



Bioquímica

Unidad 3. Bioenergética y Metabolismo oxidativo

UNIDAD 3. BIOENERGÉTICA Y METABOLISMO OXIDATIVO

Objetivo terminal:

Describir las transformaciones, intercambio y uso de la ENERGIA en los seres vivos.

Prof^a. Milagro León

Explicar los procesos que completan la oxidación de las moléculas combustibles en los seres vivos.

Prof^a. Lilliam Sívolí

Recomendaciones generales

1. Puntual asistencia al horario de dictado de la asignatura.
2. Prestar atención y no perturbar el desarrollo del contenido del tema.
3. Repasar todos los días los contenidos impartidos en las sesiones de teoría.
4. Preparar y estudiar el contenido del taller sobre Bioenergética a ser discutido durante la sesión práctica en la Semana de Docencia Nro. 10

Introducción

Los seres vivos están constituidos por miles de compuestos orgánicos distintos (moléculas sencillas → moléculas complejas).

Organizados a su vez, en acumulaciones macromoleculares en extremo complejas.

Todas estas moléculas están constituidas por los mismos elementos que constituyen la materia inerte, y se rigen por los mismos principios de la física y la química: Leyes de la termodinámica.



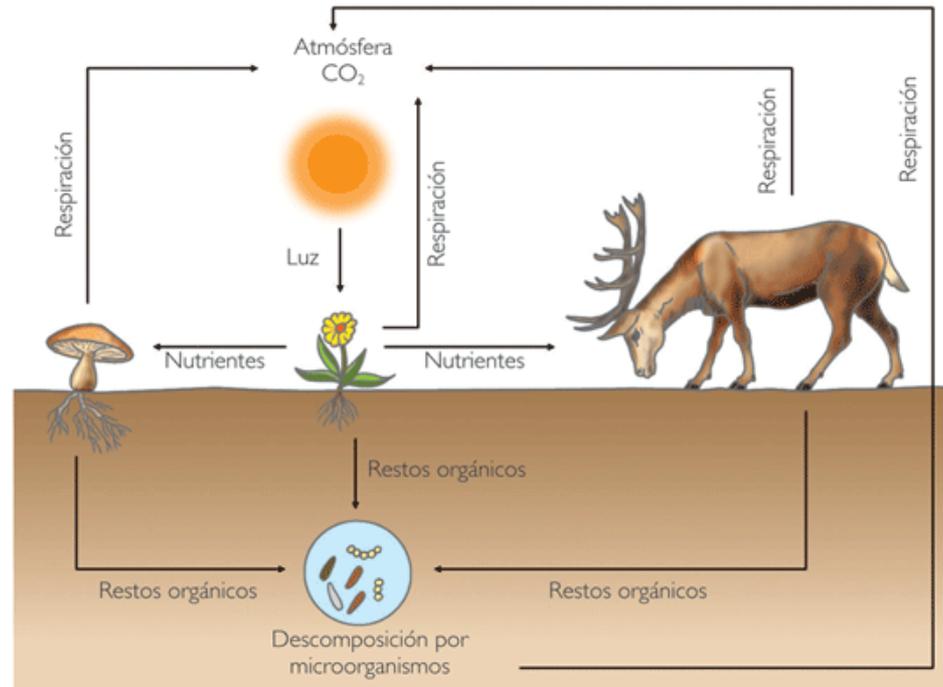
¿De qué manera funciona una enzima?

¿Qué papel desempeña el ATP dentro del metabolismo?

¿Qué fuerzas mantienen la estructura tridimensional nativa de una proteína en solución?

Bioenergética

Es la rama de la termodinámica que estudia las transformaciones y transferencias de energía en las reacciones bioquímicas.



Termodinámica

Es la ciencia que investiga las transformaciones energéticas que acompañan a los cambios físicos y químicos de la materia.

Estudia los cambios que se desarrollan al pasar un sistema desde el estado inicial a otro final, sin importar el camino seguido durante la transición o el tiempo requerido para que ocurra dicho cambio.

Describe y relaciona las propiedades físicas de la materia y sus intercambios de energía.

Energía

Es la capacidad de producir cambio y se mide por la cantidad de trabajo realizado durante este período de cambio.

La presencia de energía solo se revela cuando se ha producido un cambio.

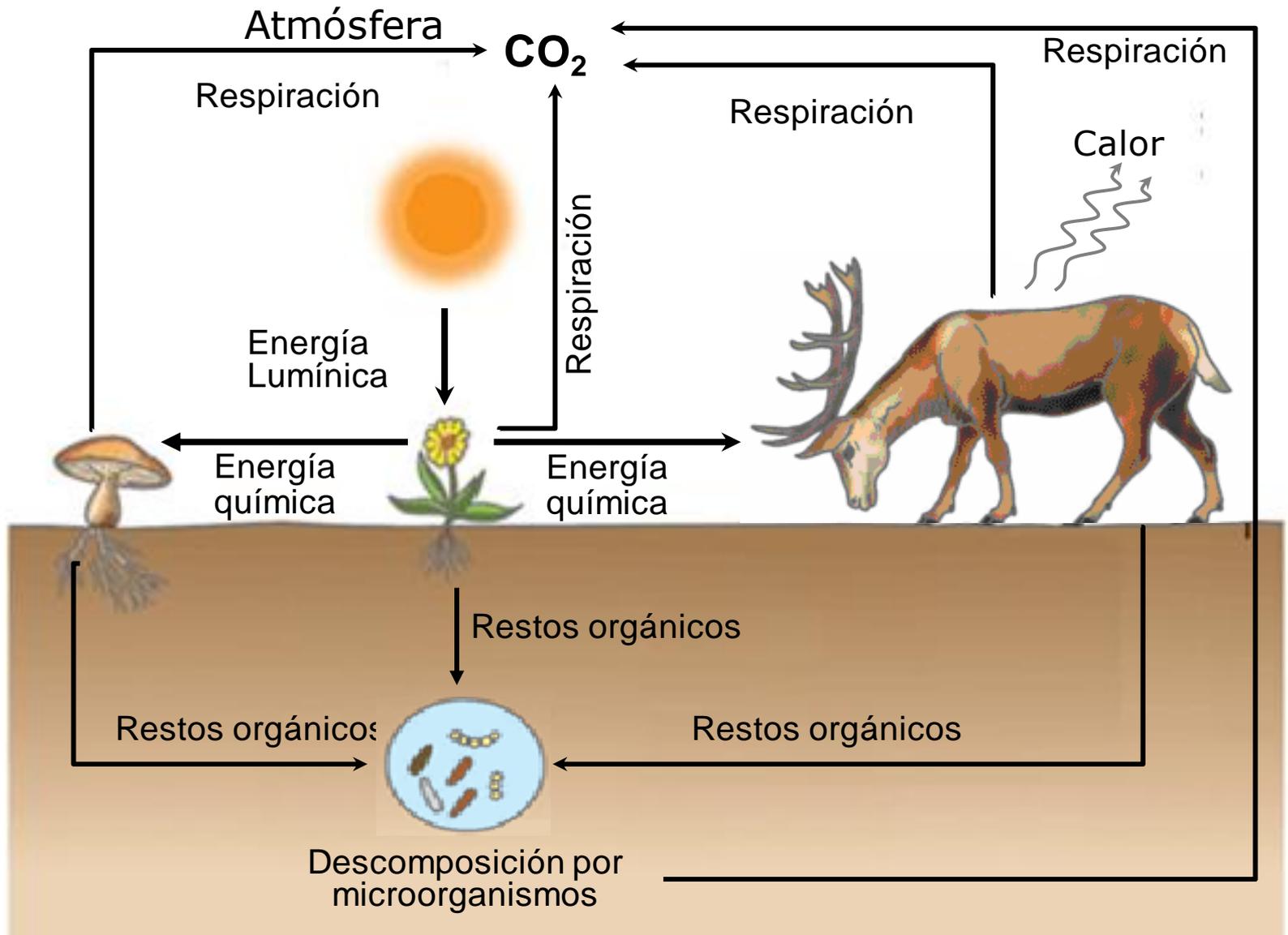
Tipos de Energía:

- Lumínica
- Química
- Mecánica
- Eléctrica
- Calórica

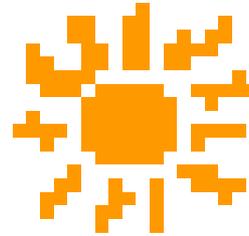
Origen de la Energía



Flujo de la energía y ciclo de la materia



Flujo de la Energía

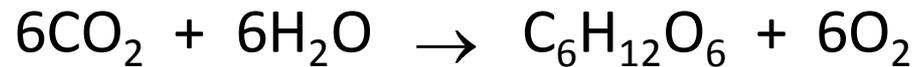


Energía solar



PLANTAS

(cloroplastos, fotosíntesis)



