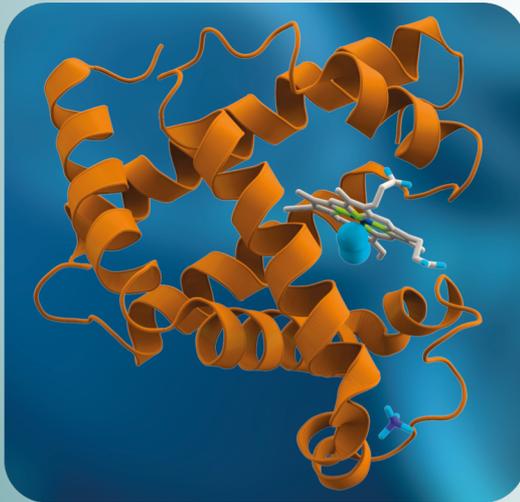


# Bioquímica Estructural y Metabólica

## TEMA 8: INTRODUCCIÓN AL METABOLISMO Y BIOENERGÉTICA



**Flor María Pérez Campo**

DEPARTAMENTO DE BIOLOGÍA MOLECULAR

Este material se publica bajo la siguiente licencia:

[Creative Commons BY-NC-SA 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)



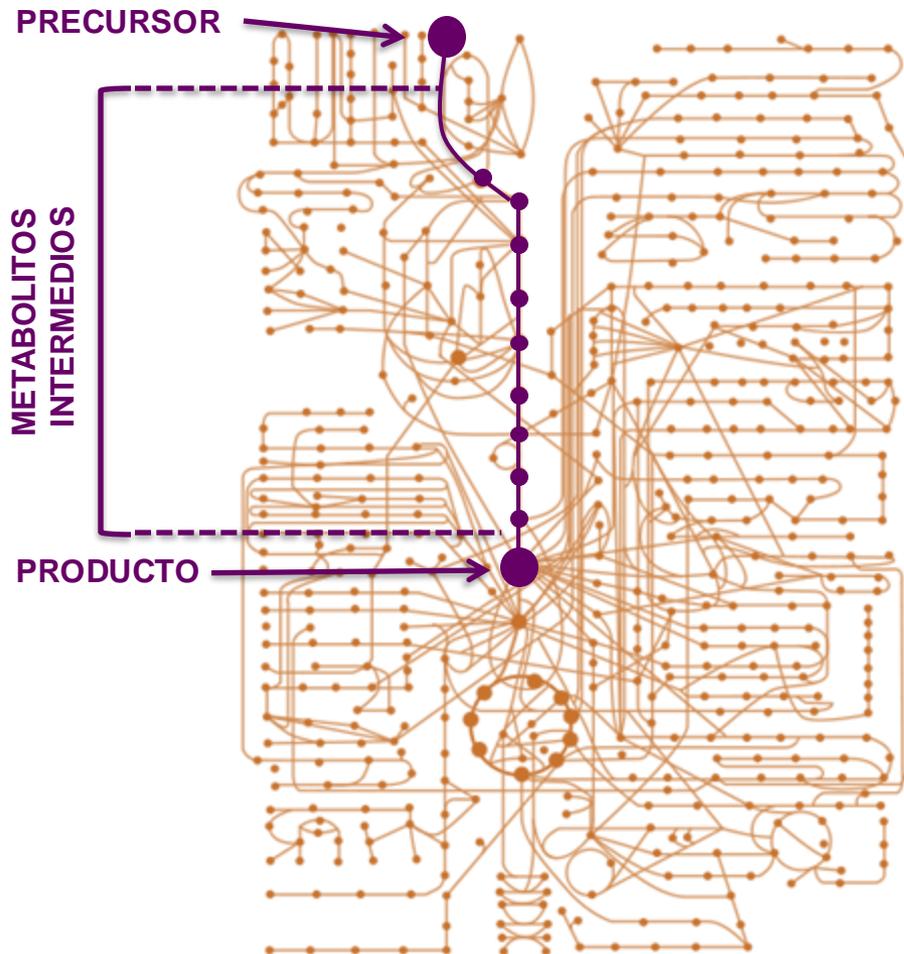
## **TEMA 8. Introducción al Metabolismo y Bioenergética.**

Panorama del Metabolismo Energético. Anabolismo y Catabolismo. Rutas Centrales del Metabolismo. Principios Generales sobre Regulación Metabólica. Principios de Bioenergética. Energía Libre. Procesos Irreversibles. Reacciones Acopladas. Papel Central del ATP en el Metabolismo Energético. Hidrólisis del ATP. Otros compuestos Ricos en Energía. Transferencia de Grupos Fosfato. Reacciones de Oxido-Reducción Biológica. Coenzimas Transportadores de Electrones. Vitaminas.

# CONCEPTO DE METABOLISMO

## METABOLISMO

Conjunto **ordenado** de todas las reacciones químicas que se producen en una célula u organismo. La imagen muestra el esquema de todas las reacciones químicas que tienen lugar en una célula eucariota.



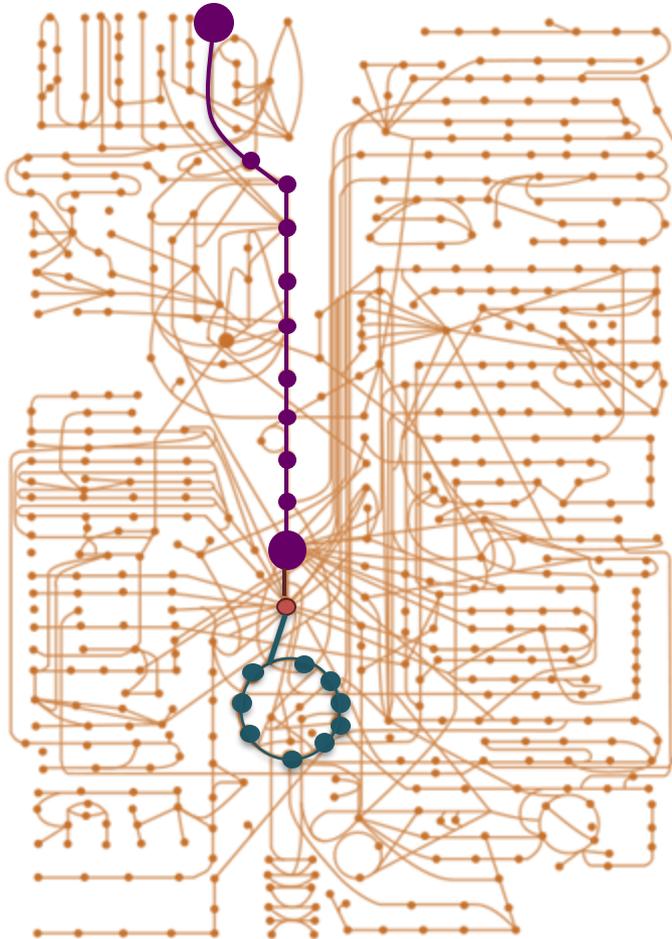
Las diferentes reacciones del metabolismo se encuentran organizadas o encadenadas formando **RUTAS METABÓLICAS**.

EJ. La **GLUCOLISIS** es una ruta metabólica que consta de diez pasos, a través de la cual una molécula de **Glucosa (PRECURSOR)** se transforma en dos moléculas de **Piruvato (PRODUCTO)**, pasando por una serie de metabolitos intermedios.

# CONCEPTO DE METABOLISMO

## METABOLISMO

Conjunto **ordenado** de todas las reacciones químicas que se producen en una célula u organismo. La imagen muestra el esquema de todas las reacciones químicas que tienen lugar en una célula eucariota.



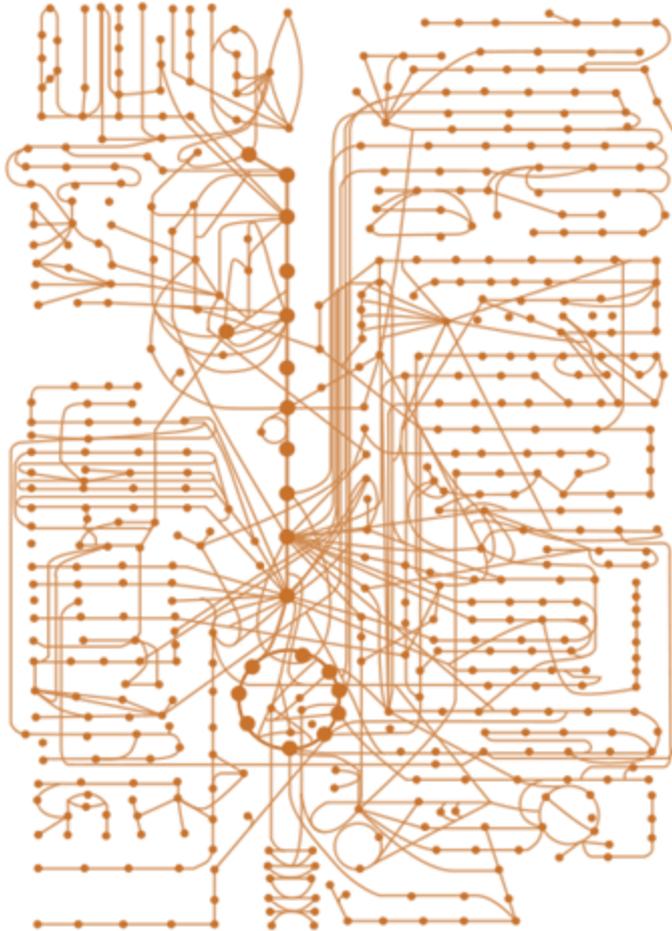
Las diferentes reacciones del metabolismo se encuentran organizadas o encadenadas formando **RUTAS METABÓLICAS**.

Las rutas metabólicas están **COORDINADAS Y SON INTERDEPENDIENTES**:  
Por ejemplo, la Glucólisis (en morado) genera piruvato a partir de glucosa. Ese piruvato se convertirá en Acetil-Coa (en naranja en el esquema), que es una de las moléculas principales del metabolismo, para a continuación entrar en el Ciclo de Krebs (marcado en verde). Por lo tanto, la Glucólisis y el Ciclo de Krebs son *interdependientes* y están perfectamente *coordinados*.

# CONCEPTO DE METABOLISMO

## METABOLISMO

Conjunto **ordenado** de todas las reacciones químicas que se producen en una célula u organismo. La imagen muestra el esquema de todas las reacciones químicas que tienen lugar en una célula eucariota.



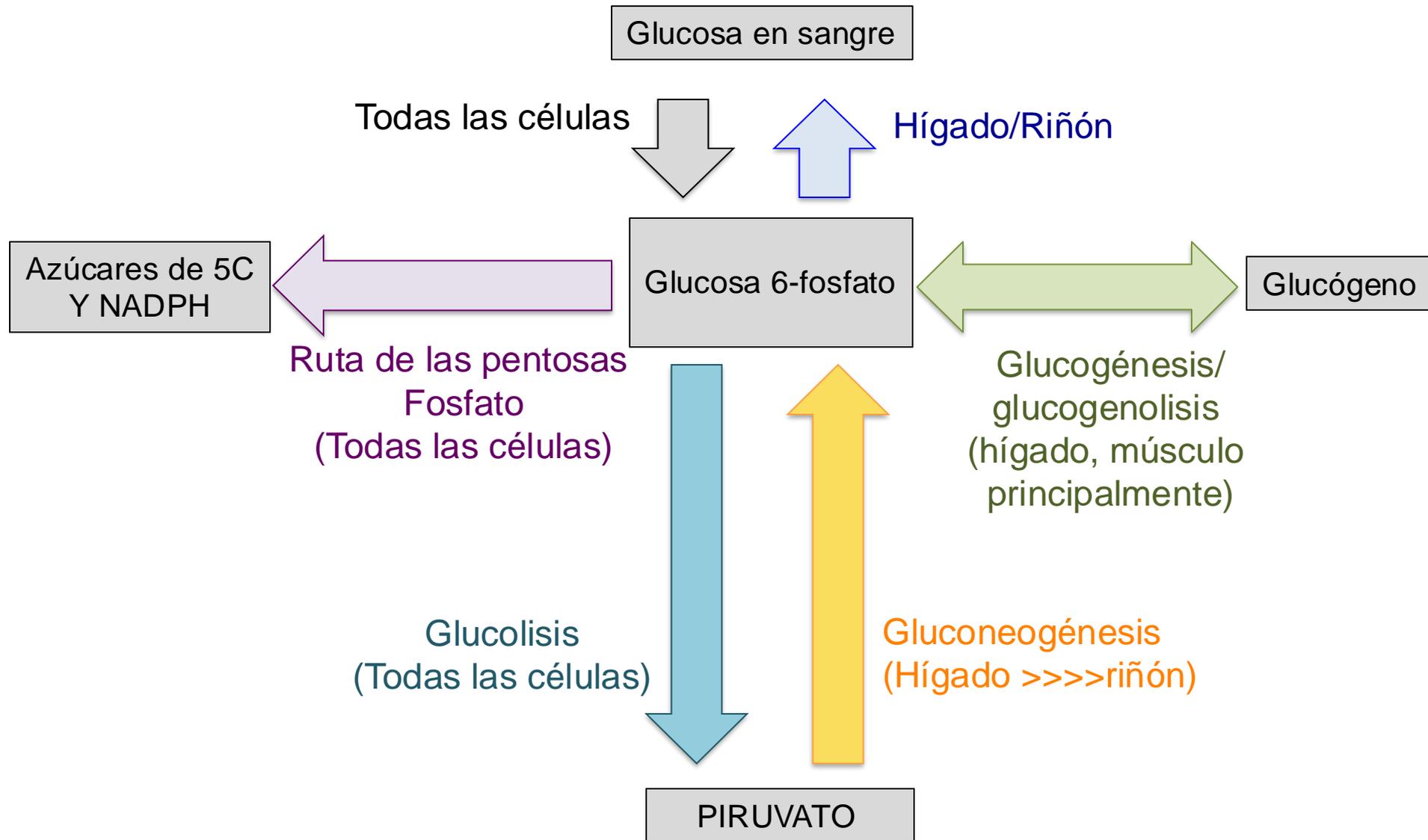
## CARÁCTERÍSTICAS DEL METABOLISMO

Las rutas metabólicas son muchas, pero **las rutas centrales del metabolismo son pocas** y son similares en todas las células vivas.

**Solo un número reducido de moléculas son centrales en el metabolismo (ej, el Acetil-CoA).**

Aunque hay rutas metabólicas que se producen en todas las células de nuestro organismo, también existen células y tejidos especializados en funciones metabólicas concretas.

# RUTAS METABÓLICAS EN LOS DISTINTOS TEJIDOS.



# CÉLULAS Y TEJIDOS Y RUTAS METABÓLICAS QUE REALIZAN

RUTA METABÓLICA	HÍGADO	TEJIDO ADIPOSO	MÚSCULO	CEREBRO	RIÑÓN
Glucolisis → Piruvato	++	+	++	++	++
Oxidación Ac-CoA → CO <sub>2</sub>	++	+	+	+	++
Glucolisis → Lactato	+	+	+++ (1)	-	+
Gluconeogénesis	++	-	-	-	+
Oxidación AGs → CO <sub>2</sub>	++	+	++	-	+
Síntesis AGs y TAGs	++	+	-	-	-
Síntesis Cuerpos Cetónicos	++	-	-	-	-
Oxidación Cuerpos Cetónicos	-	+	++	++ (2)	-
Síntesis y degradación Glucógeno	++	-	++	-	+
Ciclo de la Urea	++	-	-	-	-
Síntesis de Nucleótidos	++	-	-	+	-

**AGs:** Ácidos Grasos

**TAGs:** Triacilgliceroles

(1) En ejercicio

(2) En ayuno prolongado

# CONCEPTO DE METABOLISMO

## METABOLISMO

Conjunto **ordenado** de todas las reacciones químicas que se producen en una célula u organismo. La imagen muestra el esquema de todas las reacciones que tienen lugar en una célula eucariota.



### CARÁCTERÍSTICAS DEL METABOLISMO

Las rutas metabólicas son muchas, pero **las rutas centrales del metabolismo son pocas** y son similares en todas las células vivas.

**Solo un número reducido de moléculas son centrales en el metabolismo** (ej, el Acetil-CoA).

Aunque hay rutas metabólicas que se producen en todas las células de nuestro organismo, también existen células y tejidos especializados en funciones metabólicas concretas.

**LAS RUTAS METABÓLICAS ESTÁN REGULADAS.  
LOS MECANISMOS DE REGULACIÓN DE TODAS LAS RUTAS SON SIMILARES.**

# REGULACIÓN DEL METABOLISMO

## ¿POR QUÉ ES NECESARIO REGULAR EL METABOLISMO?

1. **Las velocidades de las diferentes rutas anabólicas y catabólicas deben de estar adaptadas a las necesidades de la célula.**
2. **Hay que evitar el funcionamiento simultáneo de las rutas de biosíntesis y degradación con efectos opuestos (CICLOS FÚTILES).**

# REGULACIÓN DEL METABOLISMO

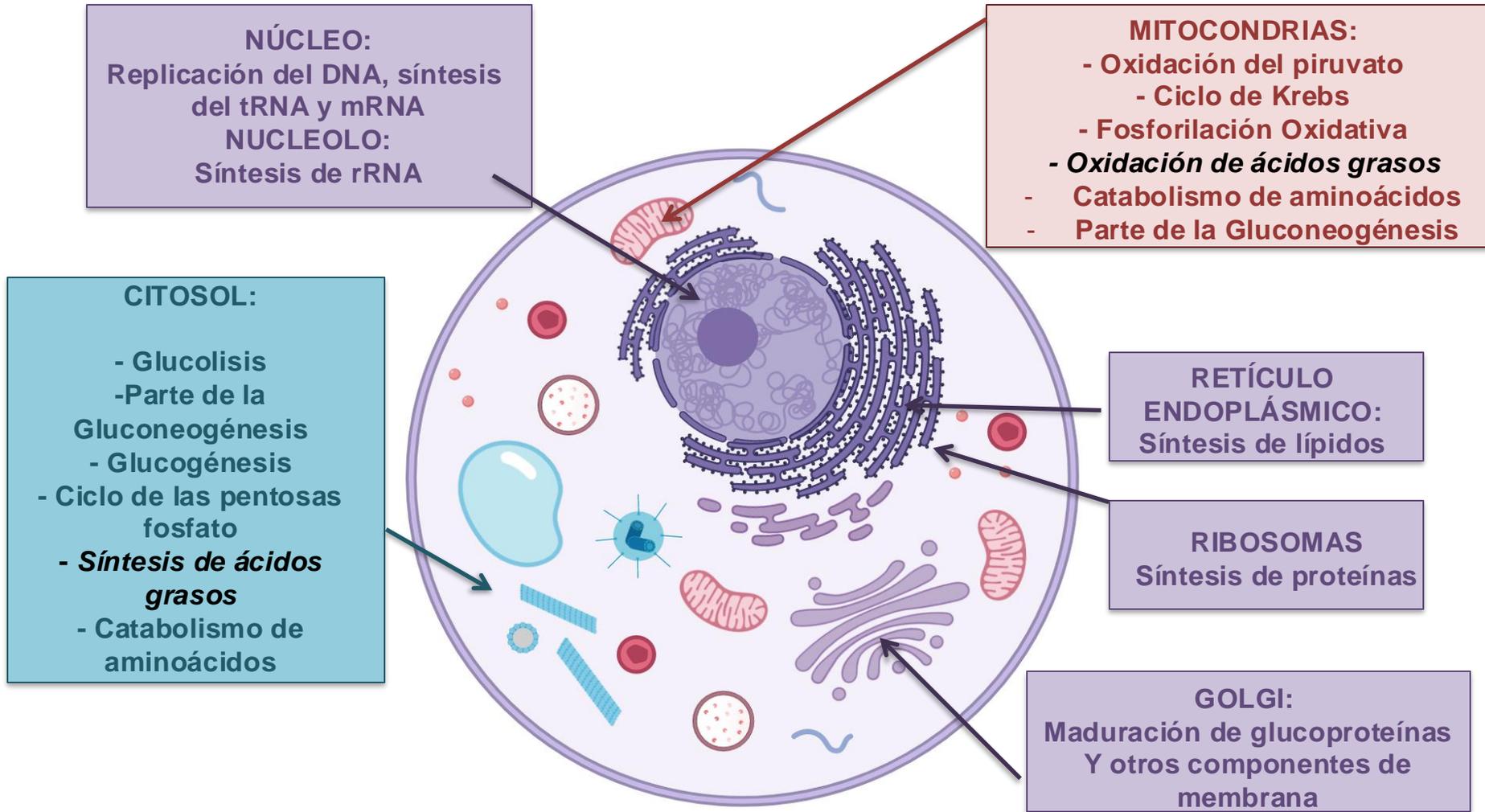
## ¿POR QUÉ ES NECESARIO REGULAR EL METABOLISMO?

1. **Las velocidades de las diferentes rutas anabólicas y catabólicas deben de estar adaptadas a las necesidades de la célula.**
2. **Hay que evitar el funcionamiento simultáneo de las rutas de biosíntesis y degradación con efectos opuestos.**

## NIVELES DE REGULACIÓN DEL METABOLISMO

1. **DISPONIBILIDAD DE SUSTRATO (TRANSPORTADORES).** Si no hay un sustrato disponible en la célula, porque su transportador no ha permitido su entrada a la célula, a ruta metabólica no se llevará a cabo.
2. **COMPARTIMENTALIZACIÓN CELULAR.** La compartimentalización del metabolismo en determinados orgánulos en las células eucariotas permite concentrar enzimas y sustratos de una misma ruta metabólica dentro del mismo orgánulo, facilitando que se produzcan las reacciones químicas, y también puede actuar separando las rutas para que no interfieran entre ellas (ej. la biosíntesis de ácidos grasos tiene lugar en el citoplasma y su oxidación tiene lugar en la mitocondria).

# COMPARTIMENTALIZACIÓN CELULAR



La segregación de vías opuestas (catabolismo y anabolismo) previene su interferencia directa, lo que permite la coexistencia de rutas que de otro modo competirían por los mismos sustratos.

# COMPARTIMENTALIZACIÓN CELULAR

NÚCLEO:  
pH= 7,2

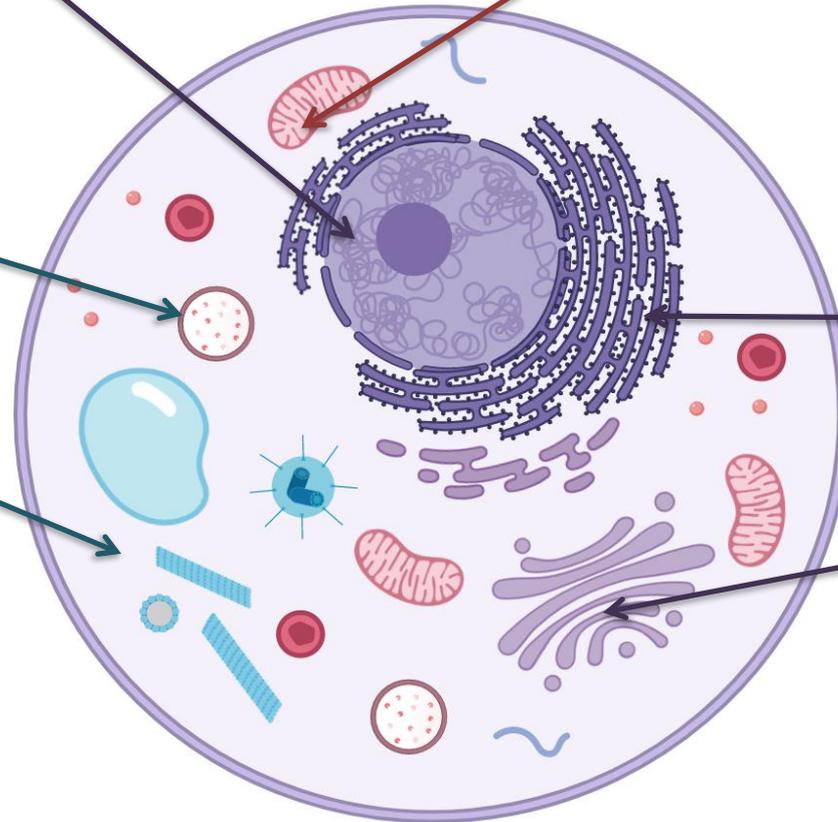
MITOCONDRIAS  
pH= 8

Lisosoma:  
pH= 4.7

RETÍCULO  
ENDOPLÁSMICO:  
pH= 7.2

CITOSOL:  
pH= 7.2

GOLGI:  
pH= de 6 a 6.7



La existencia de diferentes orgánulos hace que puedan darse **MICROAMBIENTES QUÍMICOS**. Diferentes compartimentos ofrecen entornos únicos con condiciones óptimas de pH y potencial redox para ciertas reacciones enzimáticas (ej. enzimas que actúan en los lisosomas tienen su actividad óptima a pH ácido).

# REGULACIÓN DEL METABOLISMO

## ¿POR QUÉ ES NECESARIO REGULAR EL METABOLISMO?

1. Las velocidades de las diferentes rutas anabólicas y catabólicas deben de estar adaptadas a las necesidades de la célula.
2. Hay que evitar el funcionamiento simultáneo de las rutas de biosíntesis y degradación con efectos opuestos.

## NIVELES DE REGULACIÓN DEL METABOLISMO

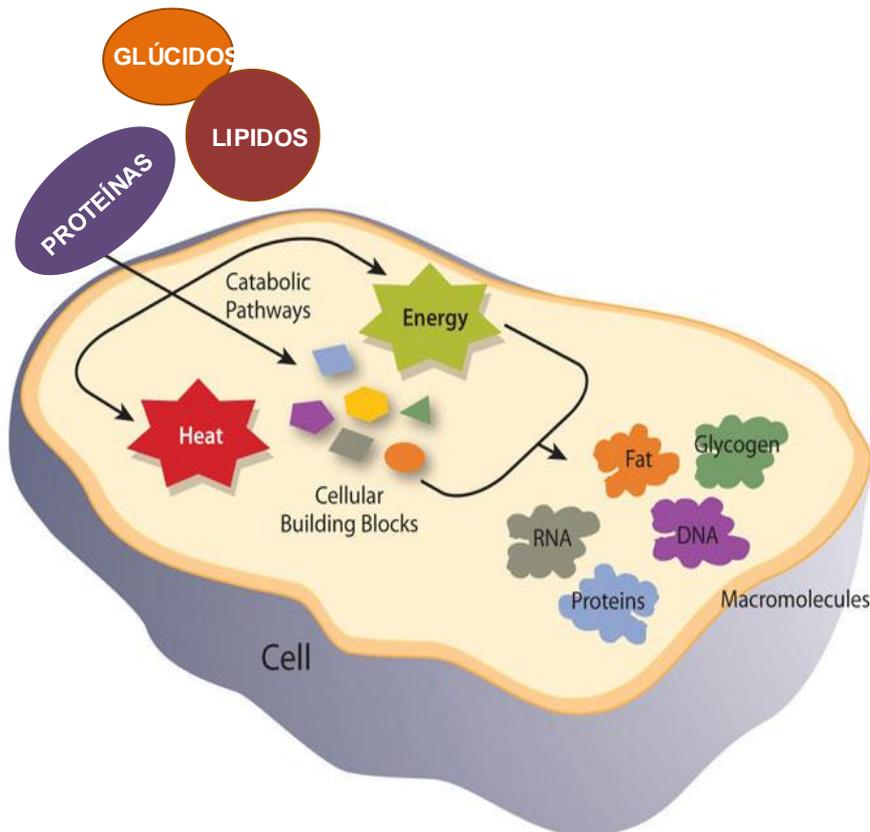
1. **DISPONIBILIDAD DE SUSTRATO (TRANSPORTADORES)**
2. **COMPARTIMENTALIZACIÓN CELULAR**
3. **REGULACIÓN ENZIMÁTICA:**
  - **MODULADORES ALOSTÉRICOS.** Regulación por ENZIMAS ALOSTÉRICOS capaces de cambiar su actividad catalítica en respuesta a efectores alostéricos (activadores o inhibidores) .
  - **MODIFICACIÓN COVALENTE DE ENZIMAS.** Fosforilación/desfosforilación, catalizadas por quinasas y fosfatasas respectivamente.
  - **INDUCCIÓN ENZIMÁTICA.** La inducción enzimática es el aumento de la síntesis de una enzima en respuesta a la presencia de un sustrato, fármaco u otro estímulo.

# CONCEPTO DE METABOLISMO

## METABOLISMO

También puede definirse como un conjunto de reacciones que transforman la materia con intercambio de energía.

