

24. Biologické oxidace

Oxidace jako přenos elektronů – donor : akceptor

Směr přenosu – závislost E (formálně E_0)

$$\Delta G^0 = - nF \cdot \Delta E^0 \quad \Delta G = - nF \cdot \Delta E$$

$$E' = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left(\frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \right)$$

pojem E' pro nestandardní podmínky

Význam oxidoredukčních pochodů v biochemii

- přeměna substrátů (často oxygenace, hydroxylace, syntézy)
- energetický význam – uvolňování resp. ukládání metabolicky využitelné energie

Enzymy skupiny oxidoreduktas – EC 1...

Názvosloví – donor:akceptor oxidoreduktasa

Triviální

- dehydrogenasy odebírají elektrony ze substrátu
- oxidasy předávají elektrony na kyslík (finální akceptor) – tvoří H_2O
- aerobní dehydrogenasy (přenos elektronů ze substrátu na kyslík) – tvoří H_2O_2
- reduktasy (jiný akceptor)
- peroxidasy, katalázy
- oxygenasy (mono- a di-)

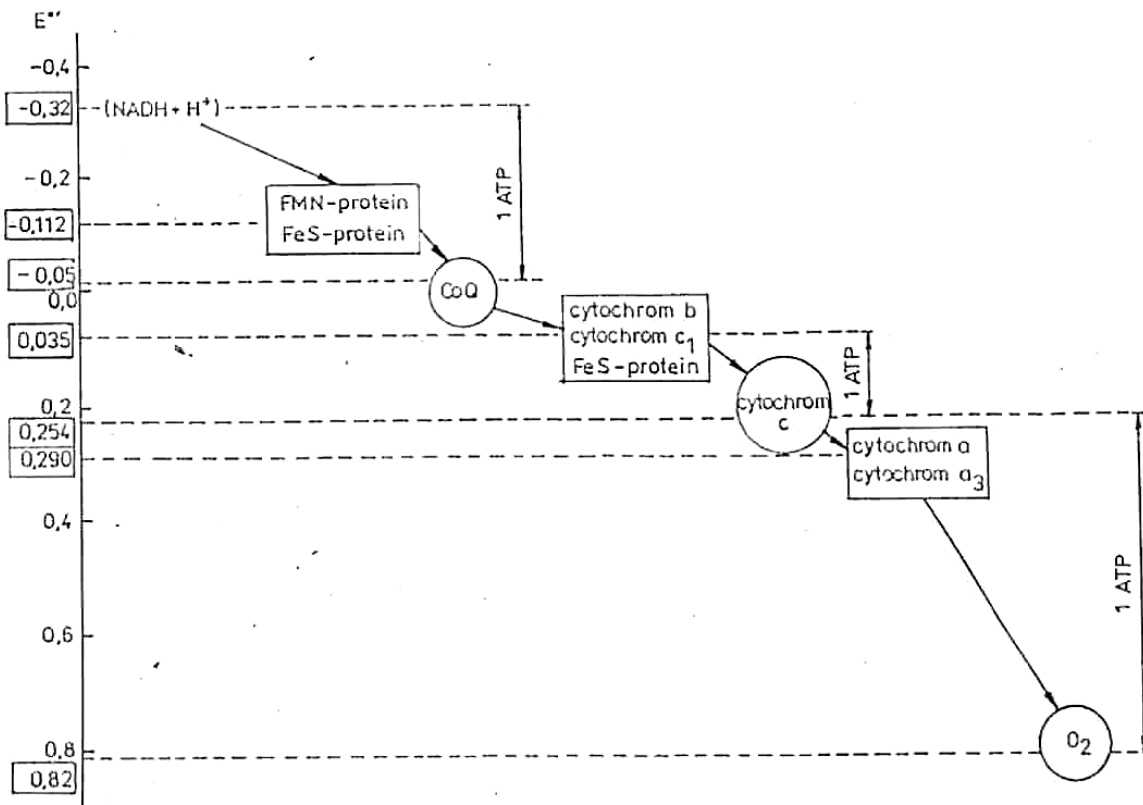
Pochody zajišťující transformaci a využívání energie

