

## Тема 2 . Принципи біоенергетики

- ✓ Шляхи та механізми перетворення енергії в живих системах
- ✓ Класифікація енергетичних процесів
- ✓ Роль АТФ і ТЕП в накопиченні енергії
- ✓ Первинні та вторинні генератори ТЕП
- ✓ Окислювально-відновні реакції. Окислювально-відновний потенціал
- ✓ Основні етапи трансформації енергії катаболічних процесів.

Всі біохімічні процеси в клітині взаємопов'язані і взаємозалежні, проте частина з них переважно виконує функцію побудови клітинного матеріалу, а частина - забезпечення джерелами енергії цих «будівельних робіт». Тому прийнято розділяти біохімічні процеси на два основних типи: асиміляційні (конструктивні), звані анаболізмом, що включає синтез низькомолекулярних попередників і побудови з них молекул біополімерів, і дисиміляційні (енергетичні), звані катаболізмом, що утворюють джерела енергії, «енергетичний привод», що приводить у рух анаболізм.

### Шляхи та механізми перетворення енергії в живих системах

Головне завдання енергетичного метаболізму - акумуляція енергії, отриманої в результаті окислювально-відновних перетворень субстратів в таку форму, яка може бути використана для росту клітин і здійснення всіх їхніх функцій. Основними формами акумуляції енергії в клітинах є трансмембранна різниця електрохімічних потенціалів іонів (в основному іонів  $H^+$  та  $Na^+$ ), а також «макроергічні» хімічні сполуки (головним чином, нуклеозидтрифосфати, фосфоенолпируват, ацилфосфати, неорганічний пірофосфат і інш.).

У клітинах, як і в неживих системах, мимовільно протікають тільки ті хімічні процеси, які призводять до зменшення вільної енергії системи, тобто тієї частки загальної енергії, яка може бути перетворена в роботу ( $\Delta G < 0$ ). Такі реакції називають екзергонічними. Навпаки, якщо реакція не може протікати мимовільно, так як вимагає приплив енергії зветься ендергонічною.

Основні рівняння хімічної термодинаміки ми розглянули у першій лекції.

### Класифікація енергетичних процесів

Енергетичні процеси в нефототрофних організмах поділяються на аеробні та анаеробні залежно від участі або неучасті в них молекулярного кисню.

Аеробне дихання - енергетичний процес, при якому кінцевим акцептором електронів окислюваного субстрату, що передаються по електрон-транспортному ланцюгу, є молекулярний кисень.

У анаеробному диханні кінцевими акцепторами електронів стають інші окислювачі: нітрат-, сульфат-аніони, катіони металів, органічні речовини.

Бродіння - енергетичний процес, при якому електрони передаються безпосередньо від донора до акцептора без участі електрон - транспортного ланцюга: гліколіз, молочнокисле бродіння та ін.

Перераховані процеси можна класифікувати на основі механізму утворення АТР, яка є основною макроергічною сполукою, що запасують енергію в своїх хімічних зв'язках. Розрізняють утворення АТР в результаті перенесення електронів по дихальному ланцюгу - окисне фосфорилування, а також утворення АТР у процесах, не пов'язаних з перенесенням електронів по ланцюгу (бродіння та ін) - субстратне фосфорилування. В даний час перший тип процесів (тобто окисне фосфорилування) правильніше називати утворенням АТР за рахунок трансформації енергії трансмембранного електрохімічного потенціалу (ТЕП) або скорочено - мембранним фосфорилуванням.

У фототрофних організмів (рослин, фотосинтезуючих бактерій) основним способом запасання енергії є фотофосфорилування, тобто утворення АТР за рахунок трансформації енергії ТЕП, формованого шляхом утилізації світлової енергії.