### MOLÉCULAS ORGÁNICAS COMPLEJAS



### EL METABOLISMO PERMITE A LAS CÉLULAS:

- **OBTENER ENERGÍA A PARTIR DE SU ENTORNO** (energía química de los nutrientes en las células animales, energía solar en las células vegetales)

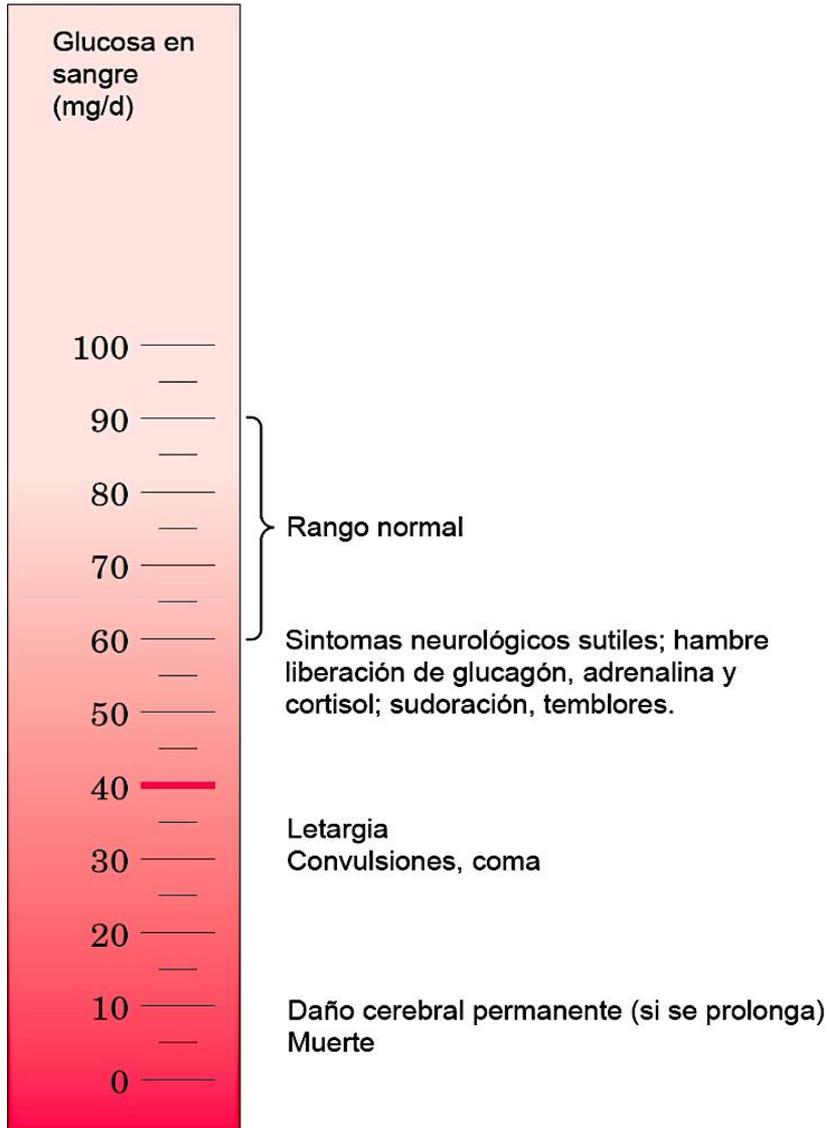
- **SINTETIZAR Y DEGRADAR BIOMOLÉCULAR REQUERIDAS EN FUNCIONES CELULARES FUNDAMENTALES** (hormonas, neurotransmisores, etc)

- **POLIMERIZAR PRECURSORES MONOMÉRICOS A PROTEÍNAS, ÁCIDOS NUCLÉICOS, POLISACÁRIDOS, ETC.**

### EL METABOLISMO PERMITE A NUESTRO ORGANISMO:

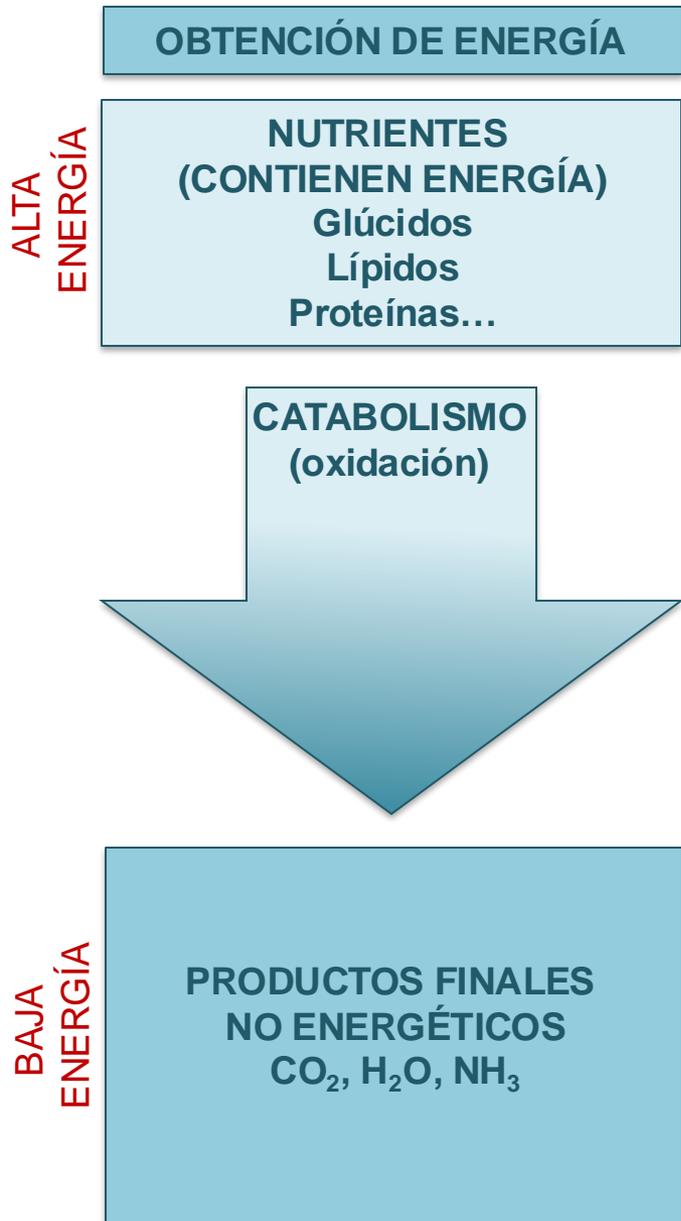
- **MANTENER LOS NIVELES DE GLUCOSA SANGUÍNEA.**

# EL MANTENIMIENTO DE LOS NIVELES DE GLUCOSA ES UNA DE LAS FUNCIONES EL CONTROL DEL METABOLISMO HUMANO

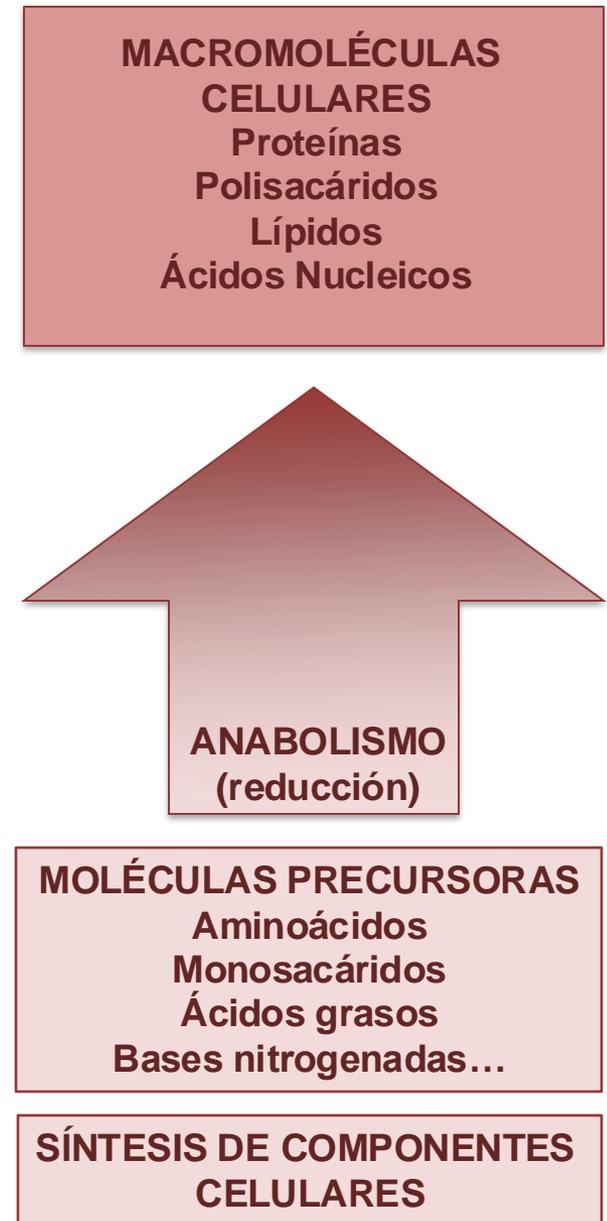


En condiciones de ayuno, la concentración de glucosa en sangre se mantiene normalmente entre 60 y 100 mg/dL. Cuando estos niveles comienzan a descender, el organismo responde inicialmente con síntomas neurológicos, como sensación de hambre, sudoración y temblores. Si la hipoglucemia se agrava, puede derivar en convulsiones e incluso en la muerte. Esto ocurre debido a la dependencia absoluta del cerebro de la glucosa como fuente de energía, lo cual impone condiciones específicas a la regulación metabólica. Por lo tanto, **múltiples rutas metabólicas están destinadas a mantener estos niveles críticos de glucosa en sangre.** El metabolismo energético del organismo se ajusta dinámicamente en función de las necesidades de glucosa, asegurando un equilibrio metabólico adecuado.

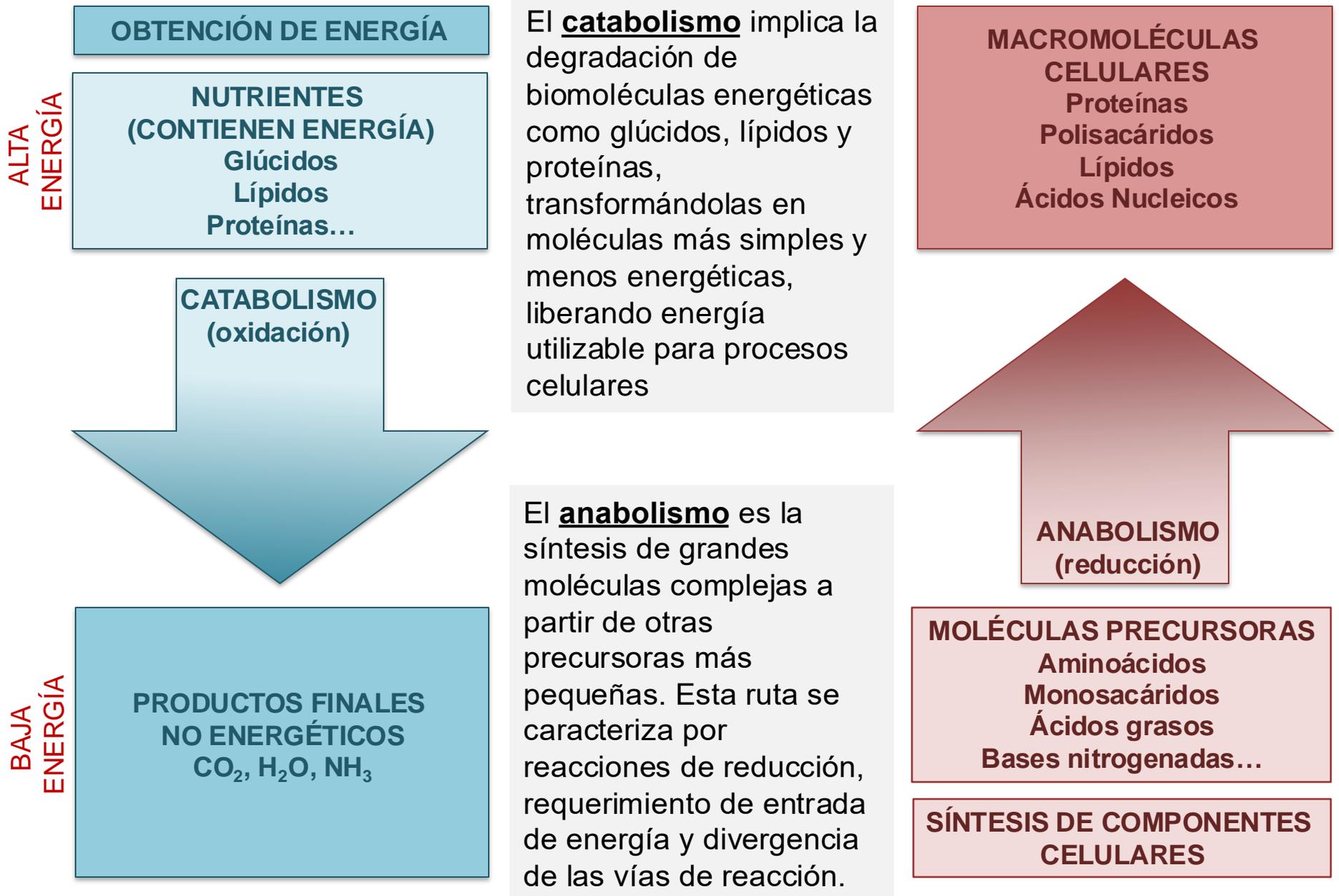
# CATABOLISMO Y ANABOLISMO



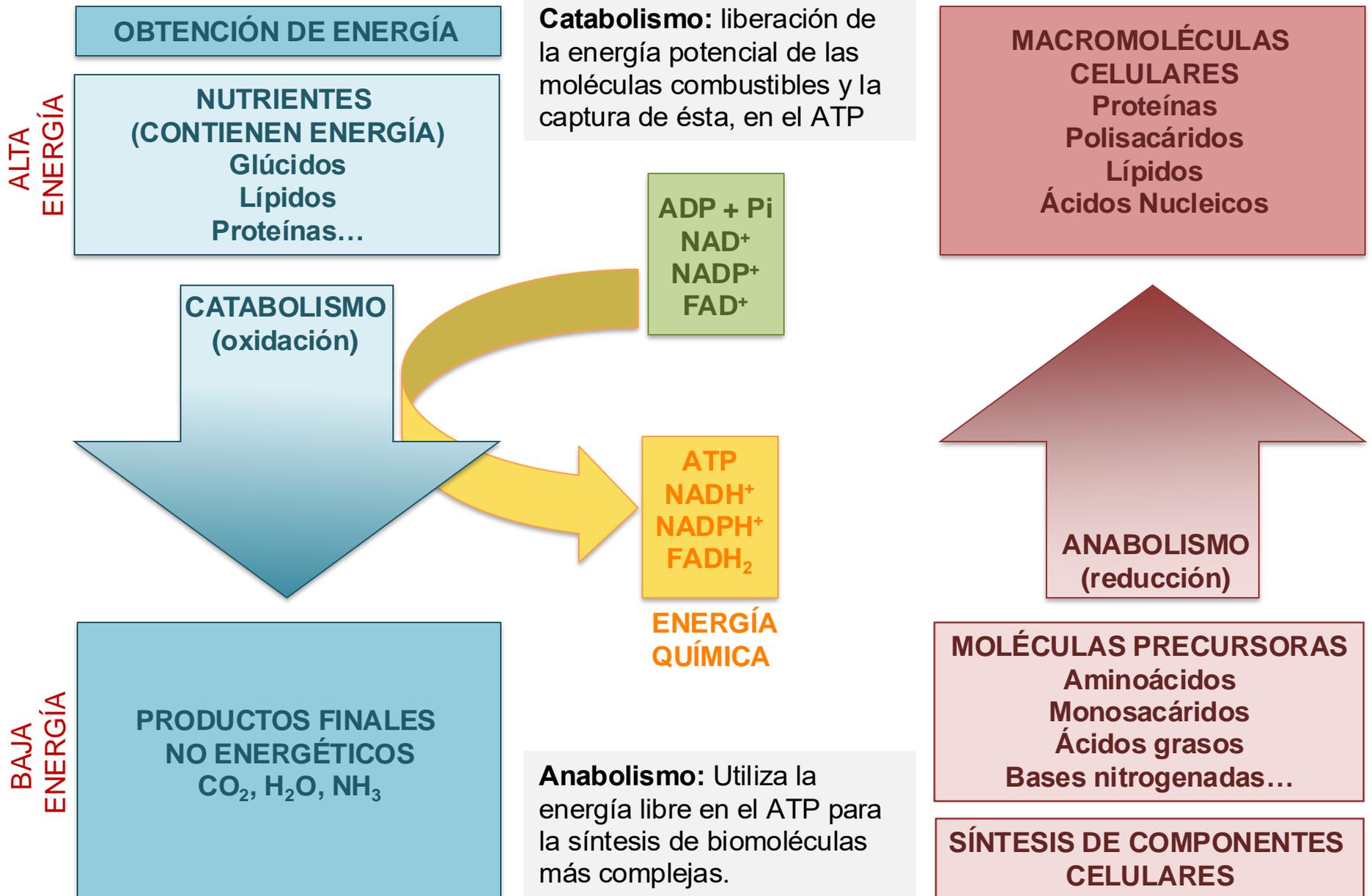
El metabolismo celular se organiza en dos tipos principales de rutas metabólicas: **rutas catabólicas** (degradativas) y **rutas anabólicas** (biosintéticas). Estas rutas convergen en **puntos clave** del metabolismo, donde moléculas centrales, como el **Acetil-CoA**, y rutas comunes, como el **Ciclo de Krebs**, actúan como nexos de integración. Estos puntos de interconexión permiten una coordinación eficiente entre la síntesis y la degradación de biomoléculas, fundamentales para el equilibrio energético y estructural del organismo.



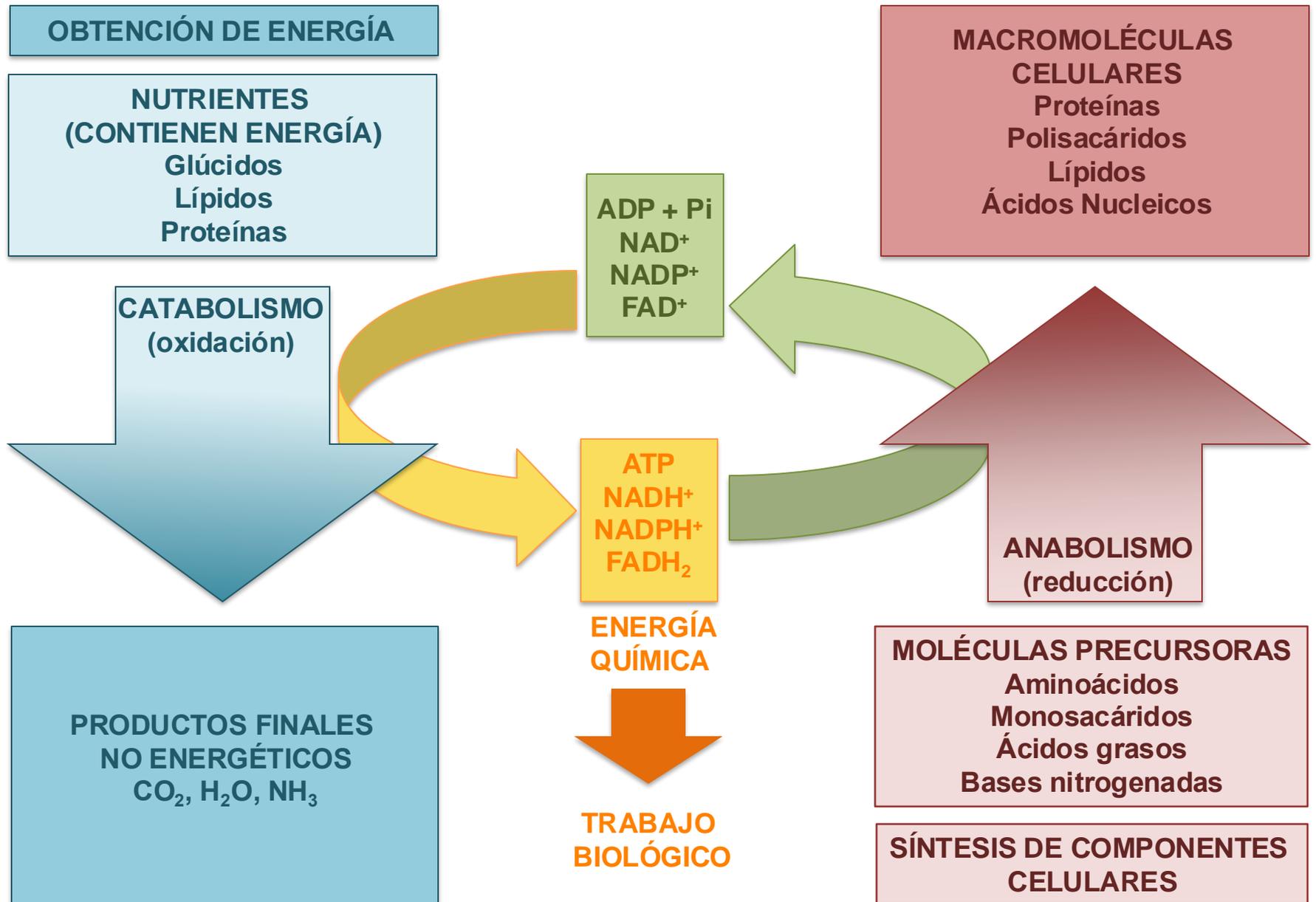
# CATABOLISMO Y ANABOLISMO



# CATABOLISMO Y ANABOLISMO



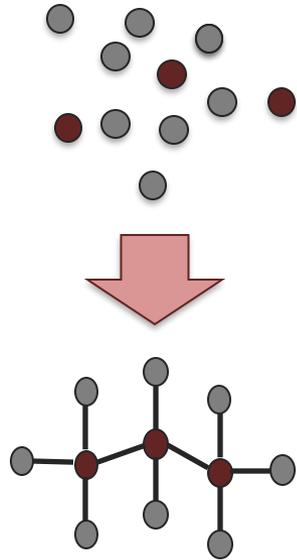
# CATABOLISMO Y ANABOLISMO



# TRABAJO BIOLÓGICO. TIPOS.

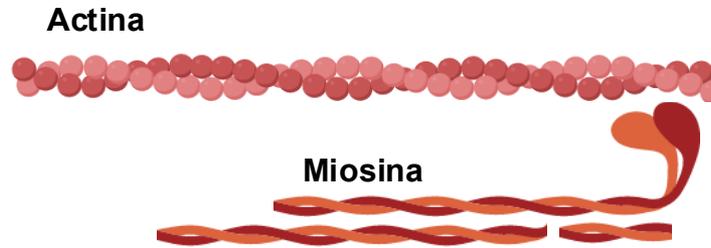
*La ENERGÍA es la capacidad para hacer un trabajo.*

Las células utilizan la energía en forma de ATP para la producción de un trabajo biológico.  
Existen diferentes formas de trabajo Biológico.



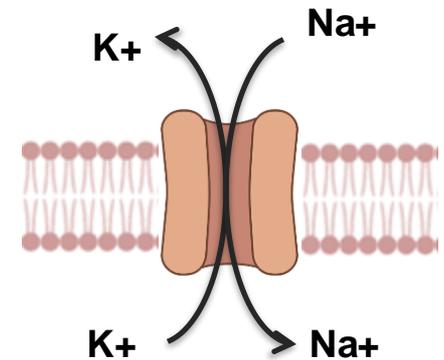
## TRABAJO QUÍMICO

Biosíntesis de moléculas  
(Anabolismo)

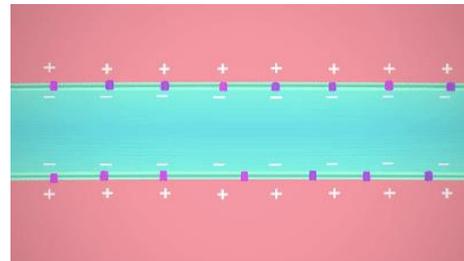


## TRABAJO MECÁNICO

(Contracción Muscular: la hidrólisis de ATP por la miosina genera energía para el deslizamiento de los filamentos de actina, provocando la contracción muscular).

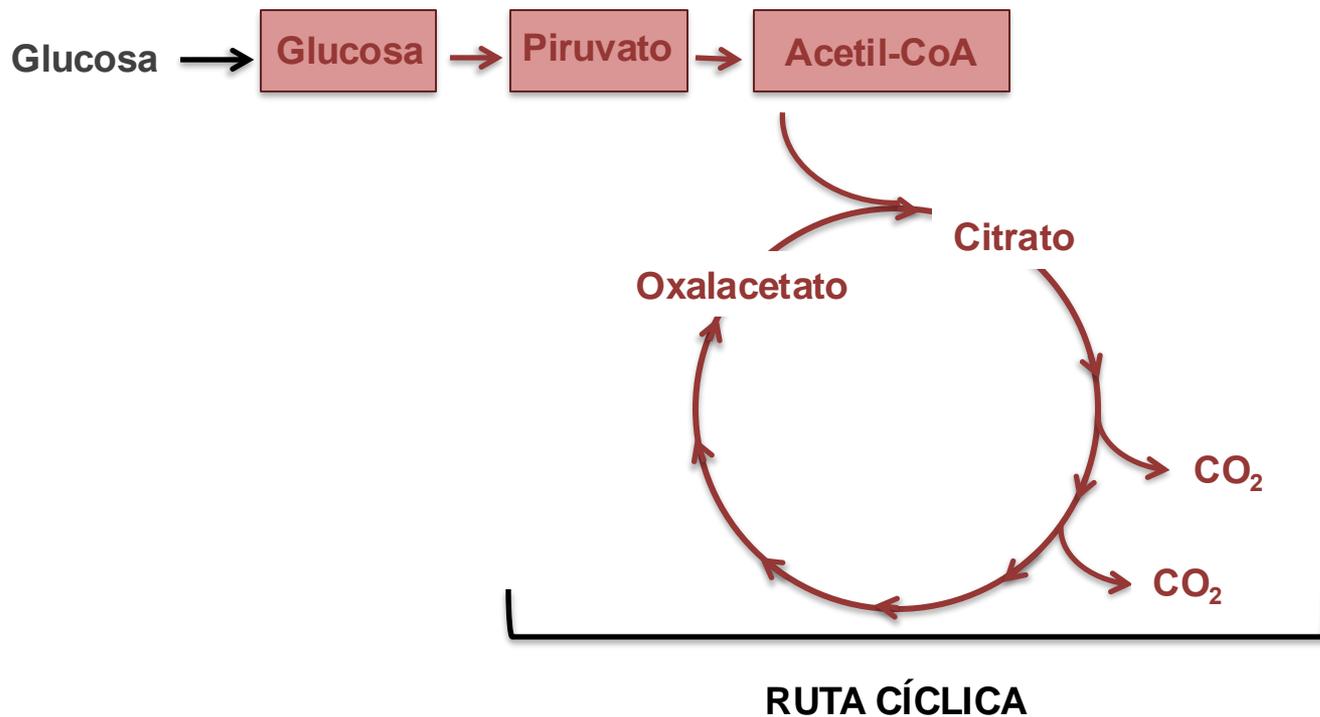


**GRADIENTES OSMÓTICOS**  
(Transporte contra gradiente)



**TRABAJO ELÉCTRICO**  
(Transmisión del Impulso Nervioso)

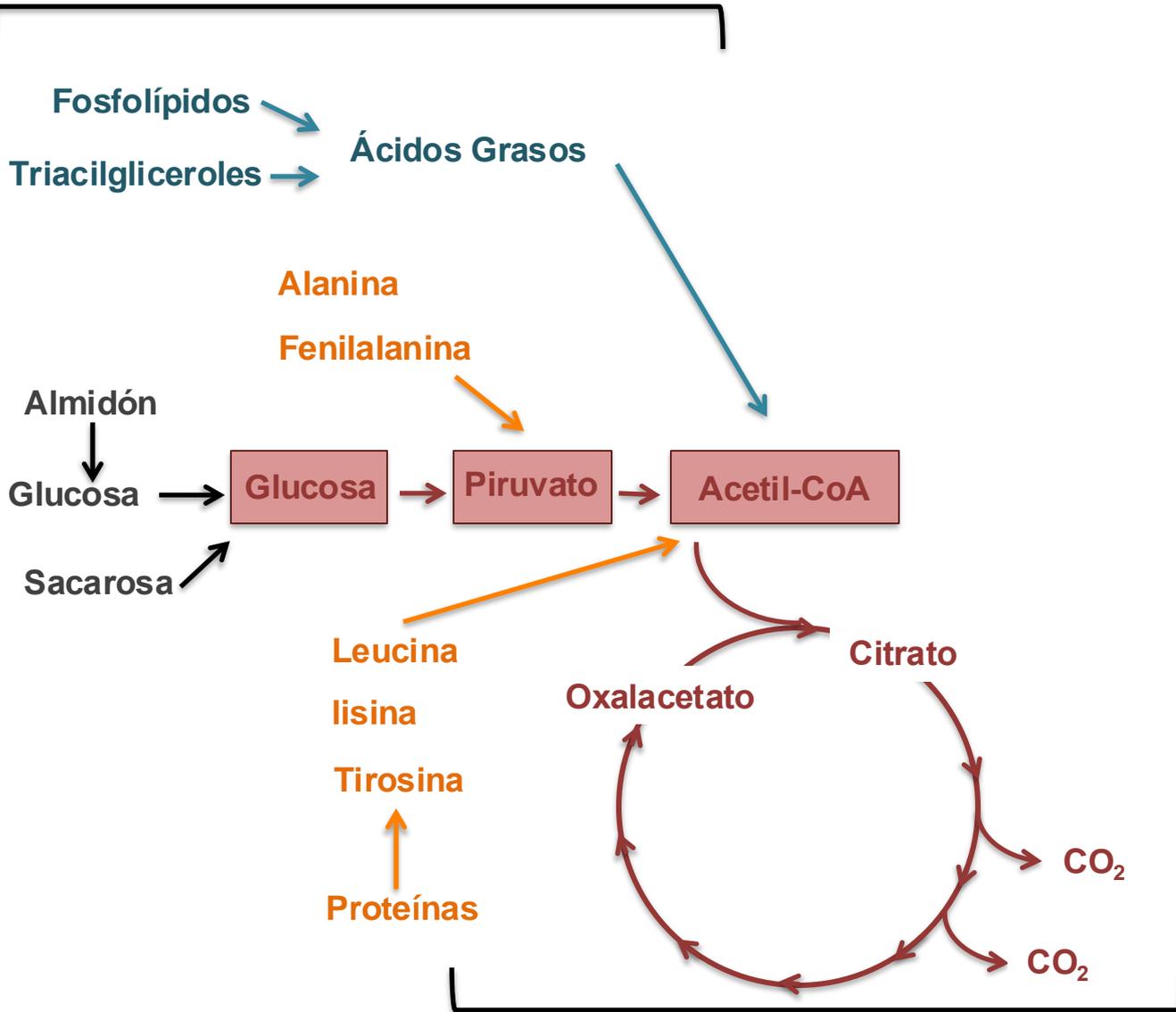
# CATABOLISMO Y ANABOLISMO



Las rutas metabólicas pueden clasificarse según su organización: las **rutas metabólicas lineales**, como la glucólisis, siguen una secuencia definida de reacciones sin retornar al inicio; mientras que las **rutas metabólicas circulares o cíclicas**, como el Ciclo de Krebs, permiten la reutilización de intermediarios, manteniéndose activas de manera cíclica para optimizar el flujo metabólico.

# CATABOLISMO Y ANABOLISMO

## RUTA CONVERGENTE



Las rutas **catabólicas son convergentes** porque degradan una gran variedad de moléculas complejas, como glúcidos, lípidos y proteínas, hasta producir un número reducido de intermediarios comunes, como el **Acetil-CoA**.

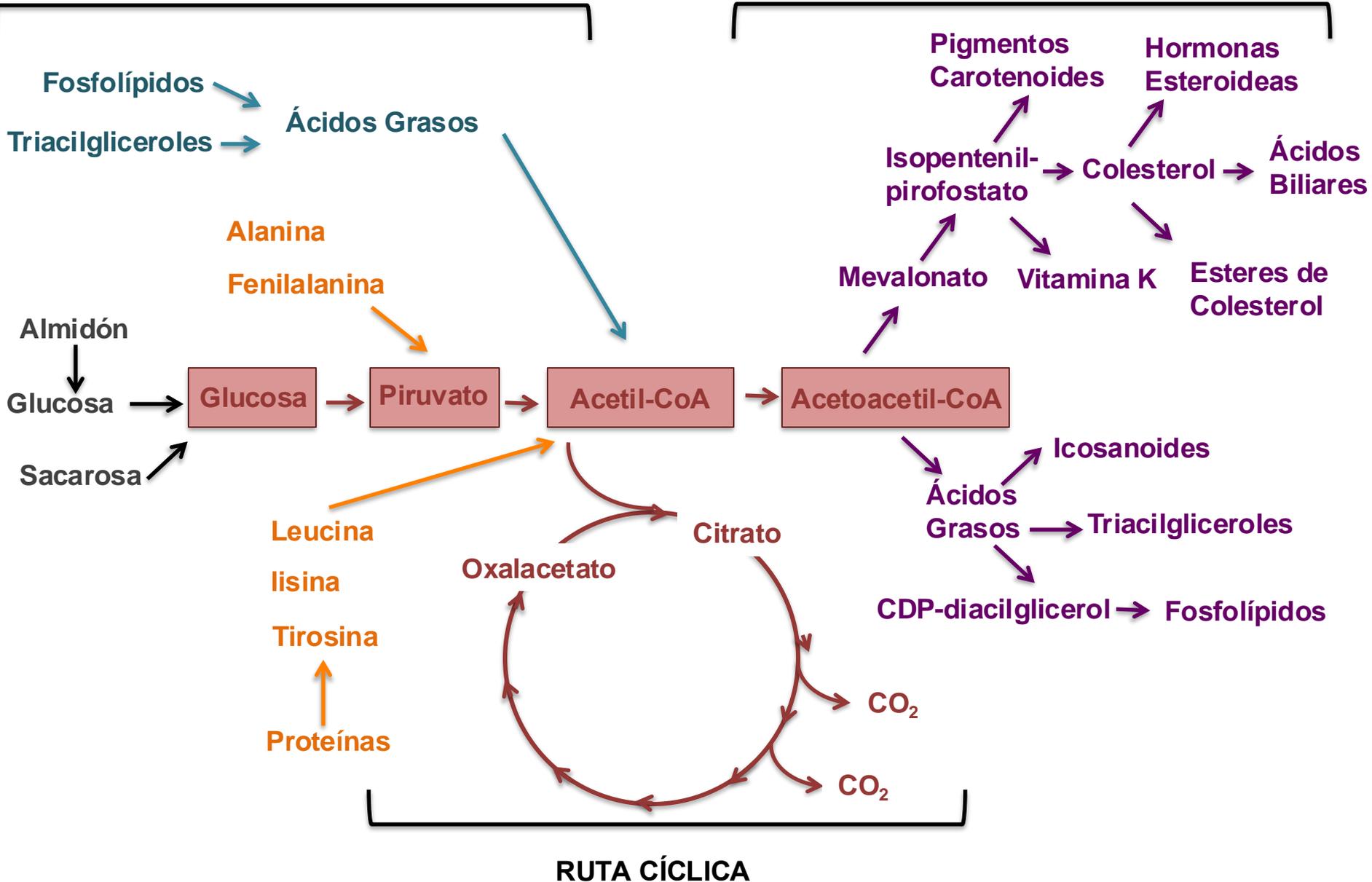
En contraste, **las rutas anabólicas son divergentes**, ya que a partir de unos pocos precursores sencillos, generan una amplia gama de moléculas complejas necesarias para el organismo.

## RUTA CÍCLICA

# CATABOLISMO Y ANABOLISMO

## RUTA CONVERGENTE

## RUTA DIVERGENTE



# CONCEPTO DE METABOLISMO

Como hemos visto, los intercambios de energía están en el centro del metabolismo.

EN CADA REACCIÓN METABÓLICA HAY UN INTERCAMBIO DE ENERGÍA, ESTO PUEDE IMPLICAR LIBERACIÓN O CONSUMO DE ENERGÍA

## **BIOENERGÉTICA:**

Rama de la Bioquímica que estudia la transferencia y utilización de energía en los sistemas Biológicos.