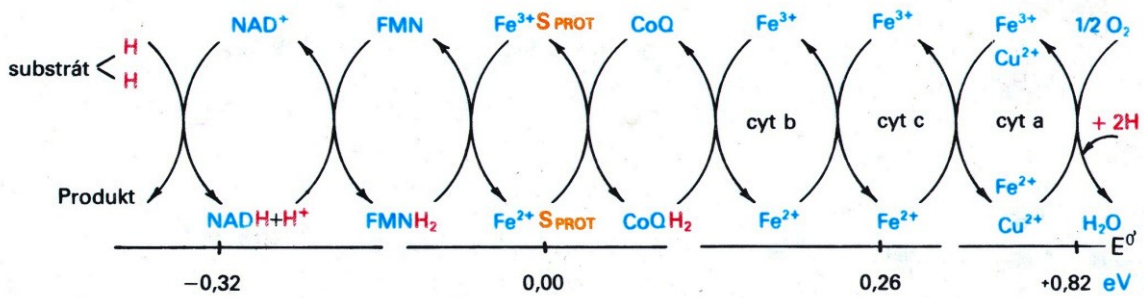
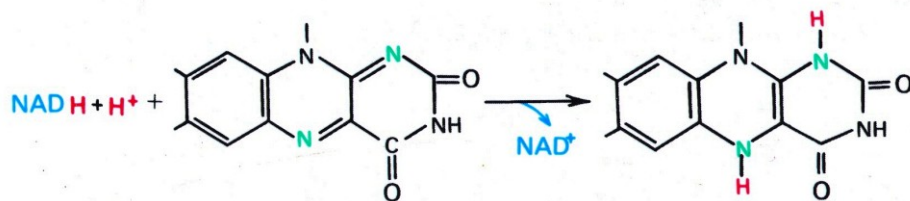
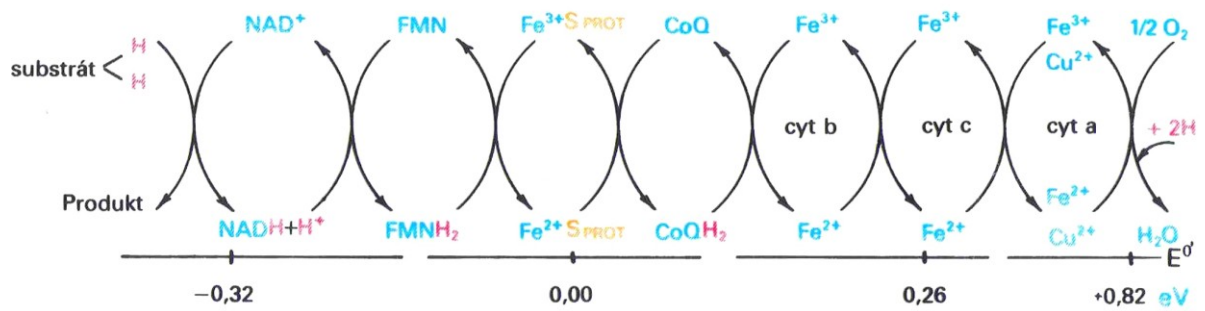
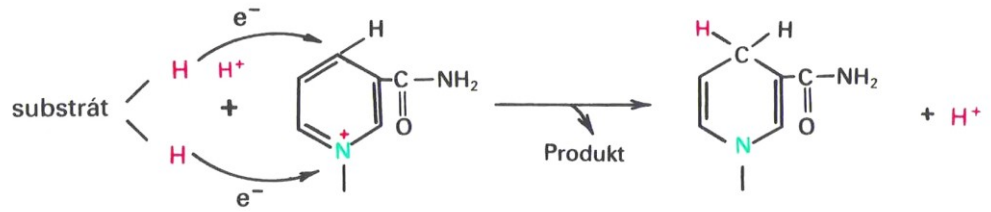
Jednoduchý pochod – jednostupňová oxidace – energie jako teplo

