



# BIOENERGETIKA

Iveta Třísková

# Základní pojmy

- **Termodynamika** – věda studující přeměny energie doprovázející přírodní děje
- **Termodynamický systém (soustava)** – část světa, kterou se zabýváme
  - ✓ Otevřený systém – vyměňuje s okolím hmotu i energii
  - ✓ Uzavřený systém – vyměňuje s okolím energii, ale ne hmotu
  - ✓ Izolovaný systém – nevyměňuje s okolím hmotu ani energii

# Vnitřní energie

- Celková energie systému
- Stavová veličina

$$\Delta U = q + w$$

**Vnitřní energie izolovaného systému je konstantní ( $q = 0$ ;  $w = 0$ )**

**První termodynamický zákon**

# Co je to enthalpie?

- Stavová veličina

$$H = U + pV$$

Definice enthalpie

$$\Delta H = q_p$$

Teplo přenesené za konstantního tlaku



Odvození

✓ Za běžných biochemických podmínek je změna enthalpie skutečně rovna teple přijatému systémem v průběhu studovaného děje

$$\Delta H = q_p$$

Když  $U = U+dU$ ;  $p = p+dp$ ;  $V = V+dV$  (infinitesimální změna vztahu systému)

$$H = U+pV$$

$$H+dH = (U+dU)+(p+dp)\cdot(V+dV) = U+dU+pV+dVp+dpV+dpdV$$

$$U+pV = H$$

$$H+dH = H+dU+pdV+Vdp \longrightarrow dH = dU+pdV+Vdp$$

$$dU = dq+dw$$

$$dH = dq+dw+pdV+Vdp$$

$$dw = -pdV$$

$$p = \text{konst.} \rightarrow dp = 0$$

System koná pouze  
objemovou práci

$$dH = dq+Vdp$$

$$dH = dq$$

# Entropie a pravděpodobnost

Statistická entropie

$$S = k \ln W$$

Boltzmannův vzorec pro entropii

$$k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}{6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$W$  = počet mikrostavů, tj. počet způsobů, kterými mohou být molekuly systému uspořádány tak, aby byla celková energie systému zachována

$W = 1$  (pouze jediný mikrostav, tedy jeden možný způsob k dosažení dané energie)  $\rightarrow S = 0$

