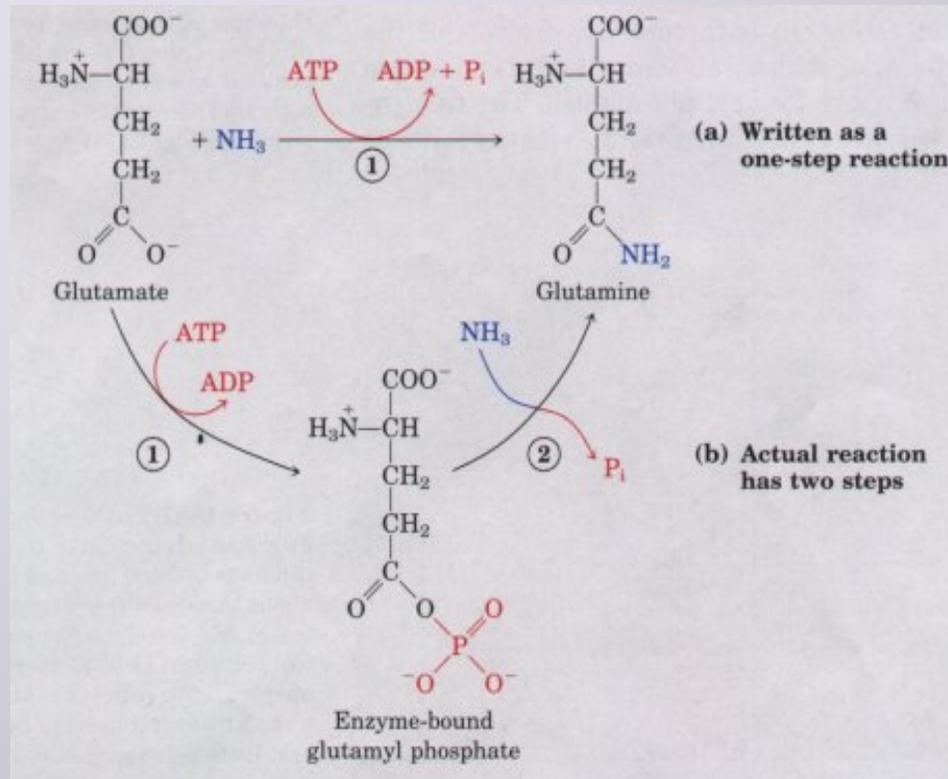
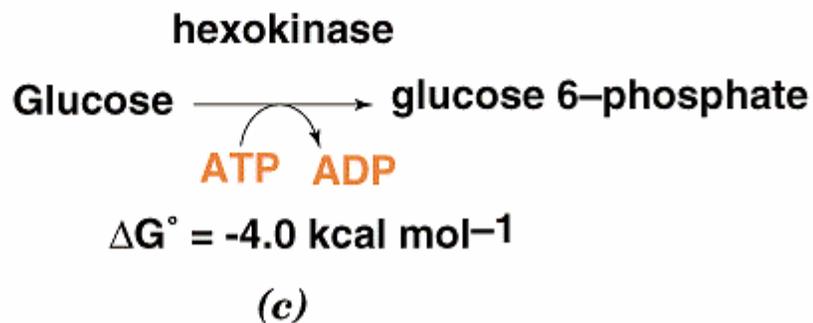
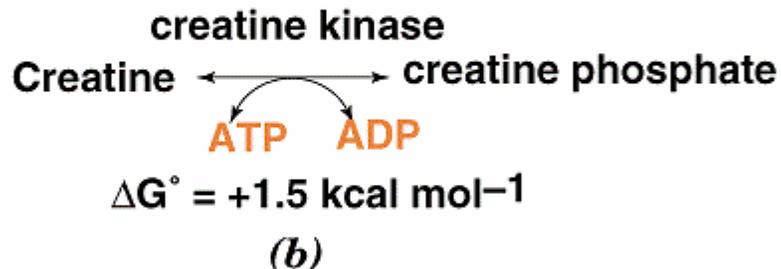
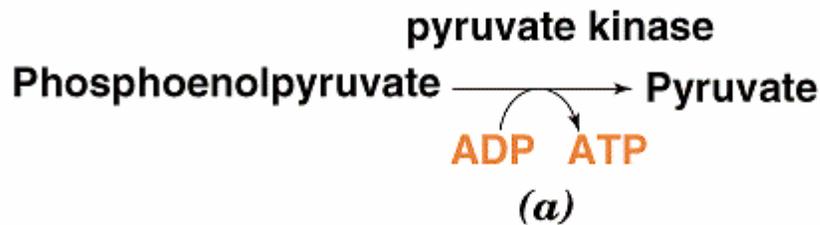
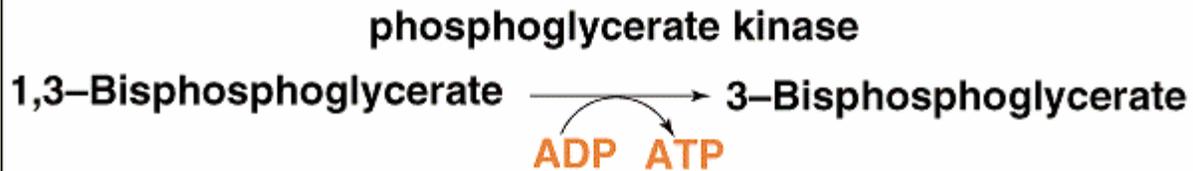


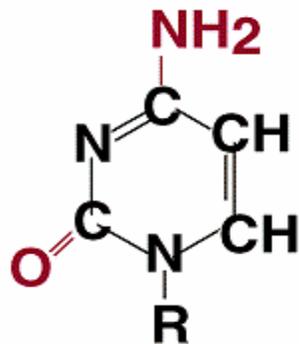
La transferencia de energía desde el ATP se hace por transferencia de grupo, no por hidrólisis simple.