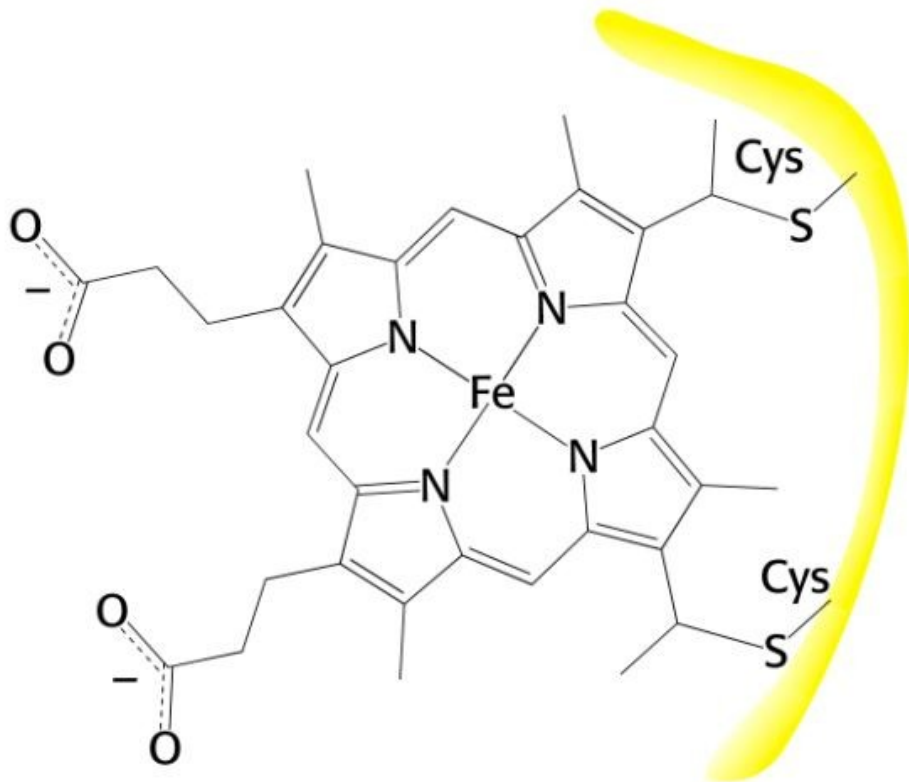
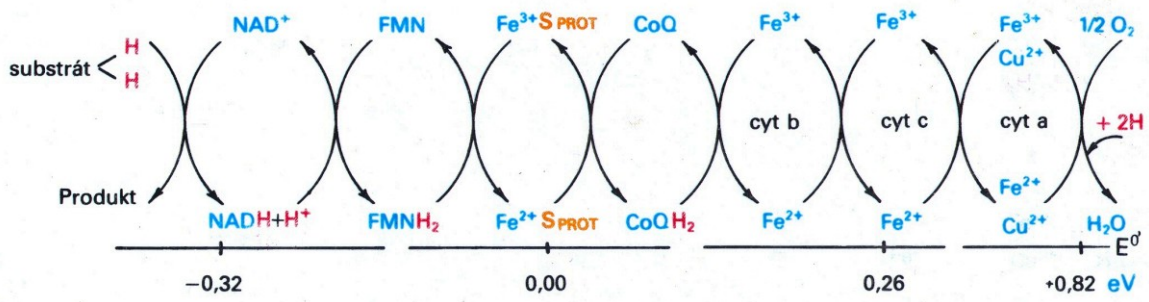
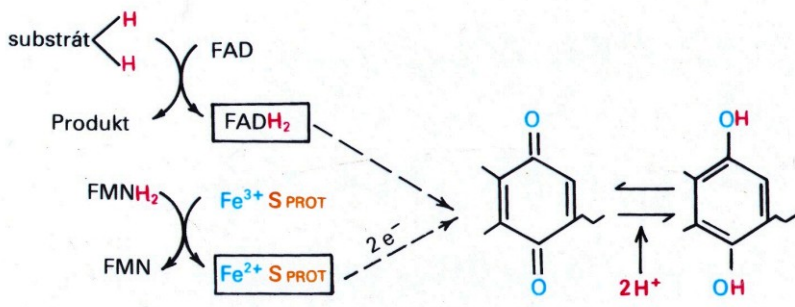
Složité systémy enzymů jako přenašečů elektronů – konverze energie na metabolicky využitelnou formu (typicky ATP, ale i jiné)

