

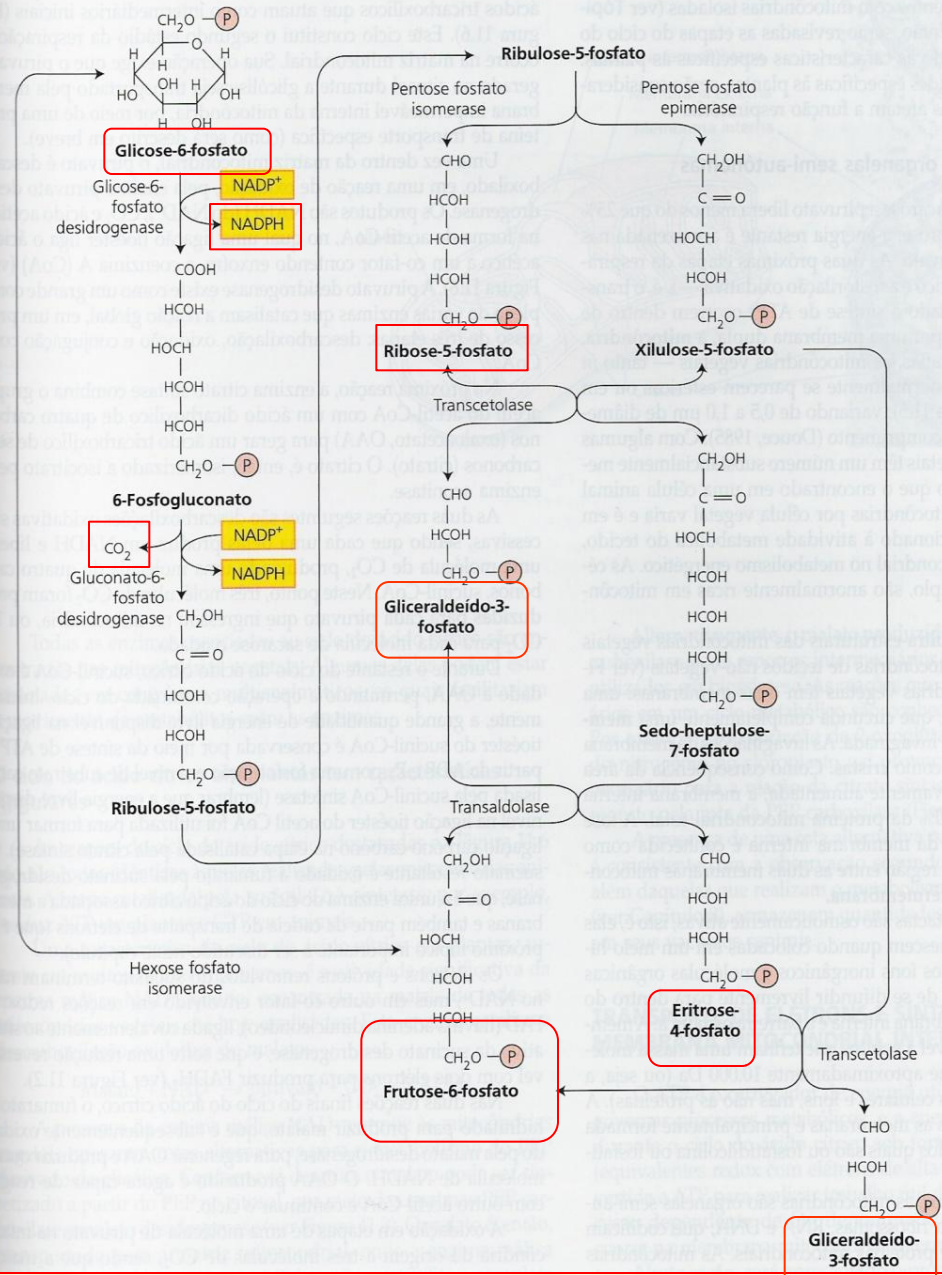
Rota das Pentoses Monofosfatadas

-20% da RS citossólica/cloroplastídica

- NADPH₂
- Eritrose-4-P (lignina)
- Ribulose-5-P (DNA e RNA)
- CO₂

NADPH é gerado nas duas primeiras reações da rota, nas quais a glicose-6-fosfato é oxidada a ribulose-5-fosfato. Tais reações são essencialmente irreversíveis.

A ribulose-5-fosfato é convertida nos intermediários glicolíticos frutose-6-fosfato e gliceraldeído-3-fosfato, por meio de uma série de interconversões metabólicas, reações essas livremente reversíveis.



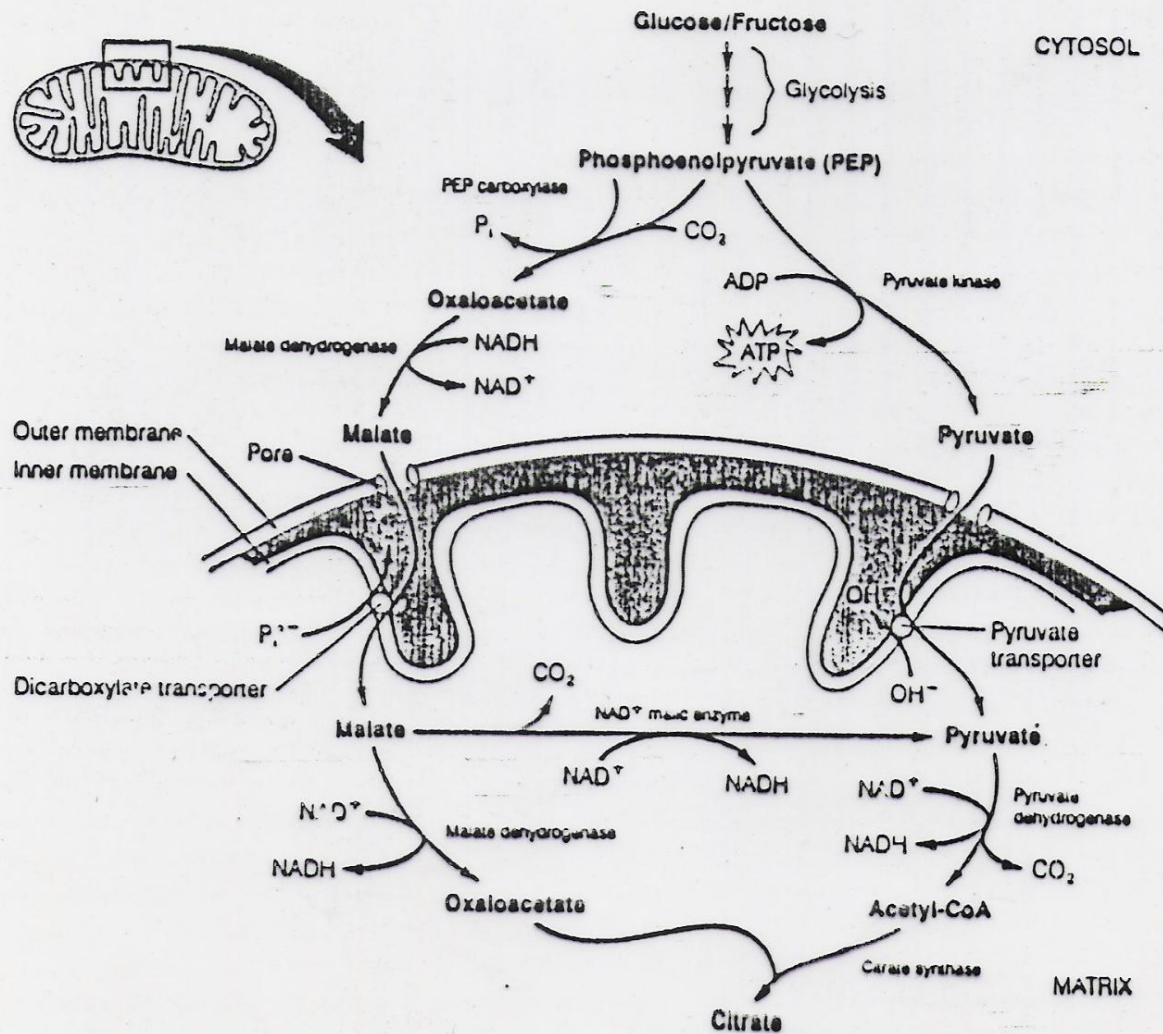
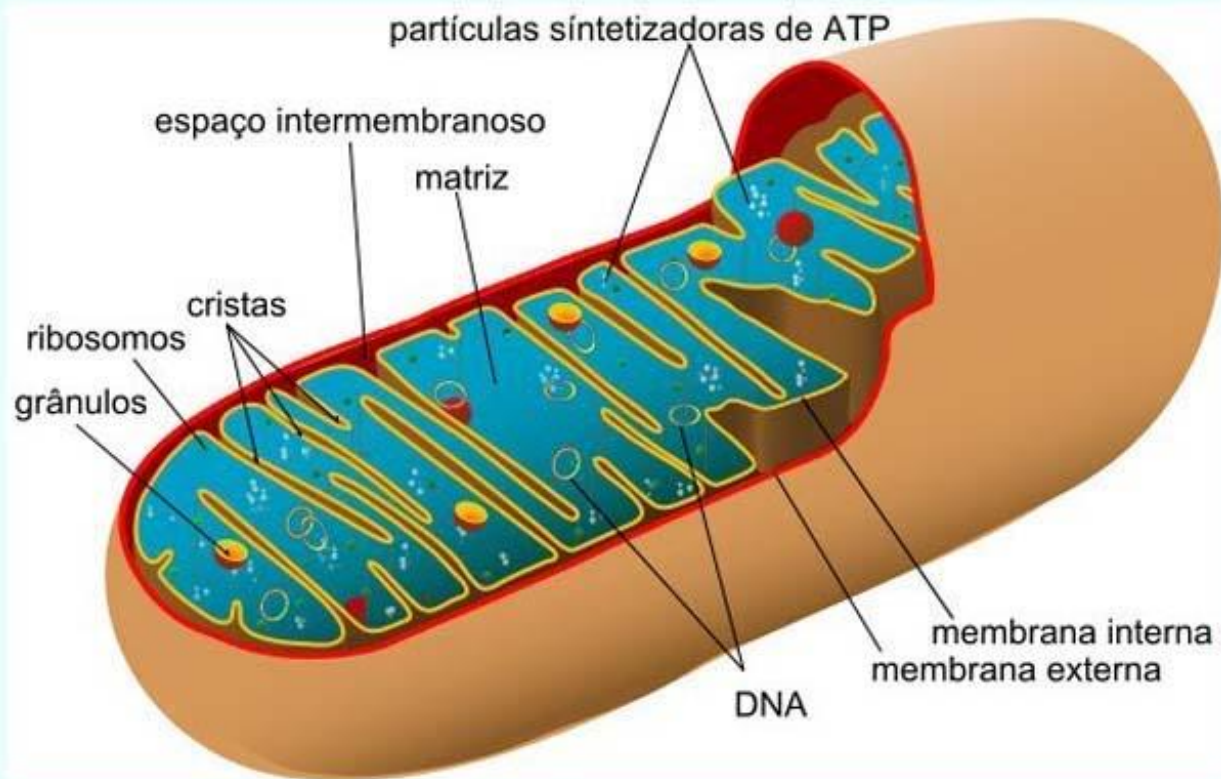
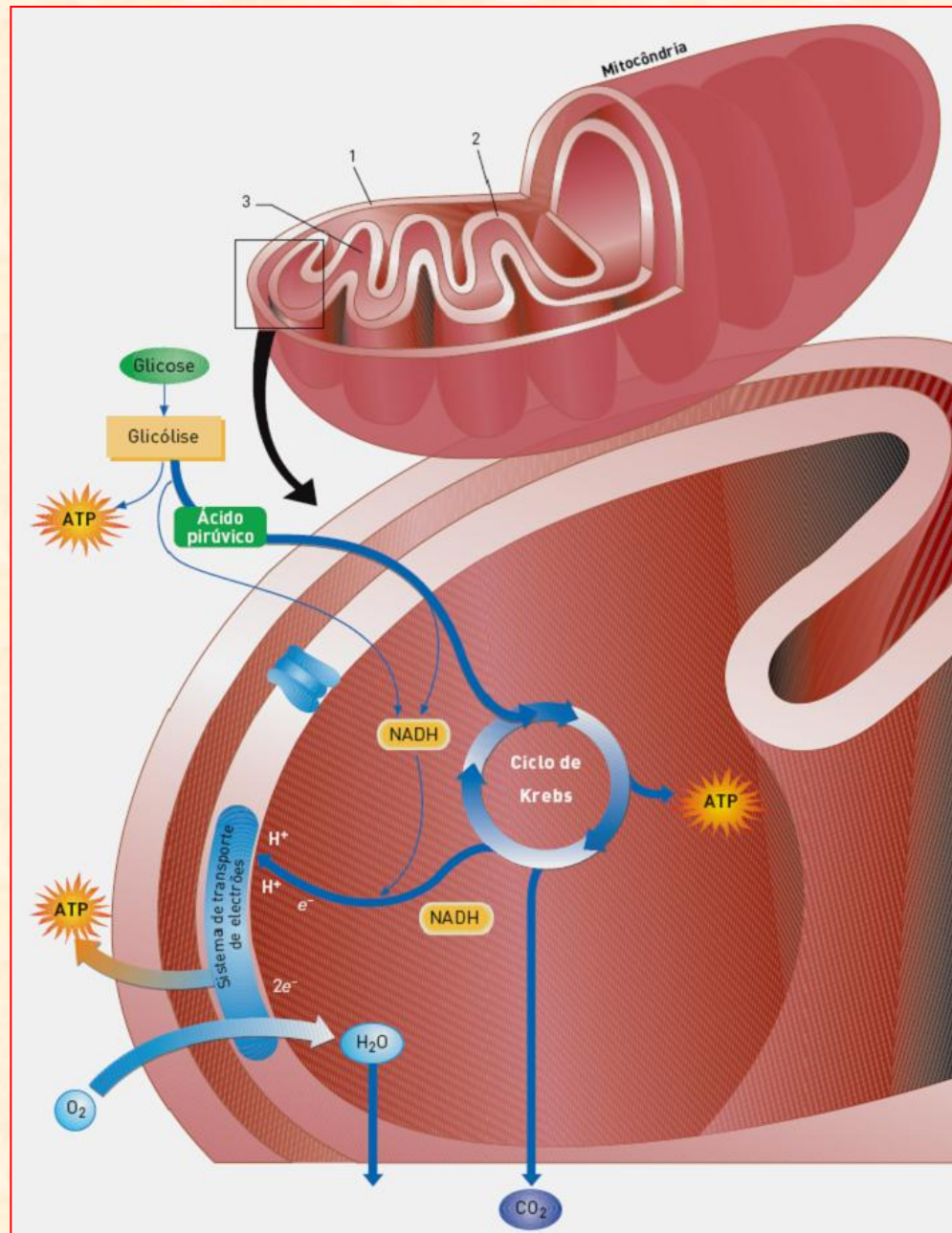