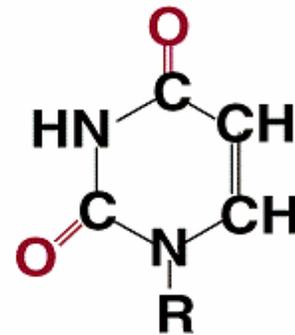




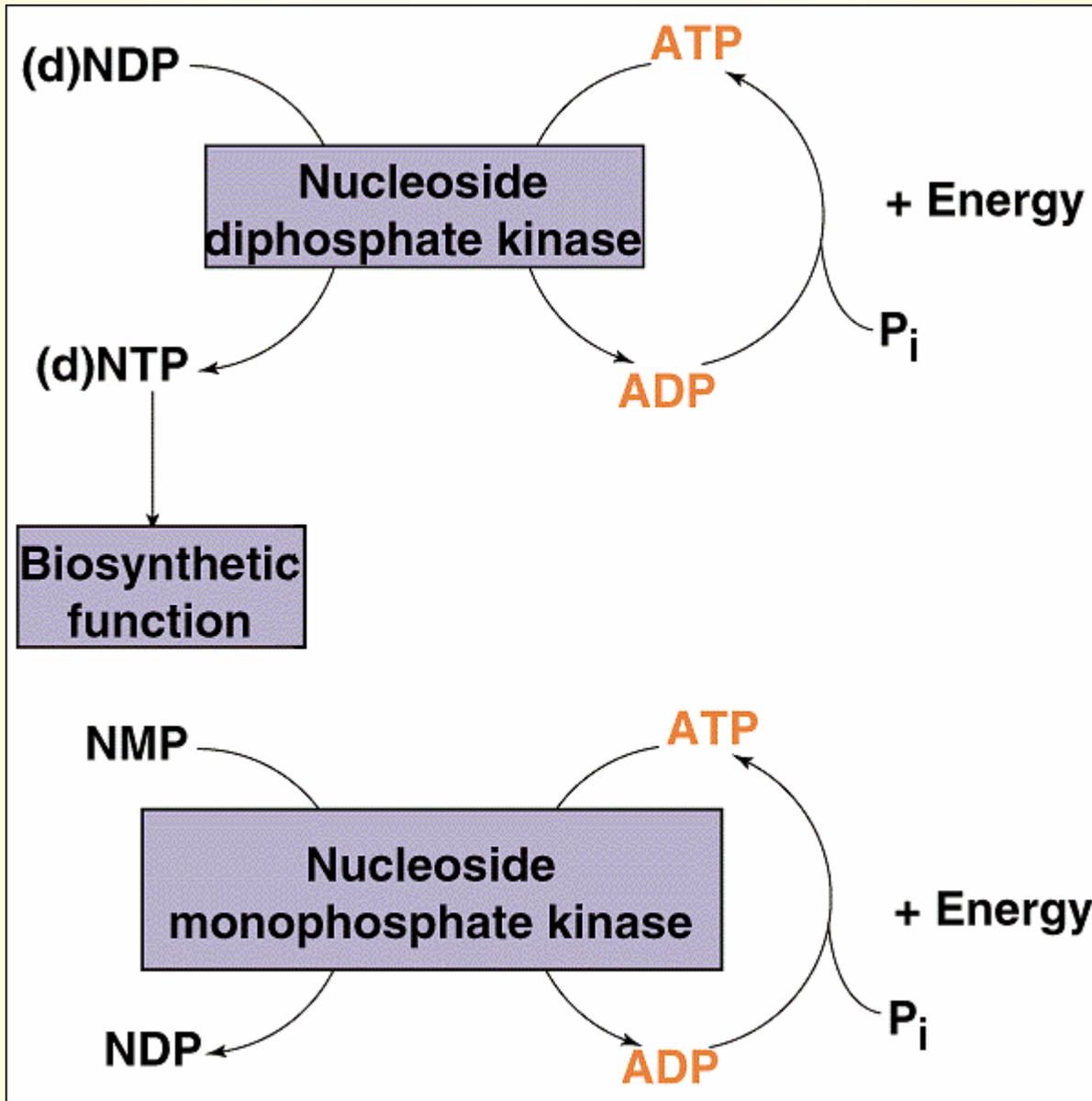
Guanine (GTP)
(Gluconeogenesis, Protein synthesis)

