

Aula de **Bioquímica I**

Tema:

Água

Prof. Dr. Júlio César Borges

Depto. de Química e Física Molecular – DQFM

Instituto de Química de São Carlos – IQSC

Universidade de São Paulo – USP

E-mail: borgesjc@iqsc.usp.br

Introdução

→ Principal componente da maioria das células

~ 70% do peso de uma célula

→ As moléculas celulares se organizam de acordo com a estrutura da água

→ A maioria das reações **Bioquímicas** ocorrem na água

→ A água participa ativamente das reações

→ **A água não é inerte!!!**

TABLE 2-1 Melting Point, Boiling Point, and Heat of Vaporization of Some Common Solvents

	Melting point (°C)	Boiling point (°C)	Heat of vaporization (J/g)*
Water	0	100	2,260
Methanol (CH ₃ OH)	-98	65	1,100
Ethanol (CH ₃ CH ₂ OH)	-117	78	854
Propanol (CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH)	-127	97	687
Butanol (CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₂ OH)	-90	117	590
Acetone (CH ₃ COCH ₃)	-95	56	523
Hexane (CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃)	-98	69	423
Benzene (C ₆ H ₆)	6	80	394
Butane (CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₃)	-135	-0.5	381
Chloroform (CHCl ₃)	-63	61	247

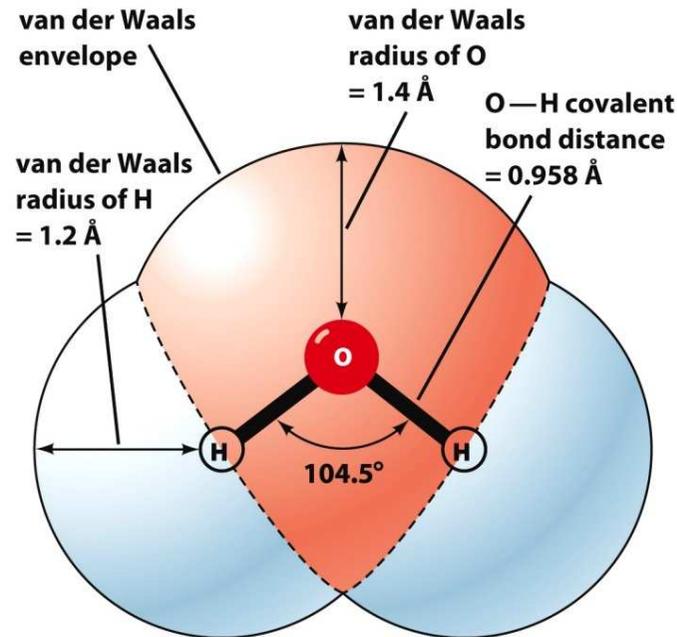
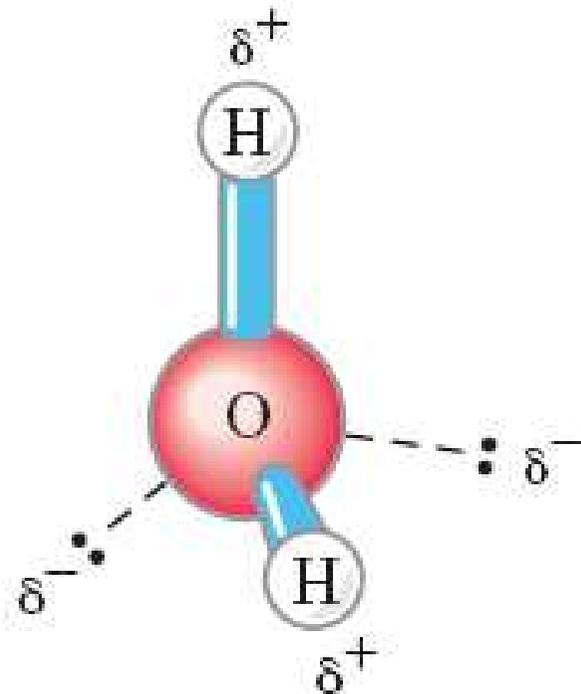
A geometria da molécula da água

A geometria e propriedades da água como solvente são cruciais para as propriedades dos seres vivos

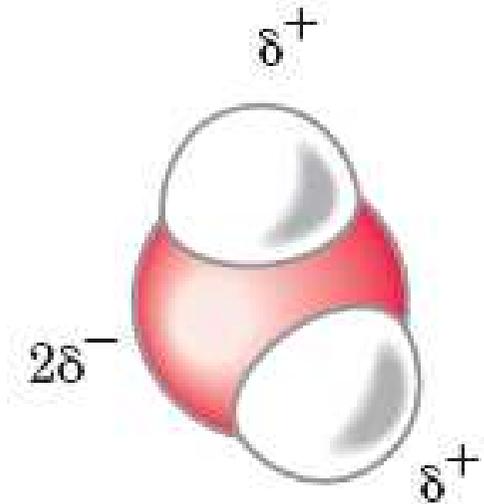
Dois **H** ligados a um **O** → H_2O

→ Estrutura tetraédrica

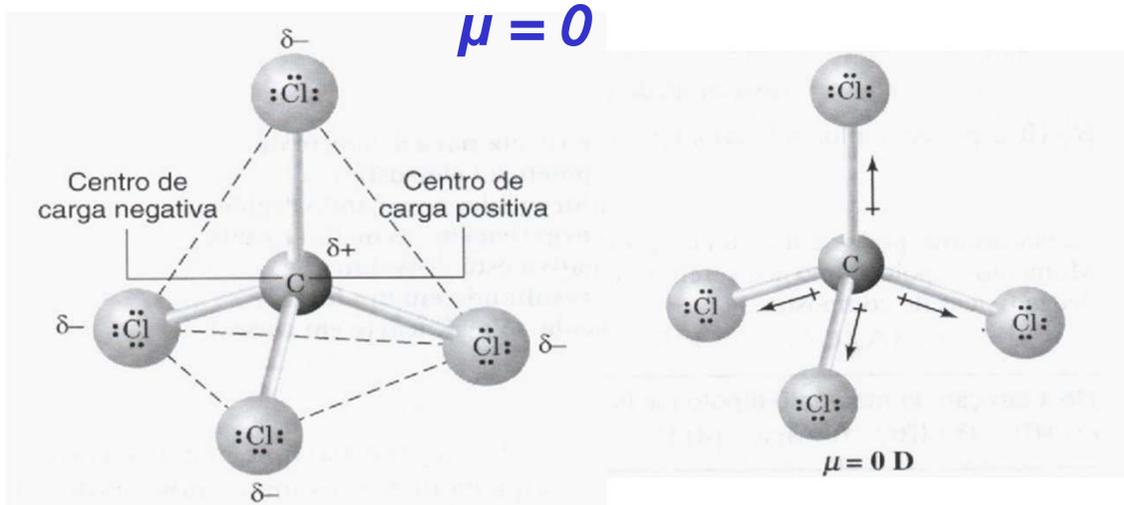
→ Molécula Polar



Ângulos
no Tetraedro Perfeito
= $109,5^\circ$

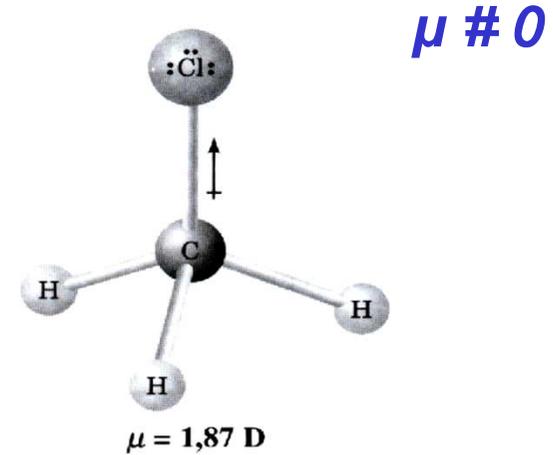


Moléculas Apolares



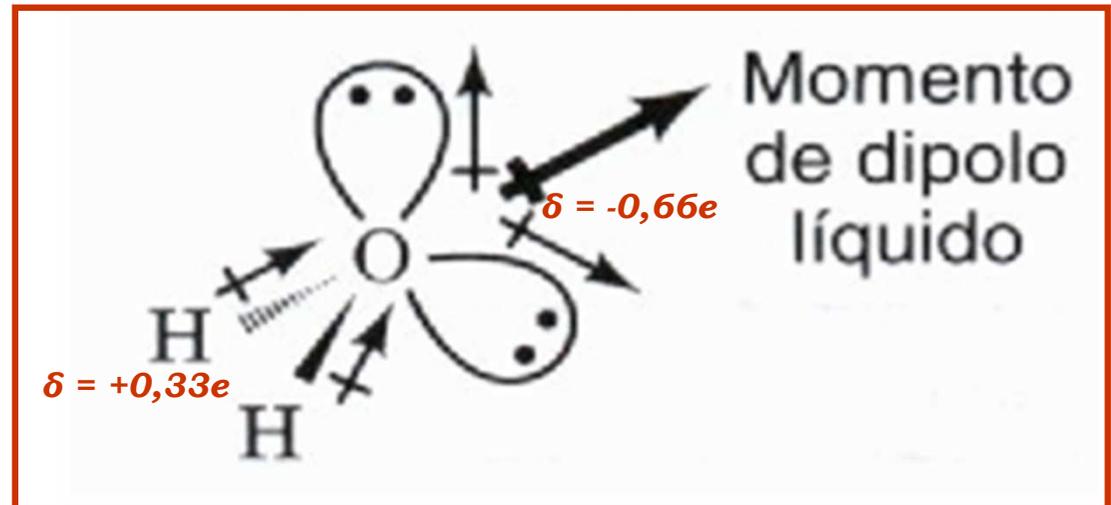
Não basta as ligações serem polarizadas!!!

Moléculas Polares



Influência de pares de elétrons não-ligantes

A água possui dois pares de elétrons não compartilhados = Polaridade



Ligações de Hidrogênio

→ Possuem natureza eletrostática:

tipo especial de uma interação dipolo-dipolo

→ D — H - - - A

$\Delta H = 23 \text{ KJ/mol}$

→ São energeticamente consideráveis: devido número alto de ligações

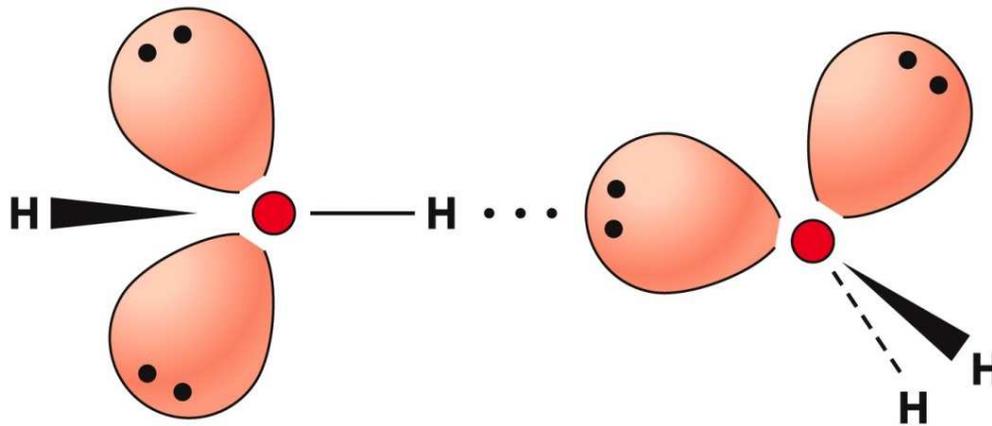
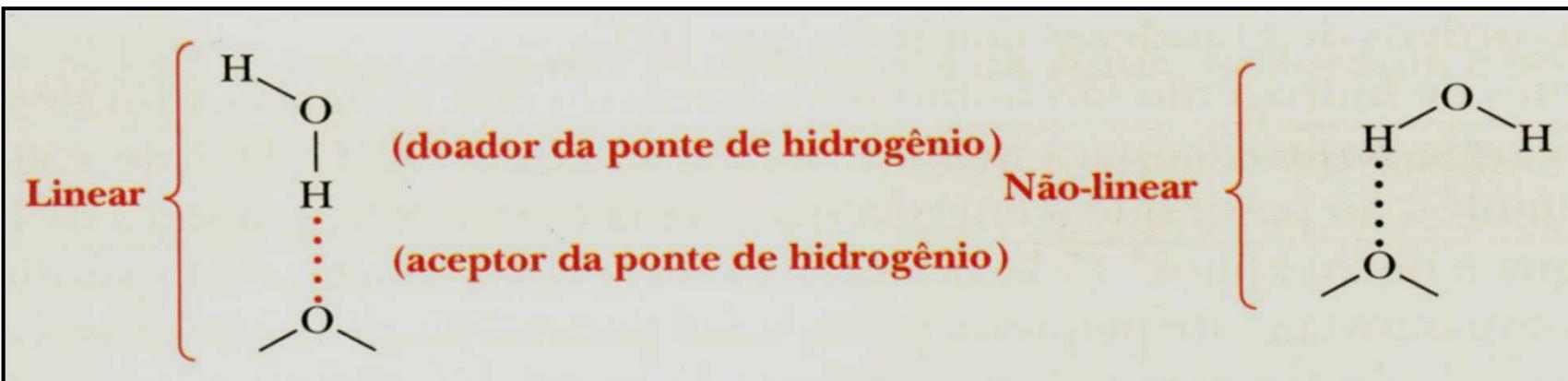
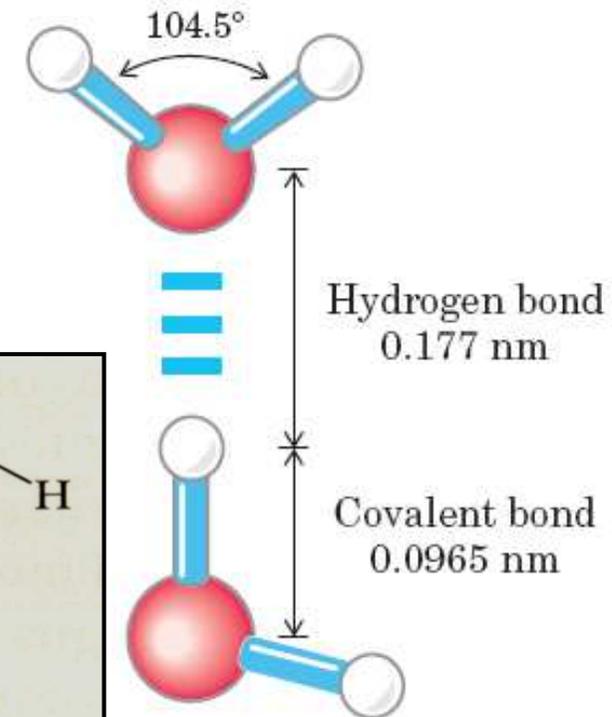
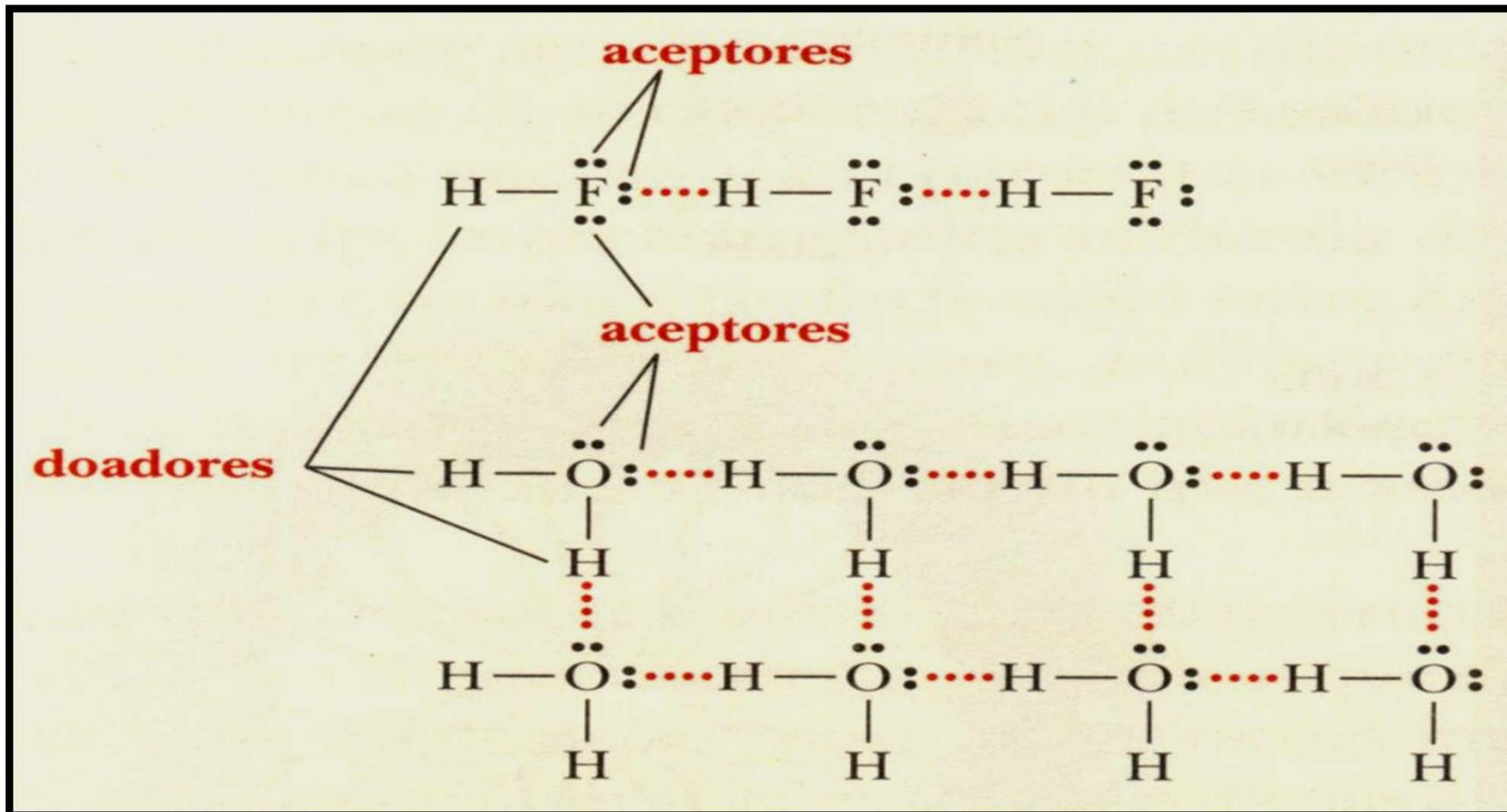


Figure 2-2
© John Wiley & Sons, Inc. All rights reserved.



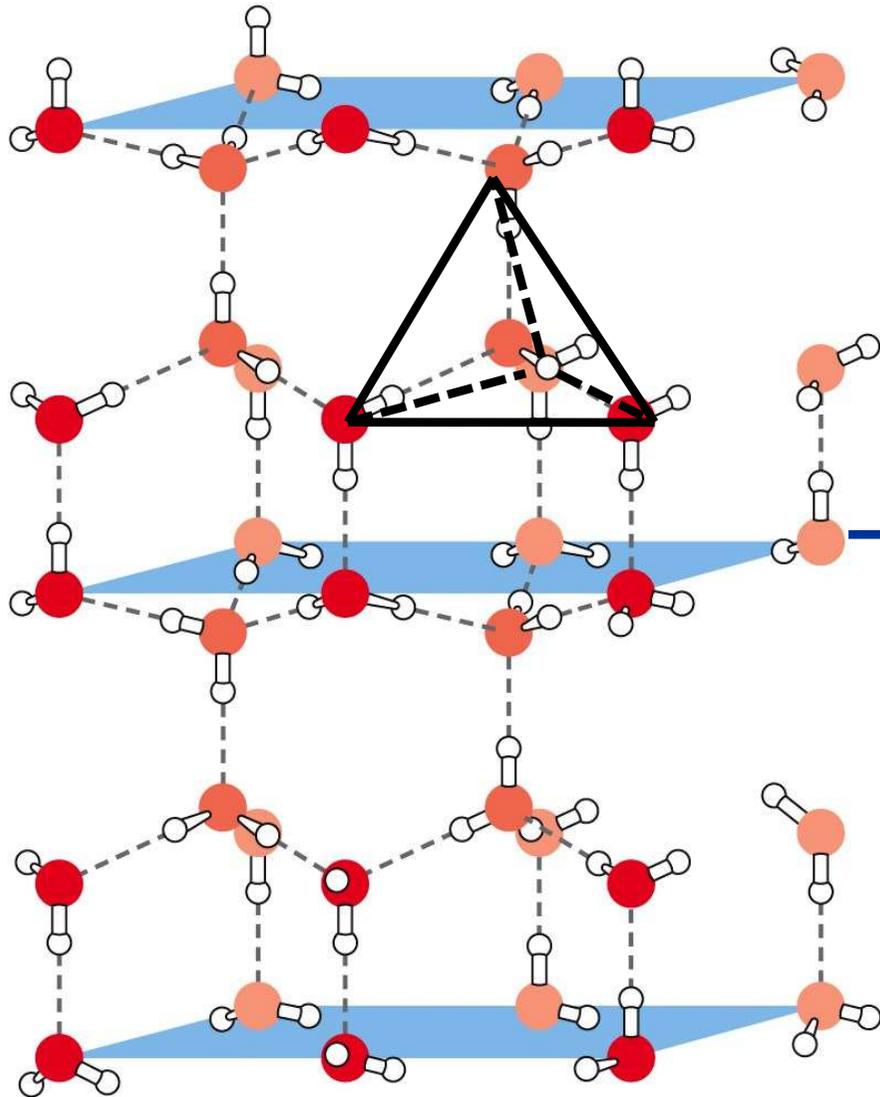
Ligações de Hidrogênio

→ A água é capaz de formar **até 4** ligações de H
2 como doador de prótons e 2 como acceptor de prótons



A estrutura da água

→ Formação de aglomerados estabilizados por redes de ligações de Hidrogênio



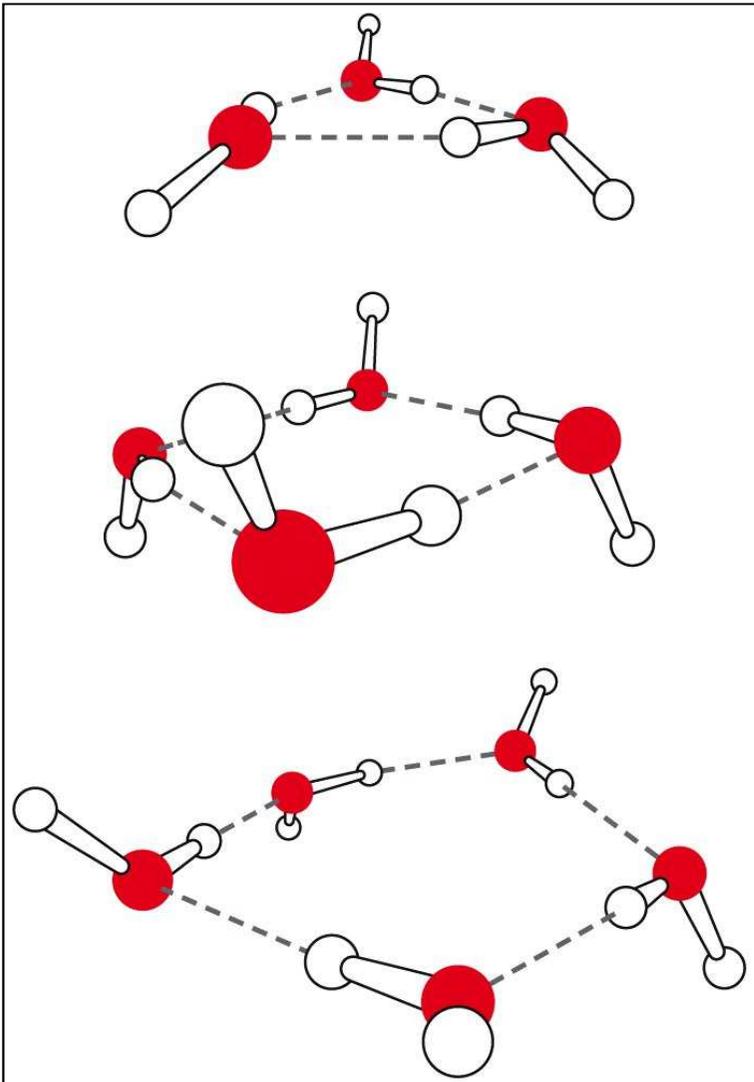
Estrutura do Gelo

→ No gelo, a água forma 4 ligações de H com moléculas vizinhas de modo que ela fica no centro de um tetraedro formando uma estrutura aberta.

- Anéis de 6 moléculas
- Congelamento
- Expansão do volume
- Redução da densidade (m/v)
- Gelo flutua na água

A estrutura da água

- A energia cinética da solução aquosa é da mesma ordem de que a da quebra da H-bond.
- Formação de aglomerados estabilizados por redes de ligações de Hidrogênio
- Ligações de H na água líquida → quebra e renovação: 10^{-10} a 10^{-11} seg



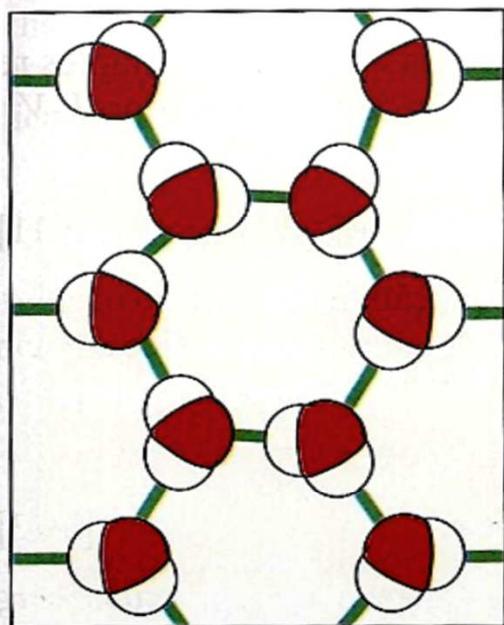
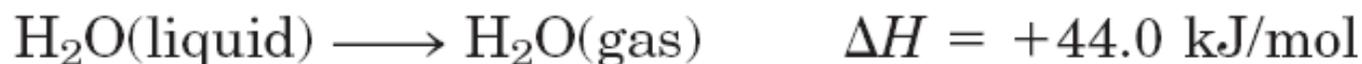
Estrutura da Água à 25 °C

- A água líquida possui 15% menos H-bond do que no Gelo.
- Cada molécula de água forma ~3.4 H-bond
- Os aglomerados formam anéis de 3 a 7 moléculas.
- A água líquida consiste de uma rede instável e tridimensional ligadas por H-bond.

