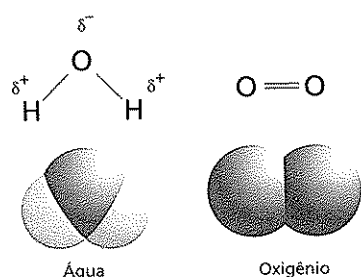


Figura 2-12 Na ligação covalente polar, os elétrons são compartilhados de maneira desigual. Comparação entre a distribuição dos elétrons em uma molécula polar como a água ( $H_2O$ ) e uma molécula apolar como o oxigênio ( $O_2$ );  $\delta^-$  indica uma carga positiva parcial e  $\delta^+$  indica uma carga negativa parcial.

### QUESTÃO 2-3

Discuta-se a afirmação seguinte é verdadeira: "Uma ligação iônica pode, em princípio, ser considerada como uma ligação covalente muito polar. Assim, ligações covalentes polares caem em algum ponto entre a ligação iônica de um lado do espectro e a ligação covalente apolar do lado oposto".

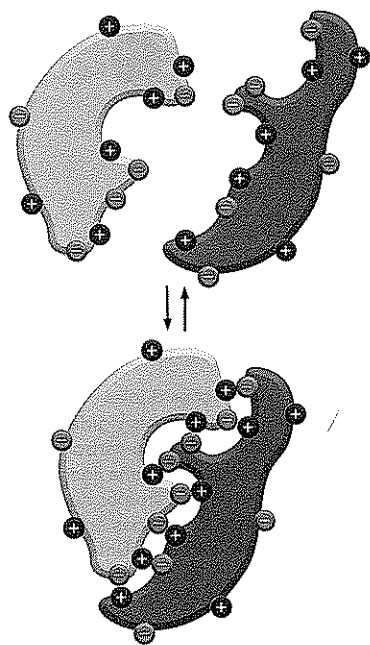


Figura 2-13 Moléculas grandes, como as proteínas, podem ligar-se umas às outras por meio de cargas complementares nas suas superfícies.

finem os limites entre uma molécula e outra. Entretanto, muito da biologia depende da ligação específica de diferentes moléculas entre si. Essa ligação é mediada por um conjunto de atrações não covalentes que individualmente são fracas, mas suas energias somadas criam uma força efetiva entre as duas moléculas. Anteriormente, foram descritas as ligações iônicas que mantêm juntos os íons  $Na^+$  e  $Cl^-$  no cristal de sal. As atrações eletrostáticas são mais fortes quando os átomos envolvidos são totalmente carregados, como  $Na^+$  e  $Cl^-$ . Entretanto, atrações eletrostáticas fracas também ocorrem entre moléculas que contenham ligações polares covalentes.

Ligações covalentes polares são, portanto, extremamente importantes na biologia porque elas possibilitam que as moléculas interajam por meio de forças elétricas. Qualquer molécula grande que tenha muitos grupos polares terá um padrão de cargas positivas e negativas na sua superfície. Quando uma molécula dessas encontra uma segunda molécula com um conjunto de cargas complementares, as duas atrairão uma a outra por uma atração eletrostática que se assemelha (embora mais fraca) às ligações iônicas que mantêm unidos os sais como o  $NaCl$ . Quando uma quantidade suficiente dessas ligações não covalentes fracas se formarem entre duas moléculas grandes, as suas superfícies se guardarão de maneira específica (ilustrado na Figura 2-13). Entretanto, no ambiente biológico, a água reduz enormemente o grau de atração entre essas cargas.

### A água é mantida unida por meio de ligações de hidrogênio

A água perfaz cerca de 70% do peso de uma célula, e a maioria das reações intracelulares ocorre em ambiente aquoso. Sabe-se que a vida na Terra começou nos oceanos, e as condições daquele ambiente primitivo determinaram características indelévels na química dos seres vivos. Portanto, a vida depende das propriedades da água.

Nas moléculas de água ( $H_2O$ ), os dois átomos de H se ligam ao átomo de O por ligações covalentes. As duas ligações são altamente polares porque O atrai fortemente os elétrons, e H os atrai fracamente. Consequentemente, há uma distribuição de elétrons não equitativa, com predominância de carga positiva nos dois átomos de H e de carga negativa no átomo de O (ver Figura 2-12). Quando, em uma molécula de água, uma região carregada positivamente (isto é, um dos seus átomos de H) se aproxima de uma região carregada negativamente (isto é, o átomo de O) por uma segunda molécula de água, a atração elétrica entre elas estabelece uma ligação fraca denominada **ligação de hidrogênio**. Essas ligações são muito mais fracas do que as ligações covalentes e são facilmente rompidas pela energia cinética aleatória que resulta da energia calorífica das moléculas. Essas ligações, portanto, existem apenas por tempos extremamente curtos. Entretanto, o efeito combinado de um grande número dessas ligações está longe de ser inexpressivo. Cada molécula de água pode formar ligações de hidrogênio por meio de seus dois átomos de H, com duas outras moléculas de água, formando, assim, uma rede na qual as ligações de hidrogênio são rompidas e formadas continuamente. Em virtude dessas ligações entrelaçadas, a água, à temperatura ambiente, é um líquido com alto ponto de ebulição e alta tensão superficial, e não um gás. Sem ligações de hidrogênio, a vida, como a conhecemos, não poderia existir. O significado biológico das propriedades da água é revisado no Painel 2-2 (p. 66-67).

Nem todos os átomos de hidrogênio formam ligações de hidrogênio. Geralmente, há formação de uma ligação de hidrogênio quando um H carregado positivamente (unido à molécula por ligação covalente polar) fica próximo a um átomo de carga negativa (normalmente oxigênio ou nitrogênio) pertencente a uma outra molécula. Ligações de hidrogênio podem também ocorrer entre diferentes partes de uma mesma molécula grande, ajudando, assim, a criar formas especiais. A ligação de hidrogênio é apenas um dos membros da família de ligações não covalentes fracas que são importantes para fazer com que as grandes moléculas se arranjam de forma única e se liguem seletivamente a outras moléculas, como será discutido posteriormente neste capítulo.

Moléculas como os alcoóis que possuem ligações covalentes polares que podem formar ligações de hidrogênio com a água se misturam facilmente em

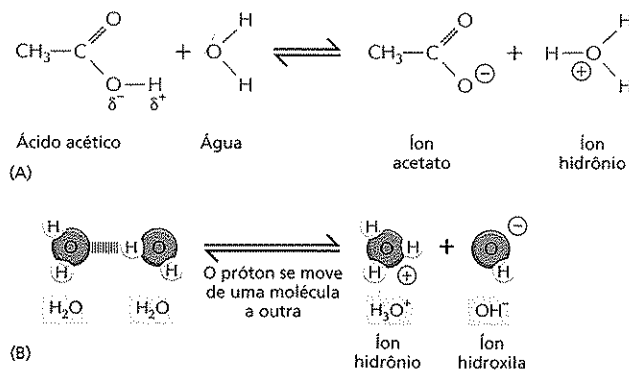


água. Igualmente, como foi mencionado, moléculas que possuem cargas positivas ou negativas (íons) se dissolvem facilmente na água. Essas moléculas são denominadas **hidrofílicas**, para indicar que são moléculas que "gostam de água". Uma proporção muito grande das moléculas presentes no ambiente aquoso das células, incluindo os açúcares, o DNA, o RNA e a maioria das proteínas, forçosamente, pertence a essa categoria. Moléculas **hidrofóbicas** (moléculas que "não gostam de água") são não carregadas e formam poucas ou nenhuma ligação de hidrogênio; portanto, não se dissolvem em água. Os hidrocarbonetos são um exemplo importante de constituinte celular hidrofóbico (ver Painel 2-1, p. 64-65). Os átomos de H, nessas moléculas, são unidos covalentemente a átomos de C por meio de ligações grandemente não polares. Uma vez que os átomos de H praticamente não possuem qualquer carga positiva, eles não podem formar ligações de hidrogênio efetivas com outras moléculas. Isso torna os hidrocarbonetos completamente hidrofóbicos, propriedade que é aproveitada pelas células, cujas membranas, como será visto no Capítulo 11, são formadas por moléculas que possuem longas caudas hidrocarbonadas. Em virtude do fato de não se dissolverem em água, os hidrocarbonetos (hidrofóbicos) podem formar finas barreiras de membranas que mantêm o interior aquoso das células separados do meio circundante também aquoso.

### Na água, algumas moléculas polares formam ácidos e bases

Um dos tipos de reações químicas mais simples que existe, e de suma importância para as células, ocorre quando uma molécula que possui alguma ligação covalente altamente polar entre um hidrogênio e um segundo átomo se dissolve em água. O átomo de hidrogênio dessa molécula doa quase que totalmente seu elétron para o átomo que estiver associado a ele e, assim, existe como um núcleo de hidrogênio praticamente despido de elétrons; portanto, na forma de um núcleo de hidrogênio carregado positivamente, em outras palavras, um *próton* ( $H^+$ ). Quando uma molécula polar é rodeada por moléculas de água, o próton é atraído pela carga negativa parcial do átomo de O de uma molécula de água adjacente. Esse próton pode separar-se da molécula original e associar-se a átomos de oxigênio de moléculas de água gerando um **íon hidrônio** ( $H_3O^+$ ) (Figura 2-14A). A reação inversa também ocorre muito prontamente. Dessa forma, deve-se imaginar um estado de equilíbrio em que bilhões de prótons estão continuamente zanzando de uma à outra das moléculas de água da solução.

As substâncias que, ao se dissolverem em água, liberam prótons, formando  $H_3O^+$ , são denominadas **ácidos**. Quanto maior a concentração de  $H_3O^+$ , mais ácida é a solução. O  $H_3O^+$  está presente mesmo na água pura (a uma concentração de  $10^{-7}$  M) em virtude do movimento dos prótons entre as moléculas de água (Figura 2-14B). Por tradição, a concentração de  $H_3O^+$  é normalmente referida como concentração de  $H^+$ , embora quase todo o  $H^+$  presente em uma solução aquosa esteja na forma de  $H_3O^+$ . Para evitar o uso de números inconvenientes para trabalhar, a concentração de  $H_3O^+$  é expressa usando-se uma escala logarítmica denominada **escala de pH**, como está ilustrado no Painel 2-2. A água pura tem pH 7,0 e, portanto, é neutra, isto é nem ácida ( $pH < 7$ ) nem básica ( $pH > 7$ ).



#### QUESTÃO 2-4

O que, se é que há algo, está errado na seguinte afirmação: "Quando o NaCl é dissolvido em água, as moléculas de água mais próximas dos íons tendem a orientar-se preferencialmente de maneira que seus átomos de oxigênio se voltam para os íons sódio e se viram contra os íons cloreto". Explique a resposta.

Figura 2-14 Os prótons estão em movimento nas soluções aquosas. (A) Reação que ocorre quando uma molécula de ácido acético se dissolve em água. Em pH 7,0, praticamente todo o ácido acético está presente como íon acetato. (B) As moléculas de água permanecem continuamente trocando prótons entre si, formando íons hidrônio e hidroxila. Por sua vez, esses íons se recombinam rapidamente, formando moléculas de água.

Os ácidos são caracterizados como fortes ou fracos, dependendo do quão facilmente eles doam prótons para a água. Os ácidos fortes, como o HCl, por exemplo, perdem os prótons muito facilmente. O ácido acético, por outro lado, é um ácido fraco, porque ele tende a manter mais firmemente o seu próton quando dissolvido em água. Muitos dos ácidos importantes para as células, moléculas que contêm grupo carboxila (COOH), são ácidos fracos (ver Painel 2-2, p. 66-67). A tendência que possuem em se dissociarem apenas com certa relutância é uma característica útil, pois torna a superfície de grandes moléculas sensíveis ao ambiente celular.

Uma vez que os prótons de um íon hidrônio podem passar facilmente para muitos dos tipos de moléculas presentes nas células, alterando suas propriedades, a concentração intracelular de  $H_3O^+$  (a acidez) deve ser regulada muito estritamente. Ácidos, especialmente ácidos fracos, doarão seus prótons muito mais facilmente se a concentração de  $H_3O^+$  da solução for baixa e tenderão a receber os prótons de volta caso a concentração de  $H_3O^+$  seja alta.

**Base** é o oposto de ácido. Qualquer molécula capaz de receber prótons é chamada de base. Exatamente assim como a propriedade que define um ácido é sua tendência de doar prótons para moléculas de água aumentando a concentração de íons  $H_3O^+$ , a propriedade que define uma base é sua capacidade de aumentar a concentração de íons hidroxila ( $OH^-$ ) pela remoção de prótons das moléculas de água. Desse modo, o hidróxido de sódio (NaOH) é uma base (o termo *alcalino* também é usado), porque, em soluções aquosas, ele se dissocia para formar íons  $Na^+$  e íons  $OH^-$ . Em virtude do fato de o NaOH dissociar-se facilmente em água, ele é uma base forte. Entretanto, mais importante ainda para as células são as bases fracas, aquelas que têm uma tendência fraca e reversível de aceitar prótons da água. Muitas bases fracas biologicamente importantes possuem o grupo amino ( $NH_2$ ). Esse grupo pode gerar  $OH^-$  por pegar um próton da água:  $-NH_2 + H_2O \rightarrow -NH_3^+ + OH^-$  (ver Painel 2-2, p. 66-67).

Em virtude do fato de o íon  $OH^-$  combinar-se com um íon  $H_3O^+$  para formar duas moléculas de água, um aumento na concentração de  $OH^-$  força uma diminuição na concentração de  $H_3O^+$ , e vice-versa. Uma solução de água pura contém uma concentração igual dos dois íons ( $10^{-7} M$ ); ela não é nem ácida, nem básica e, portanto, é chamada neutra. O interior das células também é mantido perto da neutralidade pela presença de **tampões**: ácidos ou bases fracas que podem liberar ou aceitar prótons perto de pH 7, mantendo o ambiente celular relativamente constante sob várias condições.

### QUESTÃO 2-5

- A. Existe algum íon  $H_3O^+$  na água pura em pH neutro (isto é, pH = 7,0)? Se existir, como é que ele é formado?
- B. Se é que existe, qual é a relação entre íons  $H_3O^+$  e moléculas de água em pH neutro? (Dica: o peso molecular da água é 18, e 1 L de água pesa 1 kg.)

## AS MOLÉCULAS NAS CÉLULAS

Vimos as maneiras pelas quais os átomos se combinam formando moléculas pequenas e como essas moléculas se comportam em ambiente aquoso. Agora serão examinadas as principais classes de moléculas pequenas encontradas nas células e os seus papéis biológicos. Apenas poucas categorias básicas de moléculas, formadas a partir de poucos elementos diferentes, originam toda a extraordinária riqueza de formas e comportamentos que as coisas vivas apresentam.

### As células são formadas por compostos de carbono

Deixando de lado a água, praticamente todas as moléculas de uma célula têm o carbono como base. Em comparação com todos os demais elementos, o carbono é inigualável na sua capacidade de formar moléculas grandes. O silício, elemento com a mesma configuração na sua camada eletrônica mais externa, vem em segundo lugar, mas muito atrás. Em virtude do seu pequeno tamanho e do fato de ainda possuir quatro elétrons e quatro vacâncias na última camada, o átomo de carbono pode formar quatro ligações covalentes com outros átomos. Mais importante ainda, um átomo de carbono pode unir-se a outros átomos de carbono através da ligação covalente C-C, que é altamente estável, de modo a compor cadeias e anéis e, assim, formar moléculas grandes e complexas, não

havendo mesmo um limite imaginável para o tamanho das moléculas que podem ser formadas (ver Painel 2-1, p. 64-65). Os compostos de carbono, tanto grandes quanto pequenos, formados pelas células são denominados *moléculas orgânicas*. Opostamente, todas as demais moléculas, inclusive a água, são *inorgânicas*.

Certas combinações de átomos, como as dos grupos metila ( $-\text{CH}_3$ ), hidroxila ( $-\text{OH}$ ), carboxila ( $-\text{COOH}$ ), carbonila ( $-\text{C}=\text{O}$ ), fosforila ( $-\text{PO}_3^{2-}$ ) e amino ( $-\text{NH}_2$ ), ocorrem repetidamente nas moléculas orgânicas. Cada um desses **grupos químicos** possui propriedades químicas e físicas distintas que influenciam o comportamento das moléculas que contenham esses grupos, não fazendo diferença se possuem tendência em ganhar ou em perder prótons nem com quais moléculas venham a interagir, por exemplo. A familiaridade com esses grupos e com as suas propriedades químicas simplifica muito a visão que se pode ter da química da vida. Os grupos químicos mais comuns e algumas das suas propriedades estão resumidos no Painel 2-1.

### As células contêm quatro famílias principais de moléculas orgânicas pequenas

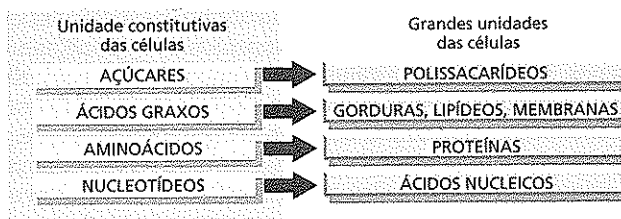
As moléculas orgânicas pequenas da célula são compostos de carbono e possuem pesos moleculares na faixa entre 100 e 1.000, contendo até 30 ou mais átomos de carbono. Elas são geralmente encontradas livres em solução e têm várias funções. Algumas são utilizadas como subunidades – *monômeros* – para construir as gigantescas *macromoléculas* poliméricas das células, proteínas, ácidos nucleicos e grandes polissacarídeos. Outras agem como fonte de energia e, no emaranhado de vias metabólicas intracelulares, são degradadas e transformadas em outras moléculas pequenas. Muitas das moléculas pequenas têm mais de um papel na célula, por exemplo, agindo tanto como subunidade de alguma macromolécula quanto como fonte de energia. É importante lembrar que nos seres vivos as moléculas orgânicas pequenas são muito menos abundantes do que as macromoléculas orgânicas. Elas perfazem somente cerca de um décimo do total da massa de matéria orgânica das células (Tabela 2-2). Em uma célula, grossiramente, pode existir cerca de mil tipos diferentes de moléculas pequenas.