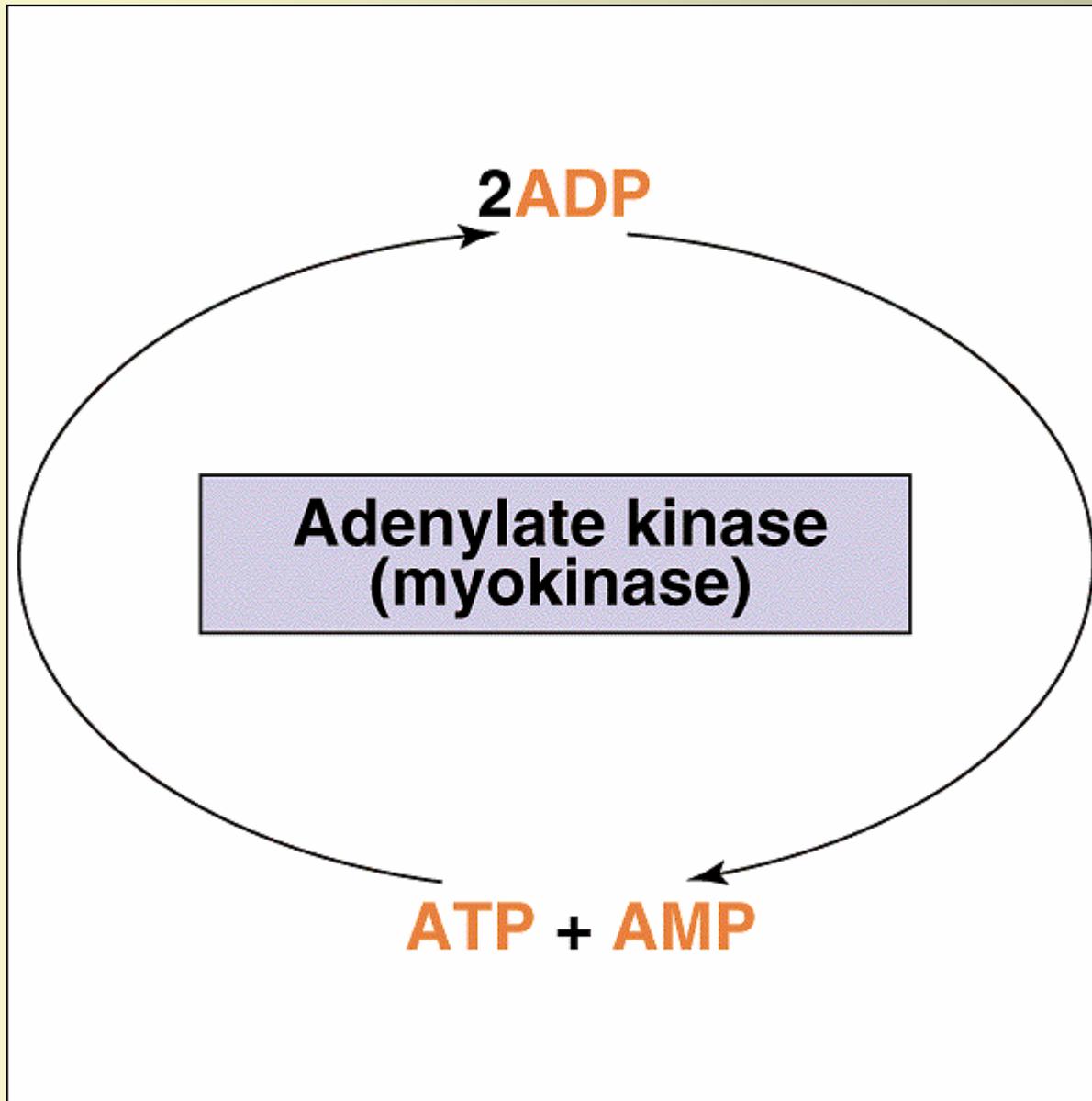


Cytosine (CTP)
(Lipid synthesis)



Uracil (UTP)
(Glycogen synthesis)





Algunas unidades y constantes físicas que se usan en termodinámica.

Constante de Boltzmann, $k = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J/K}$

Número de Avogadro, $N = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante de Faraday, $F = 96,480 \text{ J/V} \cdot \text{mol}$

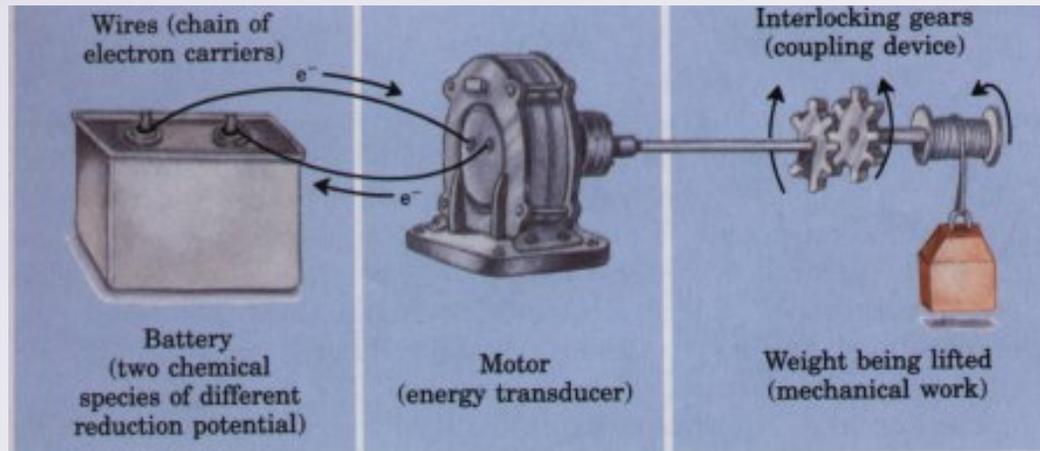
**Constante de los gases, $R = 8.315 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$
(= 1.987 cal/mol·K)**

Unidades de ΔG y ΔH : J/mol (o cal/mol)