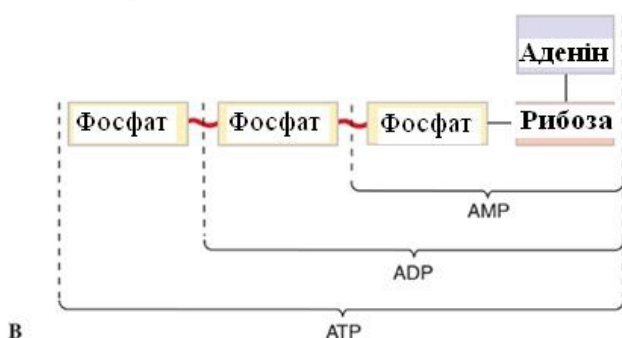
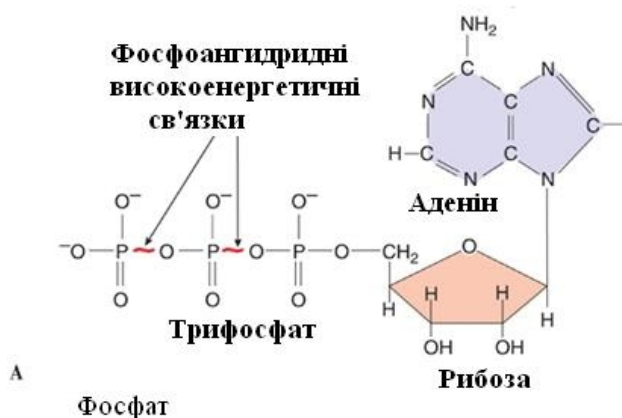
### Роль АТР і ТЕП в запасанні енергії

АТР був відкритий в 1929 р. К. Фіске та І. Суббароу, а в 1930 р. В. Енгельгард показав можливість утворення АТФ в процесі перенесення електронів по дихальному ланцюгу. У 1941 р. Ф. Ліпман висунув концепцію, яка розглядає АТР як «конвертуємую енергетичну валюту».

Чому в процесі еволюції саме АТР випала така роль? Для цього є кілька причин, обумовлених властивостями даного з'єднання.

1. Зміна вільної енергії при гідролізі фосфоангідридних зв'язків досить велика

- близько 10 ккал / моль. Коли необхідна енергія менша або рівна 10 ккал / моль, гідроліз йде по реакції А. Якщо необхідна енергія ненабагато більша, ніж 10 ккал / моль - по реакції Б. При необхідності енергії, значно перевищує 10 ккал / моль, використовується декілька молекул АТР в одному процесі (рис.1)



2. Швидкість неферментативного гідролізу АТР мала, тобто молекула хімічно стабільна, і запасена в ній енергія не розсіюється у вигляді тепла при спонтанному гідролізі. Однак заміна Р на Аs різко підвищує лабільність. Цією обставиною пояснюють інгібіторну дію арсената ( $AsO_4^{-3}$ ) на енергетичний метаболізм:

конкуруючи з ортофосфатом, він включається замість нього в АТР, а утворене з'єднання підлягає спонтанному гідролізу.

3. Малі розміри молекули АТР дозволяють їй вільно про-никать в різні ділянки клітини, в той же час цитоплазматична мембрана для неї непроникна, отже, «витік» АТР не відбувається.

4. «Вибір» АТР як нуклеотиду був викликаний, очевидно, необхідністю взаємодії з білками, так як взаємодія білків з моно-і полінуклеотидами лежить в основі життєдіяльності.

5. «Вибір» в якості пуринової частини молекули аденозину, ймовірно, обумовлений його проміжними електроннодонорними й акцепторними властивостями, що забезпечує взаємодію з широким колом партнерів. Крім того, серед азотистих основ аденін найбільш стійкий до дії ультрафіолету, що могло мати значення на ранніх етапах формування живих систем.

При опису механізму утворення АТР шляхом мембранного фосфорилування в даний час загальноприйнятою є хеміосмотична теорія сполучення окислення і фосфорилування, запропонована П. Мітчеллом в 1961 р. Згідно цієї теорії в «сполучених» мембранах локалізовані два типи систем («насосів», pumps), здатних до транслокації протонів: електрон-транспортний ланцюг і  $H^+$ -АТРази, координована робота яких призводить до формування трансмембранної різниці електрохімічного потенціалу протонів (ТЕП, protonmotive force), - а потім АТР. Таким чином, первинною формою запасання енергії при диханні є ТЕП