Energía química

ANIMALES HERBÍVOROS



Energía química

ANIMALES CARNÍVOROS

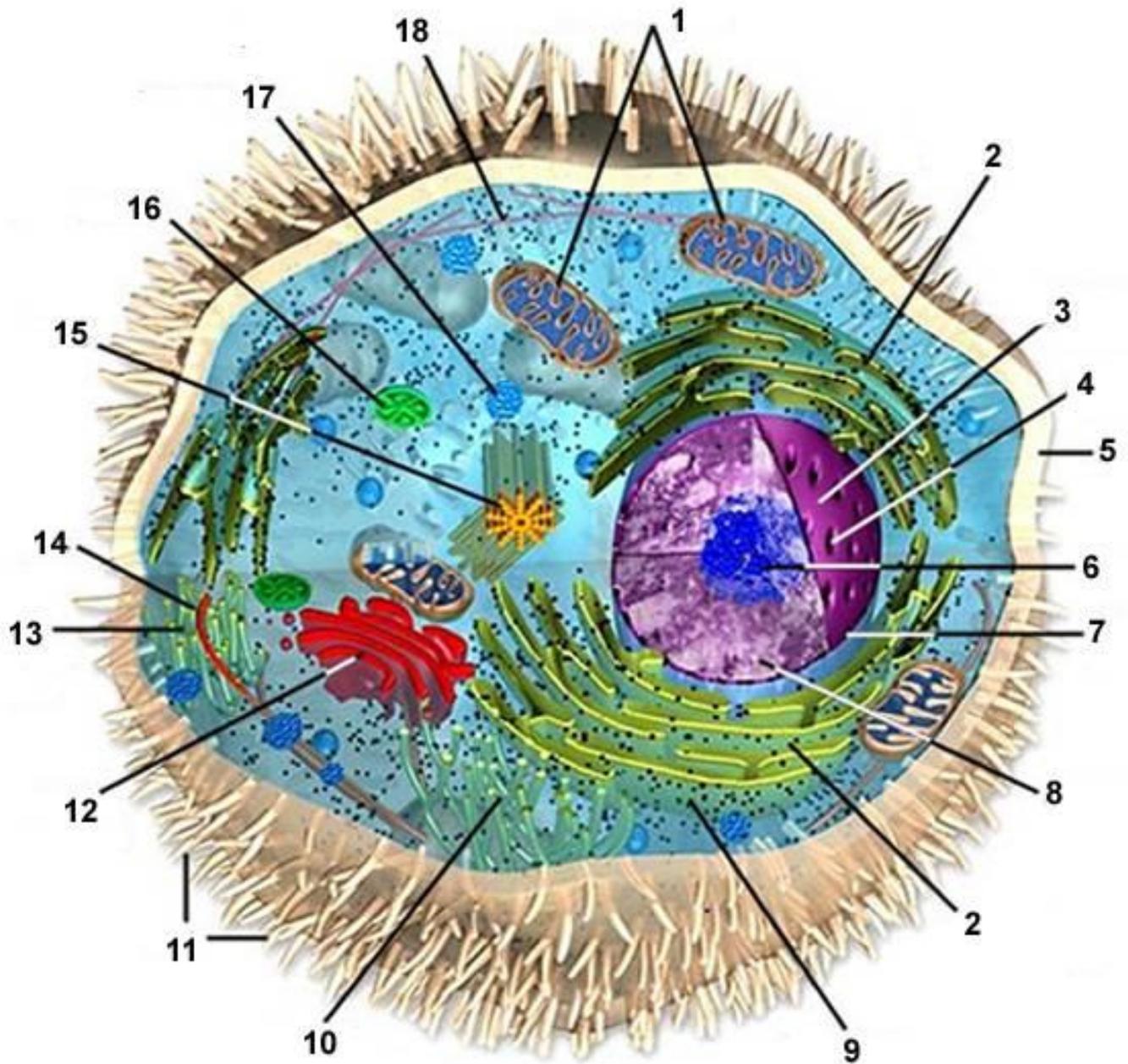
E. Química E. Mecánica E. Eléctrica E. Lumínica E. Calórica

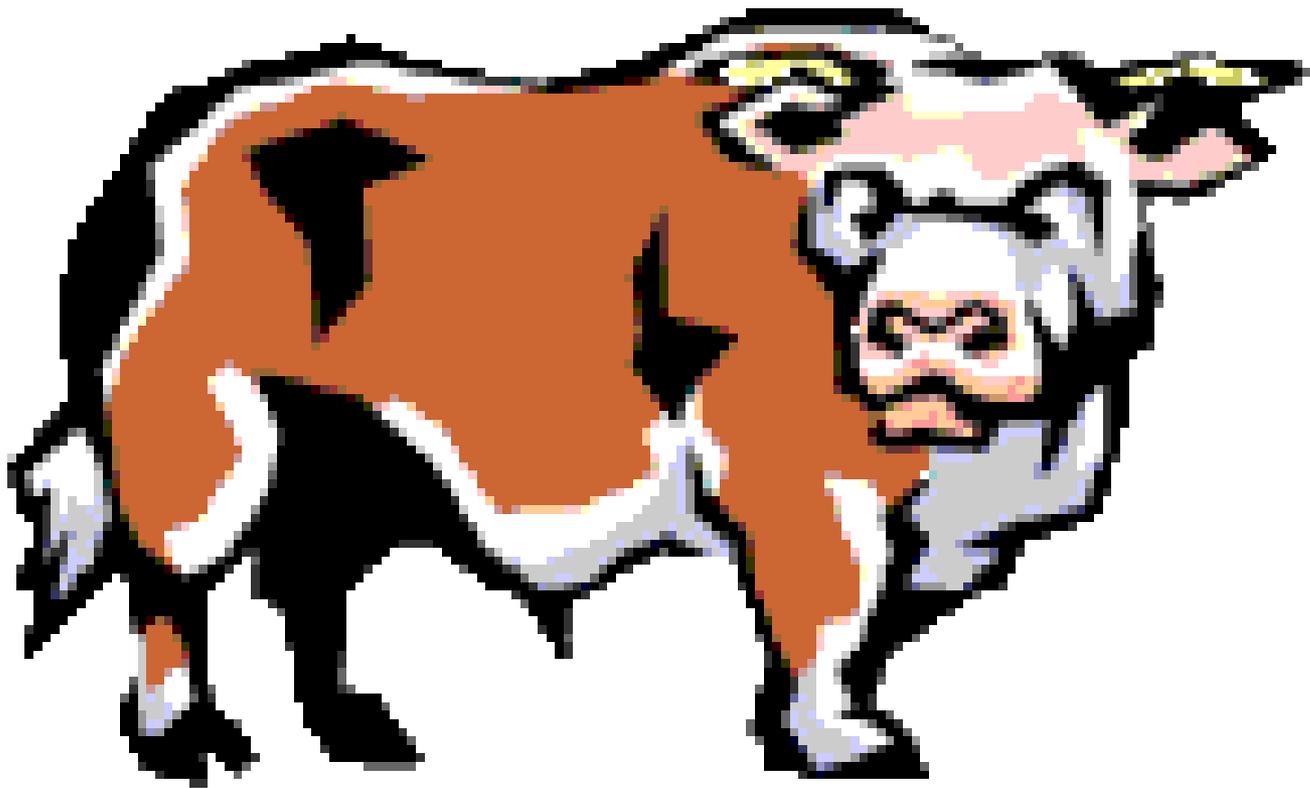
Sistema:

Es la parte del universo cuyo cambio observamos

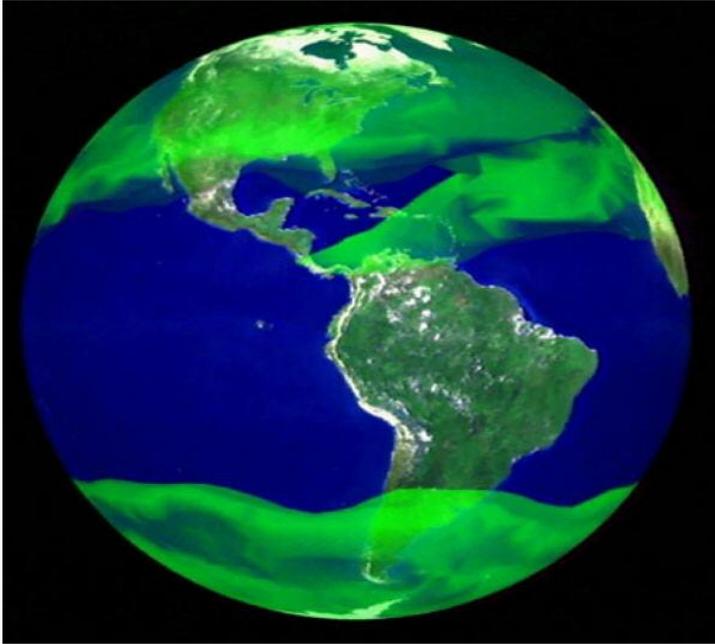
Se define de acuerdo al interés del investigador

Ejemplos: una célula, un tejido, el metabolismo, una población, el planeta, etc.