FIGURE 11.4. Pathways for the movement of malate and pyruvate into the TCA cycle from glycolysis in higher plants. Pyruvate generated in the cytosol during glycolysis is transported across the inner mitochondrial membrane in an electroneutral exchange with OH^- involving a pyruvate-specific transporter. Because plant mitochondria contain NAD^+ malic enzyme, they are also capable of completely oxidizing malate (in the absence of added pyruvate). This pathway involves the conversion of PEP, generated in the cytosol during glycolysis, to malate and the movement of malate into the mitochondria through the dicarboxylate transporter. The latter transporter catalyzes the electroneutral exchange of malate (and other dicarboxylates) and P_i^- across the inner mitochondrial membrane. See Figures 11.1 and 11.3 for the structures of compounds.

Mitocôndria



Fonte: <http://pt.wikipedia.org>



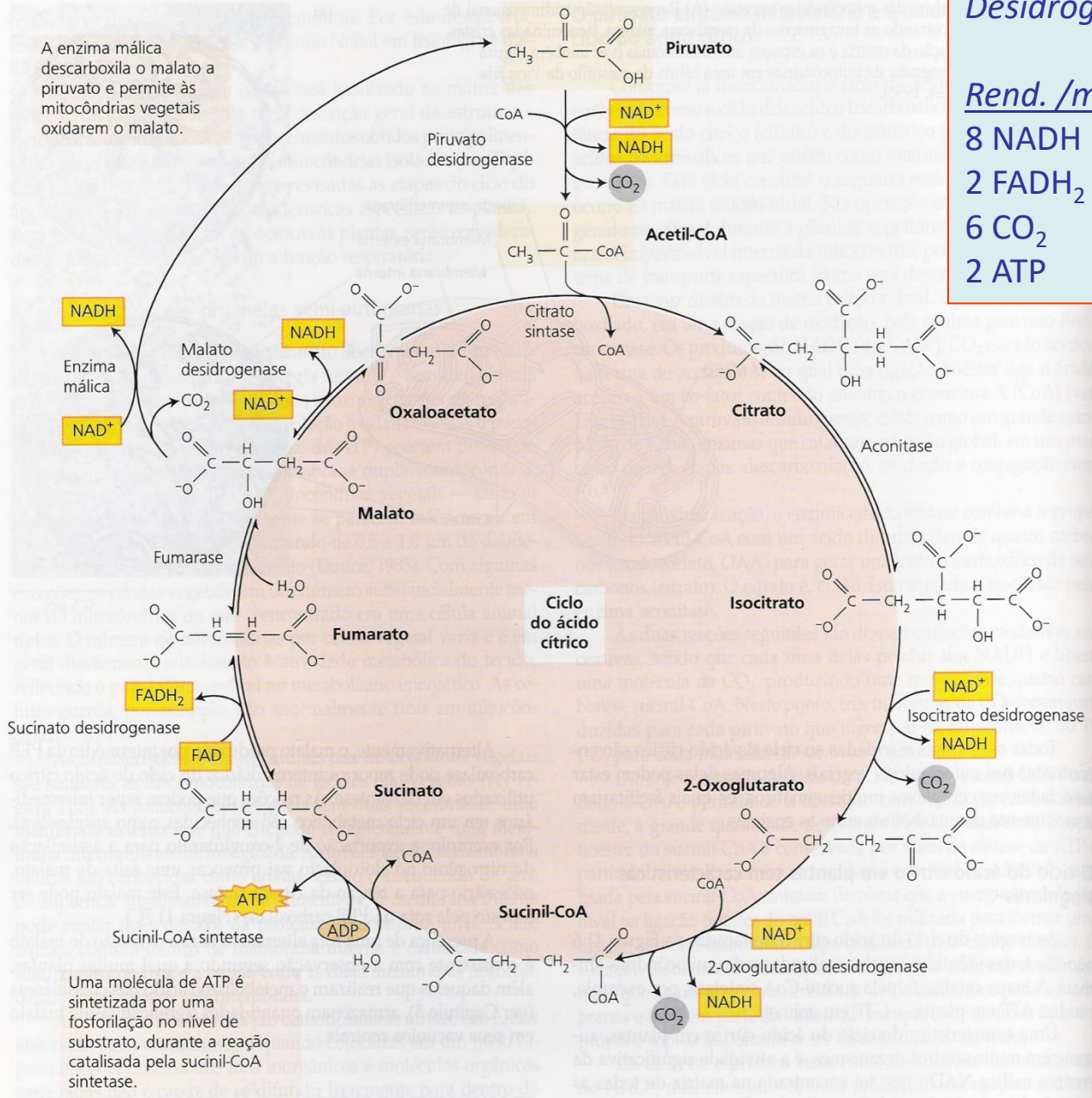
Desidrogenases

Rend. /mol. de glicose:

- 8 NADH
- 2 FADH₂
- 6 CO₂
- 2 ATP

Ciclo de Krebs:

A enzima málica descarboxila o malato a piruvato e permite às mitocôndrias vegetais oxidarem o malato.



Uma molécula de ATP é sintetizada por uma fosforilação no nível de substrato, durante a reação catalisada pela succinil-CoA sintetase.

FIGURA 11.6 Reações e enzimas do ciclo do ácido cítrico vegetal. O piruvato é completamente oxidado a três moléculas de CO₂. Os elétrons liberados durante estas oxidações são utilizados para reduzir quatro moléculas de NAD⁺ a NADH e uma molécula de FAD a FADH₂.



Hans Adolf Krebs (1900-1981)

Nobel de Fisiologia/Medicina em
1953 pela elucidação do
Ciclo do Ácido Cítrico

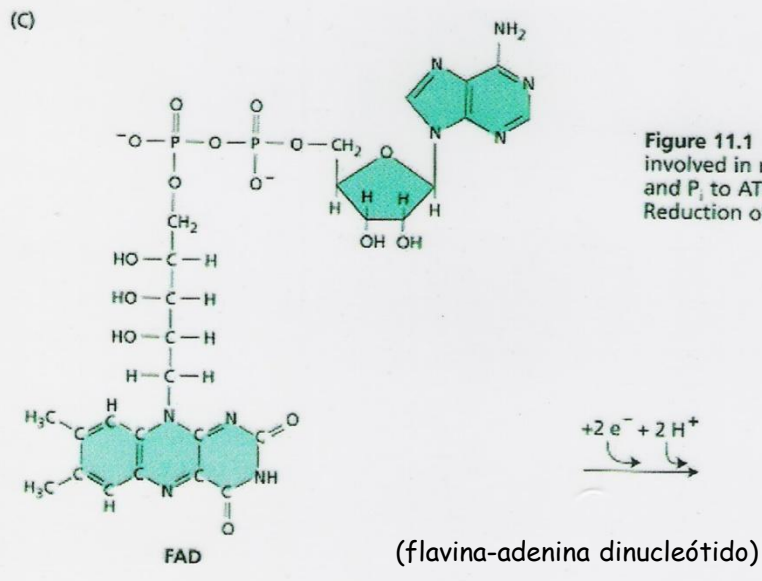
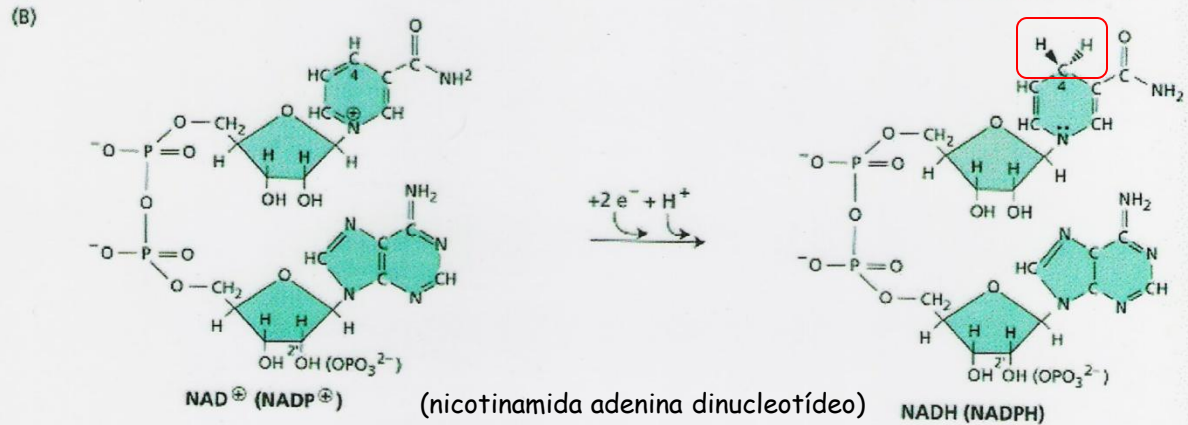
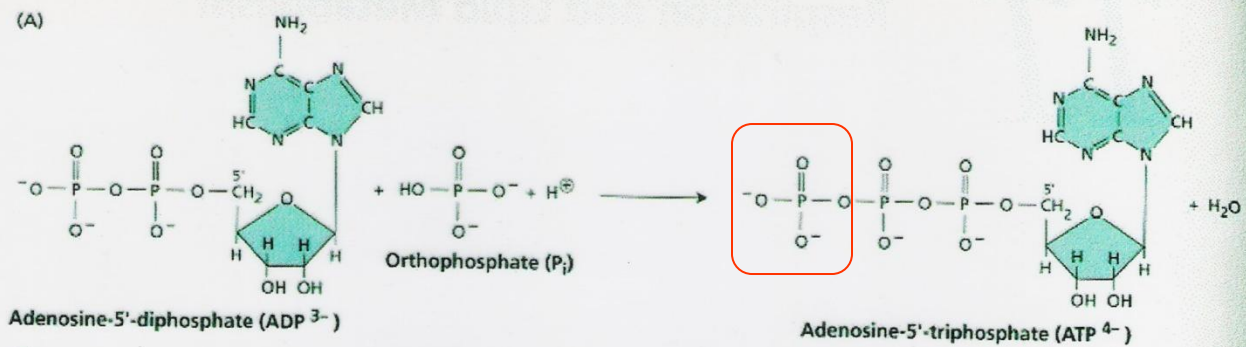