Dýchací řetězec – oxidace substrátů – přenos elektronů na finální akceptor (též řetězec přenosu elektronů)

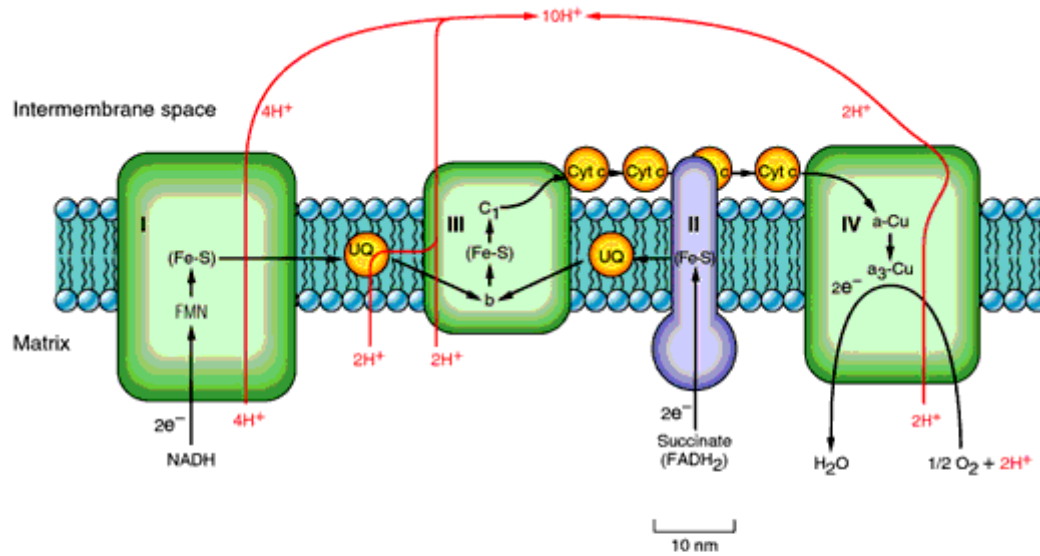
Uspořádání přenašečů – sekvence dle E^0





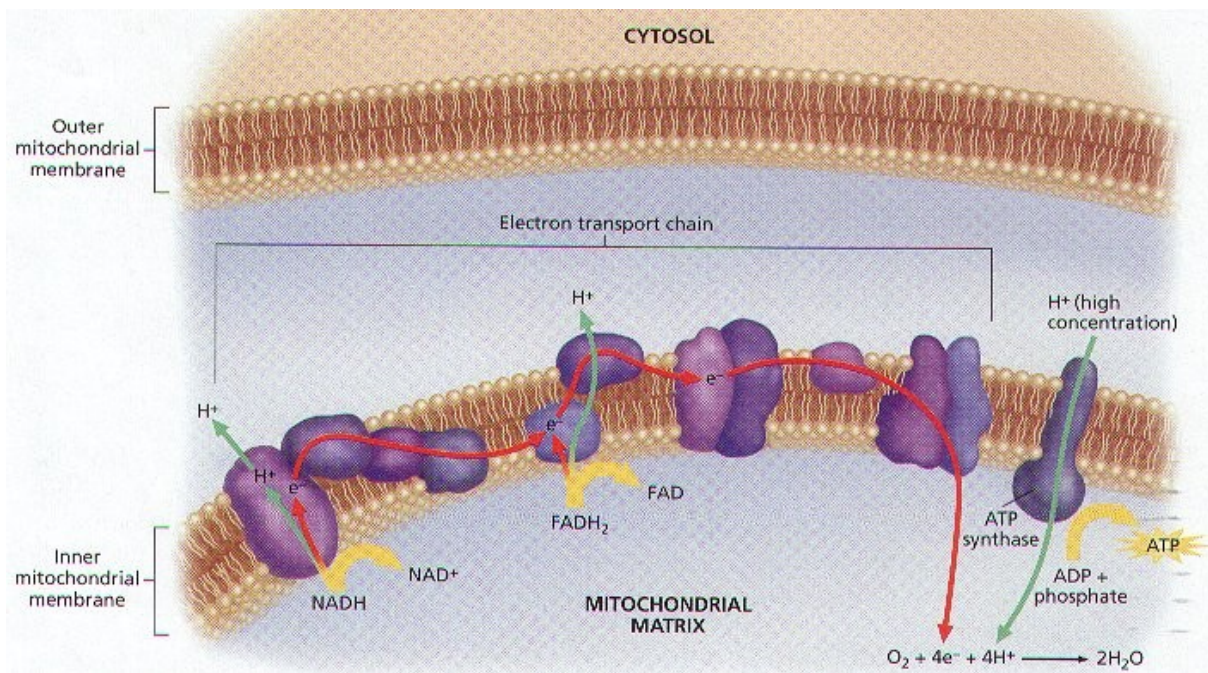


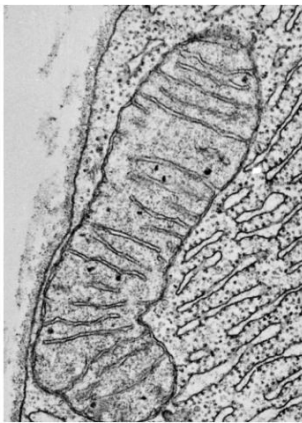
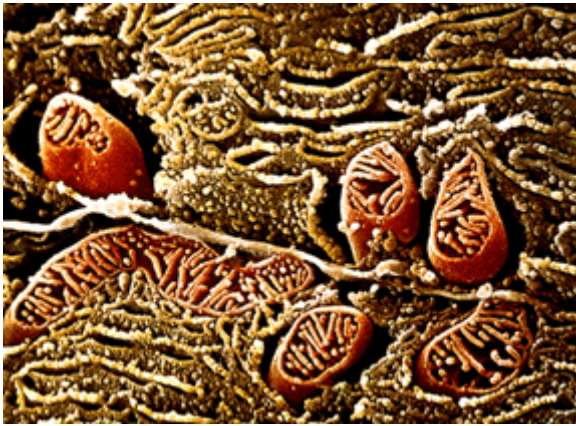
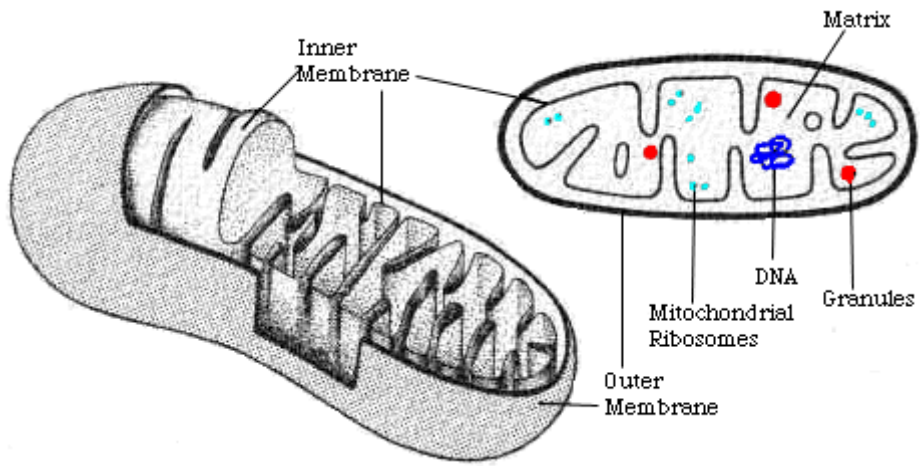
Organisace – komplexy v membráně (vnitřní mitochondriální, cytoplasmatická u prokaryont)