Entorno:

Todo lo que rodea al sistema que sea relevante para el cambio

UNIVERSO = SISTEMA + ENTORNO

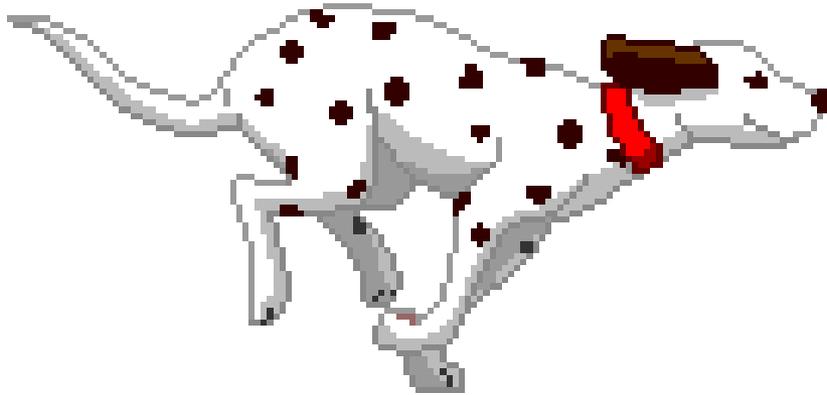
Tipos de Sistemas:

Abierto: Existe intercambio de MATERIA Y ENERGÍA entre el sistema y el entorno.

Cerrado: Sólo intercambia ENERGÍA con el entorno.

Aislado: No intercambia ENERGÍA y/o MATERIA con el entorno.

Los seres vivos son sistemas Abiertos



Consumen nutrientes de su entorno (materia y energía) y liberan a él productos de desecho.

1ª LEY DE LA TERMODINÁMICA

(Ley de la conservación de la energía)

En cualquier transformación física o química, la cantidad total de energía del universo permanece constante



*La energía no se crea ni se destruye
solo se transforma*

Energía total o Energía interna (E)

La cantidad total de energía de un sistema y su entorno, viene determinada por vibración, rotación, traslación de las moléculas y su energía de enlace.

$$E = \text{Energía cinética} + \text{Energía potencial}$$

Formas de medir la Energía Total o Energía Interna (E) del Sistema

Se pueden medir las variaciones de sus componentes

$$\Delta E = \text{Energía final} - \text{Energía inicial}$$

$$\Delta E = E \text{ productos} - E \text{ reaccionantes}$$

$\Delta = \text{Cambio o variación}$

Formas de intercambio de Energía entre el sistema y su entorno

Calor (q) hacia o desde el sistema

Cuando el sistema y su entorno tienen temperaturas diferentes

Trabajo (w) hacia o desde el sistema

Cuando una fuerza mueve un objeto

Variación de energía del sistema

$$\Delta E = q - w$$

ΔE = Variación de energía del sistema

q = Calor del entorno absorbido por el sistema

w = Trabajo realizado por el entorno sobre el sistema

(trabajo biológicamente útil)

La entalpía (H) o calor interno del sistema a presión constante

La variación de entalpía de un sistema (ΔH) expresa la cantidad de energía que un sistema puede intercambiar con su entorno.

En los sistemas bioquímicos, en donde la presión y el volumen es constante, las variaciones de entalpía son iguales al calor ganado o perdido por el sistema



$$\Delta H = \Delta E$$

Cuando:

$\Delta H < 0$ → La reacción o proceso desprende calor al entorno

ΔH es negativa (-) la reacción es exotérmica

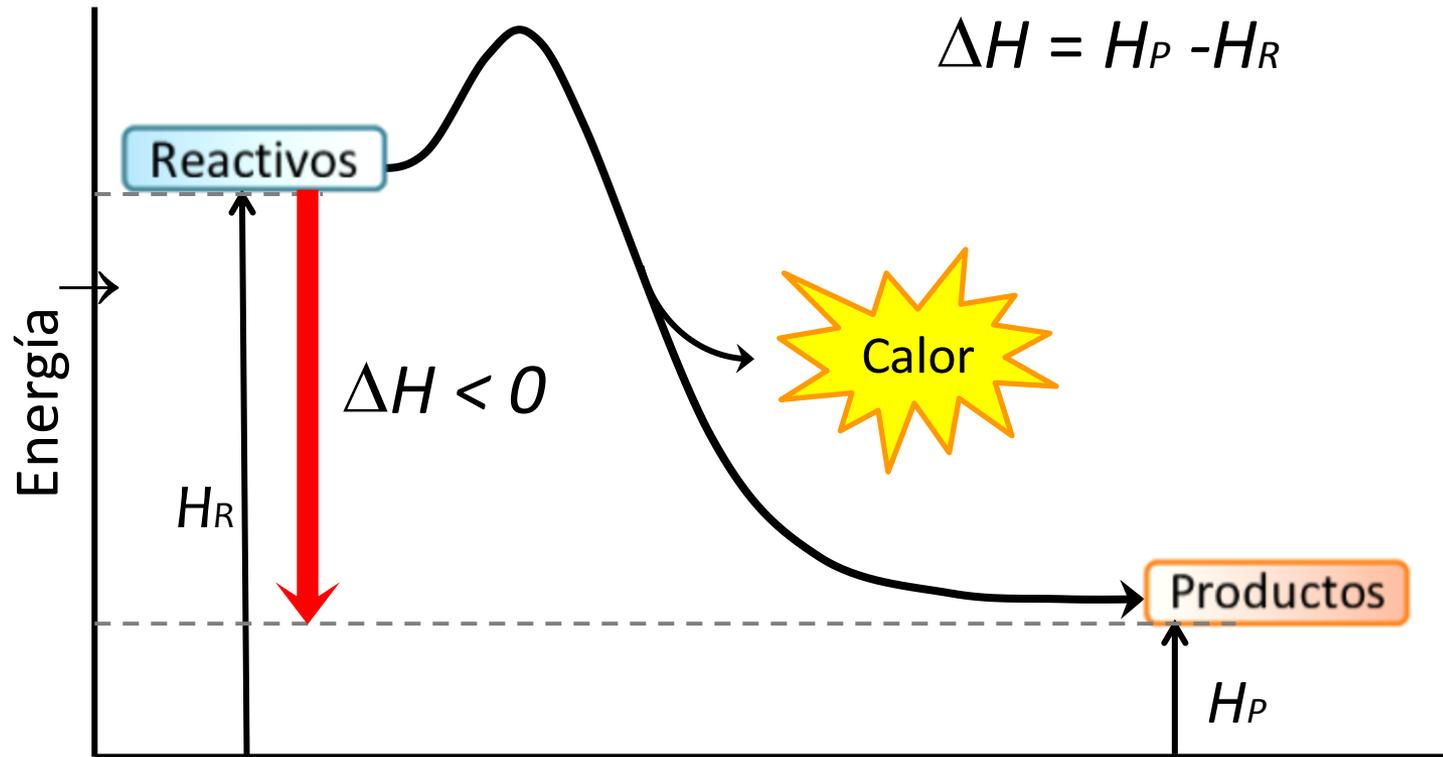
$\Delta H > 0$ → La reacción o proceso absorbe calor del entorno

ΔH es positiva (+) la reacción es endotérmica

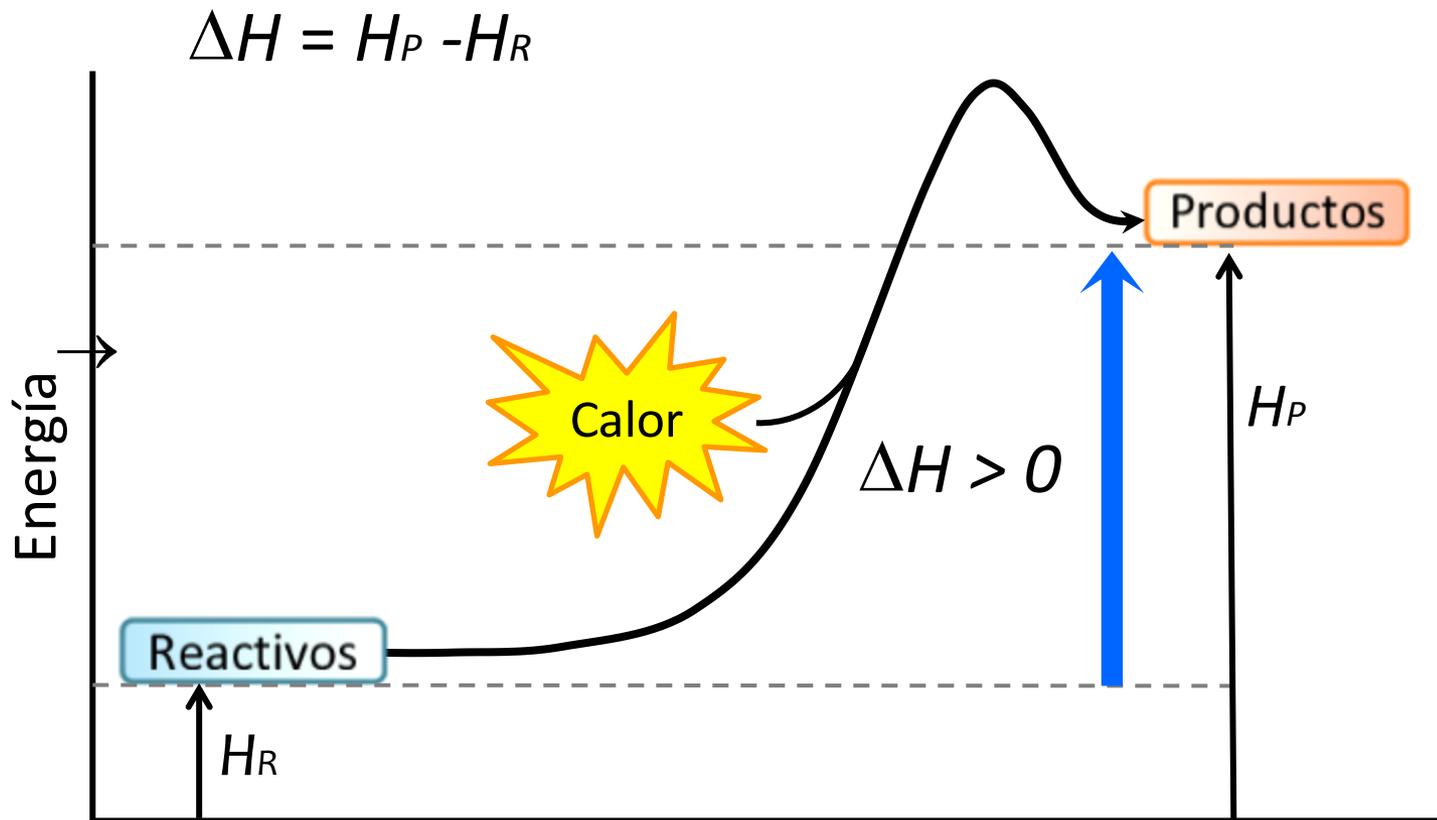
$\Delta H = 0$ → No se intercambia calor con el entorno

