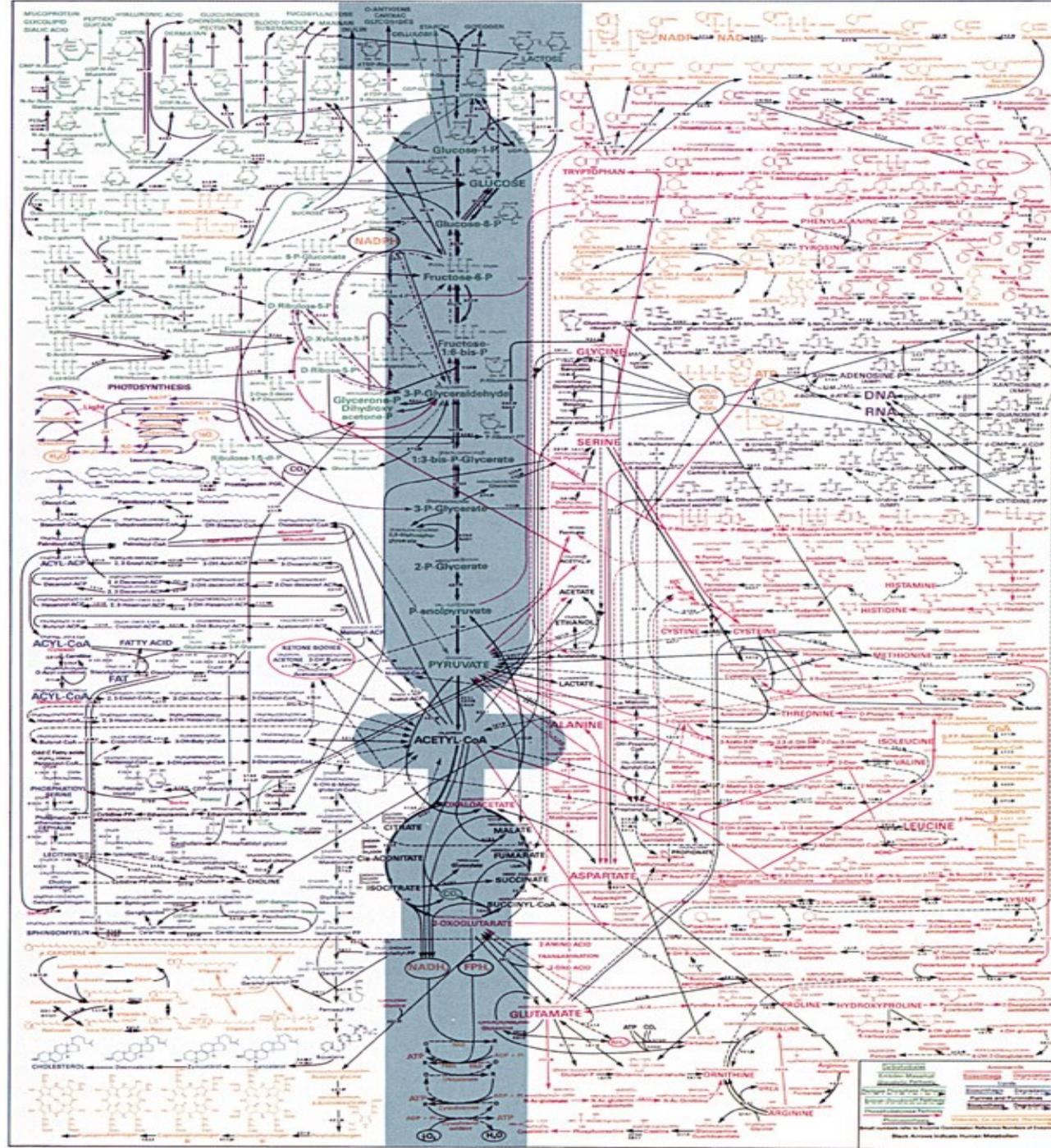


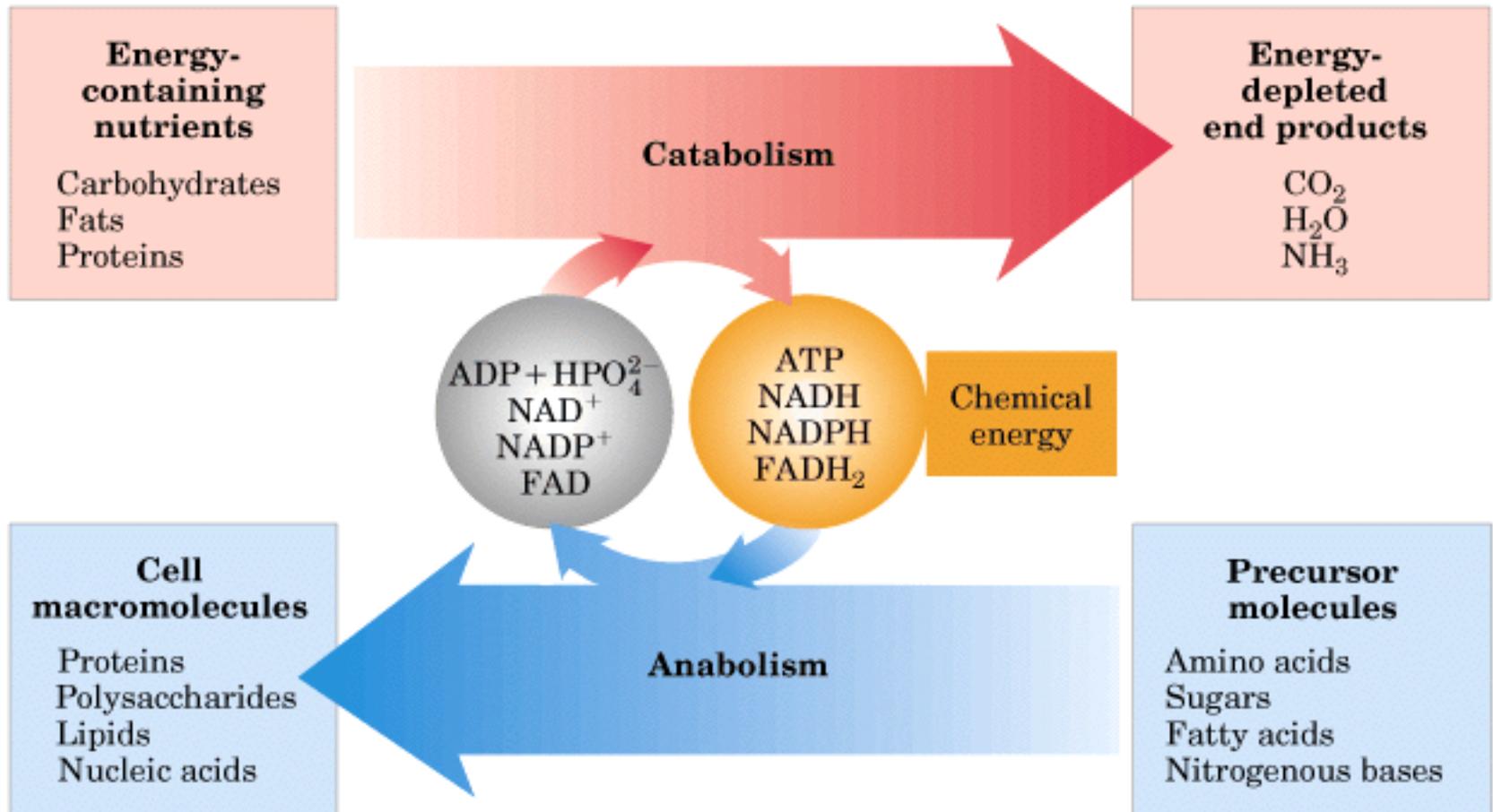
Introdução ao Metabolismo

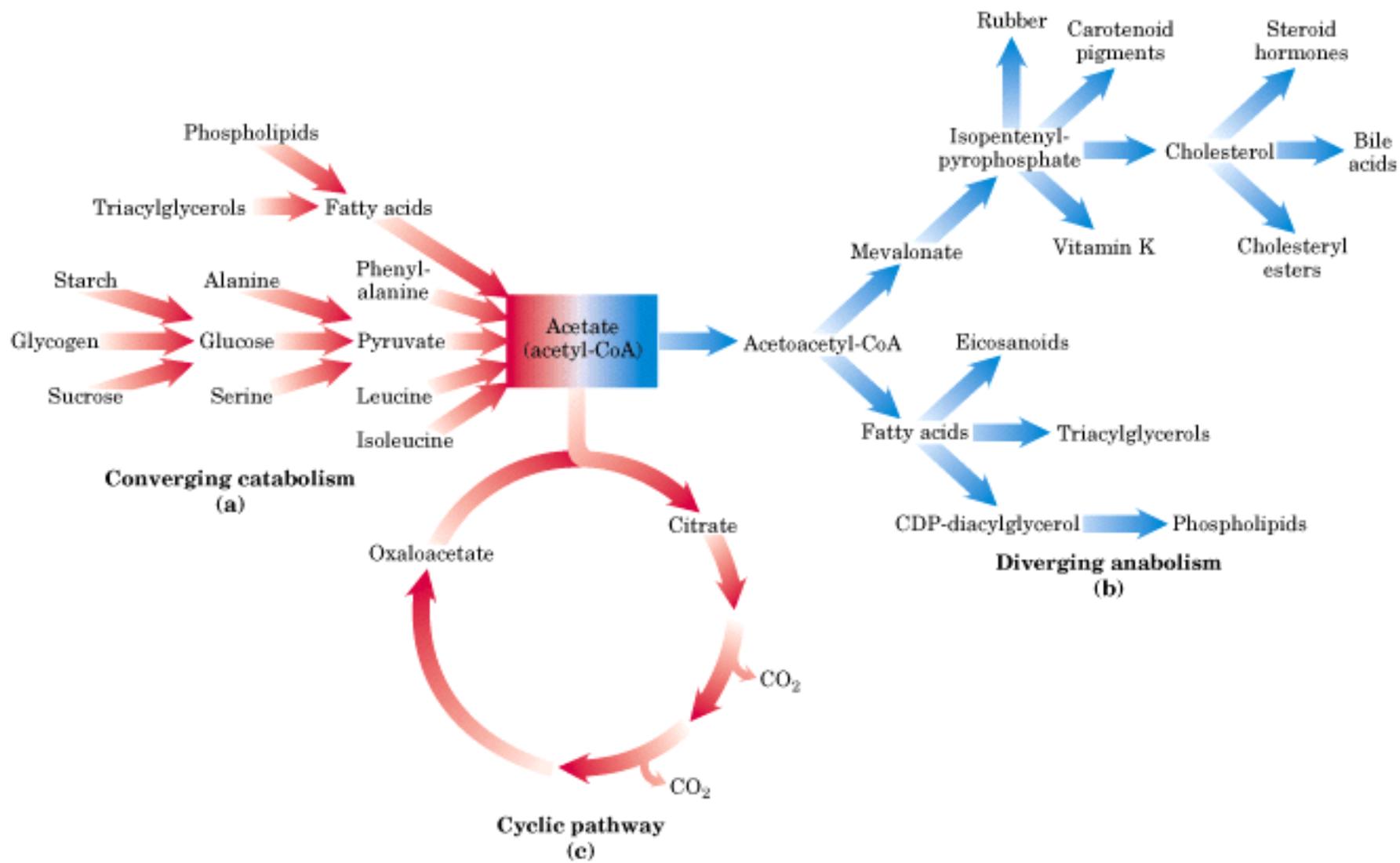
“...em geral, a respiração nada mais é do que uma combustão lenta de carbono e hidrogênio, semelhante à que ocorre em uma vela acesa.....

Portanto, pode-se dizer que a tocha da vida inflama-se a si mesma no momento em que a criança respira pela primeira vez, não extinguindo-se a não ser na morte”

Antoine Lavoisier
1743-1794





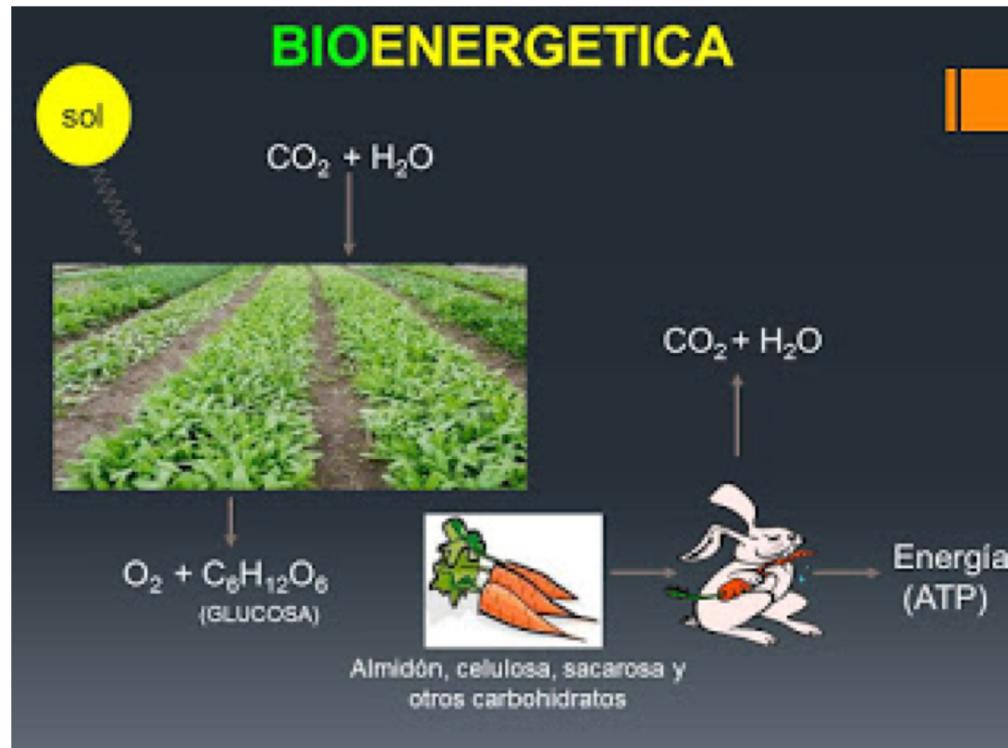


Termodinâmica

Transformações de energia

Na evolução, as células desenvolveram mecanismos eficientes de aproveitamento de energia.

Um dos objetivos da bioquímica é compreender como a energia é extraída e utilizada nas células vivas!



Termodinâmica

Transformações de energia

- O estudo da termodinâmica divide-se naturalmente em 2 partes:
- 1-**Primeira lei**- em qualquer mudança física ou química, a quantidade de energia do universo (sistema + meio) permanece constante
- 2-**Segunda lei**- tendência do Universo é mover-se no sentido de maior desordem. A desordem é expressa como entropia S

Sistemas

Para obtermos informações sobre energia dividimos o mundo em duas partes:

- **Sistema:** região na qual estamos interessados (recipiente de gás, um copo de água, um tubo de ensaio, etc)
- **Vizinhança:** Tudo além do sistema (ex. banho-maria no qual a mistura reacional está imersa). As vizinhanças são onde fazemos as observações sobre energia transferida para ou do sistema.

Sistemas

- **1- Aberto**- pode trocar energia e matéria com as vizinhanças (ex. um tubo de ensaio sem tampa).
- **2-Fechado**- tem uma quantidade fixa de matéria mas pode trocar energia com as vizinhanças (ex. tubo de ensaio com tampa)
- **3-Isolado**- não tem contato com as vizinhanças (ex. café quente dentro de uma garrafa térmica).

Energia e Trabalho

Em química utilizamos uma definição prática de energia

energia = medida da capacidade de realizar trabalho

- Trabalho- propriedade fundamental em termodinâmica.
- **Trabalho = movimento contra uma força**
- Exemplo:
 - - quando um peso é levantado contra a força da gravidade
 - -a reação em uma bateria realiza trabalho quando empurra uma corrente elétrica em um circuito
- Podemos identificar se um processo realiza trabalho se ao menos em princípio, pode ser capaz de levantar um peso.

Exemplos

- A expansão de um gás comprimido pode levantar um peso. O pistão pode estar conectado com um peso.
- Uma corrente elétrica produzida por uma bateria pode levantar um peso se o circuito inclui um motor elétrico.

