Дисциплина «биологическая химия»

тема лекции: Биоэнергетика

К.б.н., доцент Бахта А.А.

План лекции

- □ 1. Общие понятия биоэнергетики
- □ 2. Цепь биологического окисления
- 3. Окислительное фосфорилирование

Биоэнергетика

- Биоэнергетика это раздел биохимии, изучающий преобразование и использование энергии в живых клетках.
- Биоэнергетика это часть более общей науки термодинамики.
- С точки зрения термодинамики, клетка организма представляет собой открытую термодинамическую систему, обменивающуюся с окружающей средой массой (веществом) и энергией

- Количественной мерой движения материи является энергия.
- **Внутренняя энергия** биохимической системы включает любой вид энергии, которая может быть изменена при химической реакции.
- **Внутренняя энергия** биологической системы представлена **суммой**:
 - 1. кинетическая энергия (энергия движения, колебания, вращения всех частиц)
 - 2. потенциальная энергия энергия, сохраняемая в химических связях между атомами, энергия нековалентных взаимодействий между молекулами и ионами

Формы передачи энергии

- □ 1. *Теплота* форма передачи энергии в виде неупорядоченного движения материи по градиенту температуры
- 2. Работа- форма передачи энергии в виде упорядоченного движения, связанное с перемещением тел в пространстве и преодолении сил трения-

Всем живым организмам необходима энергия из внешней среды, т.е. любая живая клетка обеспечивает свои энергетические потребности за счет внешних ресурсов. К таким энергетическим ресурсам можно отнести питательные вещества, расщепляющиеся в клетке до менее энергетически ценных конечных продуктов

Освобождение энергии при катаболизме питательных веществ.

- □ При рассмотрении катаболизма различных субстратов условно можно выделить три этапа освобождения энергии:
 - 1. Подготовительный
 - 2. частичным распадом мономеров до таких соединений, как ацетил-КоА и метаболиты цикла Кребса щавелевоуксусная, α- кетоглутаровая, фумаровая кислоты.
 - 3. Третий этап это окончательный распад метаболитов до оксида углерода (IV) и воды с выделением энергии. Он протекает в аэробных условиях и представляет собой биологическое окисление

Подготовительный этап

□ На этом этапе происходит расщепление биополимеров, поступающих с пищей или находящихся внутри клетки, до мономеров. Энергетической значимости этот этап практически не имеет, так как происходит освобождение лишь 1% или менее энергии субстратов. Извлеченная на этом этапе энергия рассеивается в виде тепла

Этап 2

- Второй этап характеризуется частичным распадом мономеров до таких соединений, как ацетил-КоА и метаболиты цикла Кребса щавелевоуксусная, α-кетоглутаровая, фумаровая кислоты.
- На втором этапе число субстратов сокращается до нескольких.
- На этом этапе происходит освобождение до 20% энергии, заключенной в исходных субстратах, происходящее в анаэробных условиях.
- Часть этой энергии аккумулируетсяв фосфатных связях АТФ, а остальная рассеивается в виде тепла.
- АТФ в анаэробных условиях образуется из АДФ и фосфата, снятою с субстрата. Процесс образования АТФ из АДФ и фосфата, снятого с субстрата, называется субстратным фосфорилированием. Однако посредством реакций субстратного фосфорилирования образуется сравнительно небольшое количество АТФ.

Этап 3

- □ Третий этап это окончательный распад метаболитов до оксида углерода (IV) и воды.
- Он протекает в аэробных условиях и представляет собой биологическое окисление.
- Метаболиты, оставшиеся после второго этапа освобождения энергии, поступают в цикл Кребса, результатом которого являются восстановленные формы коферментов НАД и ФАД
- □ Снятый с метаболитов цикла Кребса водород является универсальным энергетическим топливом процесса **цепи биологического окисления** представленного цепью ферментов, локализованных во внутренней мембране митохондрий. Этот ансамбль ферментов представляет собой цепь оксидоредуктаз, где сопряженно с переносом протонов и электронов на молекулярный кислород происходит активирование неорганического фосфата и далее фосфорилирование АДФ с образованием АТФ. Окисление, сопряженное с синтезом АТФ, называется **окислительным фосфорилированием.**