La reacción o proceso es isotérmico

Proceso exotérmico

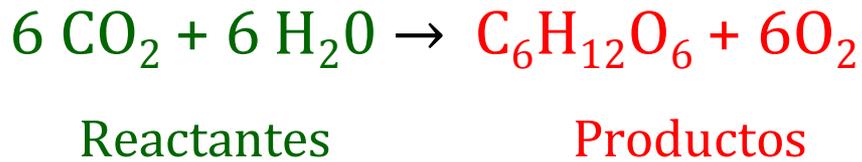


Proceso endotérmico



Calcular el ΔH de la reacción de Fotosíntesis

◦ ΔH reacción = $\sum \Delta H$ productos - $\sum \Delta H$ reactantes



	ΔH_f (Kj/mol)
CO ₂	- 393.3
H ₂ O	- 286.2
C ₆ H ₁₂ O ₆	- 1274.9
O ₂	0

$$\Delta H = [(-1274.9) + 6(0)] - [6(-393.3) + 6(-286.2)]$$

$$\Delta H = [-1274.9 + 0] - [(-2359.8) + (-1717.2)]$$

$$\Delta H = [-1274.9] - [-4077]$$

$$\Delta H = + 2802.1 \text{ Kj/mol}$$

$\Delta H > 0$ → Es endotérmica



Generalmente los procesos exotérmicos
son espontáneos o irreversibles

*Ej.: la caída de una roca, la relajación de un
músculo*

No obstante:

Existen procesos espontáneos que son
endotérmicos

*Ej.: un trozo de hielo que se funde a temperatura
ambiente*



La entalpía no permite predecir
La dirección de una reacción

Se requieren otras variables
termodinámicas

2ª LEY DE LA TERMODINÁMICA

- El Universo tiende a la máxima entropía

ENTROPÍA: es la extensión del desorden o aleatoriedad del sistema y alcanza su punto máximo conforme alcanza el equilibrio.

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{entorno}}$$

La variación de la entropía del universo (ΔS) es positiva para todos los procesos espontáneos

2ª LEY DE LA TERMODINÁMICA

$$\Delta S_{\text{Universo}} = \Delta S_{\text{Sistema}} + \Delta S_{\text{Entorno}}$$

$\Delta S_{\text{U}} > 0$  Proceso espontáneo

$\Delta S_{\text{U}} < 0$  Proceso inverso, espontáneo

$\Delta S_{\text{U}} = 0$  El proceso no puede ocurrir

Permite predecir la espontaneidad y la dirección con que ocurre una reacción

ENERGÍA LIBRE (G)

Es la porción de la energía total que está disponible para realizar trabajo. “Energía útil”

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S_{\text{Sistema}}$$

ΔG Variación de Energía Libre (cal)

ΔH Variación de Entalpía (cal)

T Temperatura (°K) (°K = 273 + °C)

$\Delta S_{\text{Sistema}}$ Variación de Entropía (cal)



Cuando se producen cambios físicos o químicos con LIBERACION DE ENERGIA se dice que el proceso es ESPONTÁNEO (Irreversible)

Cuando se requiere un APORTE constante de ENERGIA para mantener un cambio se está produciendo un proceso NO ESPONTÁNEO (Reversible)

En las reacciones bioquímicas:

$$\Delta H = \Delta E$$

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S_{\text{Sistema}}$$

$$\Delta G < 0$$



La reacción es espontánea
(exergónica) (irreversible)

$$\Delta G > 0$$



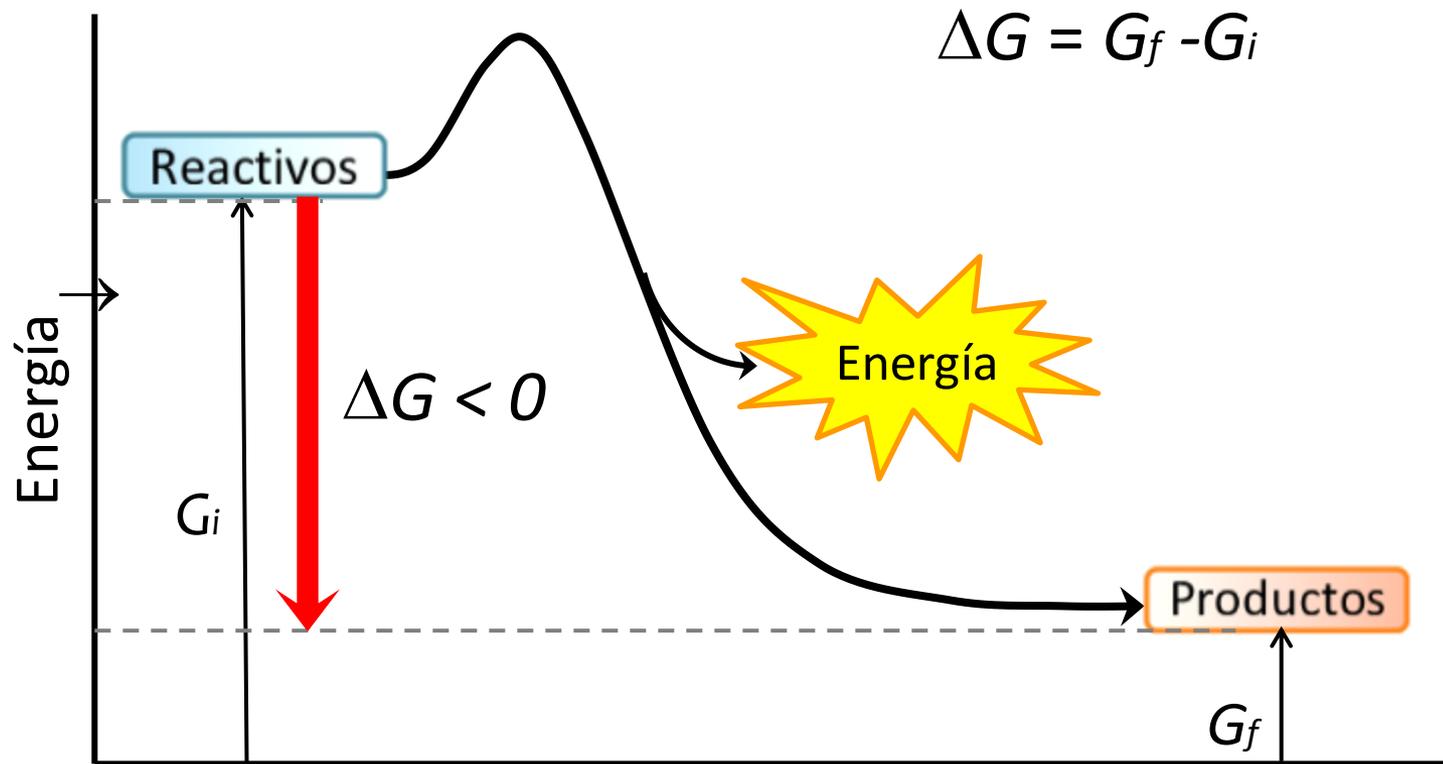
La reacción no es espontánea
(endergónica)(procede si gana E)