Comprende **el estudio cuantitativo de los cambios de energía de las reacciones bioquímicas.**

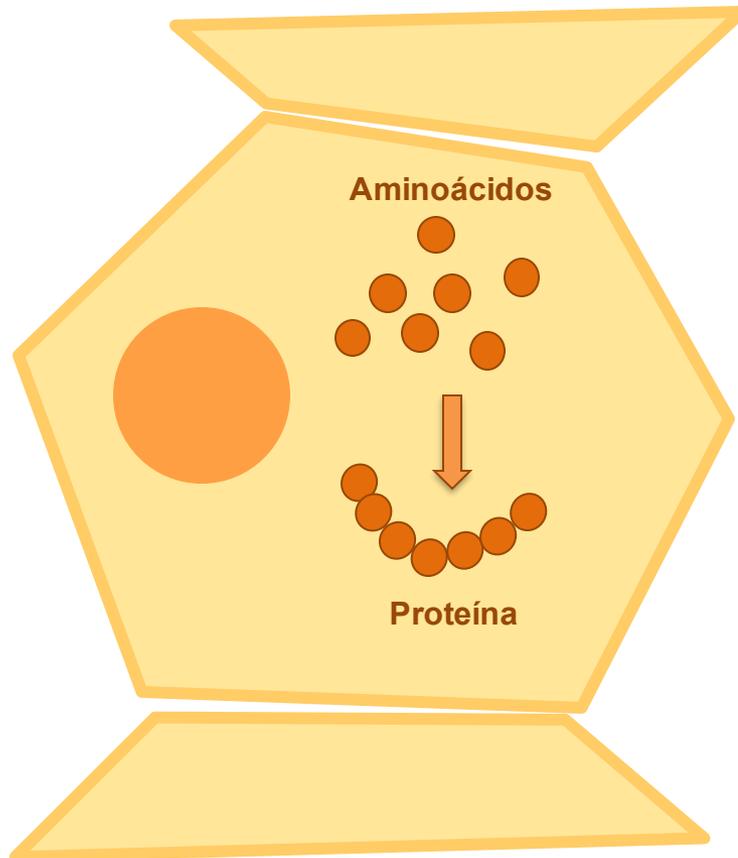
DEPENDIENDO DE SI UNA REACCIÓN PUEDE REALIZARSE SIN APORTE DE ENERGIA O DE SI NECESITA UN APORTE ENERGÉTICO, PODEMOS SABER SI ESA REACCIÓN PUEDE O NO PUEDE PRODUCIRSE EN UNAS CIRCUNSTANCIAS METABÓLICAS DETERMINADAS.

# BIOENERGÉTICA

## SEGUNDA LEY DE LA TERMODINÁMICA. ANALIZA SI UN PROCESO ES O NO POSIBLE

Ningún proceso natural ocurre a menos que esté acompañado de un aumento de ENTROPÍA en el universo.

**ENTROPÍA(S):** “Es una medida del grado de DESORDEN o de AZAR de un sistema”



LA SEGUNDA LEY DE LA TERMODINÁMICA NOS INDICA SI UN PROCESO ES O NO POSIBLE.

UNA PROCESO (UNA REACCIÓN QUÍMICA) ES POSIBLE SOLO SI SE PRODUCE CON UN AUMENTO DEL GRADO DE DESORDEN DEL UNIVERSO, ES DECIR, UN AUMENTO DE ENTROPIA (S).

CUANDO HABLAMOS DE REACCIONES QUÍMICAS LAS VARIACIONES DE ENTROPIA SON MUY PEQUEÑAS, CASI DESPRECIABLES.

**Necesitamos otra función diferente a la Entropía para estudiar si una reacción química es o no posible. Esta función es la Energía Libre (G)**

# ENERGÍA LIBRE DE GIBBS (G)

En todas las reacciones químicas se produce un cambio o variación de **Energía Libre  $\Delta G$** .



En la conversión de unas moléculas (A y B) en otras (C y D) hay dos procesos que pueden dar lugar a cambios de energía

- Rotura y formación de enlaces (cambio de entalpía)
- Aumento o disminución del desorden (cambios de entropía)

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

$\Delta H$  es LA VARIACIÓN de ENTALPÍA

$\Delta S$  es LA VARIACIÓN de ENTROPÍA

T es la temperatura del sistema en grados Kelvin

**$\Delta H$** = El cambio de Entalpía ( $\Delta H$ ) en una reacción química, a temperatura y presión constantes, es igual a la energía de los enlaces químicos de los productos menos la energía de los enlaces químicos de los reactivos.

**$T\Delta S$** = Variación de Entropía (relacionada con el grado de desorden del sistema). ( $\Delta S$  es generalmente insignificante en las reacciones químicas)

# ENERGÍA LIBRE DE GIBBS (G)

En todas las reacciones químicas se produce un cambio o variación de energía libre  $\Delta G$ .



En la conversión de unas moléculas en otras hay dos procesos que pueden dar lugar a cambios de energía

- Rotura y formación de enlaces (cambio de entalpía)
- Aumento o disminución del desorden (cambios de entropía)

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

$\Delta H$  es LA VARIACIÓN de ENTALPÍA

$\Delta S$  es LA VARIACIÓN de ENTROPÍA

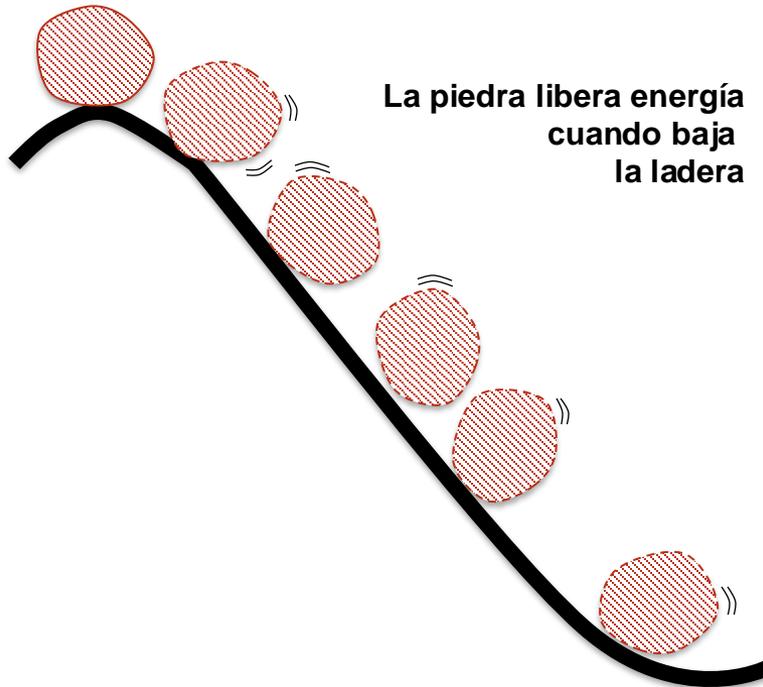
T es la temperatura del sistema en grados Kelvin

**POR LO TANTO, LA VARIACIÓN DE ENERGÍA LIBRE DE GIBBS ES IGUAL A LA DIFERENCIA ENTRE LAS ENERGÍA QUÍMICA CONTENIDA EN LOS ENLACES DE LOS PRODUCTOS MENOS LA ENERGÍA QUÍMICA CONTENIDA EN LOS ENLACES DE LOS REACTIVOS (VARIACIÓN DE ENTALPÍA). EL VALOR POSITIVO O NEGATIVO DE ESTA VARIACIÓN DE ENERGÍA LIBRE NOS VA A INDICAR EL SENTIDO DE LA REACCIÓN, SI UNA REACCIÓN ES O NO ESPONTÁNEA.**

# CONCEPTO DE ESPONTANEIDAD DE UNA REACCIÓN

**Reacción espontánea:** Es similar a dejar caer una roca por la ladera de una montaña. La roca desciende de forma natural porque se mueve hacia un estado de menor energía potencial. De la misma manera, una reacción espontánea (exergónica-que libera energía) ocurre sin necesidad de energía adicional porque el sistema libera energía al avanzar hacia un estado más estable.

Alta Energía  
Potencial



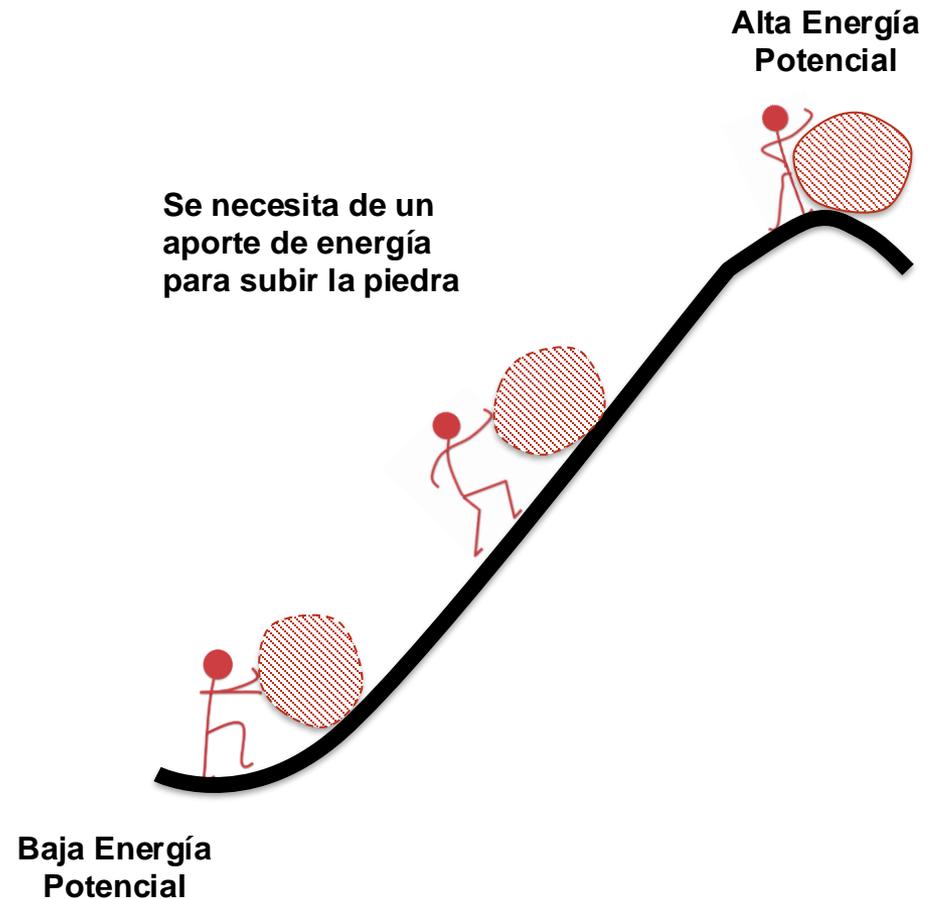
La piedra libera energía  
cuando baja  
la ladera

Baja Energía  
Potencial

La **Energía Potencial** es la energía que tiene un objeto debido a su **posición** o **estado**, y que puede liberarse o transformarse en otro tipo de energía. Por ejemplo, una roca en lo alto de una montaña tiene energía potencial porque puede caer y liberar esa energía al moverse.

# CONCEPTO DE ESPONTANEIDAD DE UNA REACCIÓN

**Reacción no espontánea:** Es como empujar la roca cuesta arriba, lo que requiere un trabajo adicional para vencer la gravedad. En términos bioquímicos, estas son reacciones endergónicas, que no ocurren por sí solas y necesitan un aporte energético externo para llevarse a cabo (Por ejemplo, muchas reacciones requieren la hidrólisis de ATP para que puedan ocurrir).

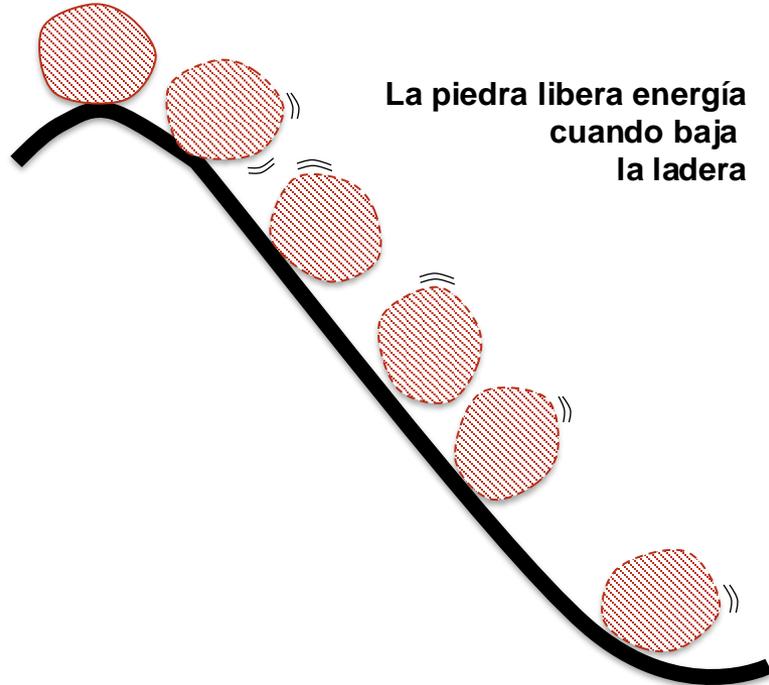


# CONCEPTO DE ESPONTANEIDAD DE UNA REACCIÓN

LA PIEDRA DESCIENDE POR LA LADERA SIN NECESIDAD DE UN APORTE ENERGÉTICO  
**ES UN PROCESO ESPONTÁNEO.**  
EN ESE PROCESO DE DESCENSO SE LIBERA ENERGÍA  
**(PROCESO EXERGÓNICO)**

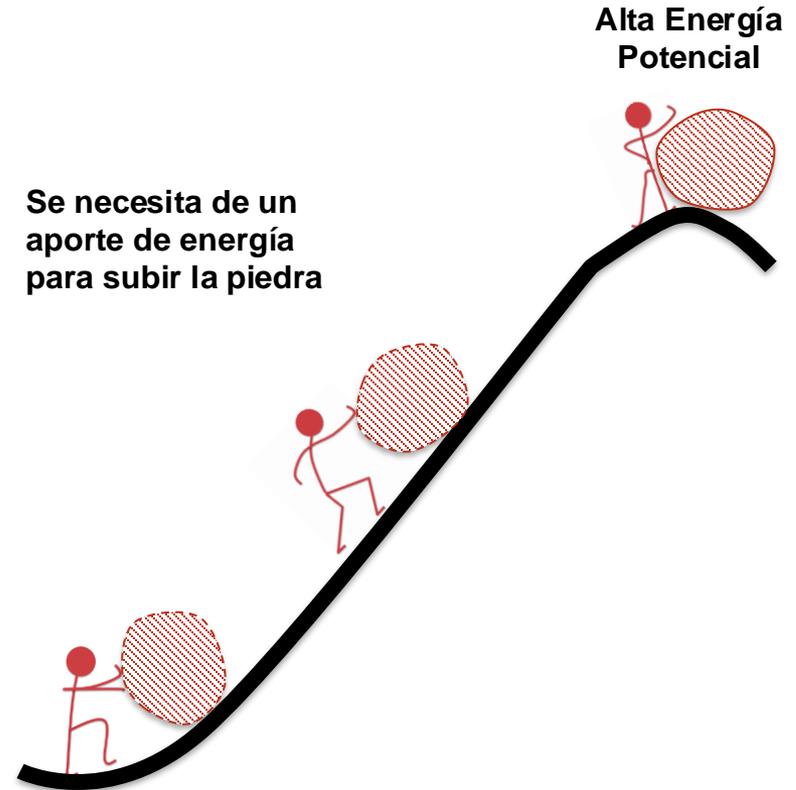
PARA AUMENTAR LA ENERGÍA POTENCIAL DE UN OBJETO (LA PIEDRA), O LO QUE ES LO MISMO, PARA SUBIRLA POR LA LADERA, TENEMOS QUE APLICAR ENERGÍA.  
**ES UN PROCESO NO ESPONTÁNEO.**  
**(PROCESO ENDEERGÓNICO)**

Alta Energía Potencial



La piedra libera energía cuando baja la ladera

Se necesita de un aporte de energía para subir la piedra

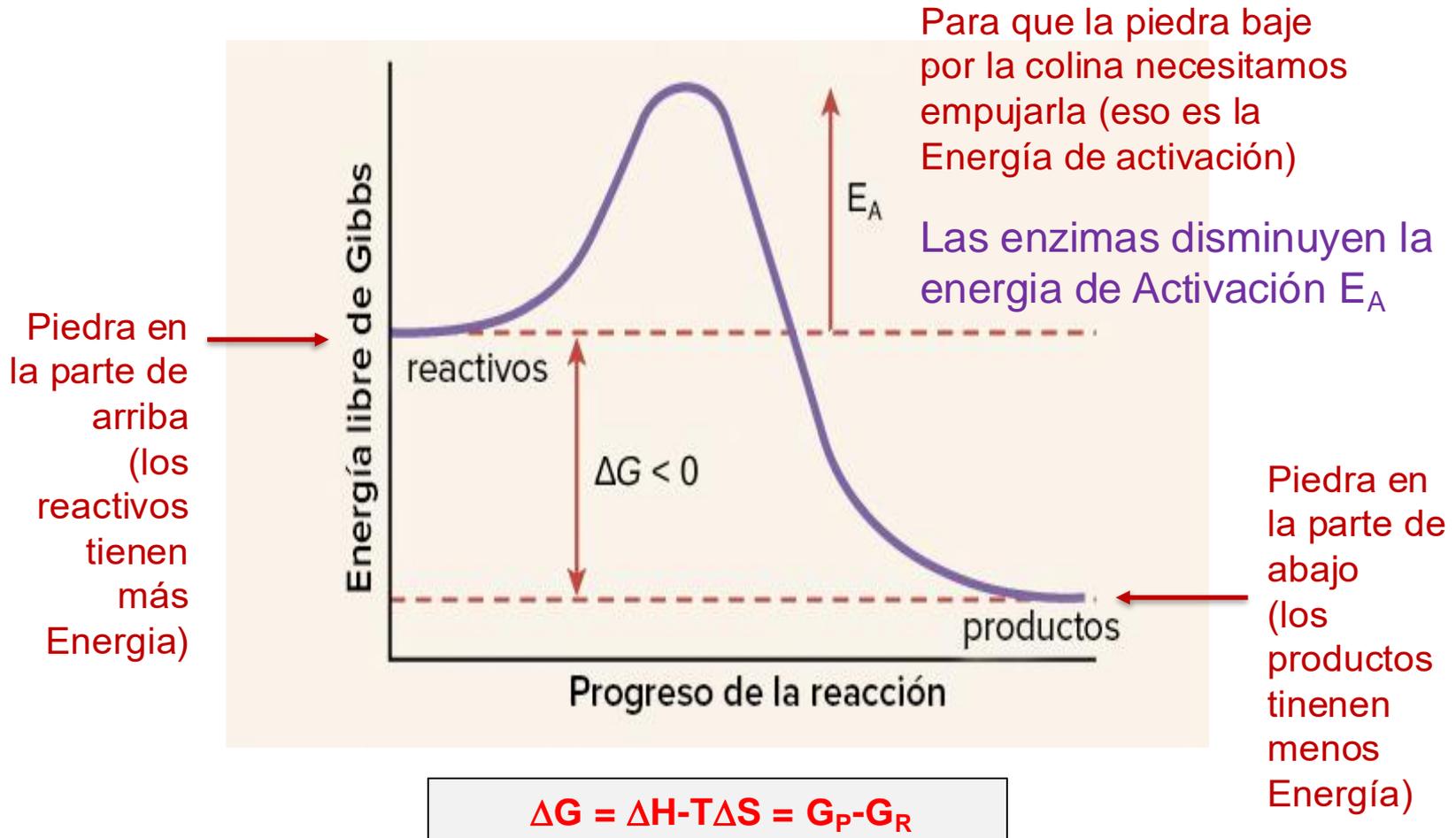


Alta Energía Potencial

Baja Energía Potencial

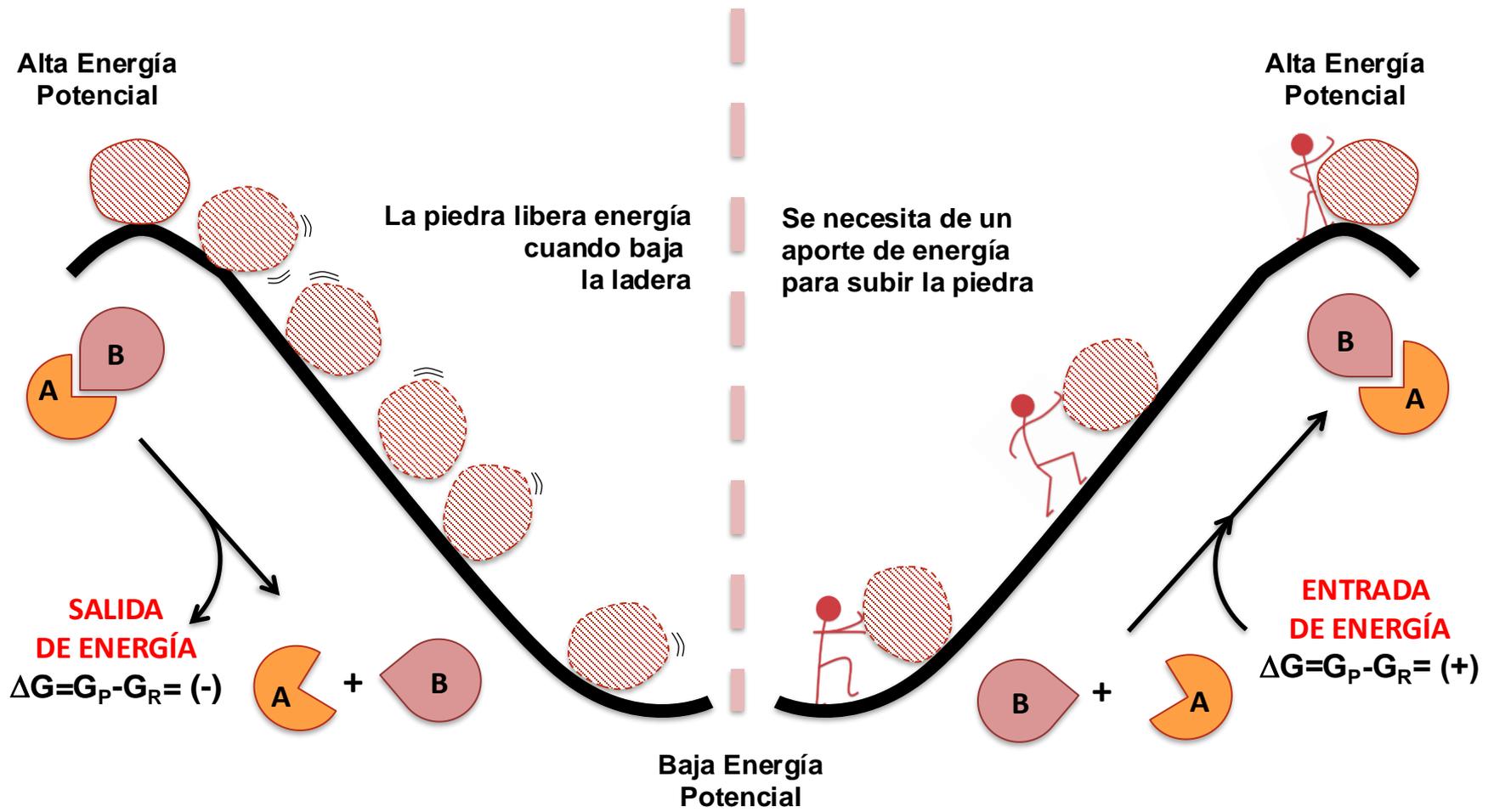
# LA ENERGÍA LIBRE DE GIBBS (G) NOS INFORMA DEL TIPO DE REACCIÓN

UN PROCESO ESPONTÁNEO ES AQUEL QUE, UNA VEZ ACTIVADO, NO NECESITA ENERGÍA PARA LLEVARSE A CABO.



# LA VARIACIÓN DE ENERGÍA LIBRE ( $\Delta G$ ) NOS INFORMA DEL TIPO DE REACCIÓN

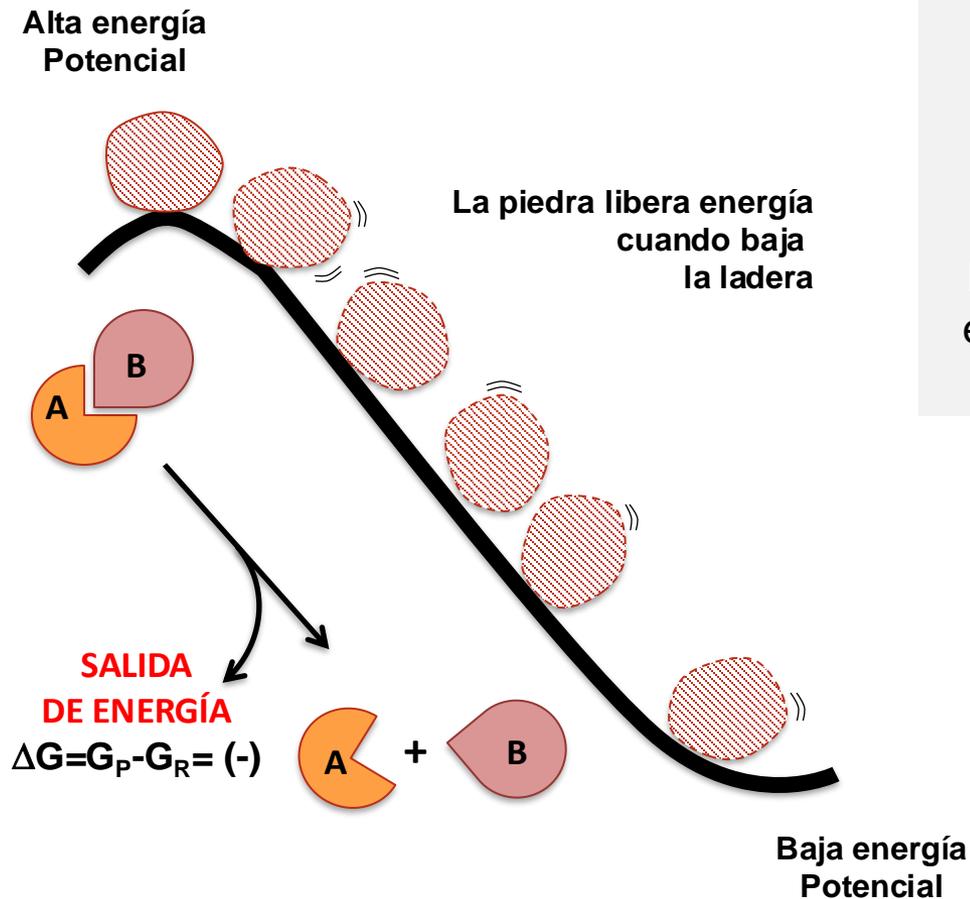
La variación de energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) nos informa del grado de espontaneidad de una reacción.



# LA ENERGÍA LIBRE DE GIBBS (G) NOS INFORMA DEL TIPO DE REACCIÓN

Si  $\Delta G$  (-) REACCIÓN EXERGÓNICA, LIBERA ENERGÍA. Favorable o espontánea

La imagen representa una **reacción espontánea**, donde los reactivos (A y B) tienen alta energía, similar a una roca en la cima de una pendiente (tendrá alta Energía Potencial). A medida que la reacción progresa, los reactivos se transforman en productos con menor energía libre, liberando energía en el proceso (reacción exergónica). Esta liberación de energía ocurre de manera espontánea, sin necesidad de un aporte externo.



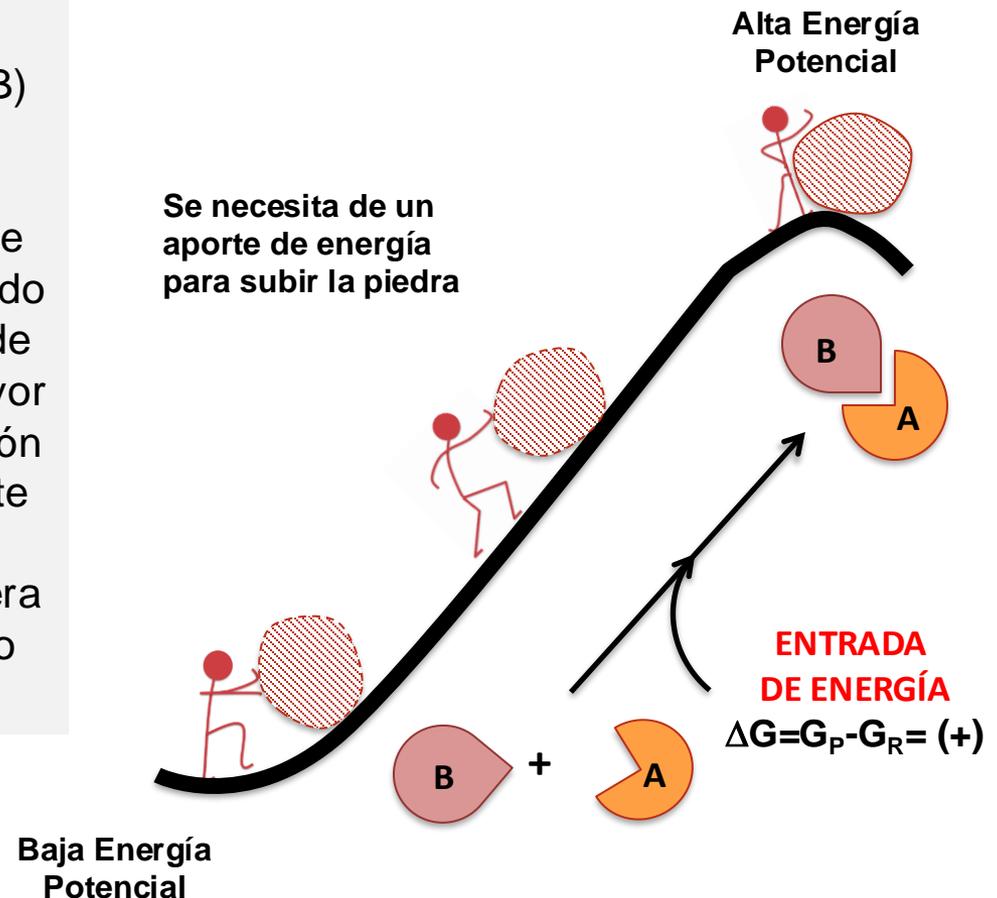
# LA ENERGÍA LIBRE DE GIBBS (G) NOS INFORMA DEL TIPO DE REACCIÓN

Si  $\Delta G$  (-) REACCIÓN EXERGÓNICA, LIBERA ENERGÍA. Favorable o espontánea

Si  $\Delta G$  (+) REACCIÓN ENDERGÓNICA. REQUIERE ENERGÍA y NO es espontánea.

Si  $\Delta G = 0$  LA REACCIÓN ESTÁ EN EL EQUILIBRIO

La imagen ilustra una **reacción no espontánea**, donde los reactivos (A y B) deben absorber energía externa para convertirse en productos, similar a empujar una roca cuesta arriba. En este proceso, los reactivos parten de un estado de baja energía y necesitan un aporte de energía para alcanzar un estado de mayor energía libre y que tenga lugar la reacción (se necesita energía de activación). Este tipo de reacción se denomina endergónica, ya que no ocurre de manera natural y requiere un trabajo energético adicional para avanzar.

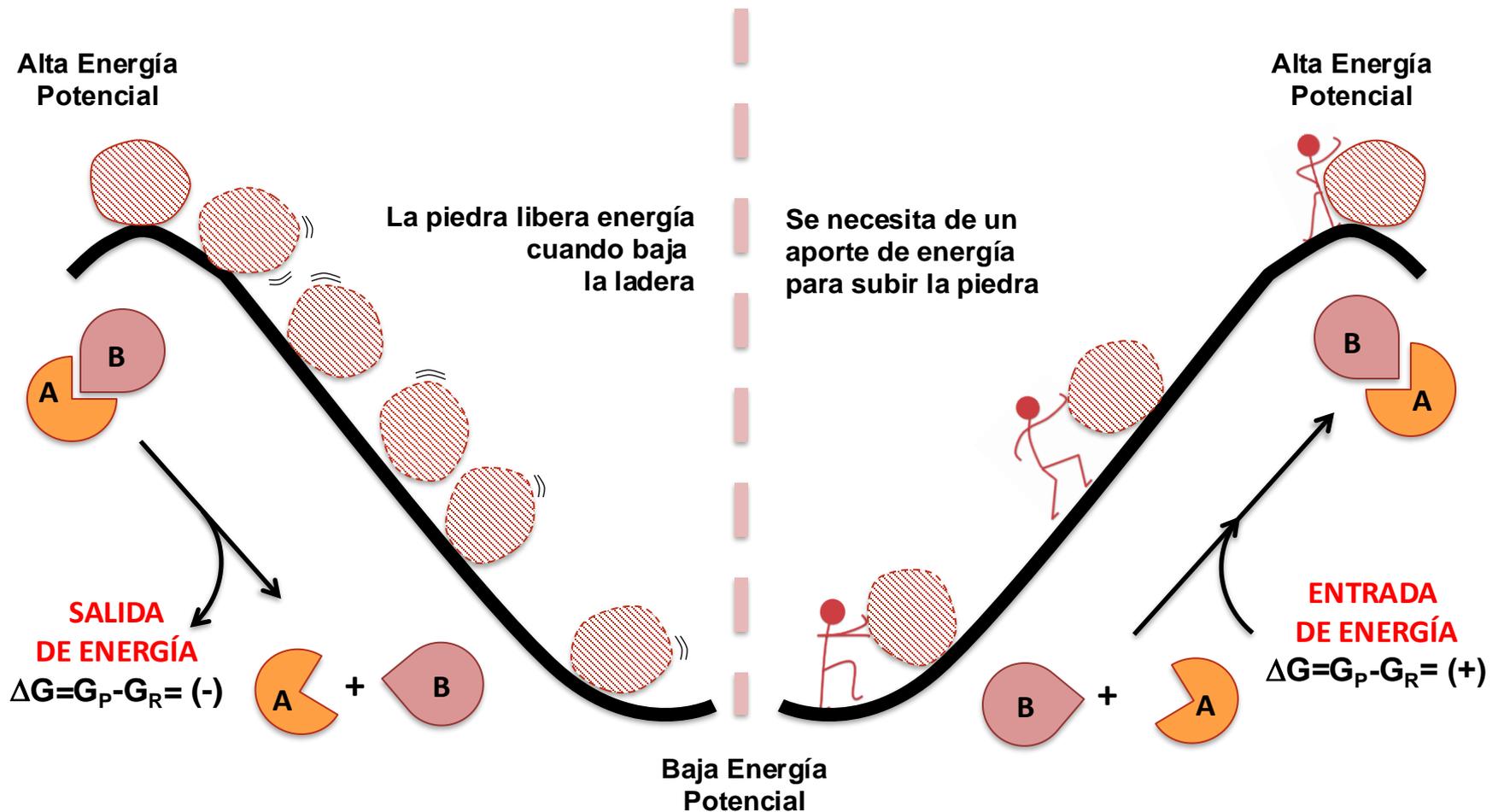


# LA ENERGÍA LIBRE DE GIBBS (G) NOS INFORMA DEL TIPO DE REACCIÓN

Si  $\Delta G$  (-) REACCIÓN EXERGÓNICA, LIBERA ENERGÍA. Favorable o espontánea

Si  $\Delta G$  (+) REACCIÓN ENDERGÓNICA. REQUIERE ENERGÍA y NO es espontánea.