Todas as moléculas orgânicas são sintetizadas – e degradadas – a partir de um mesmo conjunto de compostos simples. Tanto a síntese quanto a degradação dessas moléculas ocorrem por meio de sequências de modificações químicas que são limitadas quanto à variedade e que seguem regras bem definidas. Consequentemente, os compostos presentes nas células são quimicamente relacionados e podem ser classificados em um pequeno grupo de famílias distintas. De maneira geral, as células contêm quatro famílias principais de moléculas orgânicas pequenas: os *açúcares*, os *ácidos graxos*, os *aminoácidos* e os *nucleotídeos* (Figura 2-15). Embora muitos dos compostos presentes nas células não se enquadrem nessas categorias, essas quatro famílias de moléculas orgânicas

**TABELA 2-2** Composição química aproximada de uma célula bacteriana

	Porcentagem do peso da célula	Número de tipos de cada molécula
Água	70	1
Íons inorgânicos	1	20
Açúcares e precursores	1	250
Aminoácidos e precursores	0,4	100
Nucleotídeos e precursores	0,4	100
Ácidos graxos e precursores	1	50
Outras moléculas pequenas	0,2	~300
Macromoléculas (proteínas, ácidos nucleicos e polissacarídeos)	26	~3.000

**Figura 2-15** Os açúcares, os ácidos graxos, os aminoácidos e os nucleotídeos constituem as quatro principais famílias de moléculas orgânicas pequenas encontradas nas células. Eles formam as unidades constitutivas monoméricas, ou subunidades, da maioria das macromoléculas e de outros agregados das células. Alguns deles, como os açúcares e os ácidos graxos, também são fonte de energia.



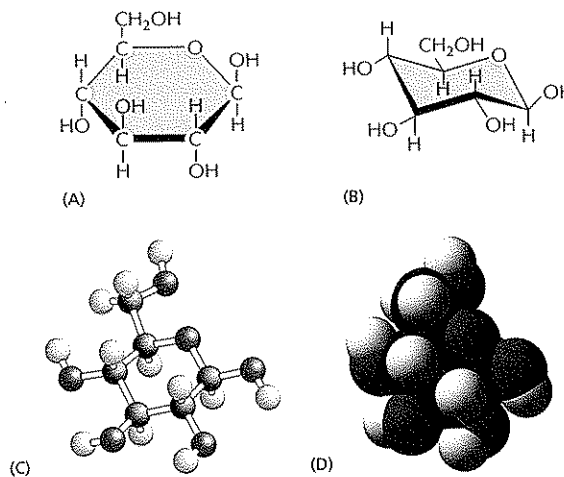
pequenas, juntamente com as macromoléculas formadas pela ligação entre elas em longas cadeias, correspondem a uma grande proporção da massa celular (ver Tabela 2-2).

### Os açúcares são fonte de energia para as células e as subunidades dos polissacarídeos

Os **açúcares** mais simples, os *monossacarídeos*, são compostos que têm a fórmula geral  $(\text{CH}_2\text{O})_n$ , em que  $n$  é geralmente 3, 4, 5 ou 6. Em virtude dessa fórmula básica, os açúcares e as moléculas formadas a partir deles são denominados *carboidratos*. A glicose, por exemplo, tem a fórmula  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  (**Figura 2-16**). Essa fórmula, entretanto, não define completamente a molécula: o mesmo conjunto de carbonos, hidrogênios e oxigênios pode juntar-se em uma mesma molécula por ligações covalentes diferentes, criando estruturas com diversas formas. A glicose, por exemplo, pode ser convertida em açúcares diferentes – manose ou galactose – simplesmente pela troca da orientação, em relação ao resto da molécula, de grupos OH específicos (**Painel 2-3**, p. 68-69). Cada um desses açúcares pode existir em duas formas, chamadas de forma D e de forma L, que são imagens espaciais uma da outra. Grupos de moléculas que tenham a mesma fórmula, mas estruturas diferentes, são chamadas de *isômeros*, e o conjunto de moléculas que formam pares espaciais é denominado *isômero óptico*. Isômeros são largamente distribuídos entre as moléculas orgânicas em geral, tendo um papel fundamental na geração da enorme variedade de açúcares. Uma visão mais completa da estrutura dos açúcares e de sua química se encontra no Painel 2-3.

Os monossacarídeos podem ser unidos por ligações covalentes, formando, assim, os carboidratos grandes. Dois monossacarídeos ligados entre si formam um dissacarídeo, como a sacarose, que é composta por uma unidade de glicose e uma unidade de frutose. Os grandes polímeros de açúcar variam desde os *oligosacarídeos* (trissacarídeos, tetrassacarídeos e assim por diante) até os gigantes *polissacarídeos*, que podem conter milhares de unidades monossacarídicas. Na maioria dos casos, o prefixo “oligo-” é usado para indicar macromolé-

**Figura 2-16** A estrutura da glicose, um açúcar simples, pode ser representada de diversas maneiras. Nas fórmulas estruturais mostradas em (A), os átomos estão indicados pelos seus símbolos químicos e ligados entre si por linhas sólidas que representam as ligações covalentes. As linhas espessas indicam o plano do anel do açúcar, para enfatizar que os grupos -H e -OH não estão no mesmo plano do anel. (B) Outro tipo de fórmula estrutural que mostra a estrutura tridimensional da glicose na assim denominada “configuração em cadeia”. (C) Modelo de esfera-bastão no qual é mostrado o arranjo espacial dos átomos. (D) Um modelo de preenchimento espacial que indica o arranjo tridimensional dos átomos dá uma ideia dos seus tamanhos relativos e do contorno da superfície da molécula. Os átomos em (C) e em (D) estão coloridos da seguinte maneira: C em preto, H em branco, O em vermelho. Essas são as cores que representam esses átomos conforme o código convencional (ver também Figura 2-10) e será usado ao longo deste livro (**Animacão 2.1**).



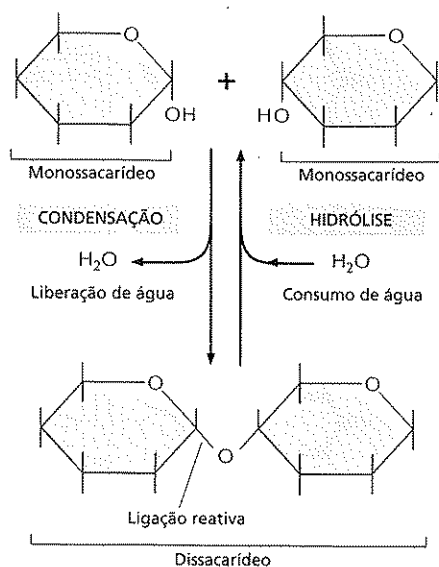


Figura 2-17 Dois monossacarídeos podem ser ligados para formar um dissacarídeo. Essa reação pertence a uma categoria geral de reações denominada *reações de condensação*, nas quais duas moléculas se unem como resultado da perda de uma molécula de água. A reação inversa (na qual há adição de água) é denominada *hidrólise*.

culas formadas por um número pequeno de monômeros, entre 3 e cerca de 50. Os polímeros, por outro lado, podem conter centenas ou milhares de subunidades.

A maneira pela qual os açúcares se ligam entre si formando polímeros ilustra algumas das características comuns na formação das ligações bioquímicas. Uma ligação é formada entre um grupo  $-OH$  de um açúcar e um grupo  $-OH$  de outro açúcar por uma **reação de condensação**, havendo a liberação de uma molécula de água quando a ligação é formada (Figura 2-17). Em outros polímeros biológicos, como os ácidos nucleicos e as proteínas, as subunidades também são ligadas por reações de condensação nas quais há liberação de água. As ligações criadas por todas essas reações de condensação podem ser rompidas por **hidrólise**, o processo inverso no qual há consumo de moléculas de água (ver Figura 2-17).

Uma vez que cada monossacarídeo tem vários grupos hidroxila livres que podem formar uma ligação com um outro monossacarídeo (ou com algum outro composto), os açúcares podem ser ramificados, e, conseqüentemente, o número de estruturas de polissacarídeos possíveis de existir é extremamente grande. Por conta disso, a tarefa de determinar o arranjo dos açúcares nos polissacarídeos é muito mais complexa do que determinar a sequência de nucleotídeos em uma molécula de DNA, em que cada unidade é ligada à seguinte exatamente da mesma maneira.

O monossacarídeo *glicose* tem um papel importante como fonte de energia para as células. Em uma série de reações, a glicose é degradada a moléculas menores liberando energia, que pode ser aproveitada pela célula para fazer algum trabalho útil, como está explicado no Capítulo 13. As células utilizam polissacarídeos simples, compostos apenas de unidades de glicose – principalmente *glicogênio* nos animais e *amido* nas plantas – como reservas de energia de longo prazo.

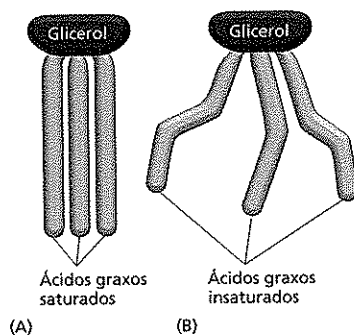
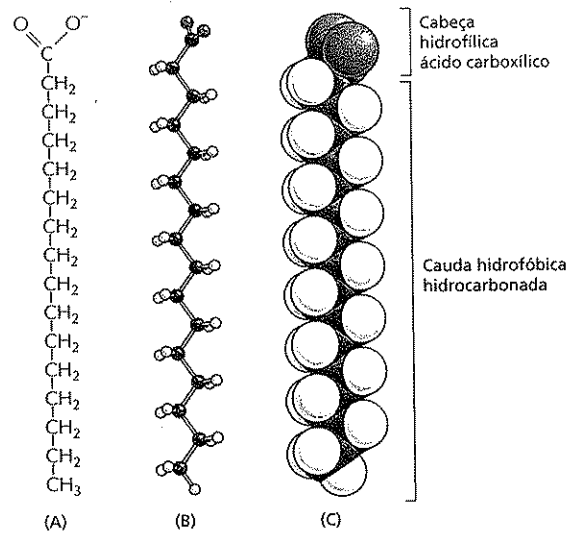
Os açúcares não funcionam somente na produção e no armazenamento de energia. Eles também são usados, por exemplo, para dar sustentação mecânica. O composto químico mais abundante na Terra, a *celulose*, que forma a parede das células vegetais, é um polissacarídeo de glicose. Uma outra substância orgânica extraordinariamente abundante, a *quitina* do exoesqueleto de insetos e da parede das células dos fungos, também é um polissacarídeo, nesse caso, um polímero linear de um derivado da glicose denominado *N*-acetilglicosamina (ver Painel 2-3, p. 68-69). Polissacarídeos de vários outros tipos, com a tendência de serem pegajosos quando úmidos, são os componentes principais da gosma, do muco e da cartilagem dos animais.

Os oligossacarídeos pequenos podem ser ligados a proteínas, formando *glicoproteínas*, e a lipídeos, formando *glicolipídeos* (Painel 2-4, p. 70-71), ambos encontrados nas membranas celulares. A superfície da maioria das células é revestida e adornada com polímeros de açúcares que pertencem a glicoproteínas

#### QUESTÃO 2-6

Dê uma olhada cuidadosa nas representações de preenchimento espacial da molécula de glicose mostradas nas Figuras 2-16D. Observe que em ambas as ilustrações existem átomos de hidrogênio de dois tamanhos diferentes. Devemos pedir desculpas porque o artista se enganou? Explique a resposta.

**Figura 2-18** Os ácidos graxos têm componentes tanto hidrofóbicos como hidrofílicos. A cadeia hidrocarbonada hidrofóbica está ligada a um grupo carboxílico hidrofílico. Aqui é mostrado o ácido palmítico. Ácidos graxos diferentes possuem caudas hidrocarbonadas diferentes. (A) Fórmula estrutural. O grupo ácido carboxílico da cabeça é mostrado na forma ionizada. (B) Modelo esfera-bastão. (C) Modelo de preenchimento espacial. (Animação 2.2)



**Figura 2-19** As propriedades das gorduras dependem das cadeias laterais dos ácidos graxos que elas possuem. Os ácidos graxos são armazenados no citoplasma de muitas células na forma de gotículas de compostos de *triacilglicerol* formados por três cadeias de ácidos graxos ligadas a uma molécula de glicerol. (A) A gordura saturada, como o triestearato, é encontrada na carne e em produtos lácteos. A falta de ligações duplas nas cadeias dos ácidos graxos permite que essas moléculas se compactem muito firmemente. É por isso que a manteiga e a banha são sólidas a temperatura ambiente. (B) Os óleos vegetais, como o óleo de milho, contêm ácidos graxos insaturados, que podem ser monoinsaturados (contêm uma ligação dupla) ou poli-insaturados (contêm mais de uma ligação dupla). A ligação dupla produz uma dobra na cadeia de ácido graxo que impede a compactação firme da gordura. Em virtude disso, os óleos vegetais são líquidos a temperatura ambiente. Embora as gorduras sejam essenciais na dieta, gorduras saturadas aumentam a concentração de colesterol no sangue e provocam o entupimento das artérias por gordura, condição que pode levar a doenças do coração. Por essa razão, os fabricantes têm eliminado gorduras saturadas dos alimentos industrializados.

ou a glicolípídeos da membrana celular. As cadeias laterais desses açúcares geralmente são reconhecidas seletivamente por outras células. As diferenças entre os tipos de açúcares da superfície das células constitui a base molecular para as diferenças entre os distintos grupos sanguíneos humanos.

### Os ácidos graxos são componentes das membranas celulares

Uma molécula de **ácido graxo**, como o *ácido palmítico* (Figura 2-18), tem duas regiões quimicamente distintas. Uma dessas regiões é formada por uma longa cadeia hidrocarbonada, que é hidrofóbica e não tem muita reatividade química. A outra região é um grupo carboxila ( $-\text{COOH}$ ), que se comporta como um ácido (ácido carboxílico), pois ele se ioniza em solução ( $-\text{COO}^-$ ), é extremamente hidrofílico e quimicamente reativo. A quase totalidade das moléculas de ácidos graxos das células está ligada covalentemente a outras moléculas pelos seus grupos ácido carboxílico (ver Painel 2-4, p. 70-71). Moléculas como as dos ácidos graxos, que possuem tanto regiões hidrofóbicas como hidrofílicas, são denominadas *anfipáticas*.

A cauda hidrocarbonada do ácido palmítico é *saturada*: não há ligações duplas entre os átomos de carbono, contendo, então, o número máximo de hidrogênios possível. O ácido esteárico, outro dos ácidos graxos comuns da gordura animal, também é saturado. Outros ácidos graxos, como o ácido oleico, possuem caudas *insaturadas* com uma ou mais ligações duplas ao longo da cadeia. Cada ligação dupla produz um dobramento na molécula, interferindo na capacidade que as moléculas têm de se agregarem em uma massa sólida. A presença ou ausência dessas ligações duplas é responsável pelas diferenças entre a gordura sólida (saturada) e a mole (poli-insaturada) da margarina. Ácidos graxos também são encontrados nas membranas celulares, e o quanto firmemente estiverem compactados determina a fluidez da membrana. O grande número de ácidos graxos diferentes encontrados nas células varia entre si somente quanto ao comprimento das suas cadeias hidrocarbonadas e quanto ao número e à posição das ligações duplas carbono-carbono (ver Painel 2-4).

Nas células, os ácidos graxos funcionam como uma reserva concentrada de alimento porque sua degradação produz cerca de seis vezes mais energia utilizável do que a degradação da glicose (relação peso/peso). Eles são armazenados no citoplasma de muitas células na forma de gotículas de moléculas de *triacilgliceróis*, compostos formados por três ácidos graxos ligados a uma molécula de glicerol (ver Painel 2-4). Essas moléculas constituem as gorduras animais encontradas na carne, na manteiga, no creme de leite e nos óleos vegetais como o óleo de milho e o azeite de oliva (Figura 2-19). Quando as células necessitam



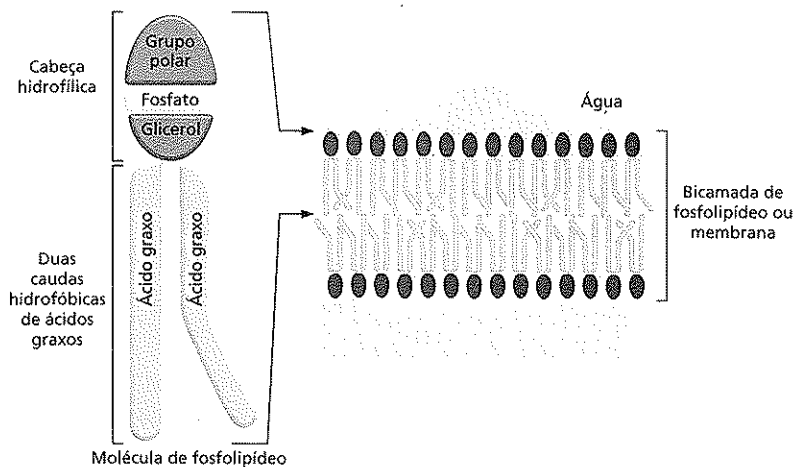


Figura 2-20 Os fosfolípideos se agregam formando as membranas celulares. Os fosfolípideos são compostos de duas caudas hidrofóbicas de ácidos graxos unidas a uma cabeça hidrofílica. Em um ambiente aquoso, as caudas hidrofóbicas dos fosfolípideos se compactam entre si, expulsando a água e assim formando uma bicamada com a cabeça hidrofílica de cada fosfolípideo voltada para o ambiente aquoso.

de energia, as cadeias de ácidos graxos podem ser liberadas dos triacilgliceróis e degradadas até unidades de dois carbonos. Essas unidades de dois carbonos são idênticas àquelas derivadas da degradação da glicose e entram na mesma sequência de reações que produz energia, como está descrito no Capítulo 13.

Os ácidos graxos e os seus derivados, como os triacilgliceróis, são exemplos de *lipídeos*. Essa classe de moléculas biológicas é definida, um tanto vagamente, como sendo o conjunto de moléculas biológicas que têm a característica comum de serem insolúveis em água e solúveis em gorduras e em solventes orgânicos, como o benzeno. Caracteristicamente, os lipídeos contêm ou uma longa cadeia hidrocarbonada, como nos ácidos graxos e nos *isoprenos*, ou então múltiplos anéis aromáticos, como nos *esteróis* (ver Painel 2-4, p. 70-71).

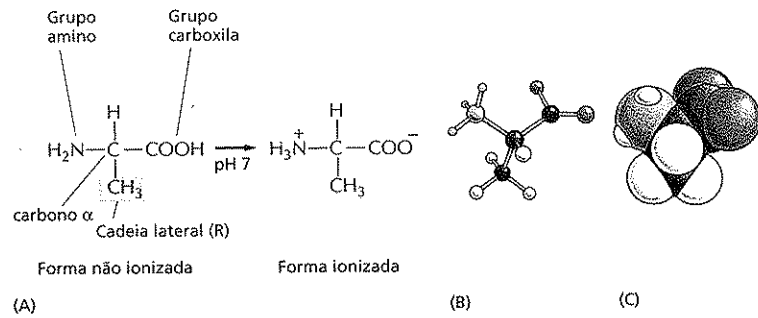
A função mais importante dos ácidos graxos em uma célula é participar da formação das membranas. Essas películas finas envolvem todas as células e também rodeiam as organelas internas. Elas são compostas principalmente de *fosfolípideos*, que são moléculas pequenas que, como os triacilgliceróis, são constituídos principalmente de ácidos graxos e de glicerol. Nos fosfolípideos, o glicerol está ligado a duas cadeias de ácidos graxos, em vez de três, como nos triacilgliceróis. O "terceiro" sítio do glicerol se une a um grupo fosfato que é hidrofílico, o qual, por sua vez, está ligado a um composto hidrofílico pequeno como a colina (ver Painel 2-4). Os fosfolípideos são muito anfipáticos: cada molécula de fosfolípideo tem uma cauda hidrofóbica composta de duas cadeias de ácido graxo e uma cabeça hidrofílica onde se localiza o fosfato. Isso lhes dá propriedades físicas e químicas diferentes daquelas dos triacilgliceróis, que são predominantemente hidrofóbicos. Outros lipídeos presentes na membrana celular contêm um ou mais açúcares no lugar do grupo fosfato. Vários desses *glicolípideos* desempenham papéis importantes na sinalização intracelular, como será visto no Capítulo 16.

