



ΒΙΟΧΗΜΕΙΑ ΔΚ0403

Ενότητα 4: Βιοενεργητική

Βιοενεργητική

Μεταβολισμός

- Απόκτηση χημικής ενέργειας από σύλληψη ηλιακής ενέργειας ή καύση οργανικής ύλης
- Μετατροπή θρεπτικών συστατικών σε κυτταρικά μόρια (πχ πρόδρομα ή μακρομόρια)
- Πολυμερισμός μονομερικών πρόδρομων μορίων σε μακρομόρια (πχ πολυσακχαρίτες)

Μεταβολίτες

τα ενδιάμεσα μόρια κατά τη μετατροπή της πρόδρομης ένωσης σε προϊόν

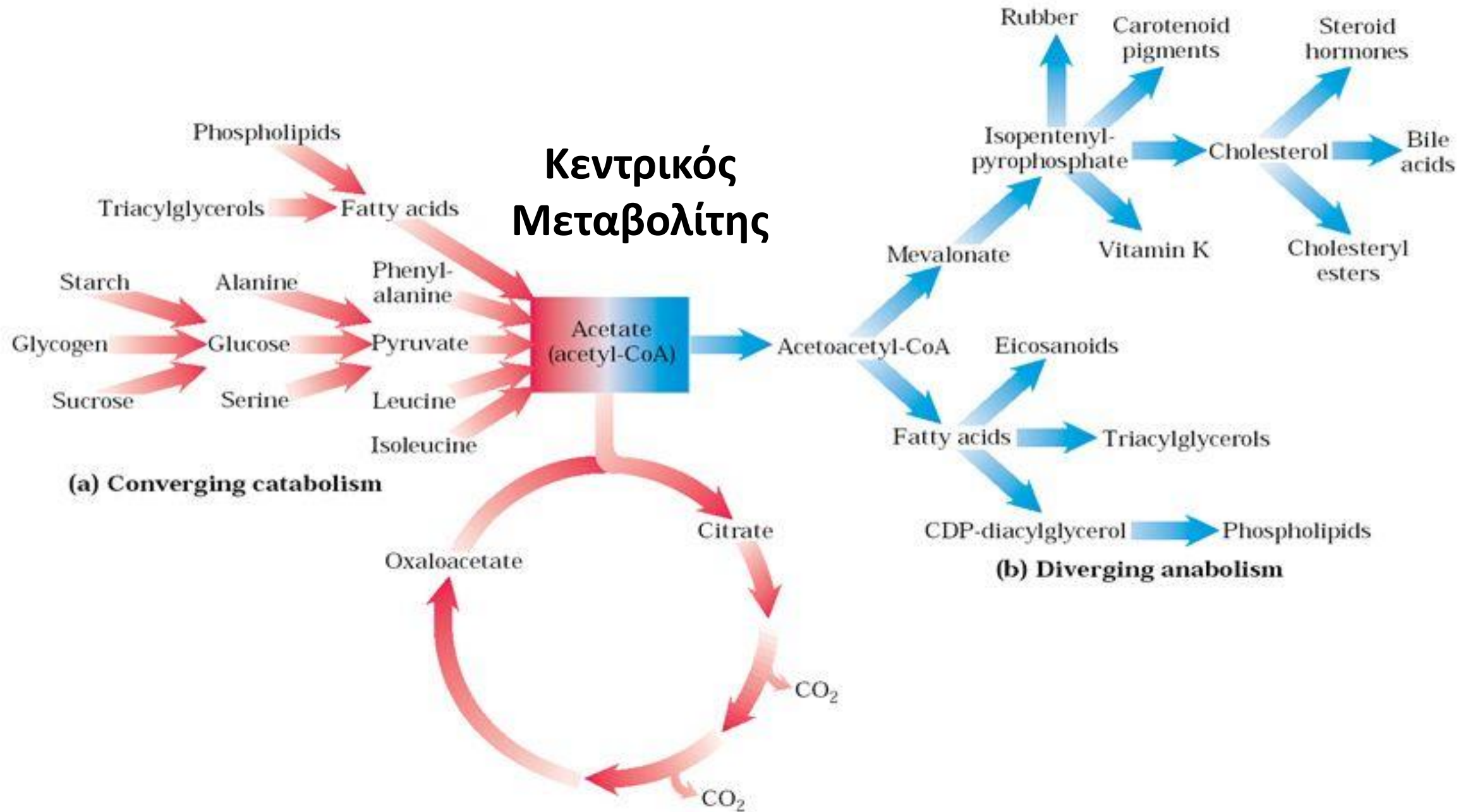
Καταβολισμός

Αποικοδόμηση οργανικών μορίων (πολυσακχαρίτες, πρωτεΐνες, λιπίδια) σε απλά προϊόντα (γαλακτικό οξύ, CO_2 , NH_3)

Αναβολισμός

βιοσύνθεση πολύπλοκων οργανικών μορίων (πολυσακχαρίτες, πρωτεΐνες, λιπίδια) από απλές πρόδρομες ενώσεις

Κεντρικός Μεταβολίτης



Μεταβολική ρύθμιση

Εξαρτάται από:

1. Θερμοδυναμική
2. Συγκέντρωση του υποστρώματος
3. Υποκυτταρικό διαμέρισμα

Βιοενεργητική

Η μελέτη της **μετατροπής** χημικής ενέργειας (απο καύση) σε πολύπλοκα μόρια, ηλεκτρικό, κίνηση, θερμότητα και ίσως και φώς

1^{ος} νόμος θερμοδυναμικής

Η συνολική ενέργεια σε κάθε σύστημα μένει σταθερή. Η ενέργεια ούτε καταστρέφεται, ούτε δημιουργείται