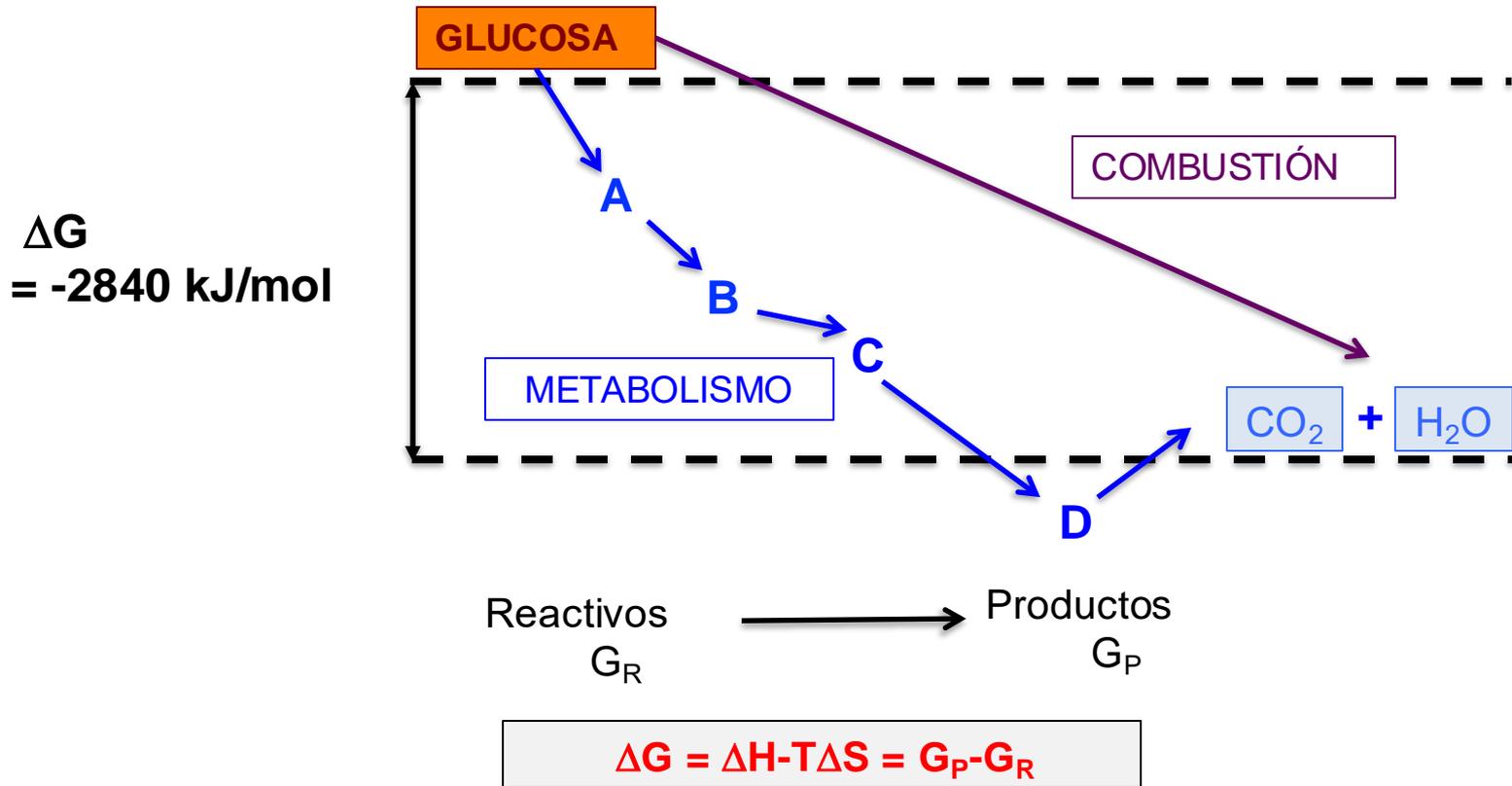
Si  $\Delta G = 0$  LA REACCIÓN ESTÁ EN EL EQUILIBRIO



# LA ENERGÍA LIBRE DE GIBBS (G) ES UNA FUNCIÓN DE ESTADO

## $\Delta G$ es una FUNCIÓN DE ESTADO:

Depende de la energía libre del estado inicial (REACTIVOS) y la energía libre del estado final (PRODUCTOS), no del camino seguido para llegar ese estado. El valor de  $\Delta G$  es igual a la diferencia entre la energía libre de los productos ( $G_P$ ) y la energía libre de los reactivos  $G_R$ ). Ejemplo: Oxidación de la Glucosa.



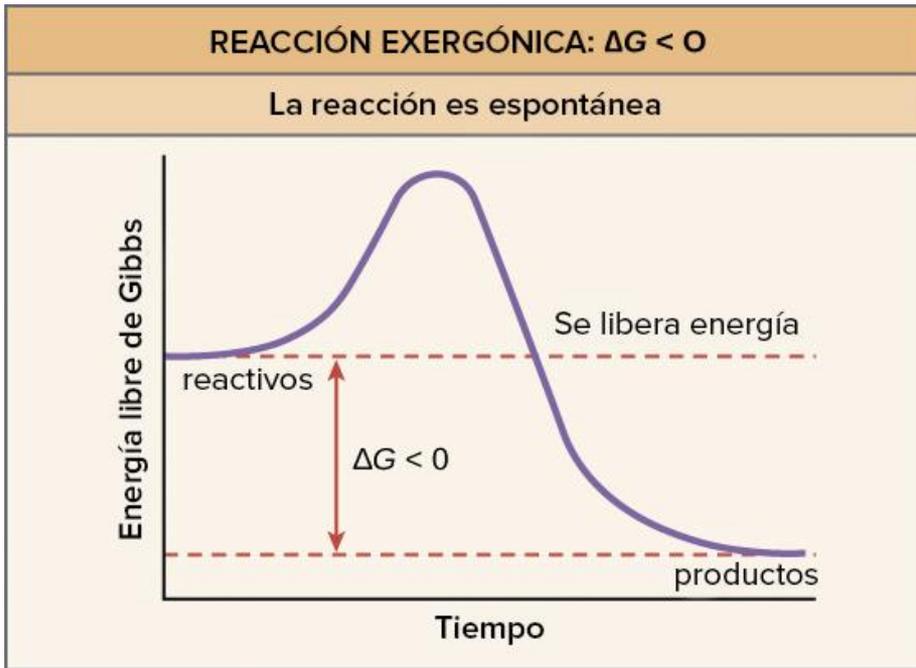
$\Delta G$  se expresa en J/mol (o cal/mol)

# LA ENERGÍA LIBRE DE GIBBS (G) NOS INFORMA DEL TIPO DE REACCIÓN

Si  $\Delta G$  (-) REACCIÓN EXERGÓNICA, LIBERA ENERGÍA. Favorable o espontánea

Si  $\Delta G$  (+) REACCIÓN ENDERGÓNICA. REQUIERE ENERGÍA y NO es espontánea.

Si  $\Delta G=0$  la reacción se encuentra en equilibrio



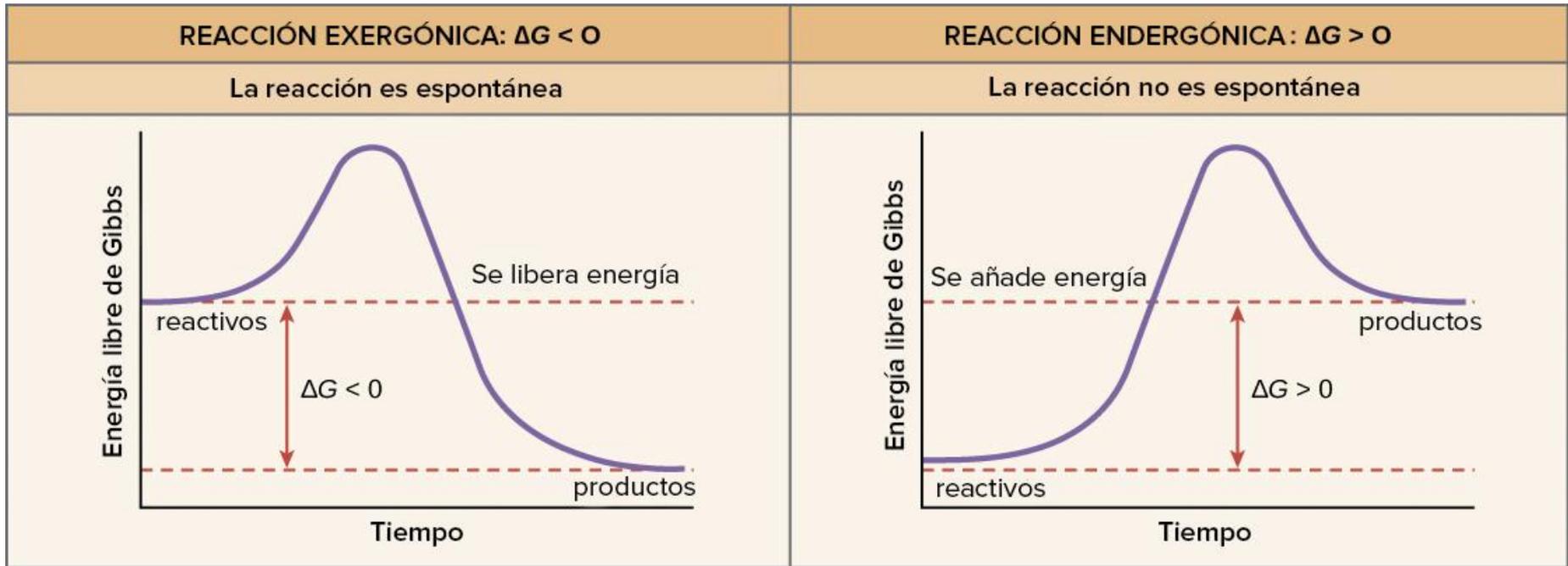
$$\Delta G = -7,3 \text{ kcal/mol (30,6 kJ/mol)}$$

# LA ENERGÍA LIBRE DE GIBBS (G) NOS INFORMA DEL TIPO DE REACCIÓN

Si  $\Delta G$  (-) REACCIÓN EXERGÓNICA, LIBERA ENERGÍA. Favorable o espontánea

Si  $\Delta G$  (+) REACCIÓN ENDERGÓNICA. REQUIERE ENERGÍA y NO es espontánea.

Si  $\Delta G=0$  la reacción se encuentra en equilibrio



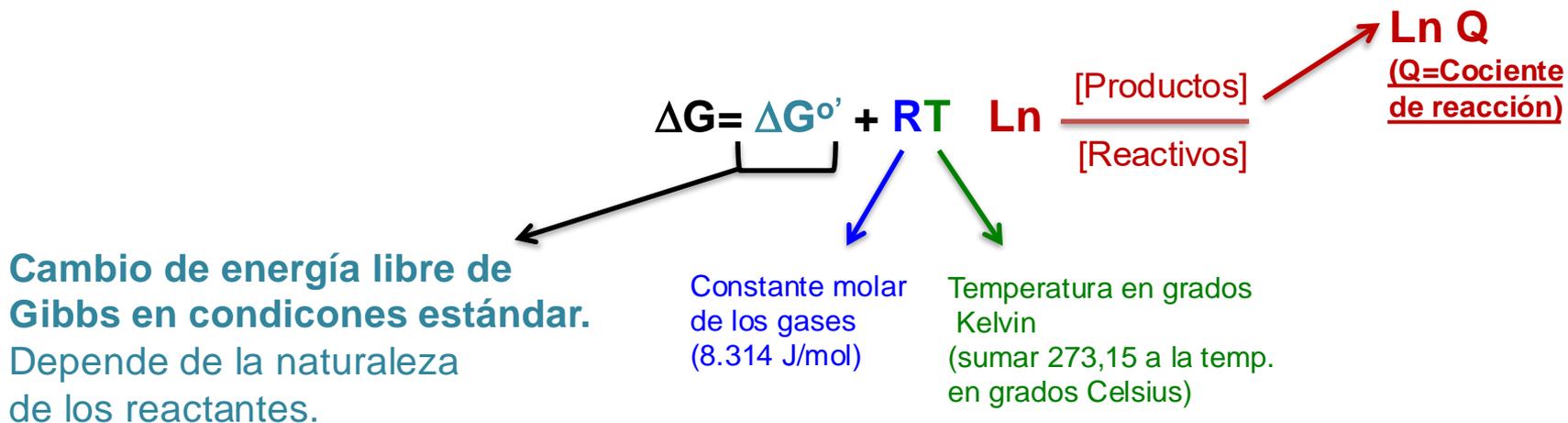
$$\Delta G = -7,3 \text{ kcal/mol (30,6 kJ/mol)}$$



$$\Delta G = +7,3 \text{ kcal/mol (30,6 kJ/mol)}$$

# RELACIÓN ENTRE $\Delta G$ Y $\Delta G^\circ$

La VARIACIÓN DE ENERGÍA LIBRE de Gibbs ( $\Delta G$ ) de una reacción depende de condiciones como la temperatura, la presión, el pH y las concentraciones de reactivos y productos.

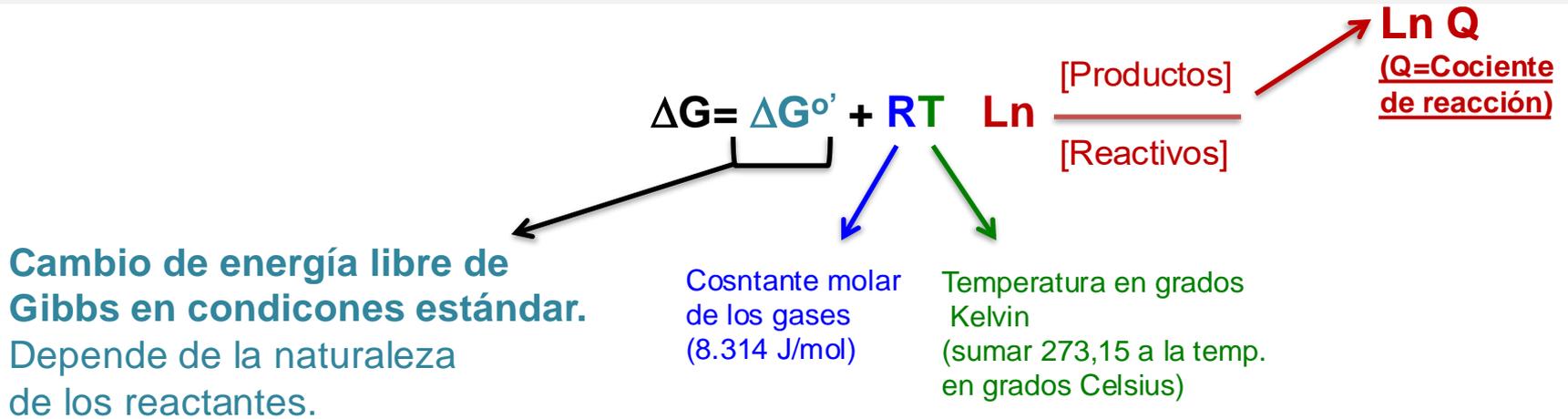


**$\Delta G^\circ$**  = Variación de energía libre en condiciones estándar. Es una CONSTANTE, tiene un valor fijo para cada reacción. Nos indicará en qué sentido iría una reacción si las condiciones fueran 1 atm de presión, pH7 y 25°C y las concentraciones iniciales de productos y reactivos 1M.

**Dado que, salvo el cociente de reacción, el resto de componentes de esta ecuación son constantes, el valor real de  $\Delta G$  cambia dependiendo de las concentraciones de reactivos y productos en un momento dado.**

# RELACIÓN ENTRE $\Delta G$ Y $\Delta G^\circ$

La Variación de energía libre  $\Delta G$  de una reacción depende de condiciones como la temperature, la presión , el pH y las concentraciones de reactivos y productos.



Para una reacción en el equilibrio  $\Delta G = 0$

$$\Delta G^\circ = - RT \ln \text{Keq}'$$

Keq' = Relación de concentraciones entre productos y reactivos EN EL EQUILIBRIO

Si conocemos la Keq` podemos calcular la  $\Delta G^\circ$

# RELACIÓN ENTRE $\Delta G$ Y $\Delta G^\circ$

## REPASO DE CONCEPTO:

La constante de equilibrio ( $K'$ eq) se define como el cociente entre las concentraciones de productos y reactivos en el punto de equilibrio, donde las velocidades de la reacción directa e inversa son iguales. Para una reacción química general:



La constante de equilibrio se expresa como:

$$K'_{eq} = \frac{[A]^a [B]^b}{[C]^c [D]^d}$$

Donde:

**[C]** y **[D]**: Concentraciones de los productos.

**[A]** y **[B]**: Concentraciones de los reactivos.

**a, b, c, d**: Coeficientes estequiométricos (indican la proporción molar en la que participan los reactivos y productos en una reacción química).

# RELACIÓN ENTRE $\Delta G$ Y $\Delta G^\circ$

## REPASO DE CONCEPTO:

La constante de equilibrio ( $K'_{eq}$ ) se define como el cociente entre las concentraciones de productos y reactivos en el punto de equilibrio, donde las velocidades de la reacción directa e inversa son iguales. Para una reacción química general:



La constante de equilibrio se expresa como:

$$K'_{eq} = \frac{[A]^a [B]^b}{[C]^c [D]^d}$$

Donde:

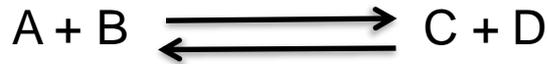
**[C]** y **[D]**: Concentraciones de los productos.

**[A]** y **[B]**: Concentraciones de los reactivos.

**a, b, c, d**: Coeficientes estequiométricos (indican la proporción molar en la que participan los reactivos y productos en una reacción química).

# RELACIÓN ENTRE $\Delta G^\circ$ Y K de equilibrio

$\Delta G^\circ$  es una forma alternativa de expresar la constante de equilibrio ( $K_{eq}'$ )



Numero de moléculas de cada reactivo

Concentraciones de Reactivos y productos en el equilibrio:  $K_{eq}' = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K_{eq}'$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln$$

Si  $K'_{eq} > 1$  hay un alto grado de conversión de reactivos en productos.  
La fuerza motriz que impulse la reacción hacia la formación de productos (C y D) es muy elevada ( $\ln K_{eq}'$  mayor que uno,  $\Delta G^\circ$  sería negativo).

Si  $K'_{eq} < 1$  hay un bajo grado de conversión de reactivos en productos.  
La fuerza motriz que impulse la reacción hacia la formación de productos (C y D) NO es muy elevada ( $\ln K_{eq}'$  menor que uno,  $\Delta G^\circ$  sería positivo).

Si  $K'_{eq} = 1$  La reacción está en equilibrio. La fuerza motriz se minimiza.  
( $\ln K_{eq}' = 1$ ,  $\Delta G^\circ = 0$ ).

# RELACIÓN ENTRE $\Delta G$ Y $\Delta G^\circ$

EJEMPLO:

Calcular la variación de energía libre estándar de la siguiente reacción si la constante de equilibrio en condiciones estándar,  $K'_{eq}=1,97$



$$\Delta G^\circ = - RT \ln K'_{eq}$$

$$R = 8,314 \text{ J/mol}$$

$$T = 25 \text{ }^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$$

$$K'_{eq} = \frac{[1,33 \text{ M}]}{[0,67 \text{ M}]} = 1,97$$

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K'_{eq} = -8,31 \times 298 \times \ln 1,97$$

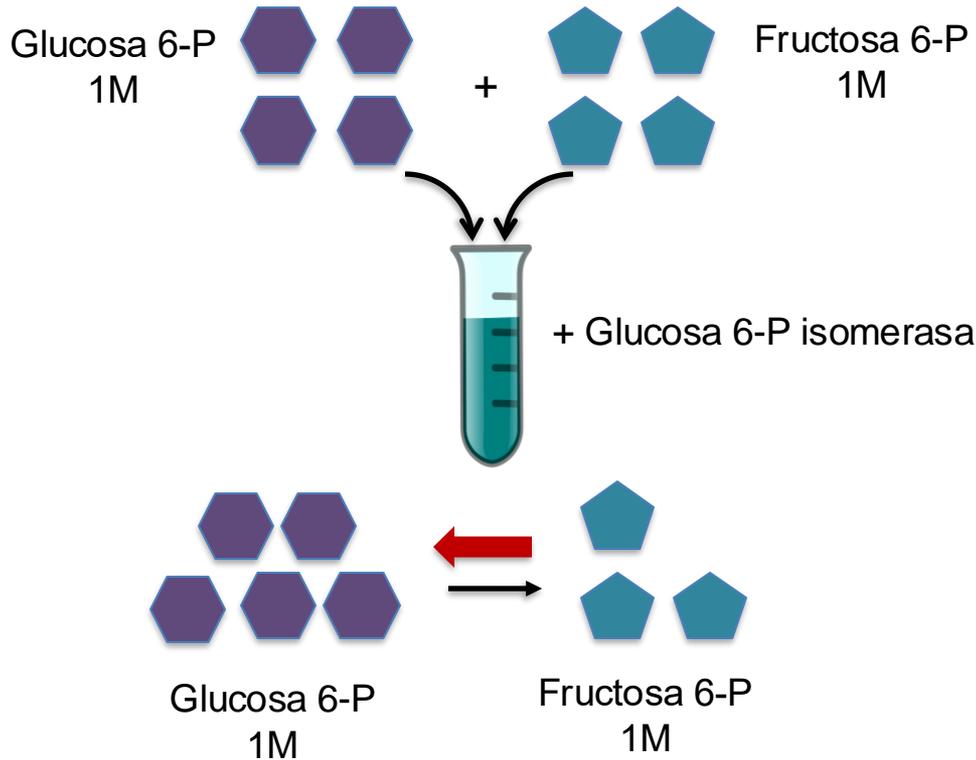
$$= -8,31 \times 298 \times 0,678$$

$$= -1.679 \text{ J/mol} \quad \Delta G^\circ = -1,68 \text{ KJ/mol}$$

En condiciones estándar, la reacción iría en el sentido de la formación de Glc-6-P

# DETERMINACIÓN DEL VALOR DE ENERGÍA LIBRE ESTÁNDAR

¿CÓMO SE DETERMINA EXPERIMENTALMENTE EL VALOR DE  $\Delta G^{\circ}$  DE UNA REACCIÓN DETERMINADA?



1. Se mezclan concentraciones de 1M de todos los reactantes en condiciones estándar

2. Se permite que la reacción alcance el equilibrio y se miden las concentraciones molares de los reactantes en ese equilibrio.

3. Se calcula la  $K'_{eq}$  y se aplica a la ecuación:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K'_{eq}$$

$$\Delta G^{\circ} = -8,31 \times 298 \times (-0,69)$$

$$K_{eq} = \frac{[\text{Fructosa 6-P}]}{[\text{Glucosa 6-P}]} = \frac{[0,67M]}{[1,33 M]} = 0,5$$

$\Delta G^{\circ} > 0$  No espontánea o favorable

# RELACIÓN ENTRE $\Delta G^\circ$ Y $K_{eq}$ (Constante de equilibrio)

¿CÓMO PUEDE LA CÉLULA ASEGURARSE DE QUE UNA REACCIÓN SIGUE SU CURSO ?

Recordemos que para que la reacción proceda, el valor de la energía libre REAL ( $\Delta G$ ) tiene que ser negativo.

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

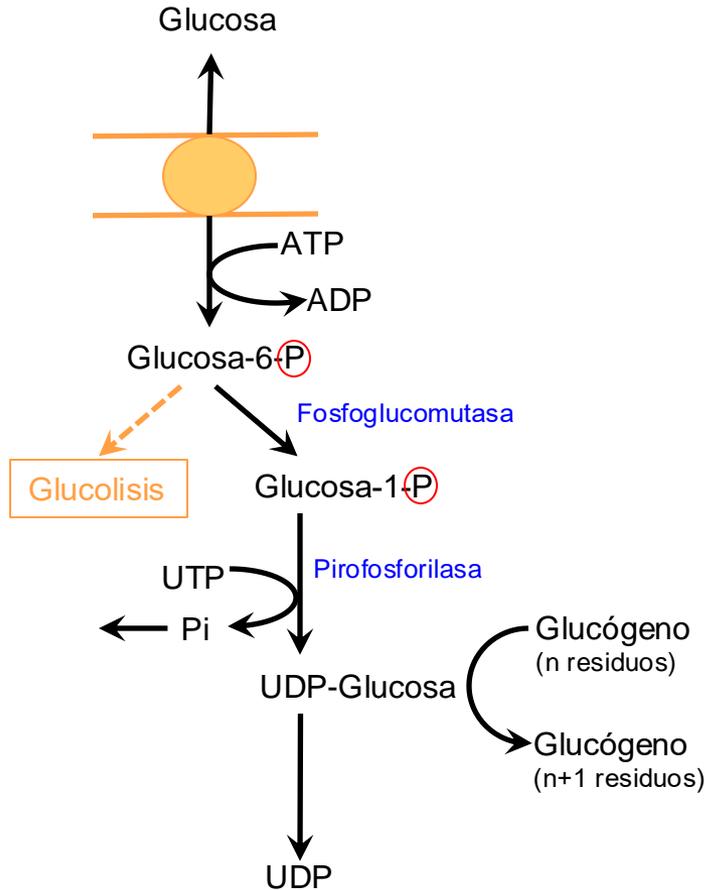
Aunque  $\Delta G^\circ$  sea Positivo, si el valor de  $K_{eq}$  es lo suficientemente bajo, su Ln será negativo (Ln de un número <1 es negativo) y puede compensar el valor de  $\Delta G^\circ$  para obtener un valor de  $\Delta G$  negativo.

*Para mantener un valor bajo de  $K_{eq}$  y favorecer la reacción se puede:*

- Eliminar del sistema los productos de forma inmediata tras su formación (por ejemplo utilizándolos de reactivos para una reacción posterior).
- Aumentar la concentración de reactivos en el sistema.

# RELACIÓN ENTRE $\Delta G^\circ$ Y $K_{eq}$ ' (Constante de equilibrio)

## Ejemplo: Conversión de Glucosa en Glucógeno (Glucogénesis)

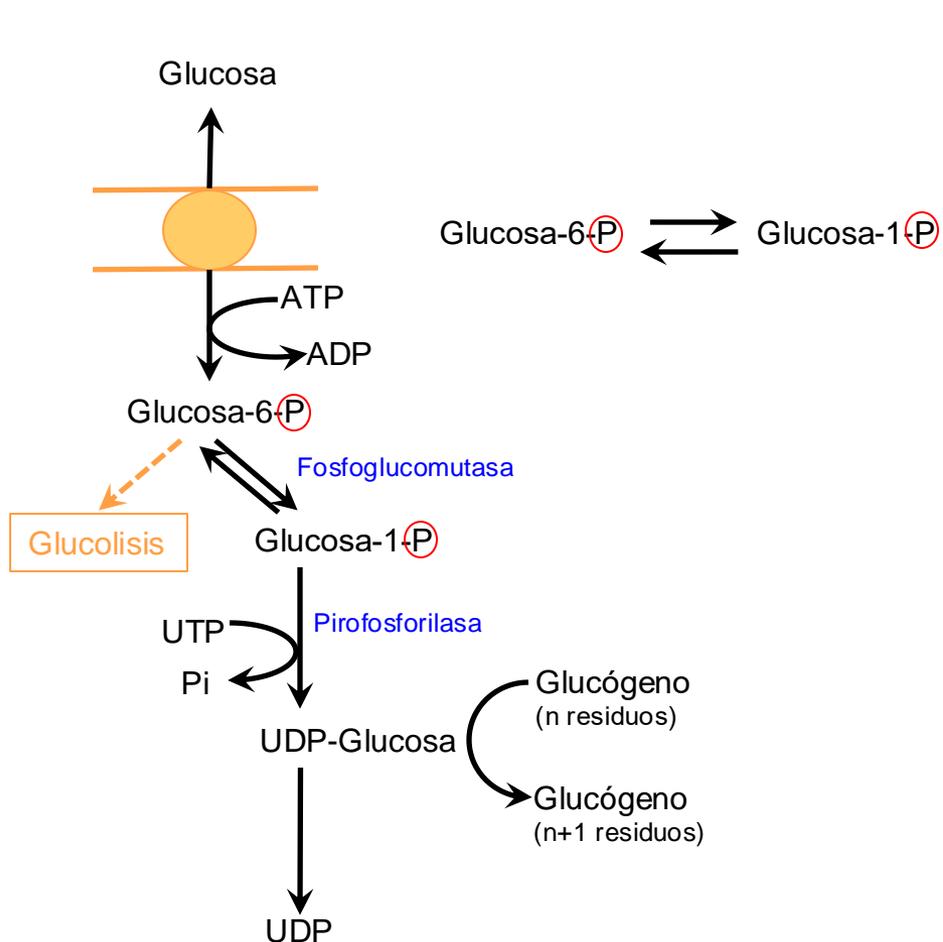


**Vamos a ver un ejemplo de como la concentración de productos y sustrato va a favorecer, o no, el avance de la reacción.**

Como ejemplo tomaremos una de las reacciones iniciales de la biosíntesis del glucógeno que es la conversión de la glucosa 6-P en glucosa 1-P. La glucosa entra en la célula a través de un transportador determinado y lo primero que le ocurre es que es transformada en glucosa 6 fosfato para impedir su salida de la célula. Si no hay una necesidad de aporte energético en la célula en ese momento, la glucosa no seguirá la vía de la glucólisis, sino que podría por ejemplo, almacenarse, en el hepatocito o célula muscular, transformándose en glucógeno (en la imagen se muestra la primera reacción de la síntesis de glucógeno\_fase de activación de la síntesis del glucógeno)

# RELACIÓN ENTRE $\Delta G^\circ$ Y $K_{eq}$ (Constante de equilibrio)

## Ejemplo: Conversión de Glucosa en Glucógeno (Glucogénesis)



$$\Delta G^\circ = +1,65 \text{ kcal/mol}$$

$$\frac{[\text{Glucosa-1-P}]}{[\text{Glucosa-6-P}]} = \frac{6}{94} = 0,06$$

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta G^\circ + RT \ln Q \\ \Delta G &= +1,65 + (0,61 \times -2,75) \\ \Delta G &= +1,65 - 1,62 = +0,03 \end{aligned}$$

A estas concentraciones de reactivos y productos, la  $\Delta G$  es positiva, por lo tanto la reacción es NO FAVORABLE.

Vamos a ir viendo como varia el valor de  $\Delta G$  en función de la concentración de reactivos y productos.