A capacidade de os fosfolípideos formarem membranas deriva dessa natureza anfipática. Os fosfolípideos se esparramam sobre a superfície da água formando uma monocamada de moléculas de fosfolípideos com suas caudas hidrofóbicas expostas ao ar e suas cabeças hidrofílicas mantendo contato com a água. Duas dessas camadas, quando em água, podem combinar-se facilmente, cauda com cauda, formando um sanduíche de fosfolípideos, ou melhor, uma *bicamada lipídica*. Essa bicamada constitui a base estrutural das membranas celulares (Figura 2-20; discutido também no Capítulo 11).

## Os aminoácidos são as subunidades das proteínas

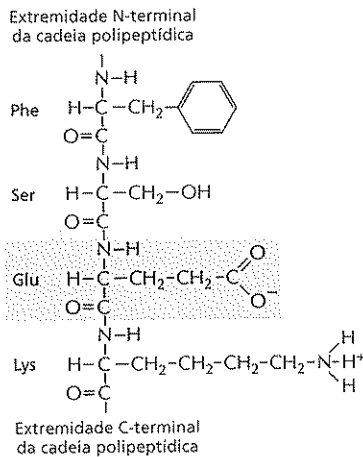
Os **aminoácidos** formam uma classe variada de moléculas, mas com uma propriedade comum que os define: todos os aminoácidos possuem um grupo ácido carboxílico e um grupo amino, ambos ligados a um mesmo átomo de carbono, denominado carbono  $\alpha$  (Figura 2-21). A variabilidade química dos aminoácidos deriva das cadeias laterais ligadas ao carbono  $\alpha$ . As células usam os aminoácidos

**Figura 2-21** A alanina é um dos aminoácidos mais simples. (A) No interior das células, onde o pH é próximo de 7, os aminoácidos livres ficam nas suas formas ionizadas, mas, quando incorporados em uma cadeia polipeptídica, as cargas dos grupos amino e carboxila desaparecem. (B) Modelo esfera-bastão e (C) modelo de preenchimento espacial da alanina (C, preto; H, branco; O, vermelho; N, azul).



**QUESTÃO 2-7**

O que você supõe para esclarecer que apenas L-aminoácidos e não uma mistura de formas L e D de cada aminoácido são usados para construir as proteínas?



**Figura 2-22** As proteínas são mantidas por ligações peptídicas. Os quatro resíduos de aminoácidos mostrados estão ligados por três ligações peptídicas, uma delas realçada em amarelo. Um dos aminoácidos está sombreado em cinza. As cadeias laterais dos aminoácidos são mostradas em vermelho. As duas extremidades da cadeia polipeptídica são quimicamente distintas. Uma extremidade, o N-terminal, termina com um grupo amino, e a outra, C-terminal, termina com um grupo carboxila. Nas proteínas, a sequência de resíduos de aminoácidos é abreviada usando-se tanto um código de três letras quanto um de uma letra. A sequência é sempre lida a partir da extremidade N-terminal (ver Painel 2-5, p. 74-73). Nesse exemplo, a sequência é Phe-Ser-Glu-Lys (ou FSEK).

para formarem **proteínas**, que são polímeros de aminoácidos ligados cabeça com cauda, formando uma longa cadeia, que, então, é enovelada em uma estrutura tridimensional única a cada proteína.

A ligação covalente entre dois aminoácidos adjacentes na cadeia proteica é chamada de **ligação peptídica**. Uma cadeia de aminoácidos também é conhecida como polipeptídeo (Figura 2-22). As ligações peptídicas são formadas por reações de condensação que unem um aminoácido ao seguinte. Independentemente de quais sejam os aminoácidos que os formem, os polipeptídeos sempre possuem um grupo amino (NH<sub>2</sub>) em uma de suas extremidades (seu *N-terminal*) e um grupo carboxila (COOH) na outra extremidade (seu *C-terminal*). Isso dá às proteínas e aos polipeptídeos uma direção definida, uma polaridade estrutural (diferente da polaridade elétrica).

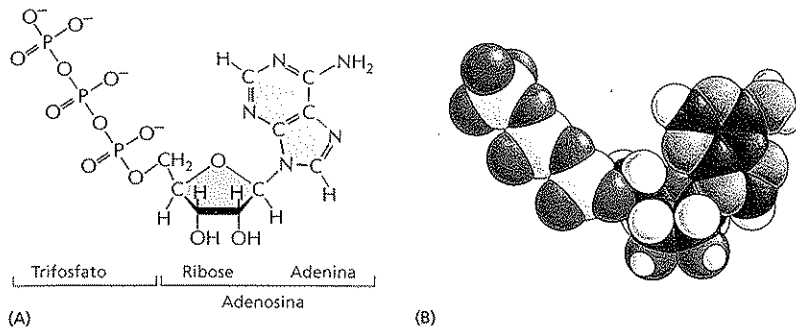
Normalmente, são encontrados 20 tipos de aminoácidos nas proteínas, cada um deles com uma cadeia diferente ligada ao átomo de carbono α (ver Painel 2-5, p. 72-73). Os mesmos 20 aminoácidos ocorrem repetidas vezes em todas as proteínas, sejam elas de bactérias, plantas ou animais. A maneira como esse conjunto específico de 20 aminoácidos foi escolhido pela natureza é um dos mistérios relacionados à evolução da vida. Não existe qualquer razão óbvia dos motivos pelos quais outros aminoácidos também não servissem igualmente para essa finalidade. Uma vez que a escolha foi feita, não pode haver mais mudanças tal a quantidade de química que evoluiu para explorar essas estruturas. A mudança dos tipos de aminoácidos usados pelas células exigiria que cada ser vivo reequipasse seu metabolismo inteiramente para estar à altura das dificuldades advindas dessas novas unidades de construção de moléculas.

À semelhança dos açúcares, todos os aminoácidos, com exceção da glicina, existem como isômeros ópticos nas formas D e L (ver Painel 2-5). Entretanto, apenas as formas L são encontradas nas proteínas, embora D-aminoácidos possam ocorrer como parte da parede de bactérias e em alguns antibióticos. A origem do uso de apenas L-aminoácidos na construção de proteínas é mais um dos mistérios da evolução.

A versatilidade química que os 20 aminoácidos-padrão possibilitam é de importância vital para a função das proteínas. Cinco dos 20 aminoácidos possuem cadeias laterais que, quando em solução, podem formar íons e assim podem carregar uma carga (a lisina e o ácido glutâmico, por exemplo, mostrados na Figura 2-22). Os demais são não carregados. Alguns são polares e hidrofílicos, e outros são não polares e hidrofóbicos (ver Painel 2-5). Como será discutido no Capítulo 4, as propriedades do conjunto das cadeias laterais dos aminoácidos constitui a base da diversidade e da sofisticação das funções das proteínas.

### Os nucleotídeos são as subunidades do DNA e do RNA

Um **nucleosídeo** é uma molécula formada por um anel que contém um nitrogênio ligado a um açúcar de cinco carbonos. Esse açúcar pode ser tanto a ribose quanto a desoxirribose (Painel 2-6, p. 74-75). Os nucleosídeos que carregam um ou mais grupos fosfato ligados ao açúcar são denominados **nucleotídeos**. Os nucleotídeos que possuem ribose são conhecidos como **ribonucleotídeos**, e os que possuem desoxirribose são denominados **desoxirribonucleotídeos**.

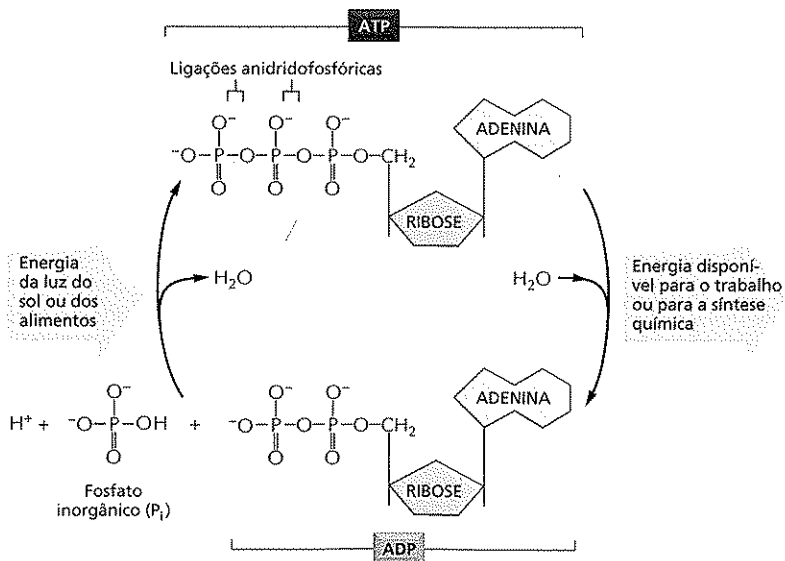


**Figura 2-23** O trifosfato de adenosina (ATP) é um nucleotídeo cuja reatividade está nos seus grupos fosfato terminais. (A) Fórmula estrutural. Os três fosfatos são mostrados em amarelo. (B) Modelo de preenchimento espacial (Animação 2.3). Em (B), as cores dos átomos são C em preto; H em branco; N em azul; O em vermelho e P em verde. A versão desoxirribonucleotídeo do trifosfato de adenosina (dATP) difere apenas no fato de que um átomo de hidrogênio substitui o grupo hidroxila (vermelho) em A.

Os anéis contendo o átomo de nitrogênio são genericamente denominados *bases* em virtude de razões históricas: em condições ácidas, cada um deles pode ligar um  $H^+$  (próton) e assim aumentar a concentração de íons  $OH^-$ , quando em solução aquosa. As diferentes bases têm uma grande semelhança entre si. *Citosina* (C), *timina* (T) e *uracila* (U) são denominadas *pirimidinas* porque elas são derivadas do anel da pirimidina, que tem seis átomos. A *guanina* (G) e a *adenina* (A) são *compostos* das *purinas* e possuem um segundo anel de cinco membros ligado ao anel de seis átomos. A denominação de cada um dos nucleotídeos está de acordo com a base que eles contêm (ver Painel 2-6, p. 74-75).

Os nucleotídeos podem atuar como carreadores de energia de curto prazo. Mais do que qualquer outro carreador de energia, o nucleotídeo **trifosfato de adenosina**, ou **ATP** (Figura 2-23), é usado para transferir energia em centenas de reações celulares. O ATP é formado por reações impelidas pela energia que é liberada pela degradação oxidativa dos alimentos. Seus três fosfatos estão ligados em série por meio de duas *ligações anidridofosfóricas* (ver Painel 2-6), que, ao serem rompidas, liberam grandes quantidades de energia útil. O grupo fosfato terminal é geralmente liberado por hidrólise (Figura 2-24). Em muitas situações, a transferência desse fosfato para outras moléculas libera energia para as reações biossintéticas que necessitam de energia. Outros derivados de nucleotídeos servem de carreadores para a transferência de certos grupos químicos, como está descrito no Capítulo 3.

O mais fundamental dos papéis dos nucleotídeos nas células é o armazenamento e a disponibilização da informação biológica. Os nucleotídeos servem como blocos ou unidades para a construção dos *ácidos nucleicos*, que são polímeros



**Figura 2-24** A molécula de ATP funciona como um carreador de energia nas células. A formação de ATP a partir de ADP e de fosfato inorgânico requer energia e é acoplada à oxidação dos alimentos, que libera energia (nas células animais, nos fungos e em algumas bactérias), ou acoplada à captura da energia da luz (nas plantas e em algumas bactérias). Por sua vez, a hidrólise do ATP novamente à ADP e fosfato inorgânico fornece a energia necessária para impelir muitas reações celulares. Em conjunto, essas reações formam o ciclo do ATP.

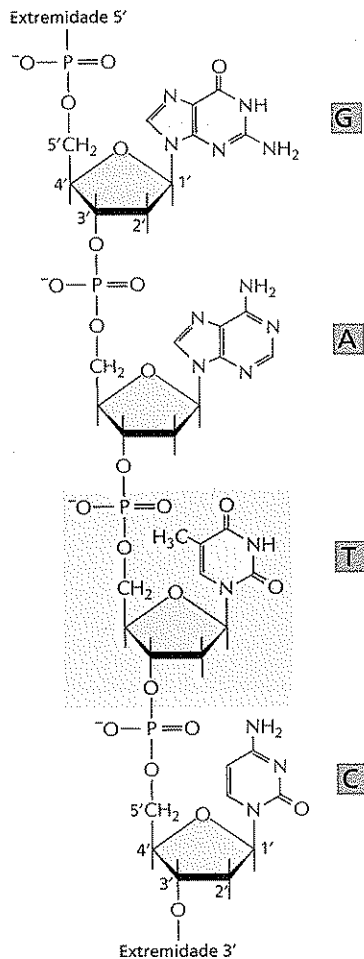


Figura 2-25 Pequeno segmento da cadeia de uma molécula de ácido desoxirribonucleico (DNA) mostrando as ligações entre quatro nucleotídeos consecutivos. Os nucleotídeos são unidos por ligações fosfodiéster entre átomos específicos do anel de açúcar, conhecidos como átomos 5'e 3'. Por essa razão, uma das extremidades da cadeia polinucleotídica, a extremidade 5', tem um grupo fosfato livre, e a outra extremidade, a extremidade 3', um grupo hidroxila livre. Um dos nucleotídeos é ressaltado por um quadro cinza. Uma das ligações fosfodiéster formadas pelo grupo fosfato de um nucleotídeo e o nucleotídeo adjacente é ressaltada em amarelo. A sequência linear de nucleotídeos da cadeia polinucleotídica geralmente é abreviada por um código de uma letra, e a sequência é sempre lida a partir da extremidade 5'. No exemplo dessa ilustração, a sequência é G-A-T-C.

longos nos quais as subunidades nucleotídicas são ligadas covalentemente pela formação de *ligações fosfodiéster* entre o grupo fosfato ligado ao açúcar de um nucleotídeo e o grupo hidroxila do açúcar do nucleotídeo seguinte (Figura 2-25). As cadeias de ácidos nucleicos são sintetizadas a partir de nucleotídeos trifosfatos (que são ricos em energia) por uma reação de condensação que libera pirofosfato inorgânico durante a formação da ligação fosfodiéster (ver Painel 2-6, p. 74-75).

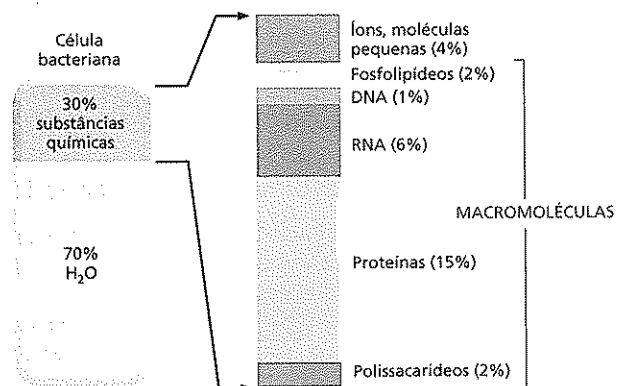
Existem dois tipos principais de ácidos nucleicos, que se diferenciam quanto ao tipo de açúcar presente nos seus respectivos esqueletos açúcar-fosfato. Os nucleotídeos com base no açúcar ribose são conhecidos como **ácidos ribonucleicos**, ou **RNA**, e contêm as bases A, G, C e U. Aqueles com base na desoxirribose (onde a hidroxila da posição 2' no anel de carbonos da ribose é substituída por um hidrogênio; ver Painel 2-6) são conhecidos como **ácidos desoxirribonucleicos**, ou **DNA**, e contêm as bases A, G, C e T (T é quimicamente semelhante a U do RNA (ver Figura 2-25). Geralmente o RNA está presente nas células na forma de cadeias individuais de polinucleotídeos, e o DNA aparece quase sempre na forma de uma molécula de fita dupla. A dupla-hélice do DNA é formada por duas cadeias polinucleotídicas posicionadas de forma antiparalela, uma em relação à outra. Elas são mantidas unidas por ligações de hidrogênio que se formam entre as bases das duas cadeias (ver Painel 2-7, p. 76-77).

A sequência linear dos nucleotídeos no DNA e no RNA codifica a informação genética. Os dois ácidos nucleicos, entretanto, possuem papéis diferentes nas células. O DNA, que é mais estável, com suas hélices mantidas por ligações de hidrogênio, funciona como depositário da informação hereditária a longo prazo, e o RNA de fita simples geralmente é um carreador transiente de instruções moleculares. A capacidade que as bases das moléculas dos diferentes ácidos nucleicos têm em se reconhecerem e se parearem umas às outras por meio de ligações de hidrogênio (denominada *pareamento de bases*) – G com C, e A tanto com T quanto com U – constitui-se no fundamento de toda a evolução, como é explicado no Capítulo 5.

## AS MACROMOLÉCULAS NAS CÉLULAS

Com base no peso, as macromoléculas são de longe as moléculas que contêm carbono mais abundantes nas células (Figura 2-26). Elas constituem as principais unidades de construção das células e também são os componentes que conferem as principais características específicas dos seres vivos. Intermediárias em tamanho e complexidade entre as moléculas pequenas e as organelas celulares, as **macromoléculas** são polímeros construídos simplesmente pela ligação covalente entre moléculas orgânicas pequenas (chamadas de **monômeros**, ou *subunidades*) formando longas cadeias ou **polímeros** (ver Figura 2-27 e Como Sabemos, p. 60-61). As macromoléculas apresentam muitas propriedades inesperadas que não podem ser previstas com base nas unidades que as formam. Por exemplo, as moléculas de DNA e RNA (os ácidos nucleicos) armazenam e transmitem a informação hereditária.

Figura 2-26 As macromoléculas são abundantes nas células. A composição aproximada de uma célula bacteriana é mostrada. A composição das células animais é semelhante.



