

Тема 1. Основні поняття біоенергетики: вільна енергія, сполучені реакції, окисно- відновні потенціали

- Перетворення енергії в біологічних системах
- Метаболічні окислювально-відновні реакції
- Аденілатна система і енергія заряду клітини

Ключове поняття:

Як енергія від сонця перетворюється в хімічну енергію?

Що таке реакція сполучення і чому вона важлива в метаболічних шляхах?

Перетворення енергії в біологічних системах

Практично всі біологічні процеси на цій планеті прямо або побічно залежать від окислювально-відновних реакцій в фотосинтезуючих організмах, які перетворюють сонячну енергію в хімічну енергію. Фотосинтезуючі організми використовують цю хімічну енергію для підтримки життя в світлий час доби і виробляють вуглеводи з CO_2 , які можуть зберігатися як метаболічне паливо для використання в нічний час. Всі інші організми отримують хімічну енергію від навколишнього їхнього середовища, яке в багатьох випадках, означає споживання органічних матеріалів, вироблених фотосинтезуючими організмами, і їх використання в якості палива для метаболічного аеробного дихання. Біоенергетика це термін, який описує процеси, пов'язані з реакціями перетворення енергії в живих системах. Одна гілка біохімії присвячена розумінню молекулярних механізмів, які контролюють ці процеси. Для підтримки життя живі організми нуждаются в постійному припливі енергії. Причина цього в тому, що життя залежить від підтримки високо упорядкованого стаціонарного стану, званого гомеостазом, який вимагає енергії. Організм, який знаходиться в рівновазі з навколишнім середовищем - це мертвий організм. Щоб вижити організми повинні підтримувати стійкий стан, який далеко від рівноваги. Наприклад, концентрація глюкози, необхідної для підтримки життя кактуса в пустелі, набагато вище всередині кактуса, ніж у навколишньої пустелі. Для підтримки високої концентрації глюкози кактусу необхідна енергія сонця, яку він засвоює в процесі фотосинтезу (рис.1). Аналогічним чином концентрація хлориду натрію інше всередині клітин горбатого кита (рис.2), ніж в



[глюкози]
всередині >
ніж [глюкози]
зовні



[глюкози]
всередині =
[глюкози]
зовні

Життя



Смерть

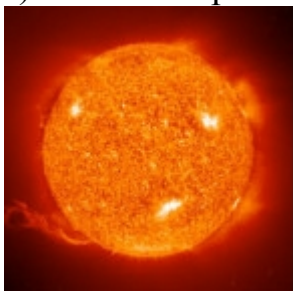


навколишньому океані. У цьому випадку, їжа кита з креветок і планктону забезпечує хімічну енергію, необхідну для підтримки безпечної внутрішньоклітинної концентрації хлориду натрію. Коли організм не може більше підтримувати гомеостаз,

використовуючи процеси перетворення енергії, внутрішньоклітинна концентрація води, необхідних іонів, і макромолекул починають врівноважуватися з оточенням і організм гине. *Причина, що всі живі організми потребують енергії (яка може зберігатися), є попередження досягнення рівноваги з навколишнім середовищем як можна довше.*

Перетворення енергії в живих системах потрібно для трьох видів робіт:

- 1) хімічних робіт у вигляді біосинтезу органічних макромолекул,
- 2) осмотичної роботи для підтримки концентрації внутрішньоклітинних солей та органічних молекул, яка відрізняється ніж позаклітинне середовище,
- 3) механічна робота у вигляді обертання джгутиків або м'язового скорочення.



Перетворення водню в гелій термоядерними реакціями синтезу (рис.3) і подальшого вивільнення енергії у вигляді видимого світла, називається сонячною енергією, і сонячна енергія є основним джерелом живлення для життя на Землі. Сонячна енергія забезпечує всі енергії, необхідні для двох типів організмів, які населяють цю планету, – фотосинтезуючих автотрофів і гетеротрофів.