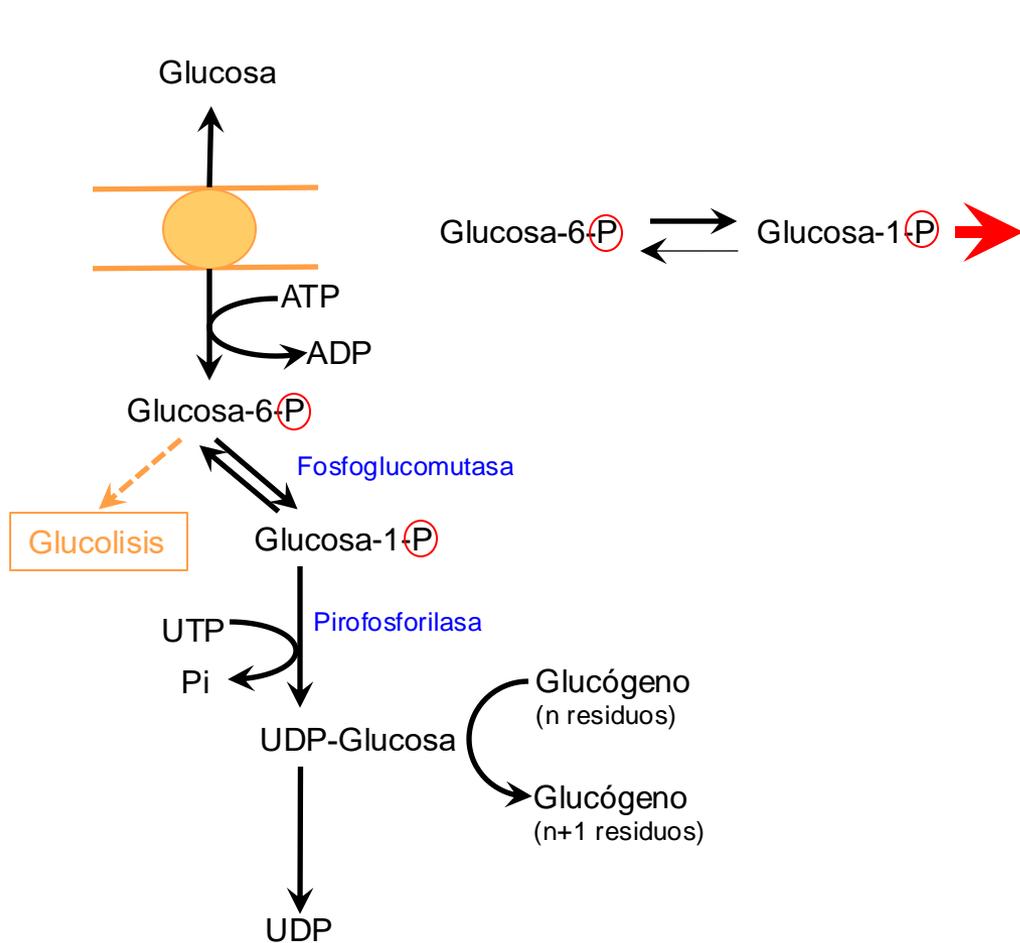
$$*R = 1,98 \times 10^{-3} \text{ kcal/mol } ^\circ\text{k}$$

$$T = 310 \text{ } ^\circ\text{k} (273 + 37^\circ\text{C})$$

$$RT = 0,61 \text{ kcal/mol}$$

# RELACIÓN ENTRE $\Delta G^\circ$ Y $K_{eq}$ (Constante de equilibrio)

## Ejemplo: Conversión de Glucosa en Glucógeno (Glucogenogénesis)



$$\Delta G^\circ = +1,65 \text{ kcal/mol}$$

$$\frac{[\text{Glucosa-1-P}]}{[\text{Glucosa-6-P}]} = \frac{6}{94} = 0,06$$

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta G^\circ + RT \ln Q \\ \Delta G &= +1,65 + (0,61 \times -2,75) \\ \Delta G &= +1,65 - 1,62 = +0,03 \end{aligned}$$

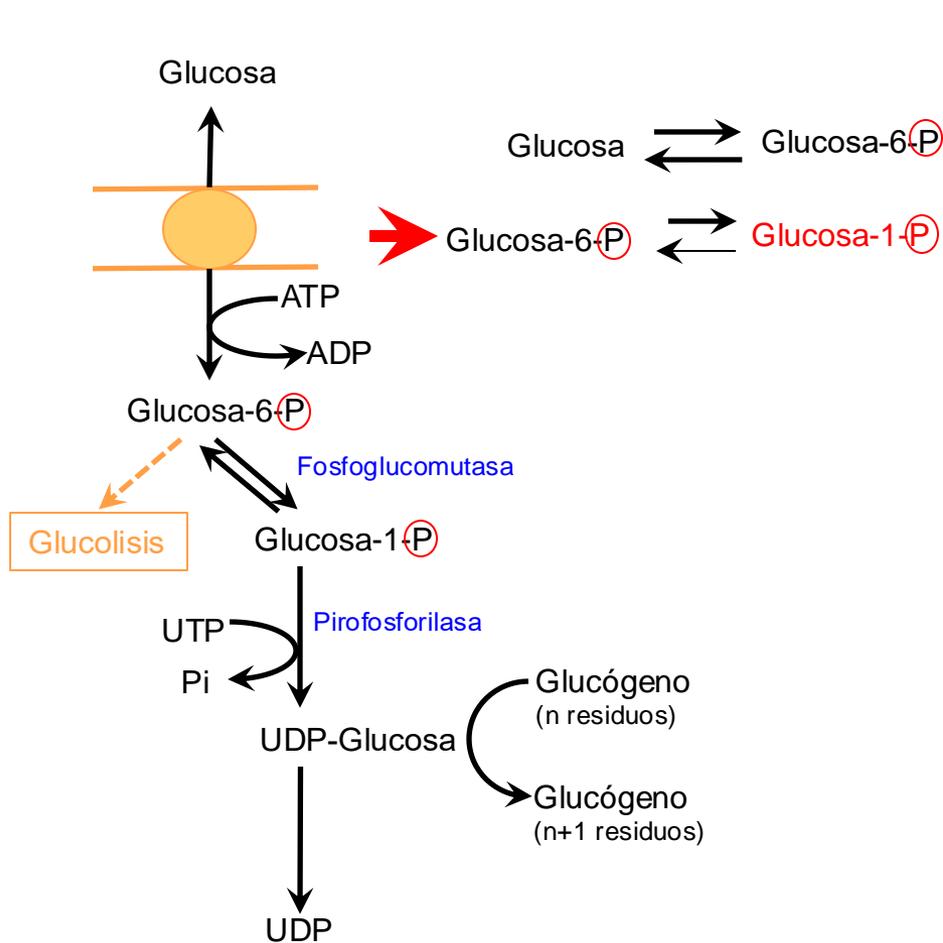
$$\frac{[\text{Glucosa-1-P}]}{[\text{Glucosa-6-P}]} = \frac{3}{94} = 0,03$$

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta G^\circ + RT \ln Q \\ \Delta G &= +1,65 + (0,61 \times -3,44) \\ \Delta G &= +1,65 - 2,09 = -0,44 \end{aligned}$$

Si aumenta la cantidad de glucosa en el citoplasma (se produce la entrada de más glucosa a través de su transportador), la  $\Delta G$  se convierte en negativa, por lo tanto la reacción se convierte en FAVORABLE.

# RELACIÓN ENTRE $\Delta G^\circ$ Y $K_{eq}$ (Constante de equilibrio)

## Ejemplo: Conversión de Glucosa en Glucógeno (Glucogenogénesis)



$$\Delta G^\circ = +1,65 \text{ kcal/mol}$$

$$\frac{[\text{Glucosa-1-P}]}{[\text{Glucosa-6-P}]} = \frac{6}{94} = 0,06$$

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta G^\circ + RT \ln Q \\ \Delta G &= +1,65 + (0,61 \times -2,75) \\ \Delta G &= +1,65 - 1,62 = +0,03 \end{aligned}$$

$$\frac{[\text{Glucosa-1-P}]}{[\text{Glucosa-6-P}]} = \frac{3}{94} = 0,03$$

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta G^\circ + RT \ln Q \\ \Delta G &= +1,65 + (0,61 \times -3,44) \\ \Delta G &= +1,65 - 2,09 = -0,44 \end{aligned}$$

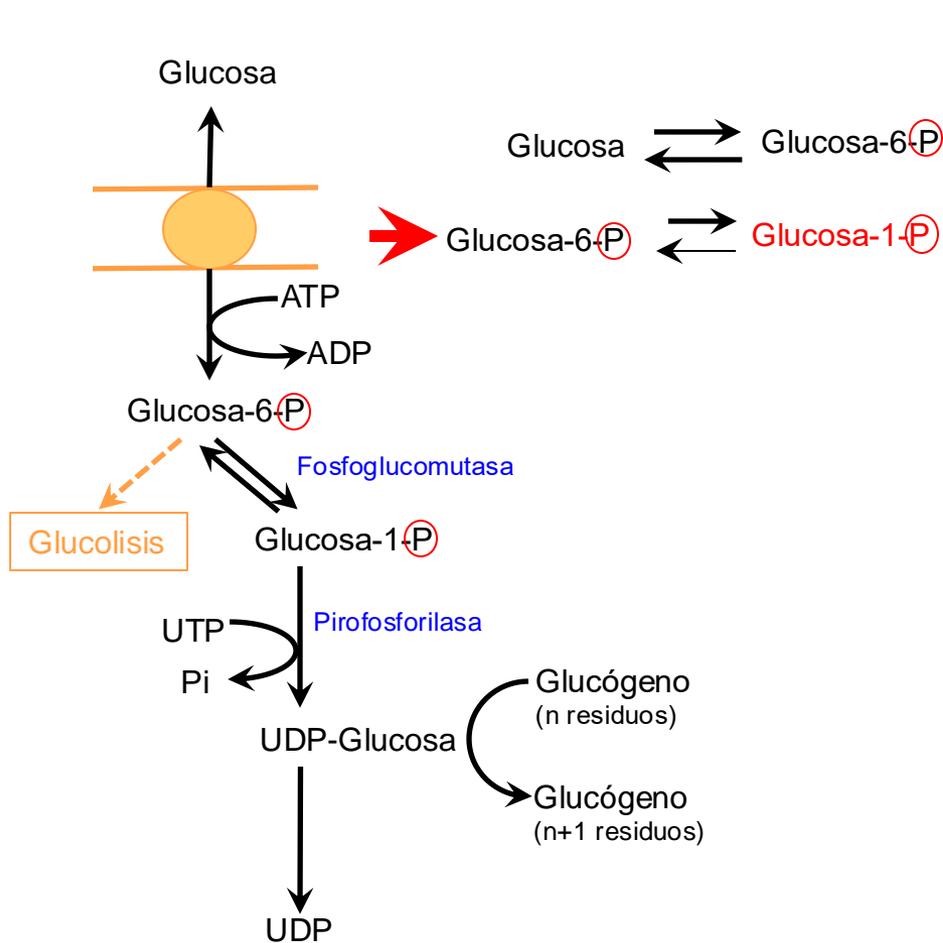
$$\frac{[\text{Glucosa-1-P}]}{[\text{Glucosa-6-P}]} = \frac{6}{200} = 0,03$$

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta G^\circ + RT \ln Q \\ \Delta G &= +1,65 + (0,61 \times -3,5) \\ \Delta G &= +1,65 - 2,1 = -0,45 \end{aligned}$$

Si se baja la concentración de Glucosa 6-P del citoplasma, por ejemplo, debido a su conversión en glucosa 1-P, la  $\Delta G$  se convierte también en negativa, por lo tanto la reacción se convierte en FAVORABLE.

# RELACIÓN ENTRE $\Delta G^\circ$ Y $K_{eq}$ (Constante de equilibrio)

## Ejemplo: Conversión de Glucosa en Glucógeno (Glucogenogénesis)



$$\Delta G^\circ = +1,65 \text{ kcal/mol}$$

$$\frac{[\text{Glucosa-1-P}]}{[\text{Glucosa-6-P}]} = \frac{6}{94} = 0,06$$

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta G^\circ + RT \ln Q \\ \Delta G &= +1,65 + (0,61 \times -2,75) \\ \Delta G &= +1,65 - 1,62 = +0,03 \end{aligned}$$

$$\frac{[\text{Glucosa-1-P}]}{[\text{Glucosa-6-P}]} = \frac{3}{94} = 0,03$$

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta G^\circ + RT \ln Q \\ \Delta G &= +1,65 + (0,61 \times -3,44) \\ \Delta G &= +1,65 - 2,09 = -0,44 \end{aligned}$$

$$\frac{[\text{Glucosa-1-P}]}{[\text{Glucosa-6-P}]} = \frac{6}{200} = 0,03$$

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta G^\circ + RT \ln Q \\ \Delta G &= +1,65 + (0,61 \times -3,5) \\ \Delta G &= +1,65 - 2,1 = -0,45 \end{aligned}$$

Para mantener un valor bajo de  $K_{eq}$  y favorecer la reacción se puede:

- Eliminar del sistema los productos de forma inmediata tras su formación (por ejemplo utilizándolos de reactivos para una reacción posterior).
- Aumentar la concentración de reactivos en el sistema.

# LOS VALORES DE $\Delta G^\circ$ SON ADITIVOS

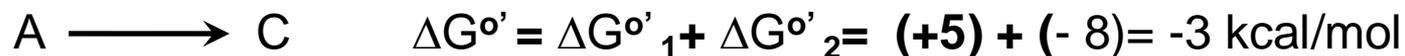
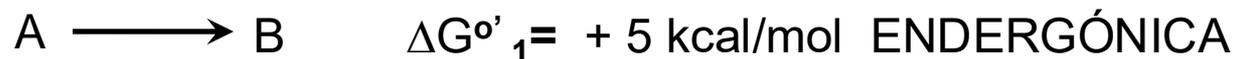
**REACCIONES DESFAVORABLES (ENDERGÓNICAS\_NO ESPONTÁNEAS), PUEDEN DARSE AL IR ACOPLADAS A REACCIONES FAVORABLES (EXERGÓNICAS\_ESPONTÁNEAS)**



El acoplamiento de reacciones exergónicas (favorables) y endergónicas (desfavorables) se parece a una montaña rusa porque la energía liberada al bajar una pendiente (reacción exergónica, que libera energía) se usa para subir otra cuesta (reacción endergónica, que necesita energía). De la misma manera, en el metabolismo, las reacciones que liberan energía, como la hidrólisis de ATP, ayudan a que ocurran otras reacciones que por sí solas no podrían suceder, como la síntesis de moléculas complejas. Este proceso permite que la célula realice trabajos importantes aprovechando la energía de forma eficiente.

# LOS VALORES DE $\Delta G^\circ$ SON ADITIVOS

EL CAMBIO DE ENERGÍA LIBRE TOTAL PARA UNA SERIE DE REACCIONES CONSECUTIVAS ES IGUAL A LA SUMA DE LOS CAMBIOS DE ENERGÍA LIBRE DE LAS ETAPAS INDIVIDUALES.

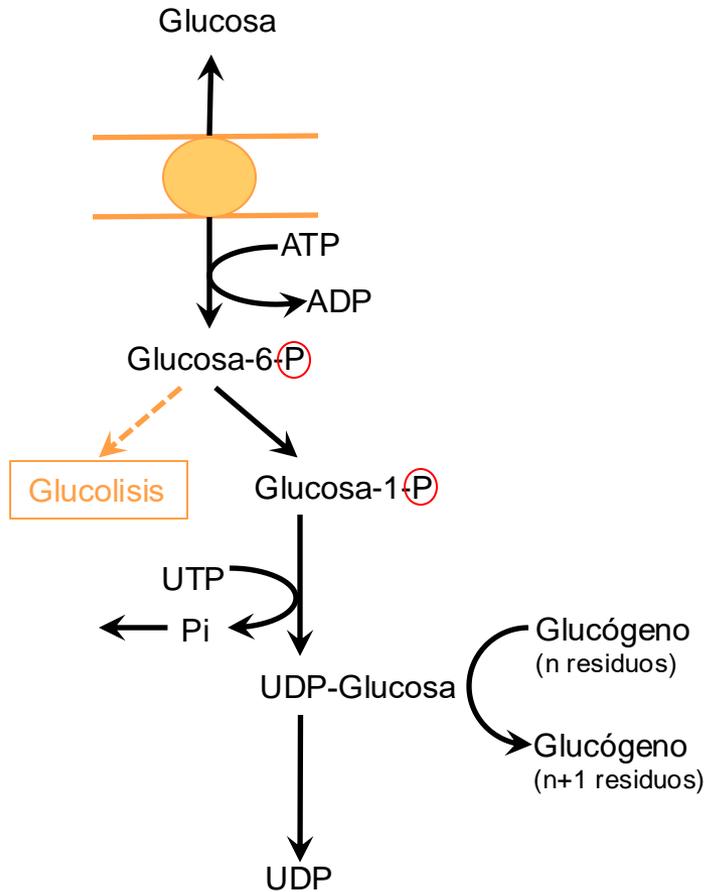


Las  $\Delta G$  SON ADITIVAS, de tal forma que los valores de varias reacciones secuenciales pueden sumarse.

UNA REACCIÓN TERMODINÁMICAMENTE DESFAVORABLE PUEDE SER IMPULSADA POR OTRA FAVORABLE

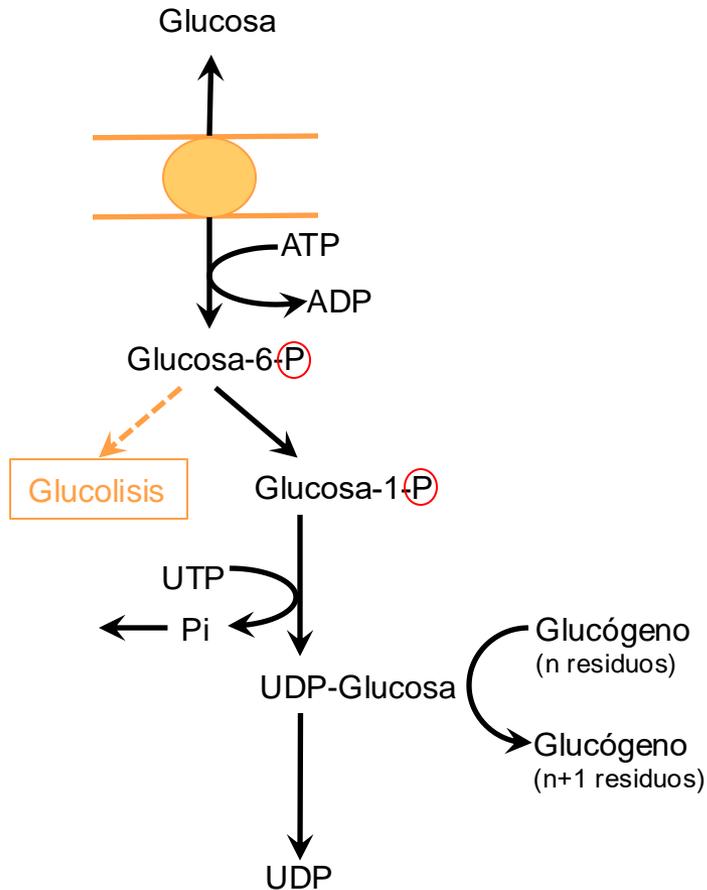
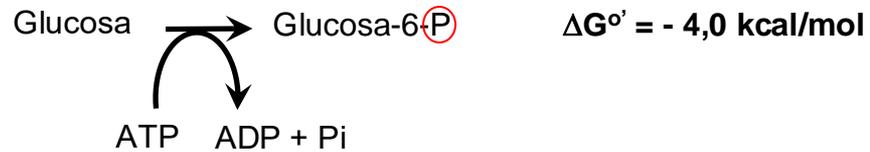
# LAS REACCIONES DESFAVORABLES SE ACOPLAN A REACCIONES FAVORABLES

UNA REACCIÓN TERMODINÁMICAMENTE DESFAVORABLE PUEDE SER IMPULSADA POR OTRA FAVORABLE



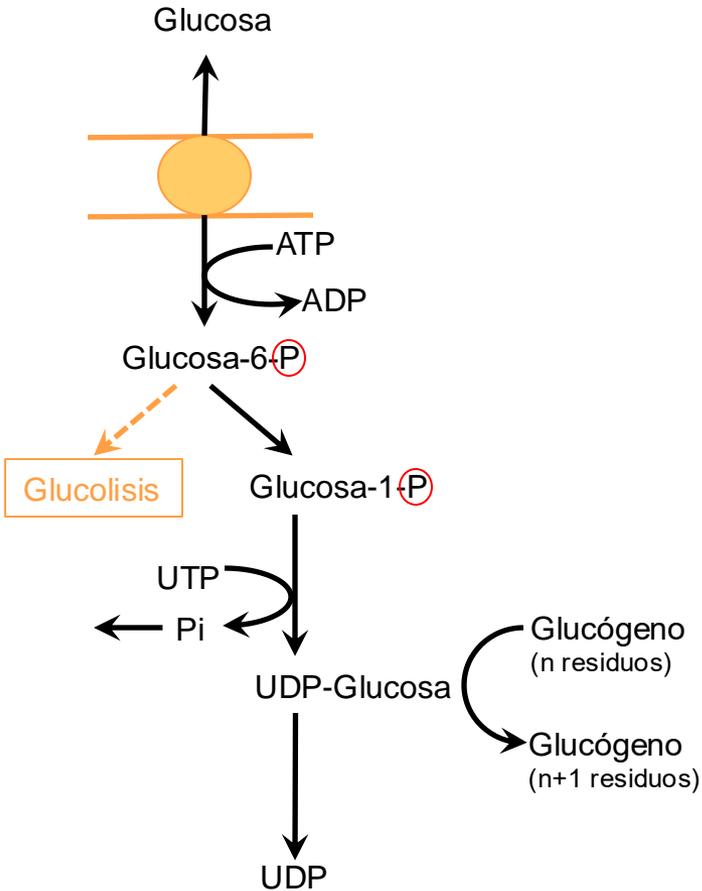
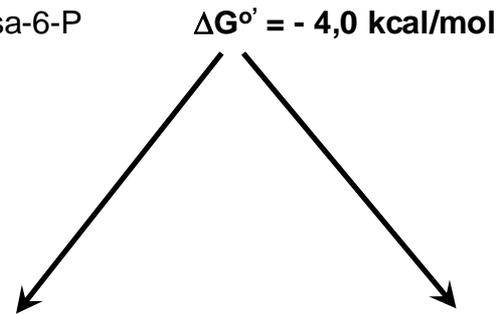
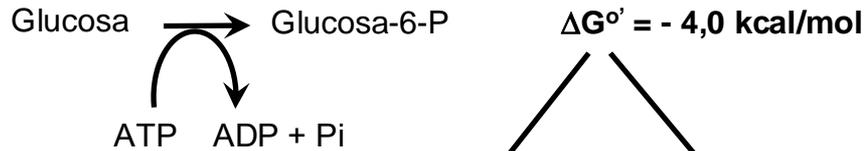
# LAS REACCIONES DESFAVORABLES SE ACOPLAN A REACCIONES FAVORABLES

UNA REACCIÓN TERMODINÁMICAMENTE DESFAVORABLE PUEDE SER IMPULSADA POR OTRA FAVORABLE



# LAS REACCIONES DESFAVORABLES SE ACOPLAN A REACCIONES FAVORABLES

UNA REACCIÓN TERMODINÁMICAMENTE DESFAVORABLE PUEDE SER IMPULSADA POR OTRA FAVORABLE



# RESUMEN ENERGÍA LIBRE

- La energía libre (G) es la parte de energía de un sistema capaz de hacer trabajo biológico.
- Las reacciones espontáneas van en la dirección de más baja energía libre (el estado final ha de tener menor energía libre que el estado inicial), es decir  $\Delta G < 0$ .
- Si se conoce el  $\Delta G$  de una reacción puede predecirse si esta ocurrirá de forma espontánea o no.

**$\Delta G < 0$  (-) Reacción exergónica, favorable o espontánea**  
 **$\Delta G > 0$  (+) Reacción endergónica, desfavorable o no espontánea**  
 **$\Delta G = 0$  Reacción en equilibrio**

- $\Delta G^\circ$  (cambio de energía libre estándar), es el valor de  $\Delta G$  para una reacción a pH:7, 25°C, 1 atm de presión y [Productos] y [Reactivos] de 1M.
- $\Delta G^\circ$  es constante y característica de cada reacción.
- La  $\Delta G^\circ$  no coincide con la  $\Delta G$  real: En las células las condiciones no son las consideradas estandar y además, la  $\Delta G$  depende de las concentraciones de reactivos y productos.

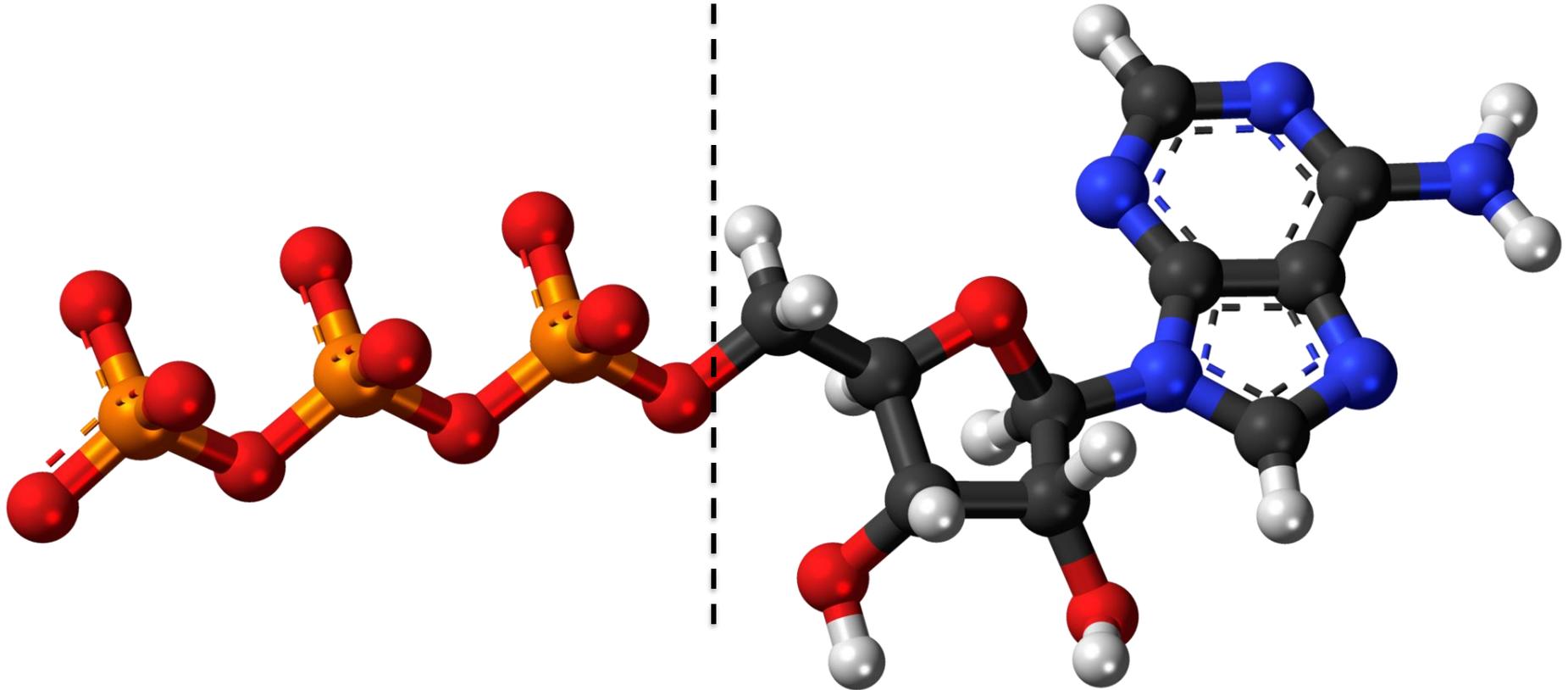
$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

- Las  $\Delta G^\circ$  de reacciones acopladas son aditivas. Las reacciones exergónicas se acoplan a reacciones endergónicas para favorecer que ocurran estas últimas.

# COMPUESTOS CON ENLACES DE ALTA ENERGÍA

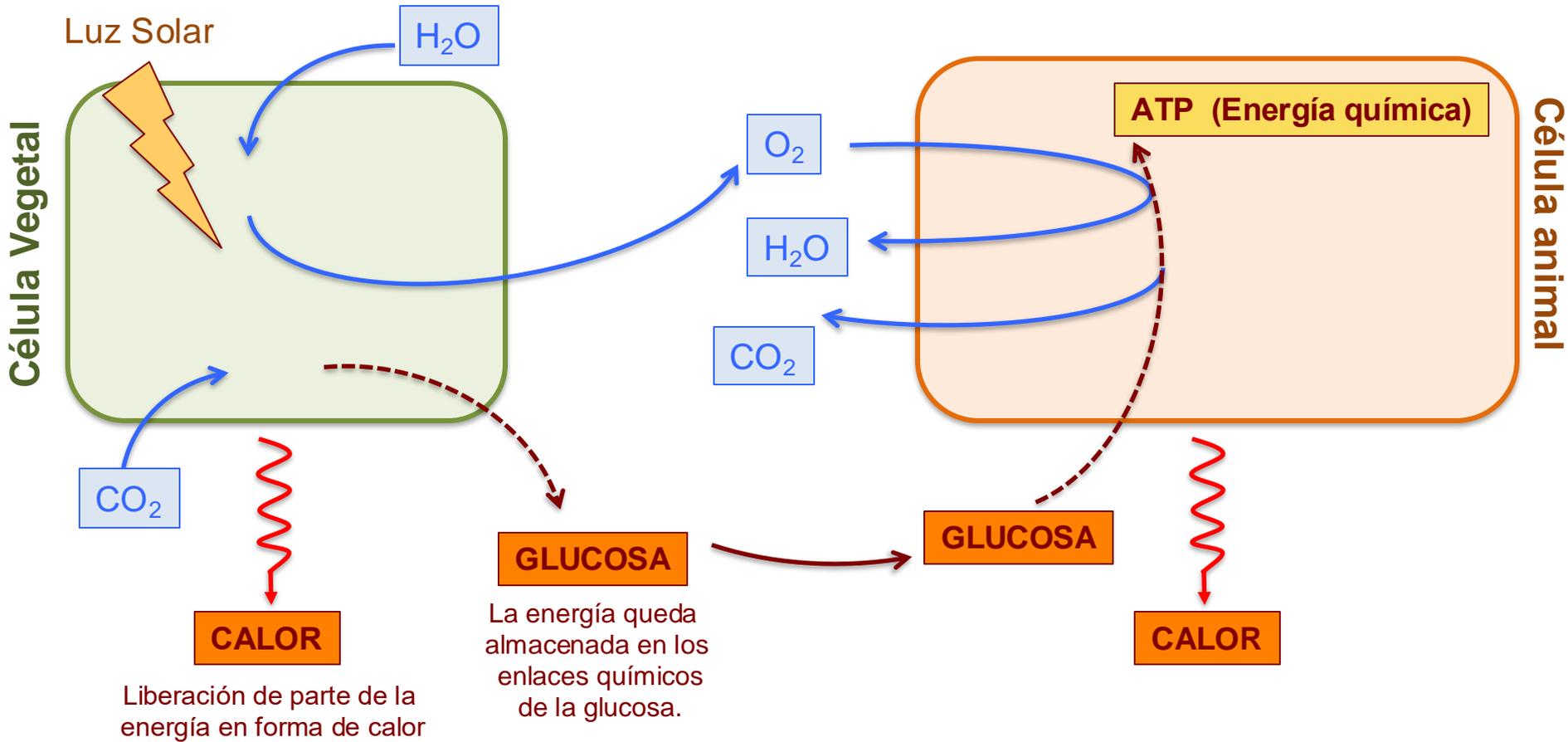
**TRIFOSFATO**  
(3 grupos fosforilo)

**ADENOSINA**  
(Adenina + Ribosa)



**ATP**  
**(ADENOSIN TRIFOSFATO)**

# LAS CÉLULAS TRANSFORMAN LA ENERGÍA EN UNA FORMA DE ENERGÍA ÚTIL



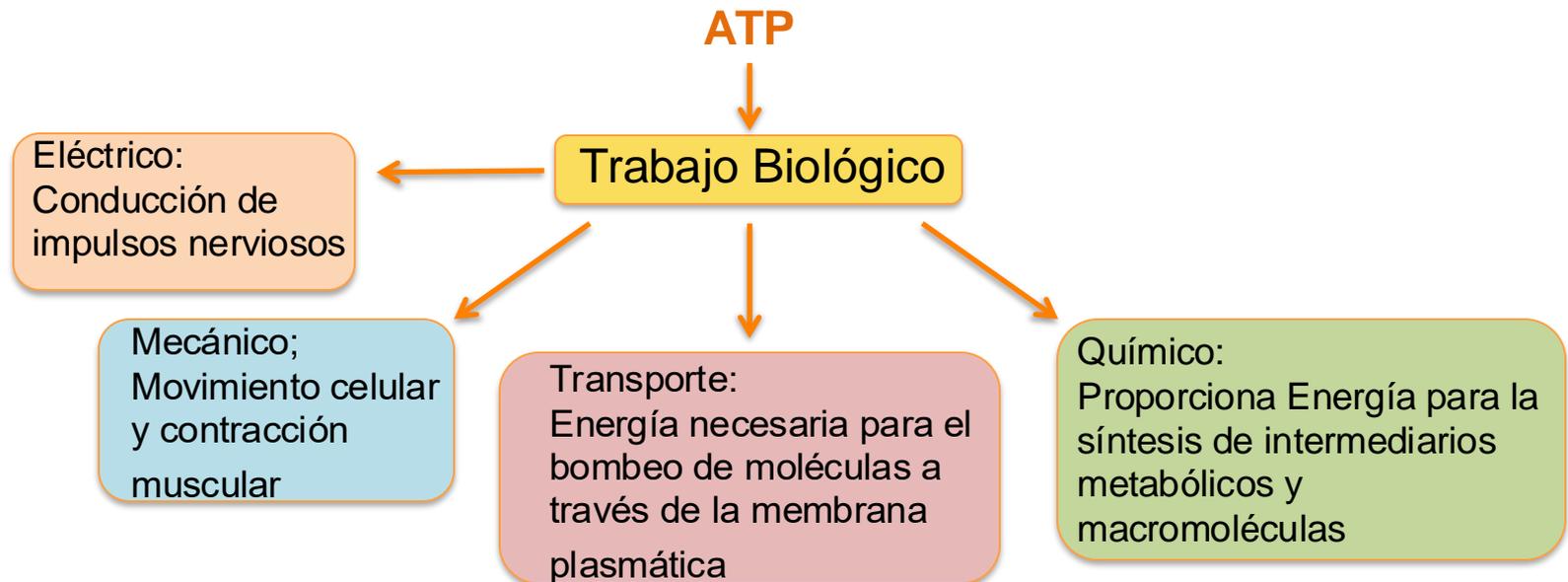
EN LOS PROCESOS QUE TIENEN LUGAR EN LOS SERES VIVOS LA ENERGÍA SE TRANSFORMA CONSTANTEMENTE

# EL ATP

## ATP : MONEDA ENERGÉTICA DE LA CÉLULA

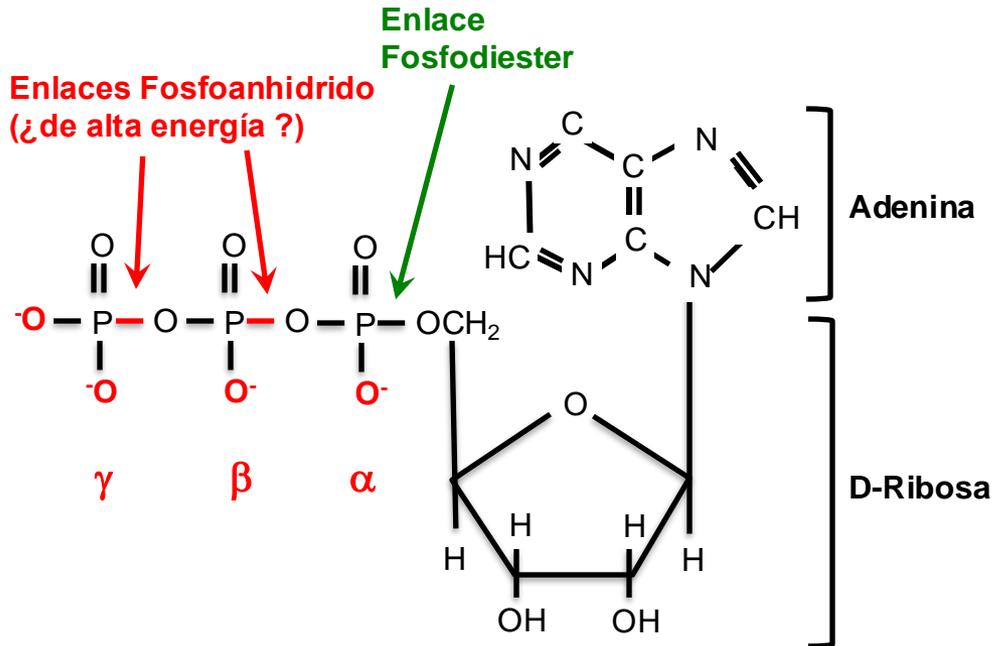
- ✓ Nexo entre procesos biológicos dadores de energía y procesos biológicos que consumen energía.
- ✓ Transportador de Energía Libre.