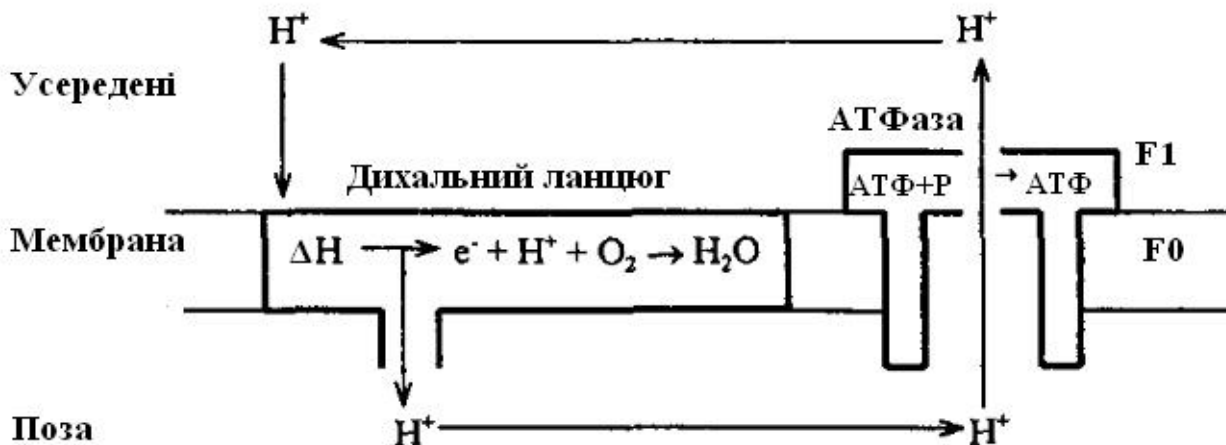


Рис. 2 - Схема циркуляції протонів у дихальному ланцюгу.

У процесі дихання протони субстрату, що окислюється, викидаються з мембрани за допомогою протонних насосів дихального ланцюга в зовнішнє середовище (або періплазму) у разі прокариотів, а в разі еукаріот - в міжмембранний простір мітохондрій. Оскільки мембрана непроникна для протонів, їх повернення в клітину можливе тільки через канал АТРази (та інші транспортні канали), при цьому АТРаза трансформувє енергію ТЕП в АТР (або енергія ТЕП безпосередньо використовується для забезпечення інших ендергонічних процесів: транспорту, руху та ін.)

Кількість енергії, запасеної у формі ТЕП ( $\Delta\mu_{H^+}$ ), прямо пропорційно кількості транслокованих протонів:  $\Delta G = n\Delta\mu_{H^+}$  і складається з двох складових: хімічної (градієнта рН,  $\Delta pH$ ) та електричної (різниці електричних потенціалів,  $\Delta\phi$ ):

$$\Delta\mu_{H^+} / F = \Delta p = \Delta\phi - 2,3(RT/F)\Delta pH \text{ (мВ)},$$

де  $2,3 RT / F = Z - 59$  мВ при  $25^\circ \text{C}$ ;

$\Delta p$  — протонрушійна сила (pmf);  $\Delta pH = pH_{out} - pH_{in} < 0$ .

Для утворення АТР необхідна  $\Delta G$  близько 250 мВ (перенесення двох протонів). Приблизно така величина ТЕП і створюється на мембранах мітохондрій і клітин прокариотів, хоча внесок кожної зі складових різний. Наприклад, у ацидофільних бактерій ТЕП практично повністю складається з  $\Delta pH$ , а у алкалофілов - з  $\Delta\phi$  (через те, що внутрішньоклітинний рН постійний і не дуже сильно відхиляється від 7).

Важливо відзначити, що АТРазний комплекс може не тільки утилізувати ТЕП з утворенням АТР, а й формувати його за рахунок гідролізу АТР, здійснюючи таким чином взаємне обертання цих двох форм енергії.

### Первинні та вторинні генератори ТЕП

Первинні генератори використовують енергію світла або хімічних зв'язків субстратів для формування ТЕП. АТР в цих процесах не бере участь. До первинних генераторів ТЕП відносяться:

дихальний ланцюг, що містить від 1 до 3 протонних насосів;  
 фотосинтетичний ланцюг, що містить 1-2 протонних насоса;  
 бактеріодопсін галофільних архей (архей);  
 системи екскреції кислих продуктів бродіння у бактерій (наприклад, лактату) в неіонізованій формі.