$$\Delta G = 0$$

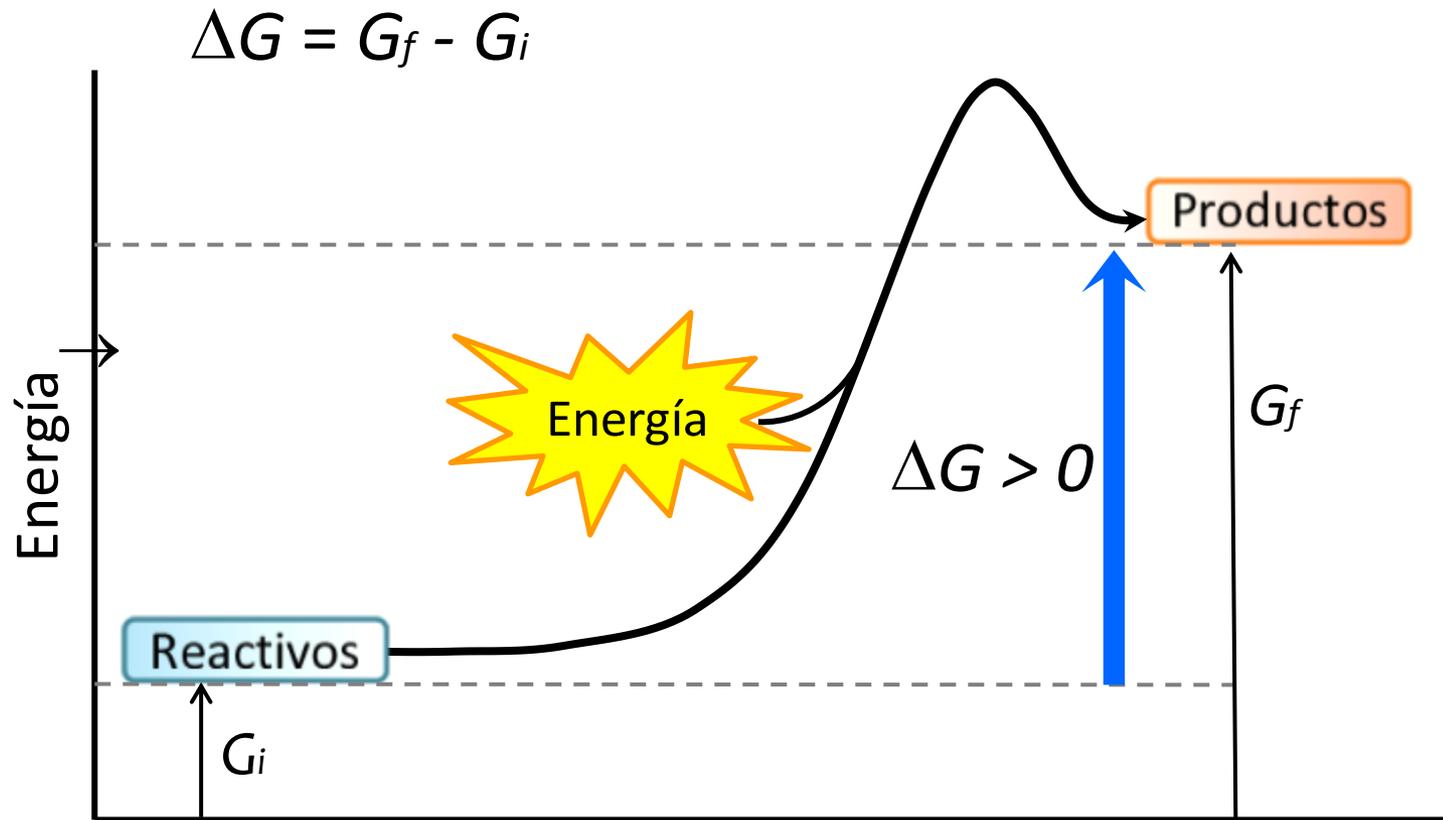


El proceso está en equilibrio
(no ocurre ningún cambio)

Proceso exergónico



Proceso endergónico



Formas de calcular las variaciones de energía libre (ΔG)

A partir de la ΔH y de la ΔS

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

A partir de la ΔG de formación de productos y reactantes:

$$\Delta G_f^{\circ'} = \sum \Delta G_f^{\circ'}_{\text{prod}} - \sum \Delta G_f^{\circ'}_{\text{reac}}$$

Por aditividad

$$\Delta G^{\circ'} = \Delta G^{\circ'}_1 + \Delta G^{\circ'}_2$$

A partir de la K_{eq}

$$\Delta G^{\circ'} = -2,3 RT \log K_{eq}$$

$$R = 1,987 \text{ kcal/mol K}; T = (^\circ\text{C} + 273)\text{K}$$

A partir del ΔE_0

$$\Delta G^{\circ'} = -n F \Delta E'_0$$

$$F = 23,063 \text{ kcal/mol}\cdot\text{v} \quad \text{o} \quad 96,500 \text{ kJ/mol}\cdot\text{v}$$

RELACIÓN ENTRE ΔG Y LA CONCENTRACIÓN DE LOS REACTANTES Y PRODUCTOS

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + 2,303 RT \log [\text{Productos}]/\text{Reactantes}]$$

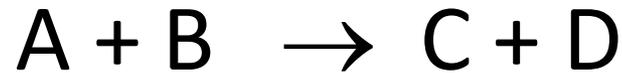
$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln [\text{Productos}]/[\text{Reactantes}]$$

R= Constante de los gases =1,987 cal/°K ó 8,31 J/°K

En el equilibrio $\Delta G = 0$

$$\Delta G^{\circ} = - 2,303 RT \log K_{eq}$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + 2,303 RT \log [\text{Productos}]/[\text{Reactantes}]$$



$$K_{eq} > 1 \quad \Rightarrow$$

La reacción es exergónica
(equilibrio desplazado a la derecha)

$$K_{eq} < 1 \quad \Rightarrow$$

La reacción es endergónica
(equilibrio desplazado a la izquierda)

$$K_{eq} = 1 \quad \Rightarrow$$

La reacción es isoergónica
(igual probabilidad de ir hacia la derecha que hacia la izquierda)

Reacciones acopladas

Las reacciones endergónicas se acoplan con las reacciones exergónicas para poderse llevar a cabo

Tipos de Reacciones Acopladas:

- El producto de una reacción es el sustrato de la siguiente
- Acoplamiento de oxido-reducción
- Acoplamiento energético con transferencia de grupo (fosfato, acilo o metilo)

ACOPLAMIENTO ENERGÉTICO

Procesos altamente favorecidos se combinan con procesos desfavorecidos para impulsar reacciones, transportar sustancias a través de membranas, transmitir impulsos nerviosos y contraer músculos.



Compuestos de alta energía

Son intermediarios metabólicos cuyo potencial de transferencia de grupo es igual o inferior a -7 kcal/mol (-30 kJ/mol)

Potencial de Transferencia de grupo: Energía libre que el compuesto es capaz de ceder a otra sustancia junto con el grupo transferido

$\Delta G^{\circ'}$ de hidrólisis coincide con el potencial de transferencia de grupo

¿Por qué son de alta energía?

Sus productos de hidrólisis
tienen mas formas
resonantes que ellos

Presentan repulsión de
cargas

Presentan
impedimento estérico

Inestabilidad ↑

Clasificación de los compuestos de alta energía

- 1) Los que transfieren grupos fosfato:
Fosfoanhidros (ATP,ADP,GTP,GDP)
Acil-fosfatos (Ác.1,3difosfoglicérico)
Enol-fosfatos (Ác. Fosfoenolpirúvico)
Fosfoguanidinas (Creatín- P, Arginín- P)
- 2) Los que transfieren grupos acilo:
Acil-CoA
- 3) Los que transfieren grupos metilo:
Adenosilmetionina

Valores de ΔG° de hidrólisis de los principales compuestos de alta energía

Compuesto	Kcal / mol	KJ / mol
Fosfoenolpiruvato	-14,8	-61,9
Carbamilfosfato	-12,3	-53
1,3 bis-fosfoglicerato	-10,3	-43,1
Creatina-fosfato	-10,3	-43,1
ATP \rightarrow ADP + Pi	-7,3	-30,5
ATP \rightarrow AMP + P _{Pi}	-8,2	-34,3
Glucosa 1P	-5,0	-20,9
Glucosa 6P	-3,3	-13,8
Glicerol 1P	-2,2	-9,2