O trabalho que pode ser feito para mover um objeto a certa distância é calculado como:

$$\text{Trabalho} = \text{força} \times \text{distância}$$

A unidade do trabalho, e portanto da energia é o joule

$$1 \text{ J} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$$

Em termodinâmica a capacidade **total** de um sistema realizar trabalho é chamada de **ENERGIA INTERNA (U)**

- Um gás comprimido tem mais energia interna antes de se expandir que depois.
- Uma mola comprimida também.
- Uma bateria carregada também.
- O vapor tem energia interna mais alta que a mesma massa de água fria.

Geralmente, a energia interna de um sistema modifica-se como resultado de ambos, trabalho e calor

$$\Delta U = q + w$$

q= energia que entra ou deixa o sistema como resultado da diferença de temperatura

(-q quando a energia deixa o sistema)

w= energia transferida a um sistema pelo trabalho realizado (-w=se a energia deixa o sistema como trabalho).

A origem molecular da energia interna

Como podemos descrever a energia interna em termos das propriedades dos átomos e moléculas que constituem o sistema?

Energia interna = energia armazenada em um sistema como energia cinética e energia potencial

Energia cinética = energia devida ao movimento

Quanto mais rapidamente a molécula se move, maior a sua energia cinética

Quando aquecemos um gás as moléculas se movem mais rapidamente.

Energia potencial = energia devida a posição

Uma molécula em um líquido ou em um sólido interage com seus vizinhos e a energia potencial traz importante contribuição para energia interna

Quando apertamos uma bola de borracha, fazemos as moléculas ficarem mais próximas, sua energia potencial aumenta e a energia interna da bola aumenta

Calor

- A energia interna de um sistema pode também ser alterada pela transferência de energia de ou para as vizinhanças como calor.
- Calor = **transferência de energia** como resultado de **diferença de temperatura**
- Quando aquecemos água em uma chaleira a energia flui do aquecedor para a água mais fria e agita as moléculas de água.

A medida de calor: calorimetria

Nossa experiência diz que muitas reações químicas liberam calor para o meio

Sistemas de aquecimento, transporte e eletricidade dependem de reações desse tipo.

- Processo **Exotérmico**- libera calor para o meio
- Processo **Endotérmico**- absorve calor do meio
- As transferências de energia como calor são medidas em um calorímetro, monitoradas pelas mudanças de temperatura.



As transformações de energia biológicas respeitam as leis da termodinâmica

Pela termodinâmica pode-se prever quais processos bioquímicos são possíveis

É útil para estudar:

Conformação de proteínas

Organização de vias metabólicas

Transporte de nutrientes, etc

Primeira lei da termodinâmica

A energia interna de um sistema isolado é constante.

- A primeira lei é o princípio da conservação de energia.
- Para qualquer transformação física ou química a energia do universo permanece constante. A energia pode mudar de forma ou pode ser transferida, mas não pode ser criada ou destruída.

Em uma reação química

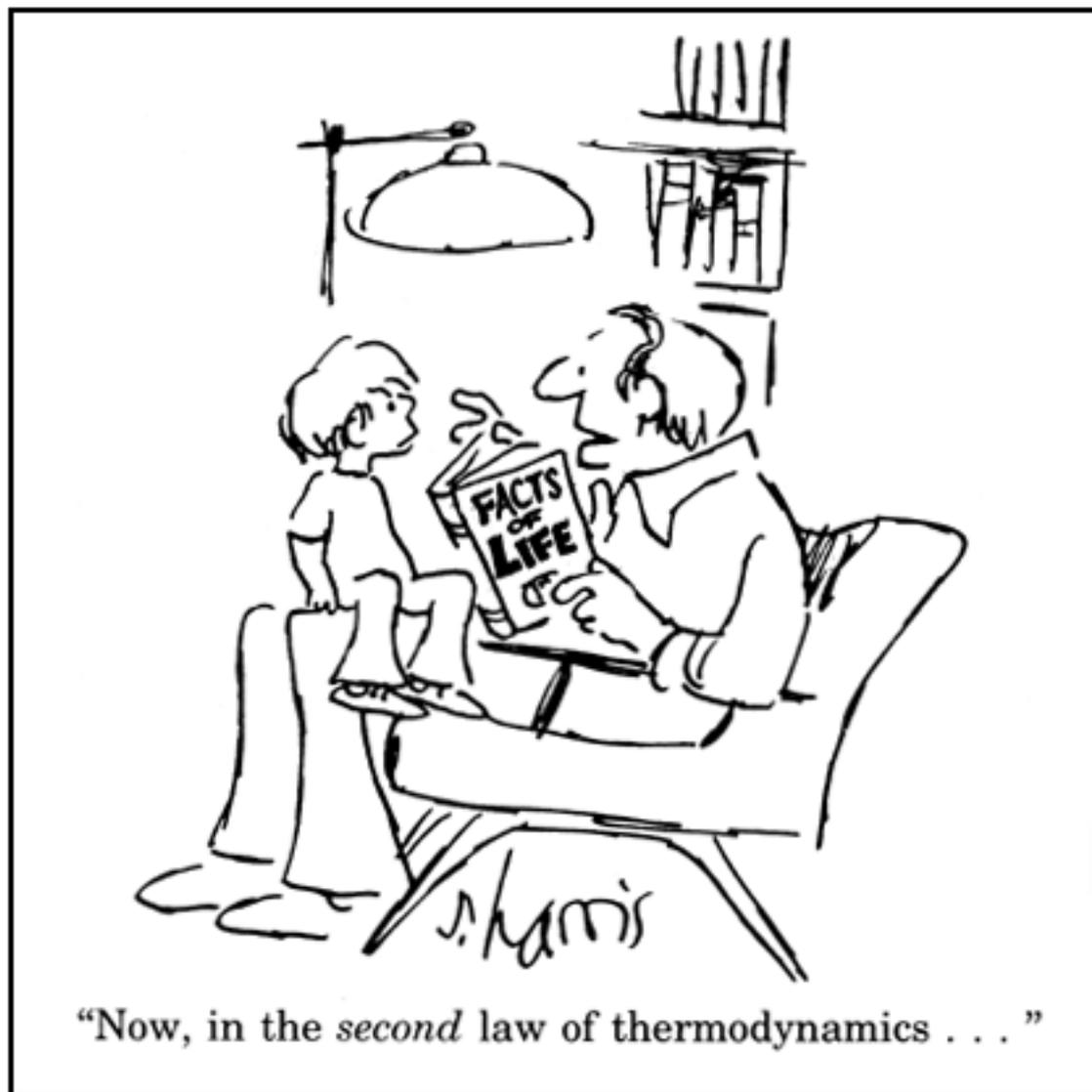
- Entalpia, H
- Entropia, S
- Energia Livre de Gibbs, G

Entalpia (H)

- A entalpia do sistema é igual ao calor liberado ou absorvido à pressão constante.
- Processo endotérmico: $\Delta H > 0$
- Processo exotérmico : $\Delta H < 0$

$$H_{\text{depois}} - H_{\text{antes}} = \Delta H$$

Não define a espontaneidade da reação



"Now, in the *second* law of thermodynamics . . ."

A segunda lei da termodinâmica

- O universo sempre tende para uma maior desordem.
- Em todos os processos naturais a entropia do sistema aumenta.

Mudança espontânea

- Por que algumas reações tendem a ocorrer e outras não?
- Tudo o que a 1a. Lei nos diz é que se uma reação ocorre a energia total permanece inalterada.
- Precisamos portanto saber mais sobre energia além do fato dela ser conservada.
- Uma **mudança espontânea** é uma mudança que tende a ocorrer **sem** estar sendo induzida por uma influência externa.
- Mudanças espontâneas não precisam ser rápidas

Exemplo:

Resfriamento de um bloco de metal
quente

O grau de espontaneidade das transformações químicas é avaliado pela
diferença de energia do Estado inicial e final.

O fato de uma reação ser espontânea não significa que ela vai ocorrer imediatamente, tão logo sejam colocados em contato reagentes e produtos; significa somente, que, se ocorrer, haverá liberação de energia.

A espontaneidade está desvinculada de parâmetros cinéticos

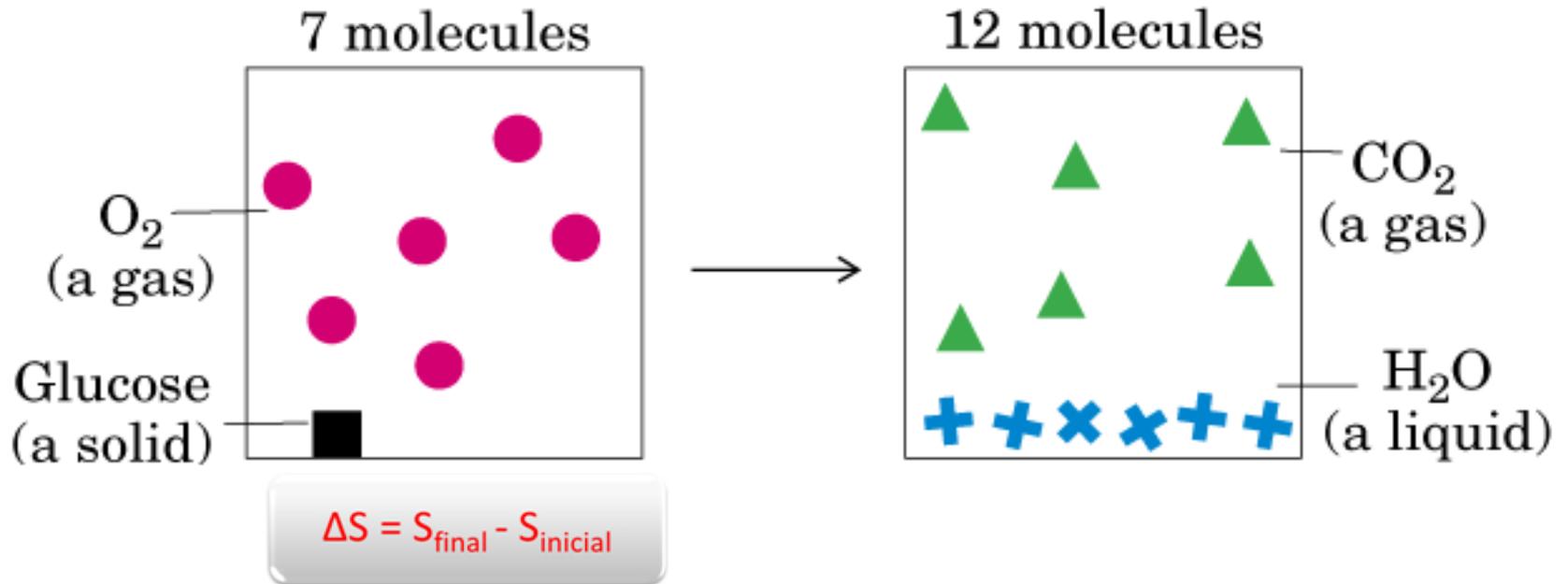
Exemplo:

a oxidação da glicose por oxigênio é espontânea → libera energia

A reação é espontânea mas a velocidade é praticamente igual a zero

Entropia

- É uma medida da desordem
- De acordo com a 2a. Lei da termodinâmica, a **entropia** de um sistema isolado **aumenta** em qualquer **processo espontâneo**.
- A entropia é uma função de estado.



$\Delta S > 0 \rightarrow$ entropia aumenta
(aumento da desordem)

$\Delta S < 0 \rightarrow$ entropia diminui
(diminuição da desordem)

Ganho de entropia

Variação de entropia tem sinal positivo quando entropia aumenta

J. Willard Gibbs

desenvolveu a teoria da variação de energia durante uma reação química

Ele demonstrou que a energia livre total G de qualquer sistema fechado pode ser definida em termos de 3 quantidades:

- 1- a entalpia , H que expressa o número e o tipo de ligações
- 2- a entropia, S ,
- 3- e a temperatura absoluta T (em Kelvin, $T_K = T_C + 273$)

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

ΔG = Variação da energia livre de Gibbs

1- a entalpia, H que expressa o número e o tipo de ligações

2- a entropia, S,

3- e a temperatura absoluta T (em Kelvin)

Processo espontâneo ΔG negativo (reações exergônicas)

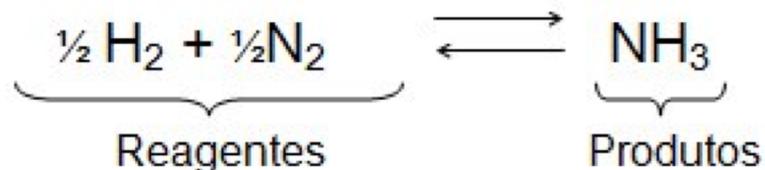
Processos não espontâneo ΔG positivo (reações endergônicas)

Aminoácidos \rightarrow proteínas (ΔG positivo)

ATP \rightarrow ADP + Pi (ΔG negativo)

Calculando a energia livre de Gibbs

Calcule a variação de energia livre da formação da amônia a 25°C e 1 atm. Quando $\Delta H^\circ = -46,11 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $\Delta S^\circ = -99,37 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, de acordo com a reação:



Passo 1: Transformar a temperatura que está em Celsius para Kelvin e a variação de entropia de $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ para $\text{KJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

$$K = 273 + T^\circ\text{C}$$

$$K = 273 + 25$$

$$K = 298 \text{ K}$$

$$\Delta S^\circ = -99,37 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\frac{\quad}{1000}$$

$$\Delta S^\circ = -0,09937 \text{ KJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Passo 2: substituir na equação os dados:

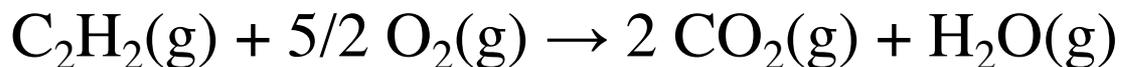
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\Delta G^\circ = -46,11 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1} - (298 \cancel{\text{K}}) \times (-0,09937 \text{ KJ}\cdot\cancel{\text{K}}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$$

$$\Delta G^\circ = -16,5 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

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

Combustão do acetileno



Use entalpias de formação para calcular

$$\Delta H^\circ \text{ reação} = -1238 \text{ kJ}$$

Use entalpias molares padrão para calcular

$$\Delta S^\circ \text{ reação} = -97,4 \text{ J/K ou } -0,0974 \text{ kJ/K}$$

$$\Delta G^\circ \text{ reação} = -1238 \text{ kJ} - (298 \text{ K})(-0,0974 \text{ J/K}) = -1209 \text{ kJ}$$

A reação é produto-favorecida apesar do ΔS° reação negativo.

A reação é “movida a entalpia”

dissolução do nitrato de amônio

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



Nas tabelas de dados termodinâmicos, encontramos que ΔH° reação = +25,7 kJ

$$\Delta S^\circ \text{ reação} = +108,7 \text{ J/K ou } +0,1087 \text{ kJ/K}$$

$$\Delta G^\circ \text{ reação} = +25,7 \text{ kJ} - (298 \text{ K})(+0,1087 \text{ J/K}) = -6,7 \text{ kJ}$$
$$+ 25,7 - 33,39 = -6,7 \text{ KJ}$$

O processo é produto-favorecido apesar do ΔH° reação positivo.