Figure 11.1 Structures and reactions of the major cofactors involved in respiratory bioenergetics. (A) Conversion of ADP and P_i to ATP. (B) Reduction of NAD(P)^+ to NAD(P)H . (C) Reduction of FAD to FADH_2 .



Peter Mitchell (1920-1982)

Nobel de Química em 1978
pela proposta da
“Teoria Quimiosmótica”

*“Os gradientes de potencial eletroquímicos
formados entre
membranas semi-permeáveis
geram a força motriz necessária à
síntese de ATP”*

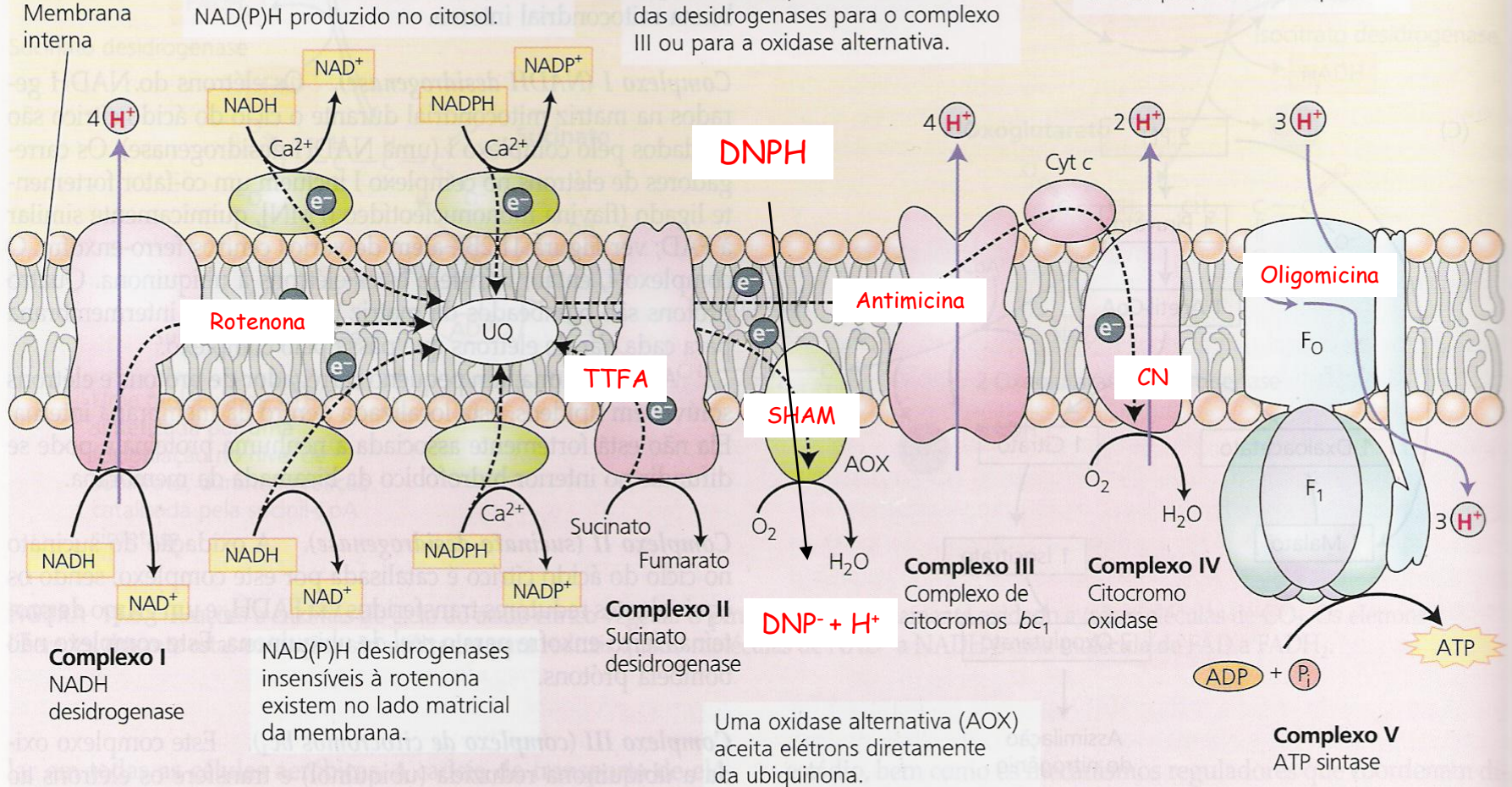
“ Força próton-motora: ΔH^+ ”

ESPAÇO INTERMEMBRANA

NAD(P)H desidrogenases externas (insensíveis à rotenona) podem aceitar elétrons diretamente do NAD(P)H produzido no citosol.

O pool de ubiquinona difunde-se livremente dentro da membrana interna e serve para transferir elétrons para o complexo III ou para a oxidase alternativa.

O citocromo c é uma proteína periférica que transfere elétrons do complexo III ao complexo IV.



MATRIZ

FIGURA 11.8 Organização da cadeia de transporte de elétrons e síntese de ATP na membrana interna das mitocôndrias vegetais. Além dos cinco complexos protéicos padrões encontrados em quase todas as outras mitocôndrias, a cadeia de transporte de elétrons das mitocôndrias vegetais contém cinco enzimas adicionais, marcadas de verde. Nenhuma destas enzimas adicionais bombeia prótons. Inibidores específicos, rotenona para o complexo I, antimicina para o complexo III, cianeto para o complexo IV e ácido salicílico-hidroxiâmico (SHAM) para a oxidase alternativa, são importantes ferramentas na investigação da cadeia de transporte de elétrons das mitocôndrias vegetais.

Potencial de Oxidoredução (E_m , volts) de componentes da CTE da respiração

O fluxo de elétrons ocorre sempre de compostos de menor potencial redox (E_m) para compostos de maior E_m

NADH - Agente redutor da CTE
O₂ - Agente oxidante da CTE

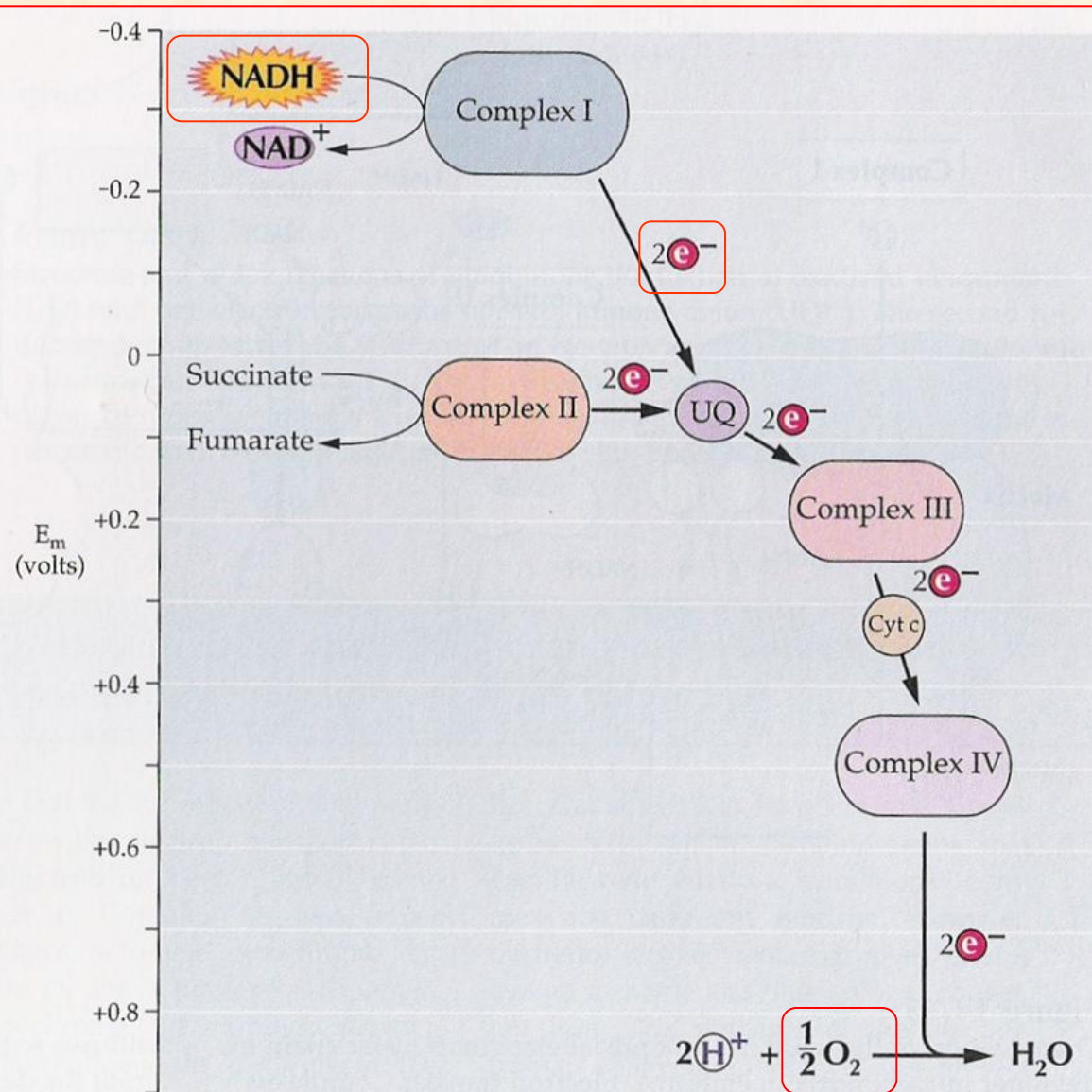


Figure 14.14

Approximate positions of the components of the respiratory chain on the redox potential scale. Release of energy drives proton translocation at three sites on the chain: between Complex I and ubiquinone (UQ); between UQ and cytochrome *c*; and between cytochrome *c* and O₂.