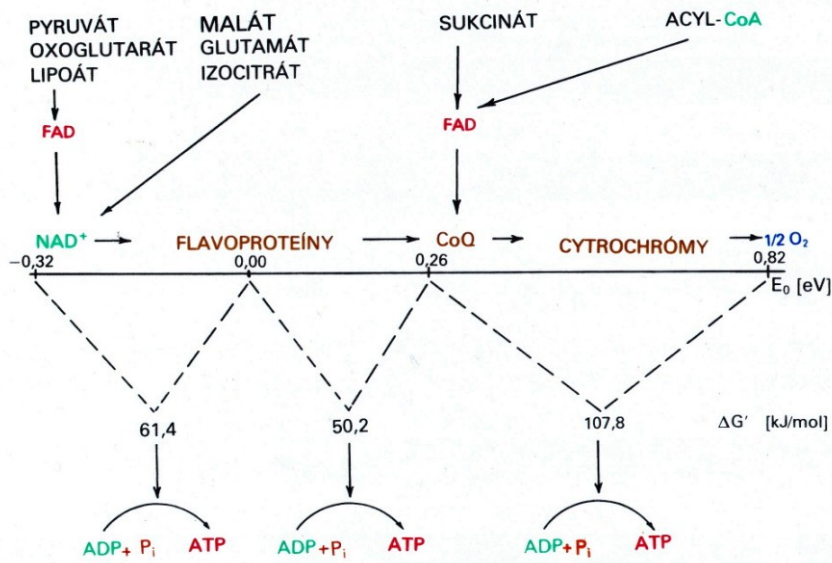
	Complex I NADH Dehydrogenase	Complex III Cytochrome bc_1	Complex II Succinate dehydrogenase	Complex IV Cytochrome c Oxidase
SUBUNITS Mammalian				
mtDNA	7	1	0	3
nDNA	35	10	4	10
TOTAL	42	11	4	13

Copyright 1999 John Wiley and Sons, Inc. All rights reserved.





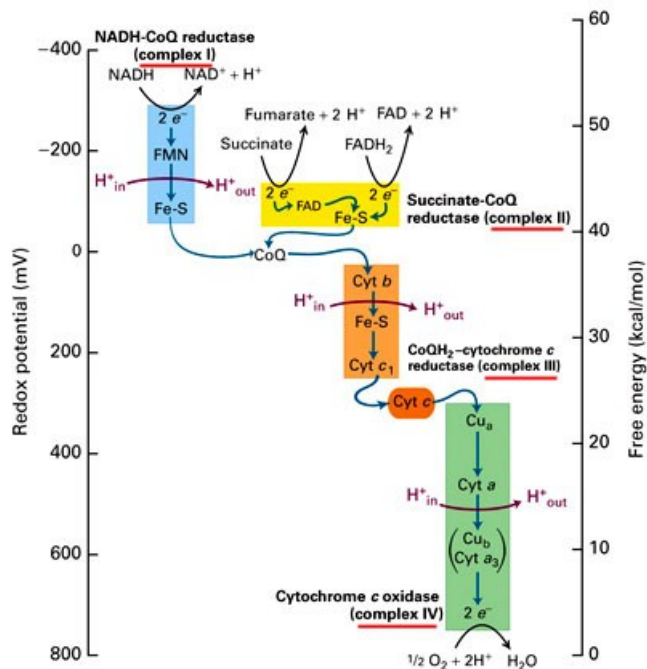
Konverze energie – sprážení oxidace a fosforylace ADP - tvorba ATP **oxidační fosforylací**

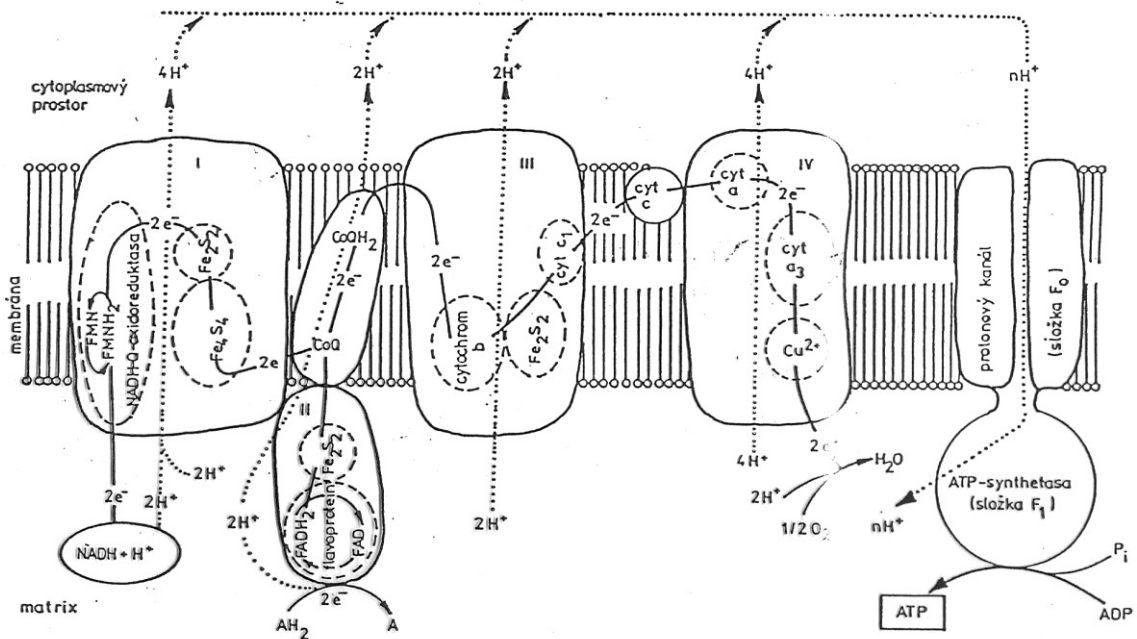


P/O kvocienty – experimentální průkaz

Teorie makroergického intermediátu

Chemiosmotická teorie – P. Mitchell (1961, Ne 1978)