O processo é “movido a entropia”

Células

- Funcionam com **temperatura constante**.
- Troca de calor não é a fonte de energia para células, pq calor só pode realizar trabalho quando passa para uma zona ou objeto com uma temperatura menor.
- Qualquer reação química é acompanhada de uma **variação de energia livre**: diferença entre conteúdo energético dos produtos e reagentes
- A energia que a célula usa é a **energia livre de Gibbs G**.
- Lembre-se que a variação de energia livre (ΔG) de um processo bioquímico, como a reação : ΔG° (condições padrão)



depende da variação de energia livre padrão e da concentração inicial dos reagentes e produtos

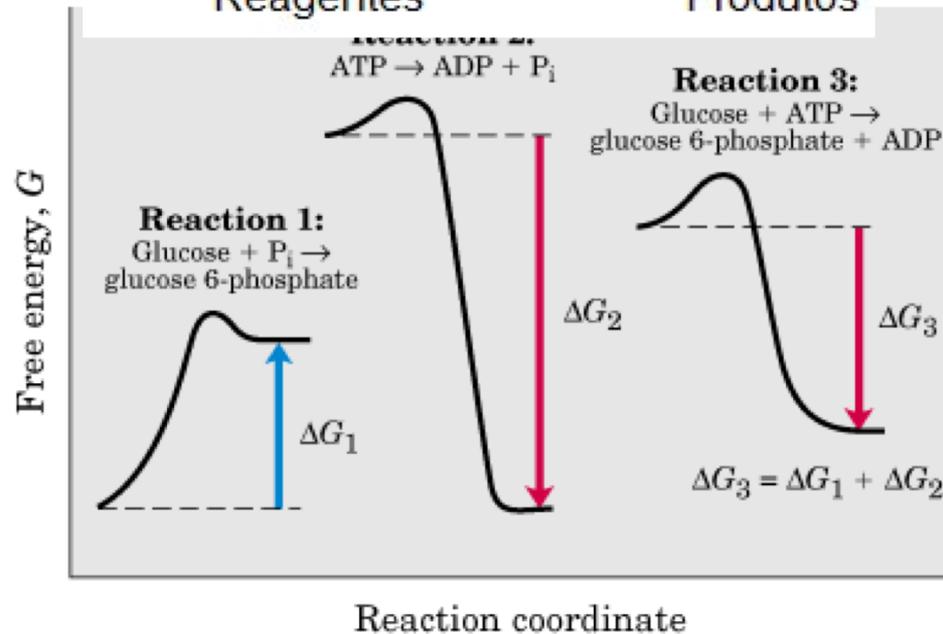
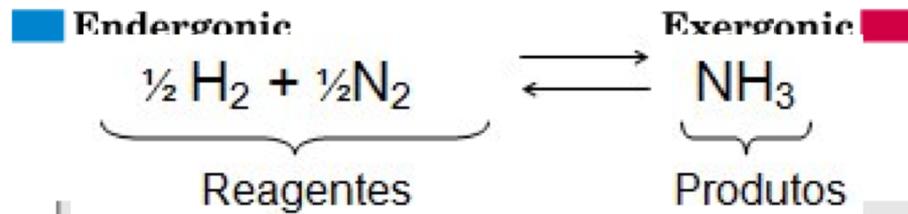
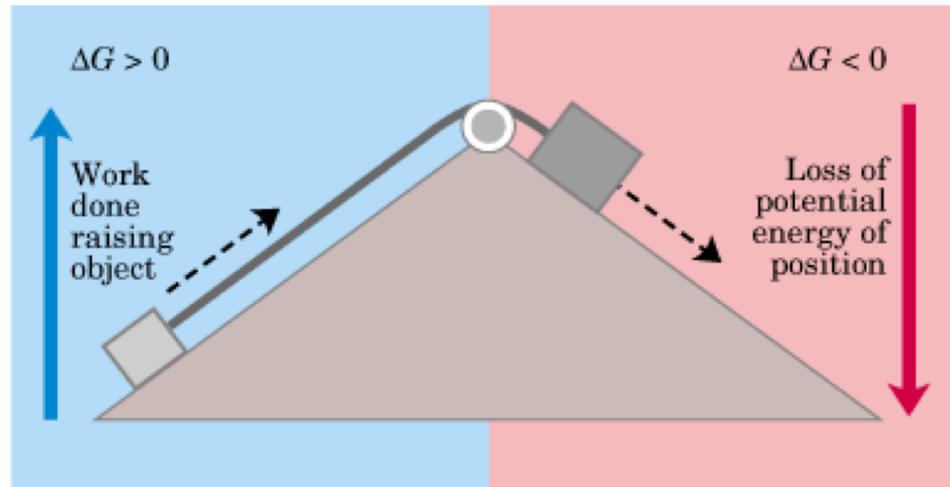
$$\Delta G = \Delta G'^{\circ} + RT \ln \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

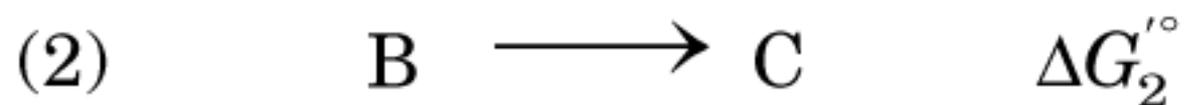
$$\Delta G = \Delta G'^{\circ} + RT \ln \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

- Quando fixamos concentrações de 1 M

$$\Delta G = \Delta G^{\circ}$$

(a) Mechanical example





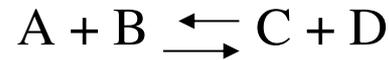
Gibbs também demonstrou que a variação de energia livre ΔG para qualquer reação química é função da energia livre padrão ΔG° e um termo que expressa a concentração de reagentes e produtos

$$\Delta G = \Delta G'^{\circ} + RT \ln \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

R= constante dos gases (8,31 KJ⁻¹.mol⁻¹)

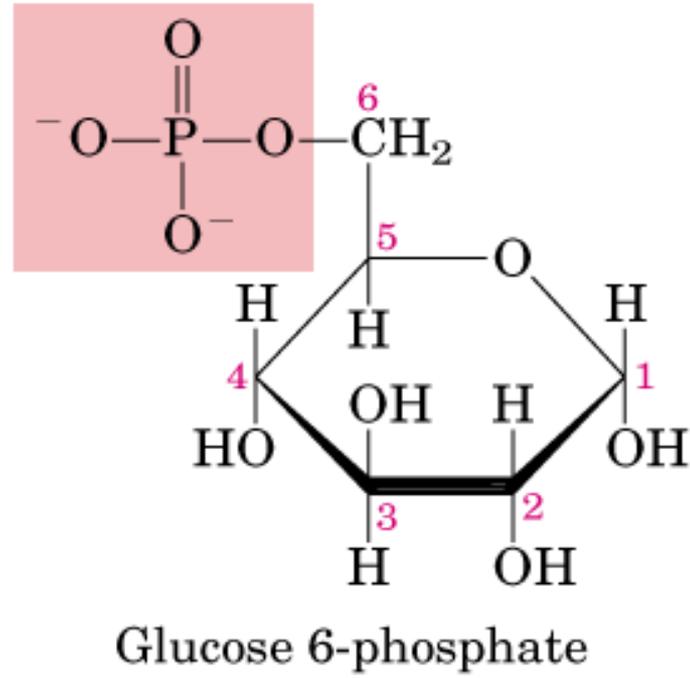
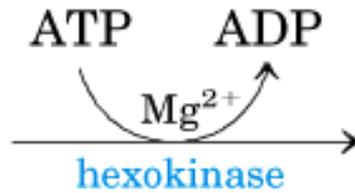
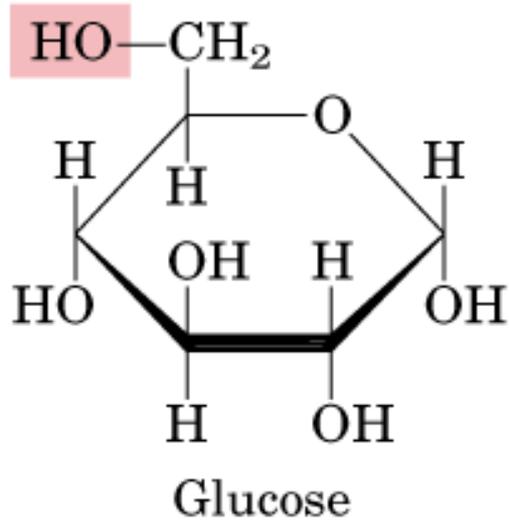
Células

- Funcionam com **temperatura constante**.
- Troca de calor não é a fonte de energia para células, pq calor só pode realizar trabalho quando passa para uma zona ou objeto com uma temperatura menor.
- Qualquer reação química é acompanhada de uma **variação de energia livre**: diferença entre conteúdo energético dos produtos e reagentes
- A energia que a célula usa é a **energia livre de Gibbs G**.

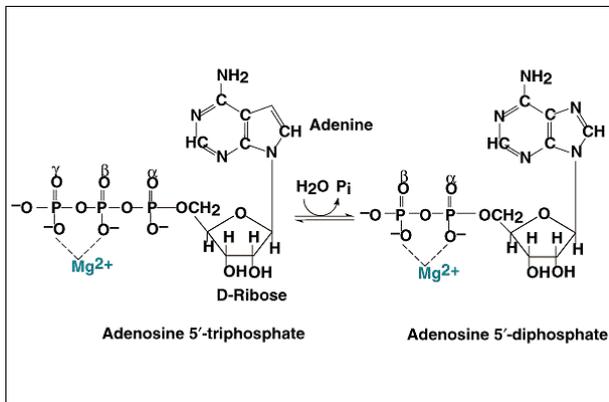


depende da variação de energia livre padrão e da concentração inicial dos reagentes e produtos

$$\Delta G = \Delta G'^{\circ} + RT \ln \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

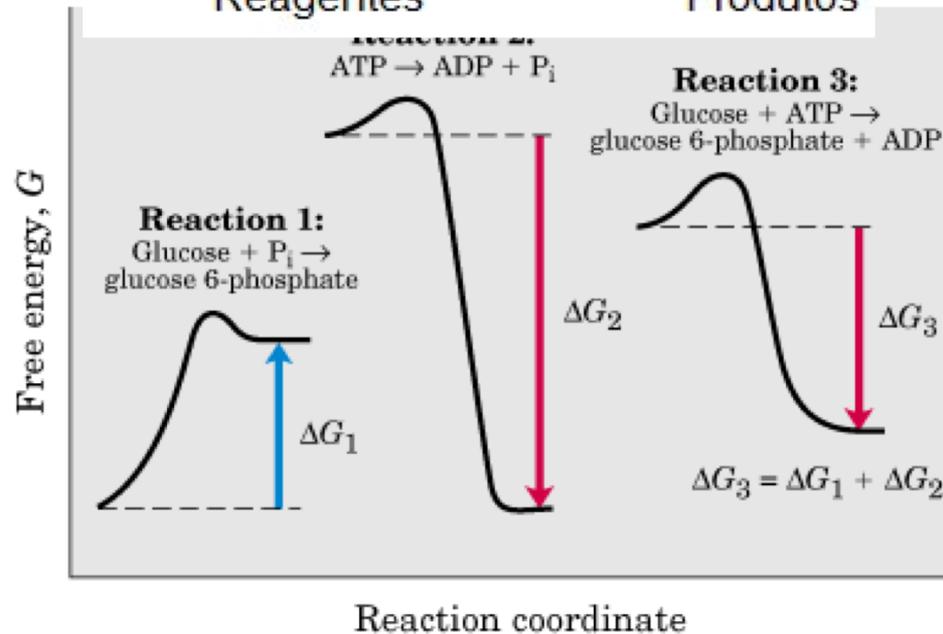
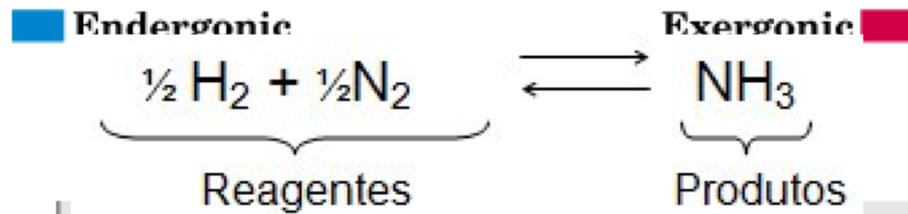
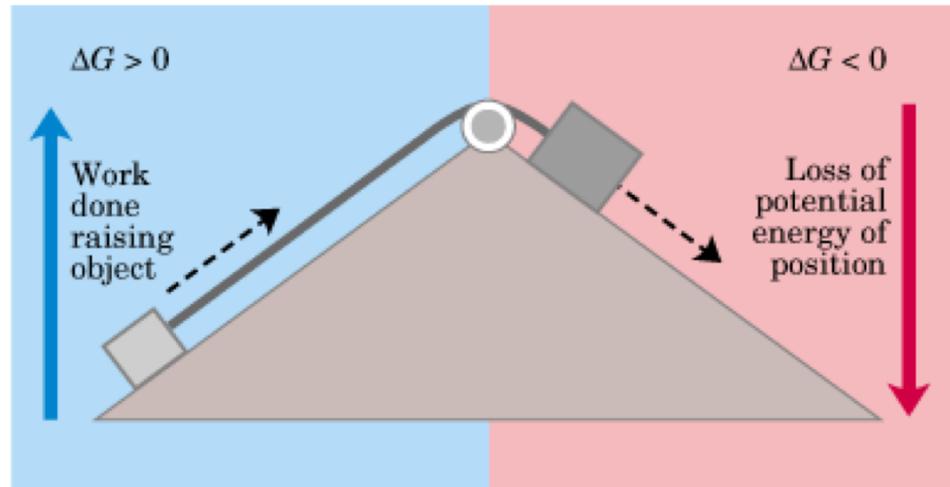


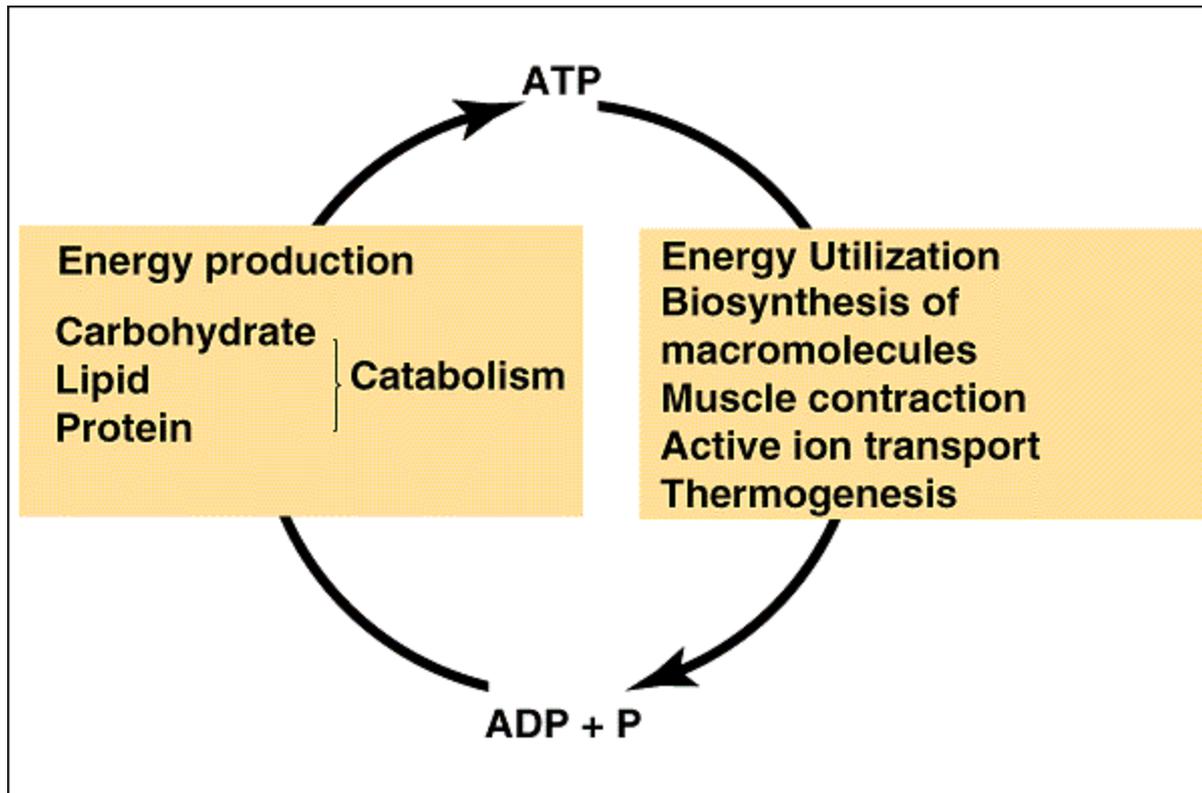
$$\Delta G'^{\circ} = -16.7 \text{ kJ/mol}$$



O magnésio é essencial para a atividade de quinases (Mg^{2+} -ATP)
 Funciona como barreira para as cargas negativas tornando o fosfato mais
 Acessível para o ataque nucleofílico do grupo C6_OH da glicose

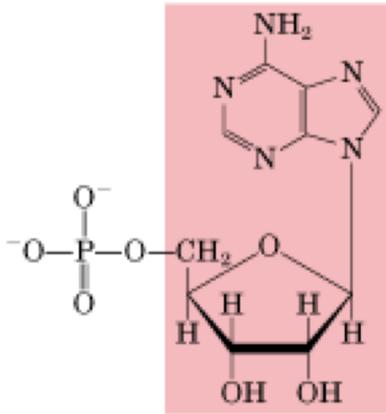
(a) Mechanical example





Copyright © 1997 Wiley-Liss, Inc.