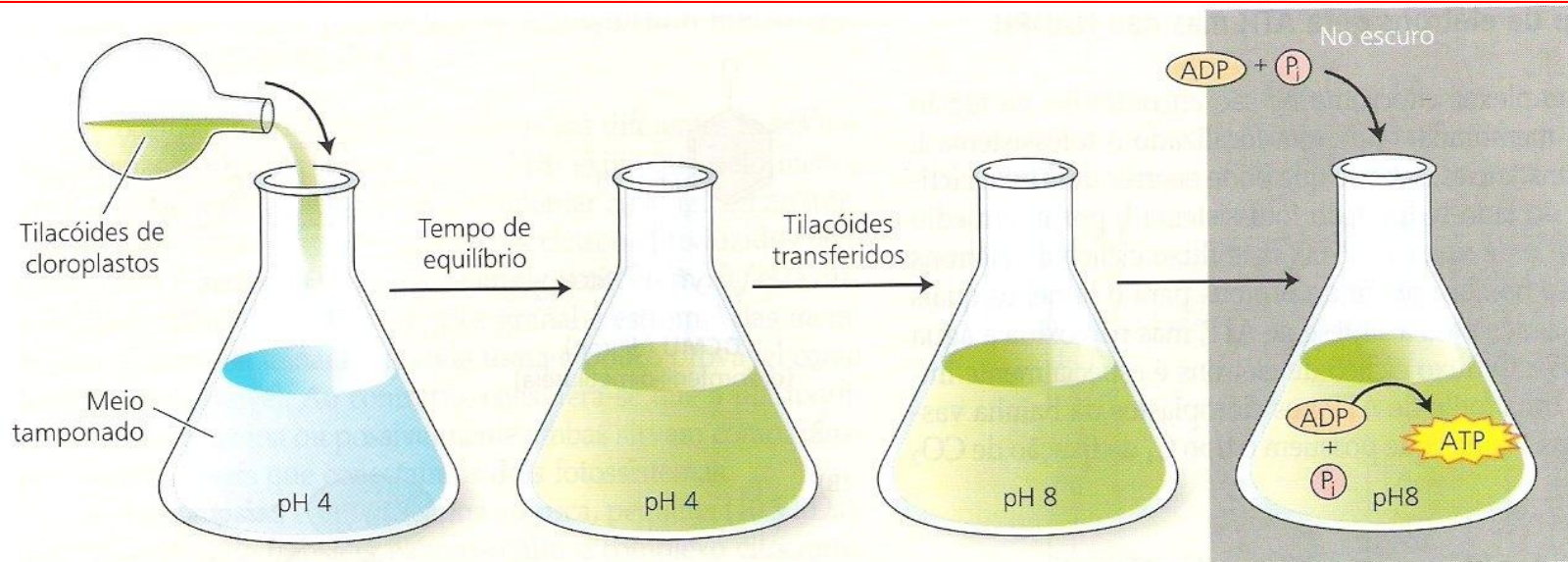
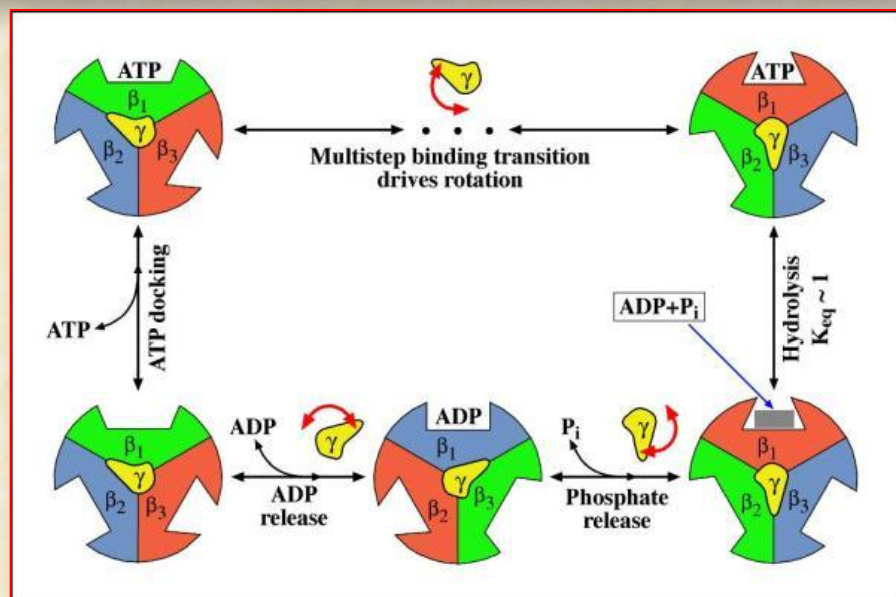
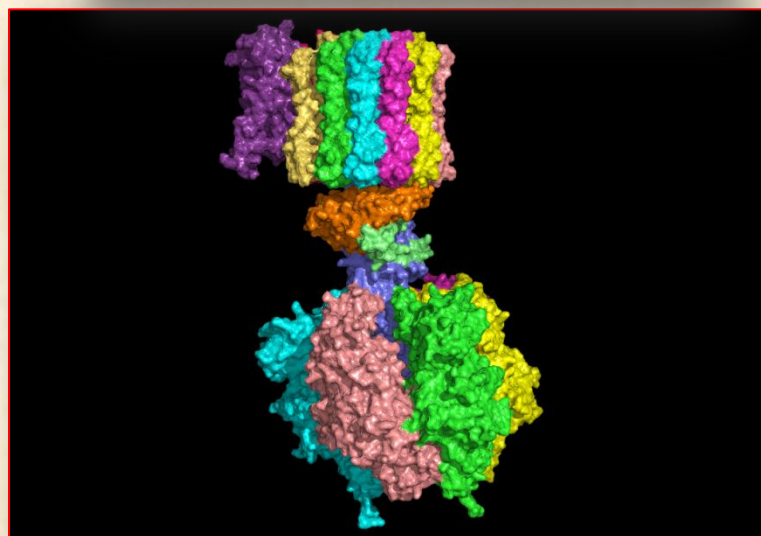
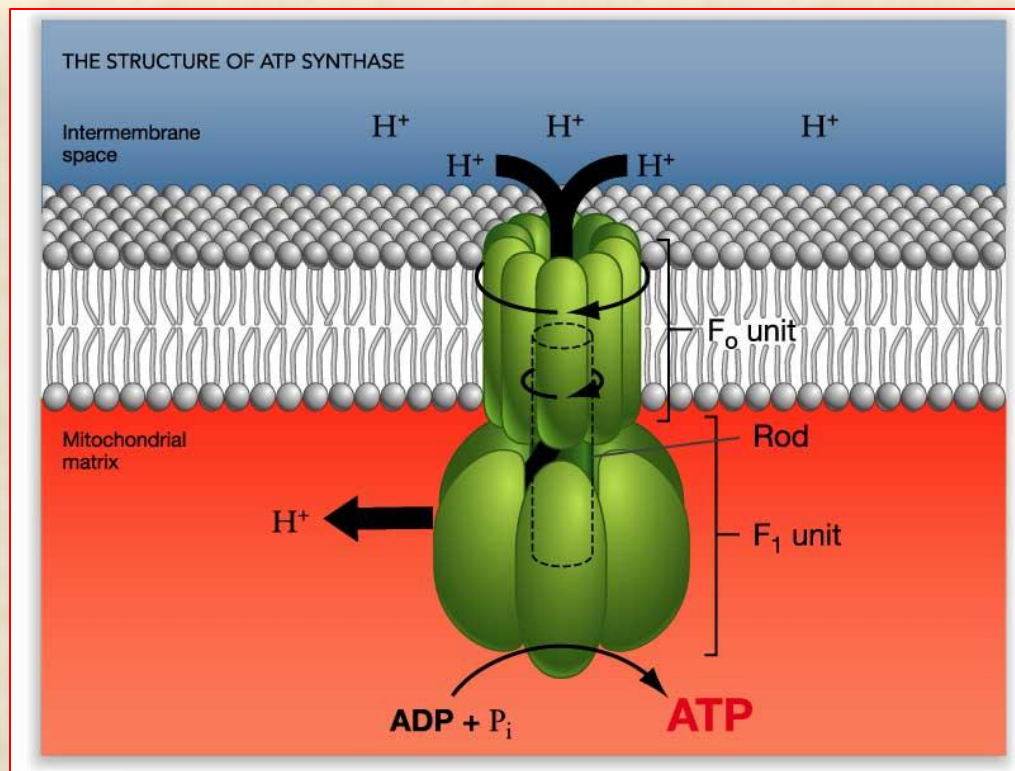
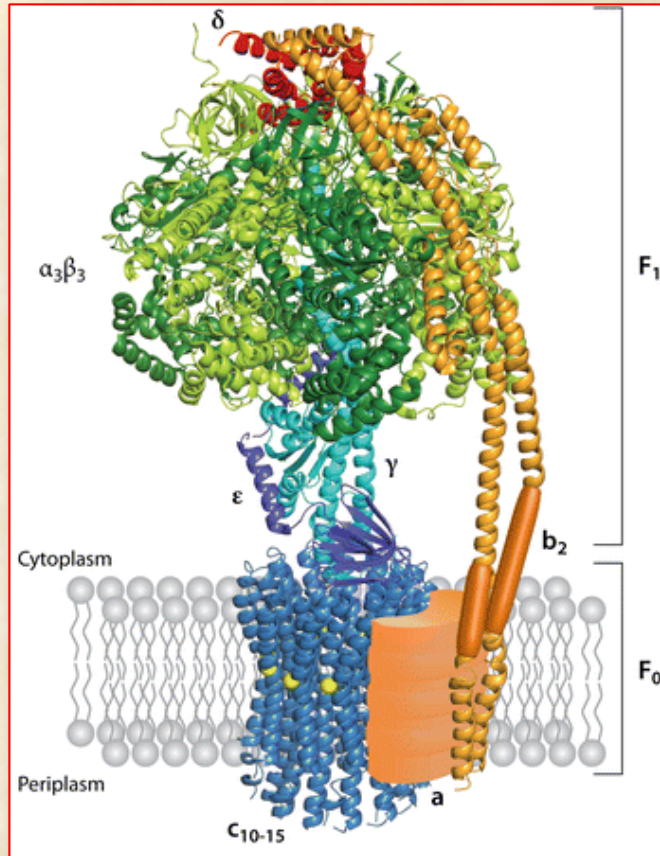
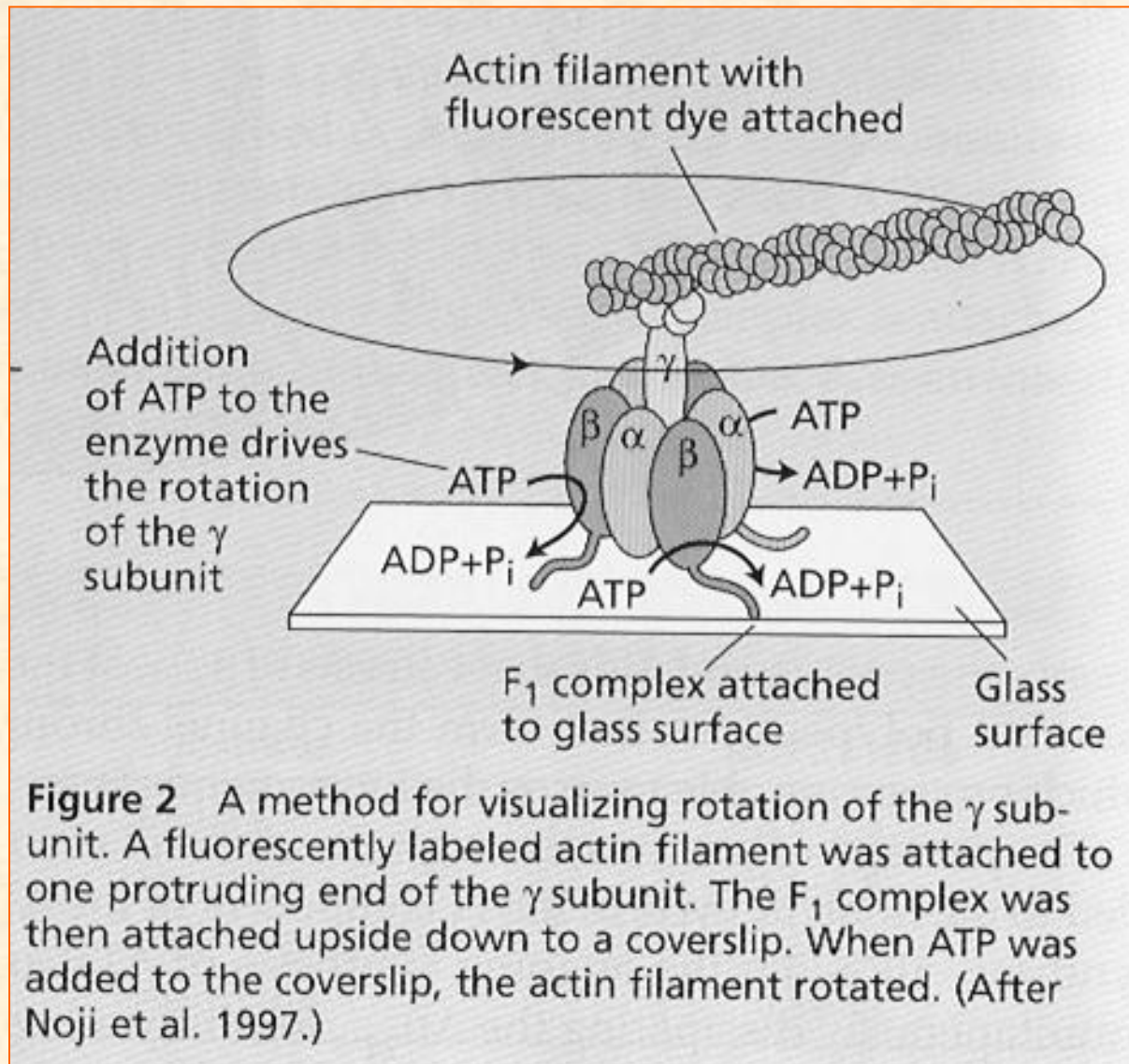