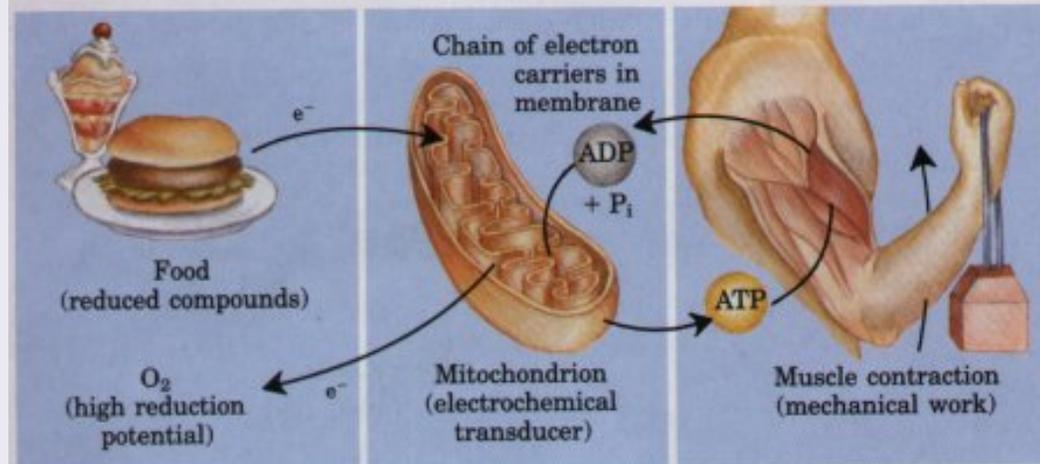
Unidades de ΔS : J/mol·K (o cal/mol·K)

1 cal = 4.184 J

**A 25°C, $RT = 2.479 \text{ kJ/mol}$
(= 0.592 kcal/mol).**

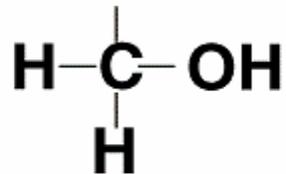
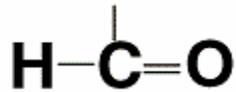
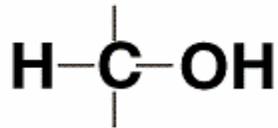


(a)



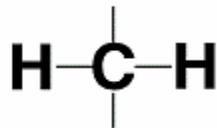
(b)

Carbohydrate

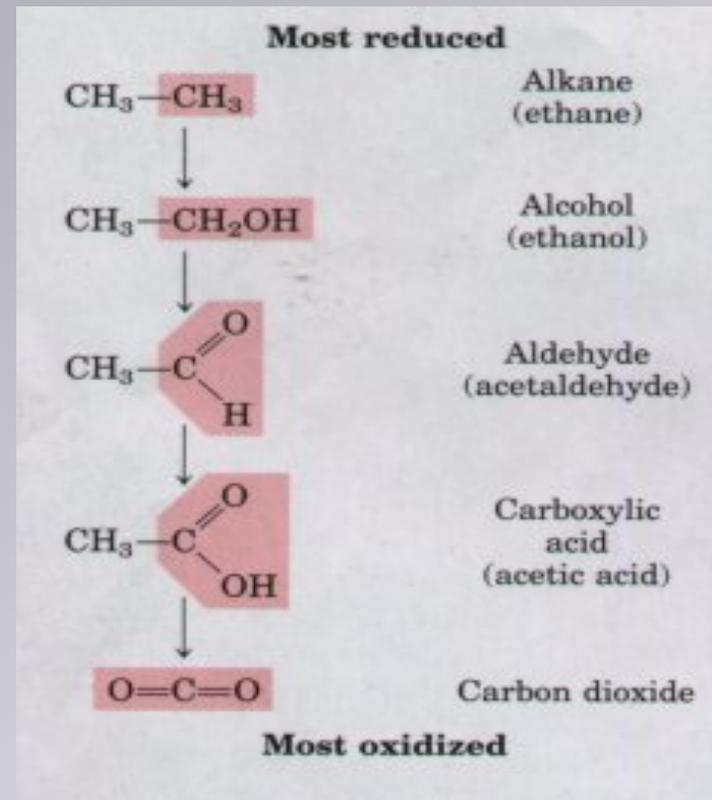


Oxidized

Lipid



Reduced



Reacciones de óxido-reducción



Se puede describir como dos semi-reacciones:



La reducción de un azúcar por ión cúprico:



Se puede expresar por dos semi-reacciones:



TRANSFERENCIAS DE ELECTRONES QUE OCURREN EN LAS CÉLULAS:

1- Directamente como electrones. Por ejemplo el par redox $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ puede transferir $1 e^-$ al par $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{+2}$



2- Los electrones se pueden transferir como átomos de hidrógeno. Un átomo de hidrógeno consiste de un protón y un electrón. Se puede señalar por la ecuación general:



3- Los electrones pueden transferirse desde un dador de electrones a un aceptor como un ión hidrido ($:\text{H}^-$), que incluye dos electrones. Es el caso de las dehidrogenasas que usan NAD

4- Hay también transferencia de electrones cuando hay una combinación directa de un reductor orgánico con el oxígeno, para dar un producto en que el oxígeno se une covalentemente, como en la oxidación de un hidrocarburo a alcohol.