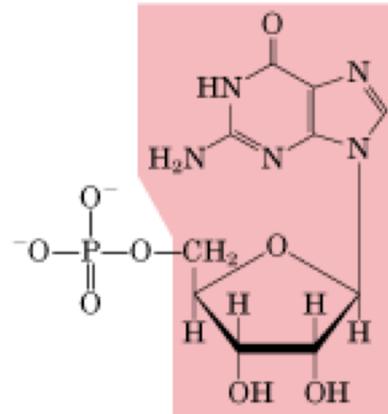
Base química para a grande
variação de energia livre que
acompanha a hidrólise do ATP



Nucleotide: Adenylate (adenosine 5'-monophosphate)

Symbols: A, AMP

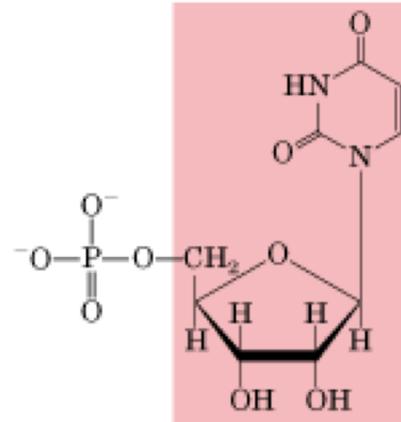
Nucleoside: Adenosine



Nucleotide: Guanylate (guanosine 5'-monophosphate)

Symbols: G, GMP

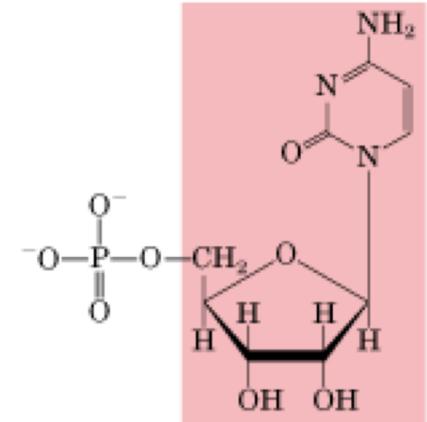
Nucleoside: Guanosine



Nucleotide: Uridylate (uridine 5'-monophosphate)

Symbols: U, UMP

Nucleoside: Uridine



Nucleotide: Cytidylate (cytidine 5'-monophosphate)

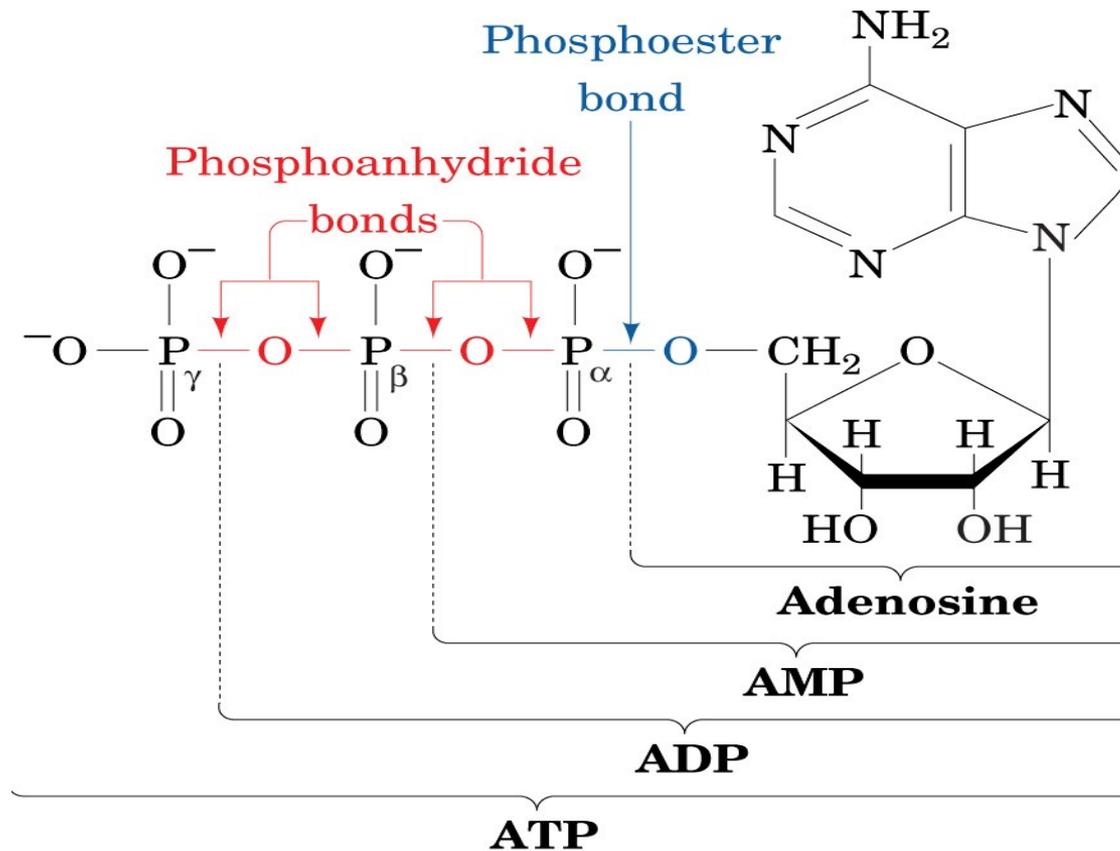
Symbols: C, CMP

Nucleoside: Cytidine

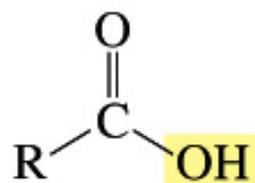
(b) Ribonucleotides

Nucleotídeo: é um nucleosídeo com uma posição 5' ou 3' -OH ligado por uma ligação éster com ácido fósforico

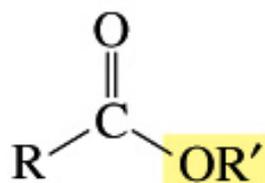
The structure of ATP indicating its relationship to ADP, AMP, and adenosine.



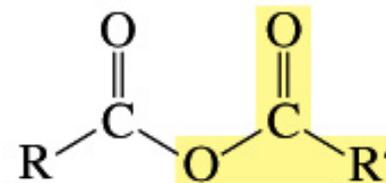
Lembre:



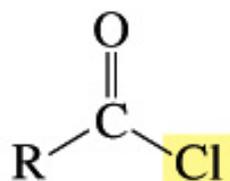
a carboxylic acid



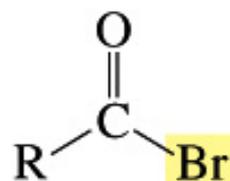
an ester



an acid anhydride

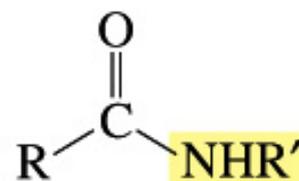
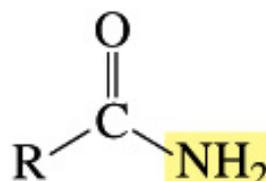


an acyl chloride

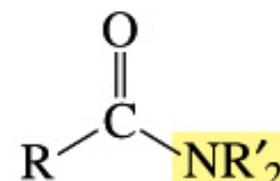


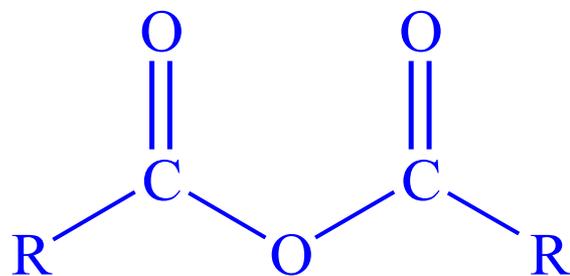
an acyl bromide

acyl halides



amides



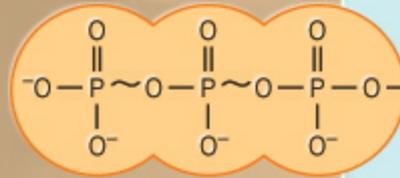


Anidrido: perda de água

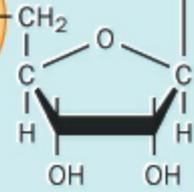
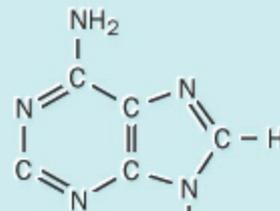
Reação de dois ácidos com perda de água



Phosphate groups



Adenine

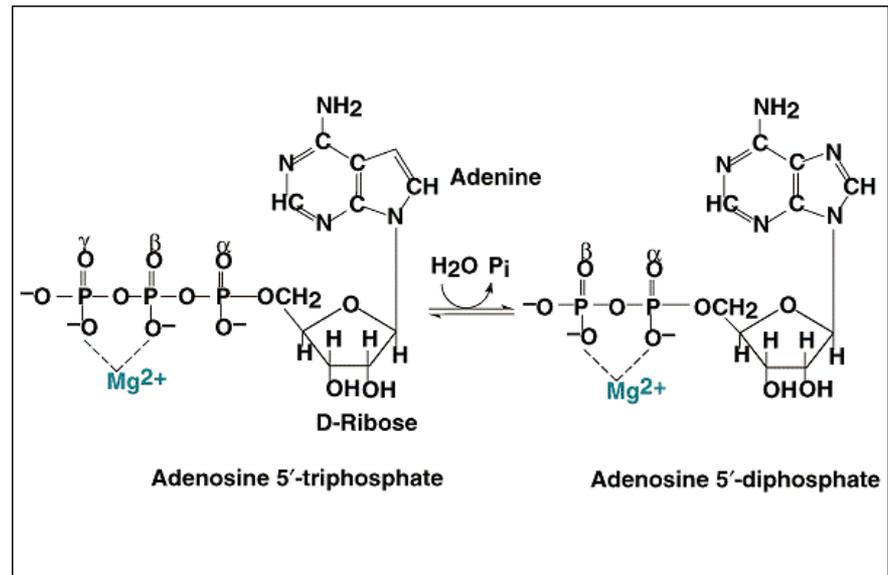


Ribose

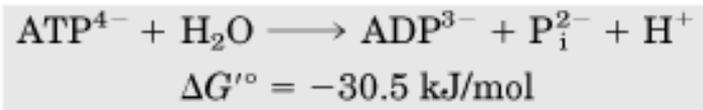
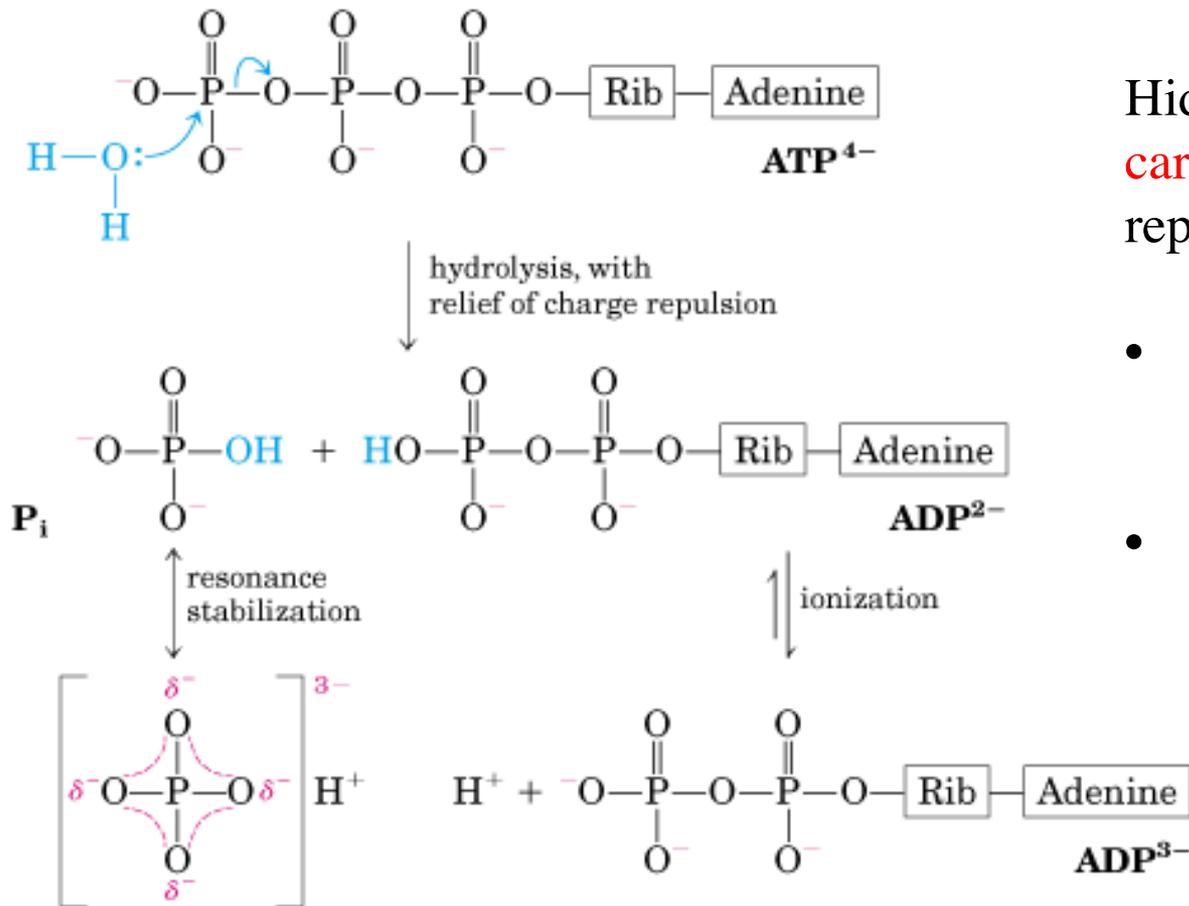
ATP

ATP

- Hidrólise, leva à separação de **cargas negativas** diminuindo a repulsão eletrostática.
- O fosfato liberado é estabilizado por ressonância
- O ADP produzido imediatamente se ioniza liberando proton em meio com baixa $[H^+]$
- Maior solvatação do P_i e ADP comparado com ATP, estabilizando os produtos.



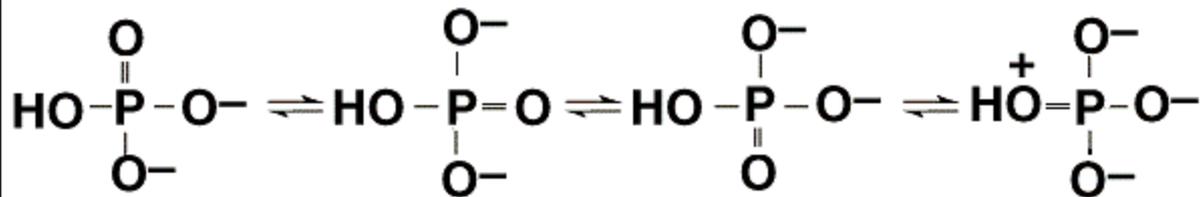
Copyright © 1997 Wiley-Liss, Inc.



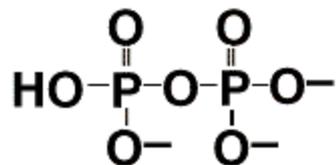
Hidrólise, leva à separação de **cargas negativas** diminuindo a repulsão eletrostática.

- fosfato liberado é estabilizado por ressonância
- ADP produzido imediatamente se ioniza liberando proton em meio com baixa [H⁺]

Maior solvatação do P_i e ADP comparado com ATP, estabilizando os produtos.