Gradient protonů jako forma energie

Protonmotivní síla – kvantitativní vyjádření této potenciální energie

Chemický potenciál gradientu látky $\Delta G = RT \cdot \ln (c_i/c_o)$

$$H^+ \quad \Delta G = RT \cdot \ln ([H^+]_i/[H^+]_o) = -2,3RT \cdot (pH_i - pH_o) = \mathbf{59mV \cdot \Delta pH}$$

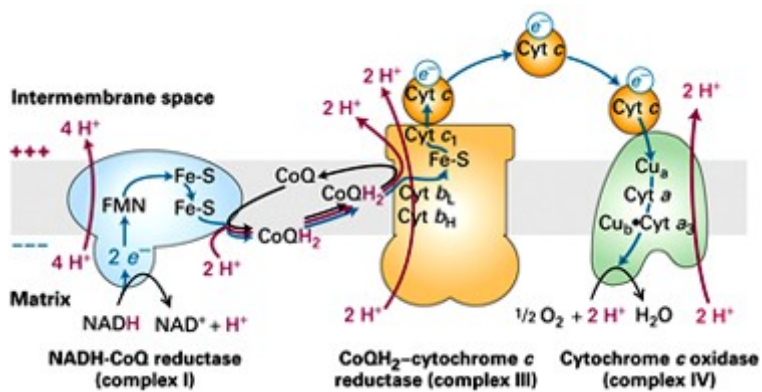
Elektrická energie přenosu iontu $\Delta G = nF \cdot \Delta \Psi$, u H^+ $n=1$

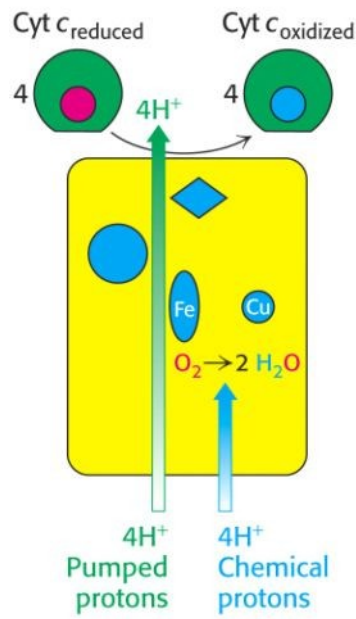
Celkově $\Delta G = nF \cdot \Delta \Psi - 2,3RT \cdot \Delta pH$

$\Delta p = \Delta G/F$ $\Delta p = \Delta \Psi - \mathbf{0,059mV \cdot \Delta pH}$

$$\Delta \Psi = 0,17 \quad \Delta pH = 0,5 \quad \Delta p = 0,20 V \quad (85\% + 15\%)$$

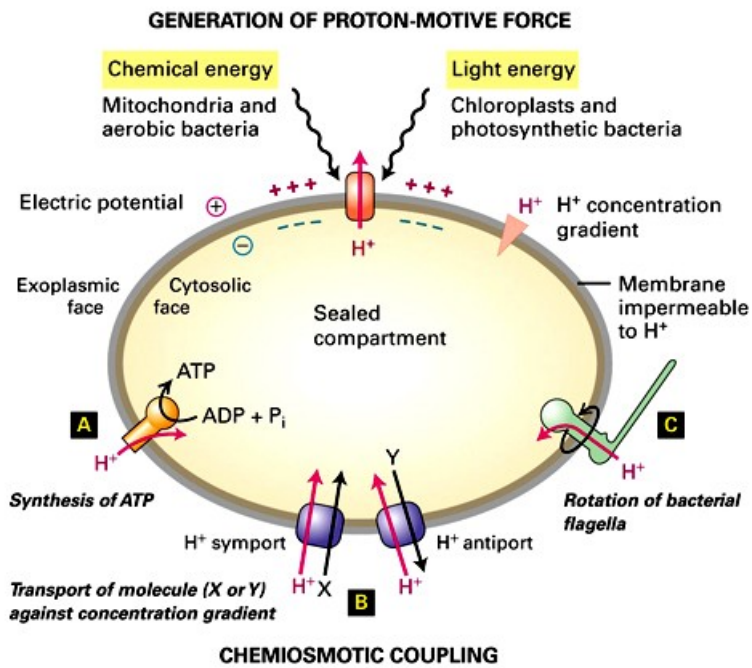
Mechanismus vzniku – „chemické a pumpované protony“