Los potenciales de reducción miden la afinidad por los electrones



Se le ha asignado arbitrariamente un potencial de reducción = 0.0 V

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{aceptor de electrones}]}{[\text{dador de electrones}]}$$

a 25°C esta es expresión es

$$E = E^\circ + \frac{0.026 \text{ V}}{n} \ln \frac{[\text{aceptor de electrones}]}{[\text{dador de electrones}]}$$

$$\Delta G = -nF\Delta E, \text{ o } \Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ$$

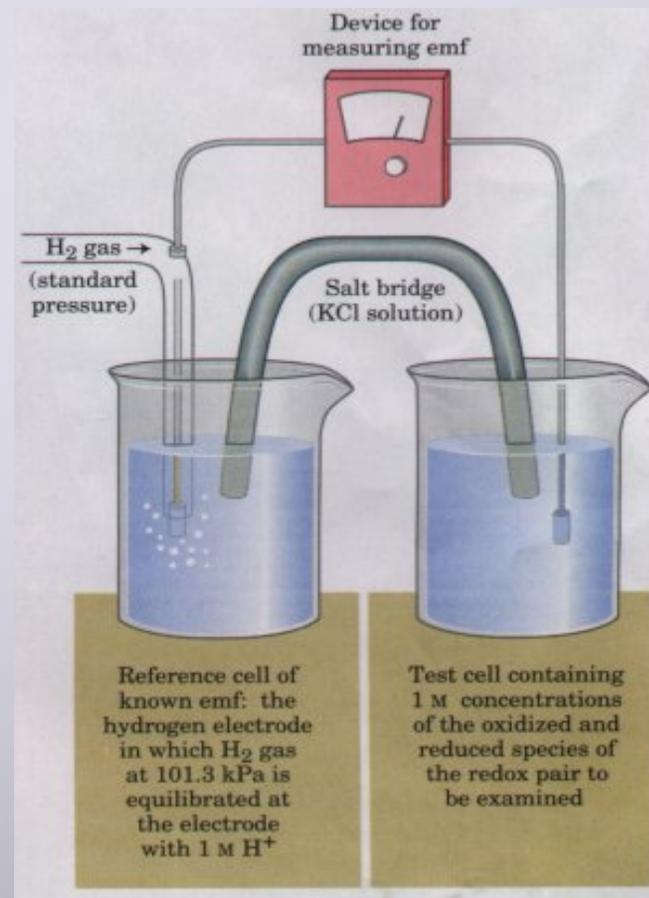


table 14-7

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 <i>a</i> ₃ (Fe^{3+}) + $e^- \longrightarrow$ cytochrome <i>a</i> 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 <i>c</i> ₁ (Fe^{3+}) + $e^- \longrightarrow$ cytochrome <i>c</i> 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

TRANSPORTADORES UNIVERSALES DE ELECTRONES

Coenzimas solubles en agua

- NAD⁺
- NADP⁺
- FMN
- FAD

Coenzimas móviles de una a otra enzima

Grupos prostéticos de flavoproteínas

Quinonas solubles en lípidos

- Ubiquinonas (co enzimo Q)
- Plastoquinonas
- Menaquinonas

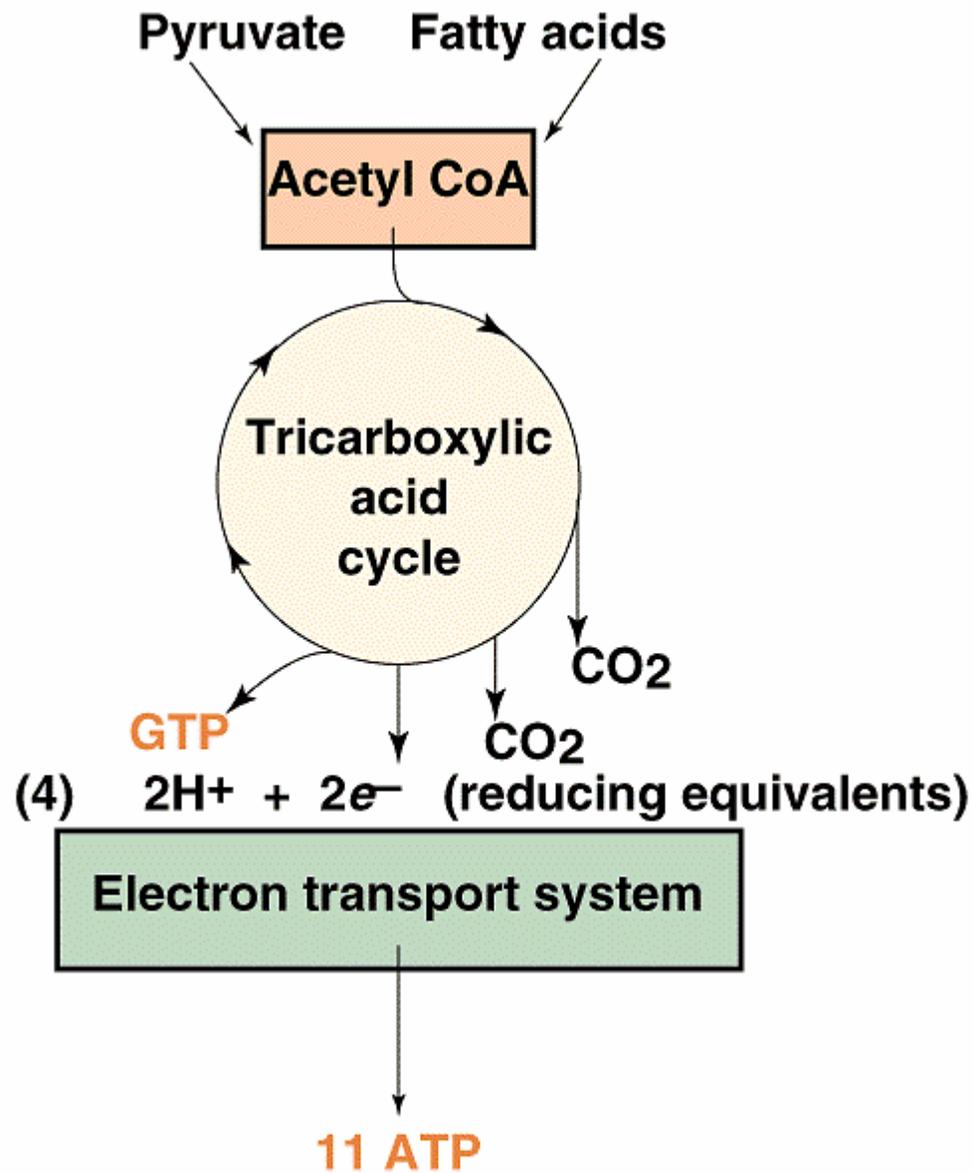
(Moléculas pequeñas, actúan entre dadores de 2 electrones y aceptores de un electrón).