$W > 1$  (více mikrostavů)  $\rightarrow S > 0$

*Entropie je měřítkem pravděpodobnosti stavu systému*



# Entropie

- Míra neuspořádanosti systému
- Ukazatel směru samovolné změny

**Entropie izolovaného systému během spontánní změny roste,  $\Delta S_{\text{tot}} > 0$**

**Druhý termodynamický zákon**

# Termodynamická definice entropie

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T}$$

Definice změny entropie

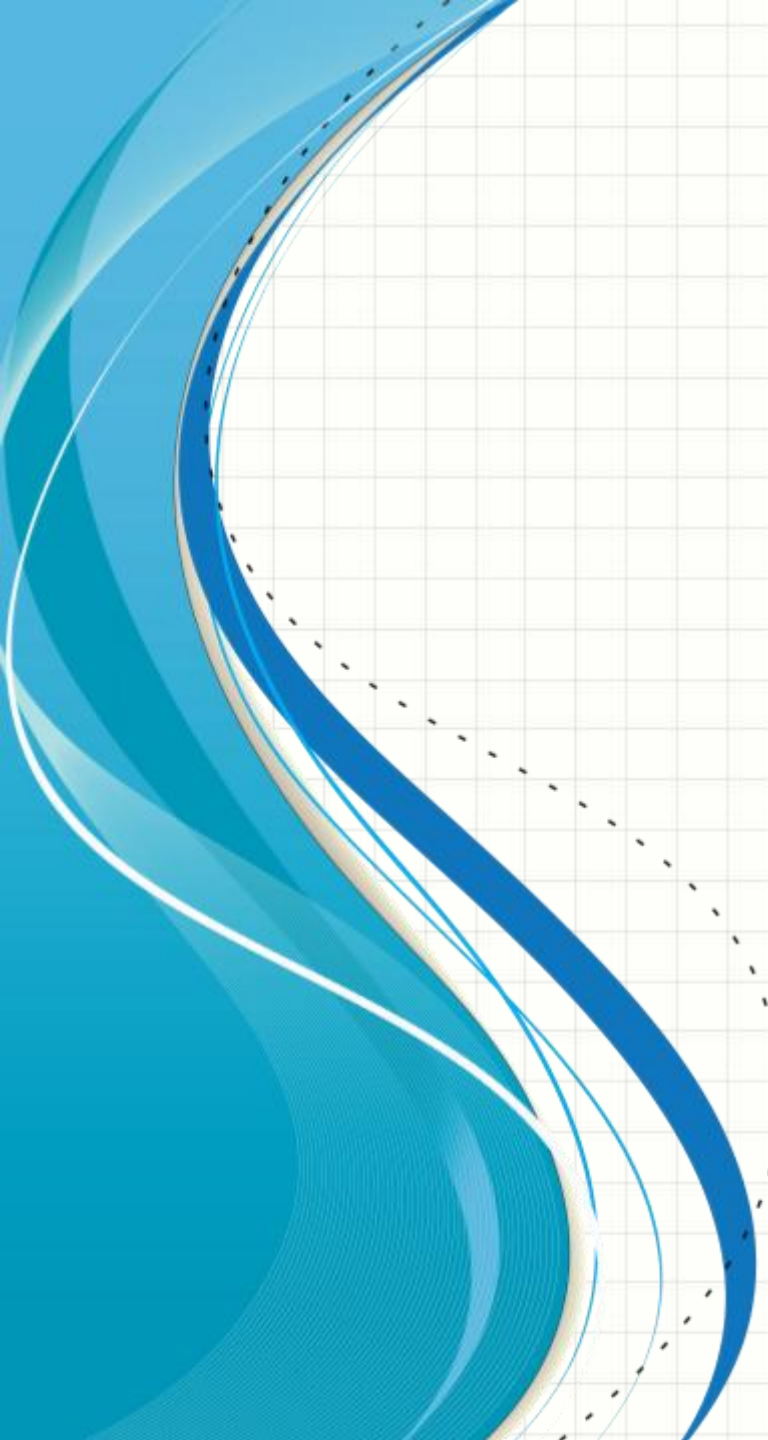
$$dS \geq \frac{dq}{T}$$

Clausiova nerovnost

Pro izolovaný systém  $dS \geq 0$

*Entropie izolovaného systému roste nebo zůstává konstantní, nemůže však klesat*





# **PŘEMĚNY ENERGIE V ORGANISMECH**

# Živé organismy

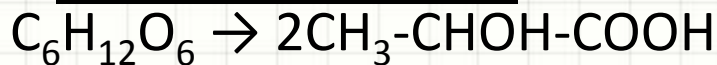
- Otevřené systémy
- **Fototrofní organismy** – absorbují světelnou energii a ve světelné fázi fotosyntézy ji ukládají do ATP (**fotofosforylace**)
- **Chemotrofní organismy** – získávají potřebnou energii chemickými transformacemi látek z vnějšího prostředí (oxidace živin)
  - a) chemolithotrofní organismy – zdrojem energie a živin jsou jednoduché anorganické sloučeniny ( $H_2O$ ,  $H_2S$ ,  $NH_3$ ,  $CO_2$ )
  - b) chemoorganotrofní organismy – zdrojem energie jsou organické látky (dehydrogenace)
- ✓ Aerobní organismy – oxidují organické látky kyslíkem
- ✓ Anaerobní organismy – jiné oxidační činidlo

# Živé organismy

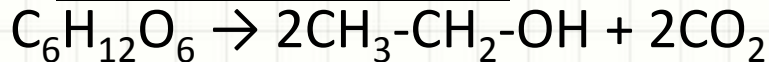
Člověk - **chemoorganotrofní (=chemoheterotrofní) aerobní organismus**.  
Rozkladem neboli oxidací organických látek (**tuky, sacharidy, bílkoviny**), získává lidský organismus energii nezbytnou pro život.

Enzymové systémy fermentujících buněk – rozkládají organické látky sekvencí exergonických dějů; sumární rovnice tohoto procesu **nemá charakter redoxní reakce** → buňky nepotřebují přijímat oxidační činidla z vnějšího prostředí a konečným akceptorem vodíku jsou u nich meziprodukty metabolických cest

➤ Mléčná fermentace

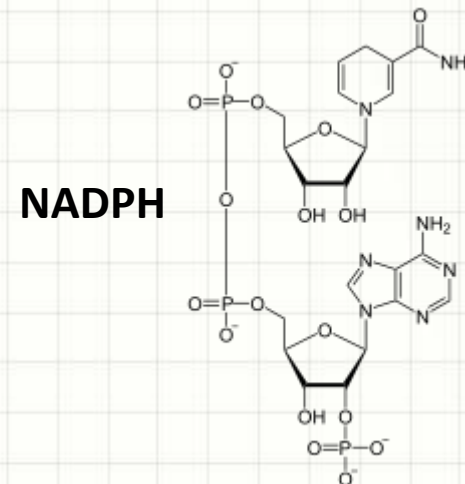
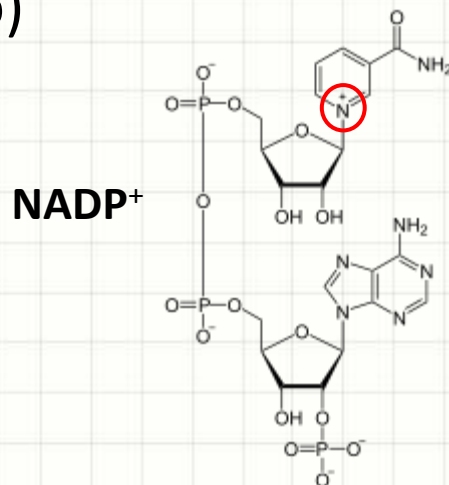