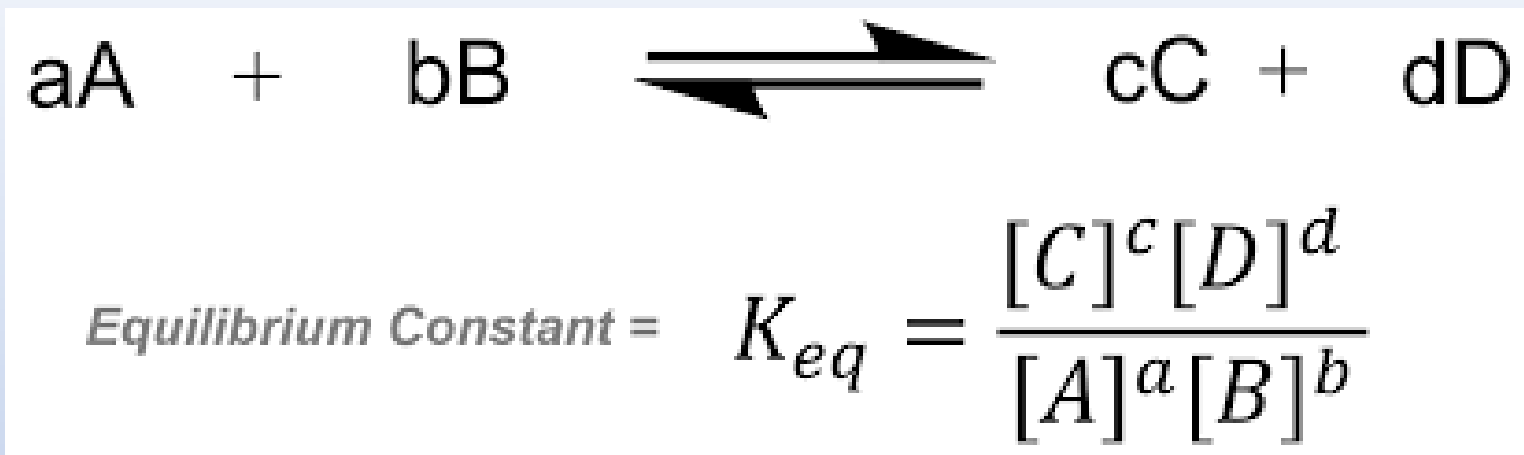
2^{ος} νόμος θερμοδυναμικής

Σε όλες τις φυσικές διεργασίες, η εντροπία του σύμπαντος (= αντιδρών σύστημα + περιβάλλον) αυξάνεται

ελεύθερη ενέργεια, ΔG – ενδεργονικές και εξεργονικές αντιδράσεις – Joules/mole

Ενθαλπία, ΔH – εξωθερμες και ενδοθερμες αντιδράσεις – Joules/mole

Εντροπία, ΔS – τυχειότητα – Joules/mole x Kelvin



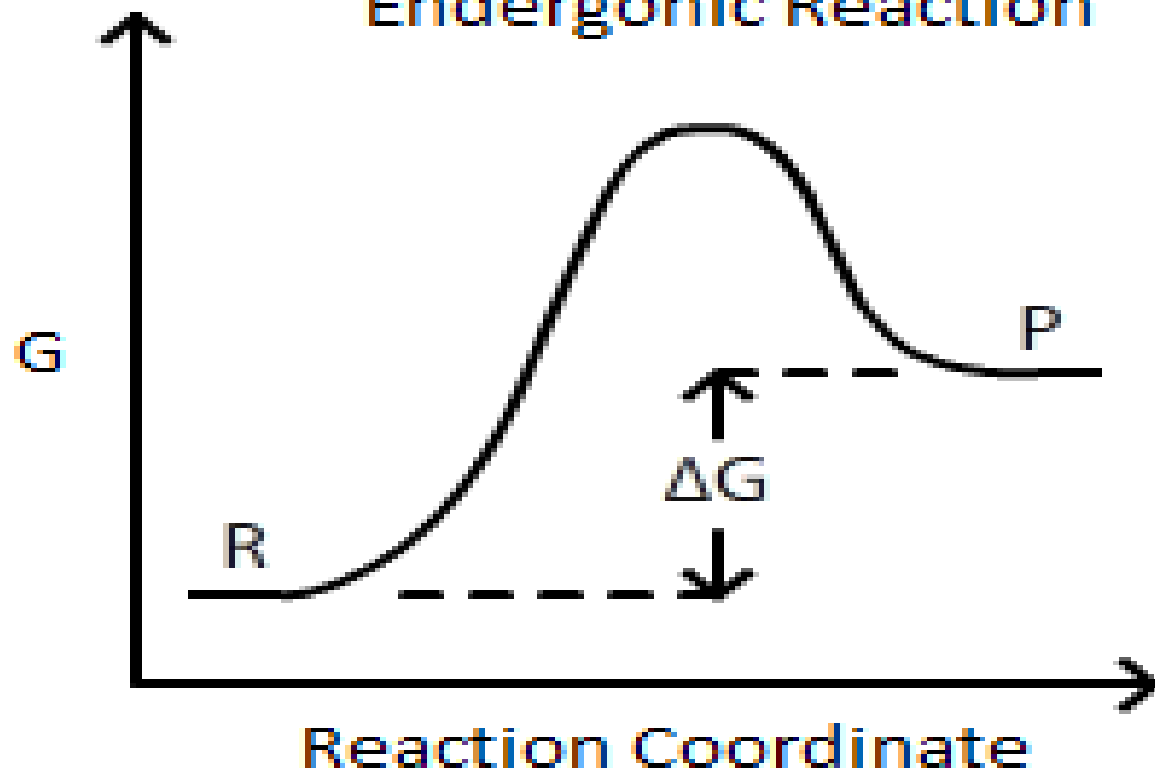
- **ΔG** είναι η διαφορά ελεύθερης ενέργειας που απαιτείται να προχωρήσει η αντίδραση
- **ΔG°** είναι η διαφορά ελεύθερης ενέργειας σε σταθερές συνθήκες όπου
 - [Αντιδρώντα] και [προϊόντα] στην αρχή της αντίδρασης = 1M
 - Θερμοκρασία 25°C
- **$\Delta G^{\circ'}$** όπου $[H^+] = 10^{-7}M$ (pH 7)
 $[H_2O] = 55.5M$, $[Mg^{2+}] = 1mM$