As proteínas são especialmente abundantes e versáteis. Elas executam milhares de funções diferentes nas células. Muitas proteínas funcionam como enzimas que catalisam as reações químicas que ocorrem nas células, incluindo todas as reações pelas quais as células obtêm energia das moléculas de alimentos. As enzimas também catalisam a síntese de muitas moléculas importantes. Por exemplo, a enzima denominada ribulose bifosfato carboxilase, encontrada nos cloroplastos, converte, nas plantas, o  $\text{CO}_2$  em açúcares. Assim, essa proteína produz a maior parte da matéria orgânica usada pelo resto do mundo vivo. Outras proteínas são utilizadas para construir componentes estruturais, como a tubulina, uma proteína que se auto-organiza para formar os longos e rígidos microtúbulos das células (ver Figura 1-27B). As histonas são proteínas que compactam o DNA nos cromossomos. Outras proteínas atuam como motores moleculares que produzem força e movimento, como é o caso da miosina nos músculos. As proteínas podem ainda ter uma ampla variedade de outras funções. Posteriormente, as bases moleculares de muitas dessas funções serão examinadas. Aqui, são discutidos apenas alguns dos princípios gerais da química das macromoléculas que fazem com que essas funções sejam possíveis.

### As macromoléculas contêm sequências específicas de subunidades

Embora as reações químicas que adicionam subunidades a cada polímero (proteínas, ácidos nucleicos e polissacarídeos) tenham detalhes diferentes, elas compartilham características comuns importantes. O crescimento dos polímeros ocorre pela adição de um monômero à extremidade da cadeia polimérica que está crescendo por meio de uma reação de condensação, na qual uma molécula de água é perdida cada vez que uma subunidade é adicionada (Figura 2-28; ver também Figura 2-17). Em todos os casos, as reações são catalisadas por enzimas específicas que asseguram a incorporação apenas de monômeros do tipo apropriado.

A polimerização pela adição dos monômeros, um a um, para formar cadeias longas é a mais simples das maneiras de fazer uma molécula grande e complexa, pois as subunidades são adicionadas por uma mesma reação que é executada repetidamente muitas e muitas vezes pelo mesmo conjunto de enzimas. Em certo sentido, o processo se assemelha às operações repetitivas das máquinas em uma fábrica, mas com diferenças importantes. Primeiro, excluindo certos polissacarídeos, a maioria das macromoléculas são feitas de um conjunto de monômeros que são ligeiramente diferentes um do outro. Por exemplo, os 20 aminoácidos diferentes que participam da construção das proteínas (ver Painel 2-5, p. 72-73). Segundo, e mais importante ainda, as cadeias de polímeros não são feitas pela montagem das subunidades aleatoriamente. Em vez disso, as subunidades são adicionadas segundo uma ordem bem-definida, ou **sequência**.

Os mecanismos que especificam a sequência dos polímeros celulares são discutidos nos Capítulos 6 e 7. Esses mecanismos são centrais para a biologia porque as funções biológicas das proteínas, dos ácidos nucleicos e de muitos polissacarídeos dependem de maneira absoluta da sequência específica das subunidades na cadeia linear. Assim, para uma cadeia proteica de 200 aminoácidos, existem  $20^{200}$  combinações possíveis ( $20 \times 20 \times 20 \dots$ , multiplicando 200 vezes), ao passo que, para uma molécula de DNA com um comprimento de 10.000 nucleotídeos (pequena para os padrões de DNA), com os seus quatro diferentes nucleotídeos, existem  $4^{10.000}$  possibilidades diferentes, um número inimaginavelmente grande. Assim, a maquinaria de polimerização deve estar submetida a um controle muito sensível que lhe permita especificar exatamente quais as subunidades que devem ser adicionadas na etapa seguinte do crescimento do polímero.

### As ligações não covalentes determinam a forma precisa das macromoléculas

A maior parte das ligações covalentes das macromoléculas permite a rotação dos átomos que participam da ligação, conseqüentemente, as cadeias de polímeros

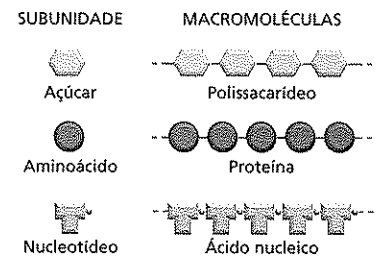


Figura 2-27 Os polissacarídeos, as proteínas e os ácidos nucleicos são formados a partir de subunidades monoméricas. Cada macromolécula é um polímero formado a partir de moléculas pequenas (denominadas monômeros ou subunidades) unidas entre si por ligações covalentes.

#### QUESTÃO 2-8

O que significa "polaridade" em uma cadeia polipeptídica e o que significa "polaridade" em uma ligação química? Em que esses conceitos diferem?

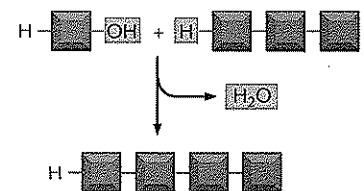


Figura 2-28 As macromoléculas são formadas pela adição de subunidades a uma das extremidades. Nas reações de condensação, uma molécula de água é perdida a cada adição de monômero a uma das extremidades da cadeia crescente. A reação inversa, a quebra do polímero, ocorre pela simples adição de água (hidrólise).

## COMO SABEMOS: O QUE SÃO AS MACROMOLÉCULAS?

A ideia de que as proteínas, os polissacarídeos e os ácidos nucleicos são moléculas grandes e formadas a partir de subunidades menores, ligadas entre si em longas cadeias moleculares, pode parecer muito óbvia nos dias de hoje. Entretanto, não foi sempre assim. No início do século XX, poucos eram os cientistas que acreditavam na existência de tais macromoléculas – polímeros formados por unidades repetitivas mantidas unidas por ligações covalentes. A ideia de que compostos tão “espantosamente grandes” pudessem ser formados a partir de blocos de construção simples era considerada completamente “escandalosa” pelos químicos da época. Ao contrário, eles pensavam que as proteínas e outras moléculas igualmente grandes seriam simplesmente agregados heterogêneos de moléculas pequenas unidas por “forças de associação fracas” (Figura 2-29).

A primeira sugestão de que as proteínas e outros polímeros fossem tão grandes veio da observação do seus comportamentos em solução. Naquela época, os cientistas estavam trabalhando com uma variedade de proteínas e hidratos de carbono provenientes de alimentos e materiais naturais – albumina da clara do ovo, caseína do leite, colágeno da gelatina e celulose da madeira. As composições químicas pareciam muito simples, semelhantes à de outras moléculas orgânicas: elas continham carbono, hidrogênio, oxigênio e, no caso das proteínas, nitrogênio. Contudo, elas tinham um comportamento estranho em solução, apresentando, por exemplo, uma incapacidade de se difundirem através de um filtro fino.

Explicar o motivo do comportamento inesperado dessas moléculas em solução era um quebra-cabeça. Seriam elas realmente moléculas gigantes formadas por um número incomumente grande de átomos ligados por ligações covalentes? Seriam mais como uma suspensão

coloidal de partículas, uma miscelânea pegajosa de moléculas mais simples associadas frouxamente?

Uma maneira de distinguir entre as duas possibilidades seria determinar o tamanho verdadeiro dessas moléculas. Se uma substância como a albumina sérica fosse feita de moléculas com tamanhos iguais, isso daria suporte à ideia da existência de macromoléculas. Se, ao contrário, a albumina fosse uma miscelânea de peptídeos aglomerados, uma solução de albumina deveria ter moléculas de vários tamanhos.

Infelizmente, nos primeiros anos do século XX, as técnicas que os cientistas tinham disponíveis não eram ideais para medir o tamanho de moléculas tão grandes. Alguns químicos estimavam o tamanho das proteínas determinando o quanto elas diminuam o ponto de congelamento de uma solução. Outros mediam a pressão osmótica de soluções de proteínas. Esses métodos eram suscetíveis a erros experimentais e davam resultados variados. Diferentes técnicas, por exemplo, sugeriam que a celulose tinha uma massa entre 6.000 e 103.000 dáltons (1 dálton é aproximadamente igual à massa de um átomo de hidrogênio). Essas variações ajudavam a reforçar a hipótese de que as proteínas e os hidratos de carbono fossem agregados frouxos, e não macromoléculas.

Muitos cientistas tinham dificuldade em aceitar que moléculas com mais de 4.000 dáltons – o tamanho do maior composto que tinha sido sintetizado pela química orgânica – pudessem existir. Tomemos o caso da hemoglobina, a proteína carreadora de oxigênio das hemácias. Os pesquisadores tentavam estimar o seu tamanho quebrando-a em seus componentes químicos. Além de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio, a hemoglobina possui uma pequena quantidade de ferro. Trabalhando com porcentagens, parecia que a hemoglobina tinha um átomo de ferro para cada 712 átomos de carbono, portanto, um mínimo de 16.700 dáltons. Uma molécula com centenas de átomos de carbono em cadeia poderia permanecer intacta em uma célula e desempenhar funções específicas? Emil Fischer, o químico orgânico que determinou que os aminoácidos, nas proteínas, são ligados por ligações peptídicas, pensava que uma cadeia polipeptídica não pudesse crescer mais do que 30 ou 40 aminoácidos. No caso da hemoglobina, a cadeia teria 700 átomos de carbono. A existência de moléculas com cadeias com “comprimentos verdadeiramente fantásticos” era considerada pelos químicos proeminentes da época como “muito improvável”.

O final do debate teve de esperar pelo desenvolvimento de novas técnicas. Evidências convincentes de que as proteínas são macromoléculas vieram de estudos realizados com o uso de ultracentrífuga – aparelho que utiliza a força centrífuga para separar moléculas de acordo com os seus tamanhos (Figura 2-30; ver também Painel 4-4, p. 164-165). Theodor Svedberg foi quem desenhou o equipamento em 1925 e realizou os primeiros estudos. Se uma proteína realmente fosse um agregado de moléculas pequenas – ele raciocinou –, ela deveria

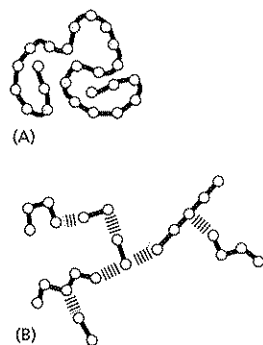


Figura 2-29 Como pode ser a aparência de uma macromolécula? No início do século XX, os químicos debateram se as proteínas, os polissacarídeos e outras moléculas aparentemente grandes seriam (A) partículas discretas feitas de um número incomumente grande de átomos ligados covalentemente, ou seriam (B) um agregado frouxo e heterogêneo de pequenas moléculas mantidas unidas por meio de forças de associação fracas.



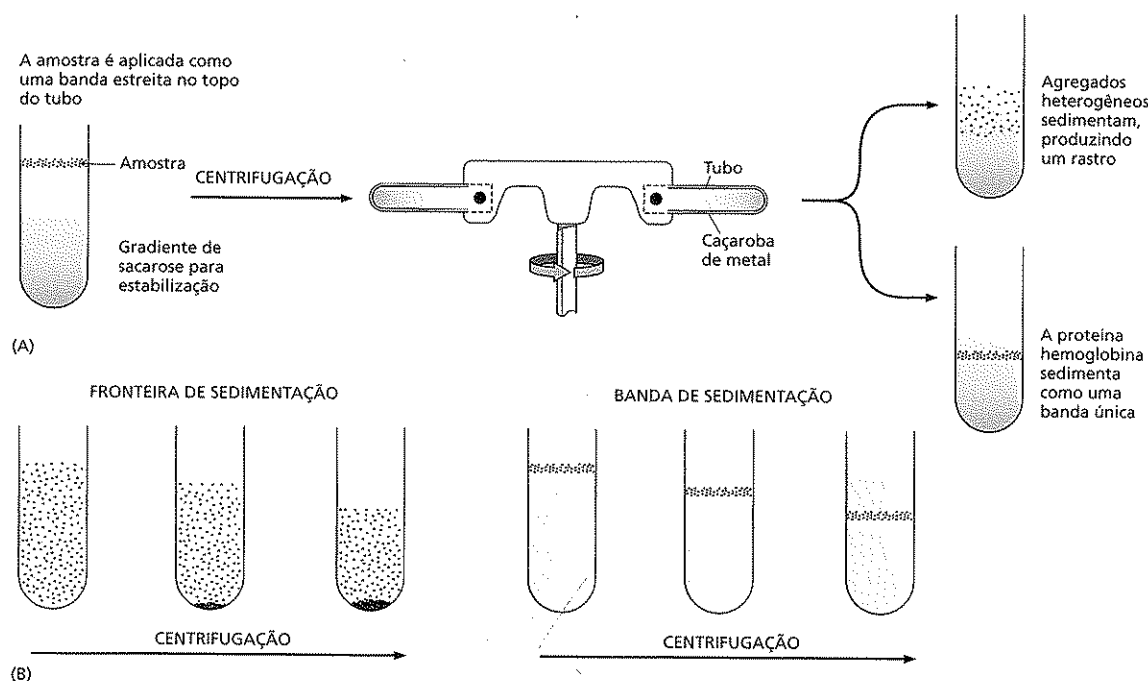


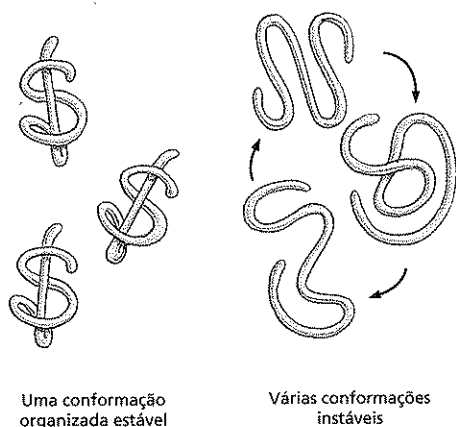
Figura 2-30 A ultracentrifuga ajudou a resolver o debate sobre as macromoléculas. Em uma ultracentrifuga, forças centrífugas que ultrapassam a força da gravidade em mais de 500.000 vezes podem ser usadas para separar proteínas e outras moléculas grandes. (A) Em uma ultracentrifuga moderna, as amostras são depositadas em uma pequena camada no topo de um gradiente de sacarose formado em um tubo. O tubo é colocado em um rotor de metal que gira em alta velocidade na ultracentrifuga. Moléculas de diferentes tamanhos sedimentam em velocidades diferentes. Assim, essas moléculas se moverão como bandas distintas no tubo. Se a hemoglobina fosse um agregado frouxo de peptídeos heterogêneos, depois da centrifugação, ela mostraria uma mancha larga de muitos tamanhos (*no topo*). Em vez disso, ela aparece como uma banda bem definida com um peso molecular de 68.000 dalttons (*embaixo*). Embora a ultracentrifuga atualmente seja um equipamento comum, quase que mundano, na maioria dos laboratórios de bioquímica, sua construção foi um desafio tecnológico enorme. O rotor da centrífuga deve ser capaz de girar a altas rotações por horas a fio sob temperatura constante e com alta estabilidade, pois, de outro modo, ocorreria convecção na solução sob sedimentação, o que inutilizaria o experimento. Em 1926, Svedberg ganhou o Prêmio Nobel de Química por seu projeto de ultracentrifuga e de suas aplicações na química. (B) No experimento que fez, Svedberg encheu um tubo especial de uma ultracentrifuga com uma solução homogênea de hemoglobina. Pela iluminação através do tubo, ele podia monitorar cuidadosamente a fronteira móvel entre as moléculas de proteínas sob sedimentação e a solução aquosa límpida deixada para trás (a denominada fronteira de sedimentação). O método desenvolvido mais recentemente mostrado em (A) é uma forma de "banda de sedimentação".

aparecer como um rastro de moléculas de diferentes tamanhos quando sedimentada em uma ultracentrifuga. Usando a hemoglobina como sua proteína-teste, Svedberg verificou que a amostra centrifugada aparecia como uma única banda bem definida e com um peso molecular de 68.000. Os seus resultados deram forte suporte para a teoria de que as proteínas fossem verdadeiras macromoléculas.

Evidências adicionais continuaram a se acumular durante a década de 1930 à medida que outros cientistas começaram a preparar cristais de proteínas puras que puderam ser estudados por difração de raios X. Apenas moléculas com tamanhos e formas uniformes podem formar cristais altamente ordenados e difratar raios X de modo tal que suas estruturas tridimensionais possam ser determinadas, como será visto no Capítulo 4. Uma suspensão heterogênea não pode ser estudada dessa maneira.

Hoje em dia, tem-se como certo que moléculas grandes desempenhem muitas das mais importantes funções das células vivas. Entretanto, químicos respeitáveis antigamente encaravam a existência desses polímeros com o mesmo tipo de ceticismo que um zoólogo demonstraria se fosse informado de que, em algum lugar da África, vivem elefantes com 100 metros de comprimento e 20 metros de altura. Passaram-se décadas até que os cientistas dominassem as técnicas que fizeram com que todos se convencessem de que moléculas 10 vezes maiores do que qualquer outra que eles tinham encontrado até então fossem um dos alicerces da biologia. Como visto neste livro, um caminho tão trabalhoso de descobertas não é incomum, e o progresso das ciências geralmente depende de avanços nas tecnologias.

Figura 2-31 A maioria das moléculas de proteína e muitas moléculas de RNA se enovelam em apenas uma forma tridimensional particularmente estável, ou conformação. Se as ligações fracas que mantêm essa conformação estável são rompidas, a molécula passa a ser uma cadeia flexível que perde sua atividade biológica.



### QUESTÃO 2-9

Em princípio, existem muitas maneiras diferentes, quimicamente diversas, pelas quais moléculas pequenas podem ser ligadas para formar polímeros.

Por exemplo, a pequena molécula de eteno ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ) é usada comercialmente para fazer o plástico polietileno ( $\dots-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\dots$ ).