Фотосинтезуючі автотрофи здатні використовувати сонячну енергію для окислення H_2O і генерувати хімічну енергію, яка використовується для підтримки гомеостазу в денний час. Автотрофи також здатні використовувати хімічну енергію для перетворення атмосферного CO_2 в вуглеводи ($C_6H_{12}O_6$), які є однією з форм зберігання енергії, використовуваної в нічний час. *Процес синтезу органічних сполук з вуглекислого газу та води з використанням енергії світла й за участю фотосинтезуючих пігментів (хлорофіл у рослин), часто з виділенням кисню як побічного продукту, зветься фотосинтезом. В той час як перетворення CO_2 в $C_6H_{12}O_6$ є фіксацією вуглецю.*

Гетеротрофи, що включає всі не фотосинтезуючі організми, залежать в тій чи іншій формі від фотосинтезуючих автотрофів як джерел хімічної енергії (вуглеводів), які використовуються як метаболічне паливо для аеробного дихання. *Важливо відзначити, що утворення O_2 фотосинтетичними автотрофами в результаті окислення H_2O є критичним для аеробного дихання, тому що O_2 є кінцевим акцептором електронів в цьому процесі.* Деякі бактерії здатні отримувати енергію від окислювально-відновних сполук у ґрунті і вважаються гетеротрофами, хоча вони і не залежить від фотосинтезуючих автотрофів.

Метаболічні окислювально-відновні реакції

Обидва фотосинтез і аеробне дихання взаємоперетворюють енергію за допомогою ряду пов'язаних окислювально-відновних реакцій, в яких електрони передаються від молекули вищого електрохімічного потенціалу до одного з нижчого електрохімічного потенціалу. Окислення є втрата електронів, а відновлення набуття електронів. Ряд взаємопов'язаних окислювально-відновних реакцій, часто називають **редокс** реакції, де

відбувається передача електронів від одного з'єднання до іншого в послідовному шляху. Оскільки електрони не існують у вільному стані в розчині, відновлене з'єднання стає окисленим, коли воно передає електрон окисленому з'єднанню, яке стає відновним. Важливість окислювально-відновних реакцій у біохімічних процесів є те, що хімічна робота може бути виконана з використанням енергії, що надійшла від перенесення електронів. *Ініціатор біохімічних подій, потрібних для всіх подальших процесів* перетворення енергії в нашій Біосфері, є поглинання світлової енергії молекулами пігменту, такими як хлорофіл, в присутні фотосинтезуючих організмів. Поглинання світла хлорофілом призводить до переносу електронів від молекул хлорофілу до акцепторних молекул, які потім передають електрони на другу акцепторну молекулу меншого електрохімічного потенціалу. Редокс реакції аеробного дихання принципово аналогічні фотосинтезу, за винятком у цьому випадку окислення глюкози, в реакціях, опосередкованих ферментами, передачі 24 електронів на коферменти нікотинамід-аденін-динуклеотид (NAD^+) та флавінаденіндинуклеотид (FAD). Окислення NADH і FADH_2 забезпечує окислювально-відновну енергію для процесу окисного фосфорилування, який синтезує 32 АТФ на кожну молекулу глюкози окислюється. Електрони, переносяться через молекули електронних носіїв, пов'язаних з внутрішньою мітохондріальною мембраною і в кінцевому рахунку їх забирає O_2 в якості кінцевого акцептора електронів для отримання $12 \text{H}_2\text{O}$.

Аденілатна система і енергія заряду клітини

Оскільки АТФ відіграє таку важливу роль в клітині як джерело вільної енергії для сполучених реакцій і механічної роботи, його рівні мають бути збережені в досить вузькому діапазоні, щоб уникнути метаболічної катастрофи. Це досягається шляхом взаємоперетворення АТФ, АДФ і АМФ з використанням декількох ключових реакцій переносу фосфату, що разом складають аденілатну систему. Щоб зрозуміти, чому аденілатна система важливо, вважають, що людині вагою 70 кг потрібно ~ 100 молей АТФ щодня на основі енергетичного змісту їжі. Молекулярна маса АТФ 507г/моль, що означає, що гідроліз цілих 50 кг АТФ кожен день. Замість того, щоб синтезувати цю вагу АТФ на щоденній основі, є набагато більш ефективним, щоб переробити форми аденілату шляхом реформування АТФ з АДФ, АМФ і Фн. Найбільш поширеним способом для АДФ + Фн є перетворення (конвертування) їх в АТФ ферментом АТФ синтазою, який є складовою частиною аеробного дихання і фотосинтезу Обидва - аеробне дихання і фотосинтез - вимагають надходження енергії в цілях просування реакції АТФ синтази вперед, тобто, метаболічного палива і світла, відповідно.