Relationships among K'_{eq} , $\Delta G'^{\circ}$, and the Direction of Chemical Reactions under Standard Conditions

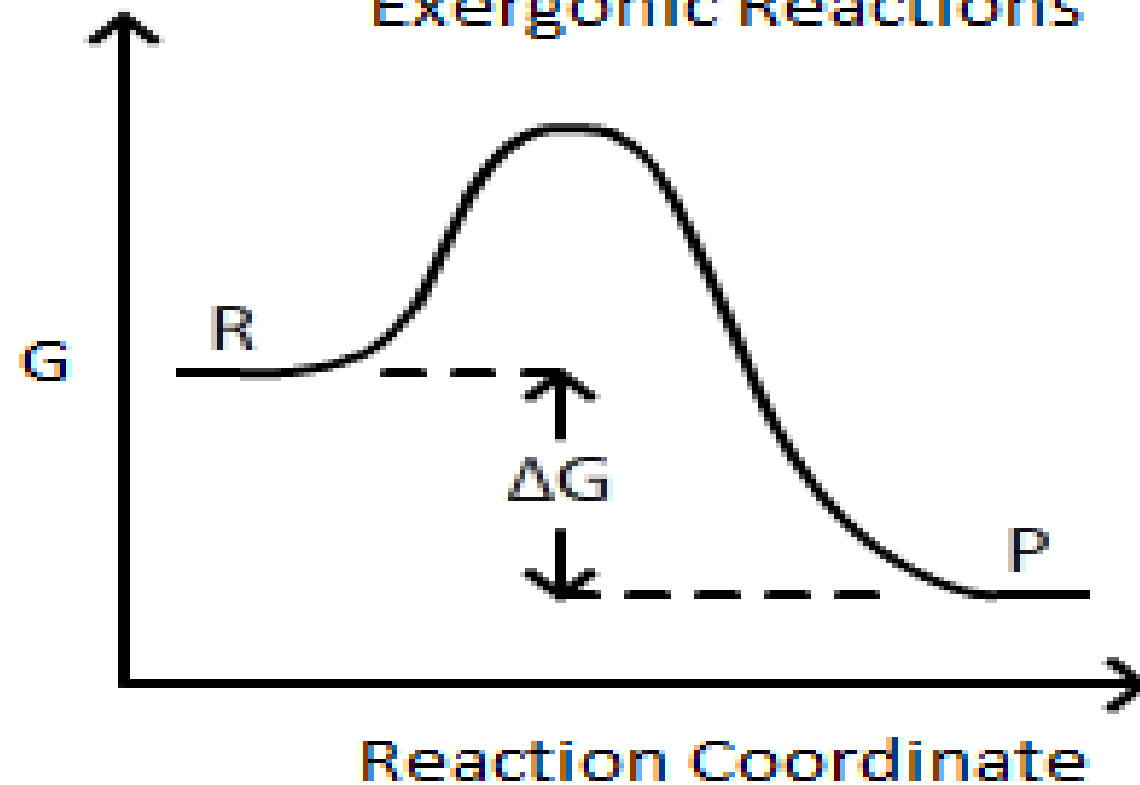
$$\Delta G'^{\circ} = -RT \ln K'_{eq}$$

When K'_{eq} is	$\Delta G'^{\circ}$ is	Starting with 1 M components the reaction
>1.0	Negative	Proceeds forward
1.0	Zero	Is at equilibrium
<1.0	Positive	Proceeds in reverse

Endergonic Reaction



Exergonic Reactions



$$\Delta G = \Delta G^{\circ'} + RT \ln K$$

- ΔG σε ισορροπία (equilibrium) = 0, άρα

$$\Delta G^{\circ'} = - RT \ln K_{eq}$$

- Σε διαδοχικές αντιδράσεις, δηλαδή



$$\Delta G^{\circ'}_{A \rightleftharpoons C} = \Delta G^{\circ'}_{A \rightleftharpoons B} + \Delta G^{\circ'}_{B \rightleftharpoons C}$$