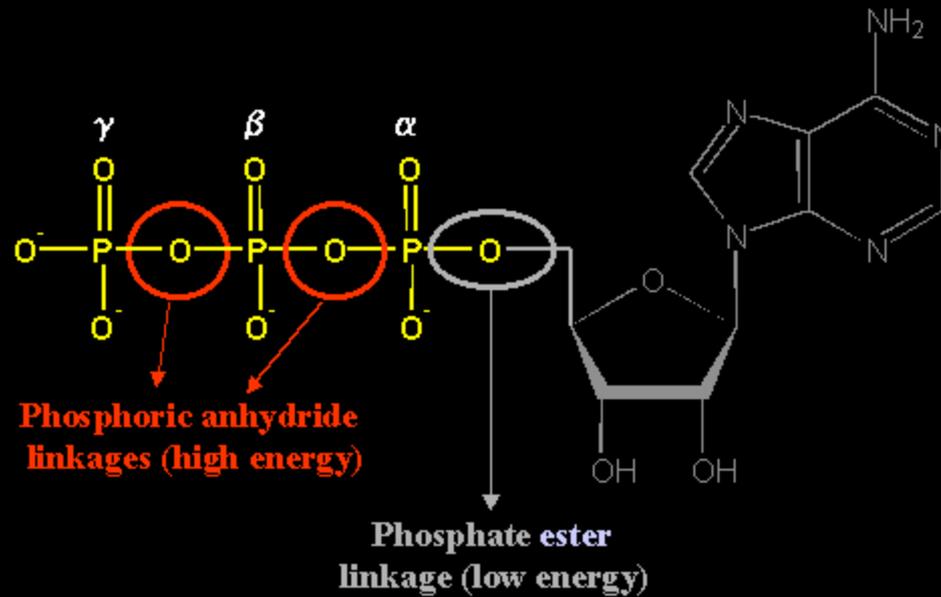


(a) Resonance forms of phosphate

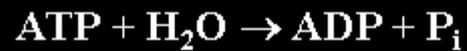
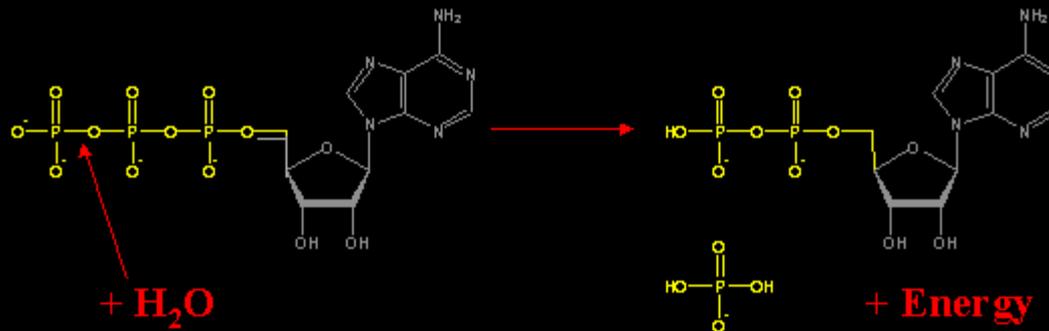


(b) Pyrophosphate

★ Adenosine Triphosphate (ATP) ★

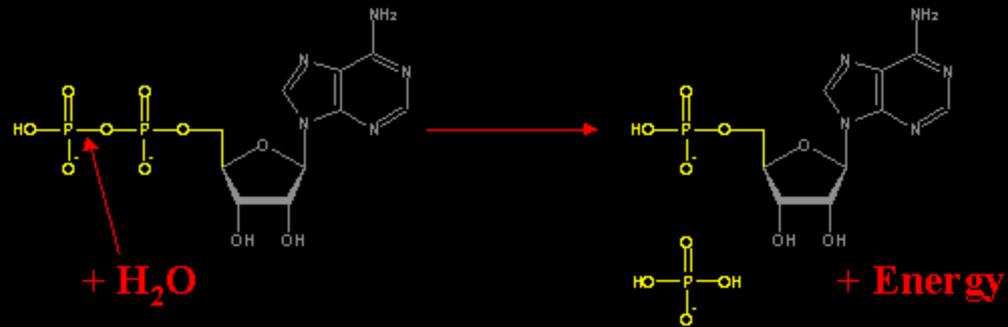


The Hydrolysis of ATP

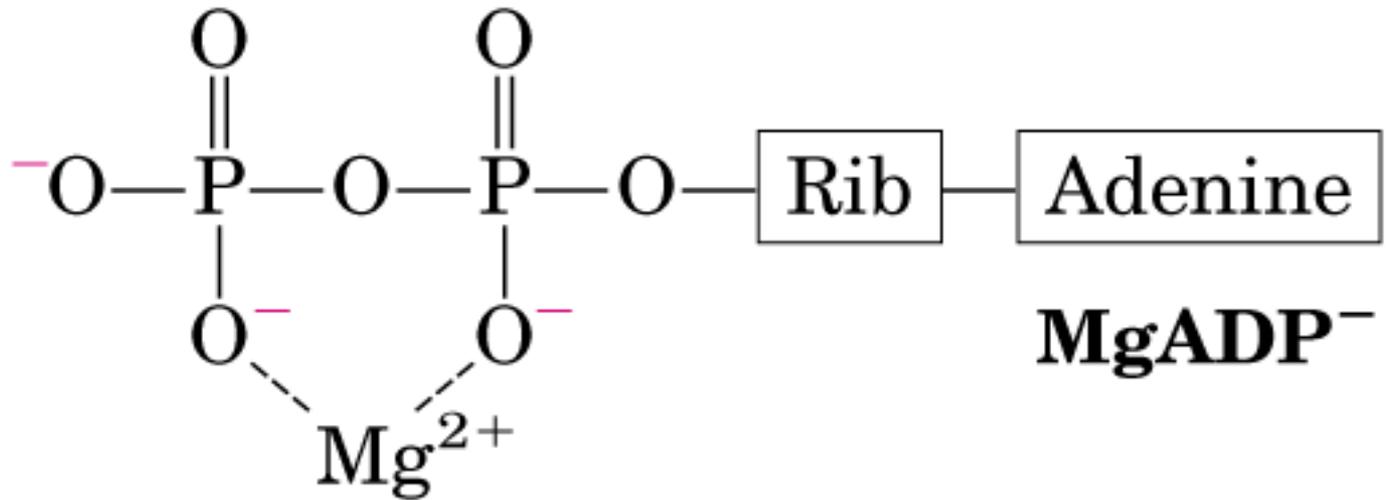
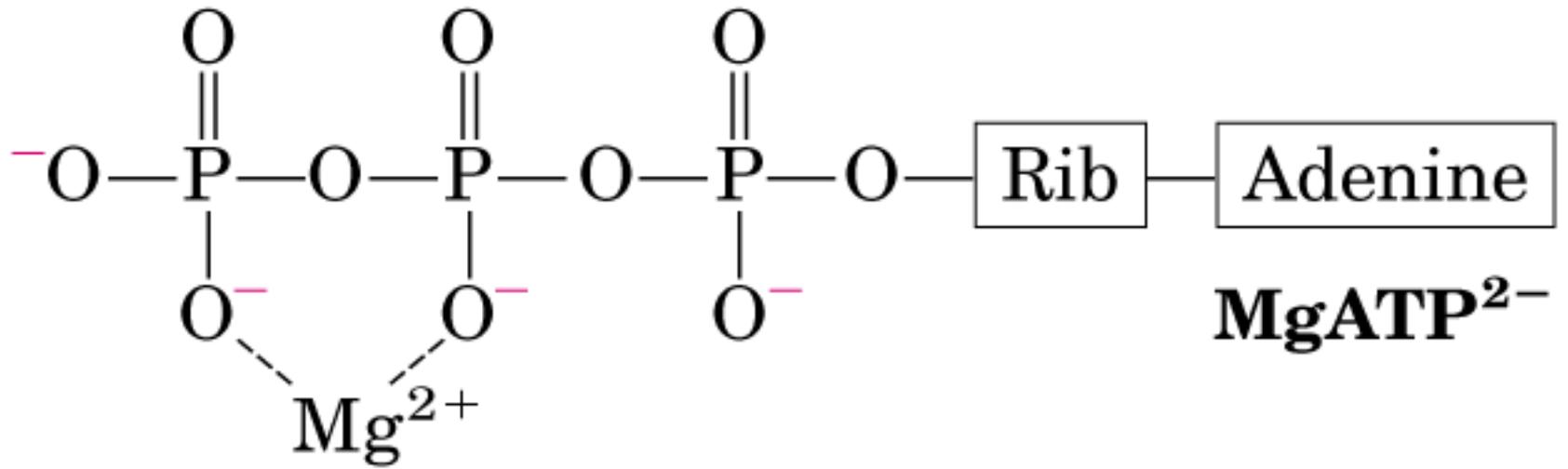


$\Delta G^\circ \sim -30 \text{ kJ/mol}$ (the energy released)

Further hydrolysis of the remaining anhydride



$\Delta G^\circ \sim -30 \text{ kJ/mol}$ (the energy released)



O substrato verdadeiro é MgATP^{2-}

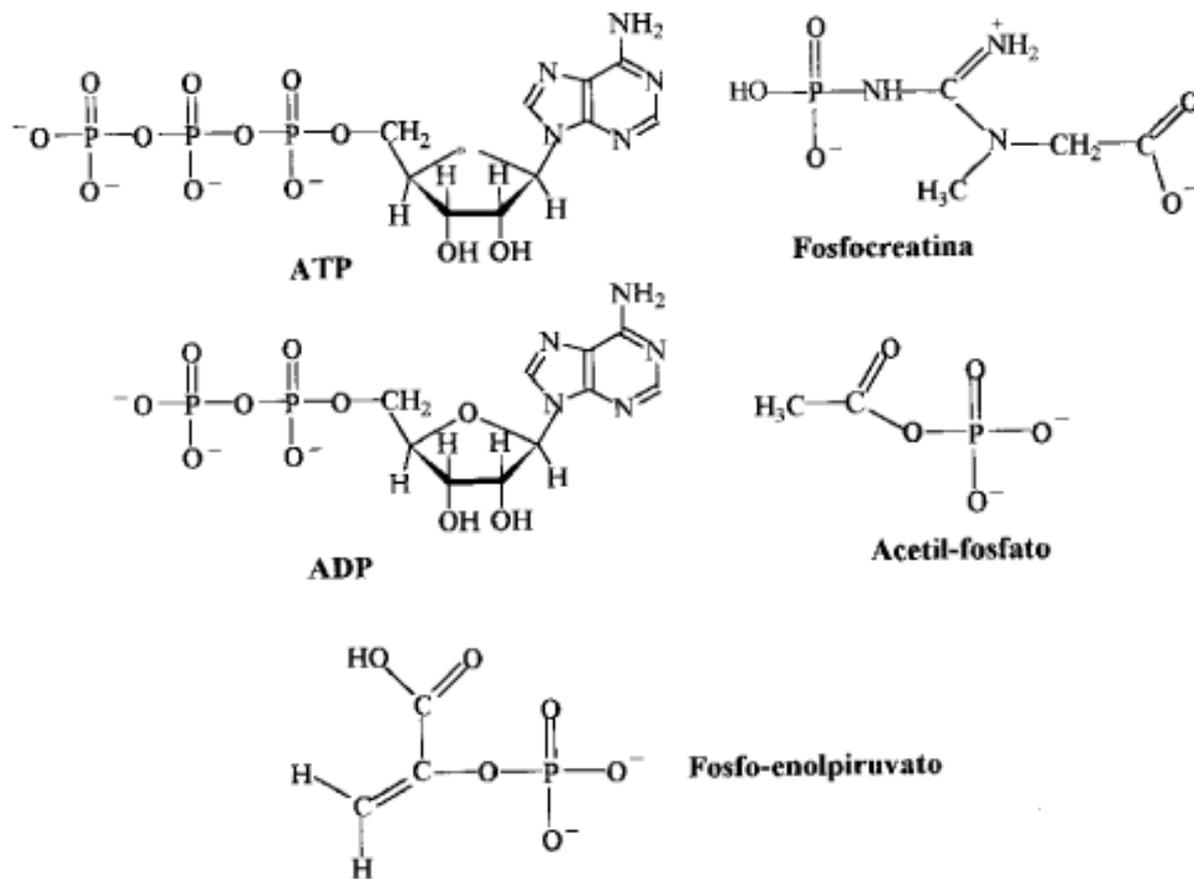
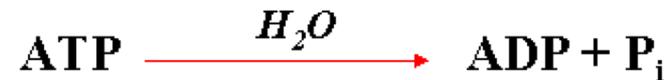


Figura 1. Estruturas de alguns compostos ricos em energia.

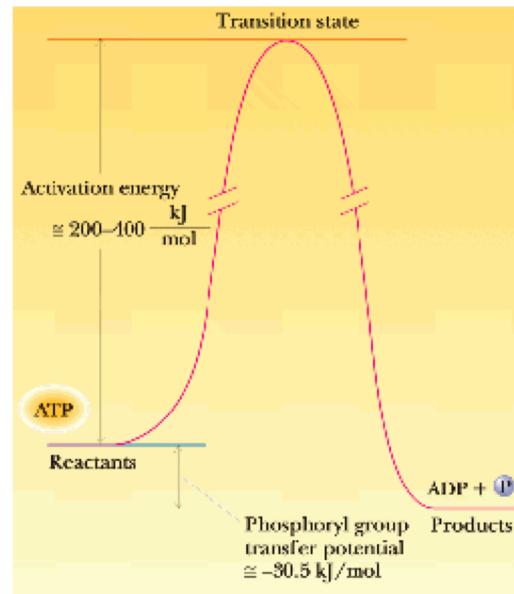
Why ATP does not spontaneously hydrolyze?



A high activation energy is required for the hydrolysis of ATP

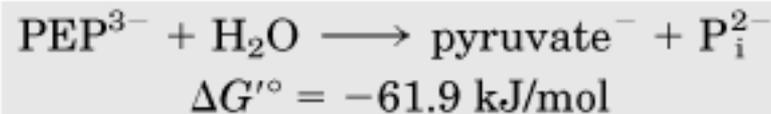
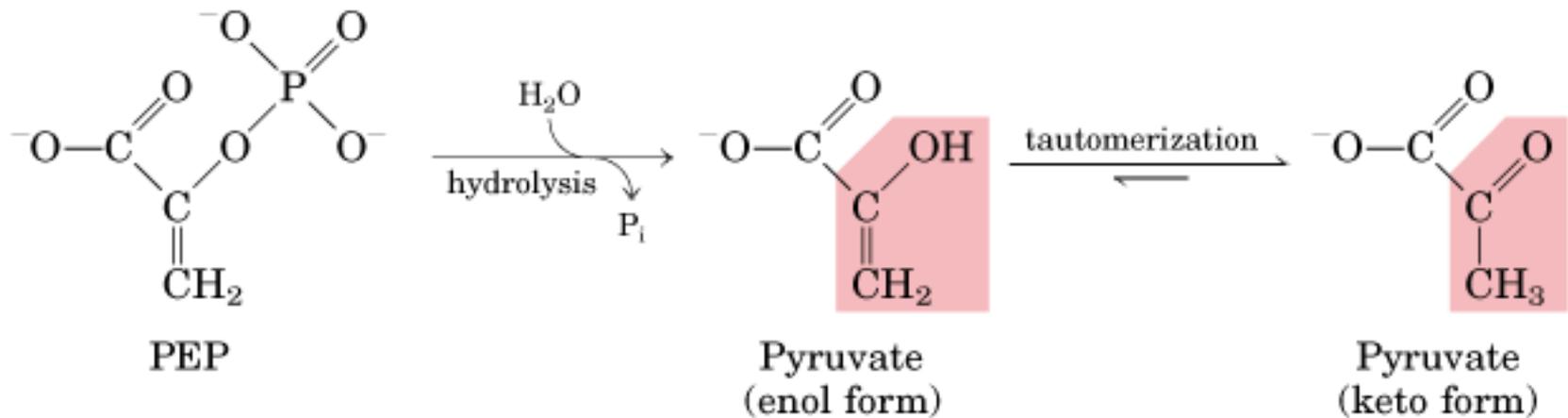
This reaction would not occur spontaneously but need to be catalyzed by an enzyme

