

Окислительно-восстановительные реакции в биологии

Электроны переносятся от одной молекулы к другой в виде:

1. Непосредственно электронов: $\text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{Cu}^{+}$
2. В виде атомов водорода: $\text{AH}_2 \rightleftharpoons \text{A} + 2\text{e}^{-} + 2\text{H}^{+}$
3. Как гидрид ион $:\text{H}^{-}$ (при переноса в виде НАДН)
4. Через прямое соединение с кислородом:
$$\text{R-CH}_3 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{R-CH}_2\text{-OH}$$

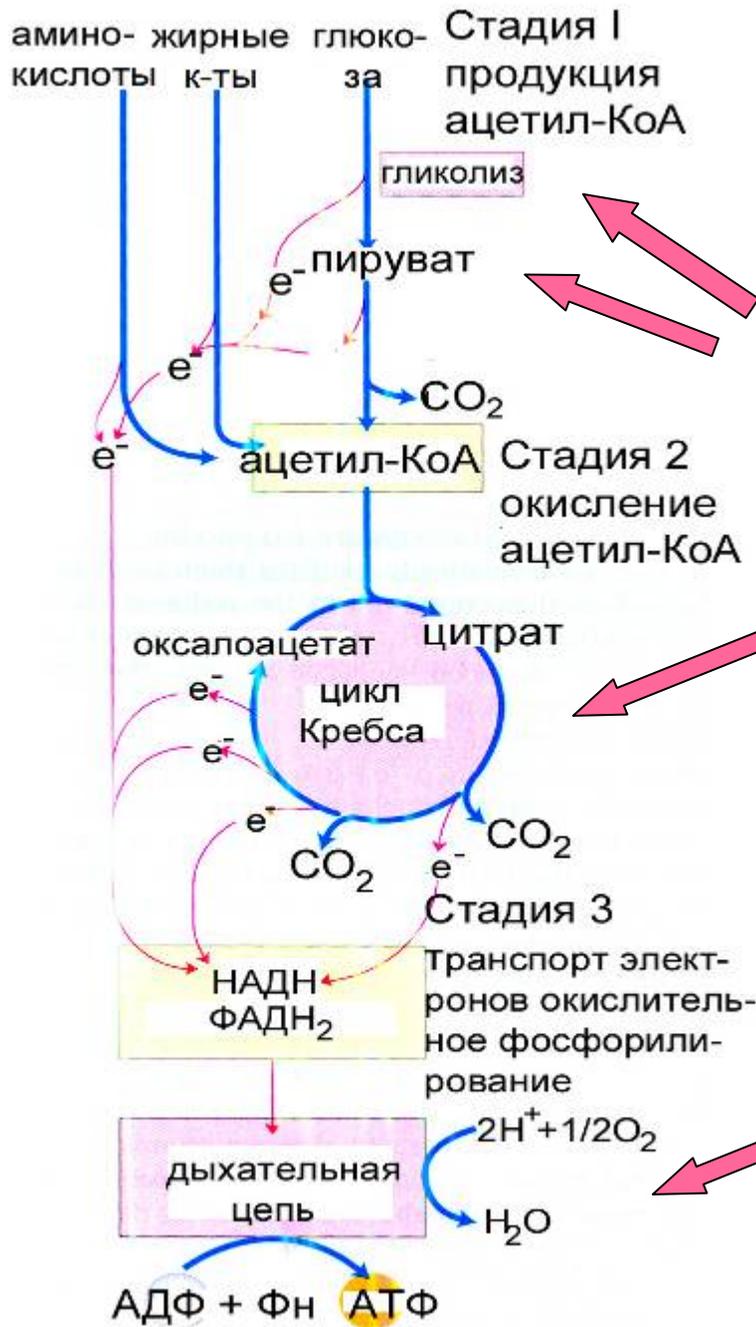
Стандартный окислительно-восстановительный потенциал биологических полуреакций (pH 7,5, 298 K) в вольтах