El ATP proporciona energía libre para impulsar reacciones biológicas endergónicas, energéticamente desfavorables.



# COMPUESTOS CON ENLACES DE ALTA ENERGÍA: ATP

¿Cuál es la base química de las grandes variaciones de Energía libre que acompañan a la hidrólisis del ATP?



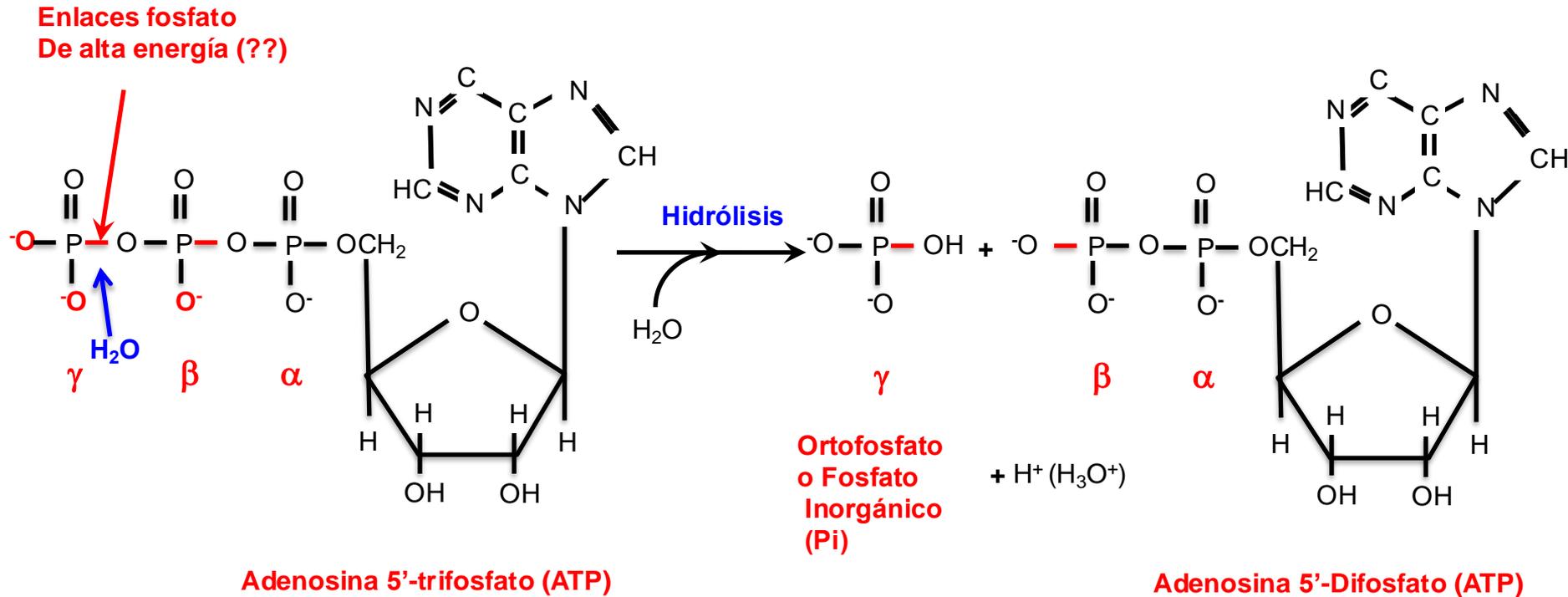
Adenosina 5'-trifosfato (ATP)

A pH 7, la unidad trifosfato del ATP tiene cuatro cargas eléctricas negativas en la molécula. Estas cargas se repelen fuertemente entre sí porque están muy próximas, dándole mucha inestabilidad a la molécula.

La hidrólisis del ATP, al provocar la separación de cargas, elimina la repulsión electrostática entre sus cuatro cargas negativas y aumenta la estabilidad.

# COMPUESTOS CON ENLACES DE ALTA ENERGÍA : ATP

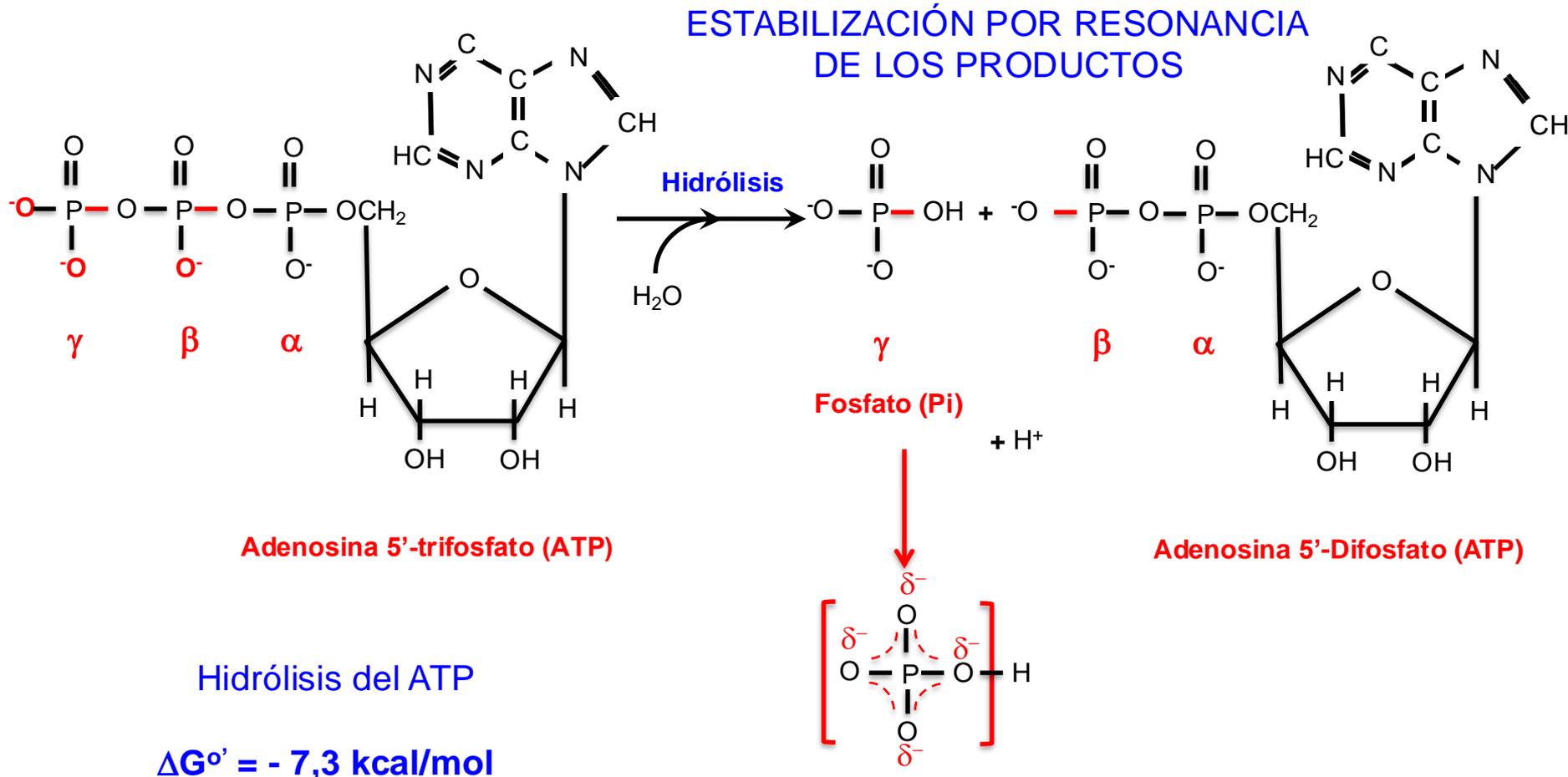
¿Cuál es la base química de las grandes variaciones de Energía libre que acompañan a la hidrólisis del ATP?



Cuando el ATP se hidroliza hasta adenosina difosfato y ortofosfato o cuando se hidroliza hasta adenosina monofosfato y pirofosfato, se desprenden una gran cantidad de energía libre. Por otro lado **el ADP y el Pi poseen una estabilidad por resonancia mucho mayor que la del ATP**. Esto hace que se favorezca la hidrólisis del ATP.

# COMPUESTOS CON ENLACES DE ALTA ENERGÍA : ATP

¿Cuál es la base química de las grandes variaciones de Energía libre que acompañan a la hidrólisis del ATP?



# VALORES DE $\Delta G$ DE LA HIDRÓLISIS DEL ATP

Los valores reales de la  $\Delta G$  de la hidrólisis del ATP son muy diferentes en distintas células debido a que las concentraciones intracelulares de ATP, ADP y Pi también son diferentes.

Cell Type	ATP (mM)	ADP (mM)	AMP (mM)	Pi (mM)
Rat hepatocyte	3.38	1.32	0.29	4.8
Rat myocyte	8.05	0.93	0.04	8.05
Rat neuron	2.59	0.73	0.06	2.72
Human erythrocyte	2.25	0.25	0.02	1.65
E. coli cell	7.9	1.04	0.82	7.9

$$\Delta G = \Delta G^{\circ'} + RT \ln Q$$

$$\Delta G = -52 \text{ kJ/mol}$$

$$Q = \frac{[0,25\text{mM}] \times [1,65 \text{ mM}]}{[2,25 \text{ mM}]} = 0,184$$

$$\Delta G = -7,3 + (0,61 \times -1,69) = -6,27$$

*Eritrocitos humanos*

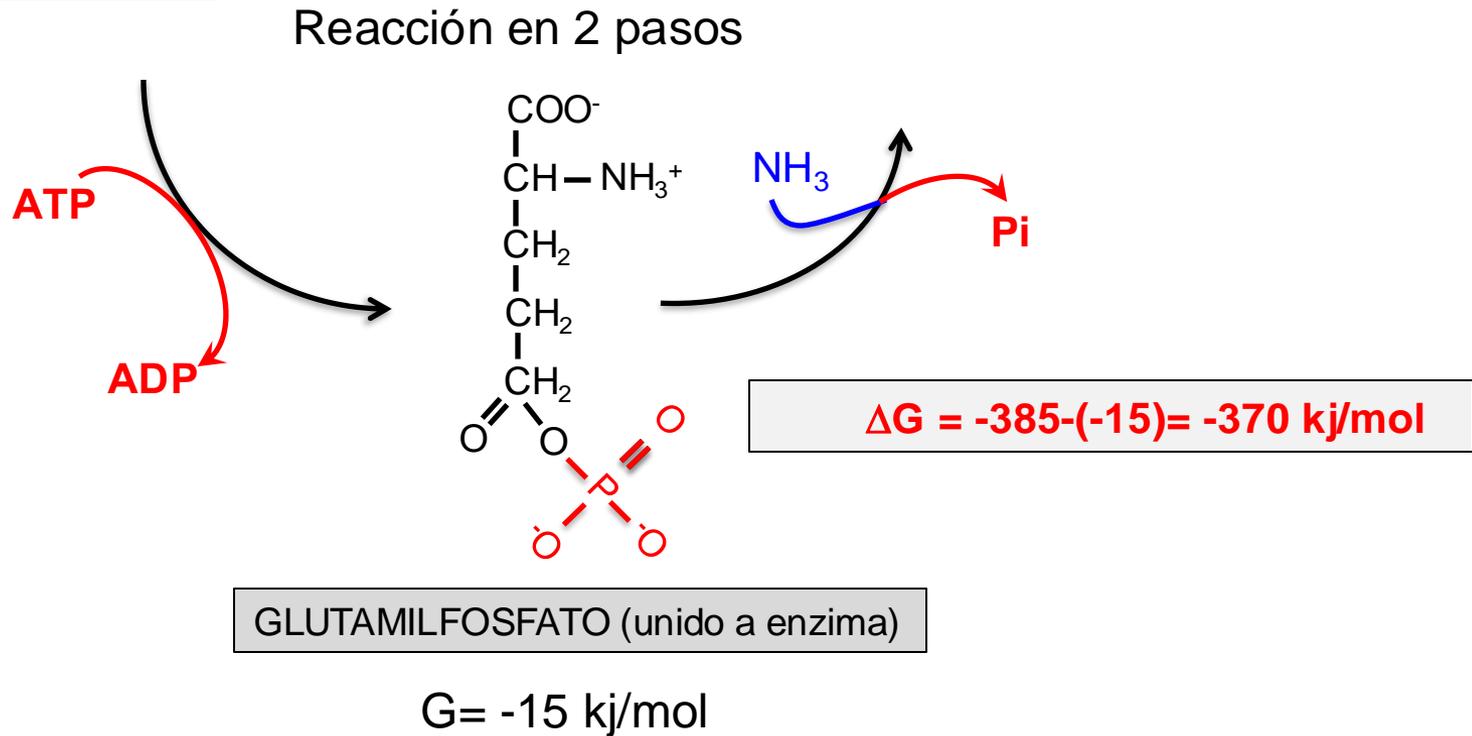
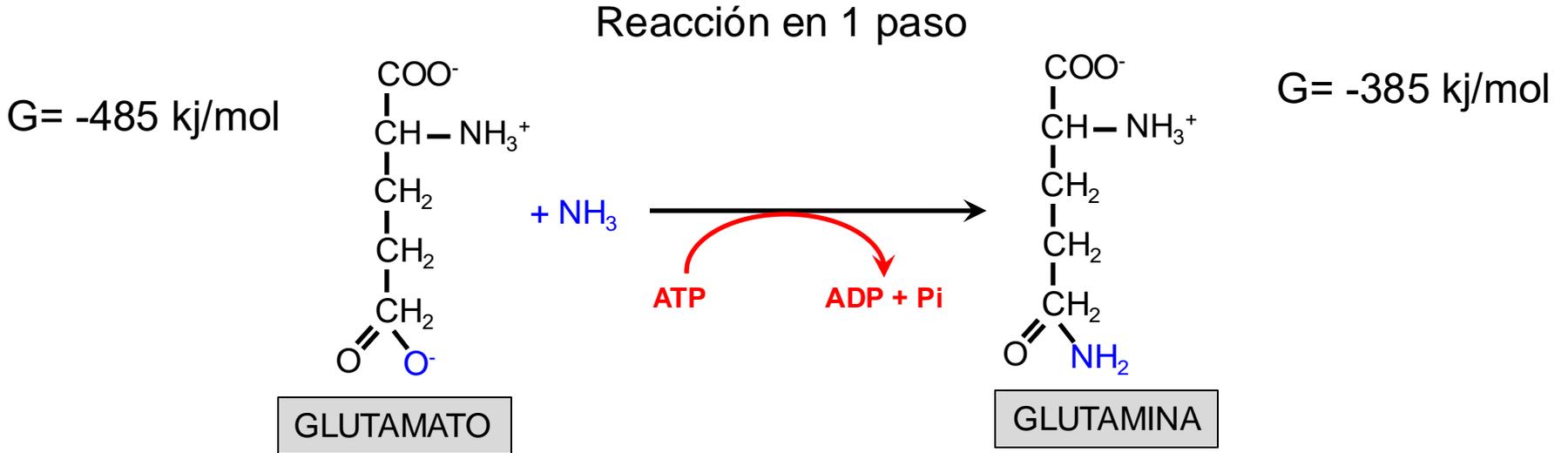
$$Q = \frac{[1,32\text{mM}] \times [4,8 \text{ mM}]}{[3,38 \text{ mM}]} = 0,525$$

$$\Delta G = -7,3 + (0,61 \times -0,64) = -6,9$$

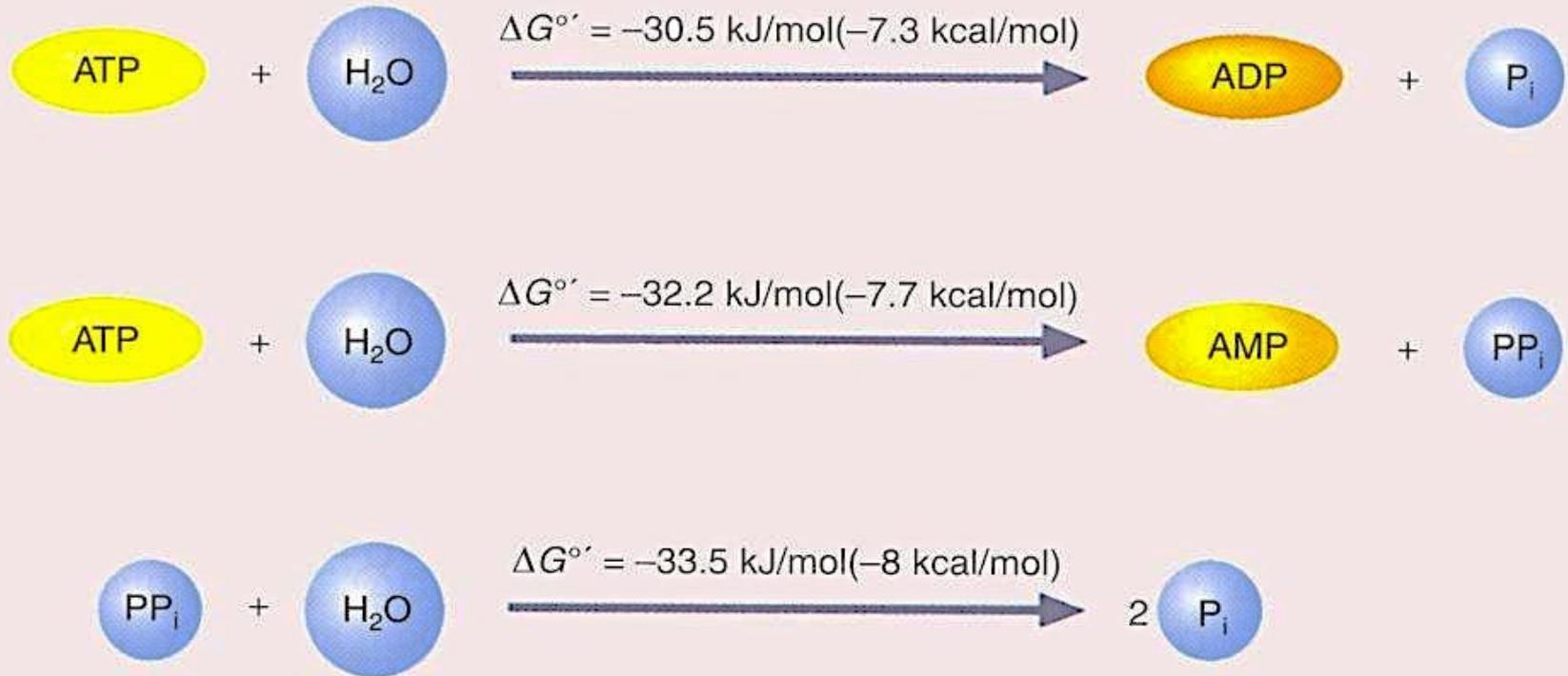
*Hepatocito de rata*



# EL ATP TIENE UN GRAN POTENCIAL DE TRANSFERENCIA DE GRUPOS Pi



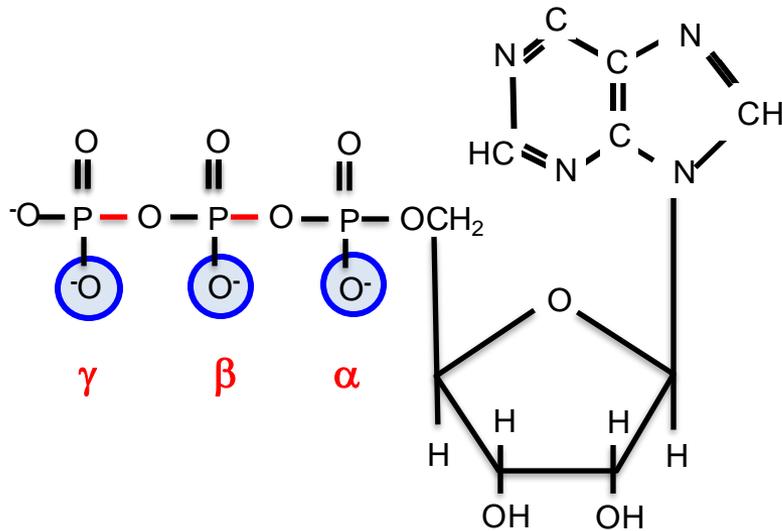
# EL ATP TIENE UN GRAN POTENCIAL DE TRANSFERENCIA DE GRUPOS Pi



El ATP puede hidrolizarse para formar ADP y P<sub>i</sub> (ortofosfato) o AMP (monofosfato de adenosina) y PP<sub>i</sub> (pirofosfato). Este P<sub>pi</sub> puede hidrolizarse en otro paso subsiguiente para dar lugar a dos ortofosfatos, liberando aún más energía libre. La hidrólisis del ATP para dar lugar a AMP y PP<sub>i</sub> se utiliza para impulsar reacciones con valores de  $\Delta G^{\circ'}$  elevados o para garantizar que una reacción proceda hasta completarse.

# LOS NUCLEÓTIDOS TRIFOSFATO SON EQUIVALENTES A NIVEL ENERGÉTICO

RECUERDA: La estructura del ATP favorece la hidrólisis del grupo ortofosfato y liberación de energía. Esta estructura en la que las cargas negativas se encuentran cerca, generando Inestabilidad, es compartida por todos los nucleótidos trifosfato.



Adenosina 5'-trifosfato (ATP)

Hidrólisis del ester fosfórico  
del ATP

$$\Delta G^{\circ} = - 7,3 \text{ kcal/mol}$$

**Adenosina= Nucleótido**  
**Adenosina + Grupo Fosfato= Nucleótido**

Los otros nucleótidos trifosfato (GTP, UTP y CTP) y los deoxinucleótidos trifosfato (dATP, dGTP, dTTP y dCTP) son energéticamente equivalentes al ATP.

Se pueden producir transferencia de grupos fosfato entre nucleótidos.

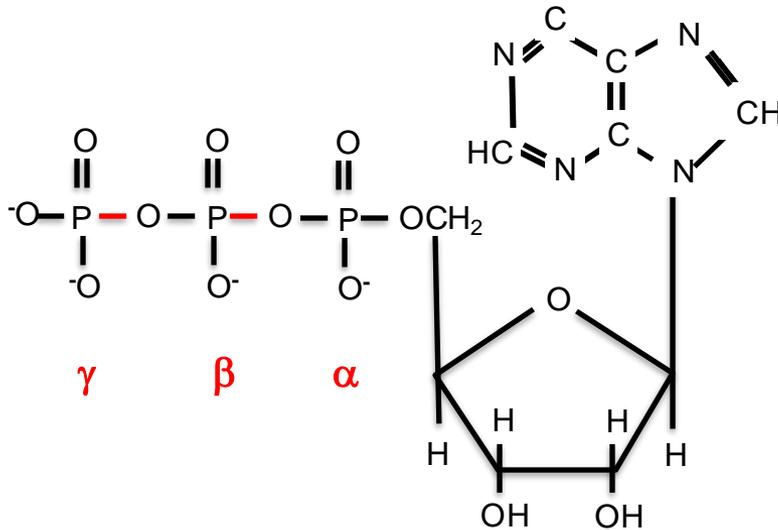


\*Nucleótido DiFosfato

\*\*Nucleótido TriFosfato

# COMPUESTOS FOSFATO DE ALTA Y BAJA ENERGÍA

No todos los compuestos que llevan unido fosfato son compuestos de alta energía. Los compuestos fosfato que se encuentran en los organismos vivos se pueden dividir de forma arbitraria en compuestos fosfato de alta y baja energía, basados en sus energías libres estándar de hidrólisis del grupo fosfato.

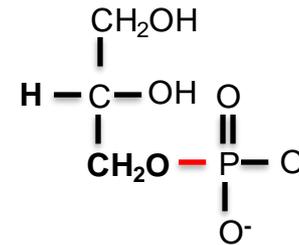


**Adenosina 5'-trifosfato (ATP)**

Hidrólisis del ester fosfórico  
del ATP

$$\Delta G^{\circ} = -30,5 \text{ kJ/mol } (-7,3 \text{ kcal/mol})$$

$\Delta G^{\circ} < -25 \text{ kJ/mol}$   
Compuesto fosfato de alta energía



**Glicerol 3'-fosfato**

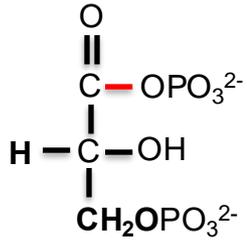
Hidrólisis del ester fosfórico  
del Glicerol-3-fosfato

$$\Delta G^{\circ} = -9,21 \text{ kJ/mol } (-2,2 \text{ kcal/mol})$$

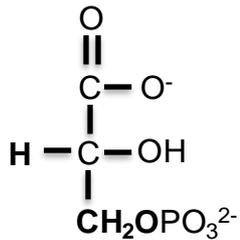
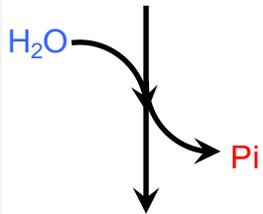
$\Delta G^{\circ} > -25 \text{ kJ/mol}$   
Compuesto fosfato de baja energía

# OTROS COMPUESTOS DE ALTA ENERGÍA

## COMPUESTOS CON GRUPOS ORTOFOSFATO

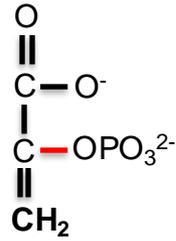


**1,3-bisfosfoglicerato**

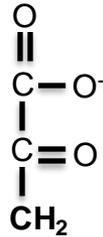
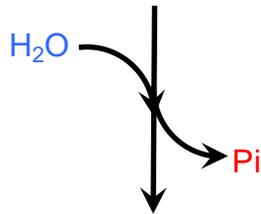


**3-Fosfoglicerato**

$$\Delta G^{\circ} = -49,3 \text{ kcal/mol}$$

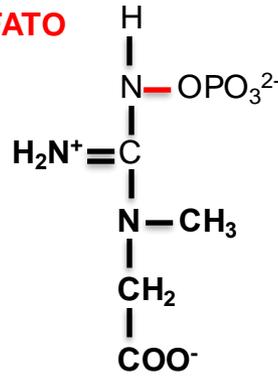


**Fosfoenolpiruvato**

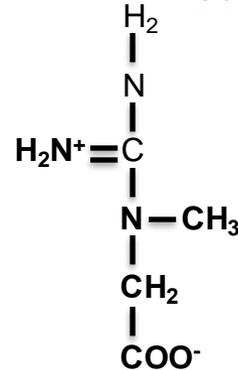
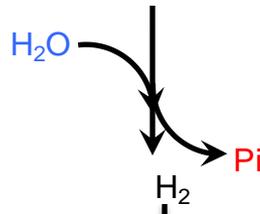


**Piruvato**

$$\Delta G^{\circ} = -61,9 \text{ kcal/mol}$$

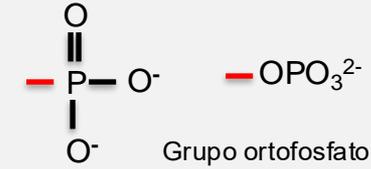


**Fosfocreatina**

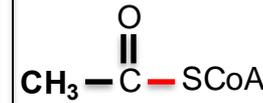


**Creatina**

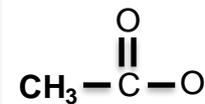
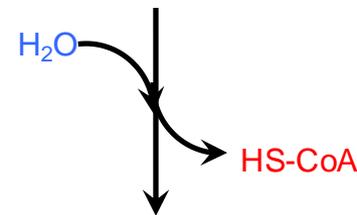
$$\Delta G^{\circ} = -49 \text{ kcal/mol}$$



## TIOÉSTERES

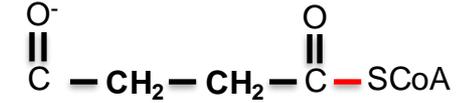


**Acetil-CoA**

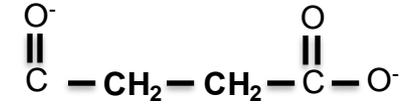
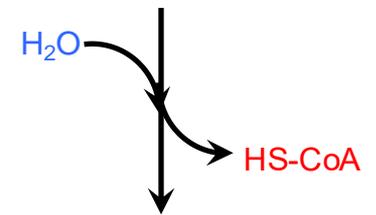