Και

$$K_{eq3} = K_{eq1} \times K_{eq2}$$

ΠΑΡΟΧΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ I

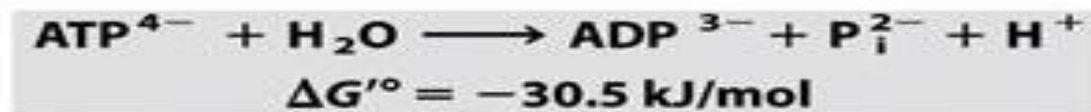
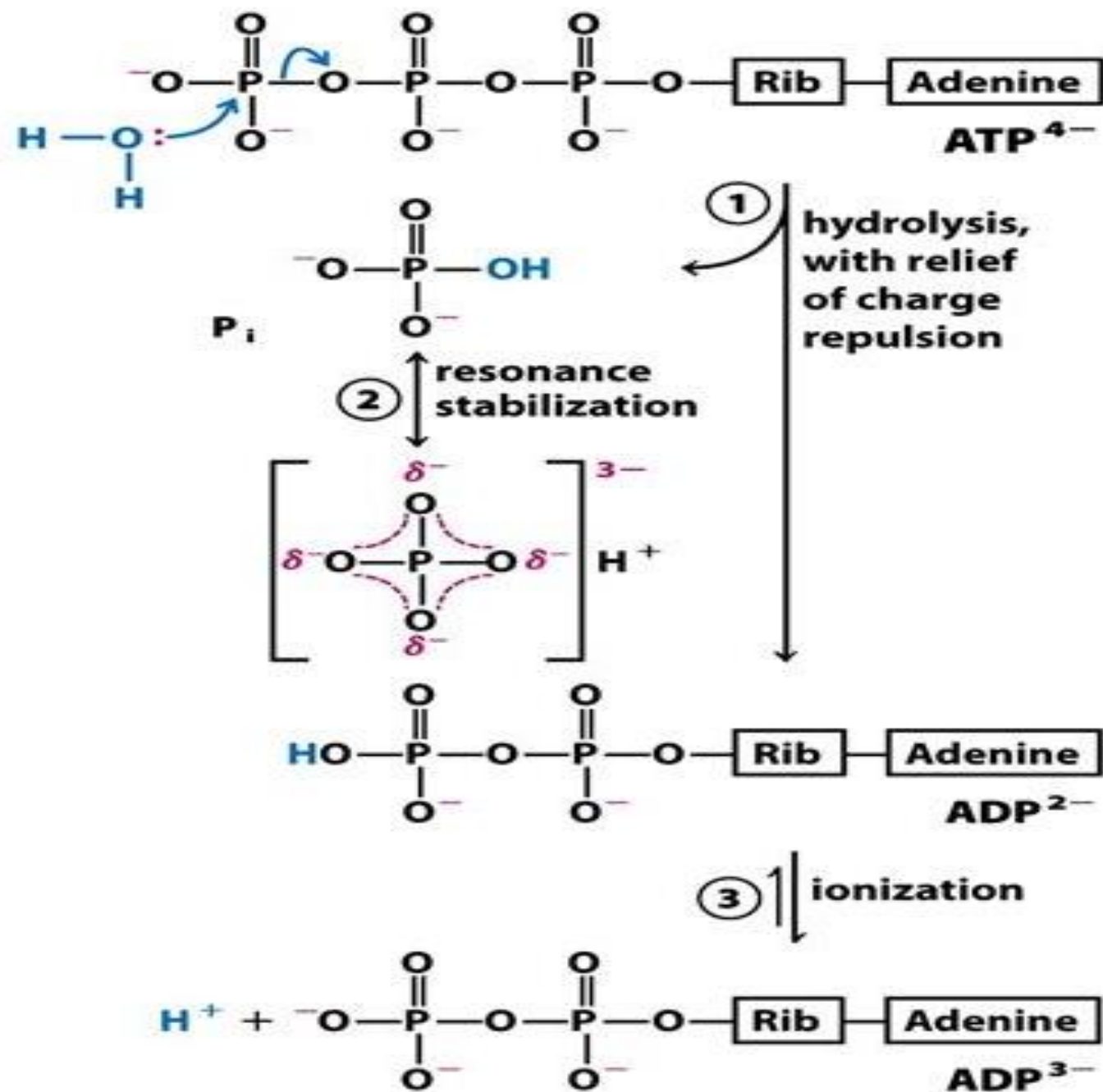
Μεταφορά φωσφορικών ομάδων (φωσφορύλια)