FIGURA 7.32 Resumo do experimento realizado por Jagendorf e colaboradores. Os tilacóides isolados de cloroplastos e mantidos previamente em pH 8 são equilibrados em um meio ácido em pH 4. Os tilacóides são, então, transferidos para um tampão em pH 8 contendo ADP e P_i . O gradiente de prótons gerado por esta manipulação forneceu uma força propulsora para a síntese de ATP na ausência da luz. Este experimento confirmou as previsões da teoria quimiosmótica segundo a qual um potencial químico através da membrana pode fornecer energia para a síntese de ATP.





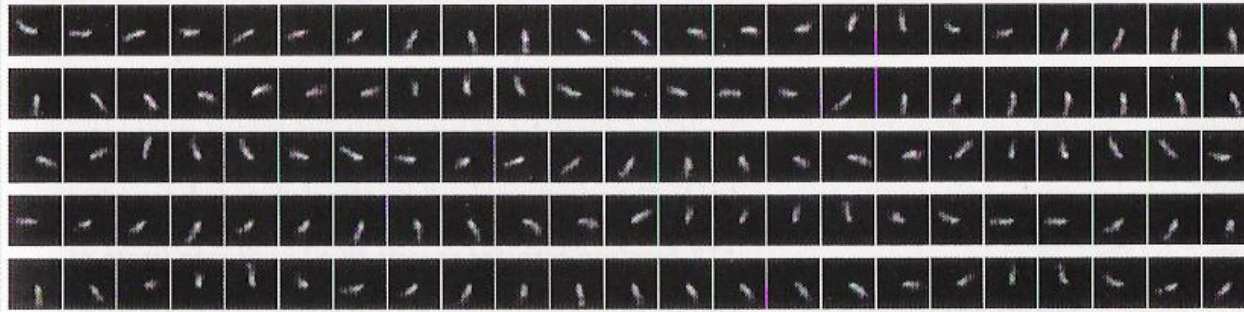


Figure 3
Sequential images of the rotating actin filament attached to the γ subunit, as viewed in a fluorescence microscope. (From Noji et al. 1997, courtesy of S. Noji.)

nious method to make the enzyme much larger than it is (Noji et al. 1997). As Figure 2 shows, they attached an actin filament labeled with a fluorescent dye to the base of the γ subunit using another protein as a "glue." They then attached the F_1 complex upside down to a glass surface. If the γ subunit rotates with respect to the catalytic complex, the actin filament should swing around with it. Since the filament is very long compared to the ATPase (about $1\ \mu\text{m}$), its rotation should be visible in a fluorescence microscope. In other words,

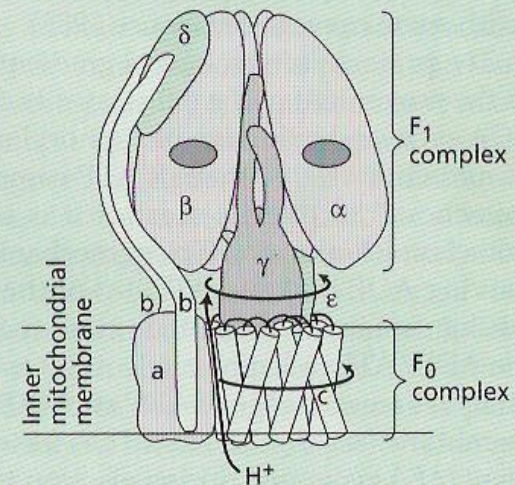
the fluorescently tagged actin filament, which is large enough to visualize in a light microscope, reports the rotation of the γ subunit.

The results were spectacular! When ATP was added to the modified enzyme, the actin filaments were seen to swing around in a circle at about 4 revolutions per second in a fluorescence microscope (Figure 3). To give some idea of scale, if you were a γ subunit, this rotation rate would be equivalent to swinging a rope 60 m long around your head at 4 revolutions per second. However, the mea-

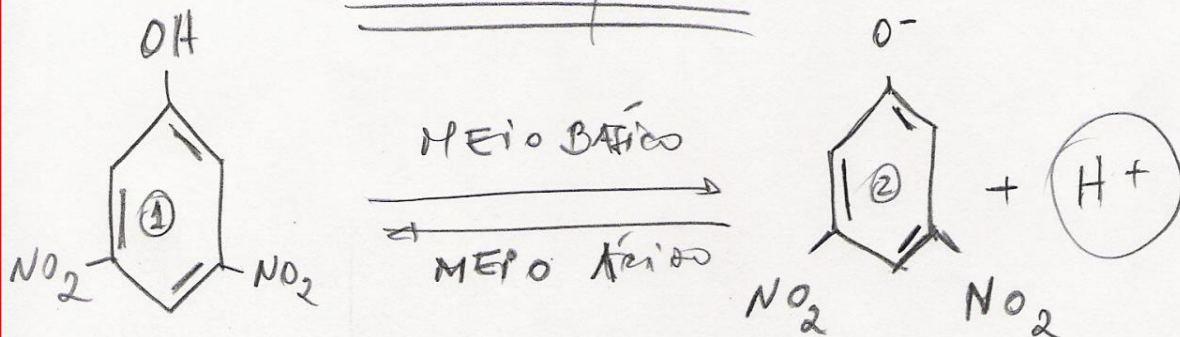
sured velocity is undoubtedly an underestimate of the actual velocity *in vivo*, because of the enormous torque required to swing such a large mass.

Demonstration of the rotary motion of the γ subunit made it possible to put together a model of how the ATP synthase works (Figure 4). For their contributions to elucidation of the mechanism of ATP synthesis, Paul Boyer and John Walker shared the Nobel prize in medicine in 1997.

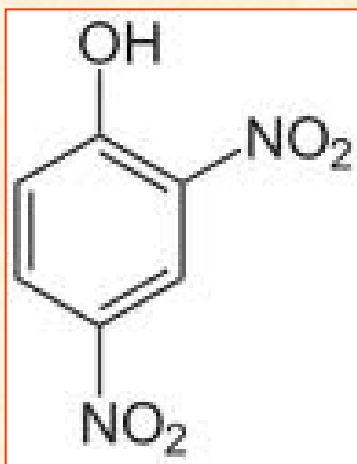
Figure 4 Model of the F_0F_1 -ATPase, showing the attachment of the catalytic complex to the membrane via the b subunit and the δ subunit. When the reaction runs in reverse (ATP synthesis), protons diffuse through the F_0 complex down their electrochemical gradient. The movement of protons through the channel drives the rotation of the entire F_0 complex within the membrane. The γ subunit, which is attached to the F_0 complex, then turns within the catalytic complex, causing the conformational changes that are required for ATP synthesis. It is assumed that the catalytic complex itself does not rotate, but is anchored to the membrane. The δ subunit is located on the outside of the β subunit and serves as the site of attachment of the b subunit, which anchors the catalytic complex to the membrane and prevents it from spinning. In mechanical terms, the F_1 complex and its membrane anchor act as a stationary housing, or "stator," while γ subunit (and possibly the F_0 complex) serves as the "rotor." (From Junge et al. 1997.)