Proteínas, algunas solubles en agua, otras integrales de membrana. Con grupos prostéticos que experimentan óxido-reducción reversible.

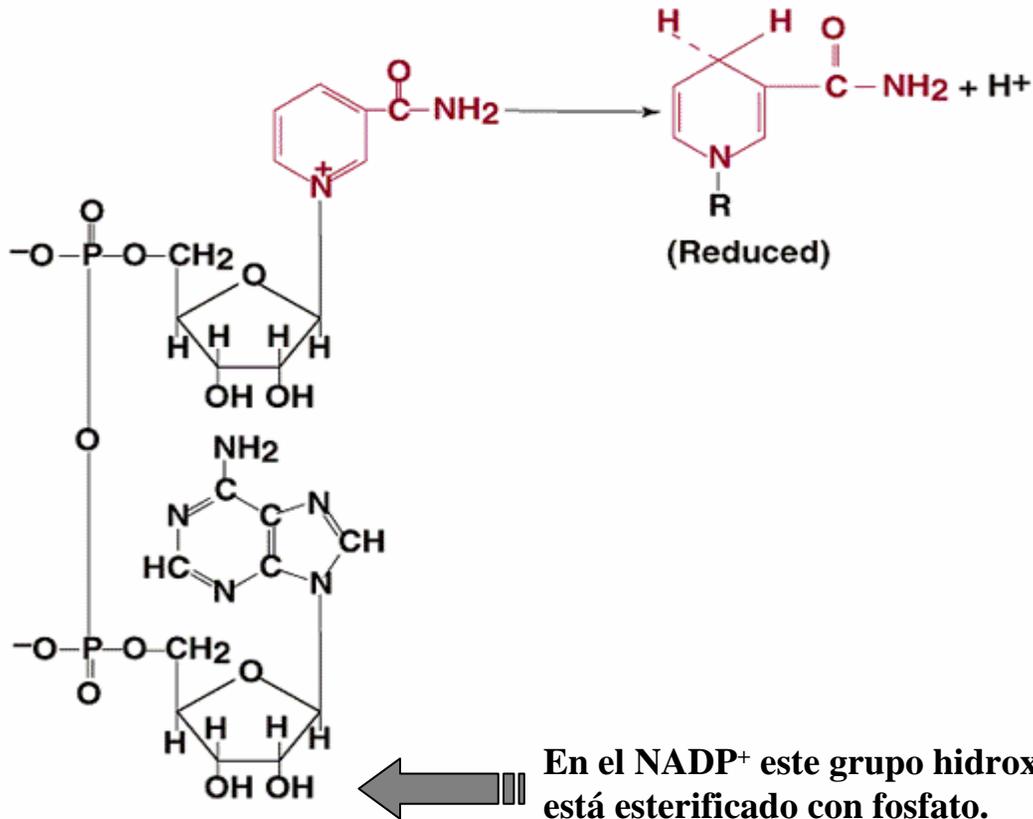
- Proteínas c/centros fierro-azufre
- Citocromos con grupos Hem

(Moléculas grandes)

La reducción de estos transportadores durante las reacciones del catabolismo, conserva parte de la energía libre de los sustratos que resultaron oxidados en tales reacciones.