Так як АТФ є високоенергетичною формою аденілатної системи, то відношення концентрації АТФ до концентрації АДФ і АМФ у клітині в будь-який момент часу може бути використане як міра енергетичного стану

клітини. Цей зв'язок може бути виражений в термінах енергії заряду (ЕЗ), який бере до уваги кількість фосфоангідридних зв'язків, доступних для роботи:

$$\text{Енергетичний заряд (ЕЗ)} = \frac{[\text{АТФ}] + 0,5[\text{АДФ}]}{[\text{АТР}] + [\text{АДР}] + [\text{АМР}]}$$

Якщо компоненти системи аденілат присутні в клітині в тій же концентрації, що $[\text{АТР}] = [\text{АДР}] = [\text{АМР}]$, то $\text{ЕЗ} = 0,5$. Тим не менше, більшість клітини мають ЕЗ в діапазоні від 0,7 до 0,9, що означає, що $[\text{АТФ}]$ вище, ніж $[\text{АДР}]$ або $[\text{АМР}]$. Наприклад, в стаціонарних умовах, значення ЕЗ в гепатоцитах становить 0,8 при концентрації нуклеотидів:

$$[\text{АТФ}] = 3,4 \text{ мМ}$$

$$[\text{АДФ}] = 1,3 \text{ мМ}$$

$$[\text{АМФ}] = 0,3 \text{ мМ}$$

$$\text{Енергетичний заряд (ЕЗ)} = \frac{[\text{АТФ}] + 0,5[\text{АДФ}]}{[\text{АТР}] + [\text{АДР}] + [\text{АМР}]}$$

$$\text{Енергетичний заряд (ЕЗ)} = \frac{3,4 \text{ мМ} + 0,5(1,3) \text{ мМ}}{3,4 \text{ мМ} + 1,3 \text{ мМ} + 0,3 \text{ мМ}} = 0,8.$$

клітини підтримують ЕЗ в межах 0,7 і 0,9, регулюючи метаболічні потоки через шляхи що утворюють АТФ і споживають АТФ. Фотосинтетичні автотрофи використовують сонячне світло як джерело енергії для виробництва АТФ, в той час як гетеротрофи для синтезу АТФ використовують живильні речовини, присутні в їх раціоні як джерело метаболічного палива у вигляді вуглеводів, білків і ліпідів. Більшість організмів використовують збережені метаболічні палива в якості джерела енергії, коли інші форми енергії не завжди доступні.

Утворення енергії з метаболічного палива є функцією катаболічних шляхів, які перетворюють багатих енергією з'єднань в енергетично збіднені сполуки, і в цьому процесі, генерують редуковані коферменти (НАДН, НАДФН і ФАДН₂), а також АТФ. Ці відновлені коферменти і АТФ потім використовуються для біосинтезу біомолекул через анаболічні шляхи. Взагалі, катаболічні шляхи є процесами деградації, які отримують енергію від сполук з використанням окисно-відновних реакцій для генерації АТФ, в той час як анаболічні шляхи є біосинтетичними процесами, які використовують енергію з окислювально-відновних реакцій і АТФ для стримування ентропії і підтримку порядку. Важливо відзначити, стабільність ЕЗ і гомеостаз забезпечуються через контроль ключових ферментів катаболічних і анаболічних метаболічних шляхів підтримки гомеостазу

Інший тип реакції сполучення, коли два ферменту в дорозі енергетично пов'язані між собою через загальний

Живі організми перебувають у постійному і нерозривному зв'язку з навколишнім середовищем. Цей зв'язок здійснюється в процесі обміну

речовин. Обмін речовин включає 3 етапи: надходження речовин в організм, метаболізм і виділення кінцевих продуктів з організму.