Цепь биологического окисления

- это совокупность окислительных процессов в живом организме, протекающих с обязательным участием кислорода, сопряженное с процессом окислительного фосфорилирования.
- □ Синоним ТКАНЕВОЕ ДЫХАНИЕ

ЦБО

- □ Система митохондриального окисления мультиферментная система, постепенно транспортирующая протоны и электроны на кислород с образованием молекулы воды.
- Все ферменты митохондриального окисления встроены во внутреннюю мембрану митохондрий.
- □ Только первый переносчик протонов и электронов никотинамидная дегидрогеназа расположена в матриксе митохондрии.
- Этот фермент отнимает водород от субстрата и передает его следующему переносчику.
- Полный комплекс таких ферментов образует "дыхательный ансамбль" («дыхательную цепь»), в пределах которого атомы водорода отнимаются от субстрата, затем передаются последовательно от одного переносчика к другому, и, наконец, передаются на кислород воздуха с образованием воды.

- Существует строгая последовательность работы каждого звена в цепочке переносчиков.
- Эта последовательность определяется величиной РЕДОКС-ПОТЕНЦИАЛА (ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ПОТЕНЦИАЛА, сокращенно ОВП) каждого звена.
- □ ОВП это химическая характеристика способности вещества принимать и удерживать электроны.
- □ Выражается в вольтах (V).
- □ Вещества с положительным ОВП окисляют водород (отнимают от него электроны), вещества с отрицательным ОВП окисляются самим водородом.
- □ Самый низкий ОВП имеет начальное звено цепи, самый высокий у кислорода, расположенного в конце цепочки переносчиков.
- □ Таким образом, передача водорода идет от более низкого к более высокому ОВП.
- Перенос водорода и электронов возможен только в одном направлении в порядке возрастания их ОВП: от -0.32V у никотинамидных дегидрогеназ (первого компонента главной цепи MtO) до 0.82V у O_2 , обладающего самым высоким редокс-потенциалом.

□ На одной из стадий происходит разделение атомов водорода на H⁺ и электроны. Протоны остаются временно в окружающей среде, а электроны идут дальше по цепи и в ее конце используются для активации O₂. Кислород является конечным акцептором электронов.

$$O_2 + 4e \longrightarrow 2O^{-2}$$

(полное восстановление кислорода)

□ Все реакции, происходящие в дыхательной цепи, сопряжены. Переносчики водорода и электронов расположены в строгом порядке, в соответствии с величиной их редокс-потенциала.

В цепи биологического окисления высокоэнергетические электроны и протоны водорода перемещаются по многоступенчатой цепи переносчиков, как по лестнице, идущей вниз. При переходе с высшей ступени на низшую электрон теряет энергию, которая используется для образования высокоэнергетической связи в АТФ.

□ При прохождении электронов и протонов водорода по «ступенькам» этой цепи до кислорода за счет их энергии три молекулы АДФ фосфорилируются до трех молекул АТФ. В результате присоединения к кислороду четырех электронов (e^-), пришедших из цепи переноса, и четырех протонов (H^+) из водной среды молекула кислорода восстанавливается до двух молекул воды: $0_2 + 4e^- + 4H^+ \rightarrow 2H_20$

- □ В настоящее время различают три варианта дыхательных цепей:
- 🛮 1) ГЛАВНАЯ (ПОЛНАЯ) ЦЕПЬ
- □ 2)УКОРОЧЕННАЯ (СОКРАЩЕННАЯ) ЦЕПЬ
- 3)МАКСИМАЛЬНО УКОРОЧЕННАЯ (МАКСИМАЛЬНО СОКРАЩЕННАЯ) ЦЕПЬ.