➤ Alkoholové kvašení



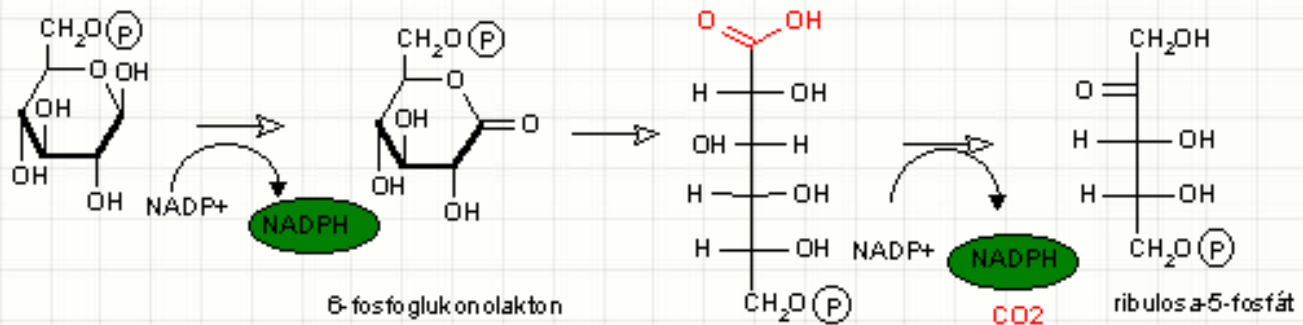
# NADP<sup>+</sup>/NADPH

- **NADP<sup>+</sup>** (nikotinamidadenindinukleotidfosfát) - fosforylovaná forma **NAD<sup>+</sup>** (nikotinamidadenindinukleotid)
- Kofaktor oxidoreduktáz (enzymů katalyzujících oxidoredukční děje).
- **NAD<sup>+</sup>/NADH** dodává protony (H<sup>+</sup>) a elektrony (e<sup>-</sup>) do dýchacího řetězce v mitochondrii (syntéza ATP)
- **NADP<sup>+</sup>/NADPH** je využíván v cytoplazmě k syntetickým procesům (např. syntéza mastných kyselin, syntéza steroidních látek, syntéza oxidu dusnatého)



# Syntéza NADPH

- Redukce oxidované formy  $\text{NADP}^+$
- Pentózový cyklus (houby, živočišné buňky)

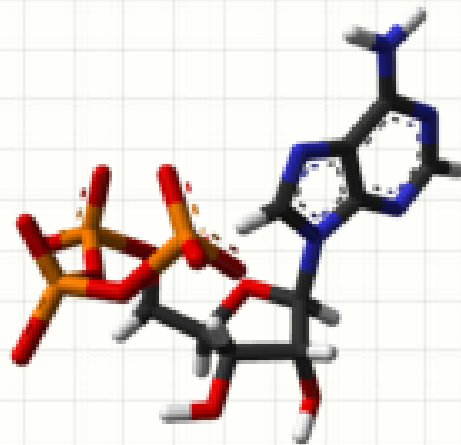
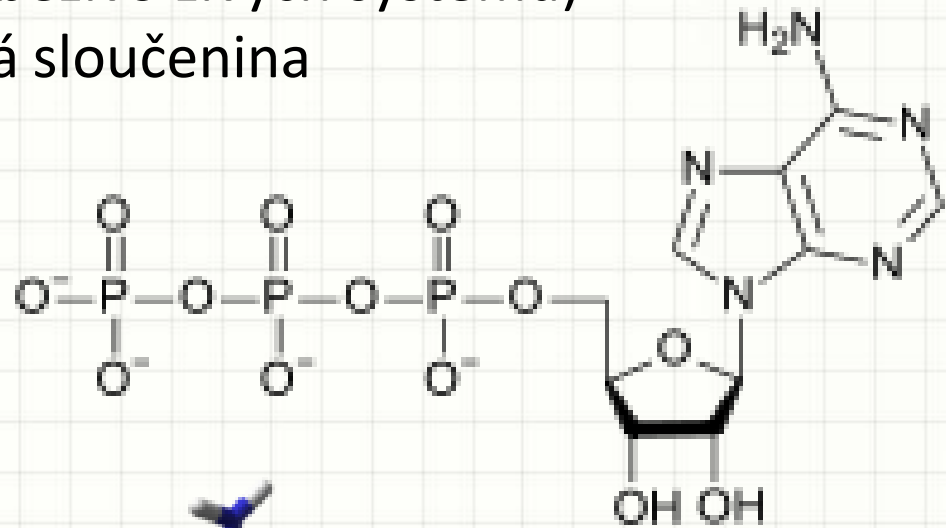


- Světelná část fotosyntézy (rostlinné buňky)



# Osud ATP v organismu

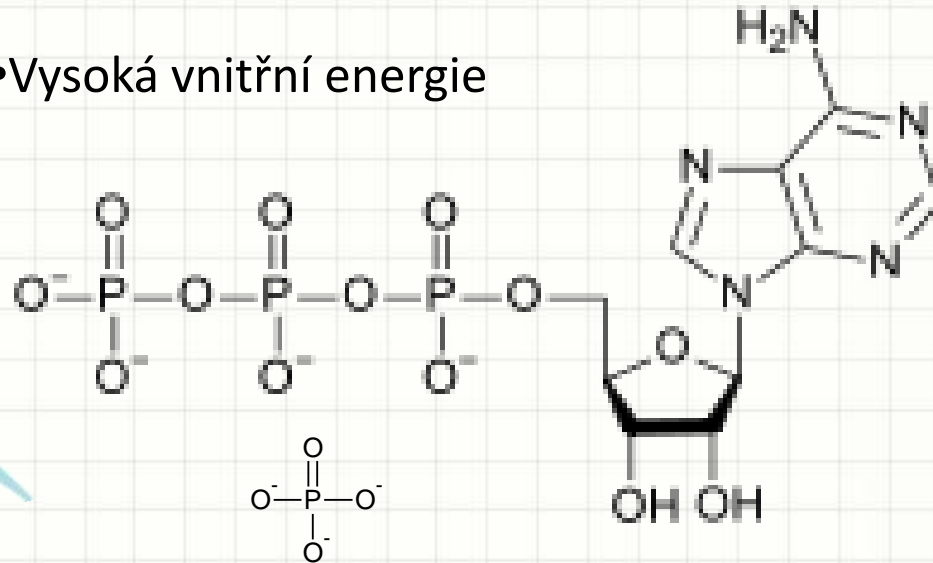
- **ATP** –adenosintrifosfát
- Dominantní sloučenina bioenergetiky (nejběžnější energetické oběživo živých systémů)
- Makroergická sloučenina