**Acetato**

$$\Delta G^{\circ} = -32,2 \text{ kcal/mol}$$



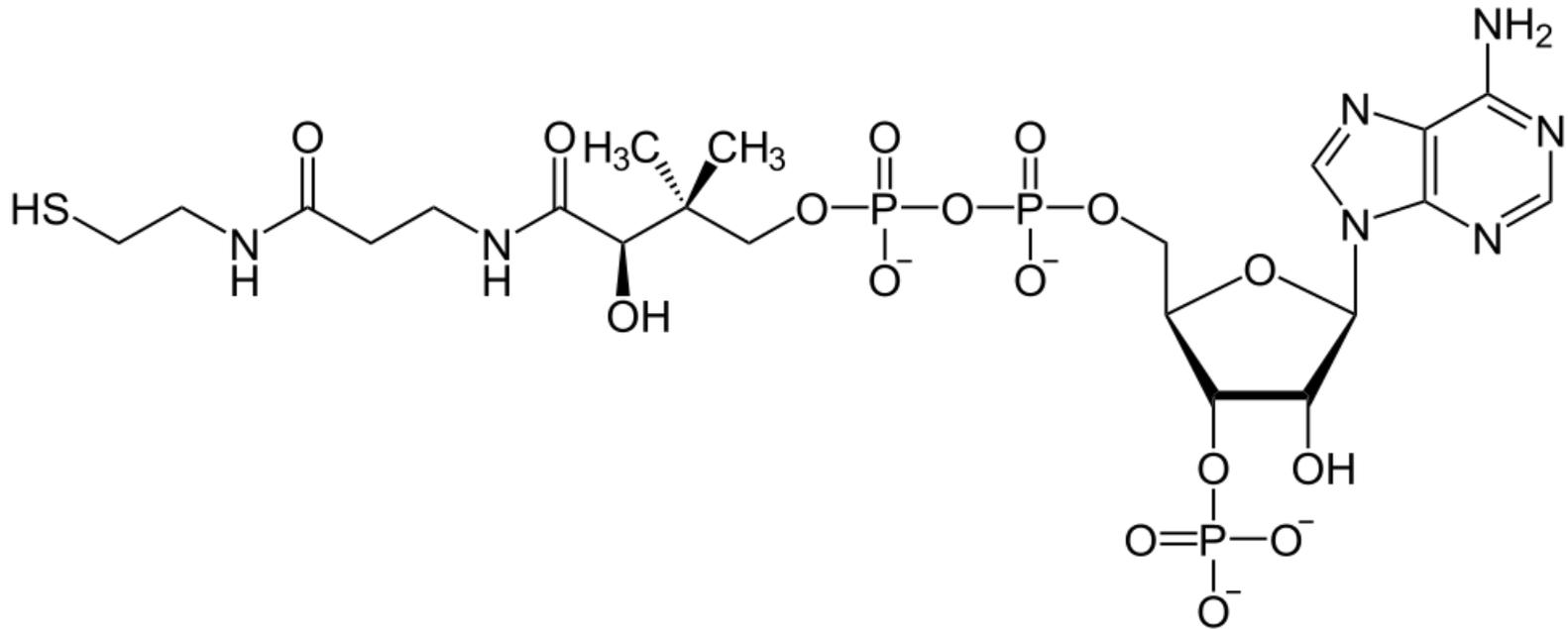
**Succinil-CoA**



**Succinato**

$$\Delta G^{\circ} = -36 \text{ kcal/mol}$$

# OTROS COMPUESTOS DE ALTA ENERGÍA: Compuestos con Coenzima A (CoA)

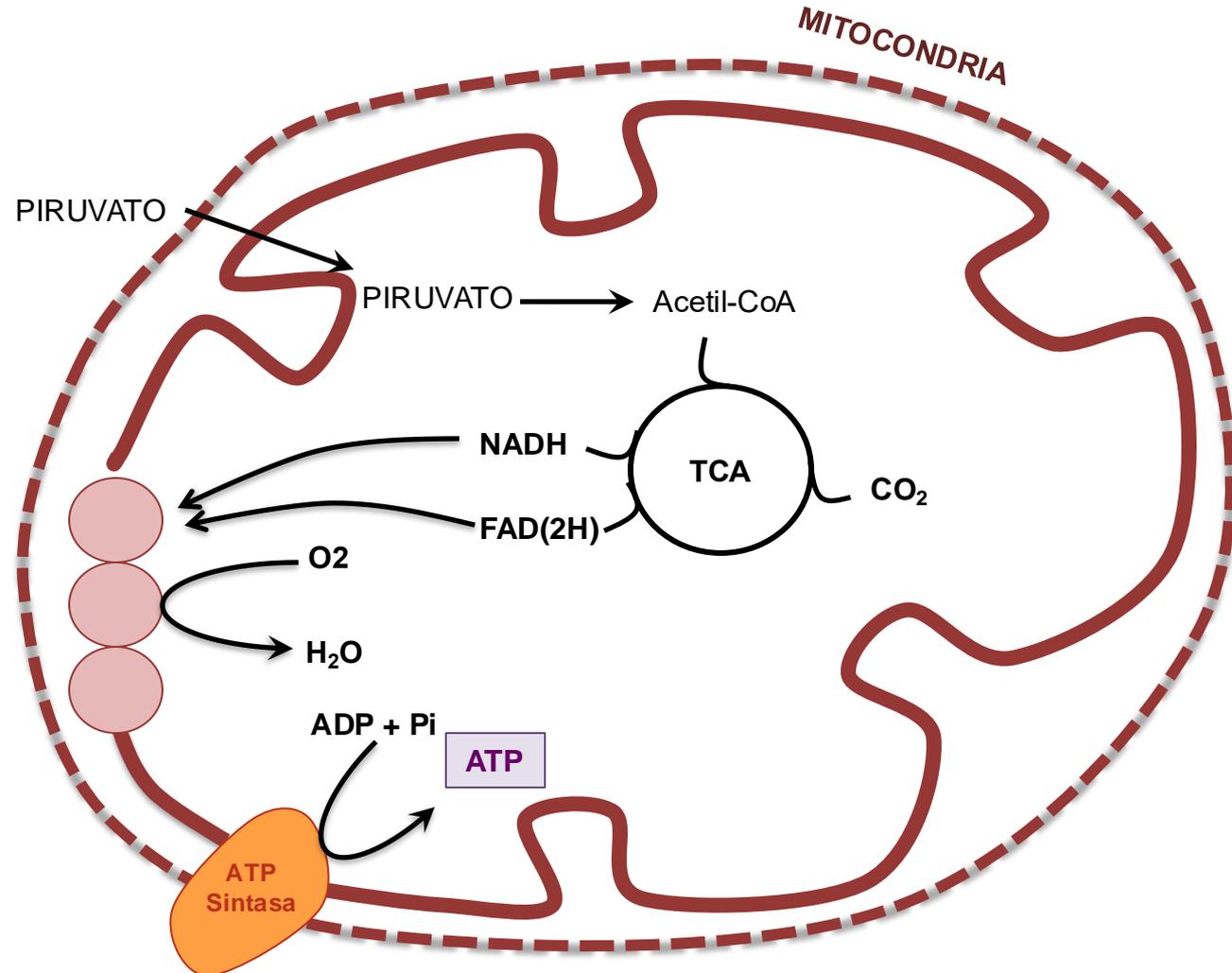


El Coenzima A (CoA) forma compuestos de alta energía, pero no debido a su estructura global, sino al enlace tioéster presente entre el grupo tiol (-SH) y el grupo acilo cuando se encuentra en su forma acilada, (ej. como la acetil-CoA). Este enlace es inestable debido a la baja resonancia electrónica entre el azufre y el grupo carbonilo del tioéster, es decir, el enlace entre el azufre (del CoA) y el grupo carbonilo (de la molécula unida) no tiene una estructura química que pueda repartir bien su energía, como sí ocurre con otros enlaces más estables. Este enlace tioéster se hidroliza fácilmente para liberar energía.

# SÍNTESIS Y CONSUMO DE ATP EN LA CÉLULA

EL ATP EN LA CÉLULA PUEDE SINTETIZARSE POR DOS VÍAS DISTINTAS: Fosforilación oxidativa y Fosforilación a nivel de sustrato.

La **fosforilación oxidativa** es un proceso en el que el ATP se sintetiza utilizando la energía liberada por el transporte de electrones a través de la cadena respiratoria, acoplada al flujo de protones a través de la ATP sintasa en la membrana mitocondrial.

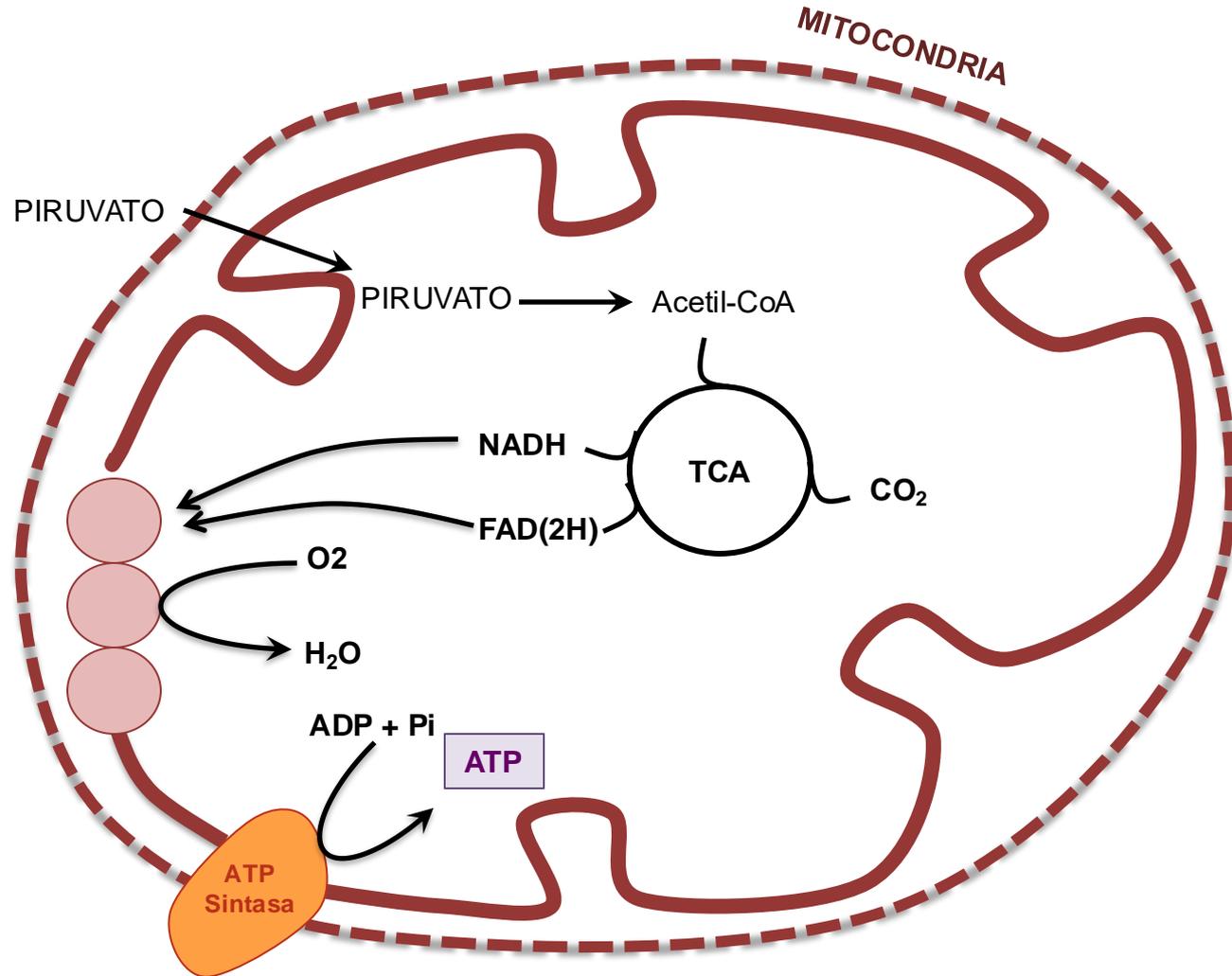


**FOSFORILACIÓN OXIDATIVA**

# FOSFORILACIÓN OXIDATIVA

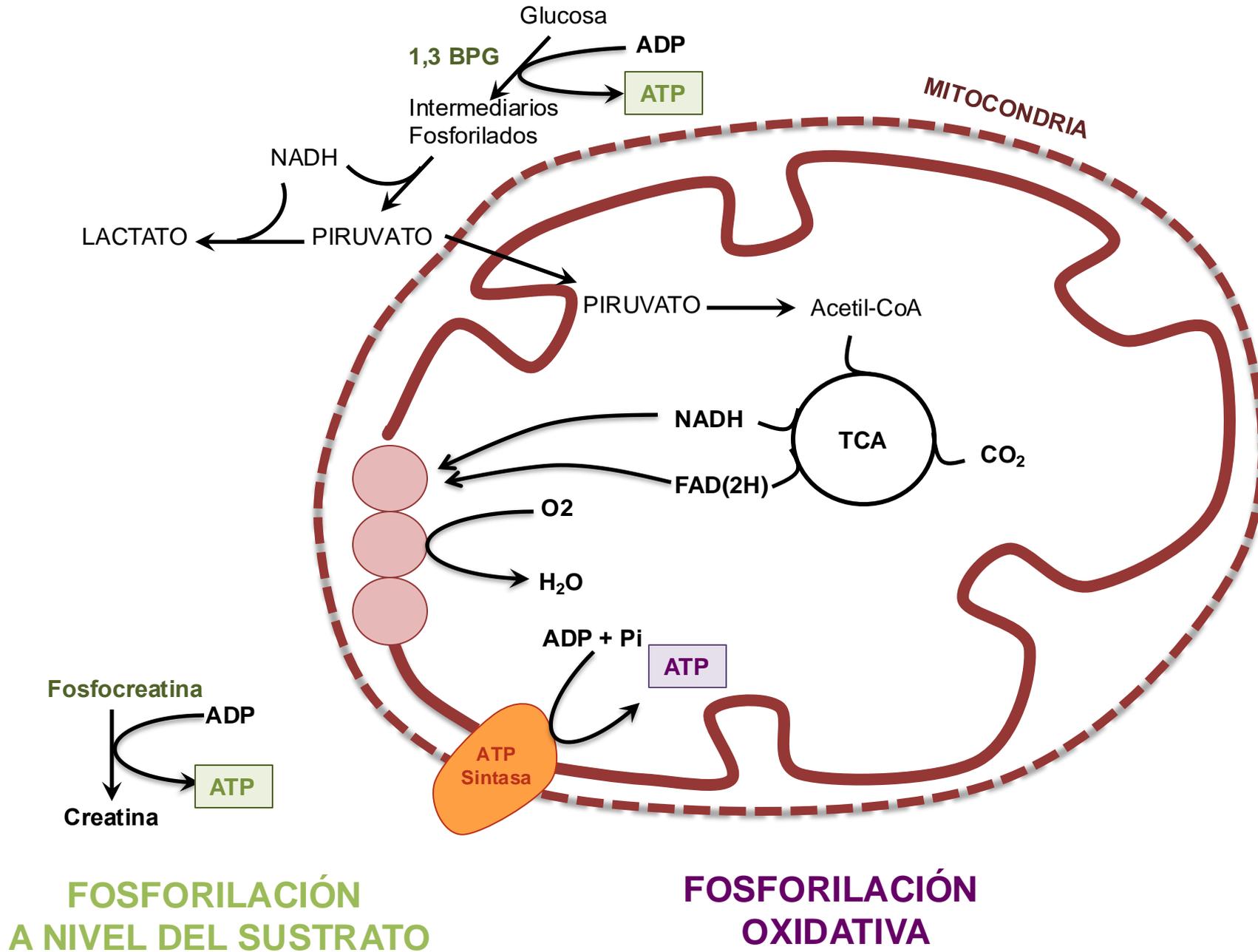
EL ATP EN LA CÉLULA PUEDE SINTETIZARSE POR DOS VÍAS DISTINTAS:  
Fosforilación oxidativa y Fosforilación a nivel de sustrato.

Algunos Compuestos Fosfato de alta energía, como el **2,3-bisfosfoglicerato (2,3-BPG)** están directamente ligados a la síntesis de ATP por fosforilación a nivel de sustrato. Este compuesto dona un grupo fosfato al ADP para formar ATP por fosforilación a nivel de sustrato.

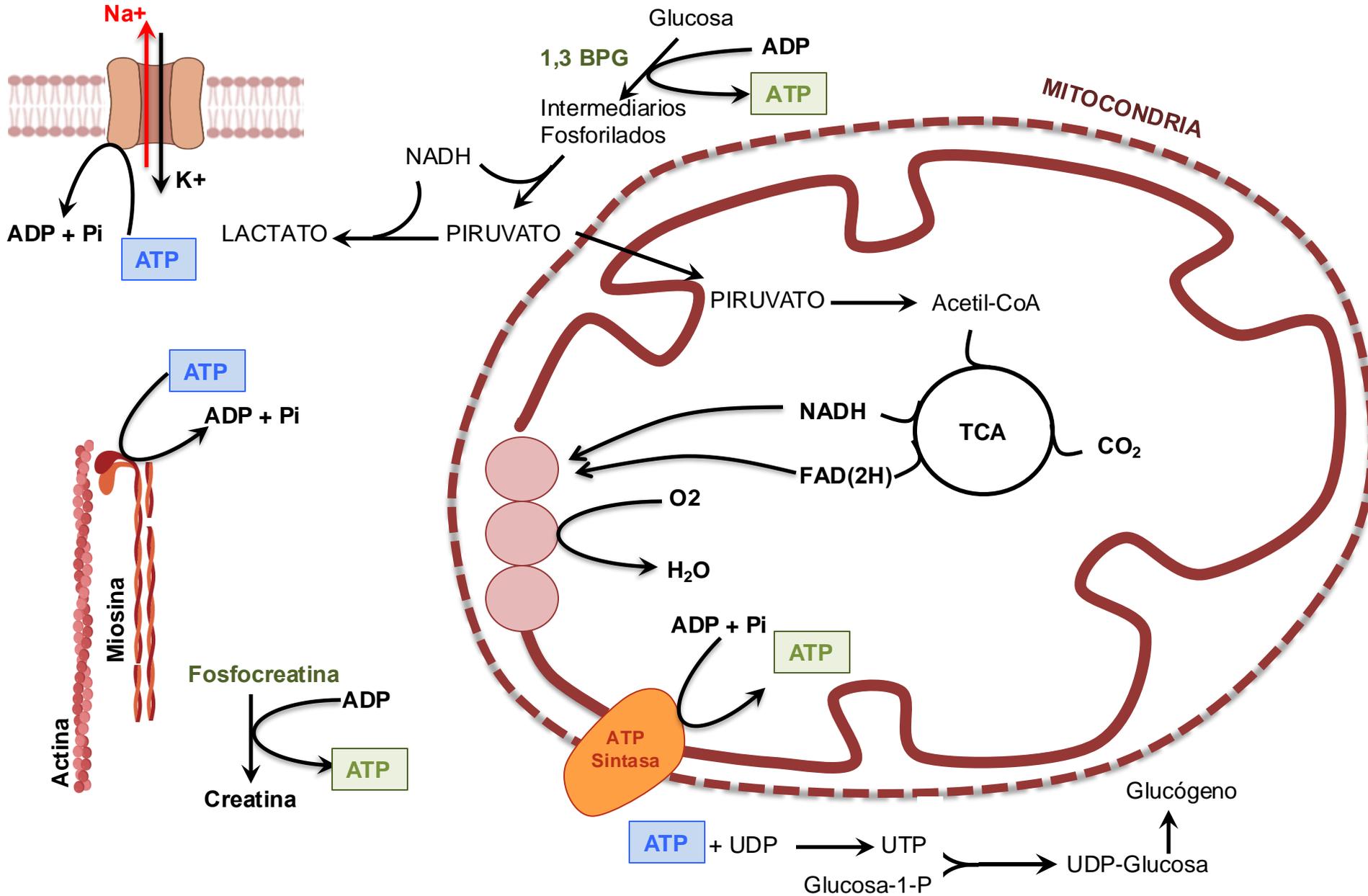


FOSFORILACIÓN OXIDATIVA

# FOSFORILACIÓN OXIDATIVA Y FOSFORILACIÓN A NIVEL DE SUSTRATO



# FOSFORILACIÓN OXIDATIVA Y FOSFORILACIÓN A NIVEL DE SUSTRATO

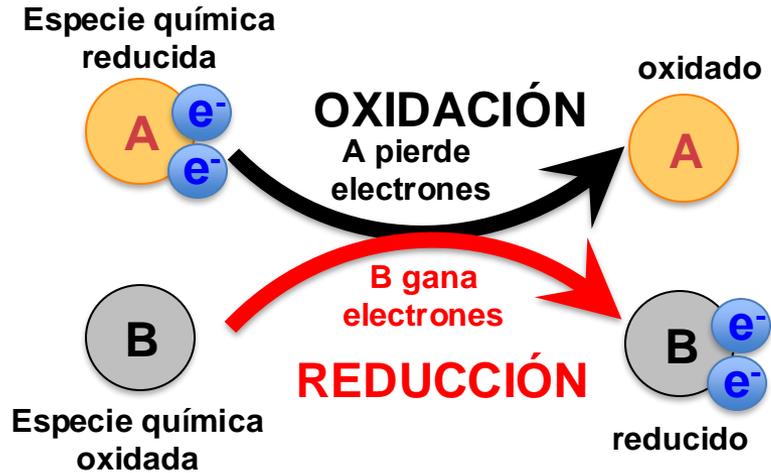


**REACCIONES DE OXIDO-REDUCCIÓN  
(REDOX)  
BIOLÓGICAS**

# REACCIONES DE OXIDO-REDUCCIÓN

Reacciones de Oxido-Reducción (Reacciones Redox):  
Son reacciones de transferencia electrónica.

**GRUPO**  
**Ganancia-Reducción**  
**Pérdida-Oxidación**



**Oxidación**= Pérdida de  $e^-$  o pérdida de átomos de H (deshidrogenación)

**Reducción** = Ganancia de  $e^-$  o ganancia de átomos de H (hidrogenación)

Los  $e^-$  también pueden transferirse en forma de átomo de Hidrógeno o de ión hidruro ( $H^-$ ) ( $2e^-$  y un protón).

**EQUIVALENTE DE REDUCCIÓN** : electrón ( $e^-$ ), un hidrógeno, un ión hidruro

# REACCIONES DE OXIDO-REDUCCIÓN

## EQUIVALENTE DE REDUCCIÓN :

Un átomo de hidrógeno (H) y un ion hidruro ( $H^-$ ) se consideran equivalentes de reducción porque ambos pueden transferir electrones en reacciones redox, lo cual es fundamental en procesos bioquímicos.

### 1. Átomo de hidrógeno (H):

- Un átomo de hidrógeno está compuesto por un protón ( $H^+$ ) y un electrón ( $e^-$ ).
- Cuando un hidrógeno se transfiere en una reacción redox, en realidad está donando su electrón, lo que lo convierte en un equivalente de reducción.

### 2. Ion hidruro ( $H^-$ ):

- El ion hidruro tiene dos electrones: uno propio y otro adicional.
- En reacciones redox, el hidruro puede transferir dos electrones a una molécula aceptora. Este tipo de transferencia es muy común en el metabolismo, como en el caso del  $NAD^+$ , que acepta un ion hidruro para convertirse en NADH.

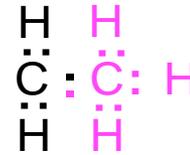
**En bioquímica, la transferencia de un átomo de hidrógeno o un ion hidruro es una forma eficiente de mover electrones, que son la base de las reacciones redox. Por ello, ambos se consideran equivalentes de reducción, aunque el ion hidruro tenga mayor capacidad reductora al transferir dos electrones en lugar de uno.**

# ESTADOS DE OXIDACIÓN DEL CARBONO

OXIDADO
REDUCIDO



**ALCANO**

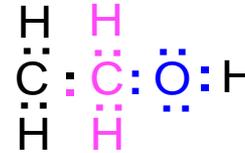


NÚMERO DE e-  
pertenecientes al carbono

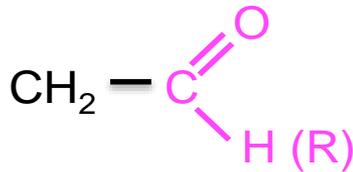
**7 e-**



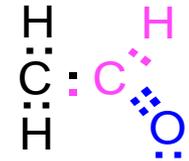
**ALQUENO**



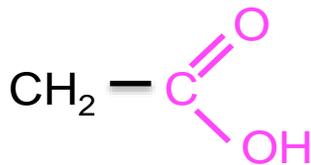
**5 e-**



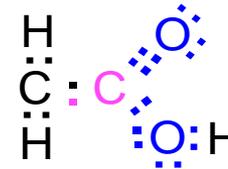
**ALDEHIDO  
(CETONA)**



**3 e-**



**ÁCIDO  
CARBOXÍLICO**



**1 e-**



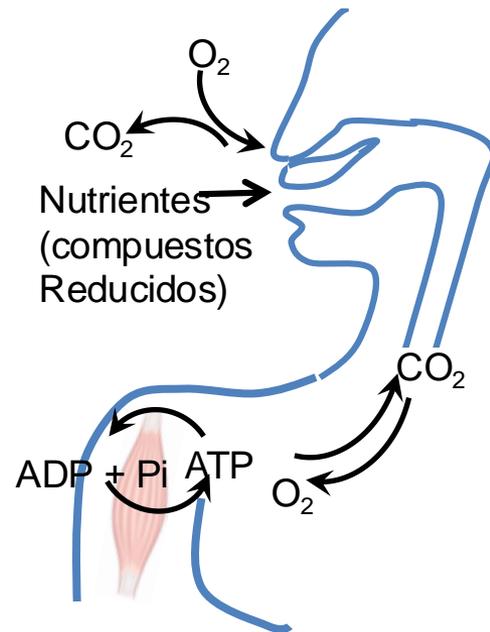
**DIÓXIDO DE  
CARBONO**



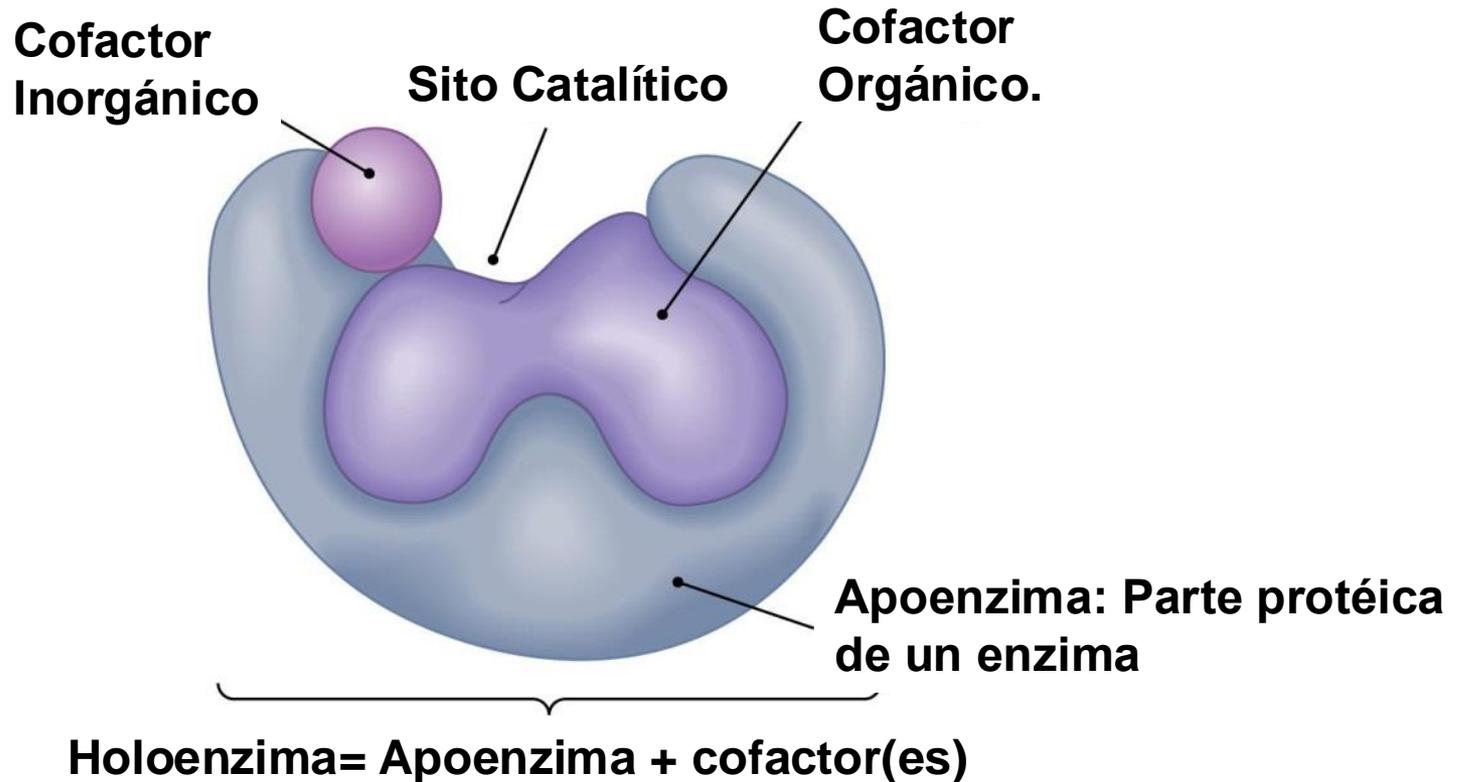
**0 e-**

### 3 ETAPAS DEL CATABOLISMO EN RELACIÓN CON LA TRANSFERENCIA DE $e^-$ :

1. Los compuestos reducidos (glúcidos, ácidos grasos...) son la fuente de electrones (o equivalentes de reducción).
2. Los  $e^-$  (o equivalentes de reducción) pasan de estos compuestos reducidos y los diferentes intermediarios metabólicos hacia transportadores de electrones ( $NAD^+$ ,  $NADP^+$ ,  $FAD^+$ ).
3. Los  $e^-$  (o equivalentes de reducción) se transfieren al  $O_2$  (aceptor final). Este proceso se acopla a la síntesis de ATP (fosforilación oxidativa).



**CONCEPTO DE COFACTOR: COMPONENTE NO PROTÉICO NECESARIO PARA LA ACTIVIDAD DE UN ENZIMA-**

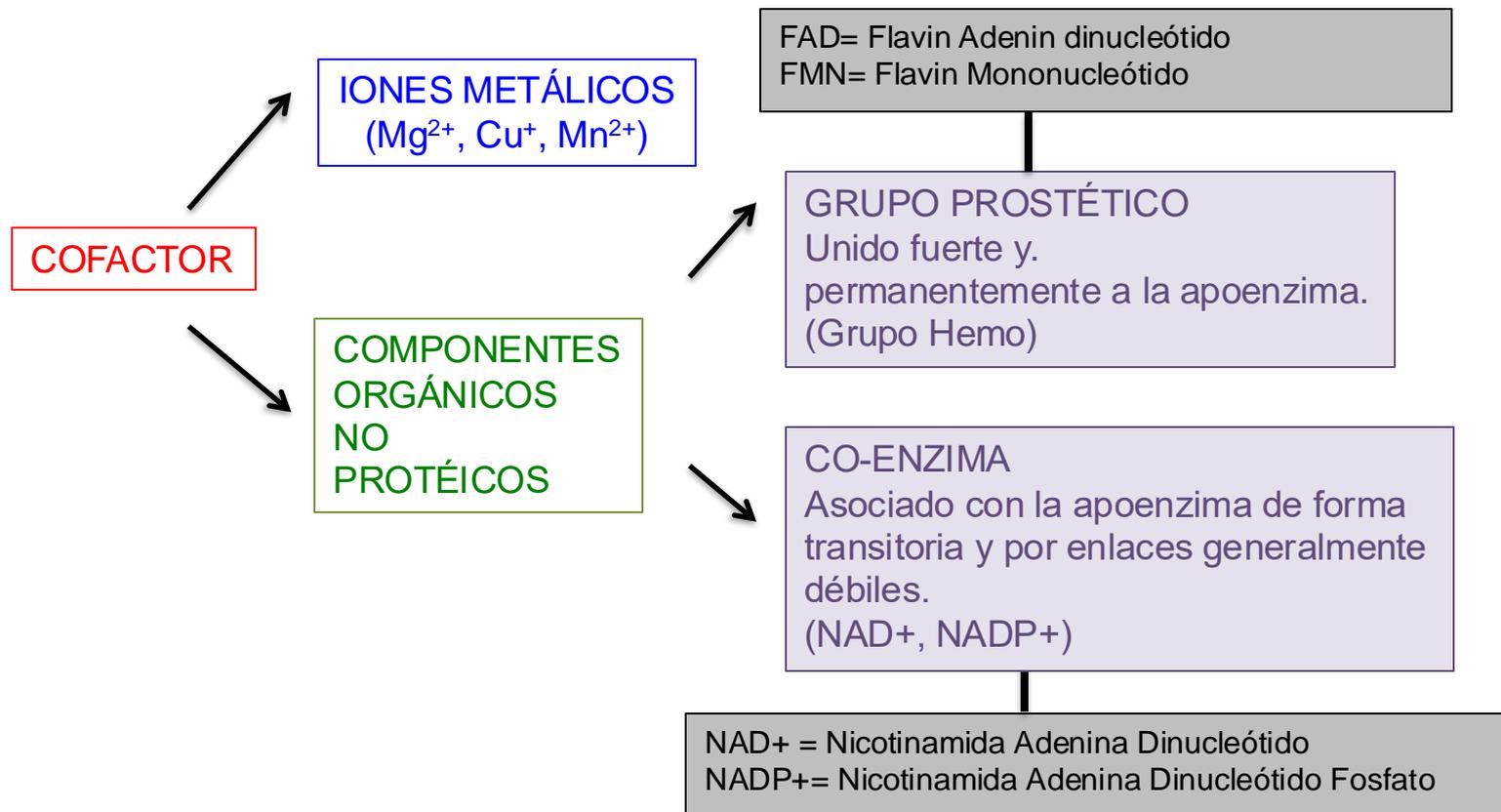


Representación esquemática del concepto de cofactor. Los cofactores son componentes no proteicos necesarios para la actividad enzimática y pueden ser inorgánicos o moléculas orgánicas. La apoenzima corresponde a la fracción proteica de la enzima, y la holoenzima resulta de la asociación de la apoenzima con sus cofactores.