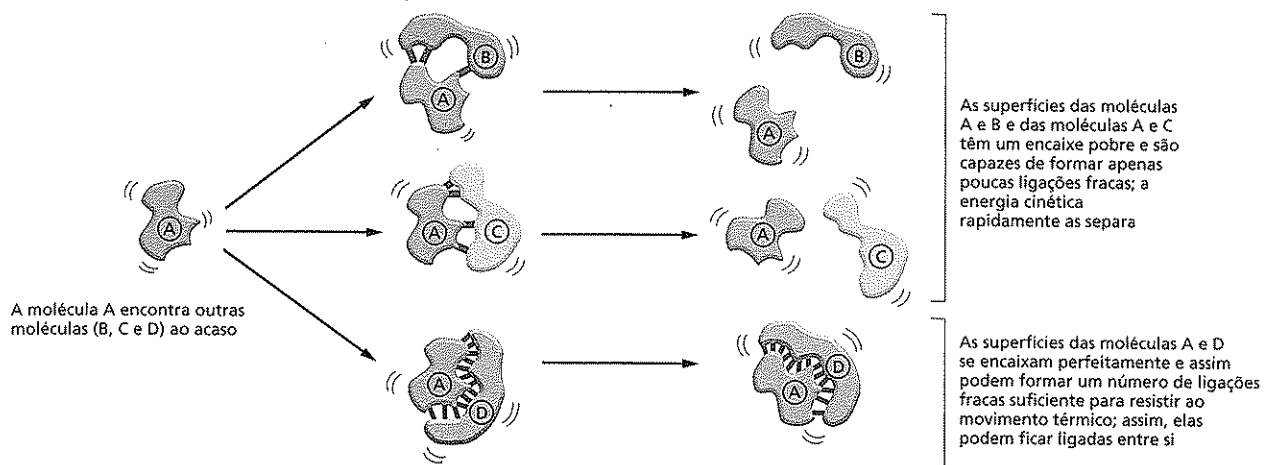
As subunidades de cada uma das três classes de macromoléculas biológicas, entretanto, são ligadas por reações com mecanismos similares, isto é, por reações de condensação que eliminam água. O que você pensa dos benefícios que, porventura, essa química oferece e por que ela foi selecionada na evolução?

possuem enorme flexibilidade. Em princípio, isso possibilita que as macromoléculas adotem um número praticamente ilimitado de formas, ou **conformações**, à medida que o polímero oscila e gira em razão da energia cinética (que é aleatória). Entretanto, as formas da maior parte das macromoléculas são altamente condicionadas pelas muitas **ligações não covalentes** fracas formadas entre as diferentes partes da própria molécula. Caso essas ligações não covalentes sejam formadas em número suficiente, a cadeia do polímero se enovela firmemente em uma conformação preferencial que é determinada pela sequência linear dos monômeros na cadeia (Figura 2-31). Essas conformações únicas, lapidadas pela seleção natural, determinam a química e a atividade dessas macromoléculas e determinam como elas interagem com outras moléculas biológicas.

As ligações não covalentes importantes para as moléculas biológicas incluem dois tipos discutidos anteriormente neste capítulo – as atrações eletrostáticas e as ligações de hidrogênio (Painel 2-7, p. 76-77). As atrações eletrostáticas, embora fortes por si mesmas, são muito fracas em soluções aquosas. Isso porque os grupos carregados, ou parcialmente carregados (polares), são encobertos por interações com moléculas de água ou com outros sais presentes na solução aquosa. Atrações eletrostáticas, entretanto, são muito importantes nos sistemas biológicos. Uma enzima que ligue um substrato de carga positiva geralmente usa uma cadeia lateral de aminoácido negativa para guiar o substrato para a posição apropriada. Além disso, a importância da ligação de hidrogênio no estabelecimento das propriedades singulares da água foi mencionada. Ligações de hidrogênio também mantêm as duas fitas da dupla-hélice de DNA unidas. Uma vez que individualmente as ligações de hidrogênio são fracas, as enzimas podem facilmente abrir a hélice quando, por exemplo, a célula necessita copiar seu material genético.

Um terceiro tipo de ligação fraca resulta das *atrações de van der Waals*, que são uma forma de atração elétrica causada pela flutuação das cargas elétricas que aparecem quando dois átomos se aproximam a distâncias muito curtas. Embora as interações de van der Waals sejam mais fracas do que as ligações de hidrogênio, quando em grande número, elas têm um papel importante na atração entre moléculas grandes que tenham formas complementares. Todas essas forças não covalentes são revisadas no Painel 2-7.

Uma outra força não covalente importante é criada pela estrutura tridimensional da água, que força os grupos hidrofóbicos entre si de modo a minimizar o efeito que eles têm em perturbar as ligações de hidrogênio que mantêm a rede de moléculas de água (ver Painel 2-7 e Painel 2-2, p. 66-67). Essa expulsão da solução aquosa gera o que é algumas vezes conhecido como um quarto tipo de ligação não covalente fraca, denominado *interação hidrofóbica*. Essa interação força as moléculas de fosfolípidos a se unirem entre si nas membranas celulares e também dá, para a maioria das moléculas de proteína, uma forma globular compacta.



**As ligações não covalentes permitem que as macromoléculas se liguem a outras moléculas selecionadas**

Embora individualmente as ligações não covalentes sejam muito fracas, elas podem somar-se e criar uma atração forte entre duas moléculas, quando essas moléculas se encaixarem perfeitamente uma à outra (como mão em uma luva) com muitas ligações não covalentes entre elas (ver Painel 2-7, p. 76-77). Essa forma de interação molecular é responsável pela grande especificidade das ligações entre macromoléculas e outras moléculas (pequenas ou grandes), isso porque os contatos de muitos pontos necessários para que haja uma ligação forte fazem com que uma macromolécula possa selecionar, por meio de ligações interativas, apenas uma dos vários milhares de moléculas presentes em uma célula. Mais ainda, em razão da dependência que a intensidade de ligação tem pelo número de ligações não covalentes que são formadas, é possível que se formem interações de praticamente qualquer intensidade.

Ligações desse tipo são a base de todas as catálises biológicas e possibilitam que as proteínas funcionem como enzimas. Ligações não covalentes também podem estabilizar associações entre duas macromoléculas diferentes, caso suas superfícies se encaixem perfeitamente (Figura 2-32 e Animação 2.4). Em virtude disso, essas ligações permitem que as macromoléculas sejam usadas como elementos de construção na formação de estruturas muito maiores. Por exemplo, as proteínas geralmente se ligam entre si em complexos multiproteicos, formando, assim, máquinas intrincadas com muitas partes móveis que realizam tarefas complexas como a replicação do DNA e a síntese de proteínas (Figura 2-33). Essas ligações não covalentes são responsáveis por muito da especificidade associada às células vivas.

Figura 2-32 Ligações não covalentes são mediadoras nas interações entre macromoléculas.

**QUESTÃO 2-10**

Por que ligações covalentes não podem ser usadas no lugar de ligações não covalentes para intermediar a maioria das interações das macromoléculas?

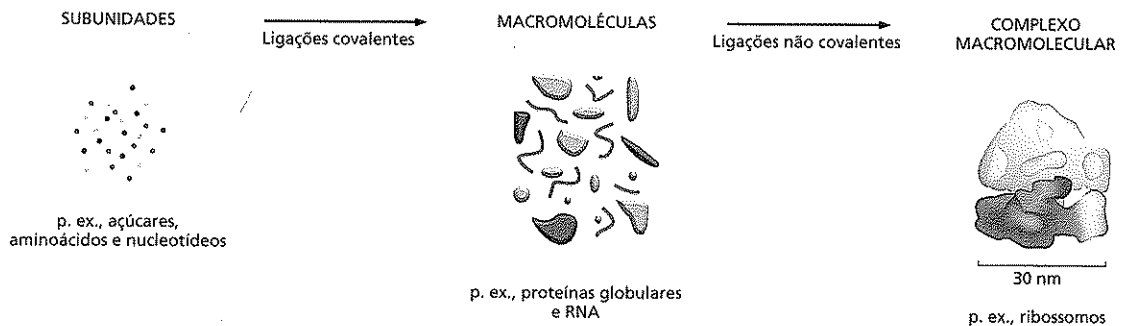
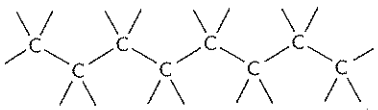


Figura 2-33 Moléculas pequenas se juntam para formar macromoléculas, as quais podem organizar-se em grandes complexos macromoleculares. As subunidades, as proteínas e o ribossomo estão desenhados em escala. Os ribossomos são a parte da maquinaria que as células usam para fazer as proteínas. Cada ribossomo é composto por cerca de 90 macromoléculas (moléculas de proteína e de RNA) e é grande o suficiente para ser visto em um microscópio eletrônico (ver Figura 7-30).

# PAINEL 2-1 Ligações e grupos químicos

## ESQUELETOS DE CARBONOS

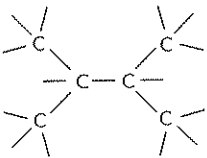
O carbono tem um papel único nas células em razão da sua capacidade em formar ligações covalentes fortes com outros átomos de carbono. Assim, os átomos de carbono podem juntar-se para formar cadeias



Também representado como



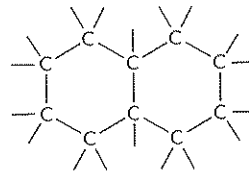
ou árvores ramificadas



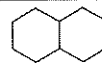
Também representado como



ou anéis.



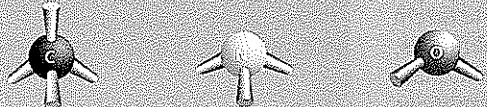
Também representado como



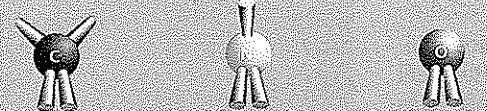
## LIGAÇÕES COVALENTES

Há formação de uma ligação covalente quando dois átomos ficam muito próximos um do outro e compartilham um ou mais elétrons. Cada átomo forma um número fixo de ligações covalentes com um arranjo espacial definido.

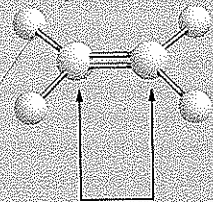
LIGAÇÃO SIMPLES: 2 elétrons são compartilhados por ligação



LIGAÇÃO DUPLA: 4 elétrons são compartilhados por ligação



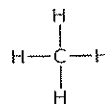
O arranjo espacial preciso das ligações covalentes influencia a estrutura tridimensional e a química das moléculas. Neste painel de revisão, observa-se como as ligações covalentes são usadas em várias moléculas biológicas.



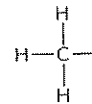
Os átomos ligados por duas ou mais ligações covalentes não podem girar livremente ao redor do eixo da ligação. Essa restrição tem grande influência na forma tridimensional de muitas macromoléculas.

## COMPOSTOS C-H

O carbono e o hidrogênio se combinam entre si para formarem compostos estáveis (ou grupos) denominados hidrocarbonetos. Eles são não polares, não formam ligações de hidrogênio e geralmente são insolúveis em água.



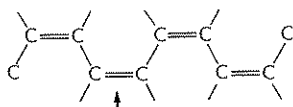
Metano



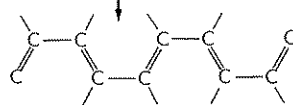
Grupo metila

## LIGAÇÕES DUPLAS ALTERNADAS

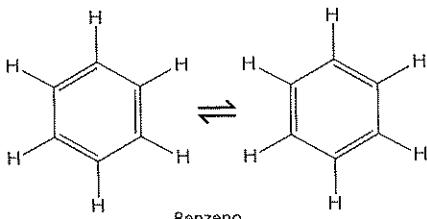
As cadeias de carbono podem incluir ligações duplas. Caso essas ligações estejam em átomos de carbono alternados, os elétrons das ligações se movem pela molécula e estabilizam a estrutura, fenômeno denominado ressonância.



A situação real é algo intermediário entre essas duas estruturas

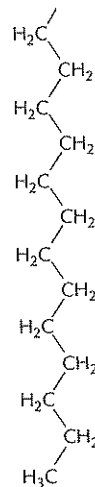


A alternância de ligações duplas em um anel pode gerar estruturas muito estáveis.



Benzeno

Frequentemente representado como

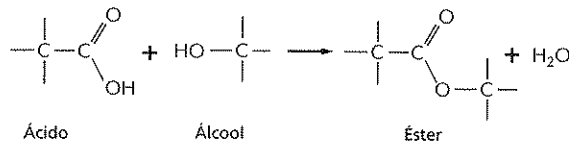
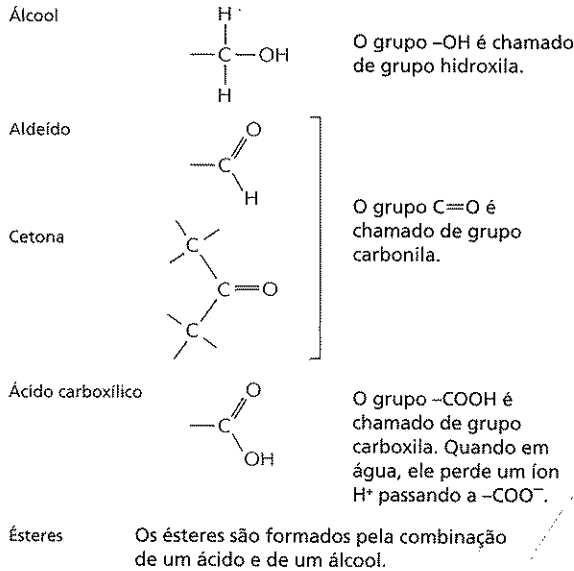


Parte da "cauda" de hidrocarboneto de uma molécula de ácido graxo



**COMPOSTOS C-O**

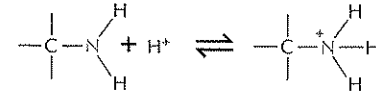
Muitos compostos biológicos contêm um carbono ligado a um oxigênio. Por exemplo,



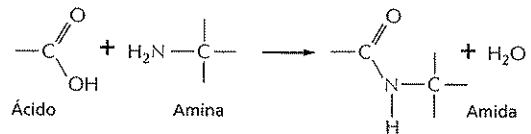
**COMPOSTOS C-N**

As aminas e amidas são dois exemplos importantes de compostos contendo um carbono ligado a um nitrogênio.

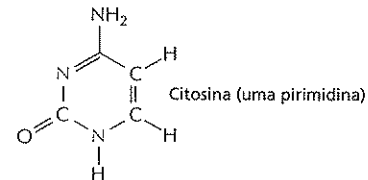
As aminas na água se combinam com um íon H<sup>+</sup> para se tornarem positivamente carregadas.



As amidas são formadas combinando um ácido e uma amina. Ao contrário das aminas, as amidas não têm carga na água. Um exemplo é a ligação peptídica que une os aminoácidos em uma proteína.



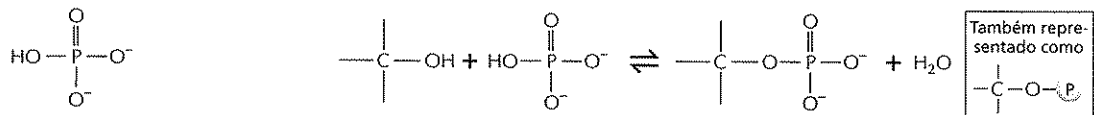
O nitrogênio também ocorre em diversos compostos cíclicos, incluindo constituintes importantes dos ácidos nucleicos: as purinas e as pirimidinas.



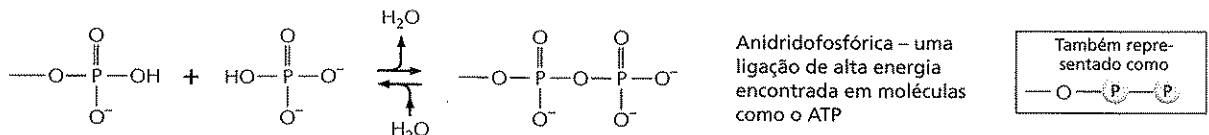
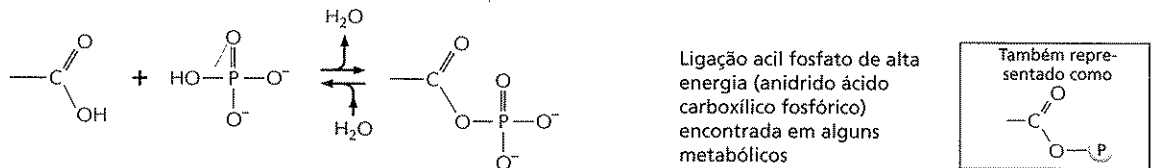
**FOSFATOS**

Fosfato inorgânico é um íon estável formado a partir do ácido fosfórico, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Frequentemente ele é escrito como P<sub>i</sub>.

Entre um fosfato e um grupo hidroxila livre pode ser formado um éster de fosfato. Grupos fosforila são geralmente ligados a proteínas deste modo.



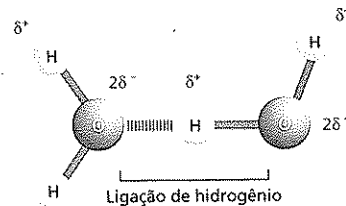
A combinação de um grupo fosfato e de um grupo carboxila, ou de dois ou mais grupos fosfato, produz um anidrido ácido.



## PAINEL 2-2 Propriedades químicas da água

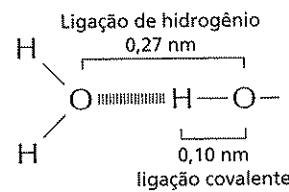
### LIGAÇÃO DE HIDROGÊNIO

Por serem polarizadas, duas moléculas de água que estejam adjacentes podem formar uma ligação conhecida como ligação de hidrogênio. A ligação de hidrogênio tem apenas 1/20 da intensidade de uma ligação covalente.



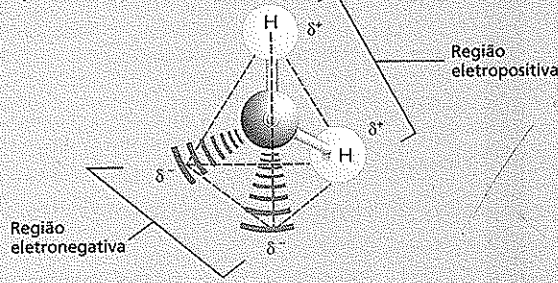
A ligação de hidrogênio é mais intensa quando os três átomos ficam em uma linha reta.

Comprimento da ligação



### ÁGUA

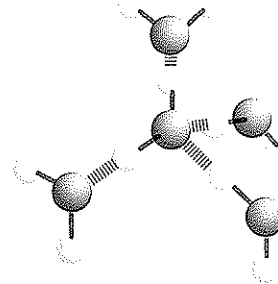
Dois átomos que estejam unidos por uma ligação covalente podem exercer atrações diferentes sobre os elétrons da ligação. Nesses casos, a ligação é polar, uma das extremidades tem uma leve carga negativa ( $\delta^-$ ), e a outra tem uma carga levemente positiva ( $\delta^+$ ).



Embora a molécula de água tenha uma carga absoluta neutra (pois tem o mesmo número de elétrons e de prótons), os elétrons se distribuem assimetricamente, fazendo com que a molécula seja polar. O núcleo de oxigênio puxa elétrons do núcleo de hidrogênio, deixando-o com uma pequena carga líquida positiva. A densidade eletrônica excessiva do átomo de oxigênio cria regiões negativas fracas nas extremidades de dois cantos de um tetraedro imaginário. Nestas páginas, serão revisadas as propriedades químicas da água e será visto como a água influencia o comportamento das moléculas biológicas.

### ESTRUTURA DA ÁGUA

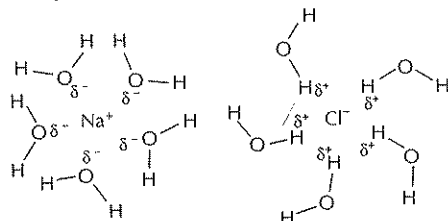
As moléculas de água se juntam transitoriamente entre si formando uma rede de ligações de hidrogênio.