Papel del ATP en el metabolismo

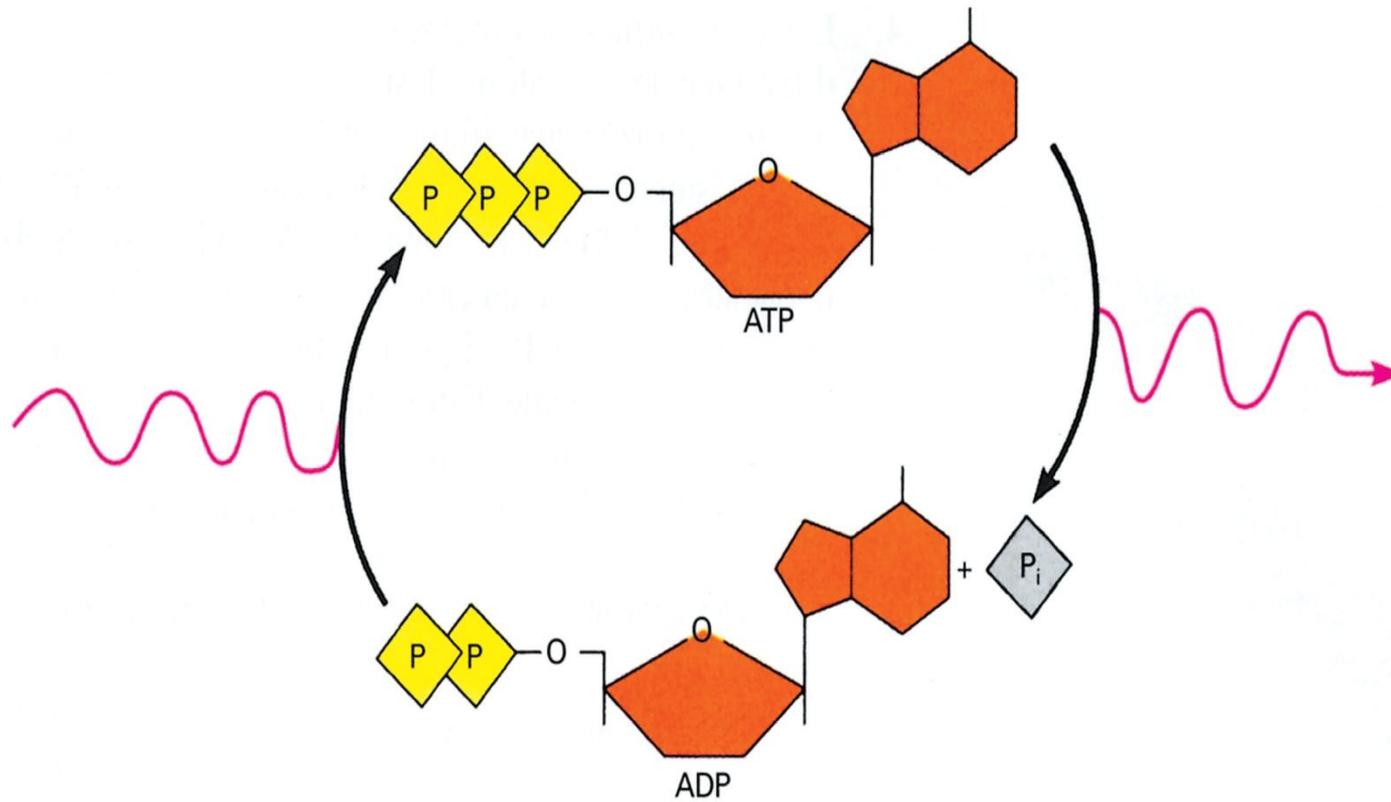
Es la figura central del sistema de transferencia de energía en el interior de la célula.

Funciona como un transporte activo de la energía, ya que distribuye la energía en lugares donde la requieren las necesidades celulares.

Es el intermediario común en muchas de las reacciones acopladas que hacen posible el flujo de energía en el metabolismo.

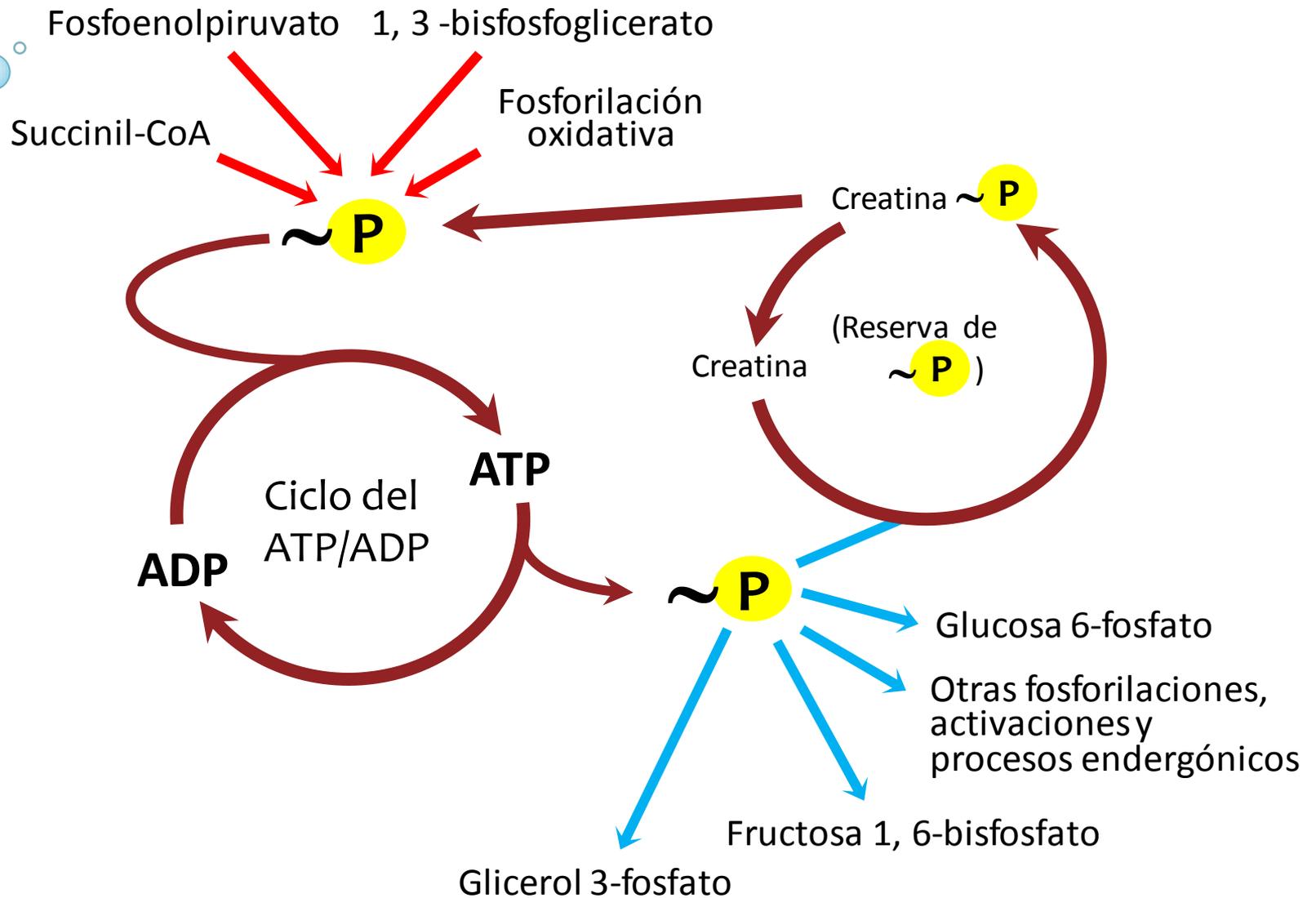
Papel central del ATP en el metabolismo

Energía procedente del catabolismo o de la fotosíntesis



Energía disponible para el trabajo de la célula o del organismo y para la síntesis química

Ciclo del ATP/ADP



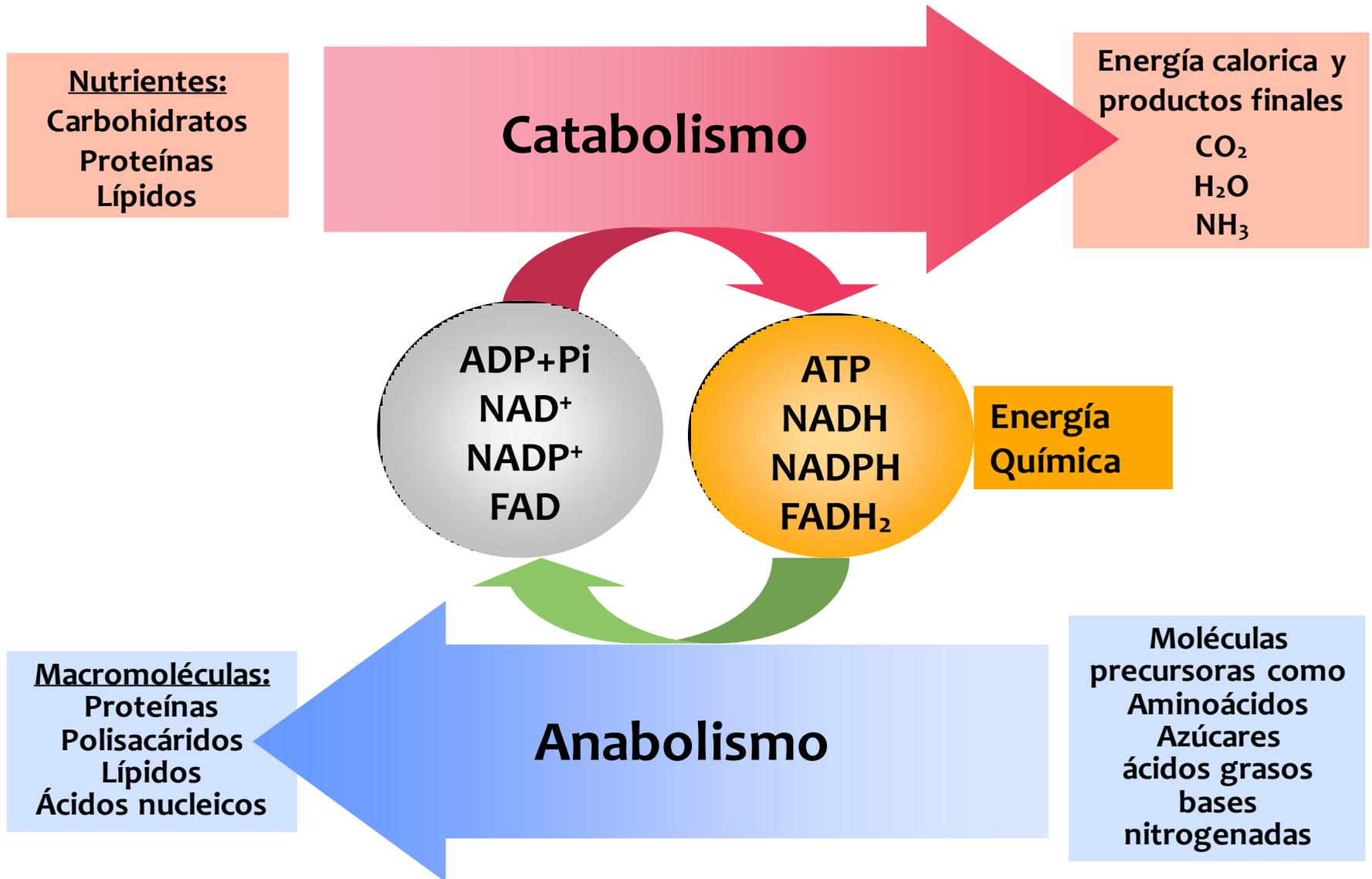
Metabolismo

Conjunto de reacciones químicas que ocurren en las células de los seres vivos.