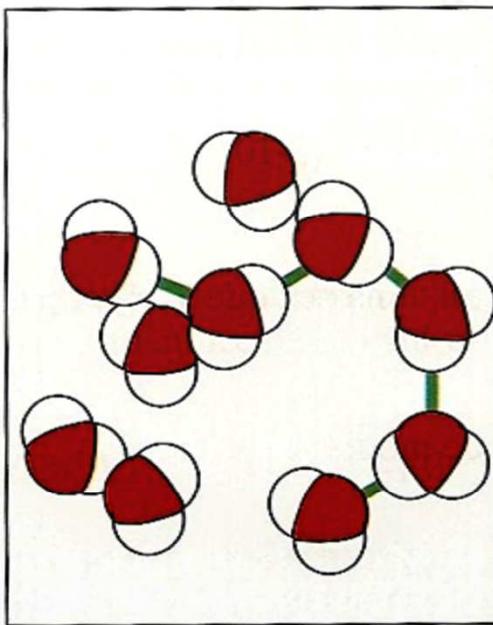
A estrutura da água

→ Efeito da Temperatura na estrutura da água

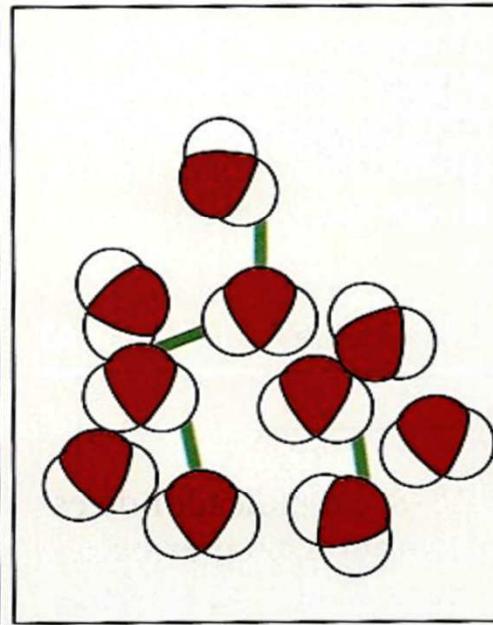
→ O aumento da temperatura favorece o termo $-T\Delta S$ e compensa a $\Delta H > 0$ devido à quebra das ligações de Hidrogênio



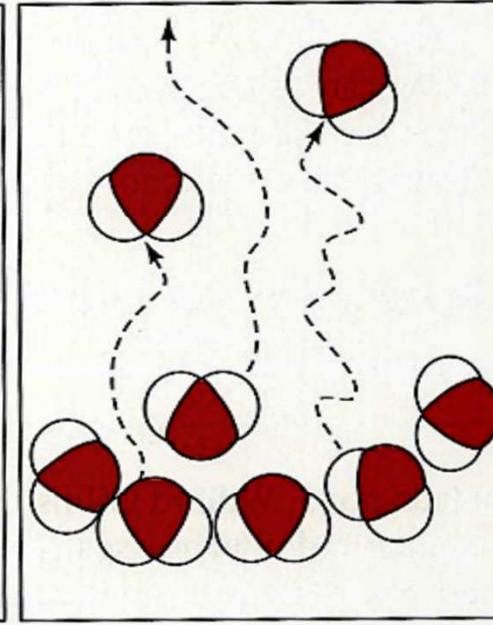
Gelo
(de -273 a 0°C)



Gelo derretendo
(0°C)



Água líquida
(de 0 a 100°C)



Água fervente
(100°C)

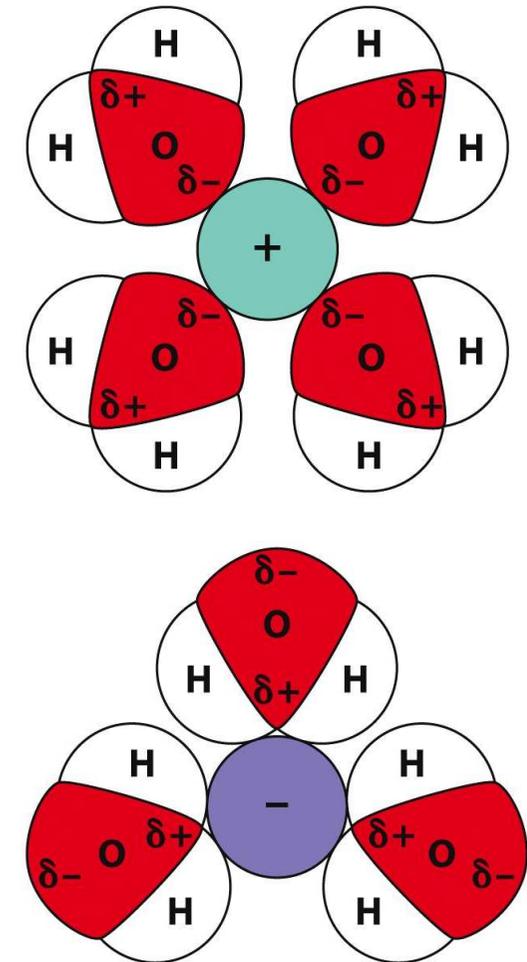
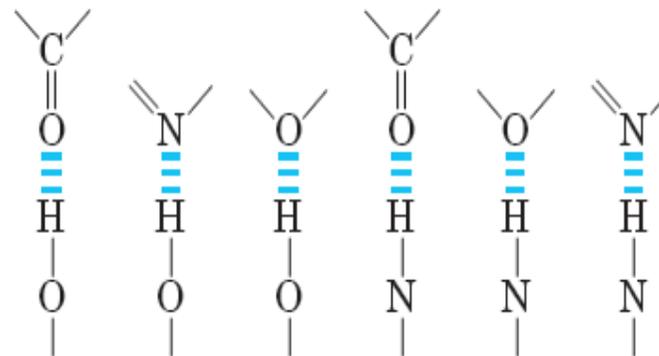
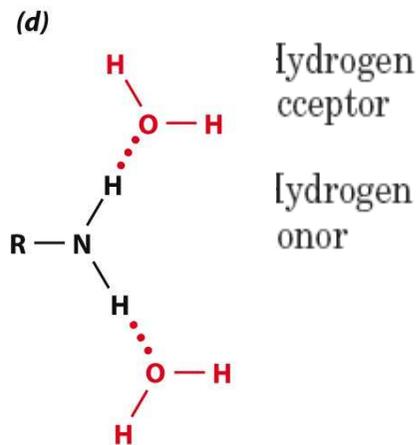
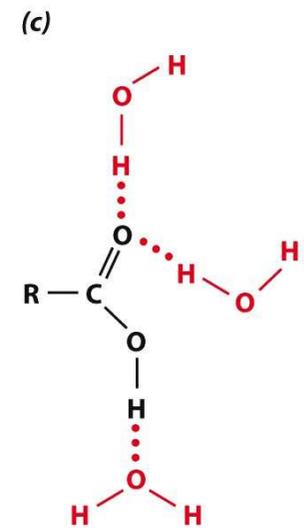
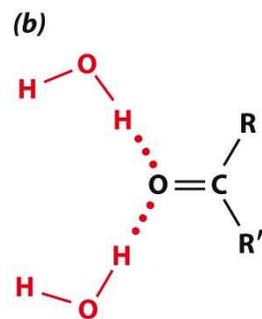
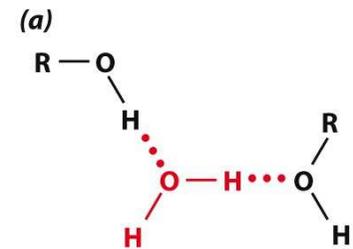
A água como solvente: “Solvente universal”

→ Formação de ligações de H com os solutos diversos

→ Efeito de solvatação ou hidratação:

- Formação de interações eletrostáticas com íons através das cargas parciais da água que se orienta em camadas concêntricas

Ligações de H comum em sistemas Biológicos



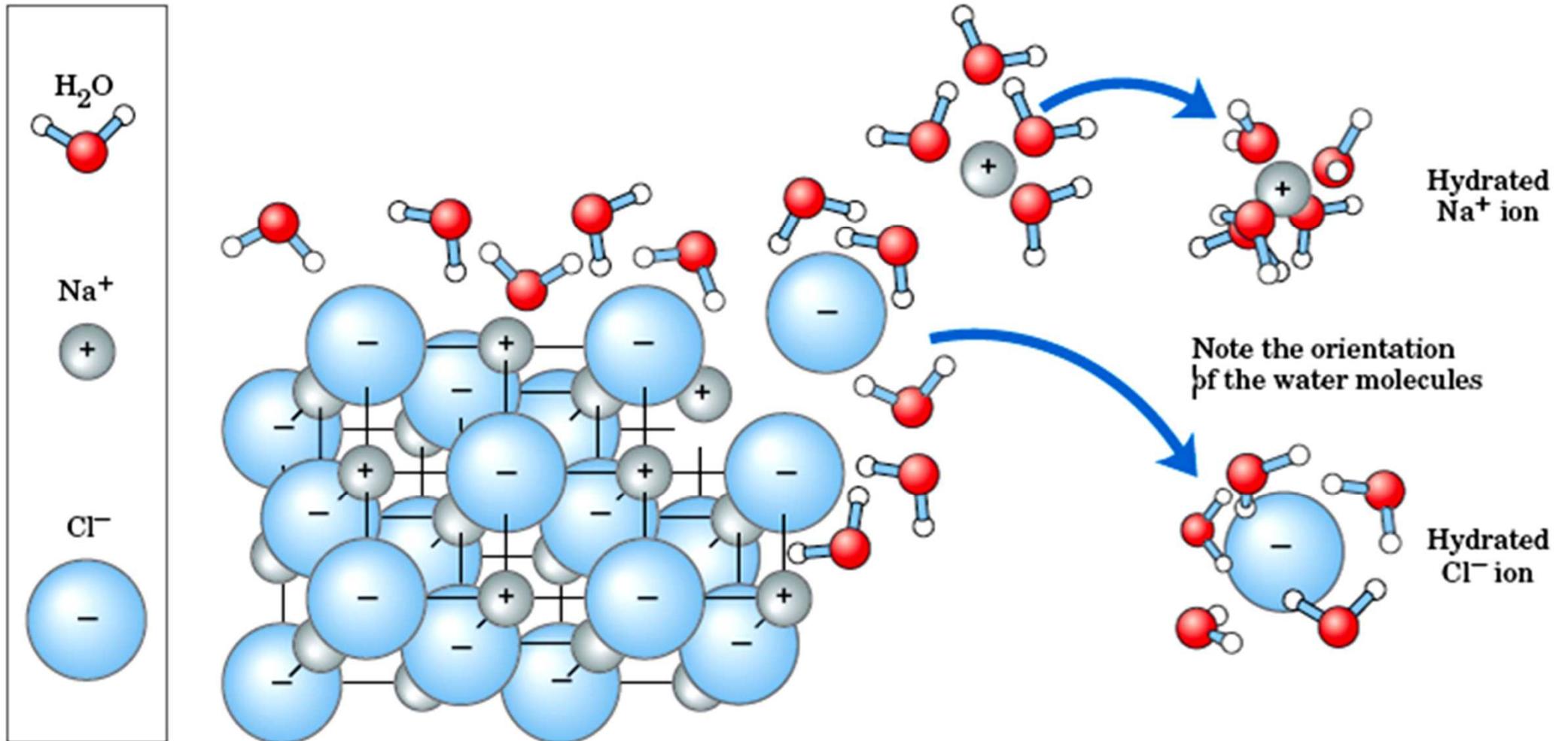
A água como solvente: “Solvente universal”

→ A Dissolução de um cristal salino é termodinamicamente favorável pelo aumento da entropia do sistema → $\Delta S > 0$

→ Hidrofílico: Gosta da água (Grego)

→ Hidrofóbico: Tem medo da água

- Constante dielétrica da água: 78,5



Solvente Aquoso:

“O efeito ou colapso hidrófobo”

- A introdução de um composto hidrofóbico perturba a rede de água;
- A água tende em minimizar seu contato com as moléculas hidrofóbicas;
- A organização de camadas ou “gaiolas” de água entorno de compostos apolares
 - **Alto custo entrópico ($\Delta S < 0$) devido à organização da água.**