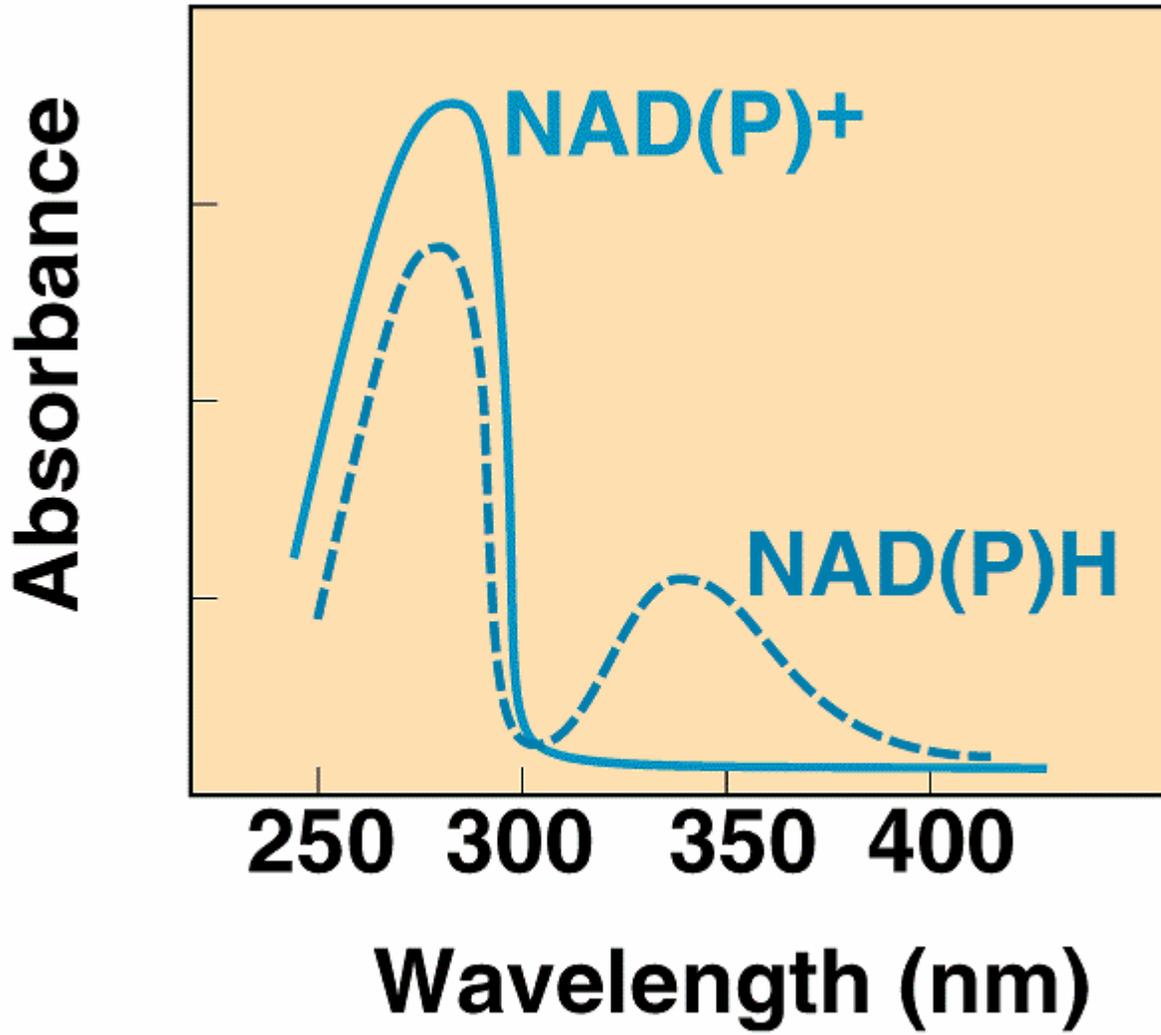
Nicotin adenin dinucleótido (NAD) y NADP