Ρόλοι του ATP

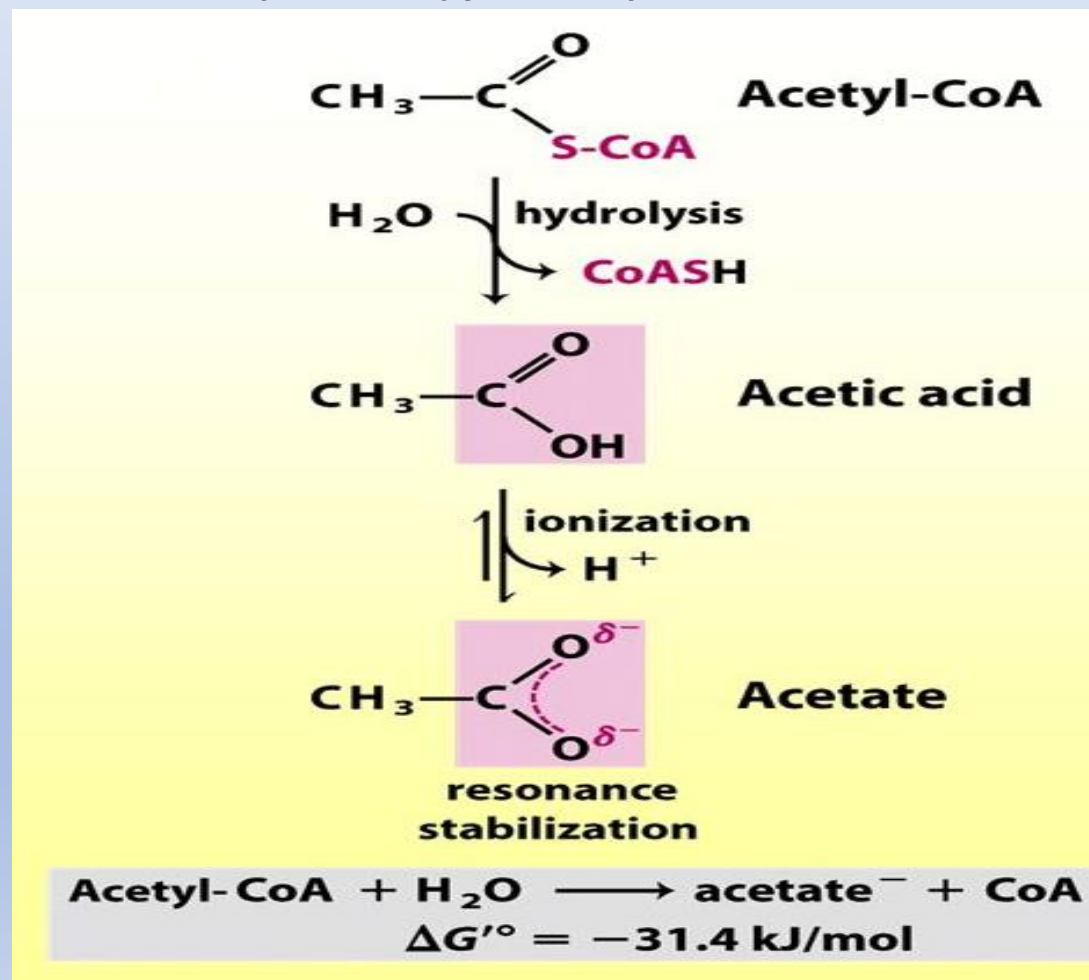
- ▶ $\text{Glucose} + \text{P}_i \longrightarrow \text{Glucose 6-phosphate} + \text{H}_2\text{O}$
- ▶ $\text{ATP} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{ADP} + \text{P}_i$

Sum: $\text{Glucose} + \text{ATP} \longrightarrow \text{Glucose 6-phosphate} + \text{ADP}$

- ▶ The overall standard free energy changes:
 $\Delta G'^0 = 13.8 \text{ kJ/mol} + (-30.5 \text{ kJ/mol}) = -16.7 \text{ kJ/mol}$
- ▶ Overall reaction is exergonic.
- ▶ Energy stored in ATP is used to drive to synthesis of glucose 6-phosphate, even though its formation from glucose and P_i is endergonic.



- Και άλλες φωσφορυλιωμένες ενώσεις, πέρα του ATP, έχουν την δυνατότητα να υδρολύουν τις φωσφορικές τους ομάδες τόσο εξεργονικά, πχ φωσφοκρεατίνη
- Το ίδιο και οι θειοεστέρες (πχ acetyl-coA)