# Osud ATP v organismu

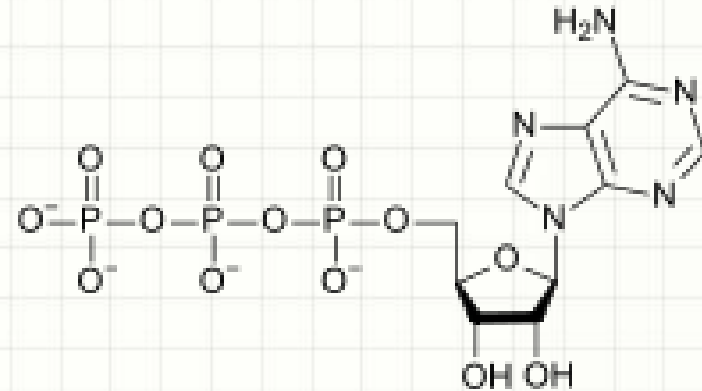
- Vysoká vnitřní energie



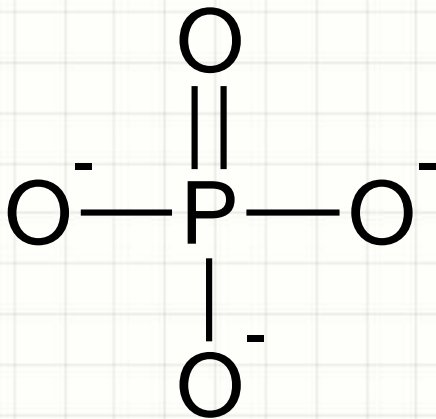
## Důvody:

1. Trifosfátový řetězec je při neutrálním pH téměř plně disociován; čtyři záporné náboje na sebe působí značnou elektrostatickou odpudivou silou (oddálení nabitých fosfátových skupin → snížení elektrostatické energie systému)
2. S rostoucím počtem možných rezonančních stavů klesá energie systému; trifosfátový řetězec může existovat v několika rezonančních stavech (některé atomy kyslíku oscilují mezi nenabitým a anionickým stavem). Rozštěpením molekuly ATP roste počet rezonančních stavů a energie systému je nižší

# Osud ATP v organismu



## Resonanční struktury



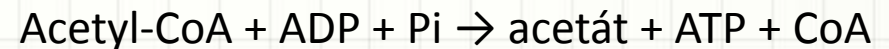
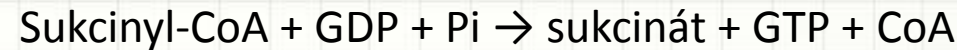
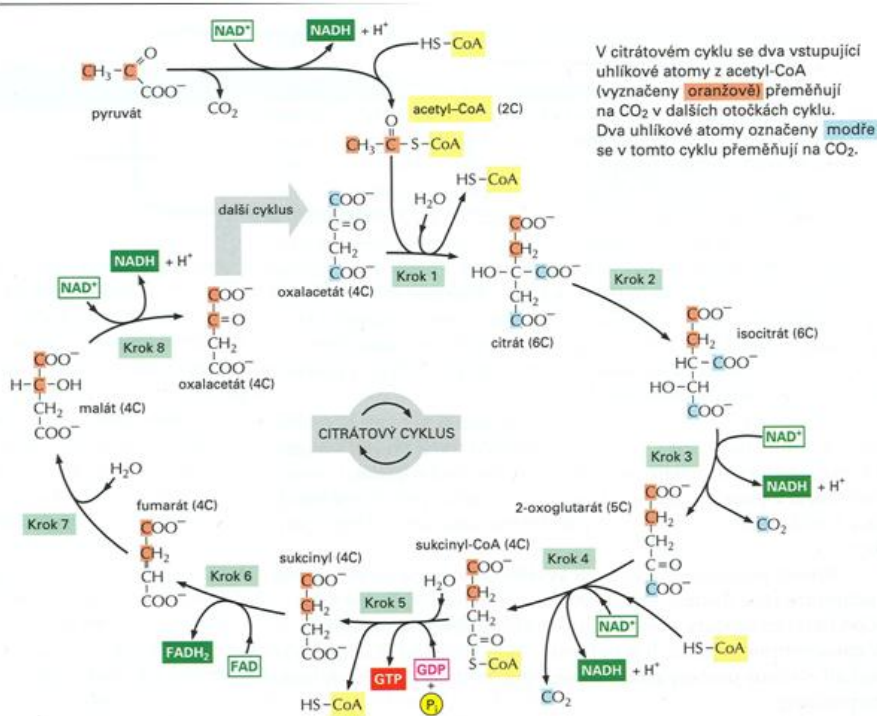
- Čtveřice rezonančních hybridů vznikne otáčením této formy vždy o 90 °
- S každým odštěpeným fosfátem roste počet rezonančních struktur a energie systému poklesne