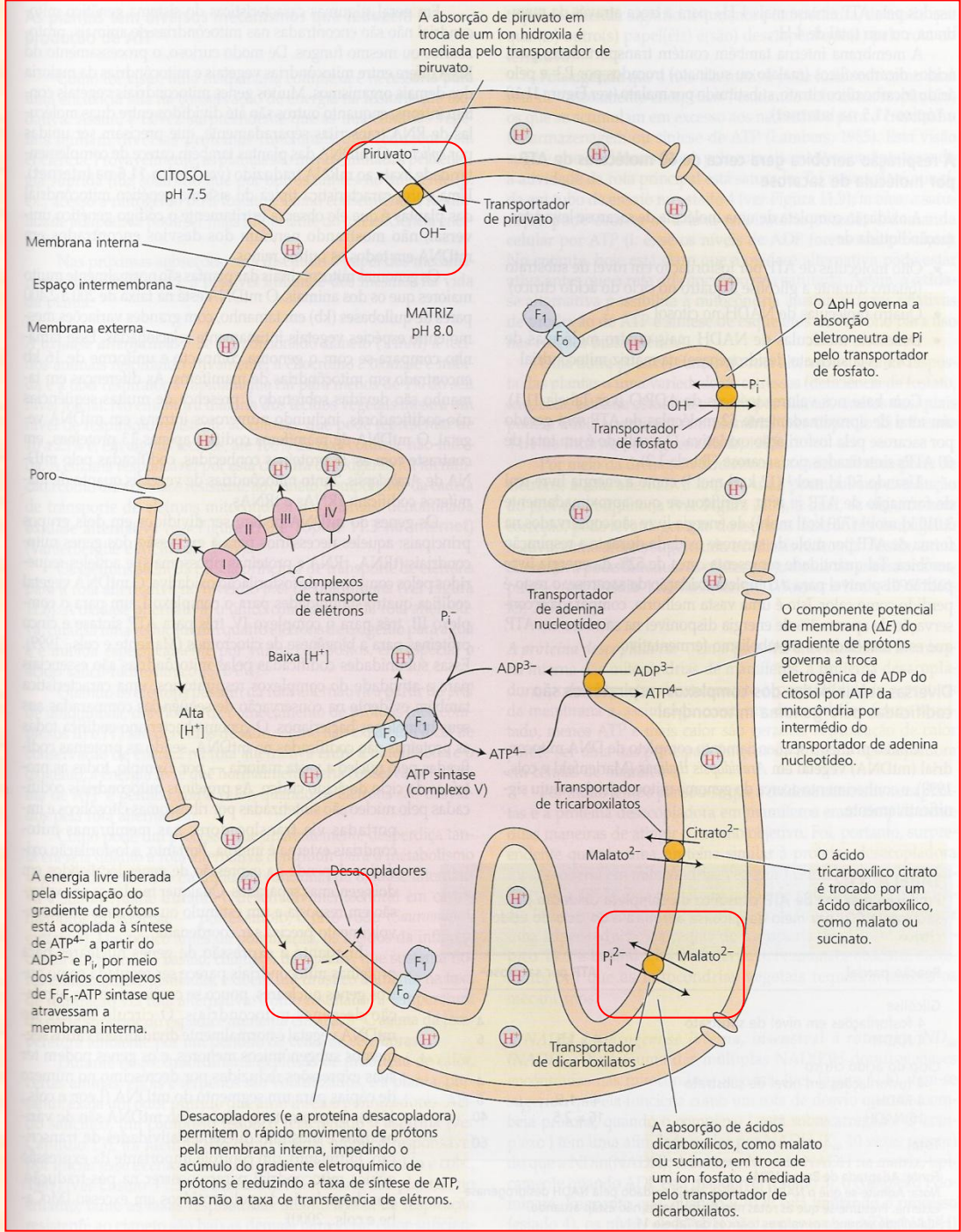


Dinútrio fenol



① → Ionóforo → penetra na membrana celular e encontra o pH da matriz bñica. sofre dissociaçãõ liberando H⁺ que destroem o gradiente de potencial eletroquímico





A absorção de piruvato em troca de um ion hidroxila é mediada pelo transportador de piruvato.

O ΔpH governa a absorção eletroneutra de Pi pelo transportador de fosfato.

O componente potencial de membrana (ΔE) do gradiente de prótons governa a troca eletrogênica de ADP do citosol por ATP da mitocôndria por intermédio do transportador de adenina nucleotideo.

O ácido tricarboxílico citrato é trocado por um ácido dicarboxílico, como malato ou succinato.

A energia livre liberada pela dissipação do gradiente de prótons está acoplada à síntese de ATP⁴⁻ a partir do ADP³⁻ e Pi⁻, por meio dos vários complexos de F₀F₁-ATP sintase que atravessam a membrana interna.

Desacopladores (e a proteína desacopladora) permitem o rápido movimento de prótons pela membrana interna, impedindo o acúmulo do gradiente eletroquímico de prótons e reduzindo a taxa de síntese de ATP, mas não a taxa de transferência de elétrons.

A absorção de ácidos dicarboxílicos, como malato ou succinato, em troca de um ion fosfato é mediada pelo transportador de dicarboxilatos.

Rendimento da Respiração Aeróbia (por molécula de glicose):

Quantidade produzida	Local	Rendimento	Total Parcial
⇒ 2 ATP ao nível de substrato	Glicólise	-	2 ATP
⇒ 2 ATP ao nível de substrato	Ciclo de Krebs	-	2 ATP
⇒ 2 moléculas de NADH	Glicólise	2 x <u>2</u> ATPs	4 ATP
⇒ 8 moléculas de NADH	Ciclo de Krebs	8 x <u>3</u> ATPs	24 ATP
⇒ 2 moléculas de FADH ₂	Ciclo de Krebs	2 x <u>2</u> ATPs	4 ATP
		<i>Saldo Total</i>	36 ATP

1 ATP = -11 a -13 Kcal/mol

1H⁺ = - 5,06 Kcal/mol

3H⁺ = -15 Kcal/mol

Portanto:

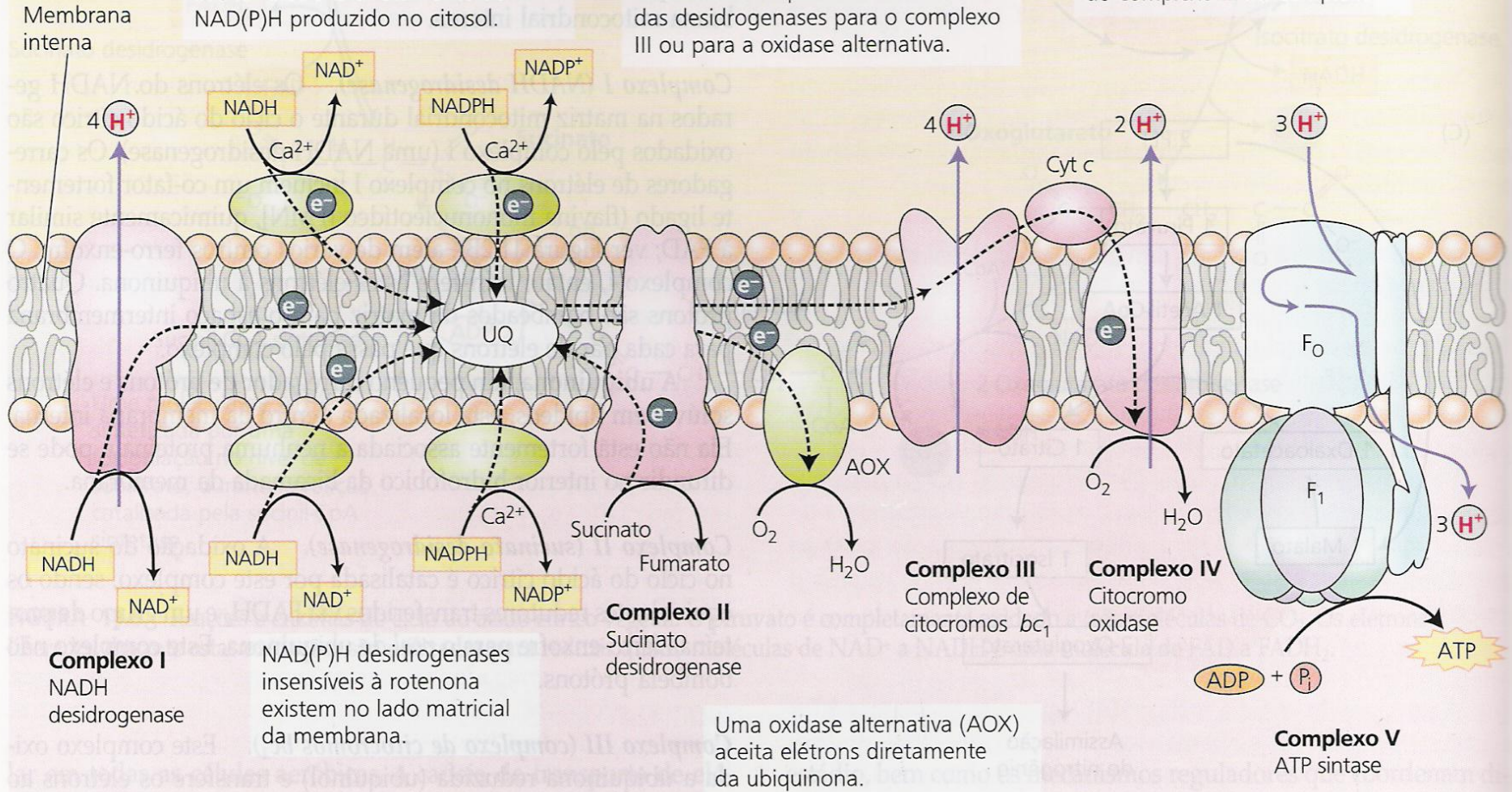
3 H⁺ correspondem a 1 ATP

ESPAÇO INTERMEMBRANA

NAD(P)H desidrogenases externas (insensíveis à rotenona) podem aceitar elétrons diretamente do NAD(P)H produzido no citosol.

O pool de ubiquinona difunde-se livremente dentro da membrana interna e serve para transferir elétrons para o complexo III ou para a oxidase alternativa.

O citocromo c é uma proteína periférica que transfere elétrons do complexo III ao complexo IV.



MATRIZ

FIGURA 11.8 Organização da cadeia de transporte de elétrons e síntese de ATP na membrana interna das mitocôndrias vegetais. Além dos cinco complexos protéicos padrões encontrados em quase todas as outras mitocôndrias, a cadeia de transporte de elétrons das mitocôndrias vegetais contém cinco enzimas adicionais, marcadas de verde. Nenhuma destas enzimas adicionais bombeia prótons. Inibidores específicos, rotenona para o complexo I, antimicina para o complexo III, cianeto para o complexo IV e ácido salicil-hidroxiâmico (SHAM) para a oxidase alternativa, são importantes ferramentas na investigação da cadeia de transporte de elétrons das mitocôndrias vegetais.

TABELA 11.1

Razões ADP: O teóricas e experimentais em mitocôndrias vegetais isoladas

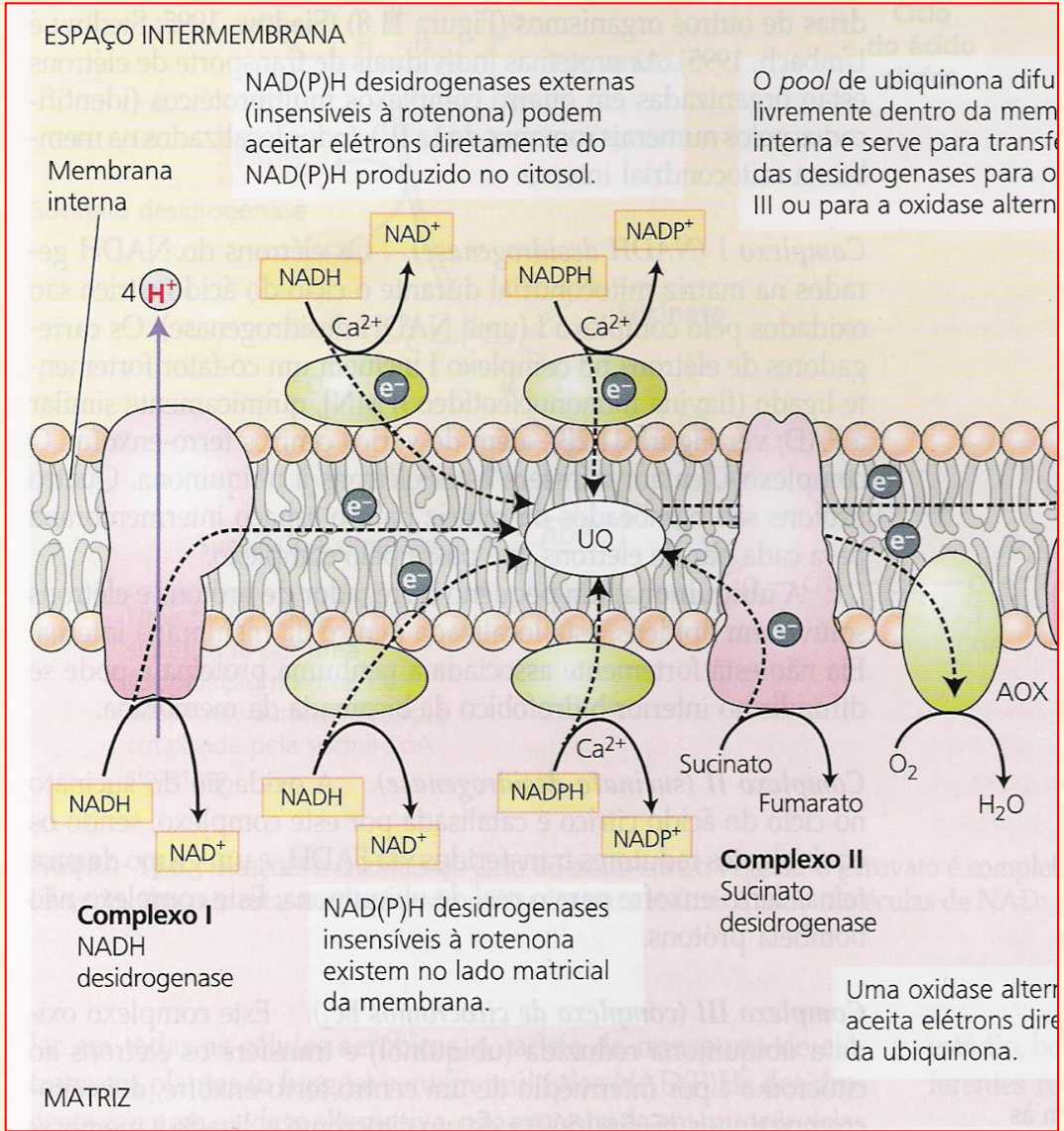
Substrato	Razão ADP:O	
	Teórica ^a	Experimental
Malato	2,5	2,4-2,7
Sucinato	1,5	1,6-1,8
NADH (externo)	1,5	1,6-1,8
Ascorbato	1,0 ^b	0,8-0,9