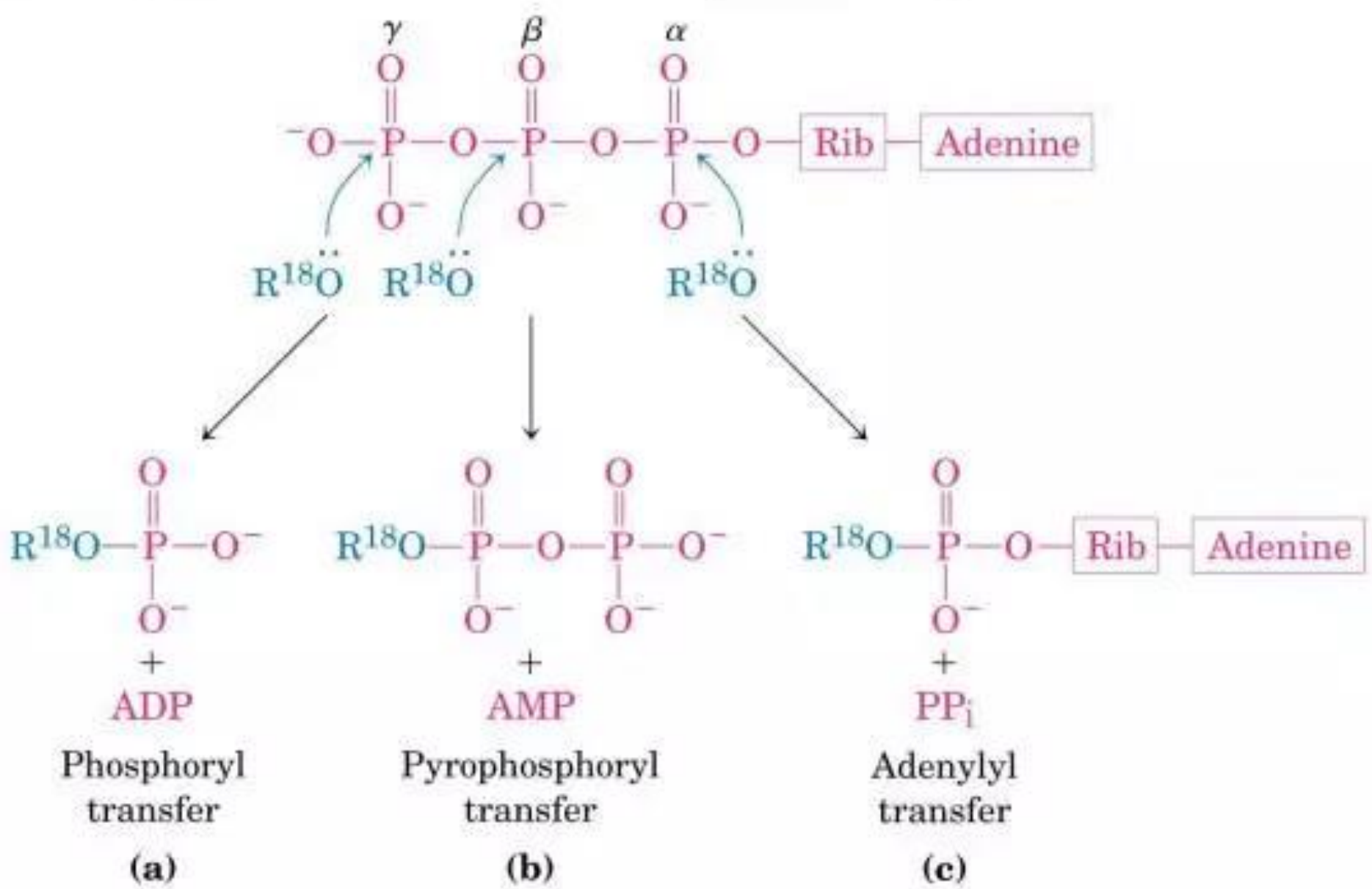


2 στάδια στον μηχανισμό υδρόλυσης φωσφορικών ενώσεων (πχ ATP)

1. Η φωσφορική ομάδα (ή AMP) δένεται στο ένζυμο ή το υπόστρωμα και αυξάνει την ελεύθερη ενέργειά του
2. Η φωσφορική ομάδα (ή AMP) εκτοπίζεται, απελευθερώνοντας πυροφώσφορο (Pi), ή P_{Pi} ή AMP

Οι καταβολικές αντιδράσεις συντελούν στη σύνθεση υψηλής ενέργειας φωσφορικών ενώσεων με ενδιάμεσο καταλυτικό μόριο (μεταφορέα ενέργειας) το ATP.

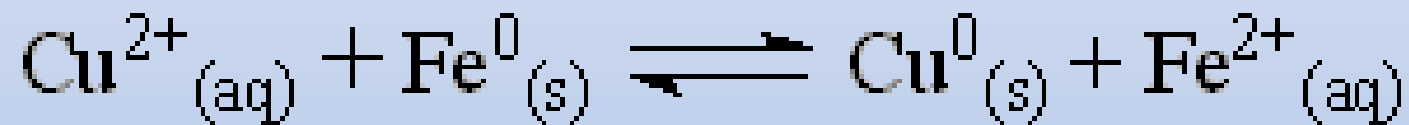
Three positions on ATP for attack by the nucleophile $R^{18}O$

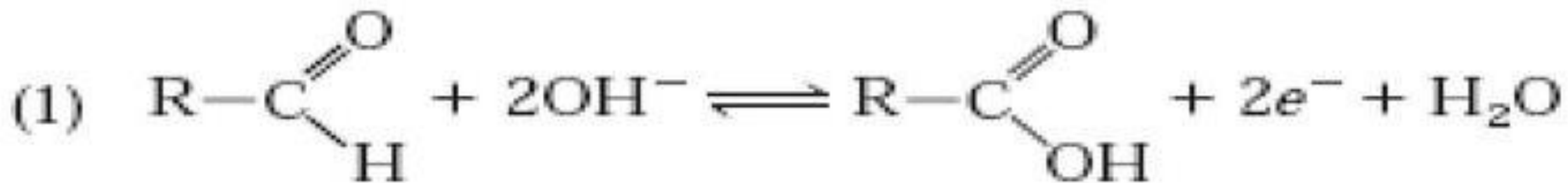
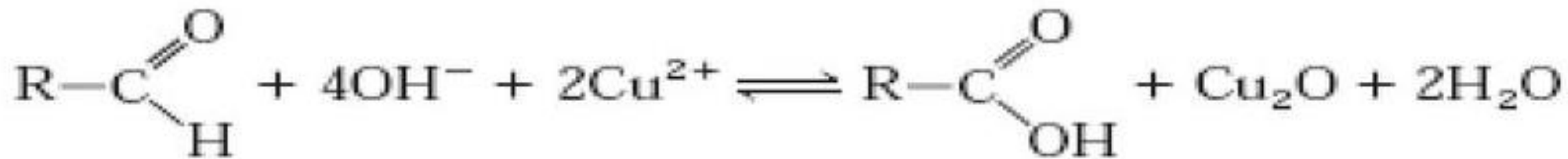


ΠΑΡΟΧΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ II

Αλυσίδες Μεταφοράς ηλεκτρονίων οξειδοαναγωγή

- Στην αλυσίδα μεταφοράς ηλεκτρονίων, ηλεκτρονια μεταφέρονται απο αρχικες ενωσεις (μεταβολικα ενδιαμεσα, πχ γλυκόζη) σε συγκεκριμενους ΦΟΡΕΙΣ ηλεκτρονιων μεσω ενζυμικης καταλυσης
- Σε φωτοσυνθετικούς οργανισμούς, το αρχικό μόριο δότης ηλεκτρονίων διεγείρεται απο το φώς
- Η απόσπαση ηλεκτρονίων απο τους φορείς στους στόχους, απελευθερώνει ενέργεια η οποία χρησιμοποιείται για έργο
- Η δύναμη που σπρώχνει τα ηλεκτρόνια απο το ένα μόριο στο άλλο είναι **ΕΛΚΤΙΚΗ** και λέγεται ηλεκτροπαραγωγός δύναμη (electromotive force; emf)
- Μέτρηση σε Volts





Στα βιολογικά συστήματα, η οξείδωση είναι συνώνυμη με αφυδρογόνωση (απώλεια ατόμων υδρογόνου)