# Tvorba ATP v organismu

## 1. Substrátová fosforylace

### a) Citrátový cyklus

MATRIX MITOCHONDRÍ



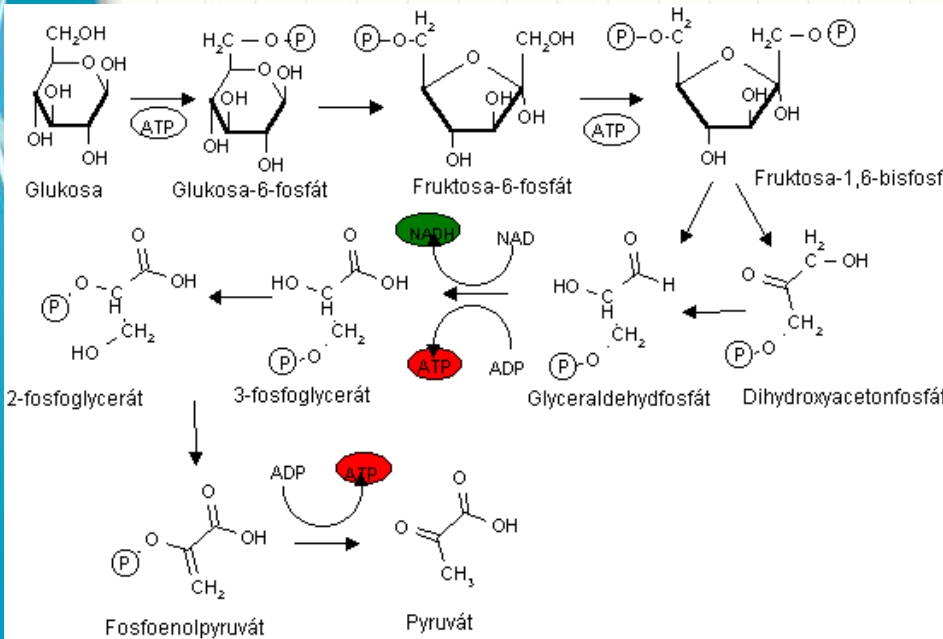
Energetický výtěžek 1 ATP

# Tvorba ATP v organismu

## 1. Substrátová fosforylace

### b) Glykolýza

MATRIX MITOCHONDRÍ



1,3-bisfosfoglycerát + ADP → 3-fosfoglycerát + ATP

fosfoenolpyruvát + ADP → pyruvát + ATP

Energetický výtěžek 2 ATP a 2 NADH

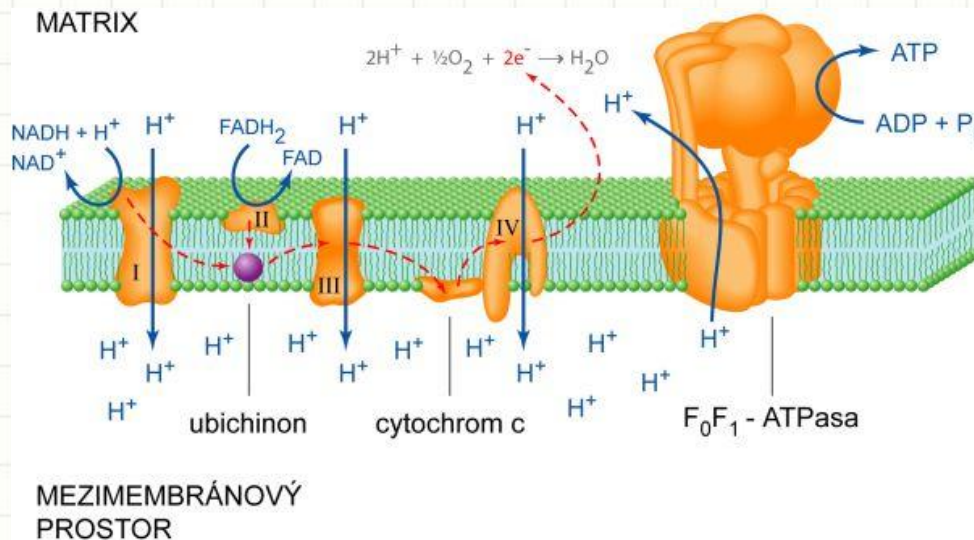
Substrátová fosforylace je jediný mechanismus výroby ATP v buňkách s fermentačním typem metabolismu

# Tvorba ATP v organismu

## 2. Membránová fosforylace

- Mitochondrie, tylakoidy, buněčné membrány nefermentujících mikroorganismů
- Membránové ATPasy jsou využívány k endergonické syntéze ATP
- Oxidační fosforylace (dýchací řetězec), fotofosforylace (fotosyntéza)

### 2a. Dýchací řetězec



BIOMEMBRÁNY



# Tvorba ATP v organismu

## 2b. Fotofosforylace - fotosyntéza

BIOMEMBRÁNY

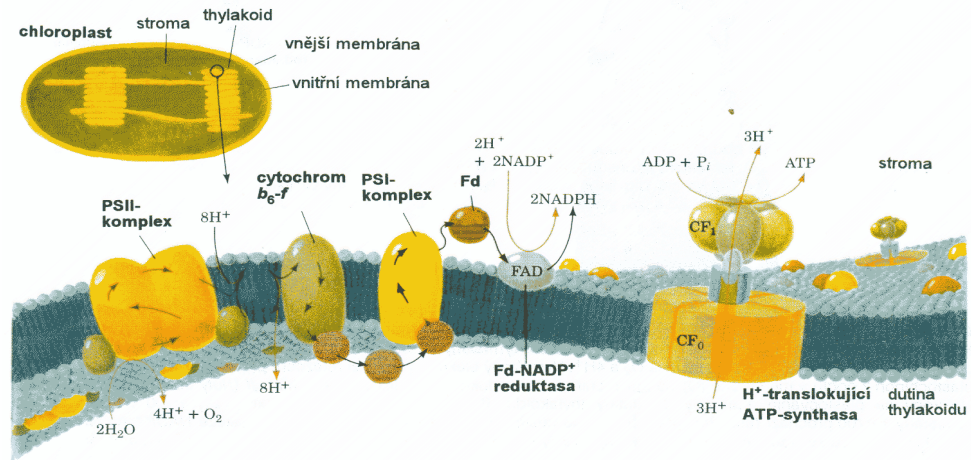
### 1. Světelná fáze fotosyntézy

fotolýza vody a elektrotransportní reakce

primární pochody fotosyntézy (fotochemická část)