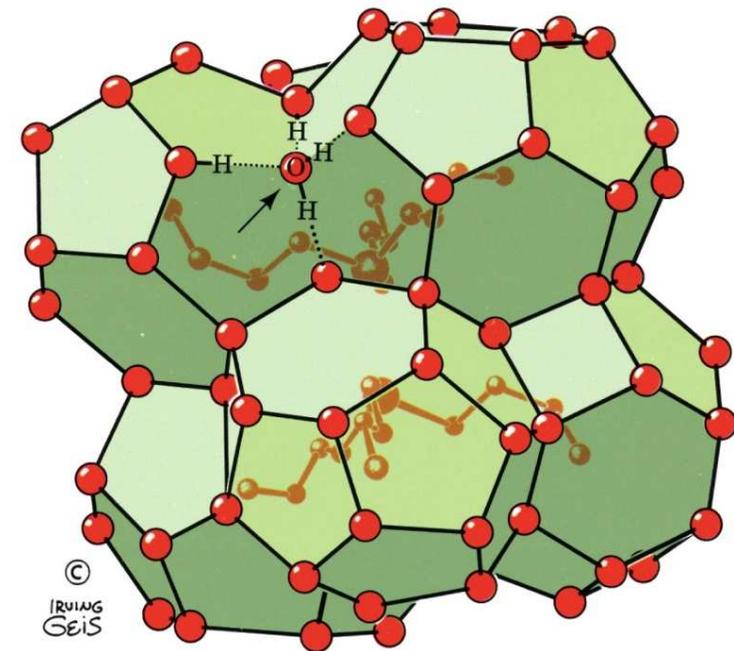
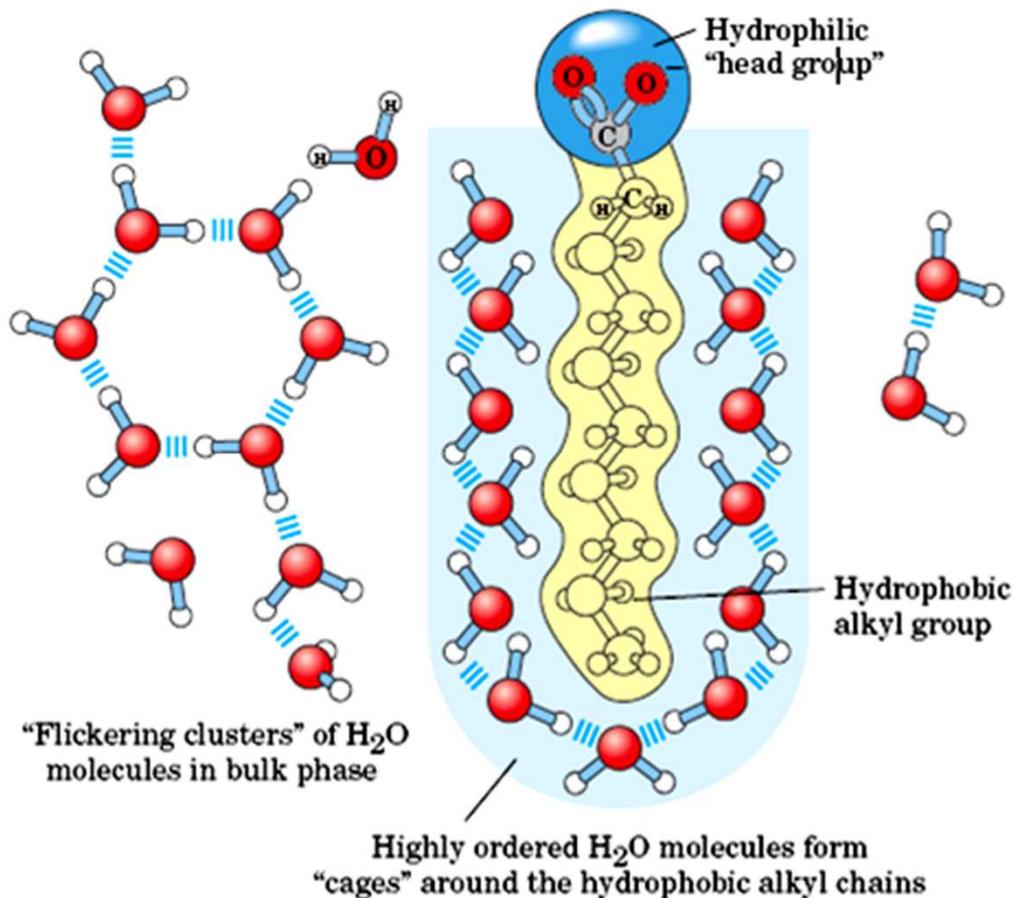


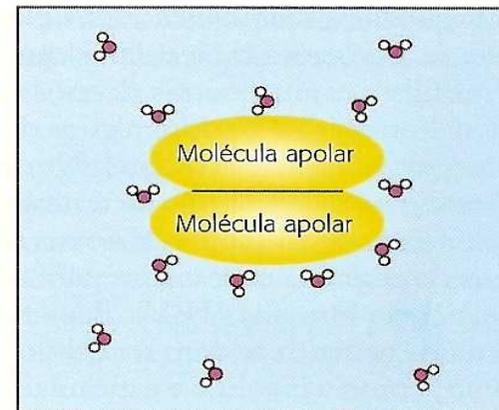
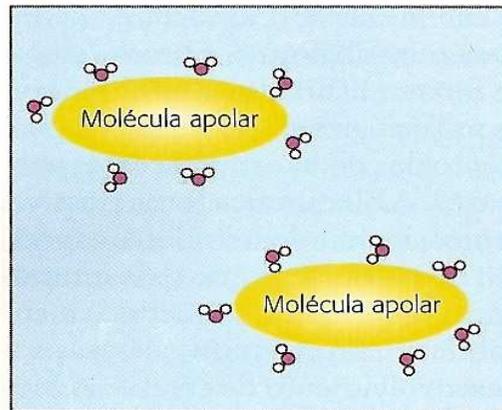
Figure 9-60
Illustration, Irving Geis. Image from the Irving Geis Collection, Howard Hughes Medical Institute. Reprinted with permission.

Gaiola de H₂O

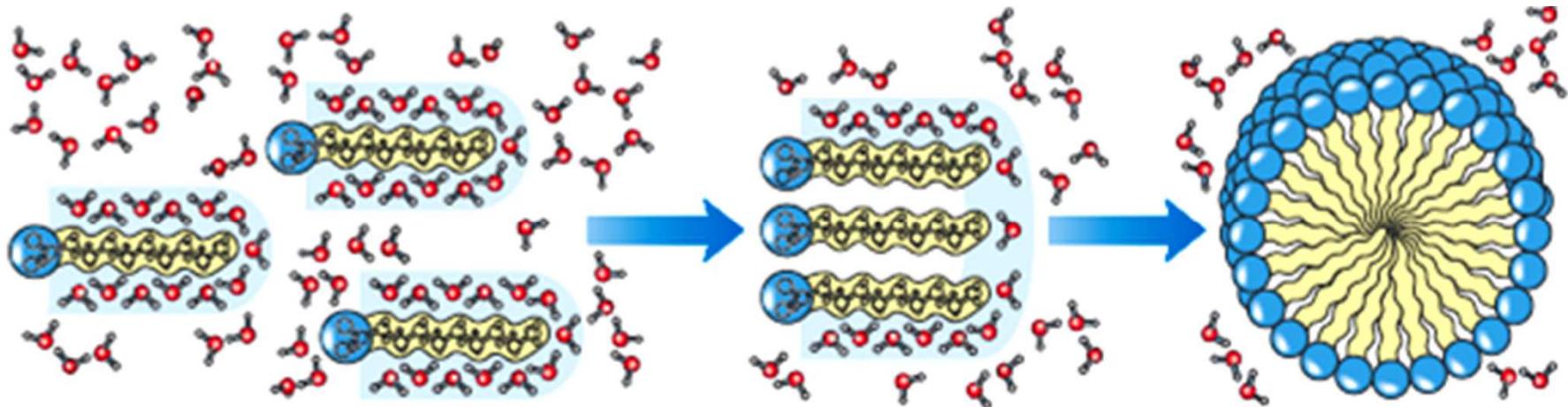
“O efeito ou colapso hidrófobo”

- Formação de aglomerados apolares reduz a área de contato com a água
- Liberação de moléculas de H₂O das gaiolas → Menor perda total de Entropia
- Exclusão do composto apolar da fase aquosa → Interações hidrofóbicas
- Efeito cumulativo de interações poucos energéticas individualmente → $\Delta H < 0$

14 H₂O
“presas” na
gaiola



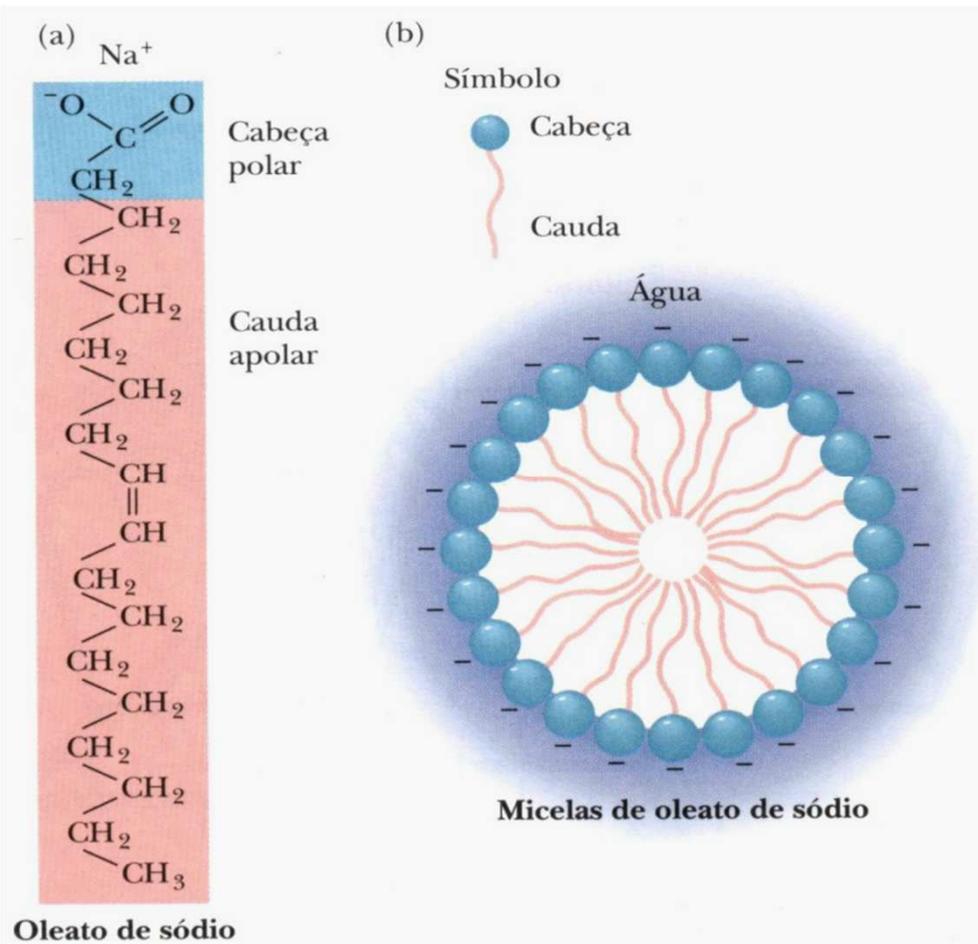
9 H₂O “presas”
na gaiola
5 H₂O “livres”
no meio



“O efeito ou colapso hidrofóbico”

→ Formação de Micelas e da Bicamada através de moléculas anfifílicas

→ Tendência da água é “excluir” os grupos hidrofóbicos



(a) Micelle

(b) Bilayer

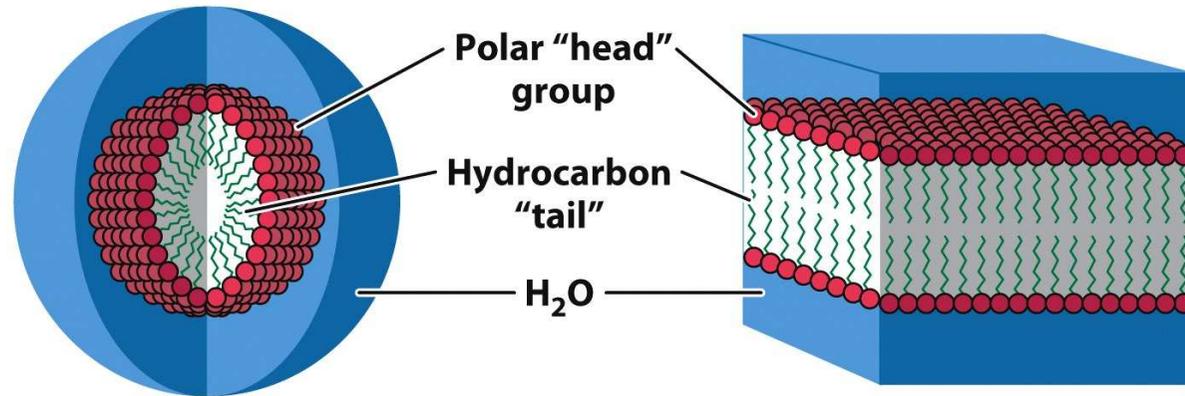


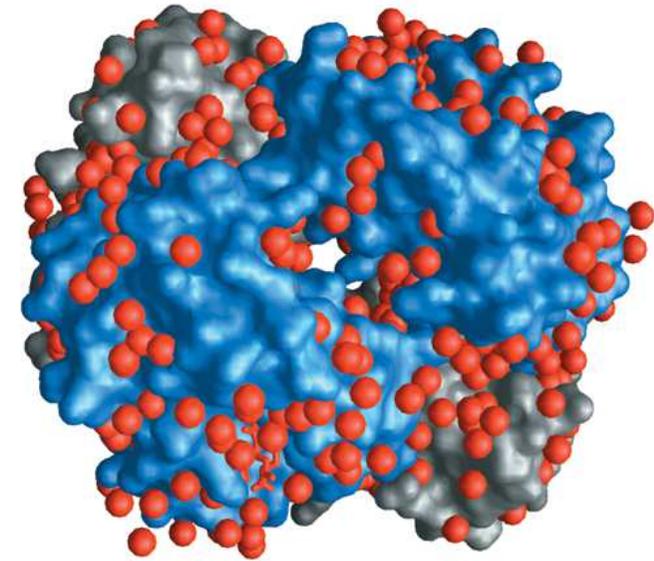
Figure 2-8
© John Wiley & Sons, Inc. All rights reserved.