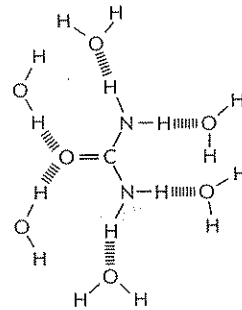
A natureza coesiva da água é responsável por muitas das suas propriedades incomuns, como a alta tensão superficial, o calor específico e o calor de vaporização elevados.

### MOLÉCULAS HIDROFÍLICAS

Substâncias que se dissolvem facilmente em água são denominadas hidrofílicas. Elas são compostas por íons e por moléculas polares que podem atrair moléculas de água por meio dos efeitos das cargas elétricas. Moléculas de água rodeiam cada íon ou cada molécula polar presentes na superfície de substâncias sólidas e os carregam para a solução.



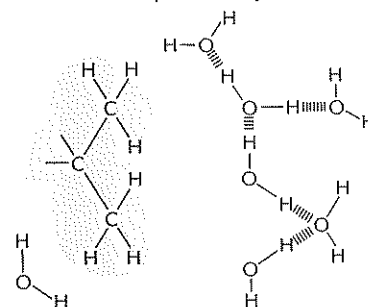
Substâncias iônicas, como o cloreto de sódio, dissolvem-se porque as moléculas de água são atraídas para a carga positiva ( $\text{Na}^+$ ) ou para a carga negativa ( $\text{Cl}^-$ ) de cada íon.



Substâncias polares, como a ureia, dissolvem-se porque suas moléculas formam ligações de hidrogênio com as moléculas de água que as rodeiam.

### MOLÉCULAS HIDROFÓBICAS

Substâncias com preponderância de ligações não covalentes são geralmente insolúveis em água e são denominadas hidrofóbicas. As moléculas de água não são atraídas por esse tipo de molécula, e, assim, a água tem pouca tendência em circundar e carregar essas moléculas para a solução.

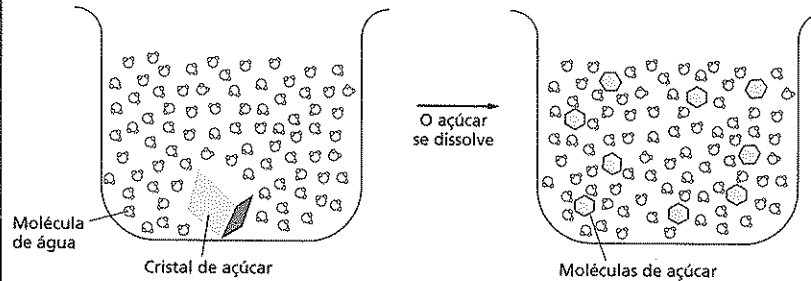


Os hidrocarbonetos que contêm muitas ligações C-H são excepcionalmente hidrofóbicos.



### A ÁGUA COMO SOLVENTE

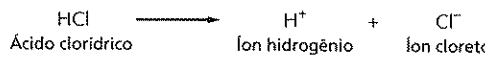
Muitas substâncias, como o açúcar comum, dissolvem-se em água. Isto é, suas moléculas se separam umas das outras, mas cada uma delas fica rodeada por moléculas de água.



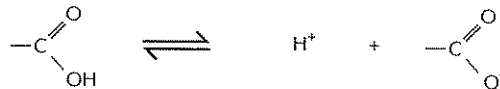
Quando uma substância se dissolve em um líquido, a mistura é denominada solução. A substância dissolvida (o açúcar, nesse caso) é o soluto, e o líquido no qual ela se dissolve (a água, nesse caso) é o solvente. A água é um solvente excelente para muitas substâncias em razão das suas ligações polares.

### ÁCIDOS

As substâncias que, em solução, liberam íons hidrogênio são chamadas de ácidos.



Muitos dos ácidos importantes para as células se dissociam apenas parcialmente, sendo, por isso, ácidos fracos. Por exemplo, o grupo carboxila (-COOH) se dissocia liberando um íon hidrogênio para a solução.

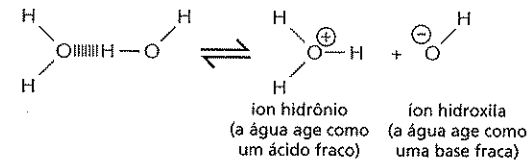


(Ácido fraco)

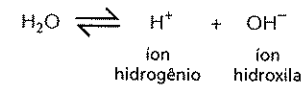
Observe que essa reação é reversível.

### TROCAS DE ÍON HIDROGÊNIO

O íon hidrogênio (H<sup>+</sup>), carregado positivamente, pode passar espontaneamente de uma à outra molécula de água, criando assim, duas espécies iônicas.



geralmente isto é escrito como:



Uma vez que esse processo é rapidamente reversível, os íons + hidrogênio estão constantemente indo e vindo de uma molécula de água à outra. A água pura contém uma concentração constante de íons hidrogênio e de íons hidroxila (10<sup>-7</sup> M cada um)

### pH

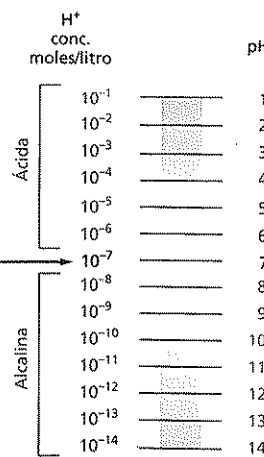
A acidez de uma solução é definida pela concentração de íons H<sup>+</sup> que ela possui. Por conveniência, usa-se a escala de pH, onde

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+]$$

Para a água pura

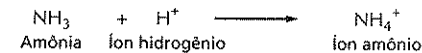
$$[\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ moles/litro}$$

$$\text{pH} = 7,0$$

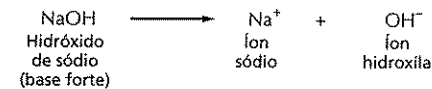


### BASES

As substâncias que fazem com que o número de íons hidrogênio das soluções diminua são denominadas bases. Algumas bases, como a amônia, se combinam diretamente com íons hidrogênio.



Outras bases, como o hidróxido de sódio, reduzem o número de íons H<sup>+</sup> de maneira indireta por produzirem íons OH<sup>-</sup> que então se combinam diretamente com íons H<sup>+</sup> formando água.



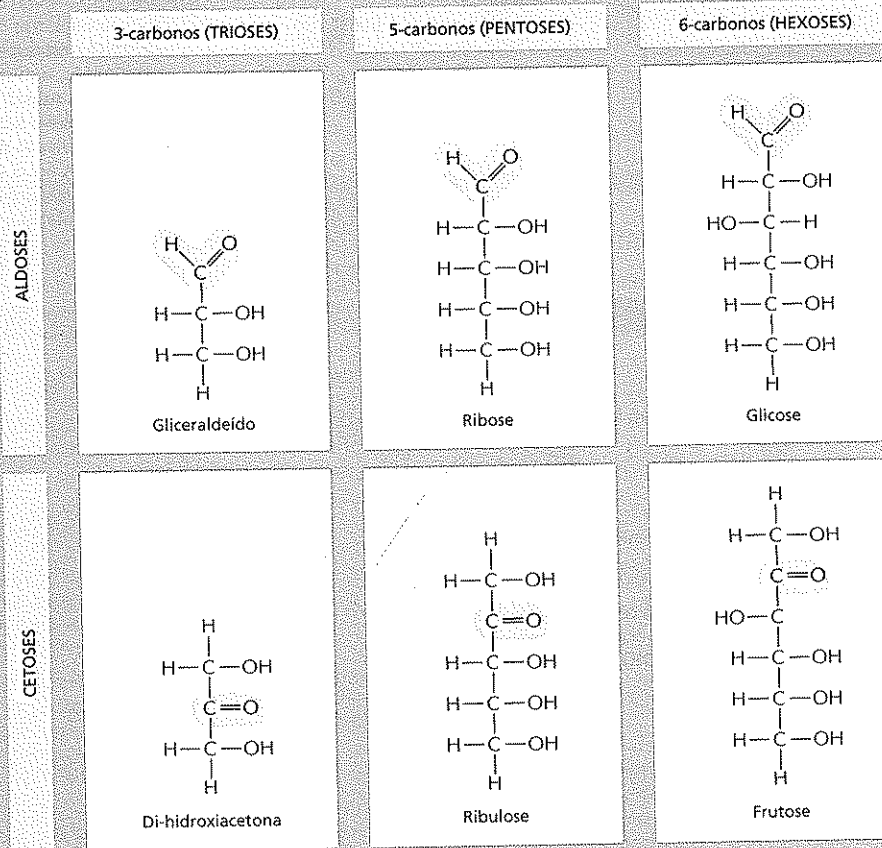
Muitas das bases encontradas nas células estão particularmente associadas a íons H<sup>+</sup> e são denominadas bases fracas. Isso acontece com compostos que contenham um grupo amino (-NH<sub>2</sub>), que tem uma tendência fraca em aceitar de maneira reversível um íon H<sup>+</sup> da água, aumentando assim a quantidade de íons OH<sup>-</sup> livres.



## PAINEL 2-3 Esquema de alguns tipos de açúcares

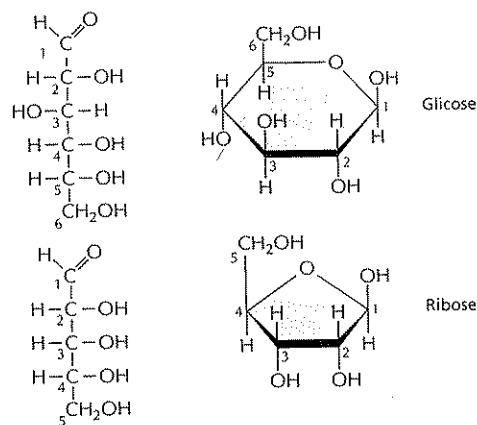
### MONOSSACARÍDEOS

Os monossacarídeos geralmente têm a fórmula geral  $(\text{CH}_2\text{O})_n$ , em que  $n$  pode ser 3, 4, 5 ou 6 e ainda dois ou mais grupos hidroxila. Aqueles que contêm um grupo aldeído ( $-\text{C}=\text{O}$ ) são então chamados de aldoses, e os que contêm um grupo cetona ( $>\text{C}=\text{O}$ ) são denominados cetoses.



### FORMAÇÃO DO ANEL

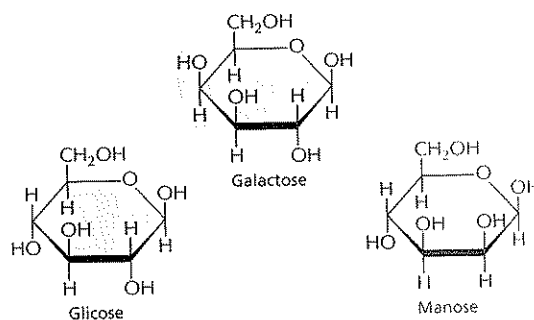
Em solução aquosa, os grupos aldeído ou cetona de uma molécula de açúcar tendem a reagir com um grupo hidroxila da mesma molécula, fechando a molécula em uma forma cíclica.



Observe que cada átomo de carbono recebe um número.

### ISÔMEROS

Muitos monossacarídeos diferem apenas quanto ao arranjo espacial dos seus átomos, isto é, eles são isômeros. Por exemplo, glicose, galactose e manose possuem a mesma fórmula ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ), mas o arranjo dos grupos ao redor de um ou de dois átomos de carbono é diferente em cada uma dessas moléculas.

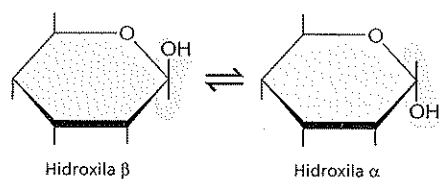


Essas pequenas diferenças produzem apenas leve modificação nas propriedades químicas dos açúcares, mas elas são reconhecidas por enzimas e outras proteínas de modo que os efeitos biológicos podem ser muito importantes.



### LIGAÇÕES $\alpha$ E $\beta$

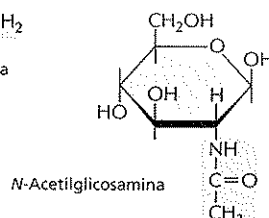
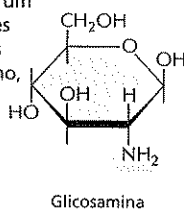
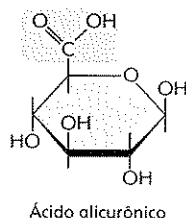
O grupo hidroxila do carbono que carrega o aldeído ou a cetona pode mudar facilmente de uma posição à outra. Essas duas posições possíveis são denominadas de  $\alpha$  e  $\beta$ .



Tão logo um açúcar se liga a outro, as formas  $\alpha$  e  $\beta$  permanecem fixas.

### DERIVADOS DE AÇÚCARES

Os grupos hidroxila de um monossacarídeo simples podem ser substituídos por outros grupos, como, por exemplo,



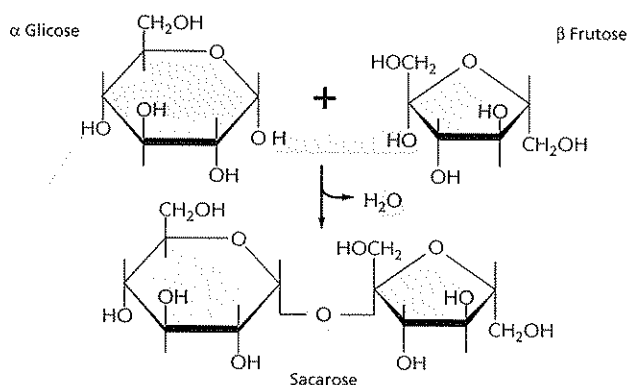
### DISSACARÍDEOS

O carbono que carrega o aldeído ou a cetona pode reagir com qualquer grupo hidroxila de uma segunda molécula de açúcar e formar um dissacarídeo.

Os dissacarídeos mais comuns são

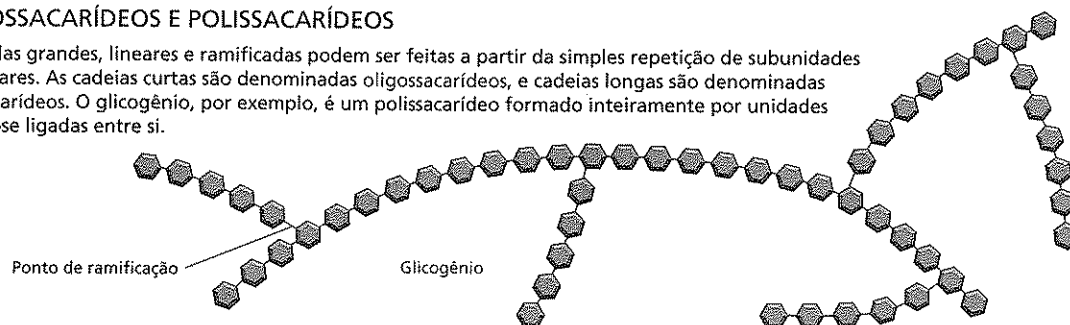
- maltose (glicose + glicose)
- lactose (galactose + glicose)
- sacarose (glicose + frutose)

As reações que formam a sacarose são mostradas ao lado.



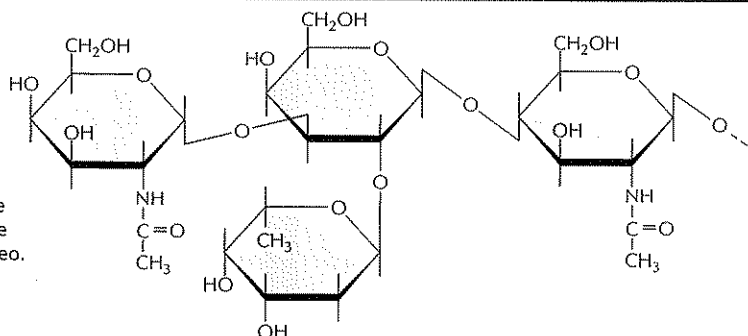
### OLIGOSSACARÍDEOS E POLISSACARÍDEOS

Moléculas grandes, lineares e ramificadas podem ser feitas a partir da simples repetição de subunidades de açúcares. As cadeias curtas são denominadas oligossacarídeos, e cadeias longas são denominadas polissacarídeos. O glicogênio, por exemplo, é um polissacarídeo formado inteiramente por unidades de glicose ligadas entre si.



### OLIGOSSACARÍDEOS COMPLEXOS

Em muitos casos, a sequência de açúcares não é repetitiva, e muitas moléculas diferentes são possíveis de serem formadas. Tais oligossacarídeos complexos são geralmente ligados a proteínas e a lipídeos, como o oligossacarídeo ao lado, que é parte de uma molécula da superfície da célula que caracteriza um determinado grupo sanguíneo.





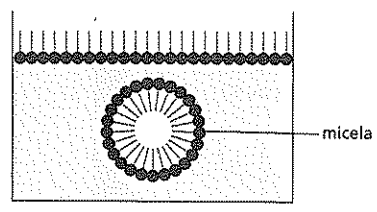


**AGREGADOS DE LIPÍDEOS**

Os ácidos graxos possuem uma cabeça hidrofílica e uma cauda hidrofóbica.

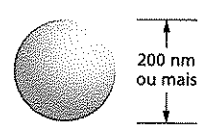


Na água, eles podem formar um filme na superfície ou então pequenas micelas.

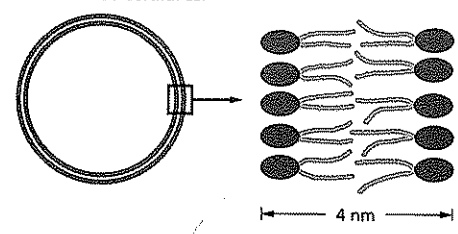


Seus derivados podem formar grandes agregados, cuja união é mantida por forças hidrofóbicas:

No citoplasma, os triacilgliceróis formam grandes gotículas de gorduras esféricas.

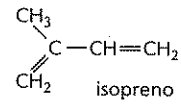


Os fosfolípidos e os glicolípidos formam bicamadas lipídicas autosselantes, que são base de todas as membranas celulares.



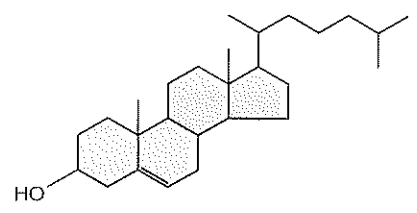
**OUTROS LIPÍDEOS**

Os lípidos são definidos como moléculas celulares insolúveis em água e solúveis em solventes orgânicos. Outros dois tipos comuns de lípidos são os esteróis e os poli-isoprenoides.

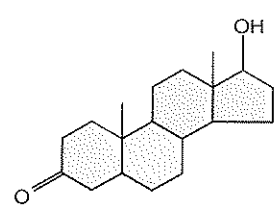


**ESTERÓIDES**

Os esteróides têm em comum uma estrutura de anéis múltiplos.