Надходження речовин в організм відбувається в результаті дихання (кисень) та харчування. У ШКТ продукти харчування перетравлюються (розщеплюються до простих речовин). При перетравленні відбувається гідроліз полімерів (білків, полісахаридів та інших складних органічних речовин) до мономерів, всмоктування в кров і включення в проміжний обмін **Проміжний обмін** (внутрішньоклітинний метаболізм) включає 2 типи реакцій: катаболізм і анаболізм.

Катаболізм - процес розщеплення органічних молекул до кінцевих продуктів. Кінцеві продукти перетворень органічних речовин у тварин і людини - CO_2 , H_2O і сечовина. У процеси катаболізму включаються метаболіти, що утворюються як при травленні, так і при розпаді структурно-функціональних компонентів клітин. *Реакції катаболізму супроводжуються виділенням енергії* (екзергонічні реакції).

Анаболізм об'єднує біосинтетичні процеси, в яких прості будівельні блоки з'єднуються в складні макромолекули, необхідні для організму. У анаболічних реакціях використовується енергія, що звільняється при катаболізмі (ендергонічні реакції).

Біологічне окислення

Процеси катаболізму в клітинах тварин супроводжуються споживанням кисню, який необхідний для реакцій окислення. У результаті цих реакцій відбувається звільнення енергії, яка необхідна організмам в процесах життєдіяльності для здійснення різних видів роботи. Небіологічні системи можуть здійснювати роботу за рахунок теплової енергії, біологічні системи функціонують в ізотермічному режимі і для здійснення процесів життєдіяльності використовують хімічну енергію. Вивченням перетворень енергії, що міститься в продуктах їжі, займається біоенергетика, або *біохімічна термодинаміка*.

Поняття термодинаміки

Термодинаміка: сукупність законів та принципів, що описують потік і обмін тепла, енергії та матерії в системах, що представляють інтерес. Термодинаміка дозволяє визначити чи буде відбуватися спонтанно конкретні хімічний процес або реакція. Термодинаміка не каже нам про ціну процесу.

Система: деяка частина Всесвіту, яку ви хочете вивчати.
Розрізняють такі системи:

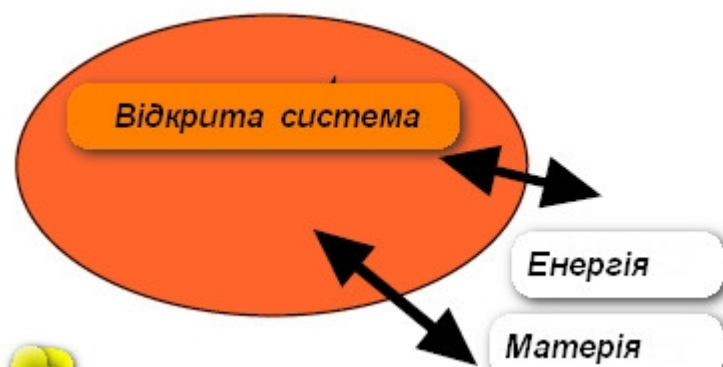
закриті – обмін матерією і енергією із зовнішнім середовищем відсутній.



Ізольована система – обмін з зовнішнім середовищем тільки енергією:



Відкриті системи - обмін із зовнішнім середовищем енергією і матерією.



Навколишнє середовище: прилегла частина всесвіту поза системою.

Зміни в системі пов'язані з передачею енергії.

Природні системи прагнуть до станів з мінімальною енергією.

Термодинамічні величини, що описують енергію зміни в живих системах:

G = Вільна енергія Гіббса - кількість енергії, здатної виконувати роботу під час реакції при постійних температурі і тиску.

Коли у процесі зміни системи енергія звільняється, то відуна енергія Гіббса негативна (-ΔG), реакція екзергонічна, спонтанна.

Всі хімічні системи, як правило, природно, прагнуть до станів мінімальної вільної енергії Гіббса

H = Ентальпія (содержание тепла)

Коли хімічна реакція виділяє тепло, це є екзотермічна реакція і вона має негативний ΔH .

S = ентропія: Випадковість чи розлад системи. Коли продукти реакції є менш складними і більш невпорядкованими, ніж реагенти, реакція протікає з отриманням ентропії (позитивні ΔS).