Вторинні генератори використовують енергію АТР (або аналогічного макроергічної з'єднання) для формування ТЕП. Вони являють собою  $H^+$ -АТФази, основною функцією котрих є не синтез, а гідроліз АТР. Такі АТРази характерні для цитоплазматичної мембрани анаеробних бактерій, плазмалеми клітин еукариот, мембрани вакуолей (тонопласта) ролслин і грибів.

Таким чином, основні шляхи трансформації енергії в клітинах можна підсумувати у вигляді схеми (рис. 3).

АТФ - головний, безпосередньо використовуваний донор вільної енергії в біологічних системах. У клітині молекула АТФ витрачається протягом однієї хвилини після її утворення. У людини кількість АТФ, рівне масі тіла, утворюється і руйнується кожні 24 години.

Використання АТФ як джерела енергії можливе тільки за умови безперервного синтезу АТФ з АДФ за рахунок енергії окислення органічних сполук. Цикл АТФ-АДФ - основний механізм обміну енергії в біологічних системах, а АТФ - універсальна "енергетична валюта».

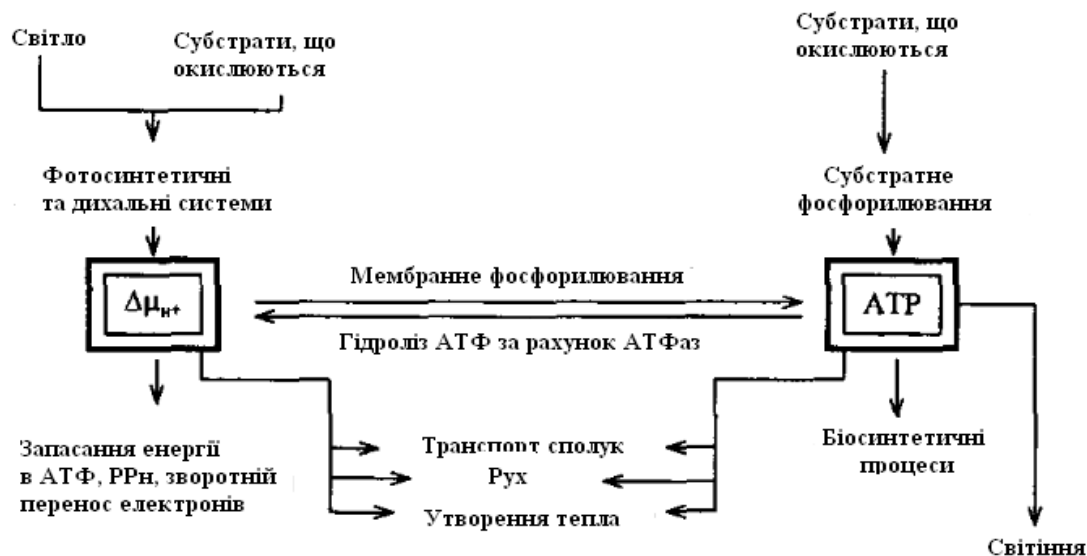
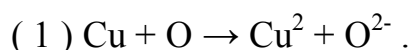


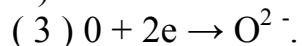
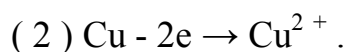
Схема трансформації енергії у живій клітині

### Окислювально-відновні реакції. Окислювально-відновний потенціал

Під окисненням розуміють відщеплення електронів, а під відновленням - приєднання електронів. Окислення донора електронів завжди супроводжується відновленням акцептора електронів. Цей принцип окислювально-відновних процесів застосовний і до біохімічних систем. У будь-якій окислювально-відновній реакції бере участь акцептор електронів (кислювач) і донор електронів (відновник). Наприклад:



Сумарну реакцію (1) можна умовно розділити на 2 напівреакції (2), (3):



У кожній з них бере участь окислена і відновлена форма одного з'єднання; їх називають сполученою парою, або редокс парою. У таблиці відображено стандартні окисно-відновні потенціали сполучених пар дихального ланцюга.