Se divide en 2 fases:

- * **Catabolismo:** Conjunto de reacciones de degradación
- * **Anabolismo:** Conjunto de reacciones de síntesis

Visión general del metabolismo



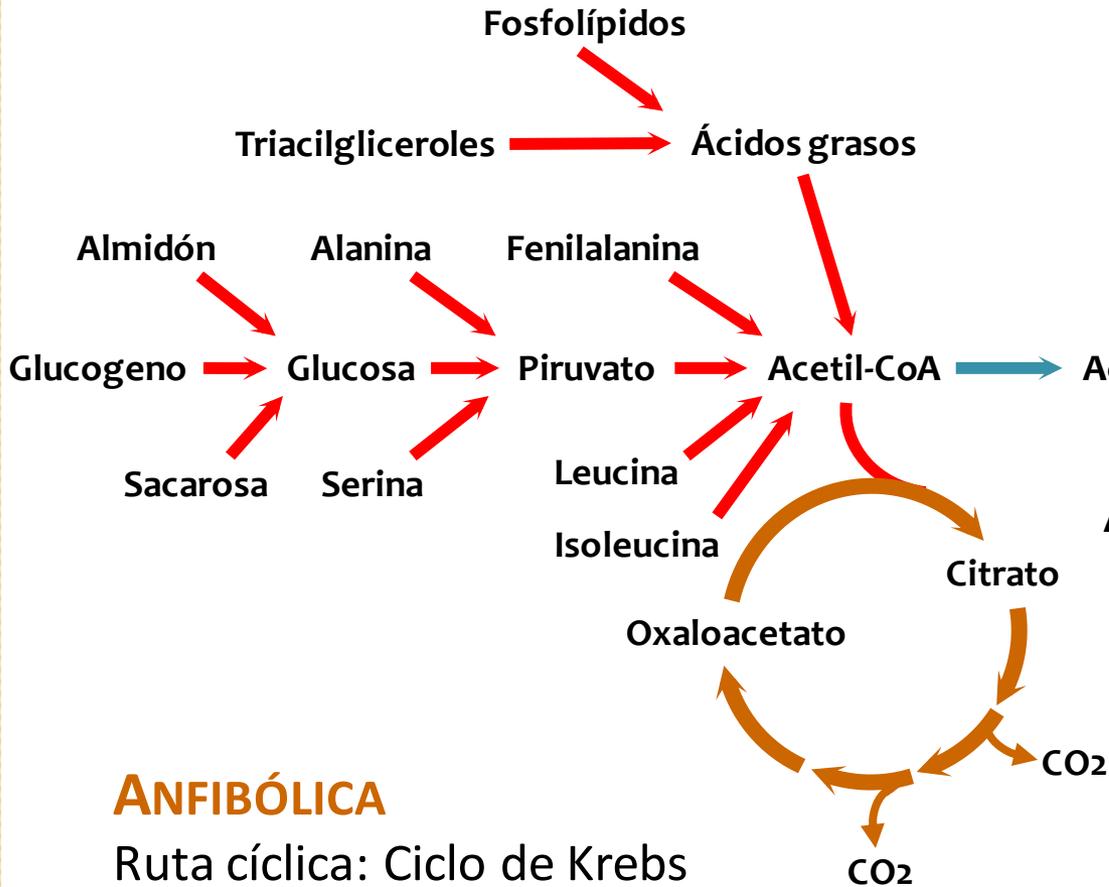
Catabolismo Vs Anabolismo

	Catabolismo	Anabolismo
Propósito	Generación de energía	Formación de compuestos
Naturaleza del proceso	Oxidativo-degradativo	Reductivo - sintético
Energética	Rinde energía	Usa energía
Moléculas iniciales	Altamente variables, estructuras complejas	Relativamente pocos, estructuras simples
Productos finales	Relativamente pocos, estructuras simples	Altamente variables, estructuras complejas

Rutas metabólicas

CATABOLISMO:

Rutas convergentes

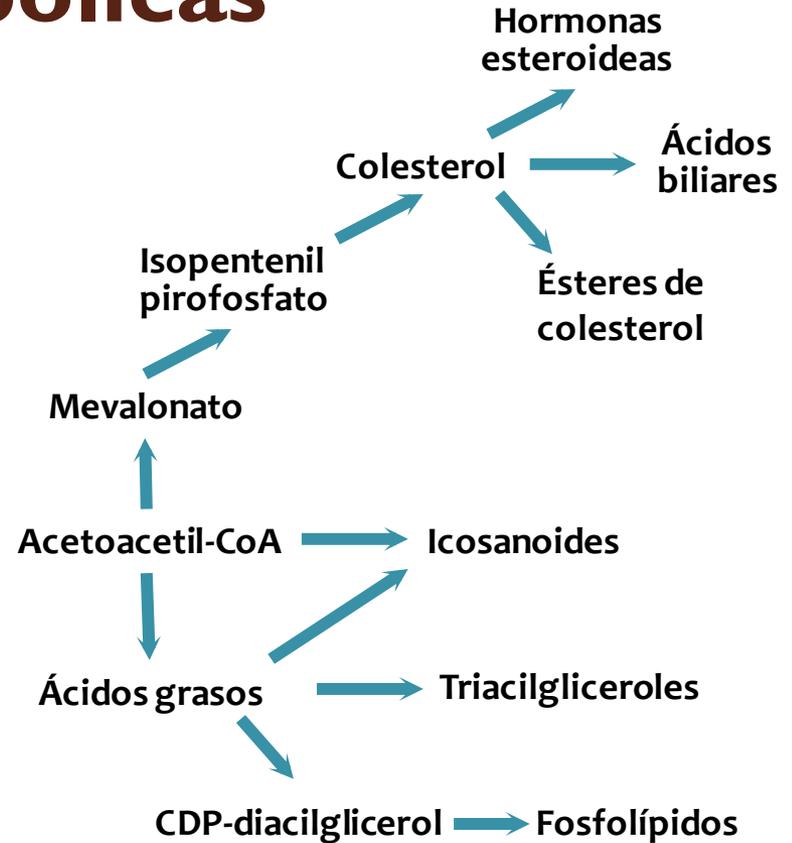


ANFIBÓLICA

Ruta cíclica: Ciclo de Krebs

ANABOLISMO:

Rutas divergentes



Vías metabólicas

Son secuencias de reacciones en las cuales el producto de una reacción es el sustrato de la siguiente.

- **Vías Catabólicas:** Realizan procesos oxidativos que producen energía libre
- **Vías Anabólicas:** Reacciones de síntesis de compuestos que requieren energía libre proveniente de las vías catabólicas
- **Vías Anfibólicas:** Actúan como enlaces entre las Vías catabólicas y las anabólicas

Reacciones de Oxido-Reducción

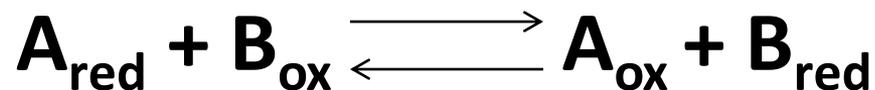
Son reacciones que transcurren con transferencia de electrones.