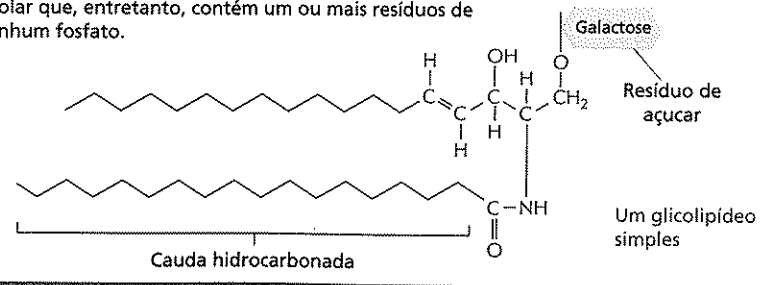
Colesterol – encontrado em muitas membranas



Testosterona – hormônio esteroide masculino

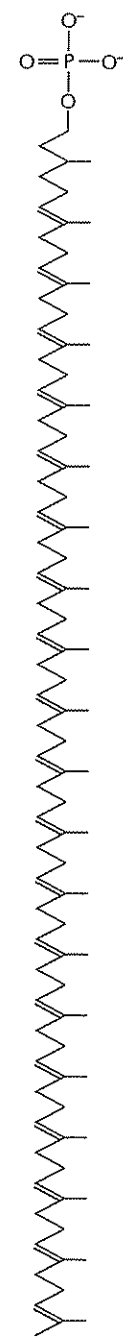
**GLICOLIPÍDEOS**

Assim como os fosfolípidos, esses compostos são formados por uma região hidrofóbica, constituída por duas longas caudas hidrocarbonadas e por uma região polar que, entretanto, contém um ou mais resíduos de açúcares e nenhum fosfato.



**POLI-ISOPRENOIDES**

Polímeros do isopreno com cadeia longa



Dolicol fosfato – usado para carrear açúcares ativados na síntese ligada à membrana de glicoproteínas e de outros polissacarídeos.

# PAINEL 2-5 Os 20 aminoácidos encontrados nas proteínas

## FAMÍLIAS DE AMINOÁCIDOS

Os aminoácidos comuns são agrupados segundo suas cadeias laterais sejam

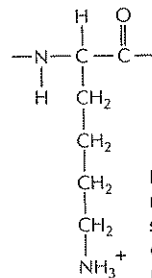
- ácida
- básica
- polar não carregada
- apolar

A esses 20 aminoácidos é dado tanto uma abreviatura de três como de uma letra.

Assim: alanina = Ala = A

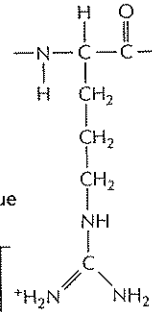
## CADEIAS LATERAIS BÁSICAS

**Lisina**  
(Lys ou K)

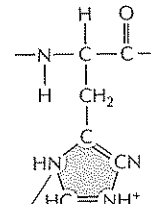


Esse grupo é muito básico porque sua carga positiva é estabilizada por ressonância.

**Arginina**  
(Arg ou R)



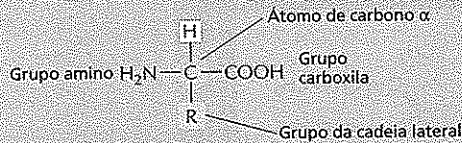
**Histidina**  
(His ou H)



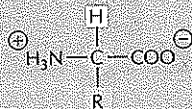
Esses nitrogênios têm uma afinidade relativamente fraca por H<sup>+</sup> e, em pH neutro, são apenas parcialmente positivos.

## AMINOÁCIDOS

A fórmula geral dos aminoácidos é



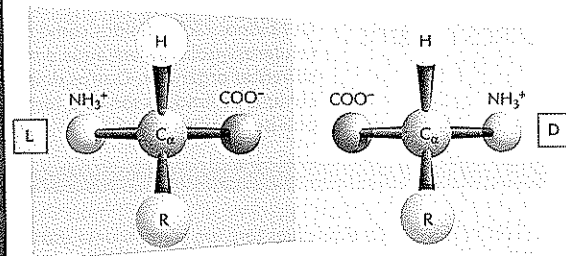
R é uma das 20 diferentes cadeias laterais comuns. Em pH 7,0, tanto os grupos amino como carboxila estão ionizados.



Essas páginas apresentam os aminoácidos encontrados nas proteínas e como eles se ligam.

## ISÔMEROS ÓPTICOS

O carbono α é assimétrico, permitindo assim duas imagens especulares (ou estereo-) isômeros, L e D.

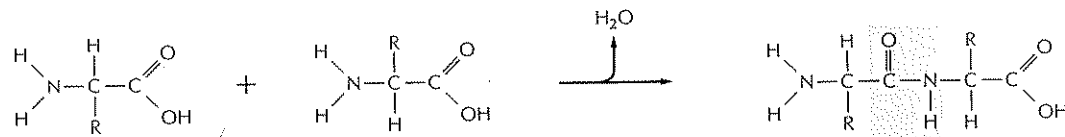


As proteínas são constituídas exclusivamente de L-aminoácidos.

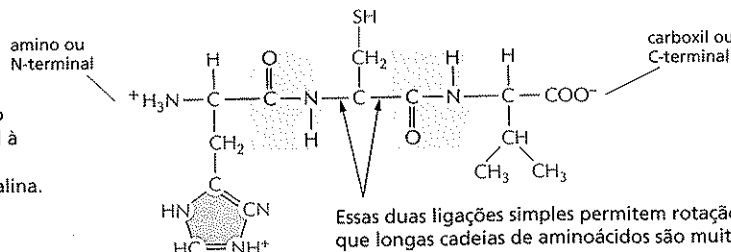
## LIGAÇÃO PEPTÍDICA

Os aminoácidos são unidos normalmente por meio de ligação amida, denominada ligação peptídica.

Os quatro átomos de uma ligação peptídica (*quadro cinza*) formam uma unidade planar rígida. Não há rotação ao redor da ligação C-N.



As proteínas são polímeros longos de aminoácidos unidos por ligações peptídicas, e eles são sempre escritos com o N-terminal à esquerda. A sequência desses tripeptídeo é histidina-cisteína-valina.

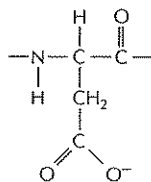


Essas duas ligações simples permitem rotação, de modo que longas cadeias de aminoácidos são muito flexíveis.

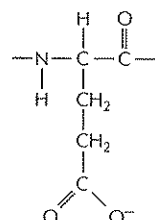


## CADEIAS LATERAIS ÁCIDAS

Ácido aspártico  
(Asp ou D)

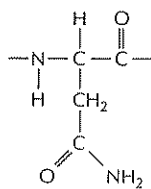


Ácido glutâmico  
(Glu ou E)

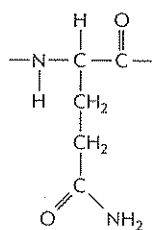


## CADEIAS LATERAIS POLARES NÃO CARREGADAS

Asparagina  
(Asn ou N)

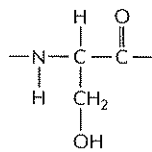


Glutamina  
(Gln ou Q)

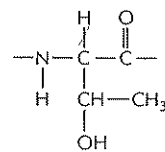


Embora o N da amida seja não carregado, em pH neutro ele é polar.

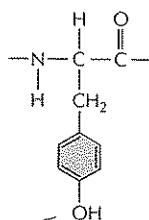
Serina  
(Ser ou S)



Treonina  
(Thr ou T)



Tirosina  
(Tir ou Y)

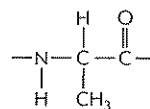


O grupo -OH é polar.

## CADEIAS LATERAIS APOLARES

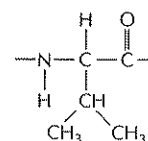
Alanina

(Ala ou A)



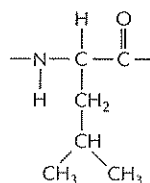
Valina

(Val ou V)



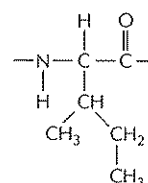
Leucina

(Leu ou L)



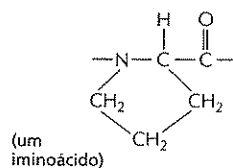
Isoleucina

(Ile ou I)



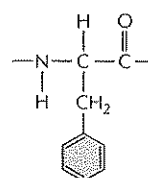
Prolina

(Pro ou P)



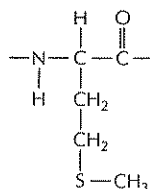
Fenilalanina

(Phe ou F)



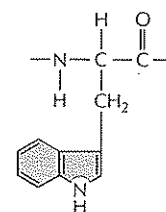
Metionina

(Met ou M)



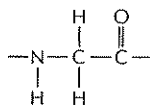
Triptofano

(Trp ou W)



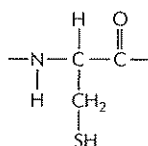
Glicina

(Gly ou G)



Cisteína

(Cys ou C)



Entre as cadeias laterais de dois resíduos de cisteína podem formar-se ligações dissulfídicas.



# PAINEL 2-6 Apanhado geral sobre os nucleotídeos

**BASES**

As bases são compostas com anéis que contêm nitrogênio, tanto as pirimidinas quanto as purinas.

**URACILA**  
O=C1NC=CC(=O)N1

**CITOSINA**  
NC1=NC(=O)NC=C1

**TIMINA**  
CC1=CNC(=O)NC1=O

**ADENINA**  
NC1=NC=NC2=C1N=CN2

**GUANINA**  
NC1=NC2=C(N=CN2)C(=O)N1

**PIRIMIDINA** (Anel de 6 membros)

**PURINA** (Anel de 9 membros)

**FOSFATOS**

Os fosfatos geralmente são ligados à hidroxila do C5 da ribose ou da desoxirribose (designada como 5'). Mono, di e trifosfatos são comuns.

Como no AMP  
OP(=O)([O-])OC

Como no ADP  
OP(=O)([O-])OP(=O)([O-])OC

Como no ATP  
OP(=O)([O-])OP(=O)([O-])OP(=O)([O-])OC

O fosfato faz com que os nucleotídeos sejam carregados negativamente.

**NUCLEOTÍDEOS**

Um nucleotídeo consiste em uma base que contém nitrogênio, um açúcar de cinco carbonos e um ou mais grupos fosfato.

**FOSFATO**  
OP(=O)([O-])OC

**BASE**  
NC1=NC=CC(=O)N1

**AÇÚCAR**  
OC[C@H]1O[C@@H](O)[C@H](O)[C@@H]1O

Os nucleotídeos são as unidades dos ácidos nucleicos.

**LIGAÇÃO BASE-AÇÚCAR**

Ligação N-glicosídica

A base é ligada ao mesmo carbono (C1) usado na ligação açúcar-açúcar.

**AÇÚCARES**

**PENTOSE**  
 Açúcar de 5 carbonos

São usados dois tipos

**β-D-ribose**  
 Usada no ácido ribonucleico

**β-D-2-desoxirribose**  
 Usada no ácido desoxirribonucleico

Cada um dos carbonos do açúcar de um nucleotídeo é numerado com uma marca de apóstrofo, assim, fala-se no "carbono-5-linha", etc.

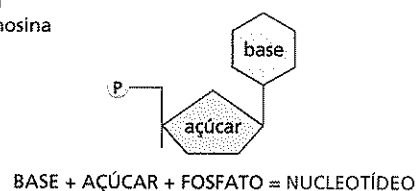
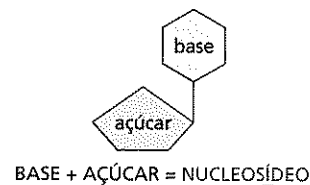
## NOMENCLATURA

Os nomes podem ser confusos, mas as abreviações são claras.

BASE	NUCLEOSÍDEO	ABREV.
adenina	adenosina	A
guanina	guanosina	G
citosina	citidina	C
uracila	uridina	U
timina	timidina	T

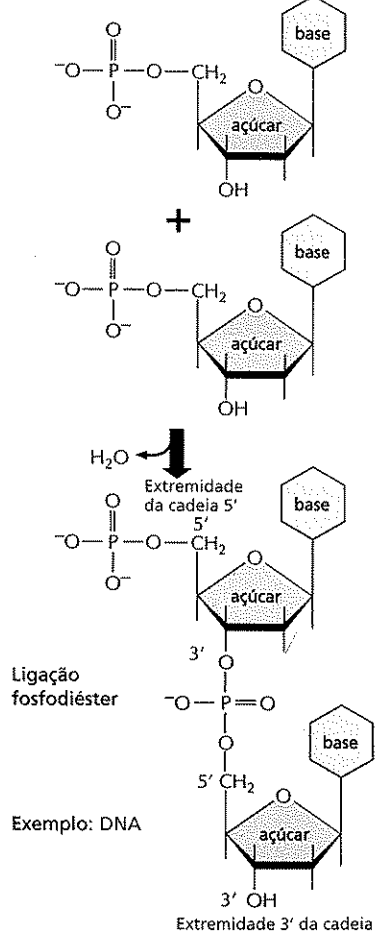
Os nucleotídeos são abreviados por três letras maiúsculas. A seguir, alguns exemplos:

AMP = monofosfato de adenosina  
 dAMP = monofosfato de deoxiadenosina  
 UDP = difosfato de uridina  
 ATP = trifosfato de adenosina



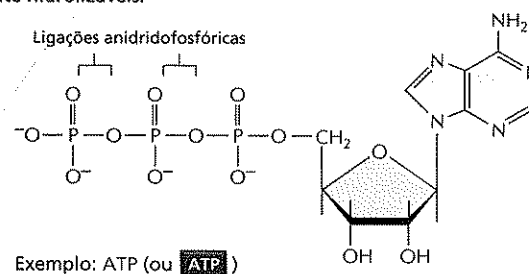
## ÁCIDOS NUCLEICOS

Os nucleotídeos são ligados entre si por meio de ligações fosfodiéster entre os átomos de carbono 5' e 3', formando ácidos nucleicos. A sequência linear de nucleotídeos em uma cadeia de ácido nucleico é geralmente abreviada por um código de uma letra, A—G—C—T—T—A—C—A, com a extremidade 5' da cadeia colocada à esquerda.

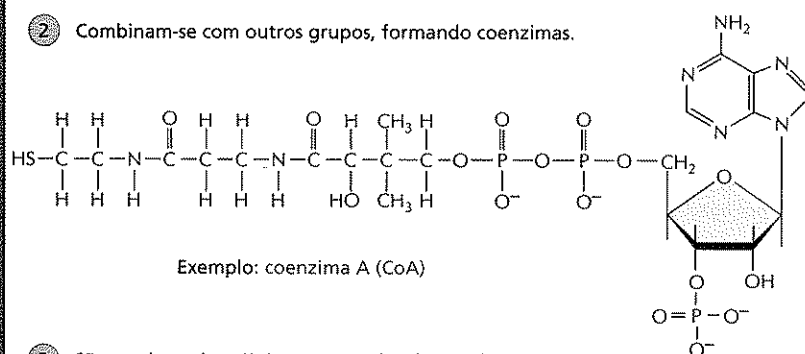


## OS NUCLEOTÍDEOS TÊM MUITAS OUTRAS FUNÇÕES

- 1 Carregam energia química nas suas ligações anidridofosfóricas facilmente hidrolizáveis.

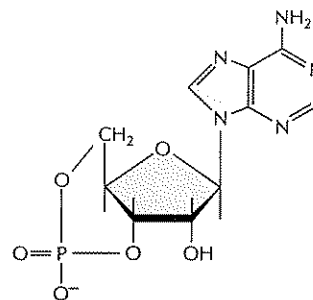


- 2 Combinam-se com outros grupos, formando coenzimas.



- 3 São usados pelas células como moléculas sinalizadoras.

Exemplo: AMP cíclico

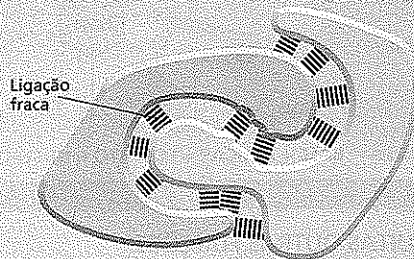




## PAINEL 2-7 Os principais tipos de ligações fracas não covalentes

### LIGAÇÕES QUÍMICAS FRACAS

As moléculas orgânicas podem interagir com outras moléculas por meio de forças não covalentes de curta distância conhecidas como *ligações não covalentes*: atrações de van der Waals, atrações eletrostáticas e ligações de hidrogênio. A repulsão de grupos hidrofóbicos pela água também é importante para organizar as macromoléculas biológicas.



As ligações químicas fracas têm menos de 1/20 da intensidade de uma ligação covalente, que é uma ligação forte. Elas têm força suficiente para fazerem uma associação forte apenas quando estiverem em grande número simultaneamente.

### LIGAÇÃO DE HIDROGÊNIO

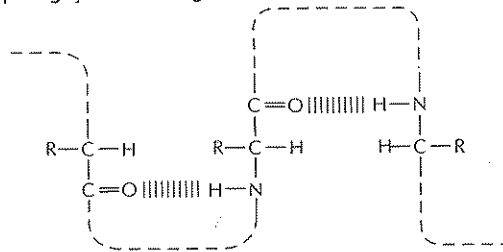
Como foi descrito (Painel 2-2, p. 66-67), há formação de uma ligação de hidrogênio quando um átomo de hidrogênio é "sandwichado" entre dois átomos que atraem elétrons, geralmente oxigênio ou nitrogênio.

A ligação de hidrogênio é mais forte quando os três átomos estiverem alinhados em uma reta.

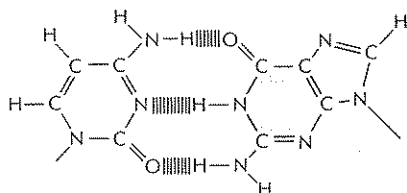


Exemplos em macromoléculas:

Aminoácidos de cadeias polipeptídicas mantidos juntos por ligações de hidrogênio.

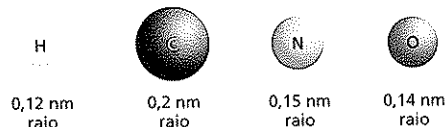


Dois bases, G e C, do DNA ou do RNA mantidas juntas por ligação de hidrogênio.



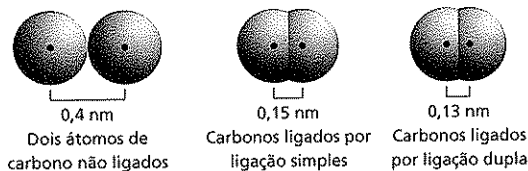
### ATRAÇÕES DE VAN DER WAALS

Se dois átomos estiverem muito próximos, eles terão uma repulsão recíproca muito forte. Em virtude disso, geralmente um átomo pode ser tratado como uma esfera de raio fixo. O "tamanho" característico de cada átomo é determinado pelo raio de van der Waals específico de cada um. A distância de contato entre dois átomos quaisquer que estiverem ligados por ligações não covalentes será a soma dos seus raios de van der Waals.