Ентропія, ентальпія і вільна енергія Гіббса – це функції стану.

Вони залежать лише від природи реагуючих речовин і продуктів та шляху, за яким відбувається реакція.

Вільна енергія Гіббса, ентальпія і ентропія є пов'язані:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

T = температура в градусах Кельвіна

За визначенням ΔS має позитивний знак, коли ентропія зростає і ΔH має негативний знак при виділенні тепла. При спонтанному процесі ΔG негативно!! Значення вільної енергії Гіббса – показник стабільності фази. Зміни стандартної вільної енергії у реакції визначаються K_{eq} .

Якщо система знаходиться в стані рівноваги, то швидкості прямої і зворотної реакції рівні, зміни в системі відсутні.

Нерівноважні системи прагнуть до досягнення рівноваги, при цьому величина рушійної сили визначається ΔG .

G^0 = зміна вільної енергії в стандартних умовах:

298K; реагенти і продукти присутні у концентрації 1 M. Біохімічні реакції відбуваються при $pH = 7$, тому ми визначаємо $\Delta G^{0'}$. Відношення між K_{eq} і $\Delta G^{0'}$ визначається рівнянням :

$$\Delta G^{0'} = -2,303RT \log K_{eq}$$

T – температура у K,

R - газова константа (8,314 Дж/моль x K)

Якщо $K_{eq} = 1.0$ (реакція на рівновазі)?

тоді $\Delta G = 0$!

- Якщо K_{eq} більше 0, ΔG негативна, процес спонтанний
- Якщо K_{eq} менше 0, ΔG позитивна (процес не спонтанним і проходить в зворотний напрямок).

Зміни стандартної вільної енергії складаються (адитивні)!

Глюкоза + Ф_н >> глюкозо-6-фосфат + H₂O: 13.8 кДж/моль

АТФ + H₂O >> АДФ + Ф_н: -30.5 кДж/моль

АТФ + глюкоза >> АДФ + глюкозо-6-фосфат: -16.7 кДж/моль

Енергія, запасена в зв'язках АТФ, використовується для синтезу глюкозо-6-фосфату!

Інші фосфатні з'єднання з високої енергією гідролізу, великою ΔG :

- Ацилфосфат, $\Delta G^{0'} = -43.3$ кДж/моль
- Фосфоенолпіруват, $\Delta G^{0'} = -62.2$ кДж/моль
- Креатинфосфат, $\Delta G^{0'} = -43.3$ кДж/моль.

Всі ці сполуки мають високий потенціал переносу фосфатної групи.

Вони можуть передавати свою фосфатну групу безпосередньо до АДФ з утворенням АТФ. Це рівень субстратного фосфорилування.

Інший спосіб генерації АТФ є через формування і скидання протонного градієнта через мембрану, що з'єднаний з синтезом АТФ з АДФ і Фн (окисне фосфорилування і фотофосфорилування).

Живі організми з точки зору термодинаміки – відкриті системи. Між системою і навколишнім середовищем можливий обмін енергії, який відбувається відповідно до законів термодинаміки.

Закони термодинаміки

Перший закон - закон збереження енергії; його можна сформулювати так : загальна енергія системи та навколишнього середовища - величина постійна.

Усередині розглянутої системи енергія може переходити від однієї її частини до іншої або перетворюватися з однієї форми в іншу.

Другий закон говорить, що всі фізичні та хімічні процеси в системі прагнуть до необоротного переходу корисної енергії в хаотичну, некеровану форму.

Мірою переходу або невпорядкованості системи служить величина, звана ентропією (S), вона досягає максимуму, коли система приходить в істинне рівновагу з навколишнім середовищем.

Сполучення екзергонічних і ендергонічних процесів в організмі

У біологічних системах термодинамічно не вигідні (ендергонічні) реакції можуть протікати лише за рахунок енергії екзергонічних реакцій. Такі реакції називають енергетично сполученими. Багато з цих реакцій відбуваються за участю аденозинтрифосфату (АТФ), що грає роль сопрягающего фактора.

Енергетику сполучених реакцій на прикладі фосфорилування глюкози ми розглядали вище.