Oxidación: Pérdida de electrones

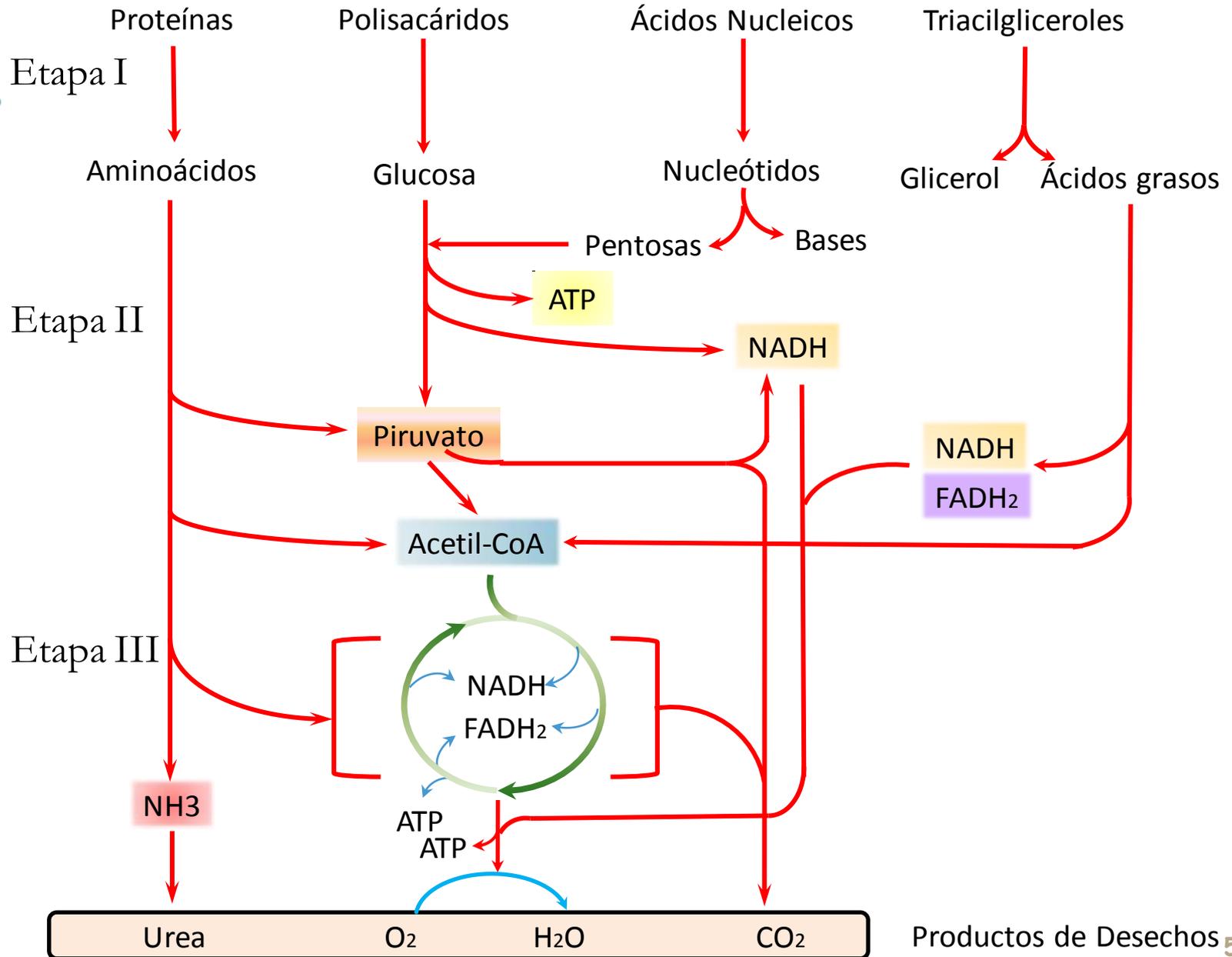
Reducción: Ganancia de electrones

Agente Reductor: es el donador de electrones

Agente Oxidante: es el aceptor de electrones



Fases del catabolismo

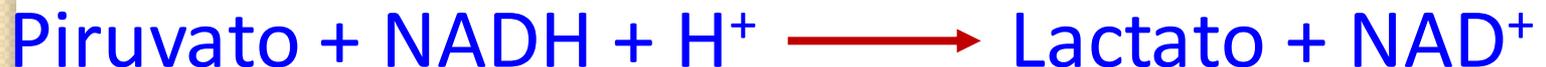


En algunas reacciones de Oxido-Reducción solo se transfieren electrones (e⁻):



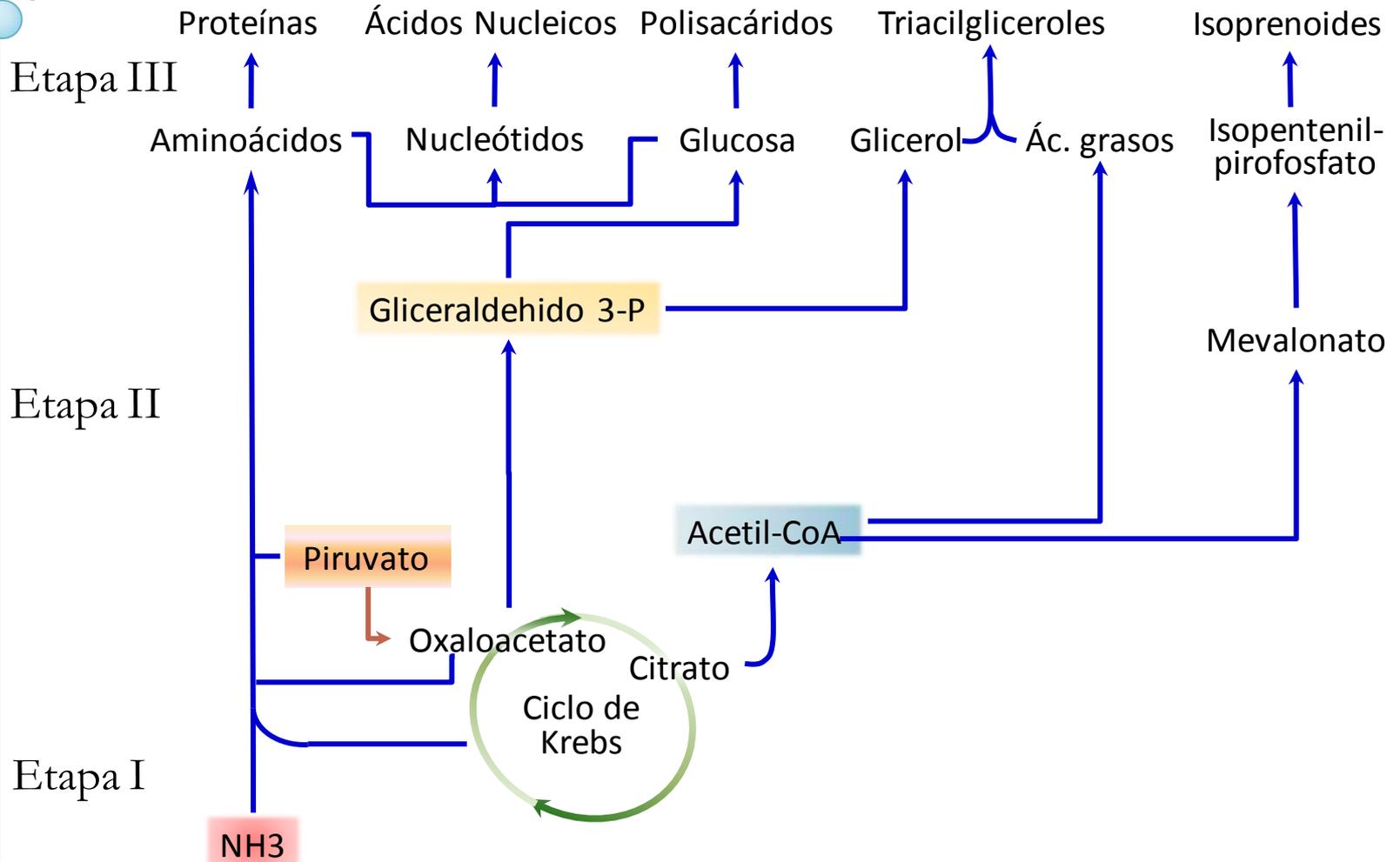
El cobre se oxida y el hierro se reduce

En muchas reacciones de Oxido-Reducción se transfieren electrones y protones:



El NADH+H⁺ se oxida y el piruvato se reduce

Fases del Anabolismo



En las reacciones de Oxido-Reducción:

El intercambio de Energía Libre (G) es proporcional a la tendencia de las sustancias reaccionantes para donar o aceptar electrones.

Potencial de reducción : $E^{\circ'}$

$E^{\circ'}$ Se define como la fuerza electromotriz de un compuesto para aceptar electrones provenientes de un agente reductor

25°C, pH=7.0 y 1M

- Las variaciones de energía libre pueden ser expresadas en términos de $\Delta G^{\circ'}$ y, en forma análoga, como $\Delta E_0'$

La relación entre $\Delta G^{\circ'}$ y $\Delta E_0'$ es :

$$\Delta G^{\circ'} = -n F \Delta E_0'$$

n = número de electrones transferidos

F = Constante de Faraday: 23,063 cal /v (96,500 jul./v)

$\Delta E_0'$ = Diferencia de potencial redox
(E_0' del agente oxidante – E_0' del agente reductor)

Potenciales de reducción estándar para semi-reacciones bioquímicas

Sistema	E'_0 (voltios, v)
H^+/H_2	-0,42
$NAD^+/NADH$	-0,32
Lipoato; ox/red	-0,29
Acetoacetato/3-hidroxiacetato	-0,27
Piruvato/Lactato	-0,19
Oxalacetato/Malato	-0,17
Fumarato/succinato	+0,03
Citocromo <i>b</i> ; Fe^{+3}/Fe^{+2}	+0,08
Ubiquinona; ox/red	+0,10
Citocromo <i>c</i> ₁ ; Fe^{+3}/Fe^{+2}	+0,22
Citocromo <i>a</i> ; Fe^{+3}/Fe^{+2}	+0,29
Oxígeno/agua	+0,82

Los electrones fluyen de forma espontánea desde las especies con un valor de E° más negativos a las especies con un E° más positivo

El flujo de electrones puede utilizarse para generar y capturar energía en la respiración aerobia

Flujo electrónico y energía