→ ATP is a relatively stable molecule



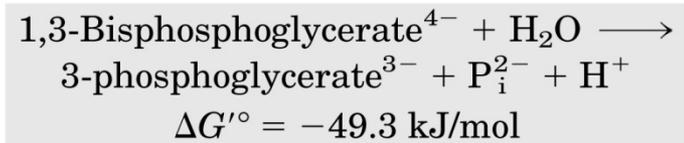
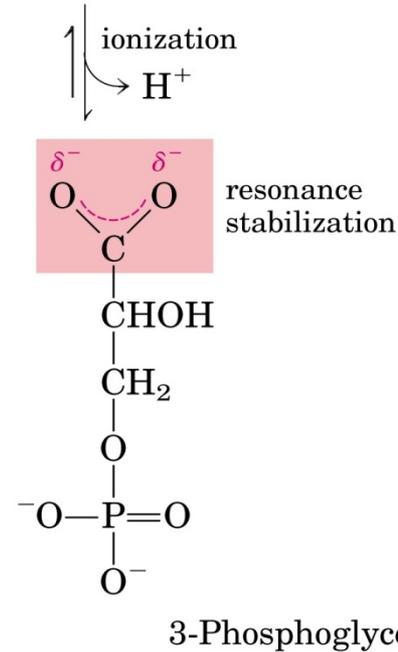
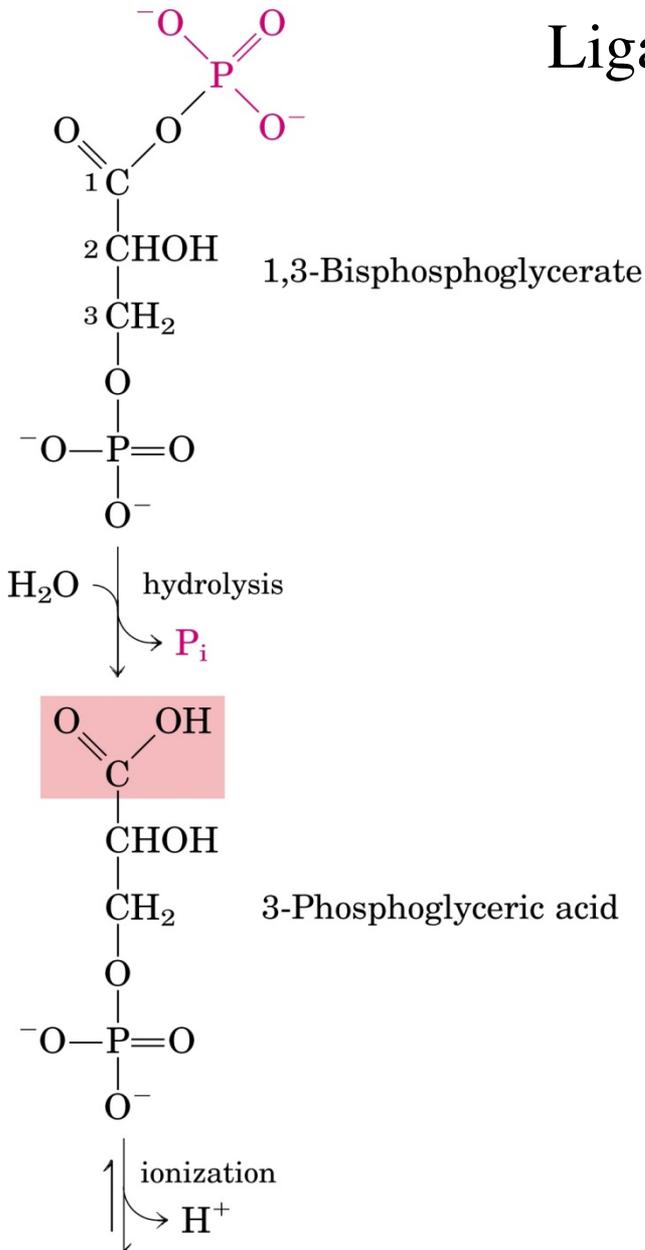
Outros compostos fosforilados e
tioésteres também liberam muita
energia na hidrólise

Tautomerização espontânea

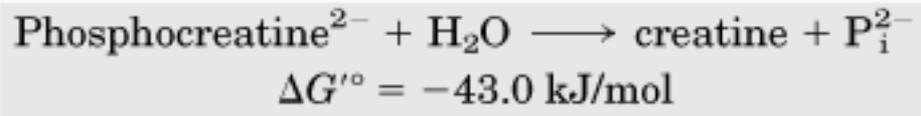
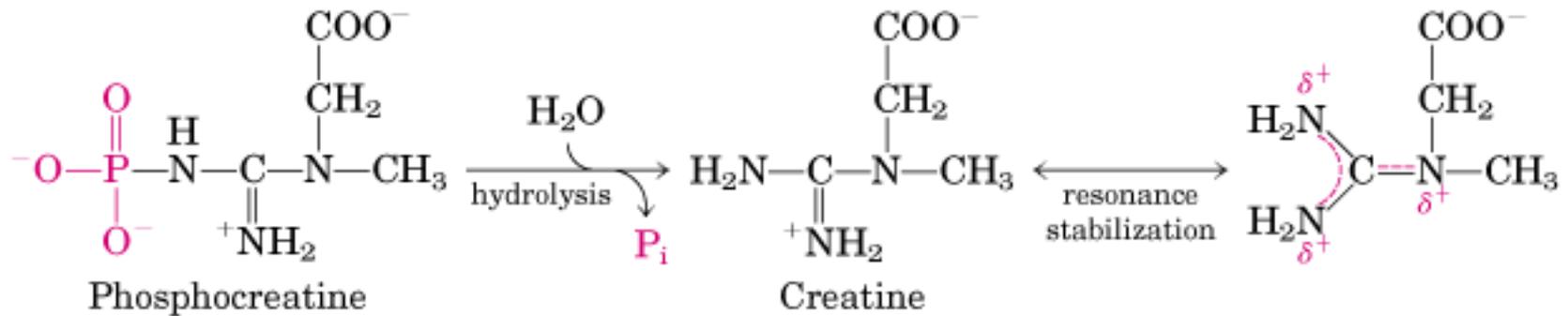


Fosfoenolpiruvato contém uma ligação éster de fosfato. O produto que tem 2 formas tautoméricas está mais estabilizado que o reagente

Ligação anidrido



É um importante depósito de energia no músculo esquelético,



Acetil-CoA é um tioéster com energia de hidrólise alta e negativa

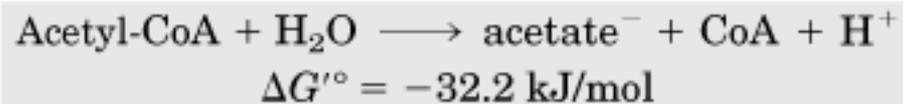
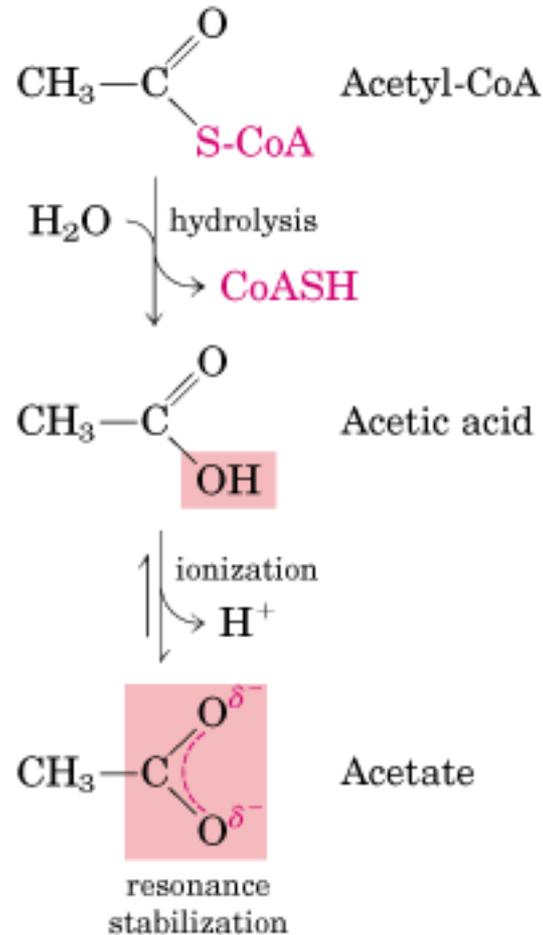
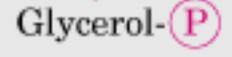
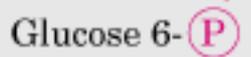
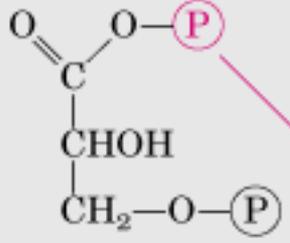
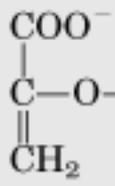
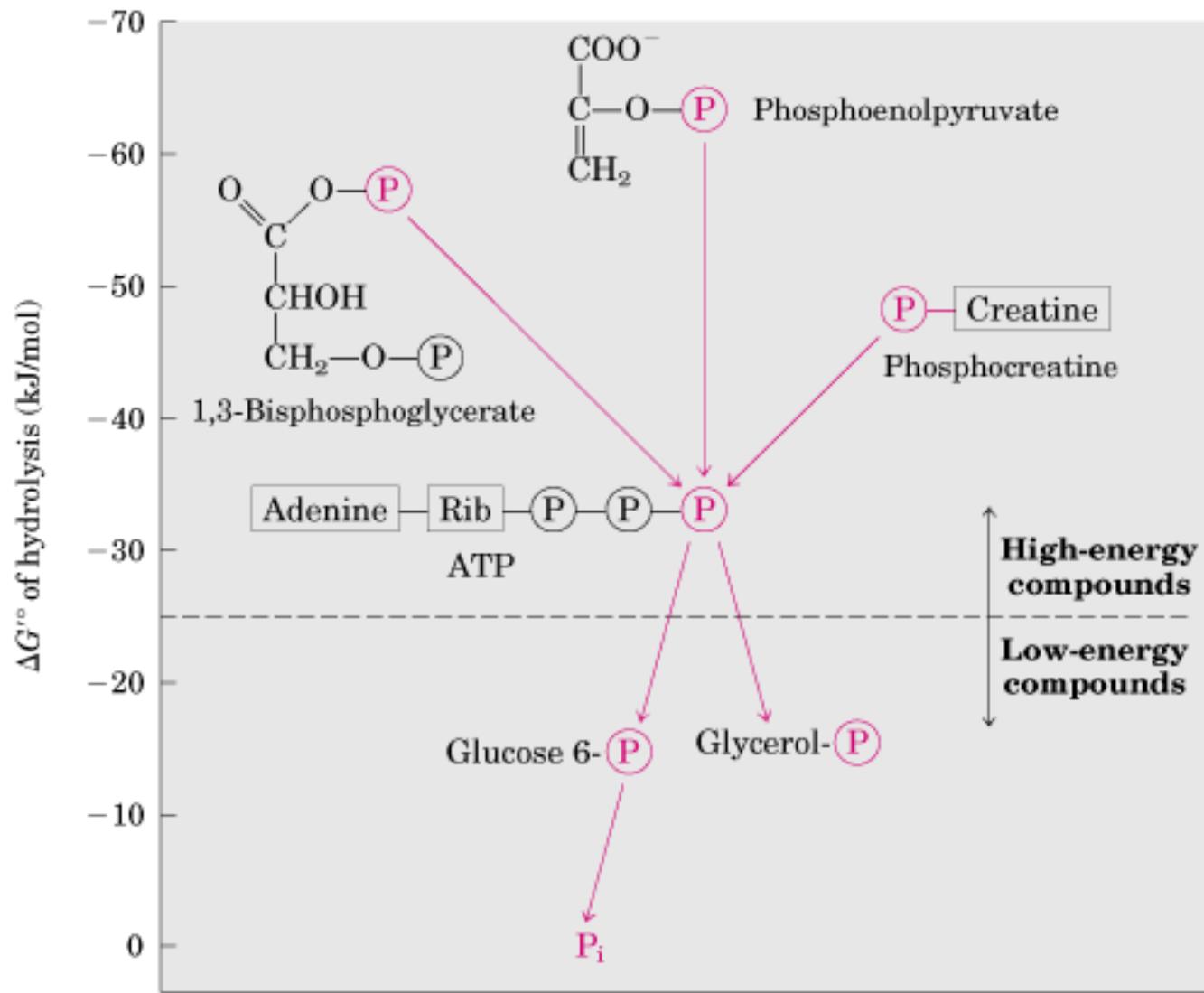


table 14-6

Standard Free Energies of Hydrolysis of Some Phosphorylated Compounds and Acetyl-CoA (a Thioester)

	$\Delta G'^{\circ}$	
	(kJ/mol)	(kcal/mol)
Phosphoenolpyruvate	-61.9	-14.8
1,3-bisphosphoglycerate (\rightarrow 3-phosphoglycerate + P_i)	-49.3	-11.8
Phosphocreatine	-43.0	-10.3
ADP (\rightarrow AMP + P_i)	-32.8	-7.8
ATP (\rightarrow ADP + P_i)	-30.5	-7.3
ATP (\rightarrow AMP + PP_i)	-45.6	-10.9
AMP (\rightarrow adenosine + P_i)	-14.2	-3.4
PP_i (\rightarrow 2 P_i)	-19	-4.0
Glucose 1-phosphate	-20.9	-5.0
Fructose 6-phosphate	-15.9	-3.8
Glucose 6-phosphate	-13.8	-3.3
Glycerol 1-phosphate	-9.2	-2.2
Acetyl-CoA	-31.4	-7.5

Source: Data mostly from Jencks, W.P. (1976) in *Handbook of Biochemistry and Molecular Biology*, 3rd edn (Fasman, G.D., ed.), *Physical and Chemical Data*, Vol. 1, pp. 296-304, CRC Press, Boca Raton, FL.



Fontes de Energia para o Trabalho Muscular

Concentração de **ATP** no músculo estriado é capaz de fornecer energia Para **1-2** segundos de atividade intensa.

Fosfocreatina – concentrações 3-5 vezes maiores que a de ATP. É Produzida nos períodos de repouso.



ATP e Fosfocreatina constituem suprimento imediato de energia para O trabalho muscular, suficiente para esforços máximos e pouco duradouros (6-8 segundos)

Energia para: corrida de 100 m rasos, natação 25 m, levantamento de Pesos, saque de tênis, salto em altura.

A continuidade do trabalho muscular exige energia de outras fontes.

O próximo suprimento = **glicogênio muscular**, cuja degradação é estimulada por **Ca²⁺** que desencadeia a contração muscular ou por **adrenalina**, que tem níveis aumentados durante o exercício

A degradação do glicogênio é inicialmente anaeróbica, já que a reserva de oxigênio muscular (mioglobina) é pequena e a oferta de oxigênio pela circulação não aumenta de forma imediata e proporcional à demanda

Repouso para Exercício intenso → o consumo de oxigênio aumenta cerca de **25 vezes** enquanto que a hidrólise do ATP aumenta **120 vezes**.

Carboidratos são os únicos substratos que podem ser oxidados anaerobicamente

Glicogênio → Glicose → Lactato e H⁺ valor máximo 40-50 segundos após o início do esforço muscular máximo.

A **glicólise anaeróbica**, que tem baixo rendimento em ATP, consome rapidamente o glicogênio muscular e é utilizada para exercícios intensos com duração de 1-2 min.

É a fonte para corridas de : 200 m
 400 m

Natação = 100-200 m

A medida que os sistemas respiratórios e circulatórios são ativados
A energia vai sendo substituída pela oxidação aeróbica da glicose

Em paralelo, o fornecimento de ácidos graxos para o sistema muscular aumenta, em virtude da ação da adrenalina no tecido adiposo. A oxidação de ácidos graxos assume importância crescente
À medida que a reserva de glicogênio diminui.
→

Após 3 min de exercício vigoroso, o trabalho muscular é feito principalmente à custa de ATP obtido por oxidação aeróbica de Substratos disponíveis.