^aAdmite-se que os complexos I, III e IV bombeiam 4,4 e 2H⁺ por 2 elétrons, respectivamente; que o custo de sintetizar um ATP e exportá-lo ao citosol é de 4H⁺ (Brand, 1994) e que as rotas não fosforilantes não estão ativas.

^bA citocromo c oxidase bombeia apenas dois prótons quando ela é medida com o ascorbato como doador de elétrons. No entanto, dois elétrons movem-se da superfície externa da membrana interna (onde os elétrons são doados), ao longo da membrana interna, para o lado de dentro, matricial. Como resultado, 2H⁺ são consumidos no lado matricial, o que isto significa que o movimento líquido de H⁺ e de cargas é equivalente ao movimento de um total de 4H⁺, resultando em uma razão ADP:O de 1,0.

Proteínas Adicionais Encontradas na CTE de Plantas e Oxidase Alternativa (Respiração Resistente ao Cianeto)

O aumento na velocidade do fluxo de elétrons na CTE em resposta à redução no $\Delta\mu H^+$ resulta em aquecimento (Termogenia)



Lírio Voodoo - Arum Titam - *Amorphophalus*



Symplocarpus foetidus - Repolho-gambá



© 2001 Eleanor Saulys

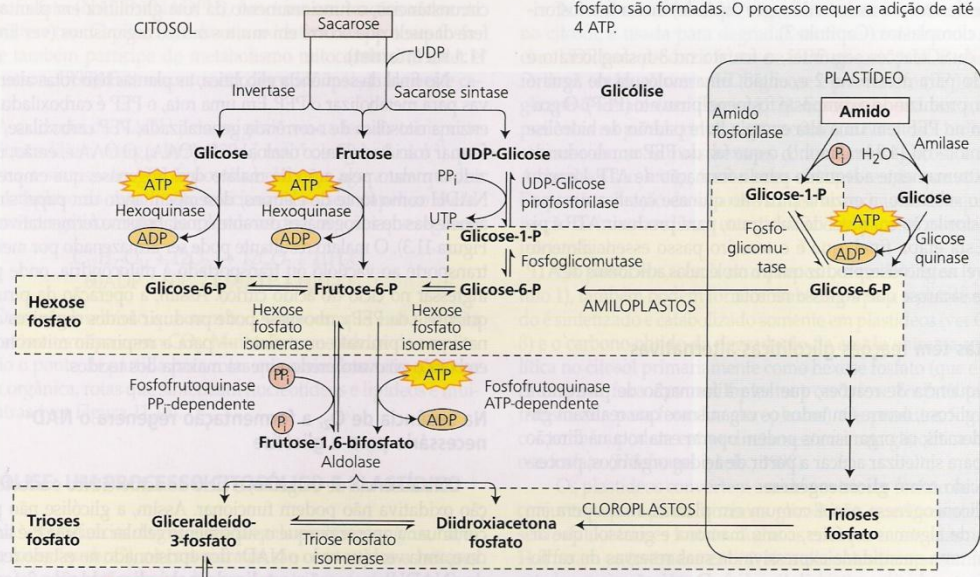
Quociente Respiratório (QR):

$$QR = [\text{CO}_2] \text{ liberado} / [\text{O}_2] \text{ consumido}$$

Substrato	Reação	QR
Carboidratos (glicose)	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6 \text{O}_2 \Rightarrow 6 \text{CO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} + 36 \text{ATP}$	1,0
Lipídios (ácido oléico)	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2 + 25,5 \text{O}_2 \Rightarrow 18 \text{CO}_2 + 17 \text{H}_2\text{O}$	$\approx 0,7$
Ácidos orgânicos e fermentação		$> 1,0$

(A)

Fase inicial da glicólise Substratos de diferentes origens são canalizados para triose fosfato. Para cada molécula de sacarose que é metabolizada, quatro moléculas de triose fosfato são formadas. O processo requer a adição de até 4 ATP.



Fase de conservação de energia da glicólise
A triose fosfato é convertida a piruvato. A NAD⁺ é reduzido a NADH pela gliceraldeído-3-fosfato desidrogenase. O ATP é sintetizado nas reações catalisadas pela fosfoglicerato quinase e piruvato quinase. Um produto final alternativo, fosfoenolpiruvato, pode ser convertido a malato para oxidação mitocondrial; a NADH pode ser reoxidada durante a fermentação ou pela lactato desidrogenase ou pela álcool desidrogenase.

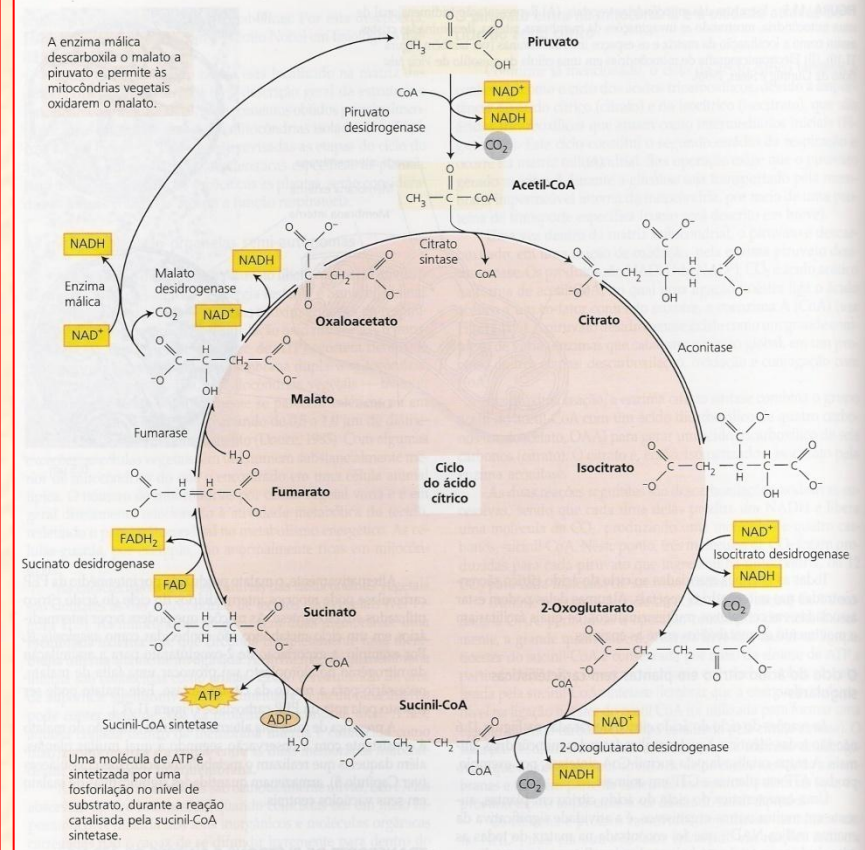
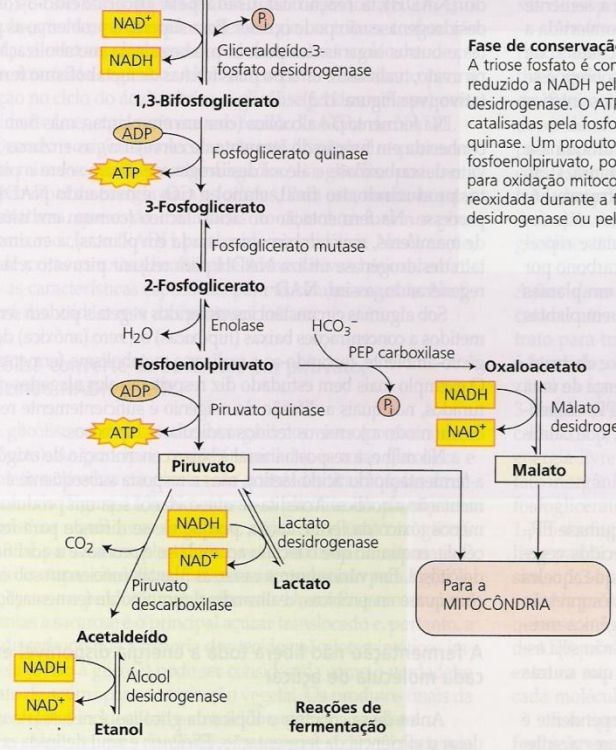
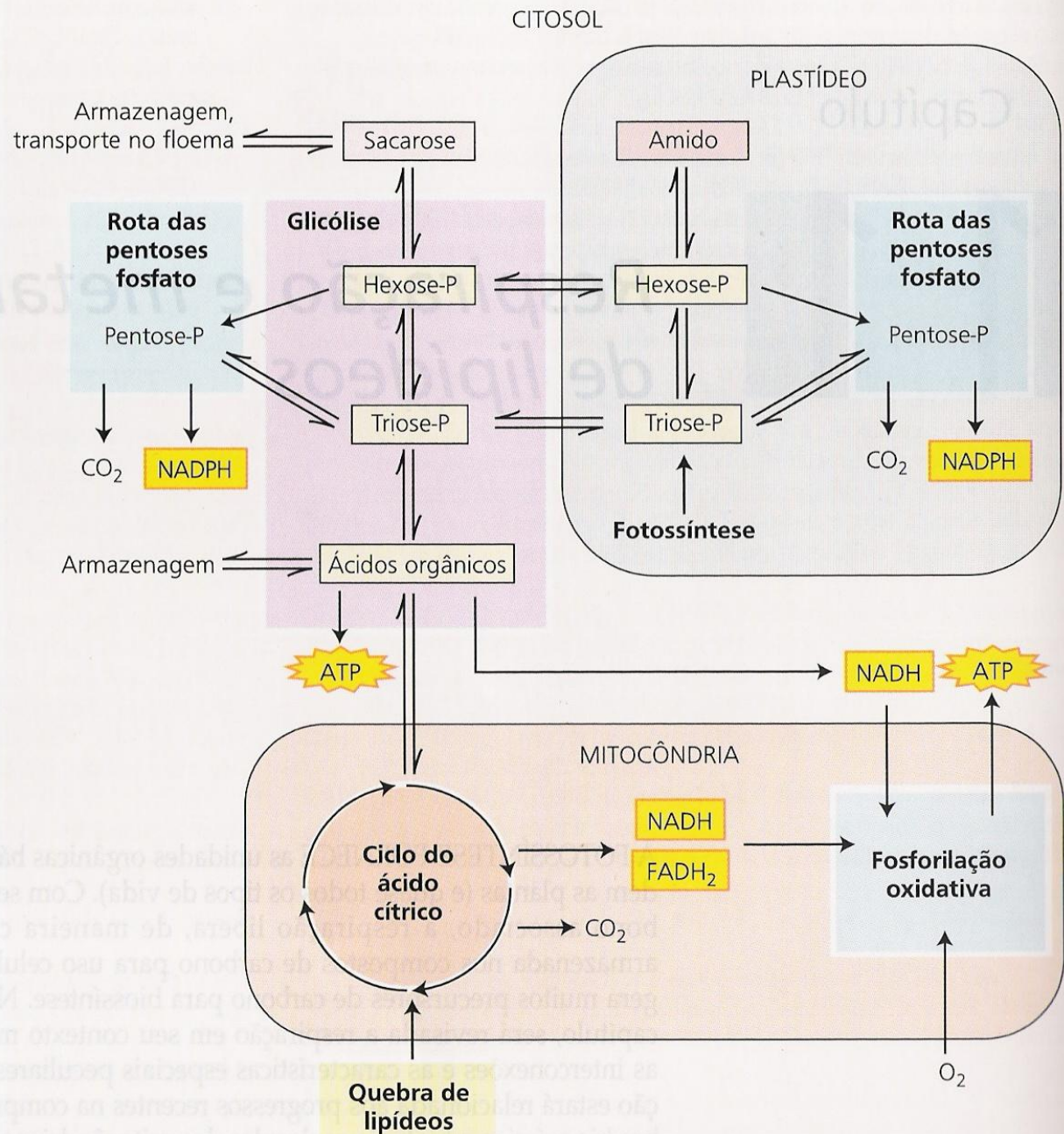