Таблиця - Стандартні окисно-відновні потенціали деяких сполучених пар, що приймають участь в енергетичному метаболізмі.

|                                |       |
|--------------------------------|-------|
| NAD <sup>+</sup> /NADH         | -0,32 |
| NADP <sup>+</sup> /NADPH       | -0,32 |
| NADH-дегідрогеназа (FMN-форма) | -0,30 |

|   |       |
|---|-------|
| NADH-дегідрогеназа(FMNH <sub>2</sub> - форма)             |       |
| FAD-білок/FADH <sub>2</sub> -білок                        | -0,05 |
| Сукцинат/фумарат  | +0,03 |
| Убіхінон/убіхінол   | +0,04 |
| цит. b Fe <sup>3+</sup> /цит. b Fe <sup>2+</sup>          | +0,07 |
| цит. c, Fe <sup>3+</sup> /цит. c, Fe <sup>2+</sup>        | +0,23 |
| цит. C, Fe <sup>3+</sup> /цит. c Fe <sup>2+</sup>         | +0,25 |
| цит. a ,Fe <sup>3+</sup> /цит. aFe <sup>2+</sup>          | +0,29 |
| цит. a3 Fe <sup>3+</sup> /цит. a, Fe <sup>2+</sup>        | +0,55 |
| 1/2 O <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> +2e/H <sub>2</sub> O | +0,82 |

Різні редокс- пари мають різну спорідненість до електрона. Ті, у яких ця спорідненість менше, віддають електрон тим, у кого вона більше. Мірою спорідненості редокс пари до електрона служить окислювально- відновний потенціал, або редокс-потенціал ( $E^{0'}$ ), величина якого безпосередньо пов'язана із зміною вільної енергії. Величину  $E^{0'}$  виражають у вольтах; чим вона менша (негативніє ), тим менше спорідненість речовини до електронів . Чим більше спорідненість, тим більше відновний потенціал.

Редокс- потенціали  $E^{0'}$  пов'язані із зміною вільної енергії рівнянням Нернста:

$$\Delta G^{0'} = - nF\Delta E^{0'}$$

де n - число перенесених у реакції електронів; F - постійна Фарадея (23061 ккал В<sup>-1</sup> моль<sub>-1</sub>);  $\Delta E^{0'}$ - різниця редокс-потенціалів електрондонорної та електронакцепторної пар.

Величина  $\Delta E^{0'}$ - стандартна величина окислювально-відновного потенціалу; її визначають у стандартних умовах, коли концентрації всіх речовин дорівнюють 1 М, тиск газів складає 1 атм, а рН 7,0 (табл.)

### **Основні етапи трансформації енергії катаболічних процесів**

Енергія звільняється в процесі ферментативного окислення метаболітів специфічними дегідрогеназ. У реакціях дегідрування електрони і протони переходять від органічних субстратів на коферменти NAD - і FAD -залежних дегідрогеназ . Електрони , що володіють високим енергетичним потенціалом, передаються від відновлених коферментів NADH і FADH<sub>2</sub> до кисню через ланцюг

переносників, локалізованих у внутрішній мембрані мітохондрій. Відновлення молекули  $O_2$  відбувається в результаті перенесення 4 електронів. При кожному приєднанні до кисню 2 електронів, що надходять до нього по ланцюгу переносників, з матриксу поглинаються 2 протона, в результаті чого утворюється молекула  $H_2O$ .

Окислення органічних речовин в клітинах, що супроводжується споживанням кисню і синтезом води, називають тканинним диханням, а ланцюг перенесення електронів (ЦПЕ) - дихальної ланцюгом.

Електрони, що надходять в ЦПЕ, по мірі їх просування від одного переносника до іншого втрачають вільну енергію. Значна частина цієї енергії запасається у формі АТФ, а частина енергії розсіюється у вигляді тепла. Крім того, електрони з високим енергетичним потенціалом, що виникають при окисленні різних субстратів, можуть бути використані в реакціях біосинтезу, для яких крім АТФ потрібні відновні еквіваленти, наприклад NADPH.

### Спряжені реакції