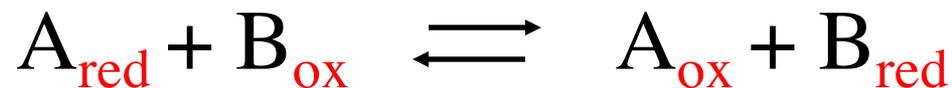
Corridas 1500 m, ciclismo, maratona, esqui, etc

Reações de óxido-redução

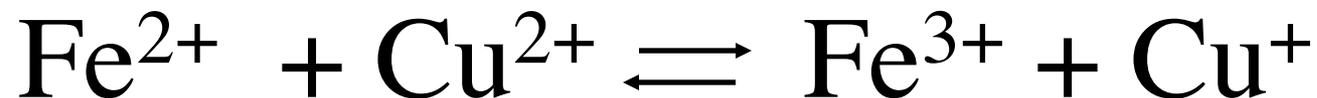
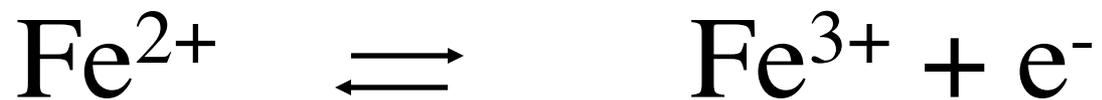
- Muitas das reações do organismo processam-se com redução e oxidação dos compostos participantes



- -----



A tendência de um par redox ($A_{\text{ox}} / A_{\text{red}}$) em perder ou ganhar elétrons é expressa pelo seu potencial de óxido-redução, E



Nas reações de óxido-redução, a variação de energia livre padrão é determinada através da variação do potencial de óxido-redução

$$\Delta G^{\circ'} = -n F \Delta E^{\circ'}$$

n = número de elétrons transferidos

F - constante de Faraday (96,5 KJ.v⁻¹.mol⁻¹)

table 14-7

Standard Reduction Potentials of Some Biologically Important Half-Reactions, at 25 °C and pH 7

Half-reaction	E° (V)
$\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$	0.816
$\text{Fe}^{3+} + e^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$	0.771
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	0.421
Cytochrome <i>f</i> (Fe^{3+}) + $e^- \longrightarrow$ cytochrome <i>f</i> (Fe^{2+})	0.365
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ (ferricyanide) + $e^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0.36
Cytochrome a_3 (Fe^{3+}) + $e^- \longrightarrow$ cytochrome a_3 (Fe^{2+})	0.35
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	0.295
Cytochrome <i>a</i> (Fe^{3+}) + $e^- \longrightarrow$ cytochrome <i>a</i> (Fe^{2+})	0.29
Cytochrome <i>c</i> (Fe^{3+}) + $e^- \longrightarrow$ cytochrome <i>c</i> (Fe^{2+})	0.254
Cytochrome c_1 (Fe^{3+}) + $e^- \longrightarrow$ cytochrome c_1 (Fe^{2+})	0.22
Cytochrome <i>b</i> (Fe^{3+}) + $e^- \longrightarrow$ cytochrome <i>b</i> (Fe^{2+})	0.077
Ubiquinone + $2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow$ ubiquinol + H_2	0.045
$\text{Fumarate}^{2-} + 2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow \text{succinate}^{2-}$	0.031
$2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2$ (at standard conditions, pH 0)	0.000
Crotonyl-CoA + $2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow$ butyryl-CoA	-0.015
$\text{Oxaloacetate}^{2-} + 2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow \text{malate}^{2-}$	-0.166
$\text{Pyruvate}^- + 2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow \text{lactate}^-$	-0.185
Acetaldehyde + $2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow$ ethanol	-0.197
$\text{FAD} + 2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow \text{FADH}_2$	-0.219*
Glutathione + $2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow$ 2 reduced glutathione	-0.23
$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2\text{S}$	-0.243
Lipoic acid + $2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow$ dihydrolipoic acid	-0.29
$\text{NAD}^+ + \text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow \text{NADH}$	-0.320
$\text{NADP}^+ + \text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow \text{NADPH}$	-0.324
Acetoacetate + $2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow \beta$ -hydroxybutyrate	-0.346
α -Ketoglutarate + $\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow$ isocitrate	-0.38
$2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2$ (at pH 7)	-0.414
Ferredoxin (Fe^{3+}) + $e^- \longrightarrow$ ferredoxin (Fe^{2+})	-0.432

Data mostly from Loach, P.A. (1976) in *Handbook of Biochemistry and Molecular Biology*, 3rd edn (Fasman, G.D., ed.), *Physical and Chemical Data*, Vol. 1, pp. 122–130, CRC Press, Boca Raton, FL.

*This is the value for free FAD; FAD bound to a specific flavoprotein (for example succinate dehydrogenase) has a different E° .

O valor de $E^{o'}$ é uma medida da afinidade do par redox por elétrons. Quanto maior o potencial maior afinidade

- $\text{NAD}^+ + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NADH} + \text{H}^+ \quad E^{o'} = -0,32 \text{ V}$
- $\text{Piruvato} + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Lactato} \quad E^{o'} = -0,19 \text{ V}$
- -----
- $\text{Piruvato} + \text{NADH} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NAD}^+ + \text{Lactato}$
- $\Delta E^{o'} = E^{o'} \text{ do oxidante} - E^{o'} \text{ do redutor}$
- $\Delta E^{o'} = -0,19 - (-0,32) = +0,13$

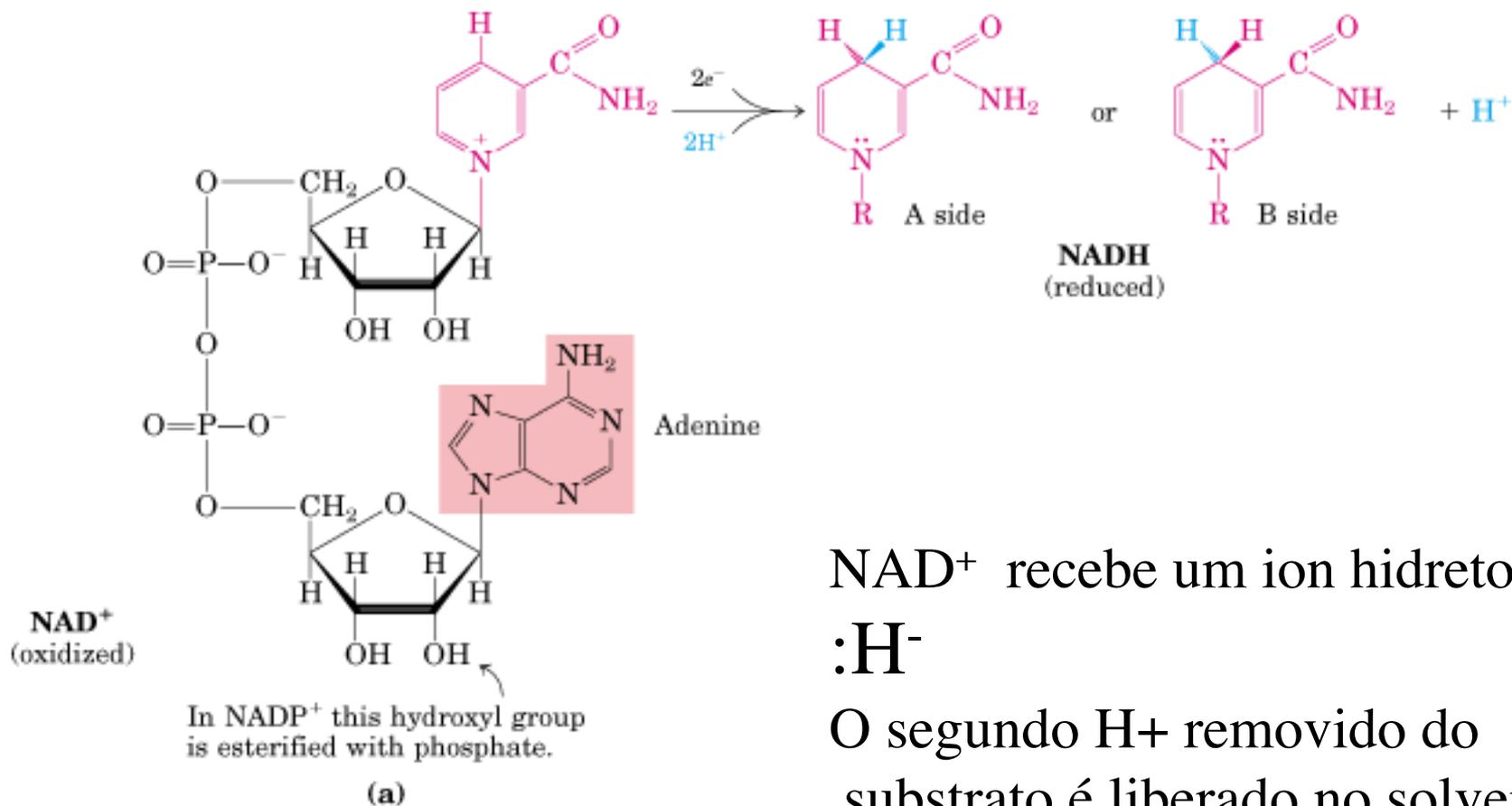
table 14-7

Standard Reduction Potentials of Some Biologically Important Half-Reactions, at 25 °C and pH 7

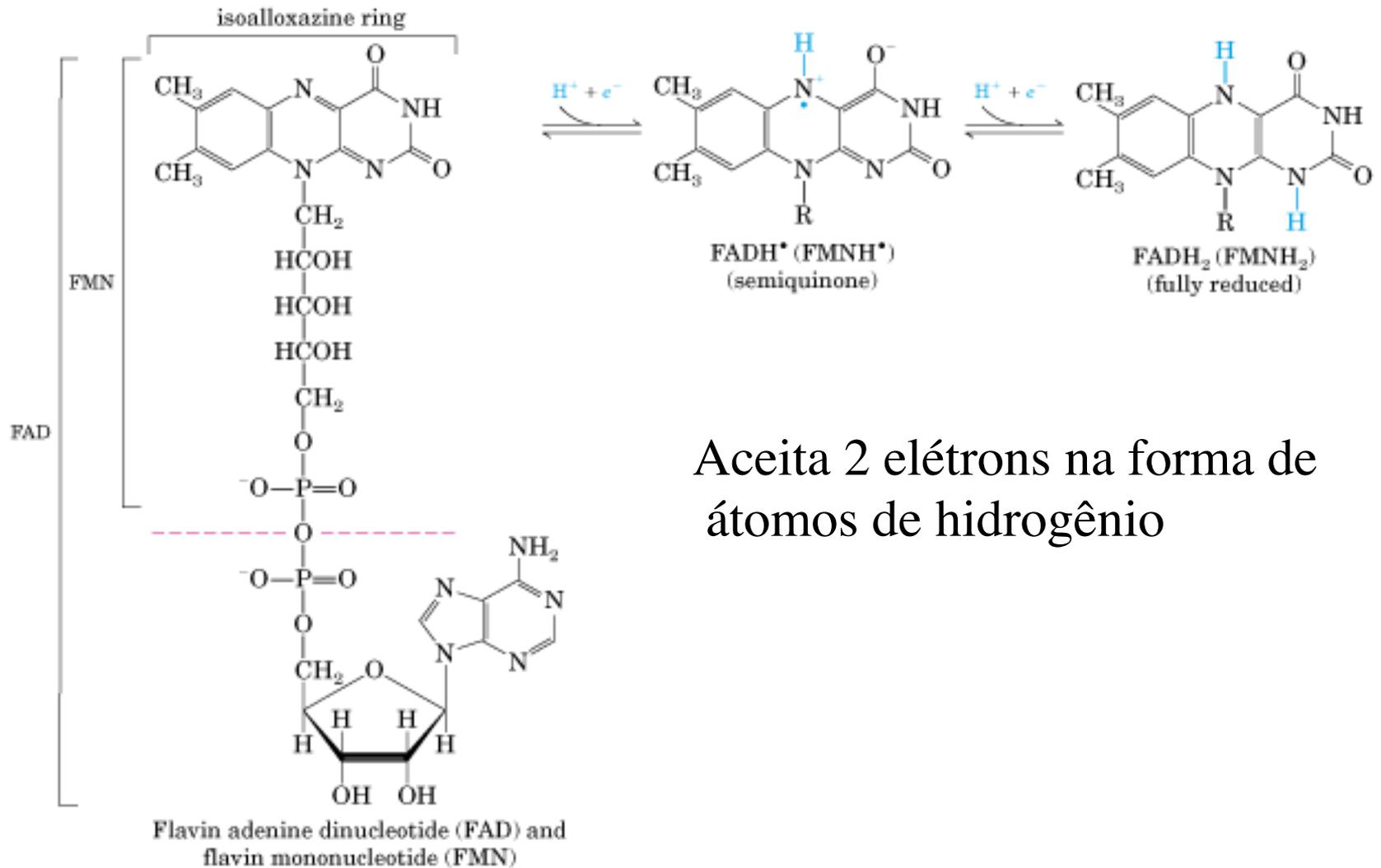
Half-reaction	E° (V)
$\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$	0.816
$\text{Fe}^{3+} + e^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$	0.771
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	0.421
Cytochrome <i>f</i> (Fe^{3+}) + $e^- \longrightarrow$ cytochrome <i>f</i> (Fe^{2+})	0.365
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ (ferricyanide) + $e^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0.36
Cytochrome a_3 (Fe^{3+}) + $e^- \longrightarrow$ cytochrome a_3 (Fe^{2+})	0.35
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	0.295
Cytochrome <i>a</i> (Fe^{3+}) + $e^- \longrightarrow$ cytochrome <i>a</i> (Fe^{2+})	0.29
Cytochrome <i>c</i> (Fe^{3+}) + $e^- \longrightarrow$ cytochrome <i>c</i> (Fe^{2+})	0.254
Cytochrome c_1 (Fe^{3+}) + $e^- \longrightarrow$ cytochrome c_1 (Fe^{2+})	0.22
Cytochrome <i>b</i> (Fe^{3+}) + $e^- \longrightarrow$ cytochrome <i>b</i> (Fe^{2+})	0.077
Ubiquinone + $2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow$ ubiquinol + H_2	0.045
$\text{Fumarate}^{2-} + 2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow \text{succinate}^{2-}$	0.031
$2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2$ (at standard conditions, pH 0)	0.000
Crotonyl-CoA + $2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow$ butyryl-CoA	-0.015
$\text{Oxaloacetate}^{2-} + 2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow \text{malate}^{2-}$	-0.166
$\text{Pyruvate}^- + 2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow \text{lactate}^-$	-0.185
Acetaldehyde + $2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow$ ethanol	-0.197
$\text{FAD} + 2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow \text{FADH}_2$	-0.219*
Glutathione + $2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow$ 2 reduced glutathione	-0.23
$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2\text{S}$	-0.243
Lipoic acid + $2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow$ dihydrolipoic acid	-0.29
$\text{NAD}^+ + \text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow \text{NADH}$	-0.320
$\text{NADP}^+ + \text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow \text{NADPH}$	-0.324
Acetoacetate + $2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow \beta$ -hydroxybutyrate	-0.346
α -Ketoglutarate + $\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow$ isocitrate	-0.38
$2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2$ (at pH 7)	-0.414
Ferredoxin (Fe^{3+}) + $e^- \longrightarrow$ ferredoxin (Fe^{2+})	-0.432

Data mostly from Loach, P.A. (1976) in *Handbook of Biochemistry and Molecular Biology*, 3rd edn (Fasman, G.D., ed.), *Physical and Chemical Data*, Vol. 1, pp. 122–130, CRC Press, Boca Raton, FL.

*This is the value for free FAD; FAD bound to a specific flavoprotein (for example succinate dehydrogenase) has a different E° .



NAD⁺ recebe um ion hidreto
:H⁻
O segundo H⁺ removido do
substrato é liberado no solvente
aquoso



Aceita 2 elétrons na forma de átomos de hidrogênio

table 14-6

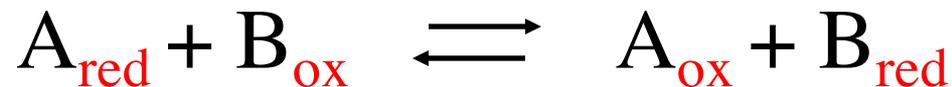
Standard Free Energies of Hydrolysis of Some Phosphorylated Compounds and Acetyl-CoA (a Thioester)

	$\Delta G'^{\circ}$	
	(kJ/mol)	(kcal/mol)
Phosphoenolpyruvate	-61.9	-14.8
1,3-bisphosphoglycerate (\rightarrow 3-phosphoglycerate + P_i)	-49.3	-11.8
Phosphocreatine	-43.0	-10.3
ADP (\rightarrow AMP + P_i)	-32.8	-7.8
ATP (\rightarrow ADP + P_i)	-30.5	-7.3
ATP (\rightarrow AMP + PP_i)	-45.6	-10.9
AMP (\rightarrow adenosine + P_i)	-14.2	-3.4
PP_i (\rightarrow 2 P_i)	-19	-4.0
Glucose 1-phosphate	-20.9	-5.0
Fructose 6-phosphate	-15.9	-3.8
Glucose 6-phosphate	-13.8	-3.3
Glycerol 1-phosphate	-9.2	-2.2
Acetyl-CoA	-31.4	-7.5

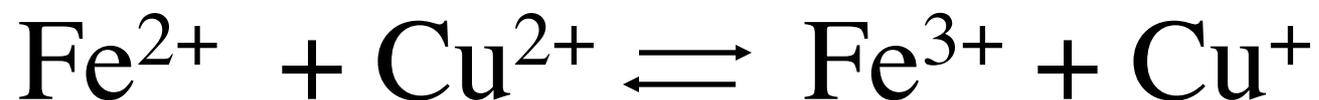
Source: Data mostly from Jencks, W.P. (1976) in *Handbook of Biochemistry and Molecular Biology*, 3rd edn (Fasman, G.D., ed.), *Physical and Chemical Data*, Vol. 1, pp. 296-304, CRC Press, Boca Raton, FL.