tvorba ATP a NADPH

### Fotosyntéza - světelná fáze



Obr. 22-15

Schematické znázornění thylakoidní membrány a složek jejího řetězce přenosu elektronů. Ten sestává ze tří bílkovinných komplexů: PSII, komplex cytochromů  $b_6/f$  a PSI. Navzájem jsou propojeny difundujícími přenašeči elektronů, totiž plastochinonem (Q) a plastocyaninem (PC). Světlem poháněný přenos elektronů z  $H_2O$  na  $NADP^+$  sledují černé šipky. Jeho důsledkem je přenos protonů do thylakoidní dutiny, značený červenými šipkami. Další protony uvolňuje komplex vyvíjející kyslík (OEC), když rozkládá vodu. Takto vzniklý gradient protonů dodává energii k syntéze ATP ATP-synthasou (čili faktorem  $CF_0-CF_1$ ). Membrána obsahuje také světlosběrné komplexy, jejichž chlorofyly a jiná barviva přenášejí excitaci do PSI a PSII.



# Tvorba ATP v organismu

## Fotofosforylace - fotosyntéza

BIOMEMBRÁNY

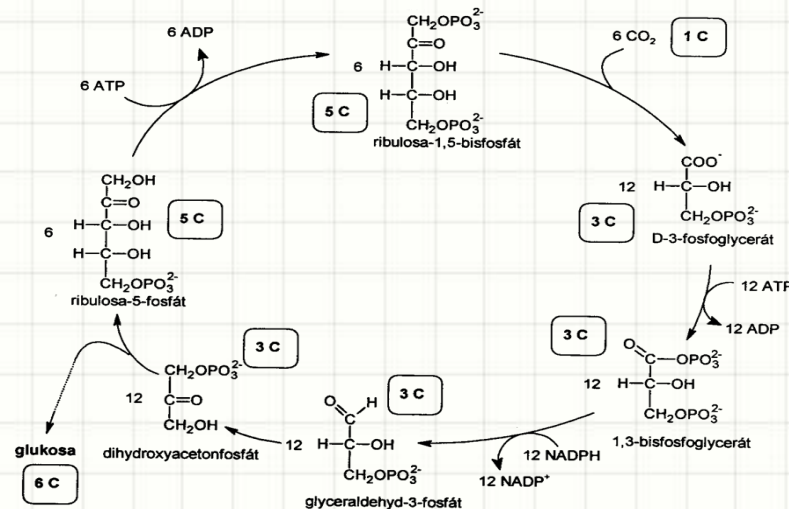
### 2. Temnostní fáze fotosyntézy (Calvinův cyklus)

fixace CO<sub>2</sub> a tvorby sacharidů

sekundární pochody fotosyntézy (syntetická část)

spotřebují se produkty primární fáze (ATP, NADPH)

#### Fotosyntéza - temnostní fáze Calvinův cyklus



# Přeměny chemické energie ATP

1. **Na chemickou práci** – ATP se zúčastňuje chemické reakce, jež dává vzniknout energeticky bohaté sloučenině

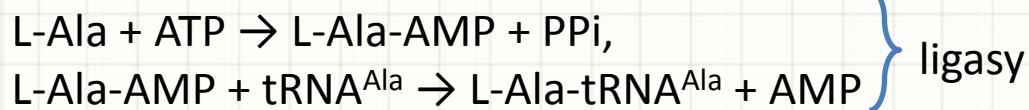
Reakce ATP se substrátem:

**A**

- i)  $\text{ATP} + \text{S} \rightarrow \text{ADP} + \text{SP}$  (např. glukosa  $\rightarrow$  glukosa 6-fosfát)
  - ii)  $\text{ATP} + \text{S} \rightarrow \text{AMP} + \text{S-PPi}$  (např. thiamin  $\rightarrow$  thiamindifosfát)
  - iii)  $\text{ATP} + \text{S} \rightarrow \text{AMP-S} + \text{PPi}$  (např. připojení AMP k rostoucí RNA)
  - iv)  $\text{ATP} + \text{S} \rightarrow \text{adenosyl-S} + \text{PPi} + \text{Pi}$  (např. vznik S-adenosyl-methioninu)
- } transferasy

**B**

Nebo je energeticky bohatý produkt přeměňován reakcí s dalším substrátem na konečný produkt a ATP z reakce vystupuje rozštěpen na ADP a Pi nebo AMP a PPi



# Přeměny chemické energie ATP

## 2. Na mechanickou práci – pohyb

- a) Buněčný pohyb
- b) Specializované systémy pohybových (svalových) tkání
- c) Pohyb makromolekul nebo celých organel po vláknech mikrotubulů za účasti dyneinu a kinesinu
- d) Pohyb buněk pomocí bičíků

Enzymové štěpení ATP zde katalysují většinou hydrolasy (aktomyosin, cytoskeletární ATPasové systémy) nebo isomerasy (gyrasy, katalyzují komplexní konformační změny DNA při replikaci za současné spotřeby ATP)

# Přeměny chemické energie ATP

3. Na elektroosmotickou práci– nerovnovážné rozdělení látek a iontů mezi intracelulárním a extracelulárním prostorem, ale i mezi cytosolem a organelami
- Aktivní transport