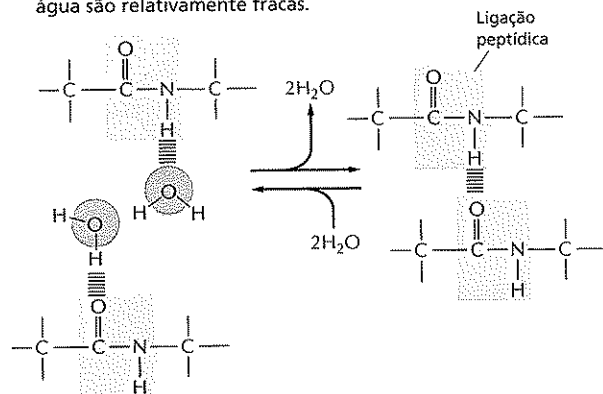
Em distâncias muito curtas, cada um dos dois átomos apresenta interações de ligação fracas, porque suas cargas elétricas flutuam. Dessa maneira, os dois átomos serão atraídos um ao outro até que a distância entre seus núcleos seja aproximadamente igual à soma dos seus raios de van der Waals. Embora individualmente as atrações de van der Waals sejam muito fracas, elas, em razão do envolvimento de muitos átomos, tornam-se importantes no caso em que as superfícies de duas macromoléculas puderem se encaixar muito proximamente.

Observe que, quando dois átomos estiverem formando uma ligação covalente, os centros dos dois átomos (os dois núcleos atômicos) estarão muito mais próximos do que a soma dos dois raios de van der Waals. Assim,

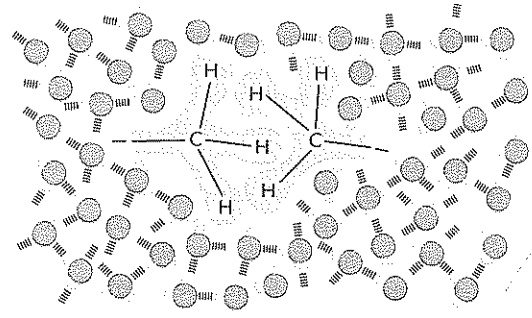
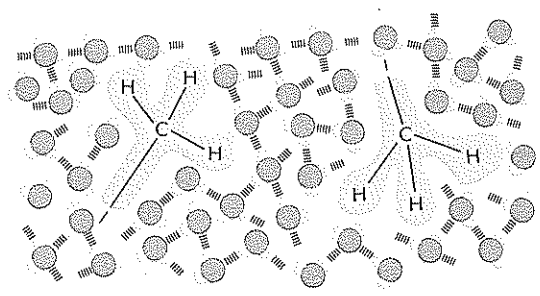


### LIGAÇÃO DE HIDROGÊNIO NA ÁGUA

Quaisquer moléculas que puderem formar ligações de hidrogênio entre si poderão, alternativamente, formar ligações de hidrogênio com moléculas de água. Em razão dessa competição com as moléculas de água, as ligações de hidrogênio formadas entre duas moléculas dissolvidas em água são relativamente fracas.



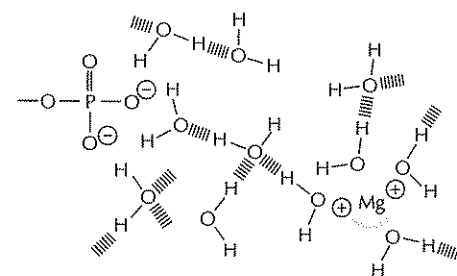
### FORÇAS HIDROFÓBICAS



A água força os grupos hidrofóbicos a ficarem juntos porque, ao fazer isso, ficam diminuídos os efeitos de desagregação desses grupos na rede de água mantida por ligações de hidrogênio. Algumas vezes, diz-se que grupos hidrofóbicos mantidos unidos dessa maneira são mantidos unidos por "ligação hidrofóbica", mesmo que na verdade a atração entre os grupos hidrofóbicos seja provocada por repulsão pelas moléculas de água.

### ATRAÇÕES ELETROSTÁTICAS EM SOLUÇÕES AQUOSAS

Os grupos carregados são protegidos por suas interações com moléculas de água. Desse modo, atrações eletrostáticas são muito fracas na água.



De maneira semelhante, íons presentes na solução podem agregar-se ao redor de grupos carregados e enfraquecer ainda mais essas atrações.

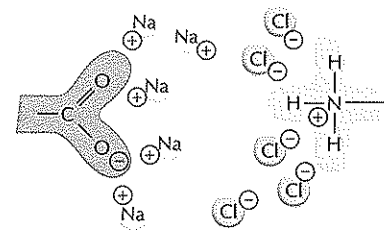
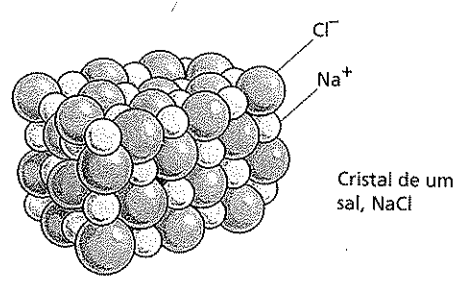
### LIGAÇÕES IÔNICAS

Ocorrem interações de atração tanto entre grupos com uma carga completa (ligação iônica) como entre grupos parcialmente carregados.

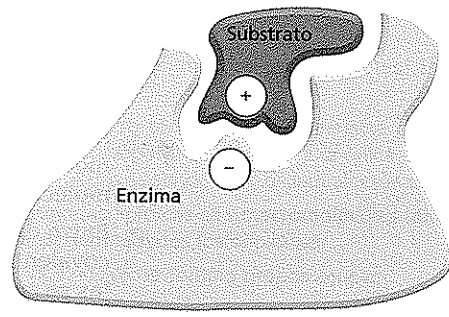


As forças de atração entre as duas cargas,  $\delta^+$  e  $\delta^-$ , diminuem rapidamente à medida que a distância entre as cargas aumenta.

Na ausência de água, as forças iônicas são muito fortes. Elas são responsáveis pela dureza de minerais, como o mármore e a ágata, e pela formação dos cristais do sal de cozinha, NaCl.



Embora sejam enfraquecidas por água e sais, as ligações iônicas são muito importantes para os sistemas biológicos. Por exemplo, enzimas que liguem um substrato com carga positiva geralmente têm uma carga negativa da cadeia lateral de algum aminoácido apropriadamente localizada.





## CONCEITOS ESSENCIAIS

- As células vivas obedecem às mesmas leis da física e da química que regem as coisas não vivas. Como toda outra forma de matéria, elas são compostas de átomos, que são as menores unidades dos elementos químicos que mantêm propriedades químicas inconfundíveis.
- Os átomos são feitos de partículas menores. O núcleo dos átomos contém prótons, que têm carga positiva, e nêutrons sem carga. O núcleo é rodeado por uma nuvem de elétrons, carregada negativamente.
- O número de elétrons de um átomo é igual ao número de prótons que existem em seu núcleo. O núcleo de diferentes isótopos do mesmo elemento contém o mesmo número de prótons, mas um número diferente de nêutrons.
- As células vivas são feitas de um número limitado de elementos, quatro dos quais (C, H, N e O) perfazem até 96,5% da massa das células.
- As propriedades químicas de um átomo são determinadas pelo número e pela organização de seus elétrons. Um átomo é mais estável quando todos os seus elétrons estão nos seus menores níveis de energia possíveis e quando cada camada eletrônica está completamente preenchida.
- Forma-se uma ligação química entre átomos quando os elétrons passam a uma organização mais estável. Agrupamentos de dois ou mais átomos mantidos unidos por ligações químicas são conhecidos como moléculas.
- Quando um elétron salta de um átomo a outro, formam-se dois íons de cargas opostas, e cria-se uma ligação iônica pela atração mútua entre esses átomos carregados.
- A ligação covalente consiste no compartilhamento de um par de elétrons entre átomos adjacentes. Se dois pares de elétrons são compartilhados, forma-se uma ligação dupla.
- Os organismos vivos contêm um conjunto característico e restrito de moléculas com base no carbono que, essencialmente, é o mesmo para todas as espécies de organismos vivos. As principais categorias são os açúcares, os ácidos graxos, os aminoácidos e os nucleotídeos.
- Os açúcares são a fonte primária de energia química para as células e podem ser incorporados em polissacarídeos para armazenar energia.
- Os ácidos graxos também são importantes no armazenamento de energia, mas sua função mais importante é a formação das membranas celulares.
- A maior parte da massa seca das células consiste em macromoléculas formadas pelos polímeros de açúcares, de aminoácidos e de nucleotídeos.
- As macromoléculas têm tamanho e complexidade intermediários entre as moléculas pequenas e as organelas celulares. Elas têm muitas propriedades extraordinárias que não podem ser deduzidas facilmente a partir das subunidades com que são feitas.
- Polímeros formados por aminoácidos formam a extraordinariamente diversa e versátil classe de macromoléculas conhecida como proteínas.
- Os nucleotídeos desempenham um papel central na transferência de energia e são as subunidades formadoras das moléculas informacionais, RNA e DNA.
- As moléculas de proteínas, RNA e DNA são sintetizadas a partir de subunidades por repetidas reações de condensação. Cada uma dessas macromoléculas tem uma sequência única de subunidades
- Entre diferentes regiões das macromoléculas, formam-se ligações não covalentes fracas. Essas ligações podem fazer com que as macromoléculas se enovem em uma forma tridimensional (conformação) única com uma química especial, como ocorre visivelmente nas proteínas.

**TERMOS-CHAVE**

ácido	escala de pH	molécula
ácido graxo	grupo químico	monômero
açúcar	hidrofílico	nucleotídeo
aminoácido	hidrofóbico	número de Avogadro
átomo	hidrólise	peso atômico
atração eletrostática	íon	peso molecular
ATP	íon hidrônio	polar
base	ligação covalente	polímero
condensação	ligação de hidrogênio	proteína
conformação	ligação iônica	próton
RNA	ligação não covalente	reação de condensação
DNA	ligação química	sequência
elêtron	macromolécula	subunidade

**TESTE SEU CONHECIMENTO****QUESTÃO 2-11**

Quais das seguintes afirmações estão corretas? Explique suas respostas.

- O núcleo atômico contém prótons e nêutrons.
- Um átomo possui mais elétrons do que prótons.
- O núcleo é rodeado por uma membrana dupla.
- Todos os átomos de um mesmo elemento têm o mesmo número de nêutrons.
- O número de nêutrons determina se o núcleo de um átomo é estável ou radioativo.
- Tanto os ácidos graxos como os polissacarídeos podem ser reservas de energia importantes para as células.
- As ligações de hidrogênio são fracas e podem ser rompidas pela energia cinética, mas, mesmo assim, elas contribuem significativamente para a especificidade das interações entre macromoléculas.

**QUESTÃO 2-12**

Para obter uma ideia melhor das dimensões atômicas, considere que a página em que essas questões estão impressas é feita inteiramente do polissacarídeo celulose, cujas moléculas são descritas pela fórmula  $(C_nH_{2n}O_n)_n$ , na qual  $n$  pode ser um número bem grande e varia de uma molécula à outra. Os pesos atômicos do carbono, hidrogênio e oxigênio são, respectivamente, 12, 1 e 16, e esta página pesa 5 g.

- Quantos átomos de carbono existem nesta página?
- Na celulose, quantos átomos de carbono devem ser sobrepostos para cobrir a espessura desta página (o tamanho da página é  $21,2 \text{ cm} \times 27,6 \text{ cm}$ , e a espessura é  $0,07 \text{ mm}$ )?
- Considere agora o problema sob um ângulo diferente. Considere que a página é composta apenas de átomos de carbono. Um átomo de carbono tem um diâmetro de  $2 \times 10^{-10} \text{ m}$  ( $0,2 \text{ nm}$ ). Quantos átomos de carbono são necessários para atingir a espessura desta página?
- Compare suas respostas aos itens B e C e explique alguma diferença.

**QUESTÃO 2-13**

- Quantos elétrons podem ser acomodados na primeira, segunda e terceira camadas eletrônicas de um átomo?
- Quantos elétrons os átomos dos elementos listados a seguir podem preferencialmente ganhar ou perder para que completem totalmente os níveis de energia?

hélio	ganha-	perde-
oxigênio	ganha-	perde-
carbono	ganha-	perde-
sódio	ganha-	perde-
cloro	ganha-	perde-

- O que as respostas lhe dizem sobre as ligações que podem ser formadas entre o sódio e o cloro?

**QUESTÃO 2-14**

O oxigênio e o enxofre possuem propriedades químicas similares porque ambos possuem seis elétrons na camada eletrônica mais externa. Efetivamente, ambos os elementos formam moléculas com dois átomos de hidrogênio, água ( $H_2O$ ) e sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ). Surpreendentemente, a água é líquida, e o  $H_2S$  é um gás, mesmo que o enxofre seja muito maior e pesado do que o oxigênio. Explique por que isso acontece.

**QUESTÃO 2-15**

Escreva a fórmula química da reação de condensação de dois aminoácidos formando uma ligação peptídica. Escreva também a fórmula da hidrólise.

**QUESTÃO 2-16**

Quais das seguintes afirmações estão corretas? Explique suas respostas.

- As proteínas são tão extraordinariamente diversas porque elas são feitas a partir de uma mistura única de aminoácidos que são ligados segundo uma ordem aleatória.
- As bicamadas lipídicas são macromoléculas feitas principalmente de subunidades fosfolipídicas.
- Os ácidos nucleicos contêm grupos açúcar.

- D. Muitos aminoácidos possuem cadeias laterais hidrofóbicas.
- E. As caudas hidrofóbicas das moléculas de fosfolípidos são repelidas pela água.
- F. O DNA contém as quatro bases, A, G, U e C.

**QUESTÃO 2-17**

- A. Quantas moléculas diferentes compostas de (a) dois, (b) três e (c) quatro aminoácidos podem ser feitas a partir do conjunto dos 20 aminoácidos de ocorrência natural?
- B. Imagine que você recebeu uma mistura constituída de uma molécula de cada uma das possíveis sequências de uma pequena proteína de peso molecular de 4.800. Qual o tamanho do recipiente necessário para conter essa amostra? Considere que o peso molecular médio dos aminoácidos seja 120 dáltons.
- C. O que esse cálculo lhe diz sobre a fração de possíveis proteínas que é usada atualmente pelos organismos vivos (o peso molecular médio das proteínas é de cerca de 30.000 dáltons)?

**QUESTÃO 2-18**

Este é um livro-texto de biologia. Explique por que os princípios químicos descritos neste capítulo são importantes no contexto da biologia celular moderna.

**QUESTÃO 2-19**

- A. Descreva as semelhanças e as diferenças entre atrações de van der Waals e ligação de hidrogênio.
- B. Qual das duas ligações pode ser formada (a) entre dois hidrogênios ligados a átomos de carbono, (b) entre um átomo de nitrogênio e um hidrogênio ligado a um átomo de carbono e (c) entre um átomo de nitrogênio e um hidrogênio ligado a um átomo de oxigênio?

**QUESTÃO 2-20**

Quais são as forças que determinam que o enovelamento das macromoléculas tenha uma forma única.

**QUESTÃO 2-21**

Diz-se que os ácidos graxos são "anfipáticos". O que esse termo significa? Como uma molécula anfipática se comporta em água? Desenhe um diagrama ilustrando sua resposta.

**QUESTÃO 2-22**

As fórmulas da Figura Q2-22 estão corretas ou incorretas? Explique cada uma de suas respostas.

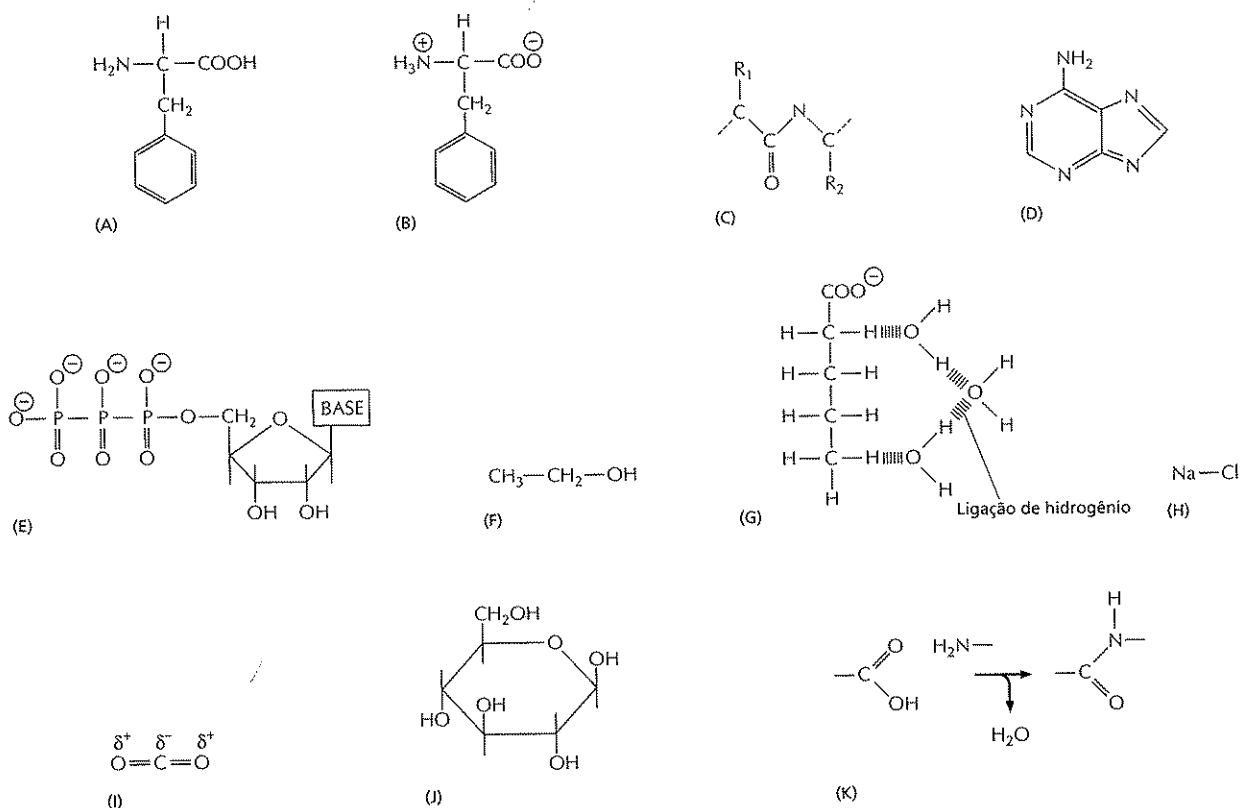


Figura Q2-22