$\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$	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
Cytochrome <i>a</i> ₃ (Fe^{3+}) + $\text{e}^- \longrightarrow$ cytochrome <i>a</i> ₃ (Fe^{2+})	0.35
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	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
Cytochrome <i>b</i> (Fe^{3+}) + $\text{e}^- \longrightarrow$ cytochrome <i>b</i> (Fe^{2+})	0.077
Ubiquinone + $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow$ ubiquinol + H_2	0.045
$\text{Fumarate}^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{succinate}^{2-}$	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
$\text{Oxaloacetate}^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{malate}^{2-}$	-0.166
$\text{Pyruvate}^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{lactate}^-$	-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
Acetoacetate + $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \beta$ -hydroxybutyrate	-0.346
α -Ketoglutarate + $\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow$ isocitrate	-0.38
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$ (at pH 7)	-0.414
Ferredoxin (Fe^{3+}) + $\text{e}^- \longrightarrow$ ferredoxin (Fe^{2+})	-0.432

0,816

-0,432

Связь между катаболизмом аминокислот, жиров и углеводов



Гликолилиз – вхождение сахаров

Цикл Кребса (цикл трикарбоновых кислот, цикл лимонной кислоты) – вхождение жиров и углеводов

Превращение энергии химических связей в энергию градиента концентраций H^+

Образование ацетил-коэнзима А (активированный ацетат)

Реактивная тиоловая группа



Ацетил-коэнзим А

Пируватдегидрогеназный комплекс (5 коферментов, 3 фермента)

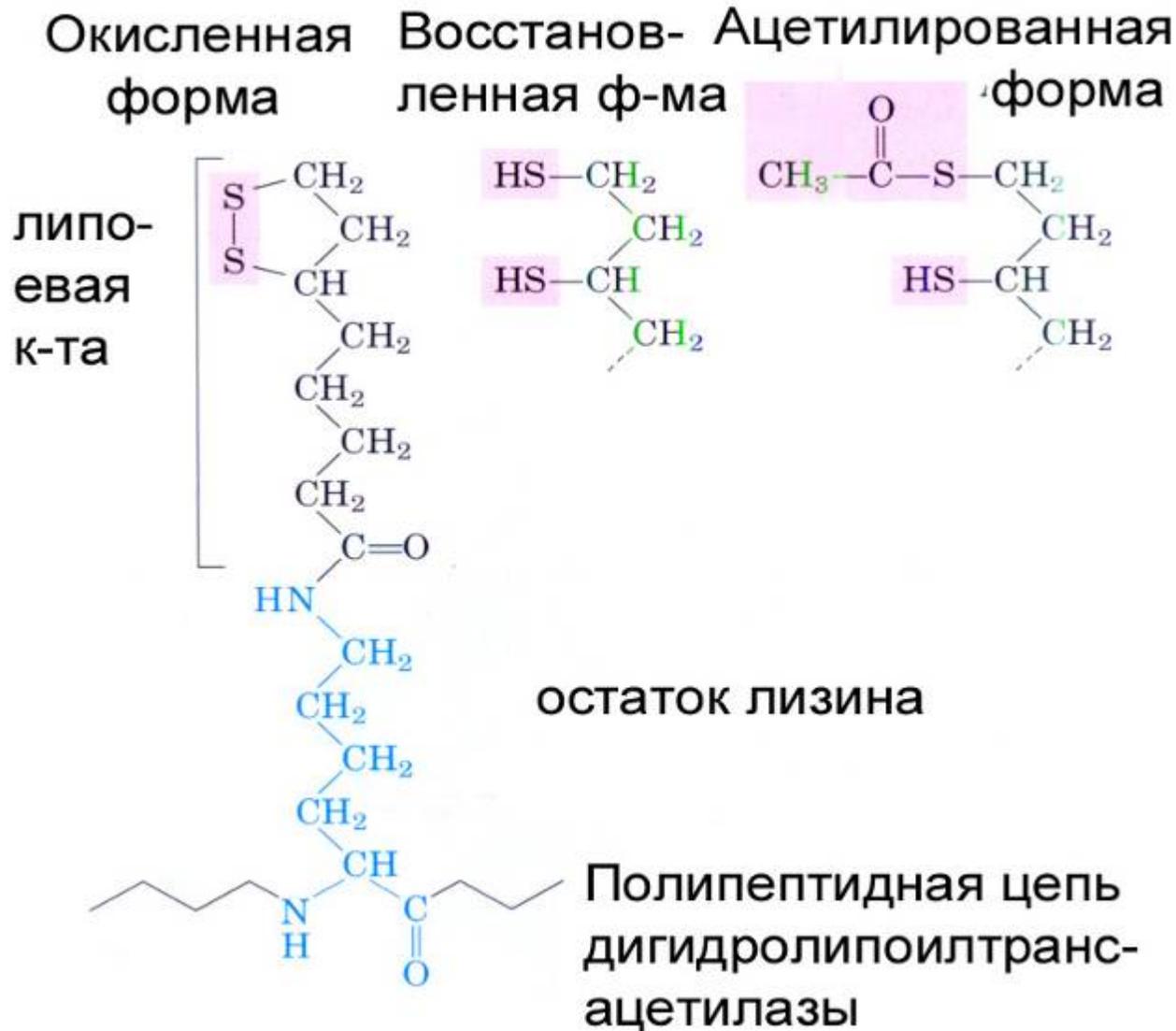
Коферменты:

тиаминпирофосфат (ТПФ)
флавинадениндинуклеотид (ФАД)
коэнзим А (ко-А)
никотинамидадениндинуклеотид (НАД)
липоевая кислота

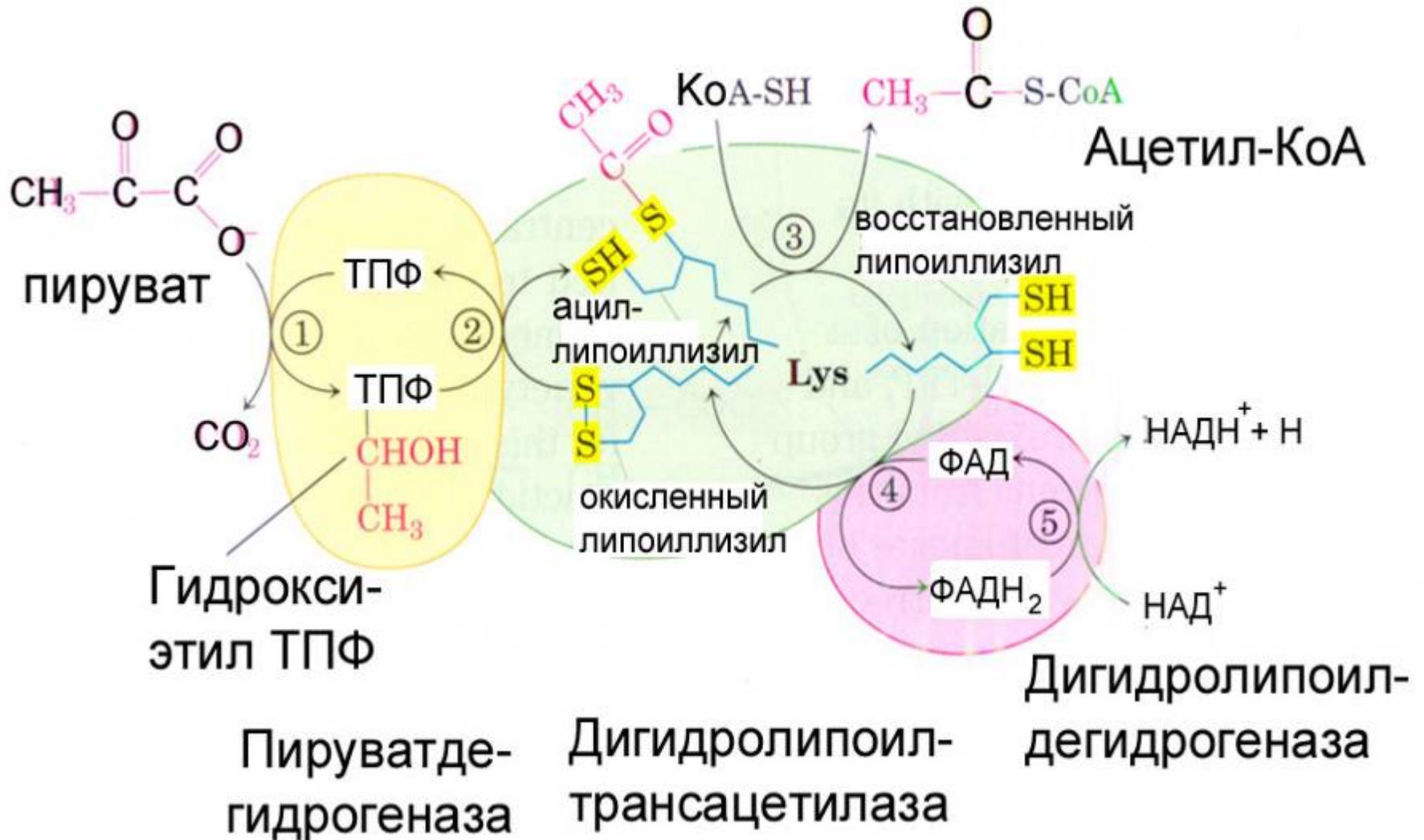
Ферменты

1. пируватдегидрогеназа
2. дигидролипоил-трансацетилаза
3. дигидролипоил-дегидрогеназа