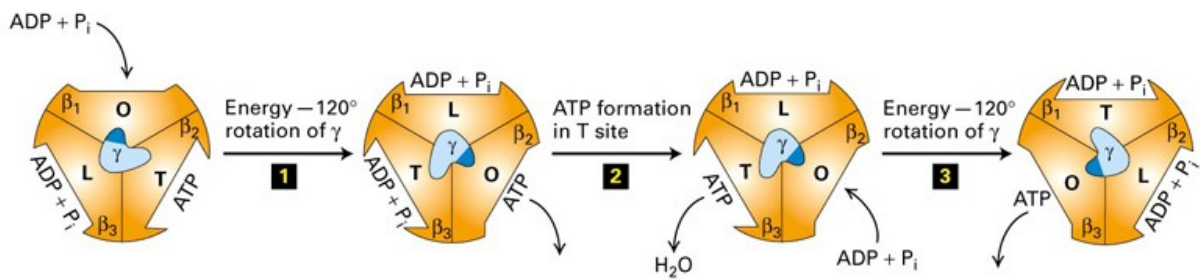
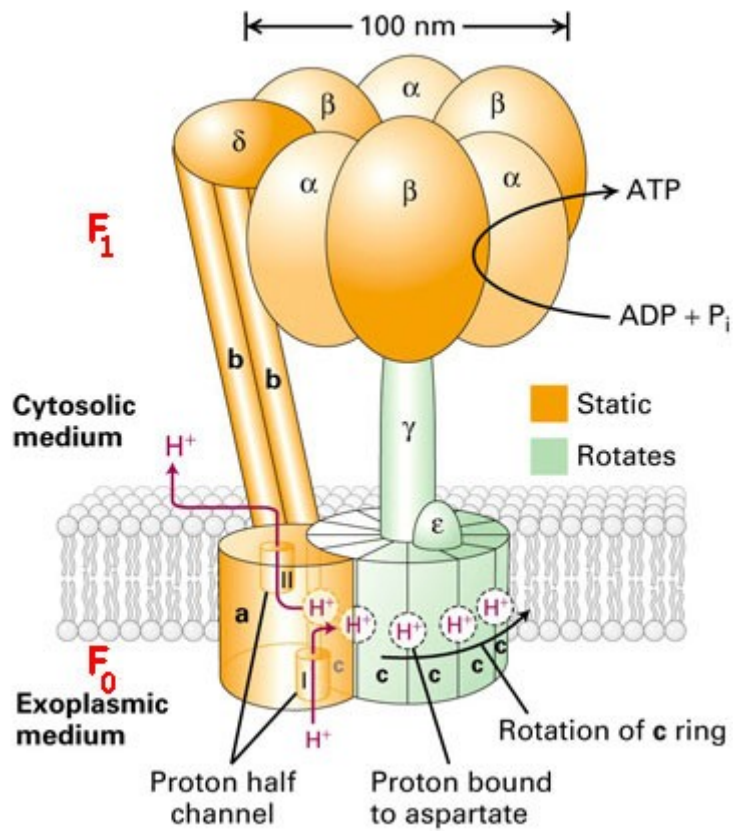
Využití

- osmotická práce (sekundární membránový transport)
- tvorba ATP



Komplex V – F₀F₁-ATPase

Mechanismus – P. Boyer, J. Walker – Nc 1997



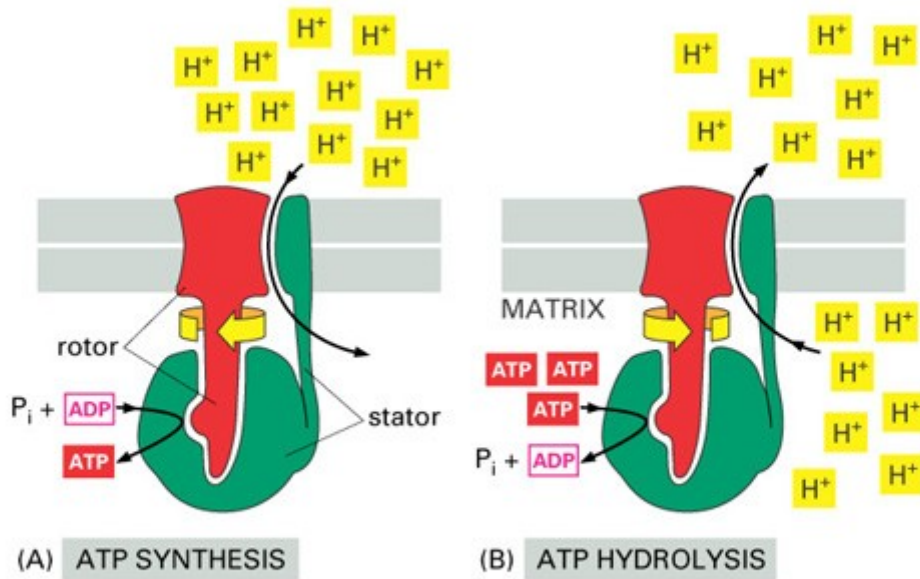
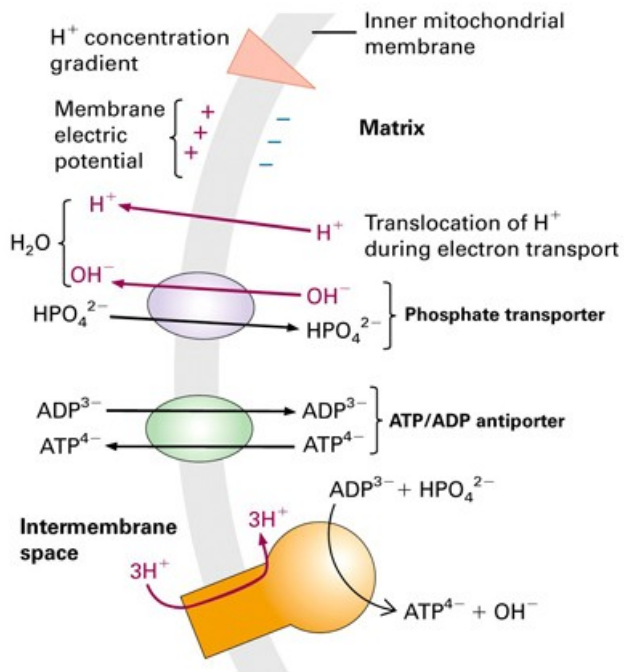
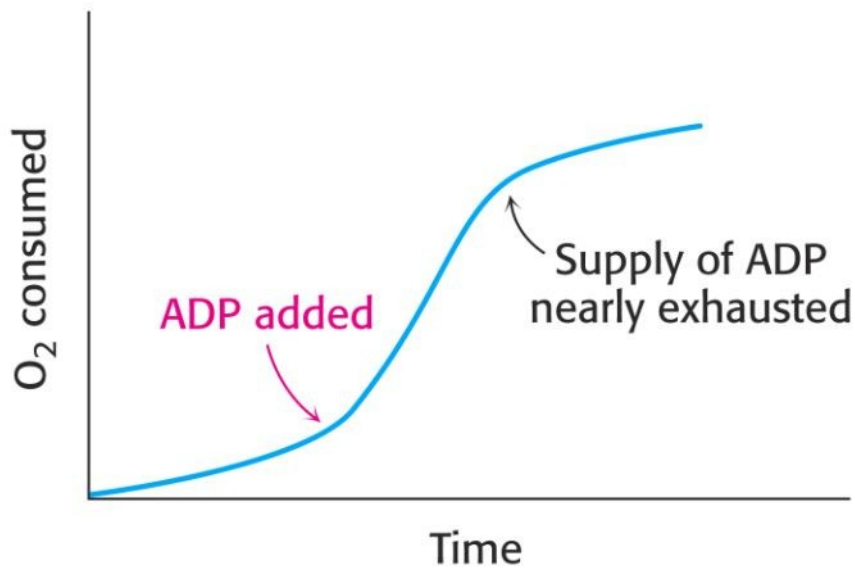