# REPASO DEL CONCEPTO DE COFACTOR. COFACTORES TRANSPORTADORES DE e-

Todas las enzimas que llevan a cabo reacciones Redox requieren Cofactores que funcionan como aceptores y donadores de electrones.

Estos cofactores son HIDROSOLUBLES



# COENZIMAS TRANSPORTADORAS DE ELECTRONES

Todas las enzimas que llevan a cabo reacciones Redox requieren Cofactores que funcionan como aceptores y donadores de electrones. Las enzimas responsables de las oxidaciones celulares canalizan los electrones desde centenares de sustratos diferentes a diferentes tipos de transportadores universales de electrones.

## 1.- COFACTORES PRINCIPALES TRANSPORTADORES DE e- :

Hidrosolubles,

Intervienen en muchas reacciones REDOX del metabolismo.

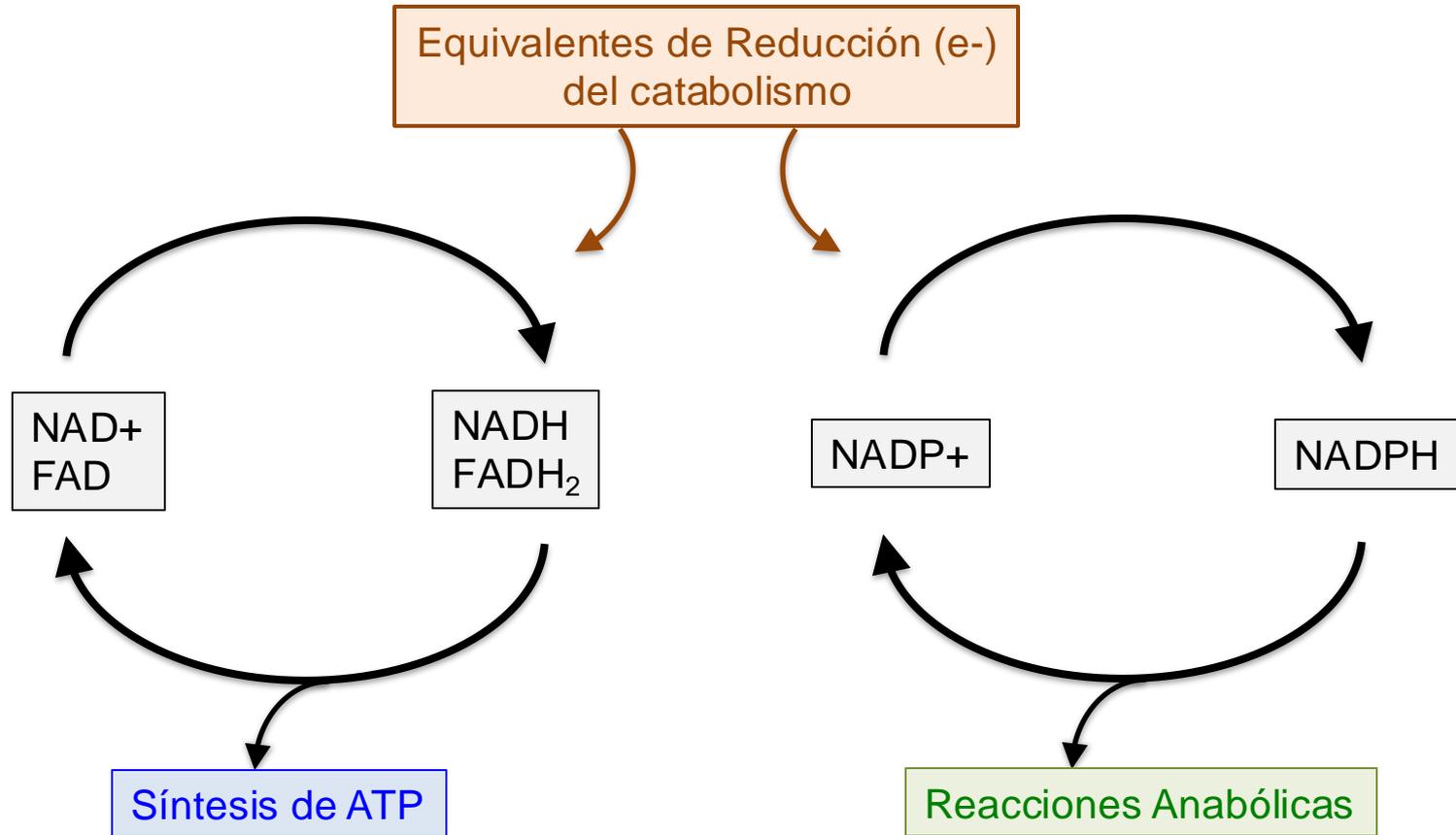
NAD<sup>+</sup>, NADP<sup>+</sup>. Cofactores móviles. Se trasladan de un enzima a otro.  
FAD y FMN. Grupos prostéticos de las flavoproteínas.

## 2.- OTROS COFACTORES TRANSPORTADORES DE e- :

Algunos son solubles, otros son proteínas de membrana

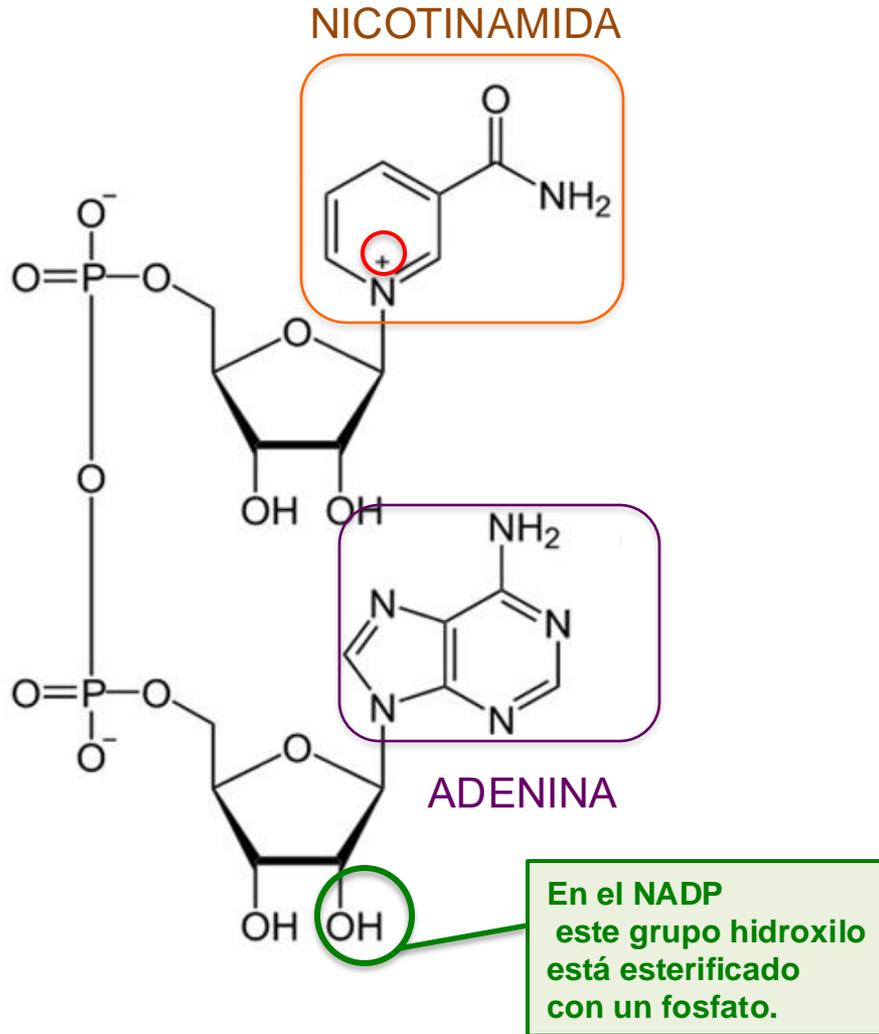
(QUINONAS LIPOSOLUBLES, PROTEÍNAS FERROSULFURADAS,  
CITOCROMOS)

# COENZIMAS TRANSPORTADORAS DE ELECTRONES



Equivalentes de reducción generados durante el catabolismo. El NAD<sup>+</sup> y el FAD se reducen a NADH y FADH<sub>2</sub>, respectivamente, participando en la síntesis de ATP a través de la cadena de transporte de electrones. El NADP<sup>+</sup> se reduce a NADPH, el cual se utiliza principalmente en reacciones anabólicas y procesos biosintéticos

# COENZIMAS TRANSPORTADORAS DE ELECTRONES. NAD/NADP

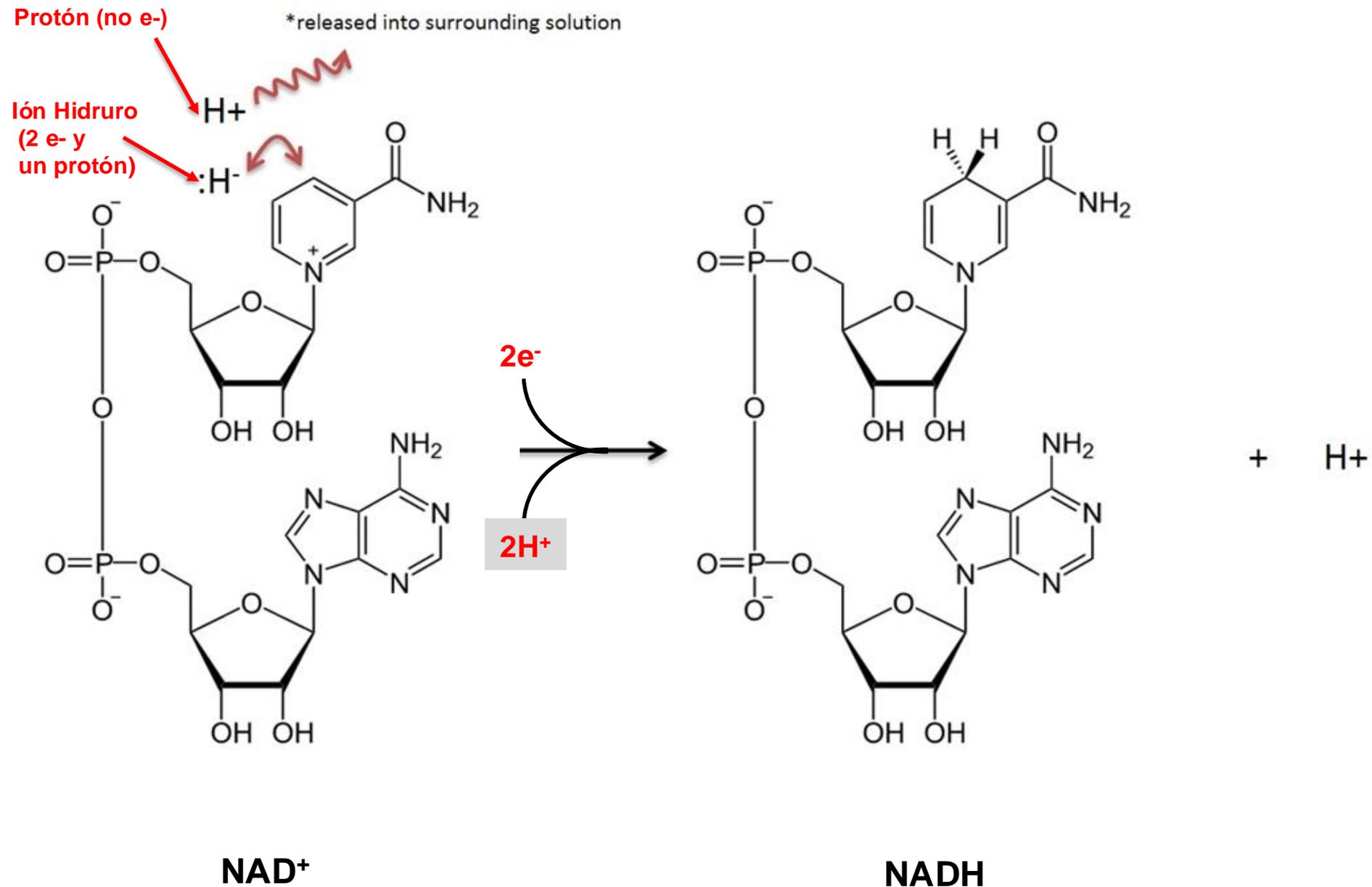


**NAD<sup>+</sup>**

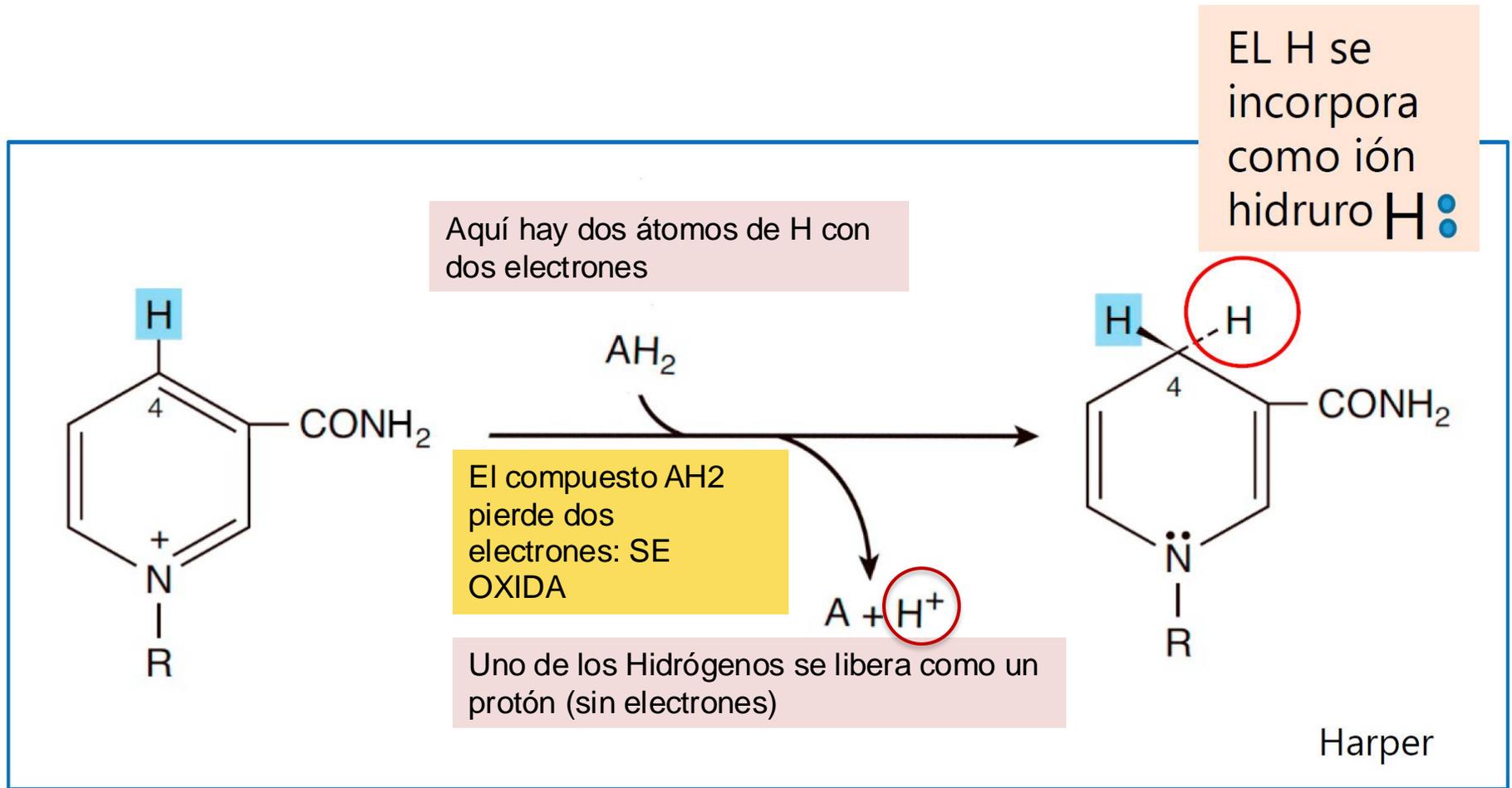
El NAD (dinucleótido de nicotinamida y adenina) y el NADP (su forma fosforilada) están compuestos por dos nucleótidos unidos por un enlace fosfodiéster, uno que contiene adenina y otro nicotinamida, cuya estructura cíclica es clave para su función.

MÁS DE 200 ENZIMAS UTILIZAN EL NAD<sup>+</sup> O EL NADP<sup>+</sup> COMO COFACTORES. ESAS ENZIMAS SE DENOMINAN **OXIDOREDUCTASAS O DESHIDROGENASAS**

# COENZIMAS TRANSPORTADORAS DE ELECTRONES



# COENZIMAS TRANSPORTADORAS DE ELECTRONES

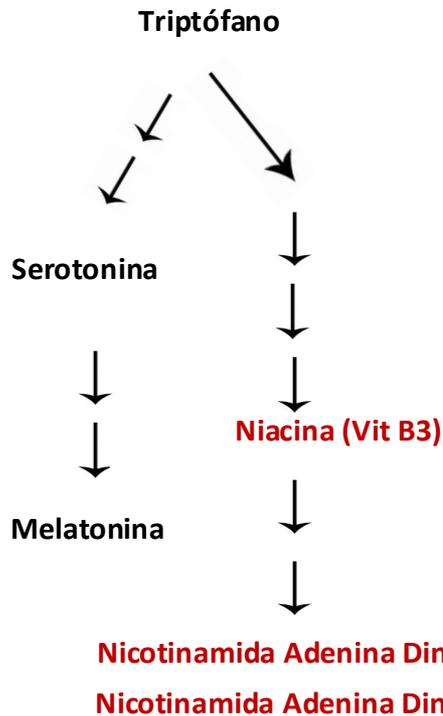


Cuando un compuesto se oxida, pierde un átomo de hidrógeno compuesto por **dos electrones y dos protones**. El NAD<sup>+</sup>, a nivel del anillo de nicotinamide, capta un **ion hidruro (H<sup>-</sup>)**, que contiene dos electrones y un protón, reduciéndose a NADH (lo mismo para el NADP, que se reducirá a NADPH). El otro protón (H<sup>+</sup>) se libera al medio, generándose por lo tanto NADH y H<sup>+</sup> como productos finales.

# COENZIMAS TRANSPORTADORAS DE ELECTRONES

Se ha demostrado, en modelos animales y en humanos, que los niveles de NAD<sup>+</sup> en las células tienden a disminuir con el paso del tiempo y que esta disminución está relacionada con numerosas enfermedades y trastornos asociados al envejecimiento, como el deterioro cognitivo, el cáncer, las enfermedades metabólicas y la fragilidad.

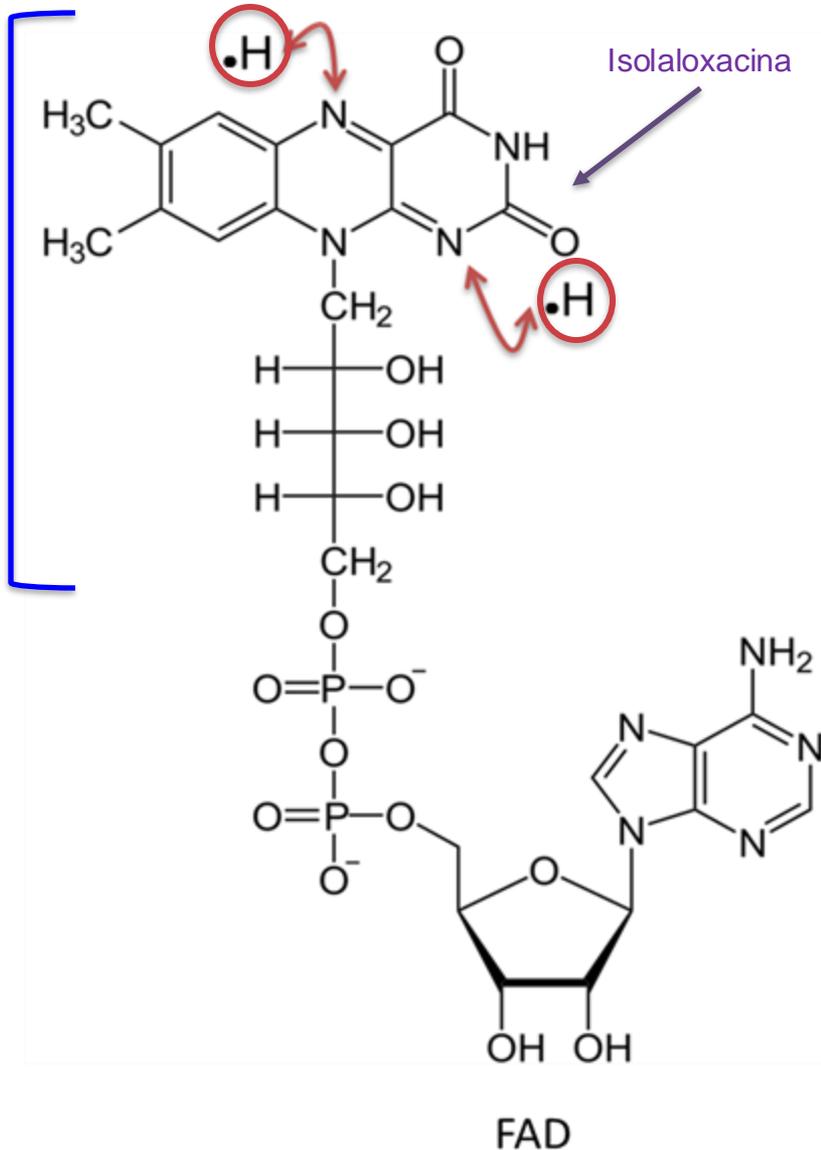
**PELAGRA**  
(Deficiencia de niacina)



El NAD puede ser sintetizado a partir de la niacina ingerida en la dieta o por la conversión del triptofano en niacina. El **tratamiento con niacina mejoró los niveles de NAD<sup>+</sup>, los signos de la enfermedad y el metabolismo muscular** mejorando también la fuerza muscular y el rendimiento. En algunas enfermedades mitocondriales se produce una depleción de NAD<sup>+</sup>, y su reposición es una terapia potencial para las mismas.

# FAD/FADH<sub>2</sub>

Riboflavina

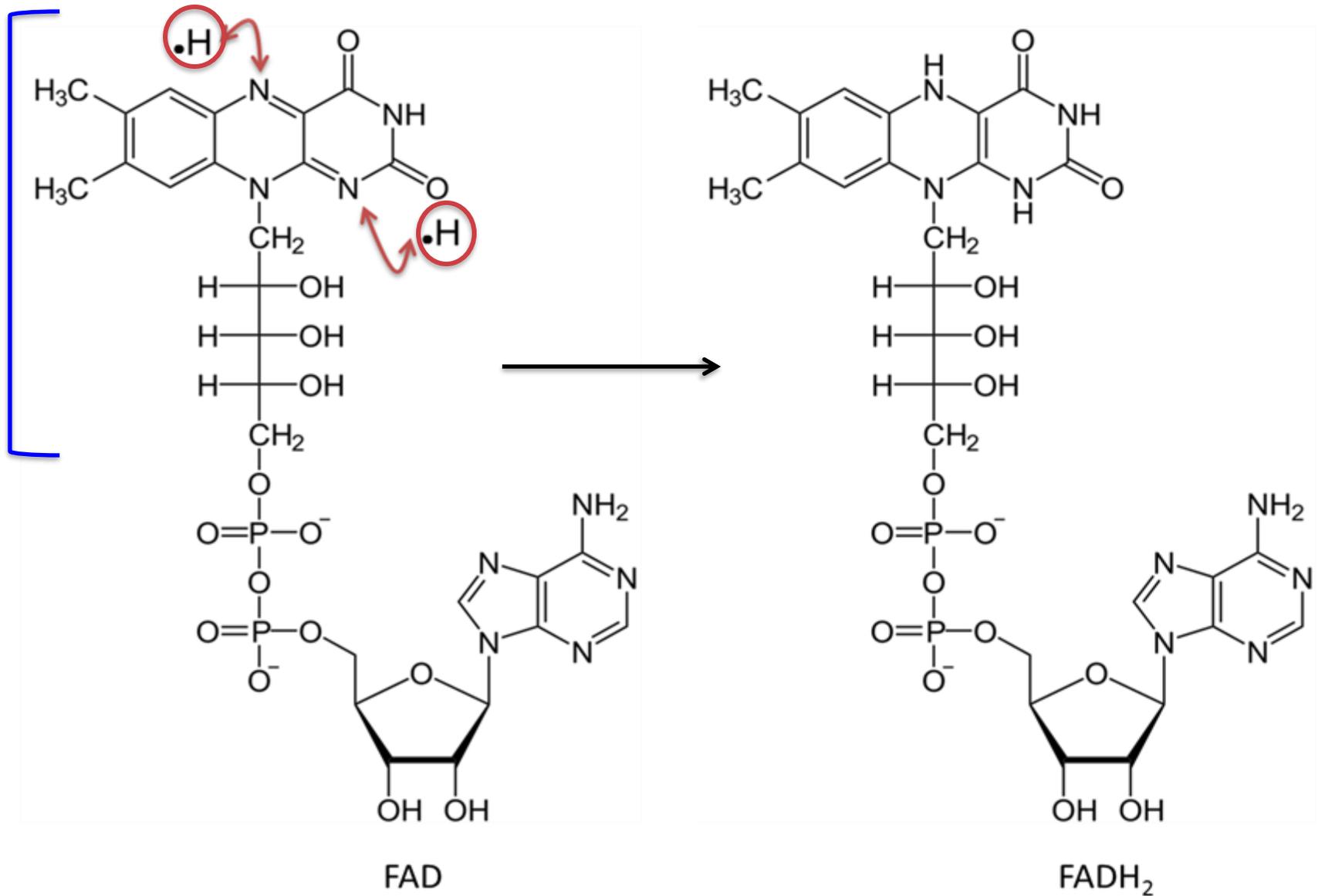


El FAD (dinucleótido de flavina y adenina) y el FMN (mononucleótido de flavina) son cofactores derivados de la vitamina B2 (riboflavina), cuya estructura incluye un anillo tricíclico de isoaloxazina clave para su función. Estos compuestos pueden aceptar hasta dos electrones y dos protones, reduciéndose a FADH<sub>2</sub> o FMNH<sub>2</sub>. Esta capacidad de captar electrones los convierte en transportadores esenciales en procesos metabólicos, como la cadena de transporte de electrones, donde transfieren equivalentes de reducción para la generación de ATP.

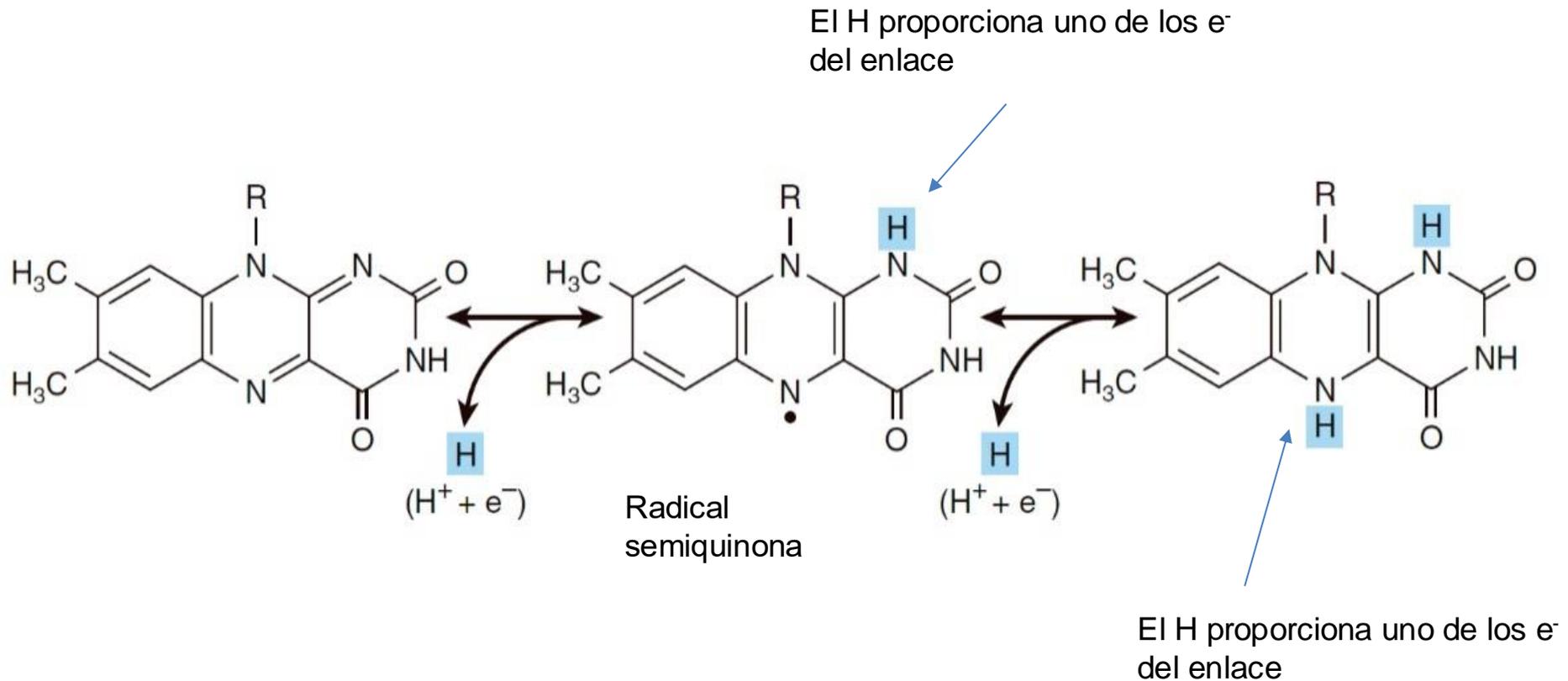


# REDUCCIÓN DEL FAD/FADH<sup>+</sup>

Riboflavina



# REDUCCIÓN DEL FAD/FADH<sub>2</sub>



**Mecanismo de reducción del FAD a FADH<sub>2</sub> a nivel del anillo de isoaloxacina.** El anillo de isoaloxazina del FAD puede aceptar un protón (H<sup>+</sup>) y un electrón (e<sup>-</sup>) en una primera etapa, formando un radical semiquinona, y posteriormente aceptar otro protón y electrón adicionales, completando su reducción a FADH<sub>2</sub>.

# VITAMINAS Y COENZIMAS

VITAMINA	COENZIMA	ENZIMA	Grupo transportado
B1, Tiamina	TPP	Piruvato deshidrogenasa $\alpha$ -cetoglutarato DH $\alpha$ -cetoácido DH	Aldehido
B2, Riboflavina	FAD, FMN	Deshidrogenasas (flavoproteínas)	electrones
B3, Niacina	NAD, NADP	Deshidrogenasas	electrones
B5, Pantotenato	CoA	Pir-DH, $\alpha$ -KG-DH, acil-CoA sintetasas...	acilos
B6, Piridoxina	Piridoxal fosfato	Aminotransferasas (Glucógeno fosforilasa)	amino
B8, Biotina	Biotina	Carboxilasas	CO <sub>2</sub>
B9, Folato	Tetrahidrofolato	metab. aminoácidos	grupos monocarbonados
B12, cobalamina	CoenzimaB12	oxidación propionato	hidrógenos

**Relación entre vitaminas, coenzimas y enzimas con sus respectivos grupos transportados.** Las vitaminas del grupo B actúan como precursores de coenzimas esenciales para diversas reacciones metabólicas. Cada vitamina y coenzima tiene un papel específico en el metabolismo, facilitando la transferencia de grupos funcionales como aldehídos, acilos o grupos monocarbonados, necesarios para mantener la homeostasis celular.