ГЛАВНАЯ (ПОЛНАЯ) ЦЕПЬБИОЛОГИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ

Ферменты биологического окисления

- □ КЛАСС оксидоредуктазы
- □ 1. дегидрогеназы:
- 1.1. никотинзависимые дегидрогеназы (кофактор -НАД)
- 1.2. флавинзависимые дегидрогеназы (ФМН, ФАД)
- □ 2. оксидазы цитохромы (кофактор железо)

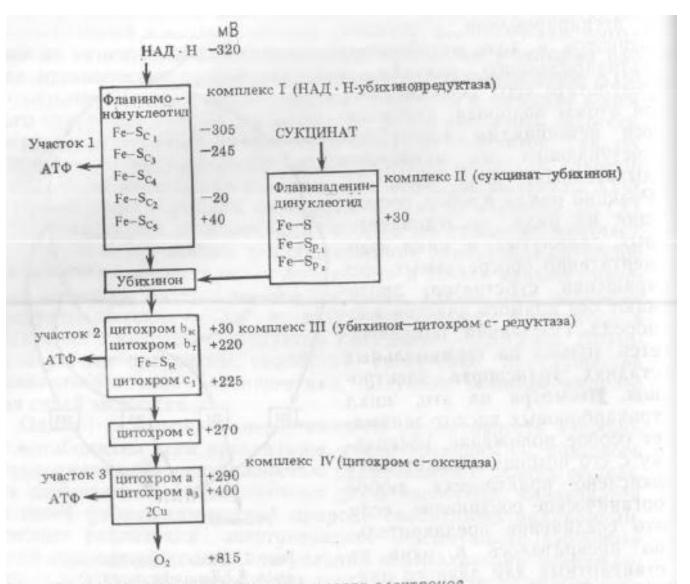


Рис. 8. Митохонориальная цепь тринспорта электронов

Стрелки указывают направление транспорта электронов и участки образования АТФ. Цифры — окислительно-восстановительный потенциал (в мВ) переносчиков дыхательной цепи (Williams, 1981)

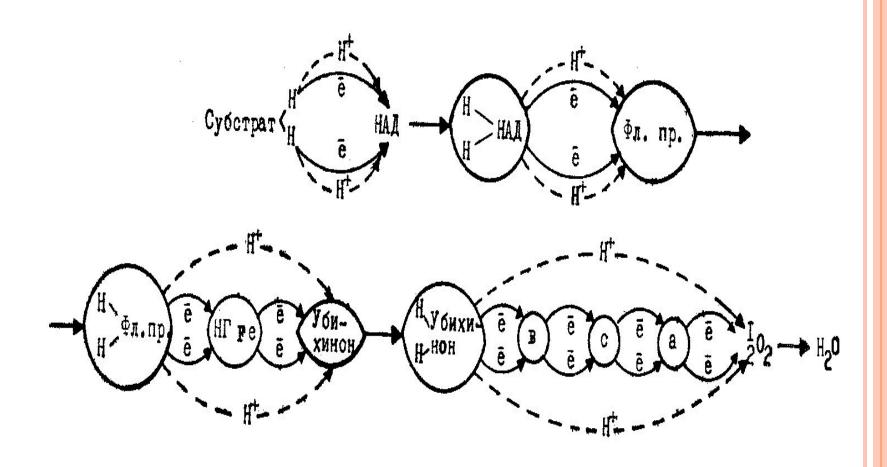
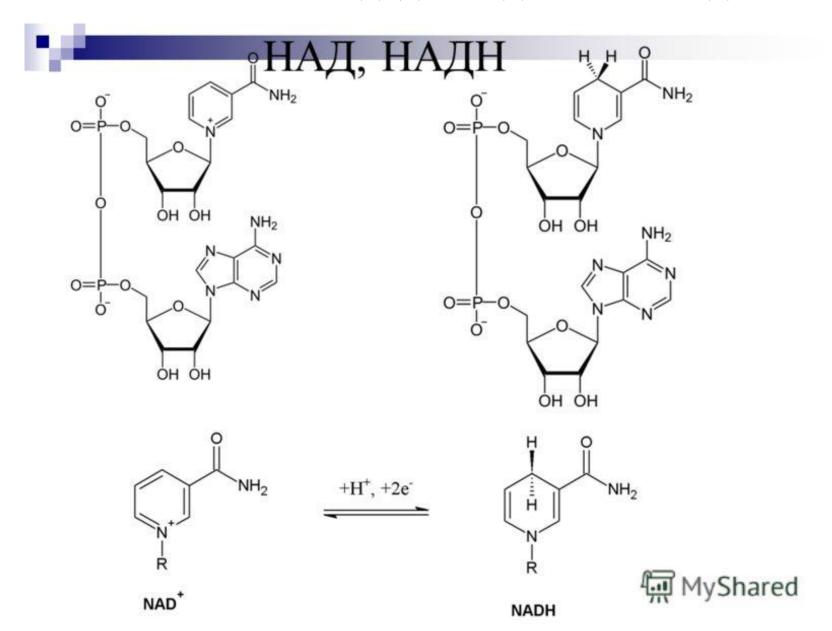