Reações de óxido-redução

- Muitas das reações do organismo processam-se com redução e oxidação dos compostos participantes



A tendência de um par redox ($A_{\text{ox}} / A_{\text{red}}$) em perder ou ganhar elétrons é expressa pelo seu potencial de óxido-redução, E



E^o = potencial de óxido-redução **padrão** , para concentração 1M da forma oxidada e 1M forma reduzida, em pH 7 = $E^{o'}$

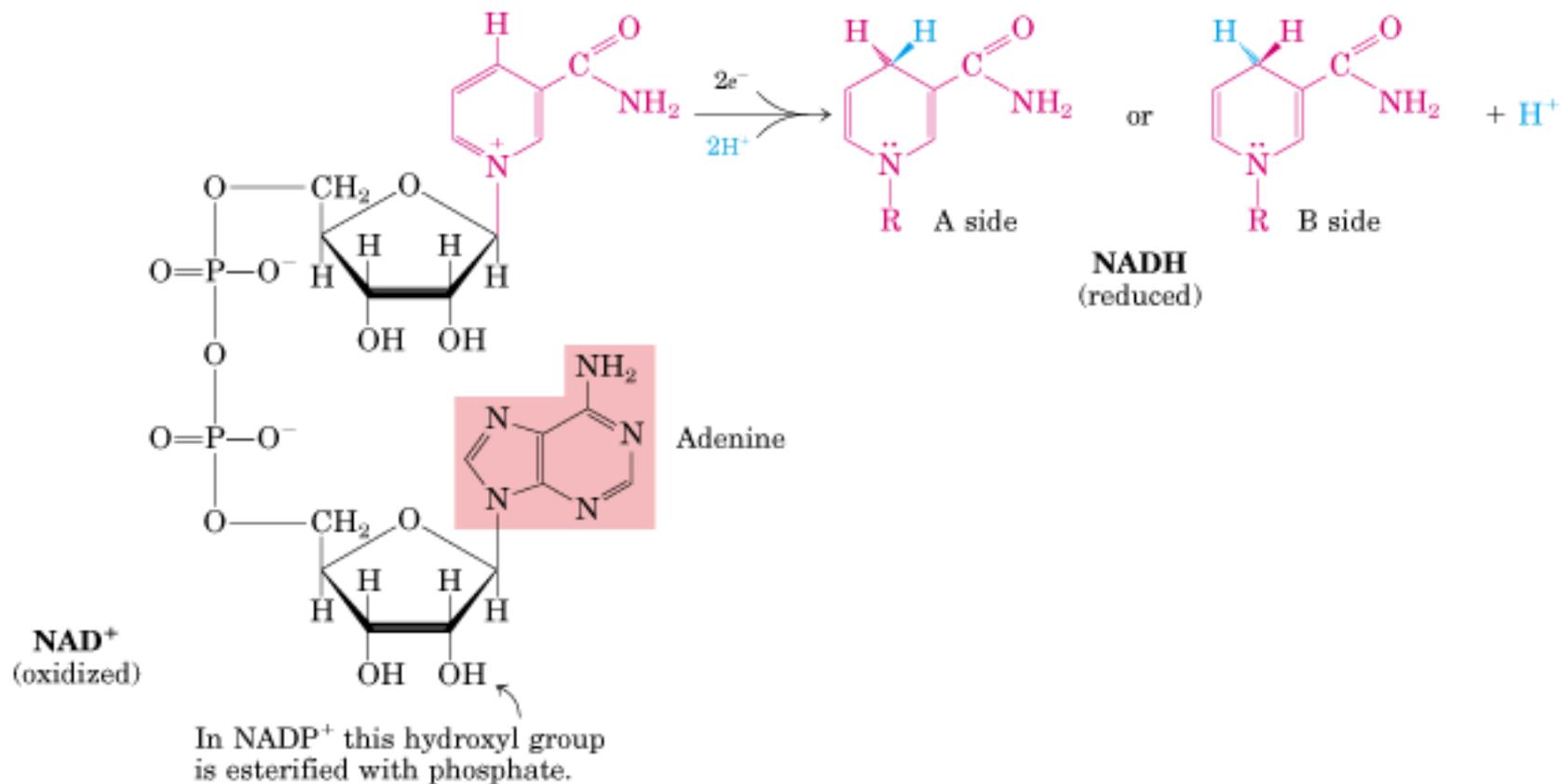
Para concentrações diferentes de 1 M , o potencial de óxido-redução E, é função das concentrações e do potencial padrão

$$E' = E^{o'} + \frac{2,3RT}{nF} \log \frac{[\text{forma oxidada}]}{[\text{forma reduzida}]}$$

Equação de Nearst.

O valor de $E^{o'}$ é uma medida da afinidade do par redox por elétrons. Quanto maior o potencial maior afinidade

- $\text{NAD}^+ + 2e^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NADH} + \text{H}^+ \quad E^{o'} = -0,32 \text{ V}$
- $\text{Piruvato} + 2e^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Lactato} \quad E^{o'} = -0,19 \text{ V}$
- -----
- $\text{Piruvato} + \text{NADH} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NAD}^+ + \text{Lactato}$
- $\Delta E^{o'} = E^{o'} \text{ do oxidante} - E^{o'} \text{ do redutor}$
- $\Delta E^{o'} = -0,19 - (-0,32) = +0,13$



(a)

Nas reações de óxido-redução, a variação de energia livre padrão pode ser determinada através da variação do potencial de óxido-redução

$$\Delta G^{\circ'} = -n \mathcal{F} \Delta E^{\circ'}$$

O fluxo de elétrons pode fazer trabalho biológico

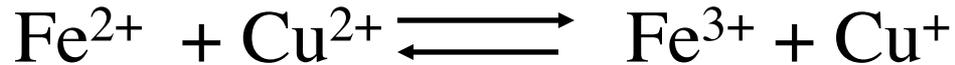
- Uma das contribuições mais familiares da eletroquímica para o nosso dia a dia é a bateria usada no toca-fitas portátil, no CD player, no laptop. Essa bateria é um exemplo de **célula eletroquímica**.
- **Célula eletroquímica é um dispositivo no qual corrente, um fluxo de elétrons através de um circuito, é produzida por uma reação química espontânea**

Os elétrons são coletados no metabolismo por
aceptores universais

- NADH ou NADPH
- FAD ou FMN

Formas de transferência de elétrons

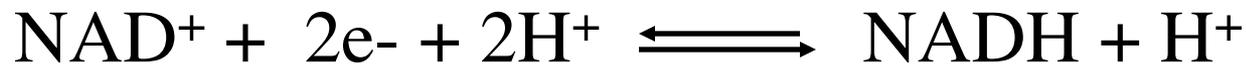
1- Como elétrons:



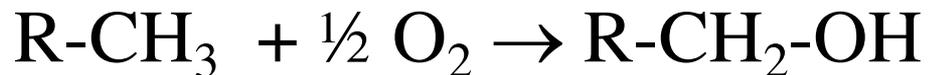
2- Como átomos de hidrogênio (H^{+}) + 1 e-



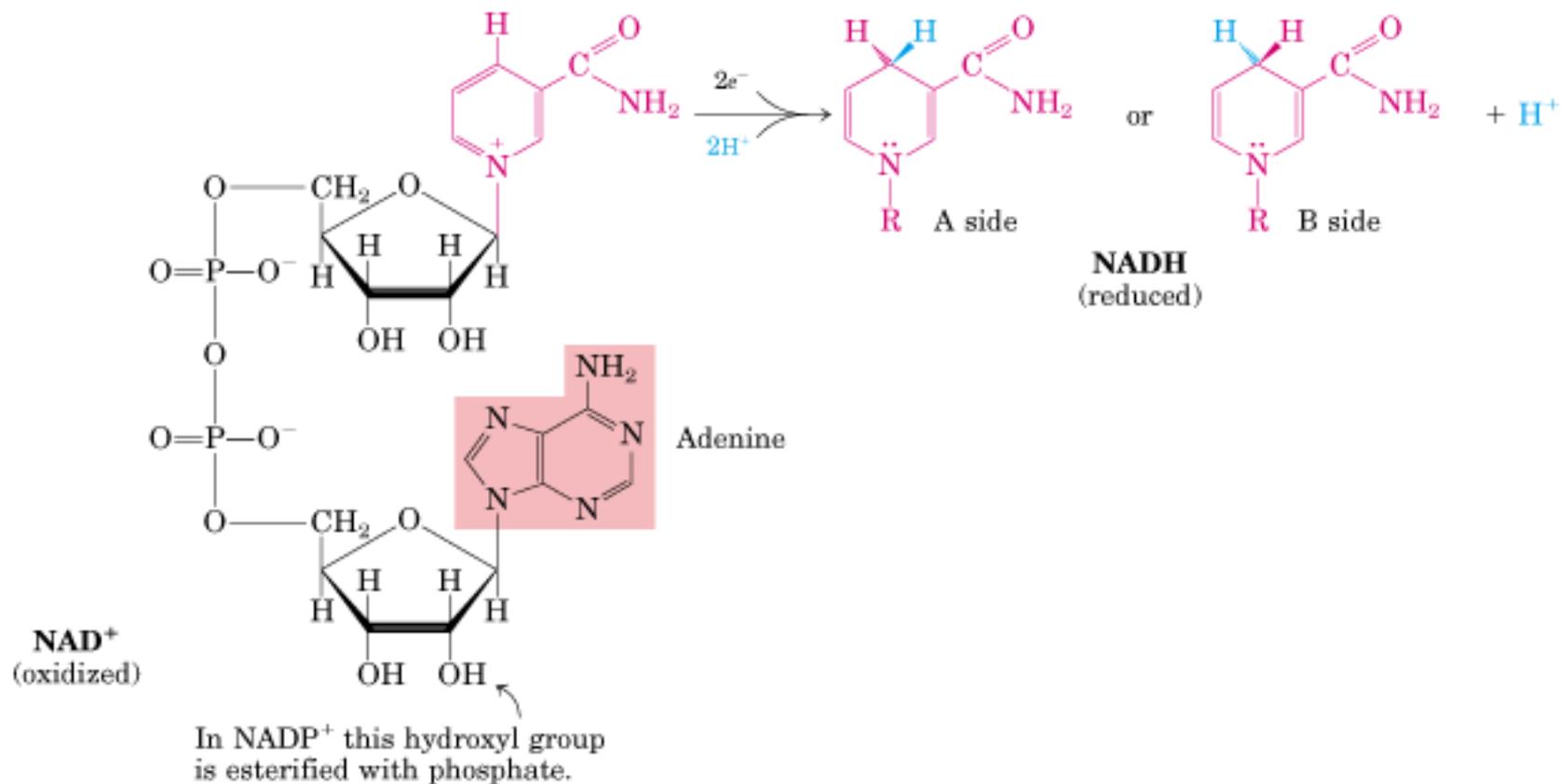
3- Como íon hidreto $:\text{H}^{-}$ (que tem 2 e-)



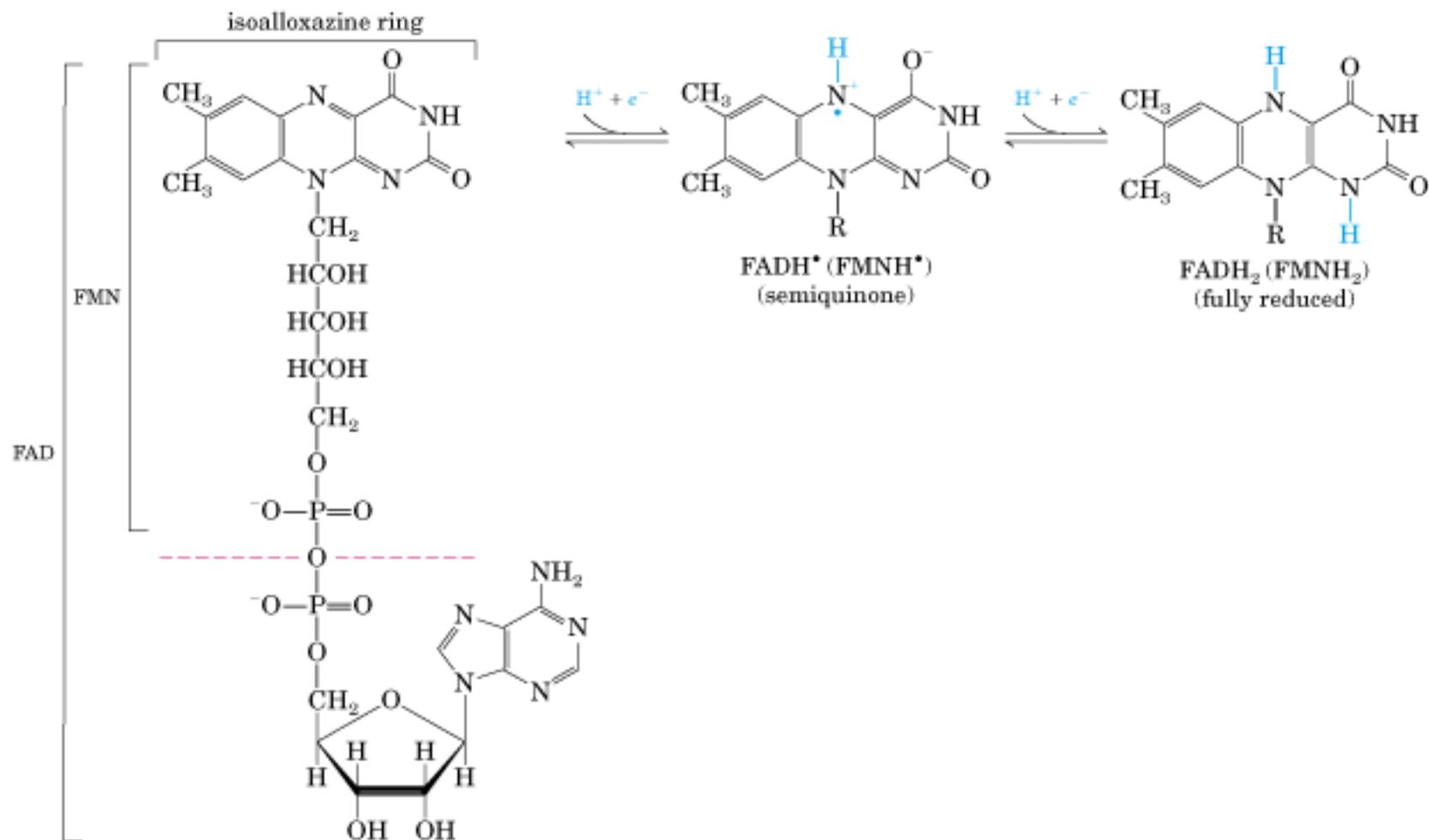
4- Combinação direta com o oxigênio



Hidrocarboneto é o doador e o oxigênio é o acceptor



(a)



Flavin adenine dinucleotide (FAD) and
flavin mononucleotide (FMN)

Cadeia de Transporte de Elétrons

- Nos organismos aeróbicos, a oxidação das coenzimas é feita por **transferência de seus elétrons** para o oxigênio;
- O oxigênio, recebendo elétrons, liga-se a prótons do meio formando H_2O
- Esse processo libera grande quantidade de energia

Por exemplo:



$$\Delta G^{o'} = -2 \times 96500 \times [0,82 - (-0,32)] = -220 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta G^{o'} \text{ para ATP} = 31 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

- A estratégia utilizada pela célula é transformar a energia contida nas coenzimas reduzidas em **gradiente de prótons**.
- Passagem por vários compostos- **cadeia de transporte de elétrons**.
- Os compostos são organizados na cadeia de acordo com o seu **potencial de óxido-redução** até atingir o O_2 que tem o **maior potencial de óxido-redução**.

- O transporte de elétrons é facilitado pela organização de tais compostos na membrana.
- Esses componentes agrupam-se em **quatro** complexos.
- Sem fazer parte de complexos, aparecem ainda 2 componentes, a **Coenzima Q** e o **citocromo c**