- Τα ηλεκτρόνια σε έναν δεσμό 'ανήκουν' στο πιο ηλεκτραρνητικό άτομο του δεσμού
- πχ. Ο άνθρακας κάνει δεσμό με C, H, S, N, O
- Σε επίπεδο ηλεκτραρνητικότητας $H < C < S < N < O$
- Καταλύονται από αφυδρογονάσες (dehydrogenases)

ΟΠΟΤΕ:

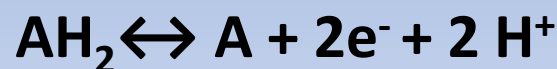
βιολογικές οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις



Απευθείας
μεταφορά e^-



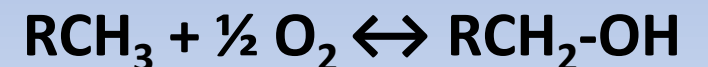
μεταφορά H



Υδρογονούχο
ión (hydride) $:H^-$



Άμεση ένωση
με οξυγόνο



Σταθερά αναγωγικής δυναμικής, (E°) [standard reduction potential]

- Μετράται σε Volts
- Μετράει την έλξη ηλεκτρονίων ενός δέκτη ηλεκτρονίων

$$E^{\circ}_{cell} = E^{\circ}_{cathode} - E^{\circ}_{anode}$$



Therefore

$$\Delta E^{\circ'} = E^{\circ'}_{(e^{-} \text{ acceptor})} - E^{\circ'}_{(e^{-} \text{ donor})} = (-0.315 \text{ V}) - (-0.197 \text{ V})$$

$$E_{\text{acetaldehyde}} = E^{\circ'}_0 + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{[\text{acetaldehyde}]}{[\text{ethanol}]}$$

Half-reaction	E'_0 (V)
$\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$	0.816
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$	0.771
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	0.421
Cytochrome <i>f</i> (Fe^{3+}) + $\text{e}^- \longrightarrow$ cytochrome <i>f</i> (Fe^{2+})	0.365
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ (ferricyanide) + $\text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0.36
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	0.295
Cytochrome <i>a</i> (Fe^{3+}) + $\text{e}^- \longrightarrow$ cytochrome <i>a</i> (Fe^{2+})	0.29
Cytochrome <i>c</i> (Fe^{3+}) + $\text{e}^- \longrightarrow$ cytochrome <i>c</i> (Fe^{2+})	0.254
Cytochrome <i>c</i> ₁ (Fe^{3+}) + $\text{e}^- \longrightarrow$ cytochrome <i>c</i> ₁ (Fe^{2+})	0.22
Ubiquinone + $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow$ ubiquinol + H_2	0.045
Cytochrome <i>b</i> (Fe^{3+}) + $\text{e}^- \longrightarrow$ cytochrome <i>b</i> (Fe^{2+})	0.077
Fumarate ²⁻ + $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow$ succinate ²⁻	0.031
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$ (at standard conditions, pH 0)	0.000
Crotonyl-CoA + $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow$ butyryl-CoA	-0.015
Oxaloacetate ²⁻ + $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow$ malate ²⁻	-0.166
Pyruvate ⁻ + $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow$ lactate ⁻	-0.185
Acetaldehyde + $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow$ ethanol	-0.197
$\text{FAD} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{FADH}_2$	-0.219
Glutathione + $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow$ 2 reduced glutathione	-0.23
$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{S}$	-0.243
Lipoic acid + $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow$ dihydrolipoic acid	-0.29
$\text{NAD}^+ + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{NADH}$	-0.320
$\text{NADP}^+ + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{NADPH}$	-0.324

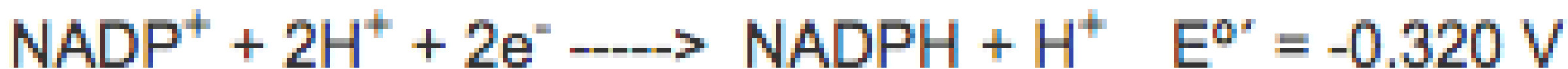
relationship between free energy and reduction potential

$$\Delta G'^{\circ} = -nFE'^{\circ}$$

one confusing thing: by the convention,
positive E means spontaneous reaction...
or negative ΔG .

Συνένζυμα και πρωτεΐνες δρουν ως ενδιάμεσοι μεταφορείς ηλεκτρονίων

- Πχ υδατοδιαλυτά NAD^+ , FAD , NADP^+ , FMN στο κυτταρόπλασμα
- Σε υδρόφοβες περιοχές του κυττάρου, πχ μεμβράνες, οι μεταφορείς είναι λιποδιαλυτές κινόνες (quinones)
- Επίσης Fe-S-πρωτεΐνες και κυτοχρώματα

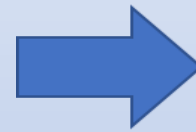


ΓΛΥΚΟΛΥΣΗ

**3 μεταβολικά πεπρωμένα για
την D γλυκόζη σε φυτά και ζώα**



Αποθήκευση (άμυλο και γλυκογόνο)