Рис. 12. Транспортировка электронов и протонов в дыхательной цепи.

Никотинамидадениндинуклеотид



Флавинмононуклеотид

Флавинмононуклеотид (ФМН)

МЕХАНИЗМ УЧАСТИЯ ФМН В ПЕРЕНОСЕ ВОДОРОДА.

Kohзиm Q (KoQ)

Убихинол (CoQH₂)

Семихинон (свободный радикал, CoQH⁺)

Убихинон (CoQ)

Цитохромы

- Дальнейший перенос электронов от KoQ на кислород осуществляется системой цитохромов, состоящих из рада гемопротеинов, расположенных в порядке возрастания окислительно-восстановительных потенциалов, что обеспечивает упорядоченную передачу электронов.
- Цитохромы а и а3 содержат в своем составе дополнительно и атом меди
- При транспорте электронов в направлении увеличения окислительно-восстановительных потенциалов происходят следующие процессы:

$$Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$$

 $Cu^{+} \leftrightarrow Cu^{2+}$

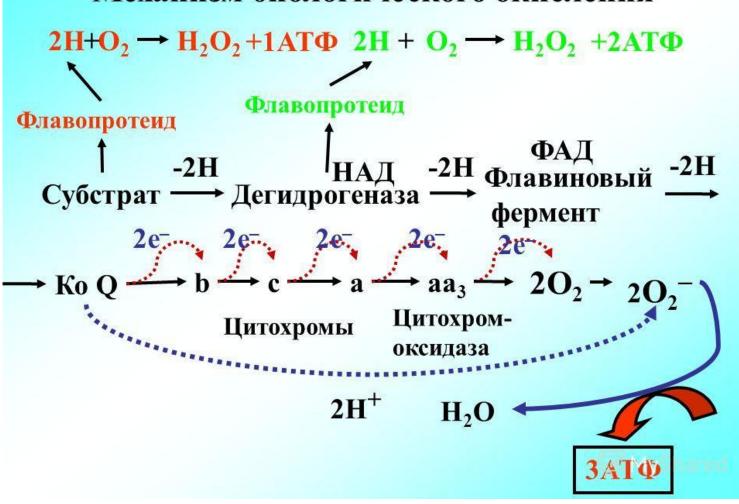
Переносчики электронов (цитохромы)

$$2 Fe^{3+} \stackrel{+ 2 e^{-}}{\rightleftharpoons} 2 Fe^{2+}$$

$$O_2 + 4e ----> 2O^{-2}$$

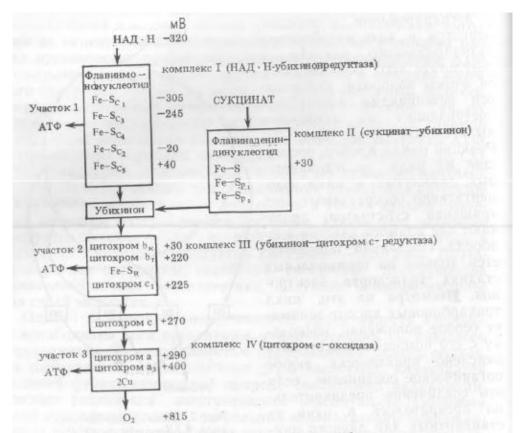
$$2O^{-2} + 4H^{+} - - > 2H_{2}O$$

Механизм биологического окисления



УКОРОЧЕННАЯ (СОКРАЩЕННАЯ, неполная) ЦЕПЬ

 Взаимодействие субстрата с ФАД, минуя стадии с НАД и ФМН, поэтому энергетический выход 2 молекулы АТФ