Figure 14-15 Essential Cell Biology, 2/e. (© 2004 Garland Science)

Vztah k cytoplasmě



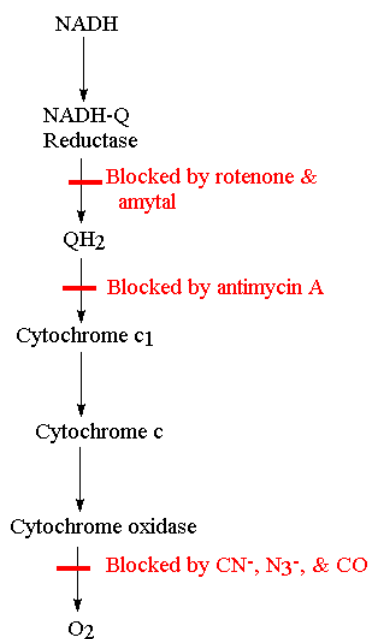
Respirační kontrola – regulace spotřeby substrátu

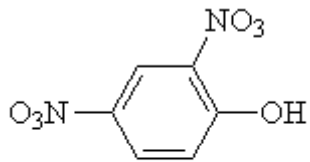


Umělé donory a akceptory elektronů

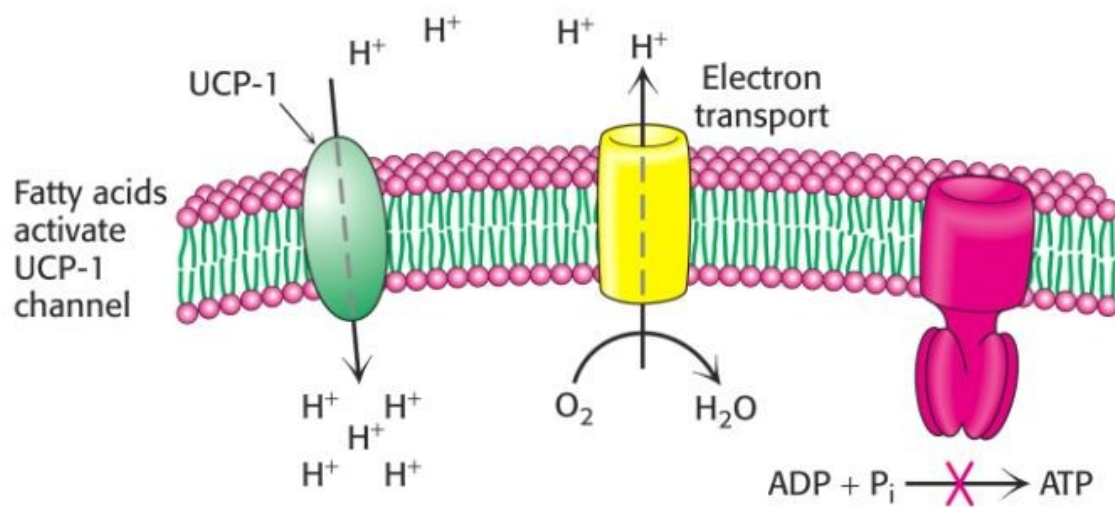
Inhibitory

- inhibitory transportu elektronů
- rozpojovače
- inhibitory H^+ -ATPasy





2,4-dinitrophenol
DNP



Alternativní respirace – finální akceptory jiné než kyslík (nitrátová, sulfátová aj.)

Anorganické donory elektronů (kovy, amoniak, síra)

Metanogeny

ROS