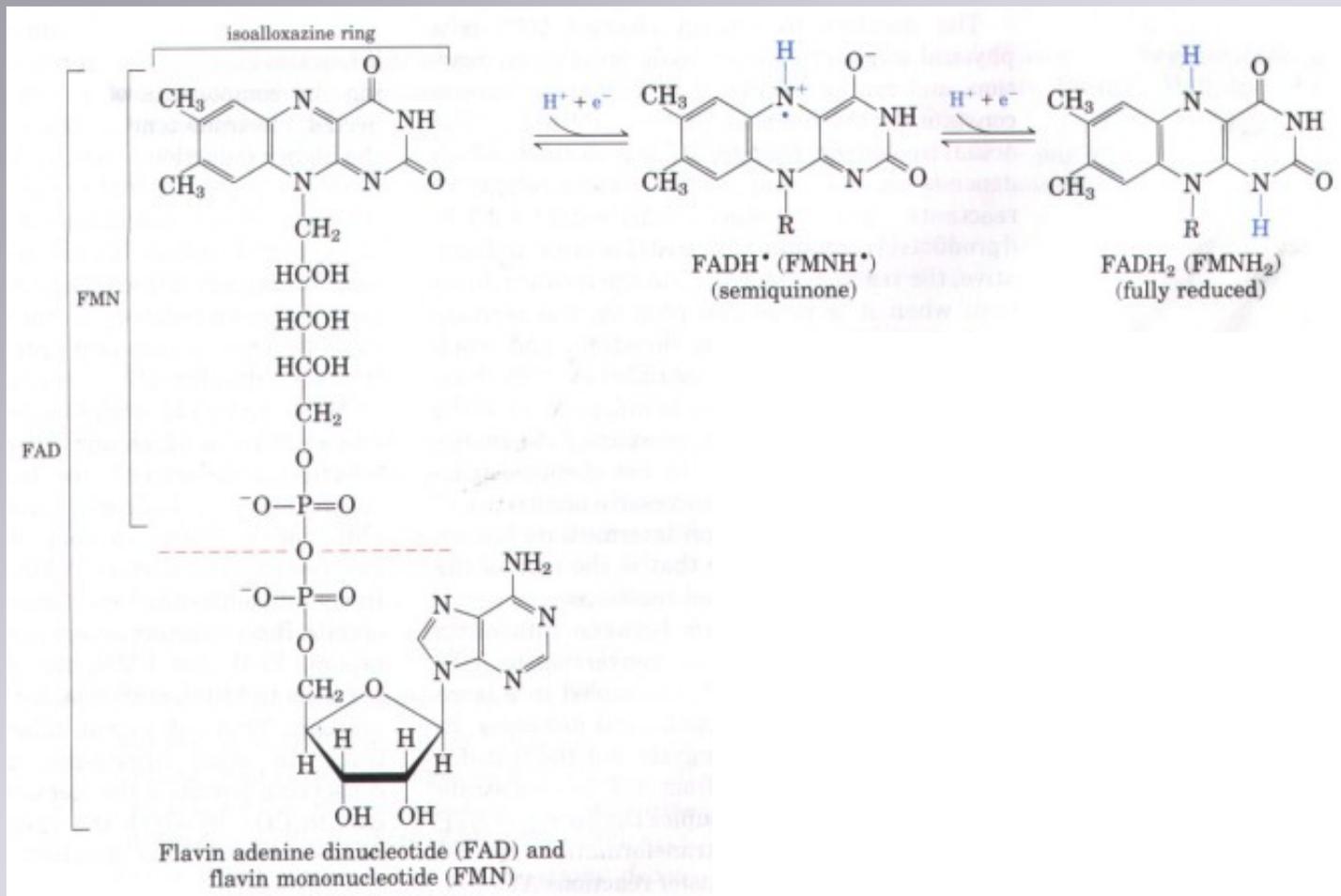


Nicotinamide adenine dinucleotide

c)







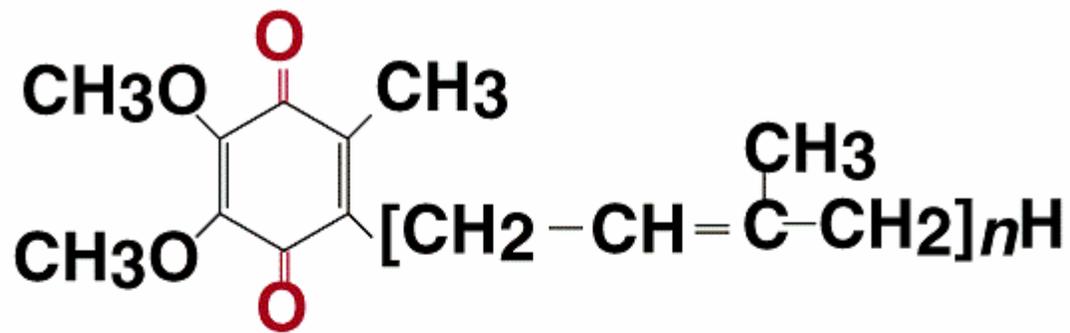
Los nucleótidos de flavina aceptan 2 átomos de hidrógeno (2 electrones y 2 protones), los que se ubican en el anillo de flavina. También pueden aceptar en forma estable un átomo de H y formar la semiquinona.

Table 13–8 Dehydrogenases that employ NAD⁺ or NADP⁺ as cofactors

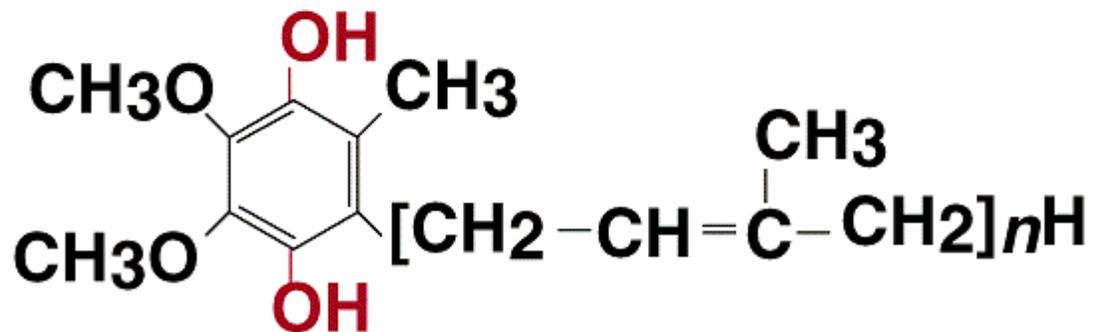
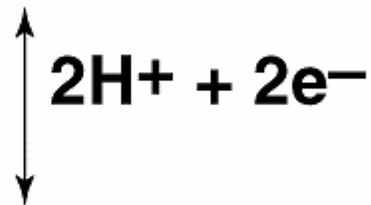
Enzyme	Cofactor	Stereochemical specificity for nicotinamide ring (A or B)
Isocitrate dehydrogenase	NAD ⁺	A
α -Ketoglutarate dehydrogenase	NAD ⁺	B
Glucose-6-phosphate dehydrogenase	NADP ⁺	B
Malate dehydrogenase	NAD ⁺	A
Glutamate dehydrogenase	NAD ⁺ or NADP ⁺	B
Glyceraldehyde-3-phosphate dehydrogenase	NAD ⁺	B
Lactate dehydrogenase	NAD ⁺	A
Alcohol dehydrogenase	NAD ⁺	A

Table 13–9 Some enzymes (flavoproteins) that employ flavin coenzymes

Enzyme	Flavin nucleotide
Fatty acyl-CoA dehydrogenase	FAD
Dihydrolipoyl dehydrogenase	FAD
Succinate dehydrogenase	FAD
α -Glycerophosphate dehydrogenase	FAD
NADH dehydrogenase	FMN
Glycolate dehydrogenase	FMN



Oxidized coenzyme Q



Reduced coenzyme Q