A camada de solvatação é formada por uma camada de água relativamente imóvel: a água de hidratação

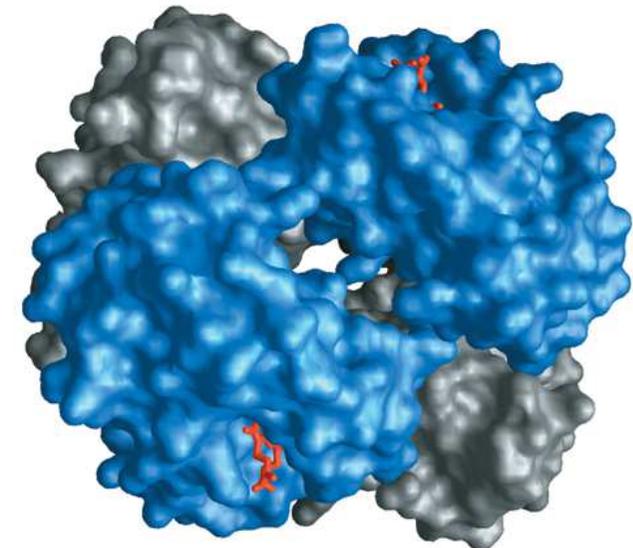
A Camada de Solvatação em proteínas

→ A Camada de solvatação pode evitar o contato direto entre duas moléculas de proteínas

→ Proteínas possuem sítios de ligação de água na sua superfície

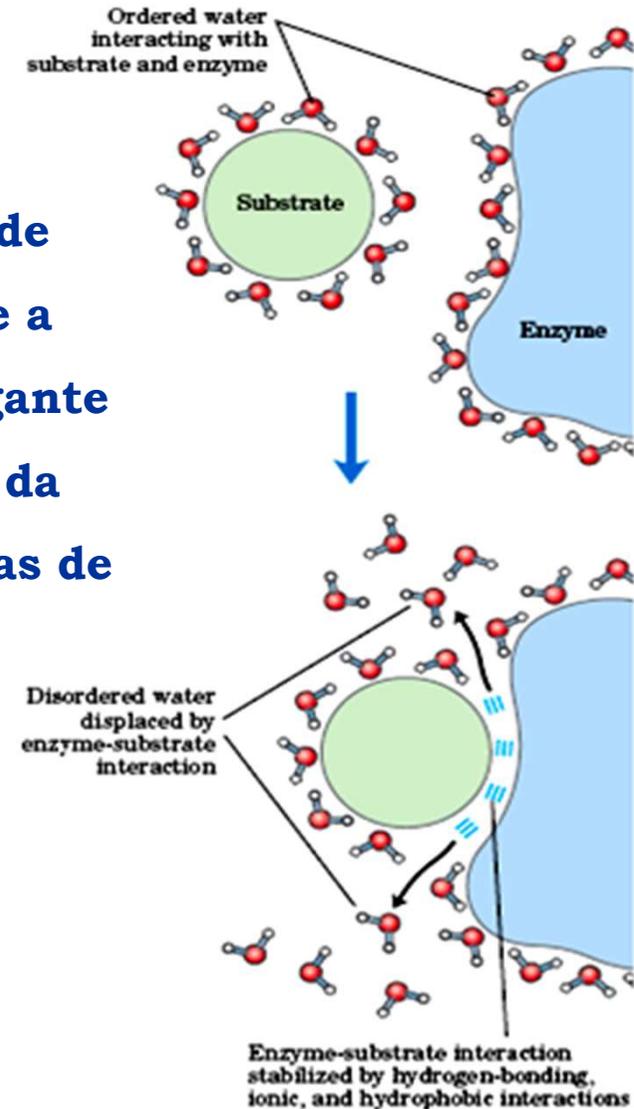


Hemoglobina
Com Água de
solvatação



Hemoglobina
Sem Água de
solvatação

Liberação da Água de solvatação favorece a interação Proteína-ligante devido ao aumento da Entropia das moléculas de água do meio.



Água: propriedades físicas

→ As propriedades coligativas da água são modificadas pela presença de solutos que alteram a estrutura da água

Ex. Ponto de fusão e ebulição

Presença de determinados solutos também alteram outros solutos

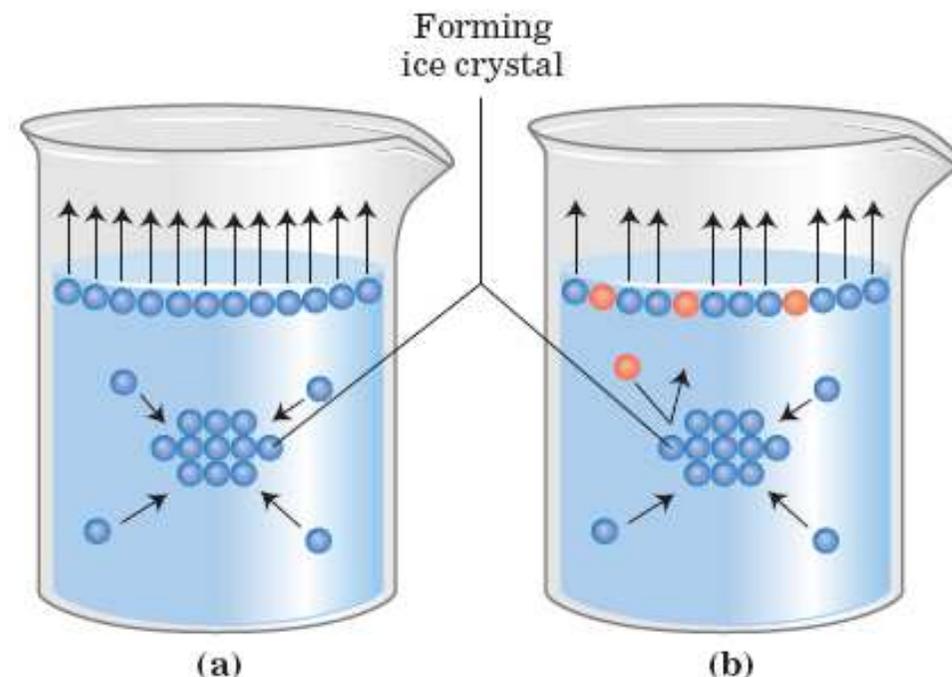
“Salting in”

Baixa [Sal] que ajuda a solubilizar proteínas → efeitos de íons

“Salting out”

Alta [Sal] precipita proteínas → efeito na estrutura da água

● = H₂O
● = Solute



In pure water, every molecule at the surface is H₂O, and all contribute to the vapor pressure. Every molecule in the bulk solution is H₂O, and can contribute to formation of ice crystals.

In this solution, the effective concentration of H₂O is reduced; only 3 of every 4 molecules at the surface and in the bulk phase are H₂O. The vapor pressure of water and the tendency of liquid water to enter a crystal are reduced proportionately.

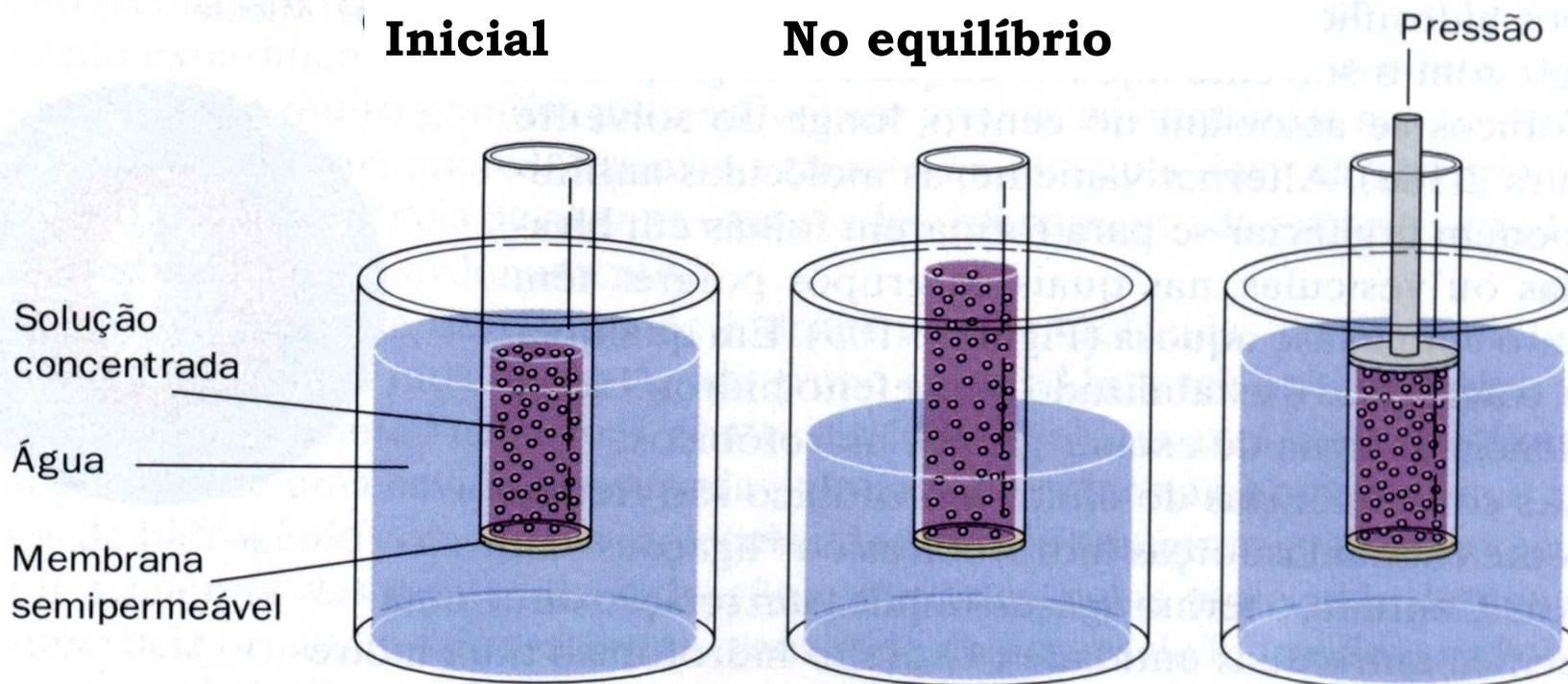
Osmose

→ Sistema separado por uma membrana semi-permeável

→ Movimento do solvente de uma região de baixa concentração para uma região de alta concentração de soluto

→ Movimento ocorre até igualar a concentração em ambos os locais → equilíbrio químico

→ Ou equilibrar a pressão osmótica → pressão necessária para manter o volume constante



O Equilíbrio osmótico é muito importante para a manutenção da integridade celular.

- A parede celular ajuda a regular a pressão osmótica e assim manter a integridade e rigidez da célula vegetal ou bactéria.