Структура ФАД

МАКСИМАЛЬНО УКОРОЧЕННАЯ (МАКСИМАЛЬНО СОКРАЩЕННАЯ) ЦЕПЬ

$$\square$$
 2H⁺+2O \leftrightarrow H₂O₂

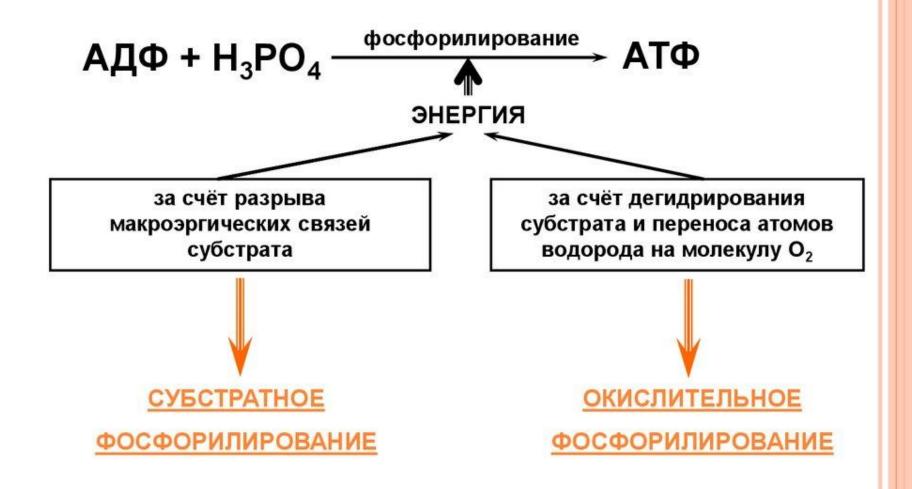
$$2H_2O_2 \xrightarrow{\kappa amaлaзa} O_2 + 2H_2O$$

Окислительное фосфорилирование

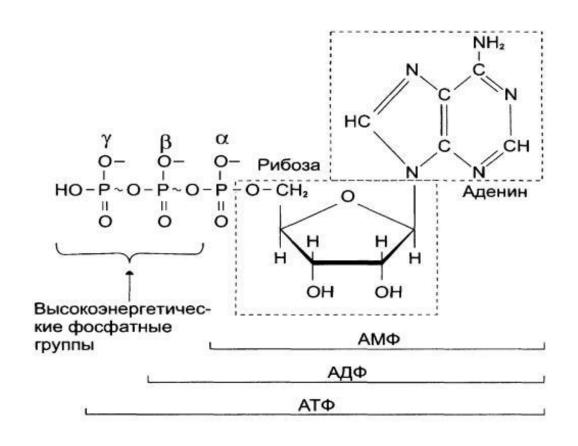
□ Процесс синтеза АТФ из АДФ и H₃PO₄, за счёт энергии транспорта электронов по ЦПЭ называется окислительным фосфорилированием

- □ Процессы окисления в дыхательной цепи и синтез АТФ тесно взаимосвязаны (сопряжены).
- □ При этом ведущим процессом является транспорт электронов, а сопутствующим является фосфорилирование.
- □ Участки дыхательной цепи, на которых происходит синтез АТФ, называются *участками сопряжения*.
- \square в **полной цепи** их **три** (I, III, IV окислительные комплексы) *3 молекулы АТФ*
- \square В **короткой** дыхательной цепи их **два** (III IV комплексы) *2 молекулы АТФ*

Пути синтеза АТФ



Аденозинтрифосфорная кислота (АТФ)



Структура АТФ