Typické koncentrace iontů v savčích buňkách a v krvi

	Koncentrace iontů [mmol·dm <sup>-3</sup> ]					
	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
V buňce	12	139	4	<10 <sup>-6</sup>	0,8	12
V krvi	145	4	116	1,8	1,5	29

- Hnací silou těchto aktivních procesů je exergonická hydrolýza ATP

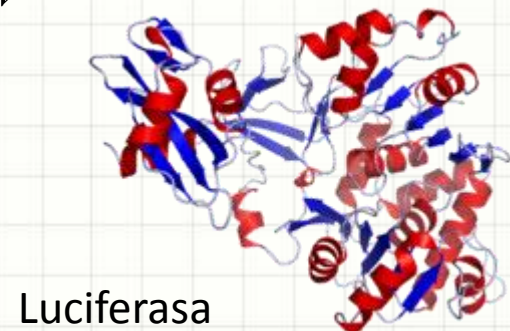
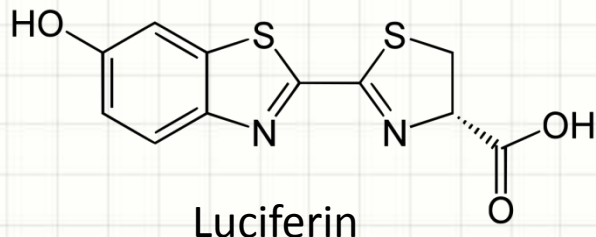
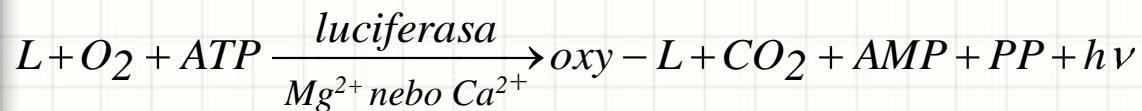
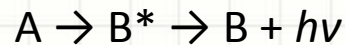
# Přeměny chemické energie ATP

## 4. Na informační a regulační práci

- Proteosyntéza (pro připojení 1 AMK je třeba 4 ATP)
- Syntéza regulačních molekul (cAMP, hormony, neurotransmitery)

## 5. Na energii světelnou

- Bioluminiscence (světlušky, světélkující medúzy, ryby, bakterie)