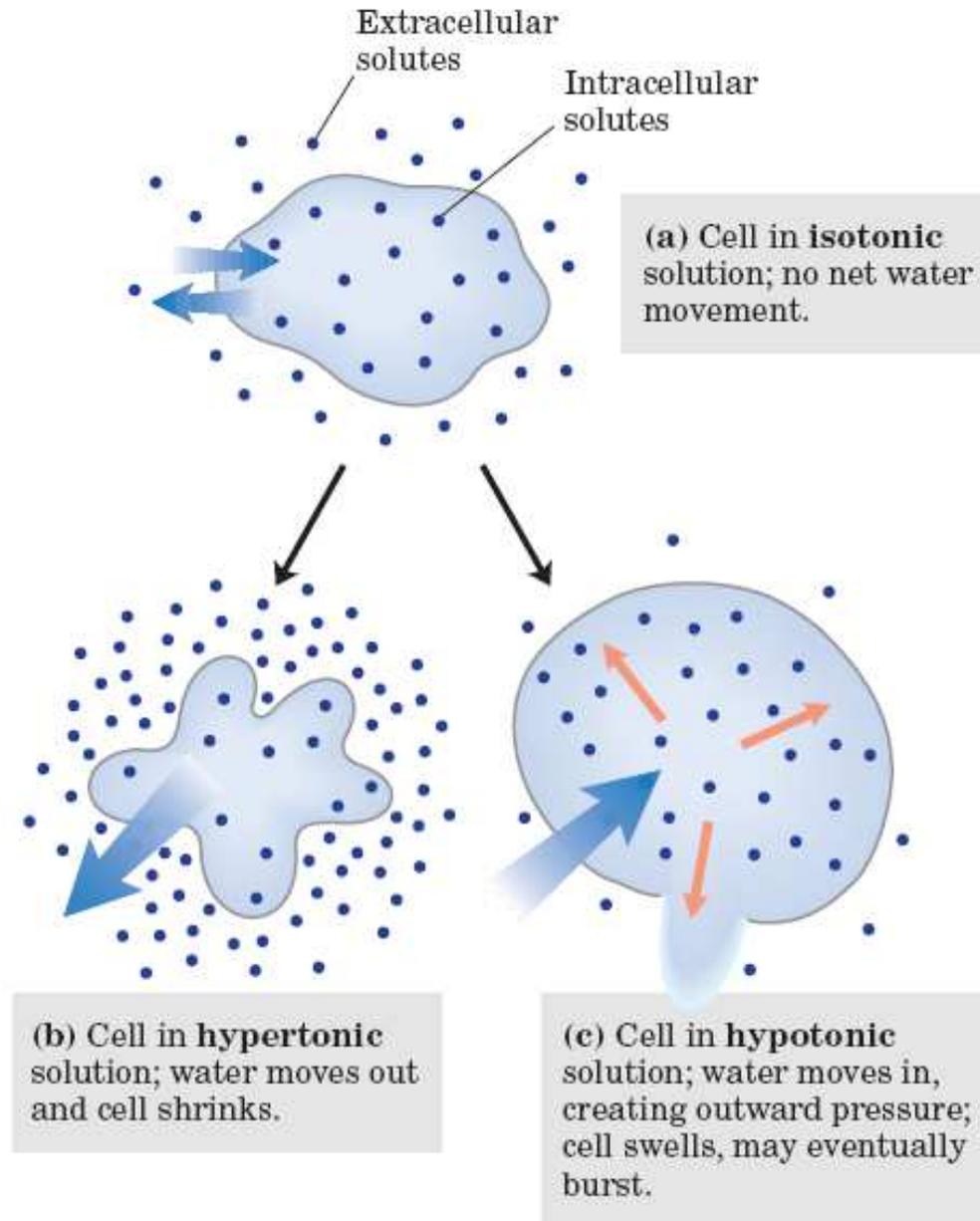
- A Osmolaridade depende do número de moléculas e não do tamanho.

$$\Pi = icRT$$

Π : Pressão osmótica

i : fator van't Hoff: número de espécies do soluto ionizável

C : concentração



Difusão

→ Sistema separado por uma membrana semi-permeável

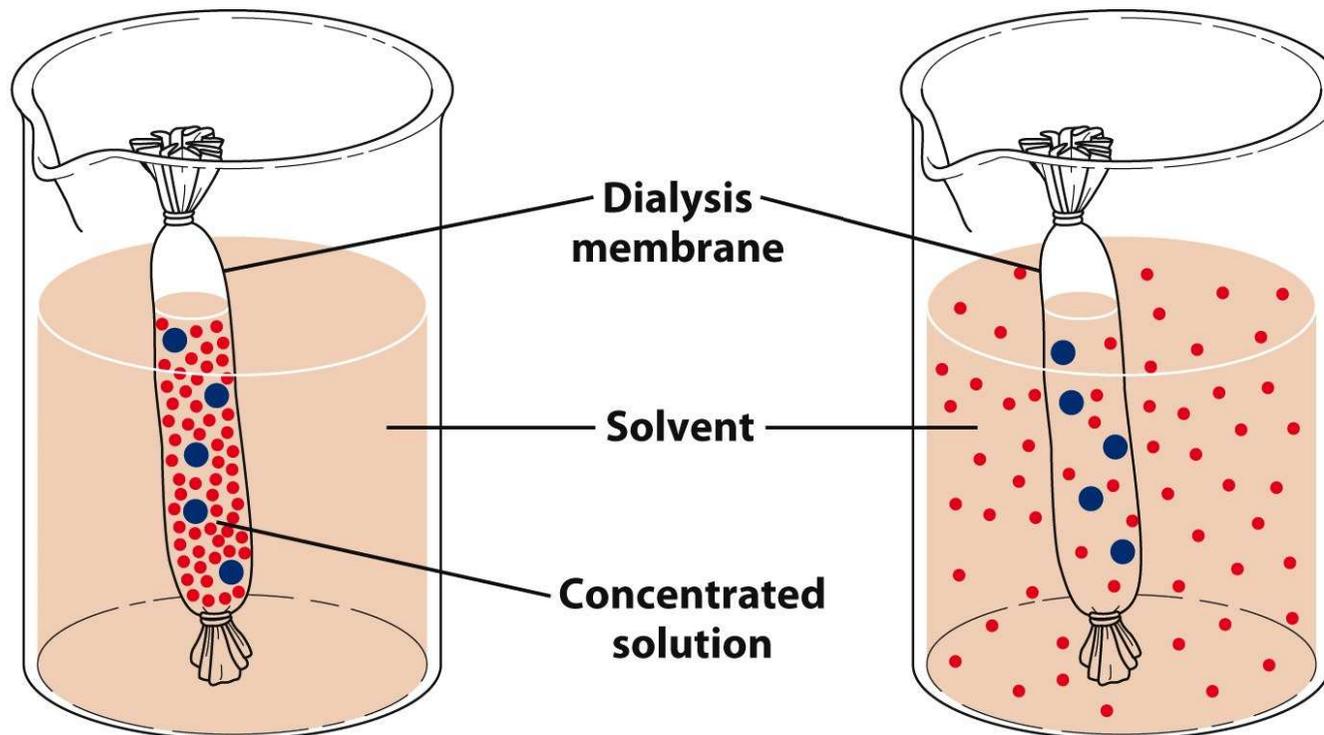
→ Movimento do soluto de uma região de alta concentração para uma região de baixa concentração

→ Movimento ocorre até igualar a concentração de soluto permeável em ambos os sistemas

→ Atinge-se o Equilíbrio Químico no sistema

(a) At start of dialysis

(b) At equilibrium



Diálise

Técnica importante no laboratório de **Bioquímica** para preparar amostras protéicas em diferentes soluções.

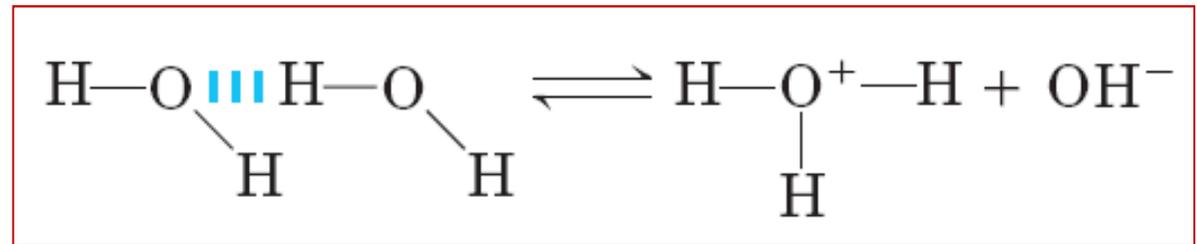
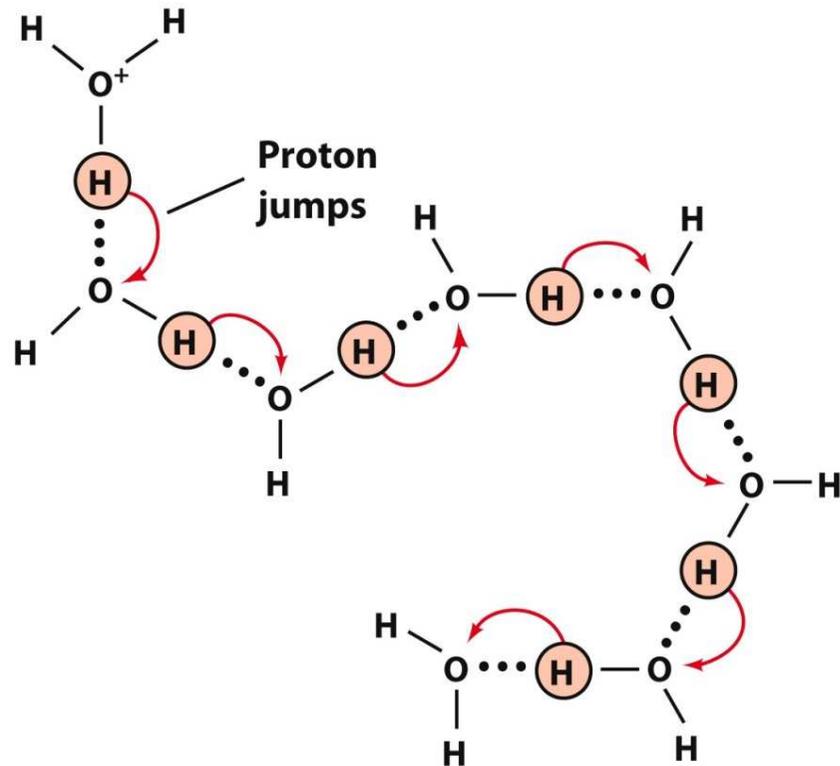
Propriedades químicas da Água

→ A água não é inerte!!!

→ É uma molécula neutra que ioniza-se levemente

→ Funciona como um sistema **Ácido-Base fraco**

→ Efeito da doação de prótons na água → maior mobilidade e íons



H_3O^+ = Íon hidrônio

OH^- = Íon hidroxila

$$K_{eq} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \times 10^{-16} \text{ M}$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = 55,5 \text{ M}$$

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14} \text{ M}^2$$

Propriedades químicas da Água

Em concentrações iguais de íons hidrônio e hidroxila → **Neutralidade**

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] \therefore [H_3O^+] = (K_w) / [OH^-]$$

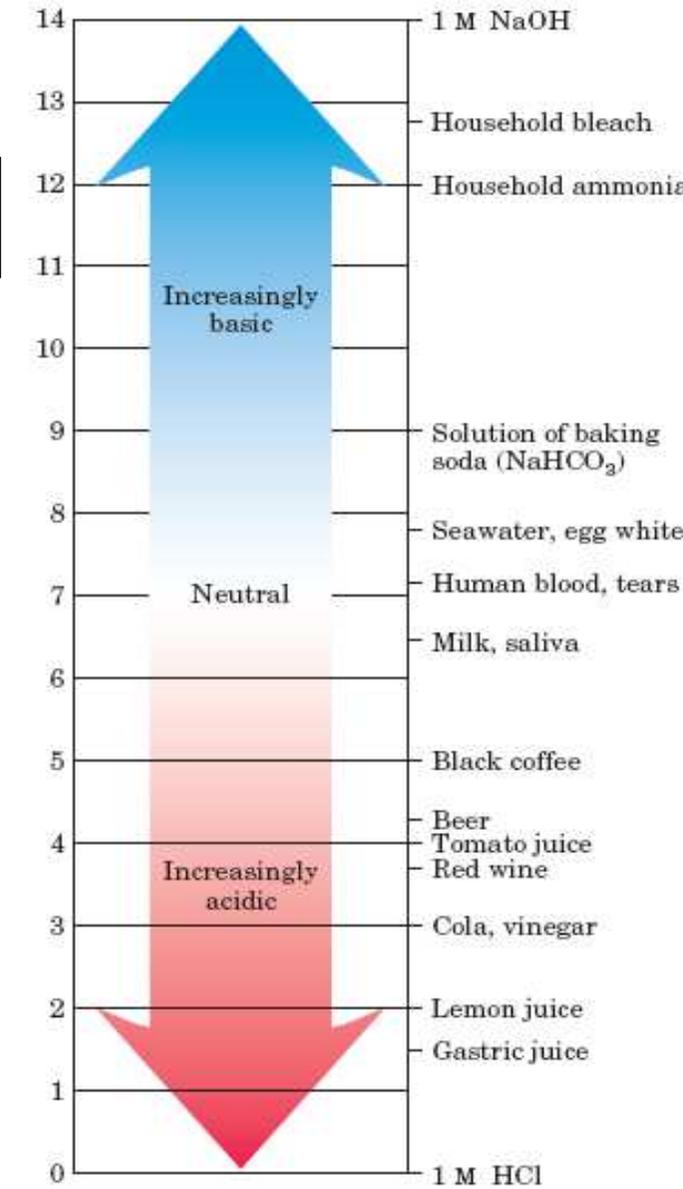
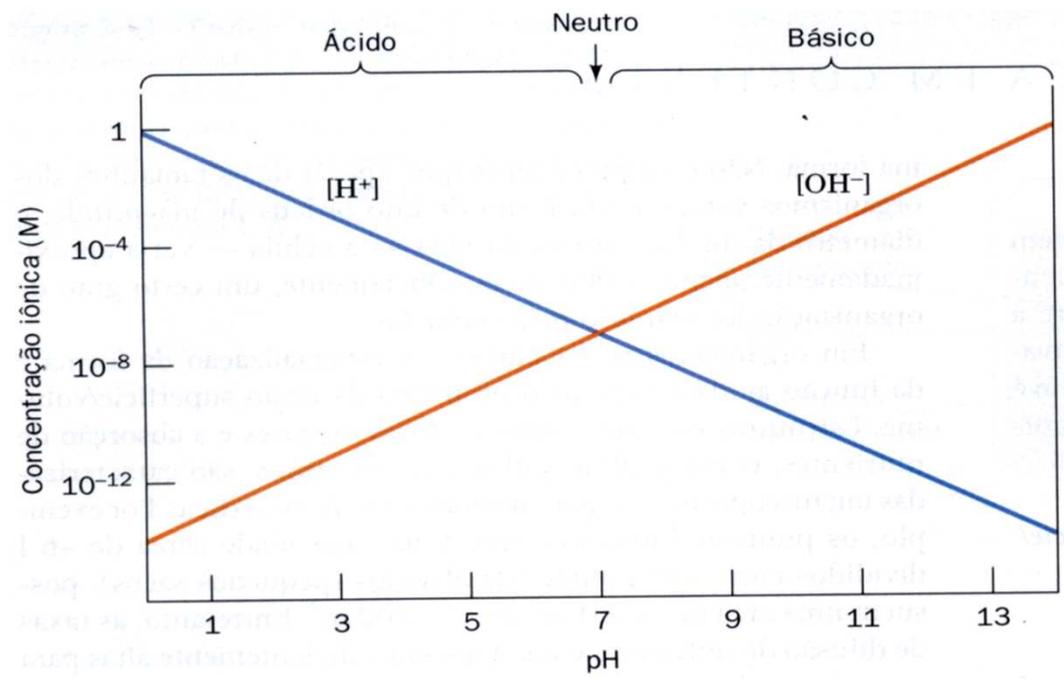
$$\text{Se } [H_3O^+] = [OH^-] \therefore (K_w) / [OH^-] = 1 \times 10^{-7} M$$