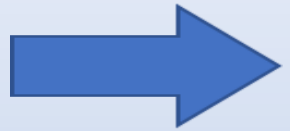


Οξείδωση (καύση) σε πυροσταφυλικό
(pyruvate, 3 άνθρακες) --- ATP παραγωγή

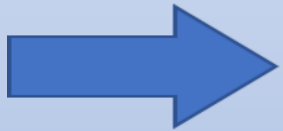


Οξείδωση (καύση) σε πεντόζες (5
άνθρακες) --- pentose phosphate
pathway

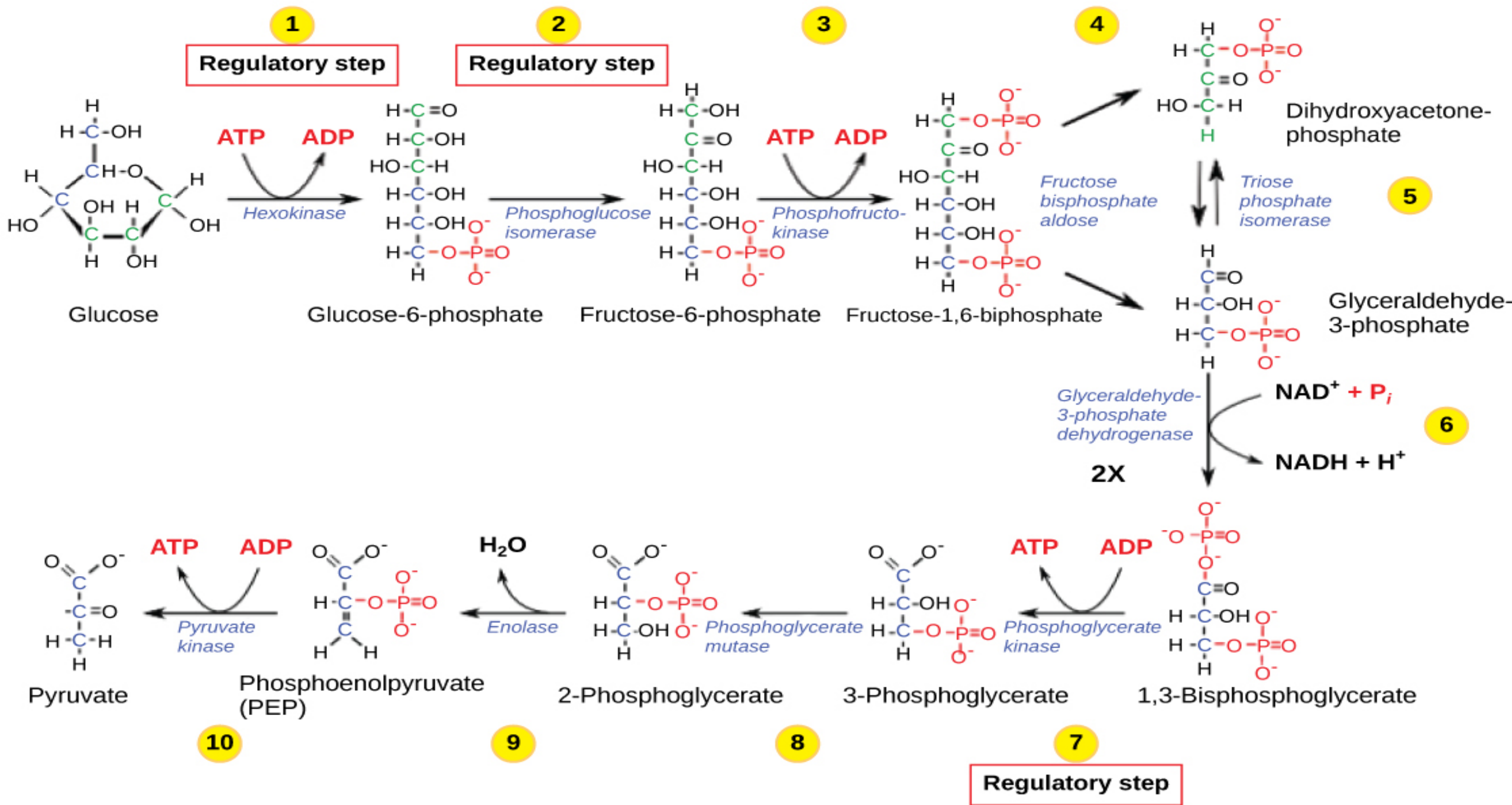
2 φάσεις γλυκόλυσης



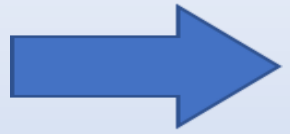
προπαρασκευαστική φάση – η γλυκόζη φωσφορυλιώνεται σε διάφορα στάδια για να παράξει glyceraldehyde 3- phosphate (φωσφατική γλυκεραλδεΐδη)



εξοφλητική φάση – η φωσφατική γλυκεραλδεΐδη οξειδώνεται σε πυροσταφυλικό (pyruvate), απελευθερώνοντας ATP και NADH



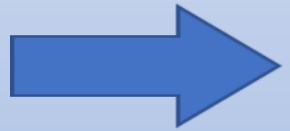
Η μοίρα του πυροσταφυλικού (pyruvate)



Οξείδωση, απώλεια της καρβοξυλικής ομάδας παράγοντας ακετυλ-συνένζυμο Α. Σε αερόβιες καταστάσεις. Το ακετύλιο οξειδώνεται σε CO_2 στον κύκλο κιτρικού οξέος



Αναγωγή– παράγεται γαλακτικό οξύ. Σε αναερόβιες καταστάσεις



Μετατροπή– παράγεται αιθανόλη και CO_2 . Σε αναερόβιες καταστάσεις

- Και άλλοι υδατάνθρακες, πέρα της γλυκοζης, εισερχονται στον γλυκολυτικο κυκλο μεσω μετατροπής του σε γλυκολυτικά ενδιάμεσα

- Το άμυλο και γλυκογόνο αποδομούνται μέσω **φωσφορόλυσης** καταλυόμενης απο φωσφορυλάσες