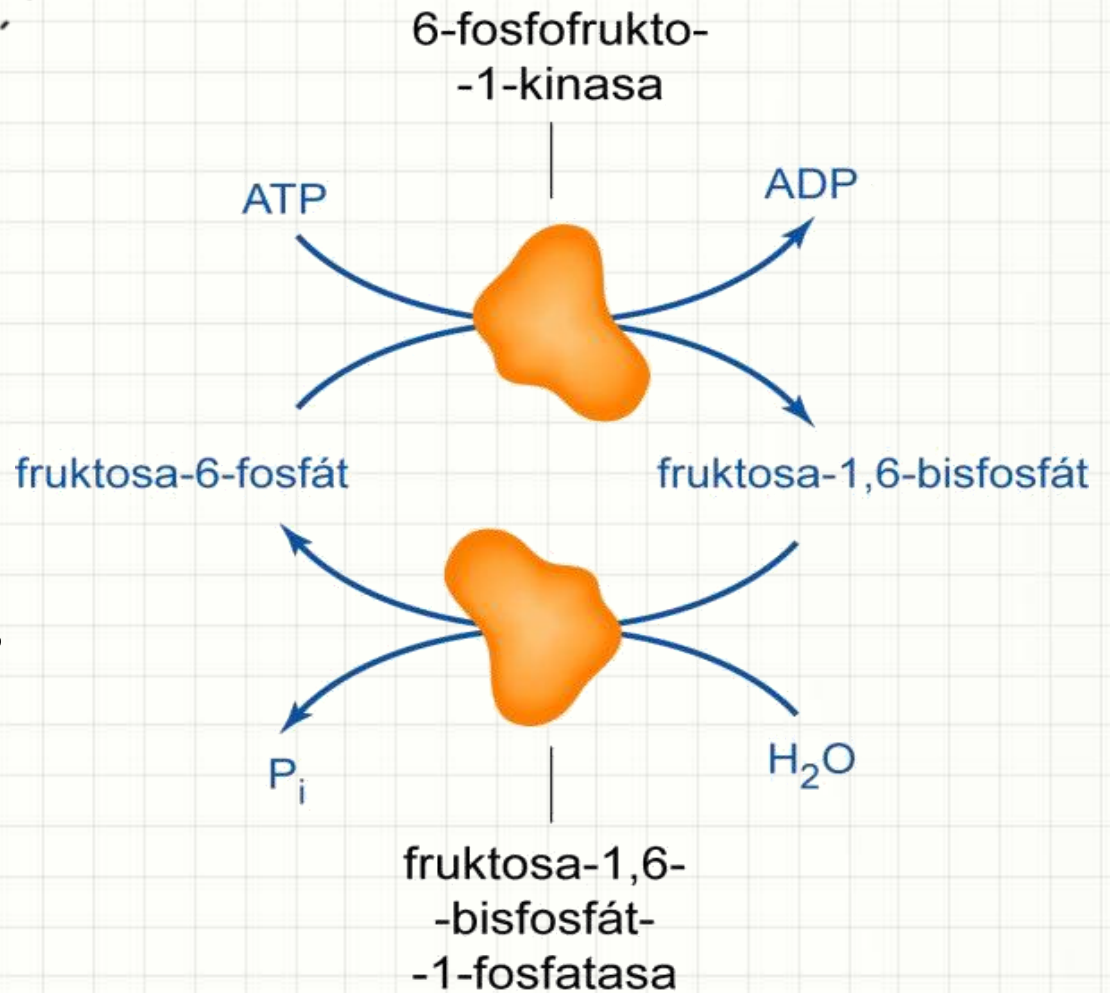
# Přeměny chemické energie ATP

## 6. Na tepelnou energii

- a) U některých rostlin nejsou exergonické děje dýchacího řetězce mitochondrií (oxidace NADH) spřaženy s aktivním transportem protonů a všechna energie se tak přímo přeměňuje na teplo
- b) U některých teplotokrevných organismů (savci spící zimním spánkem, neosrstění novorozenci a člověk) je proton-motivní síla přeměňována na teplo tak, že protony jsou přes membránu mitochondrií propouštěny pasivním transportem (po směru koncentračního spádu), a energie tohoto procesu není spjata se syntézou ATP – hnědá tuková tkáň
- c) Cyklické děje, kdy jsou ve stejném buněčném kompartmentu přítomny dva protisměrně působící enzymy. Když jsou oba enzymy aktivní, hydrolyzuje cyklus ATP bez produkce užitečné práce a výsledkem je pouze vznik tepla → „zbytečný“ (futile) cyklus (prohřívání létacích svalů hmyzu; u savců „nefunkční“, svalový třes)



„Zbytečný“ (futile) cyklus

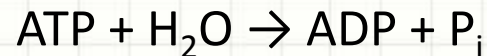


# Přeměny chemické energie ATP

## 6. Na tepelnou energii

d) Obranný mechanismus některých brouků

- „**Jednotka ATP**“ – takové množství energie, které se za daných (obvykle intracelulárních) podmínek uvolní reakcí:



ATPasy, ligasy, kinasy – energetická investice jedné jednotky ATP



Energetická investice dvou jednotek ATP

## Endergonické připojování glukosových jednotek k rostoucímu glukanovému řetězci

Reakce	Vložená energie [ATP]
$\text{glukosa} + \text{ATP} \rightarrow \text{glukosa-6-fosfát} + \text{ADP}$	1
$\text{glukosa-6-fosfát} \rightarrow \text{glukosa-1-fosfát}$	0
$\text{glukosa-1-fosfát} + \text{UTP} \rightarrow \text{UDP-glukosa} + \text{PP}_i$	1
$\text{UDP-glukosa} + (\text{glukan})_n \rightarrow (\text{glukan})_{n+1} + \text{UDP}$	0
$\text{PP}_i + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{P}_i$	0

# Užití rovnovážné termodynamiky při studiu biologických systémů

- Otevřené systémy vs. rovnovážná termodynamika
- Termodynamické věty
- Platnost základních termodynamických vět v biologii:
  - ✓ Zákon zachování energie
  - ✓ I. věta termodynamická
  - ? **II. věta termodynamická – 2 omyly**
    1. Pokud nejde o izolovaný systém, kritériem realizovatelnosti chemického procesu není vzrůst entropie, ale pokles Gibbsovy energie ( $\Delta G < 0 \Rightarrow \Delta H < T \Delta S$ )
    2. U složitých biologických systémů dochází v dlouhodobém časovém horizontu k poklesu entropie

# Příspěvek nerovnovážné termodynamiky k poznání živých soustav

1. Buňky jsou otevřené systémy
2. Mnohé koncentrace reaktantů v buňkách jsou takové, že mnohé reakce jsou velmi vzdálené od rovnováhy ( $\Delta G \ll 0$ ); ireversibilní reakce, které za fyziologických podmínek probíhají pouze jedním směrem
3. Ustálený stav
  - a) Stacionární koncentrace látek; hodnoty fyzikálních parametrů v čase jsou konstantní, v systému probíhají intenzivní chemické a fyzikální děje a rychlosti přísunu substrátů a odstraňování produktů jsou konstantní
  - b) Systém může konat práci
  - c) Chemické reakce uvnitř systému
  - d) Pouze v ustáleném stavu probíhají samovolné děje ( $\sigma = d_i S/Vdt$ )



# Příspěvek nerovnovážné termodynamiky k poznání živých soustav

- **Lineární nerovnovážná termodynamika** – za podmínek ne příliš vzdálených od rovnováhy vzniká ustálený stav (systém lze popisovat termodynamickými potenciály)

✓ Fenomenologické zákony:  $J_i = \sum L_{ik} Y_k$  Fenomenologický koeficient

✓ Onsagerův princip reciprocity (1931)  $L_{ij} = L_{ji}$

✓ Prigoginův teorém – v lineární oblasti, kde platí fenomenologické zákony se mohou ovlivňovat pouze vratné procesy stejného tenzorového charakteru

Děj	Vztah	Zobecněný tok	Zobecněná síla	Vlastní fenomenologický koeficient	Poznámka
Vedení proudu	$I = \frac{1}{R} U$	elektrický proud	elektrické napětí	elektrická vodivost	Ohmův zákon
Difuze	$J = -D \frac{dc}{dx}$	tok hmoty	gradient koncentrace	difusní koeficient	Fickův zákon
Tok tepla	$q = -l \frac{dT}{dx}$	tok tepla	gradient teploty	koef.tepelné vodivosti	Fourierův zákon

- **Nelineární nerovnovážná termodynamika** – daleko od rovnováhy; nevzniká ustálený stav (srdce – živný roztok)