$$pH = -\log[H_3O^+]$$

Escala de pH

→ Quanto maior o pH menor a $[H_3O^+]$

→ Quanto menor o pH maior a $[H_3O^+]$



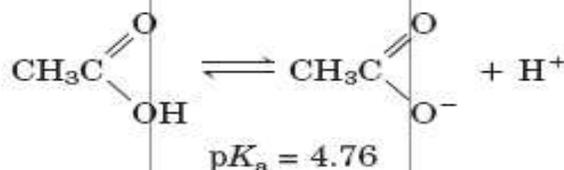
Química ácido-base

Ácidos Fortes: sofrem ionização completa em solução aquosa

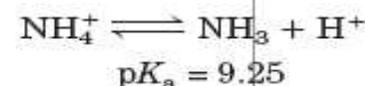
Ácidos Fracos: sofrem ionização parcial em solução aquosa dependente do pH

Monoprotic acids

Acetic acid
($K_a = 1.74 \times 10^{-5} \text{ M}$)

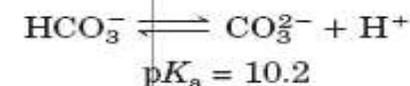
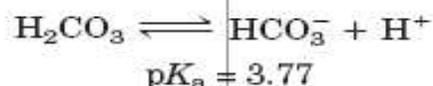


Ammonium ion
($K_a = 5.62 \times 10^{-10} \text{ M}$)

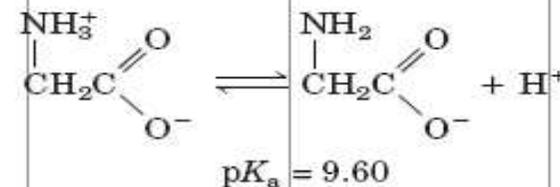
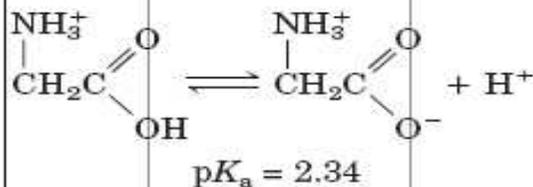


Diprotic acids

Carbonic acid
($K_a = 1.70 \times 10^{-4} \text{ M}$);
Bicarbonate
($K_a = 6.31 \times 10^{-11} \text{ M}$)

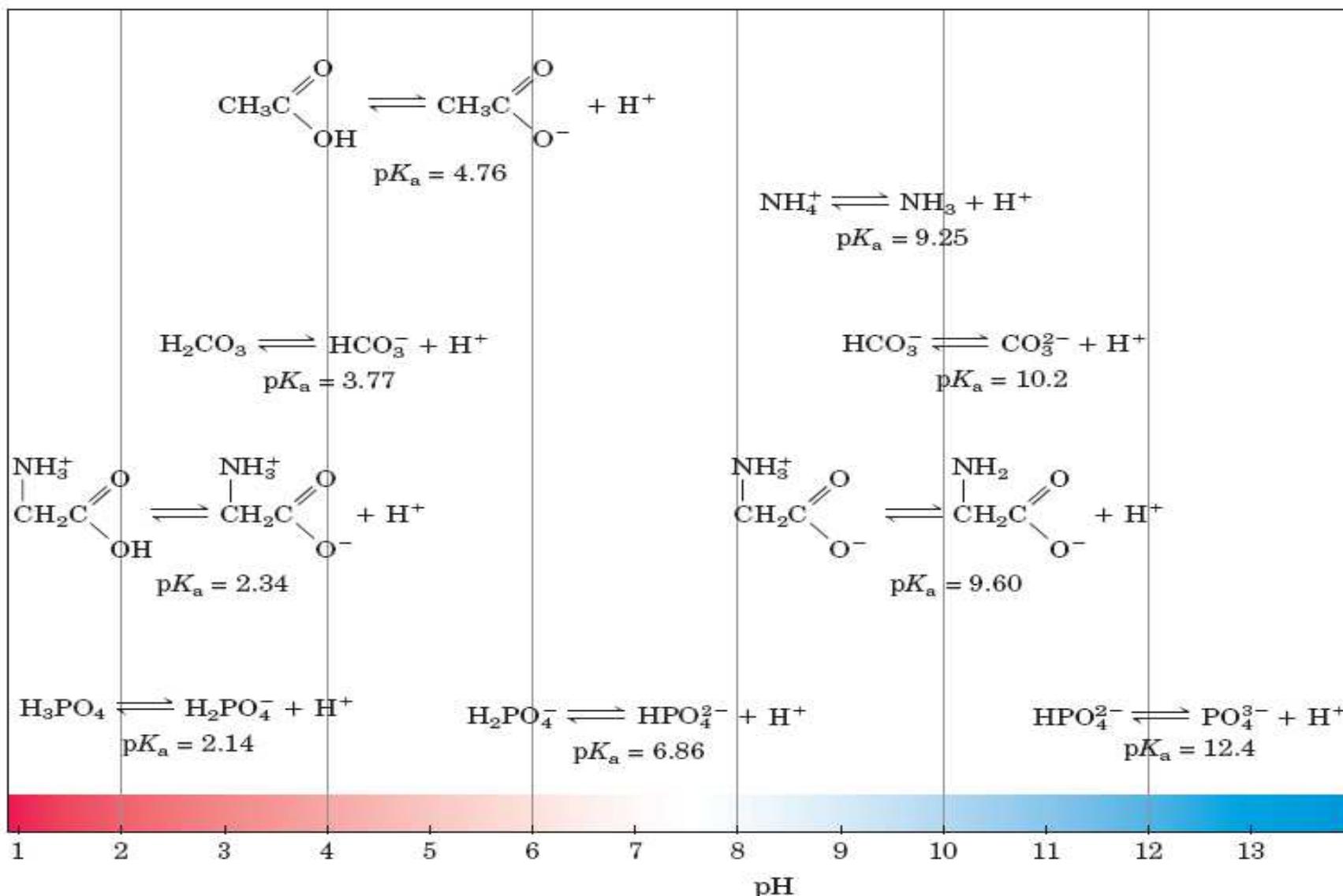
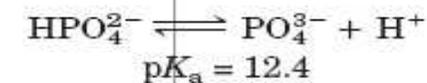
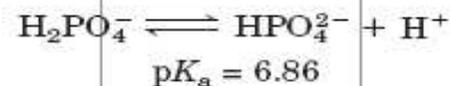
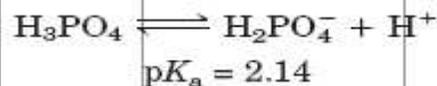


Glycine, carboxyl
($K_a = 4.57 \times 10^{-3} \text{ M}$);
Glycine, amino
($K_a = 2.51 \times 10^{-10} \text{ M}$)



Triprotic acids

Phosphoric acid
($K_a = 7.25 \times 10^{-3} \text{ M}$);
Dihydrogen phosphate
($K_a = 1.38 \times 10^{-7} \text{ M}$);
Monohydrogen phosphate
($K_a = 3.98 \times 10^{-13} \text{ M}$)

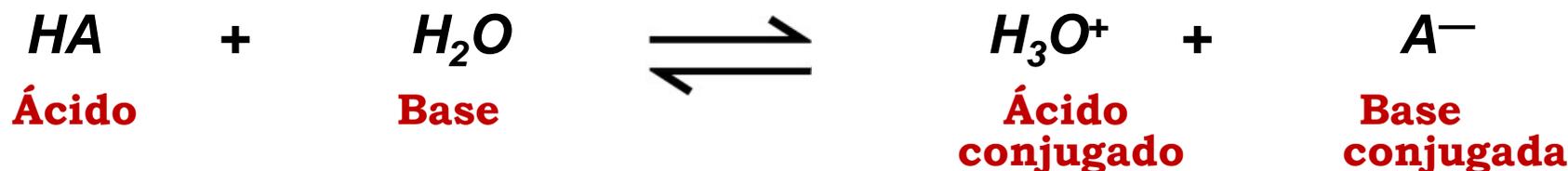


Química ácido-base

Os íons *Hidrônio e Hidroxila* participam de reações bioquímicas

Ácido → Doador de prótons ou acceptor de elétrons

Base → Aceptor de prótons ou doador de elétrons

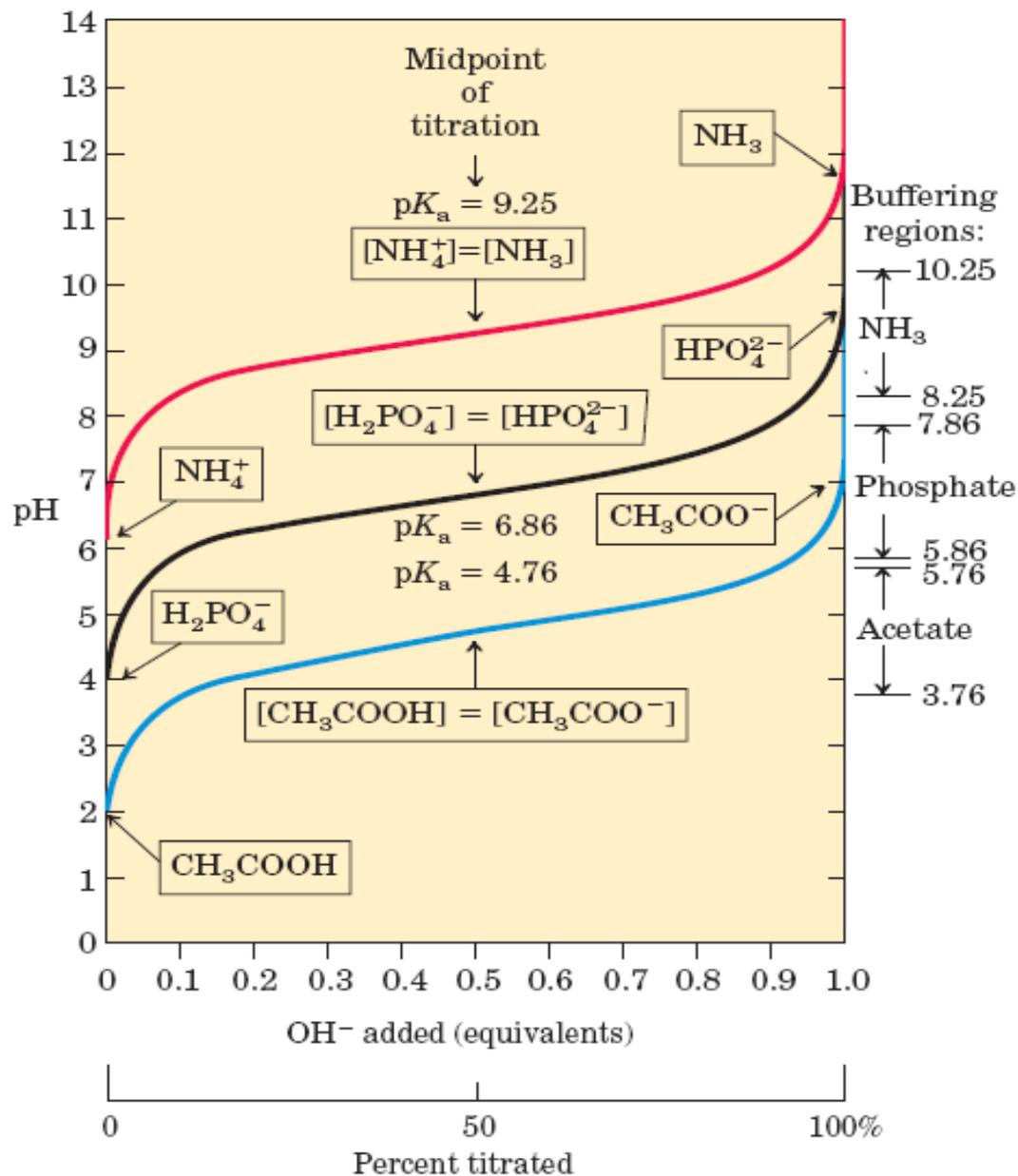
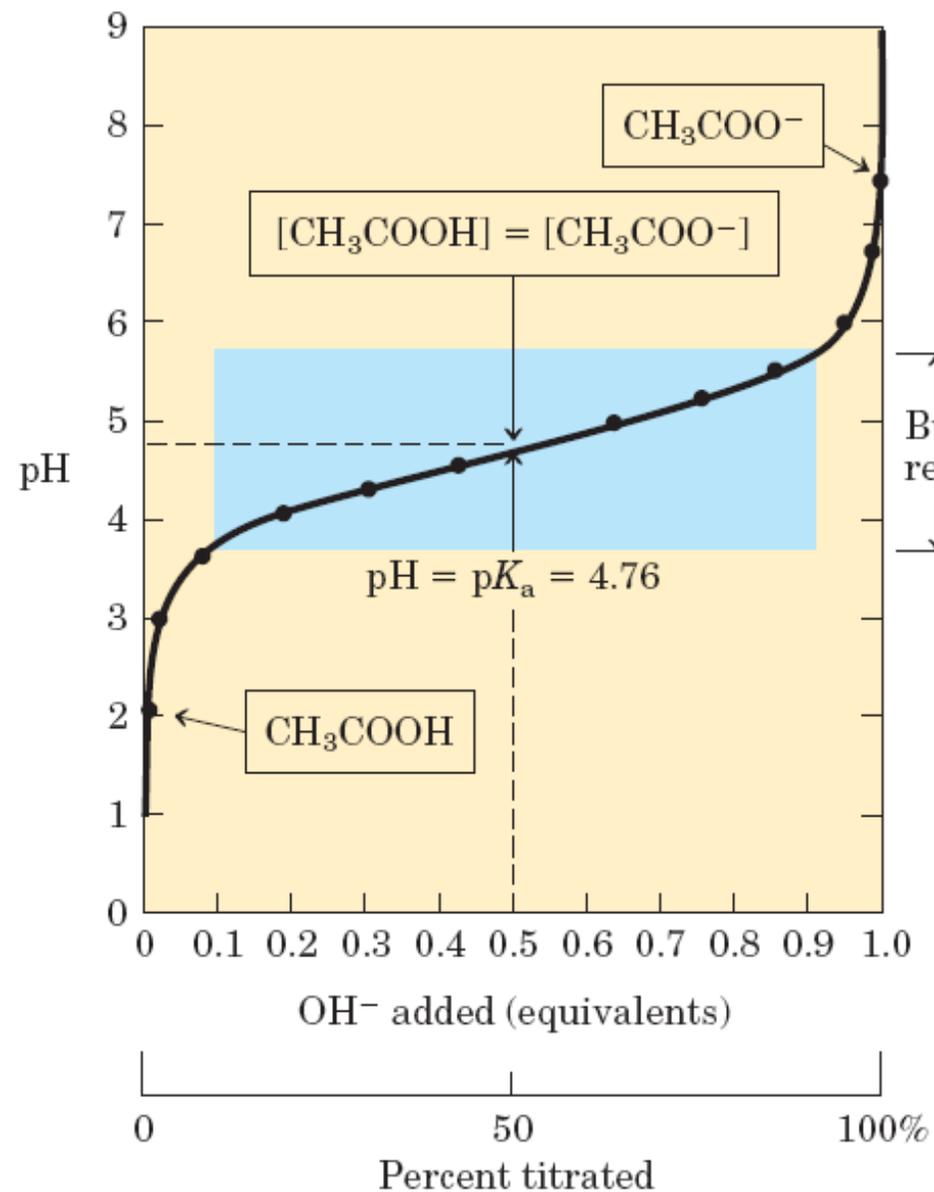