FIGURA 11.6 Reações e enzimas do ciclo do ácido cítrico vegetal. O piruvato é completamente oxidado a três moléculas de CO₂. Os elétrons liberados durante estas oxidações são utilizados para reduzir quatro moléculas de NAD⁺ a NADH e uma molécula de FAD a FADH₂.

FIGURA 11.1 Visão geral da respiração. Os substratos para a respiração são gerados por outros processos celulares e entram nas rotas respiratórias. As rotas da glicólise e das pentoses fosfato no citosol e o plastídeo convertem açúcares em ácidos orgânicos, via hexoses fosfato e trioses fosfato, gerando NADH ou NADPH e ATP. Os ácidos orgânicos são oxidados no ciclo mitocondrial do ácido cítrico; NADH e FADH₂ produzidos fornecem a energia para a síntese de ATP pela cadeia de transporte de elétrons e ATP sintase na fosforilação oxidativa. Na gluconeogênese, o carbono oriundo da quebra de lipídeos é degradado nos glioxissomos, metabolizado no ciclo do ácido cítrico e, então, utilizado para sintetizar açúcares no citosol por glicólise reversa.



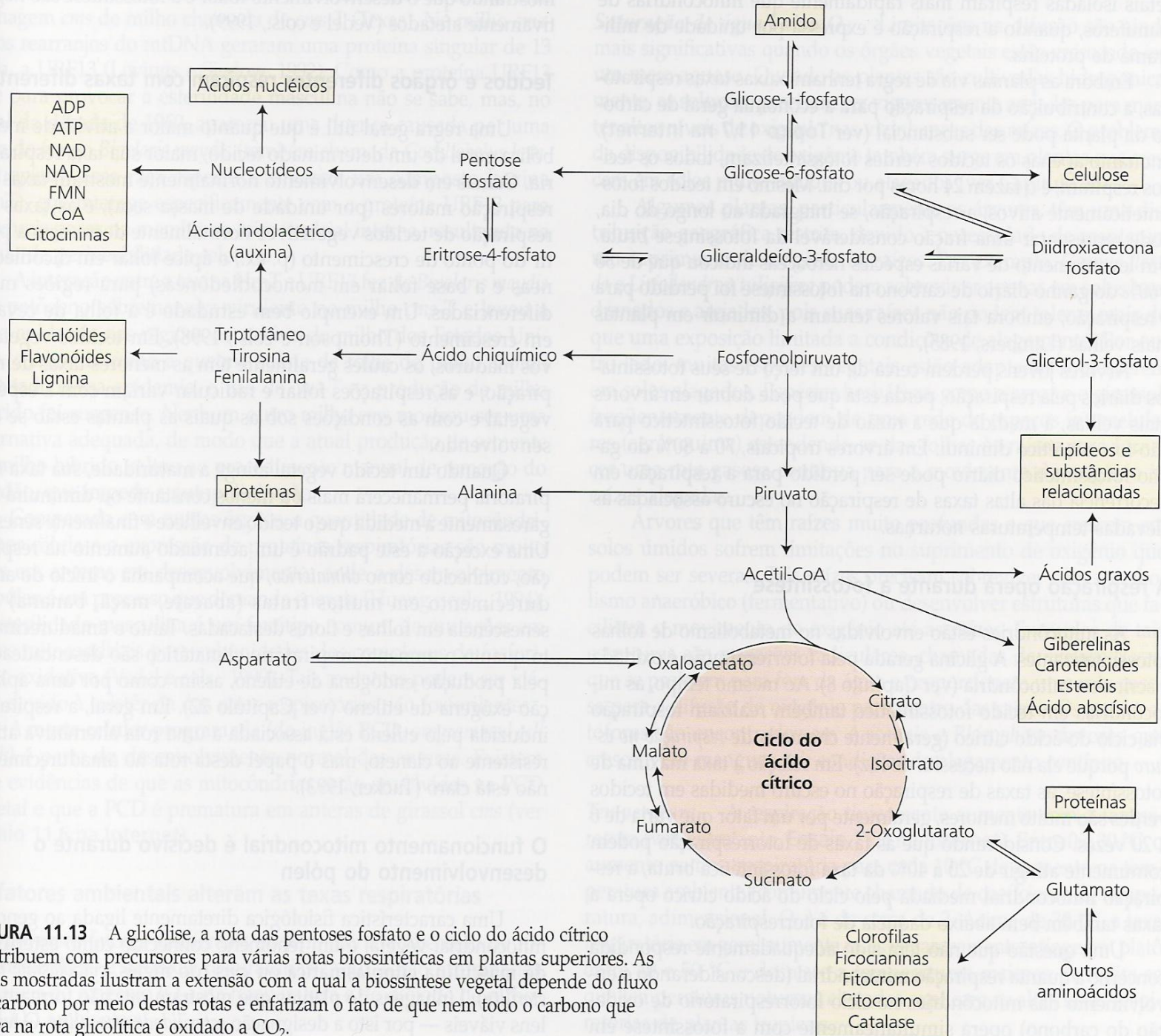


FIGURA 11.13 A glicólise, a rota das pentoses fosfato e o ciclo do ácido cítrico contribuem com precursores para várias rotas biossintéticas em plantas superiores. As rotas mostradas ilustram a extensão com a qual a biossintese vegetal depende do fluxo de carbono por meio destas rotas e enfatizam o fato de que nem todo o carbono que entra na rota glicolítica é oxidado a CO₂.

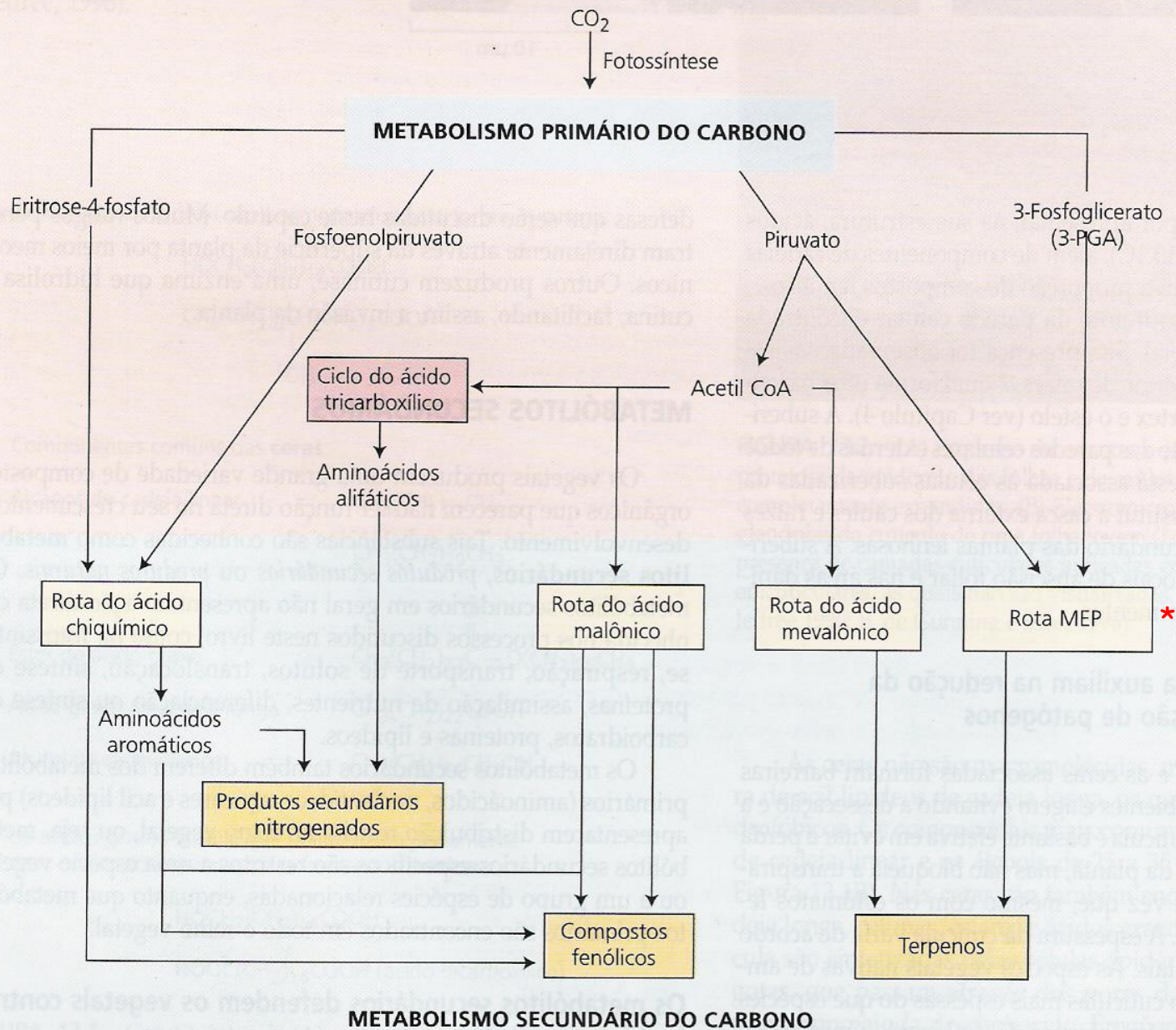


FIGURA 13.4 Uma visão simplificada das principais rotas de biossíntese de metabólitos secundários e suas inter-relações com o metabolismo primário.

Electron Transport Chain and ATP Synthase

<http://www.youtube.com/watch?v=-mqwvVNXnfg&feature=related>