→ A acidez relativa de um ácido pode ser comparada pela relação com a água a partir da constante de dissociação

$$K_{eq} = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[H_2O][HA]} \xrightarrow[\text{= 55,5 mol/L}]{\text{Se a } [H_2O] \text{ é constante}} K_A = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

$$pK_A = -\log K_A = -\log \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

Titulação de ácidos fracos com uma base forte



Química ácido-base

→ É possível prever o pH de uma solução a partir das concentrações relativas de Ácidos e Bases

→ Equação de *Henderson-Hasselbalch*

$$pH = pK_A + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

Se a $[A^-]/[HA] = 1$

$$\log 1 = 0$$

$$pH = pK_A$$

A força de um ácido pode ser avaliada a partir de sua constante de dissociação e pKa

Ácido Forte → $K_A \gg 1$ e $pK_A < 1$

Ácido Fraco → $K_A < 1$ e $pK_A > 1$

Se o Ácido é forte → o Ácido conjugado é fraco

Se a Base é forte → a Base conjugada é fraca

Química ácido-base

A força relativa de ácidos fracos

Tabela 2-5 Constantes de Dissociação e Valores de pK a 25°C para Alguns Ácidos

Ácido	K	pK
Ácido oxálico	$5,37 \times 10^{-2}$	1,27 (pK ₁)
H ₃ PO ₄	$7,08 \times 10^{-3}$	2,15 (pK ₁)
Ácido fórmico	$1,78 \times 10^{-4}$	3,75
Ácido succínico	$6,17 \times 10^{-5}$	4,21 (pK ₁)
Oxalato ⁻	$5,37 \times 10^{-5}$	4,27 (pK ₂)
Ácido acético	$1,74 \times 10^{-5}$	4,76
Succinato	$2,29 \times 10^{-6}$	5,64 (pK ₂)
Ácido 2-(N-morfolino)etanossulfônico (MES)	$8,13 \times 10^{-7}$	6,09
H ₂ CO ₃	$4,47 \times 10^{-7}$	6,35 (pK ₁) ^a
Piperazina-N,N'-bis(ácido 2-etanosulfônico) (PIPES)	$1,74 \times 10^{-7}$	6,76
H ₂ PO ₄ ⁻	$1,51 \times 10^{-7}$	6,82 (pK ₂)
Ácido 3-(N-morfolino)propanossulfônico (MOPS)	$7,08 \times 10^{-8}$	7,15
Ácido N-2-hidroxietilpiperazina-N'-2-etanosulfônico (HEPES)	$3,39 \times 10^{-8}$	7,47
Tris(hidroximetil)aminometano (Tris)	$8,32 \times 10^{-9}$	8,08
NH ₄ ⁺	$5,62 \times 10^{-10}$	9,25
Glicina	$1,66 \times 10^{-10}$	9,78
HCO ₃ ⁻	$4,68 \times 10^{-11}$	10,33 (pK ₂)
Piperidina	$7,58 \times 10^{-12}$	11,12
HPO ₄ ²⁻	$4,17 \times 10^{-13}$	12,38 (pK ₃)

Capacidade de uma substância em manter relativamente constante o pH de uma solução em uma condição de acréscimo de um ácido ou de uma base qualquer.

→ Ocorre devido ao equilíbrio Ácido-Base

→ Essencial para a vida

→ Muitas moléculas biológicas funcionam como substâncias Tampões → Ex: Proteínas

→ Variação do pH próximo ao pK_A é insensível à adição de base

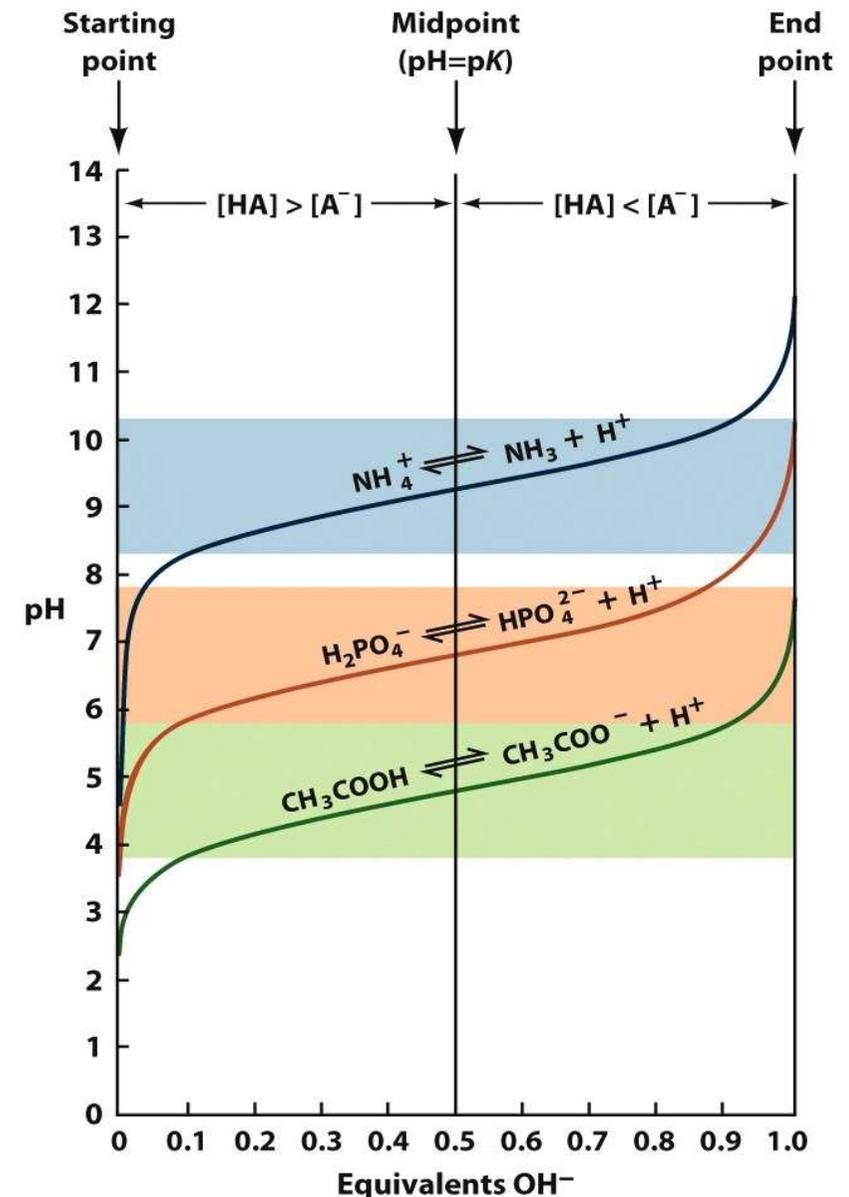
→ Ácidos fracos

→ Faixa ótima de tamponamento máxima no pH =

$$pK_A$$

$$-1 < pK_A < +1$$

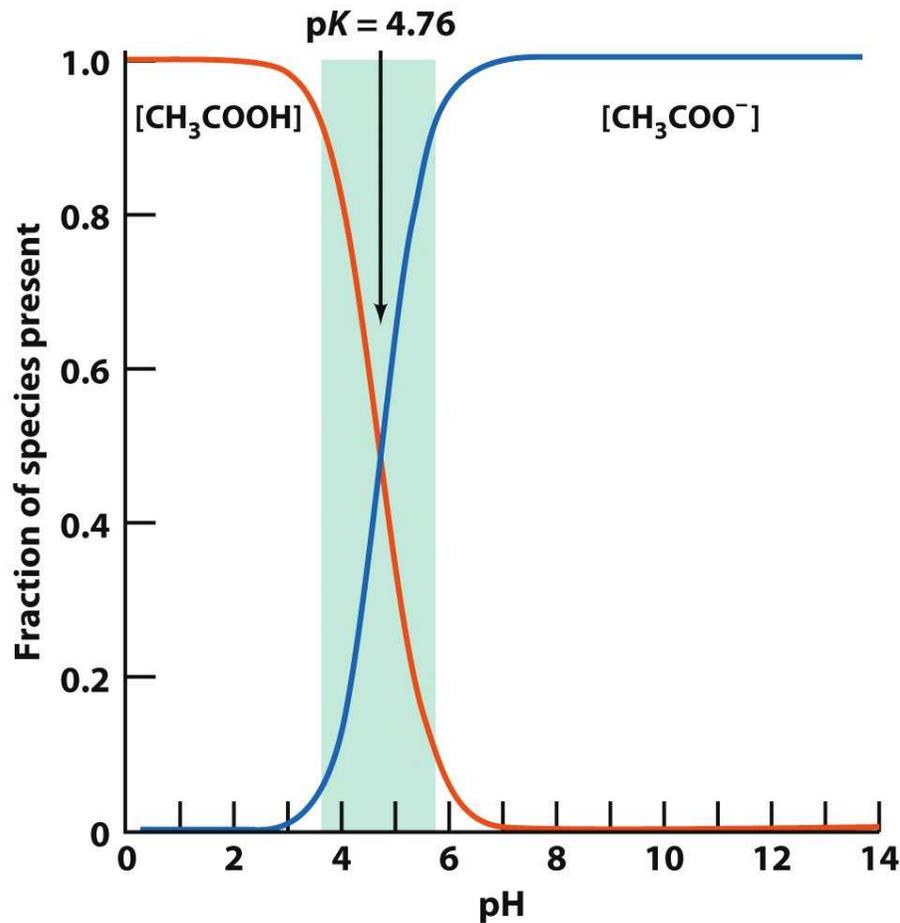
ou $[A^-]/[HA] = 10$



Tampões

Capacidade de uma substância em manter relativamente constante o pH de uma solução em uma condição de acréscimo de um ácido ou de uma base qualquer.

→ Faixa ótima de tamponamento máxima no $\text{pH} = \text{pK}_A$
 $-1 < \text{pK}_A < +1$
 ou $[\text{A}^-]/[\text{HA}] = 10$



→ Ácido fosfórico: triprótico - 3 zonas de tamponamento