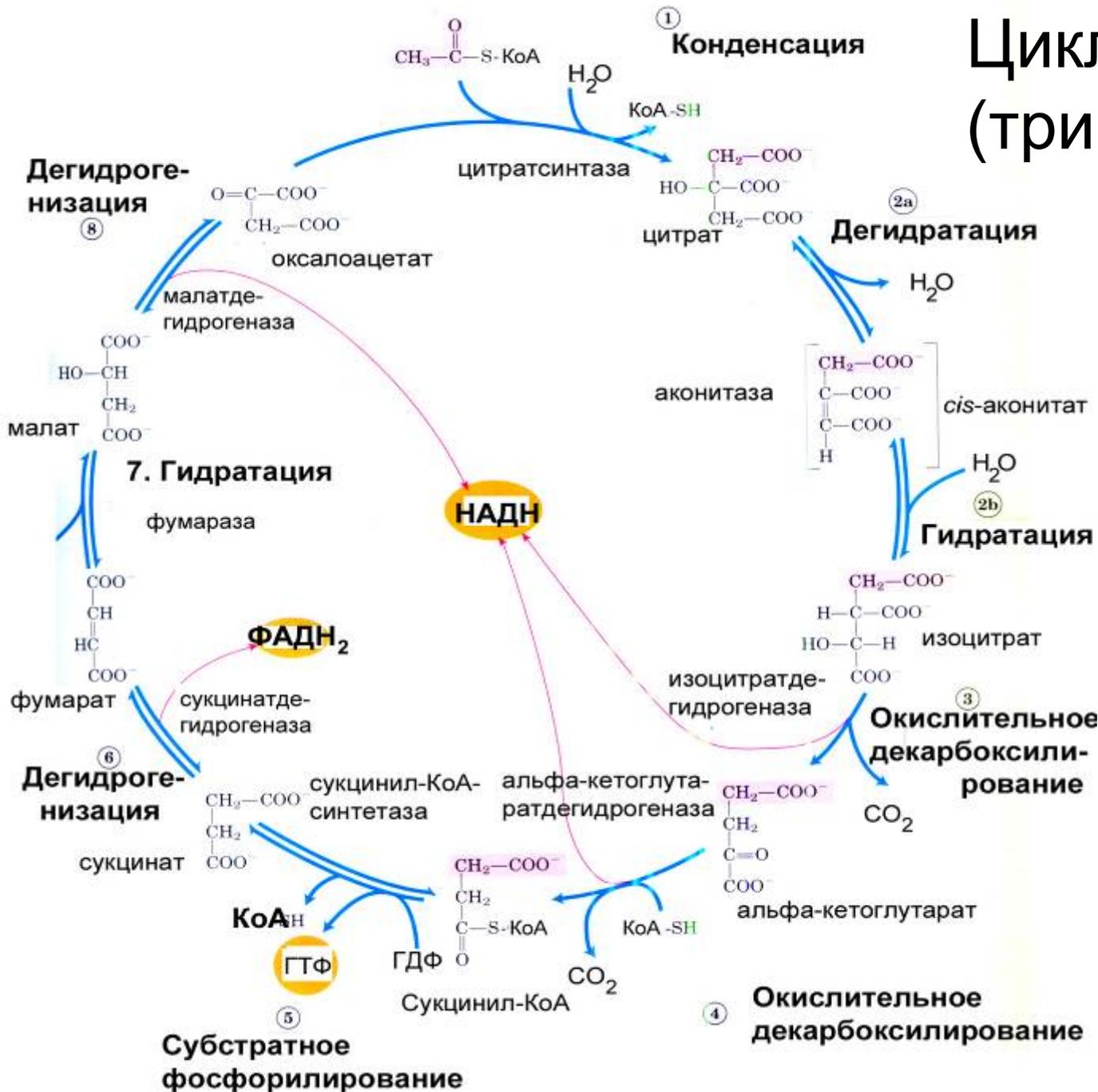
Липоевая кислота, связанная с ферментом



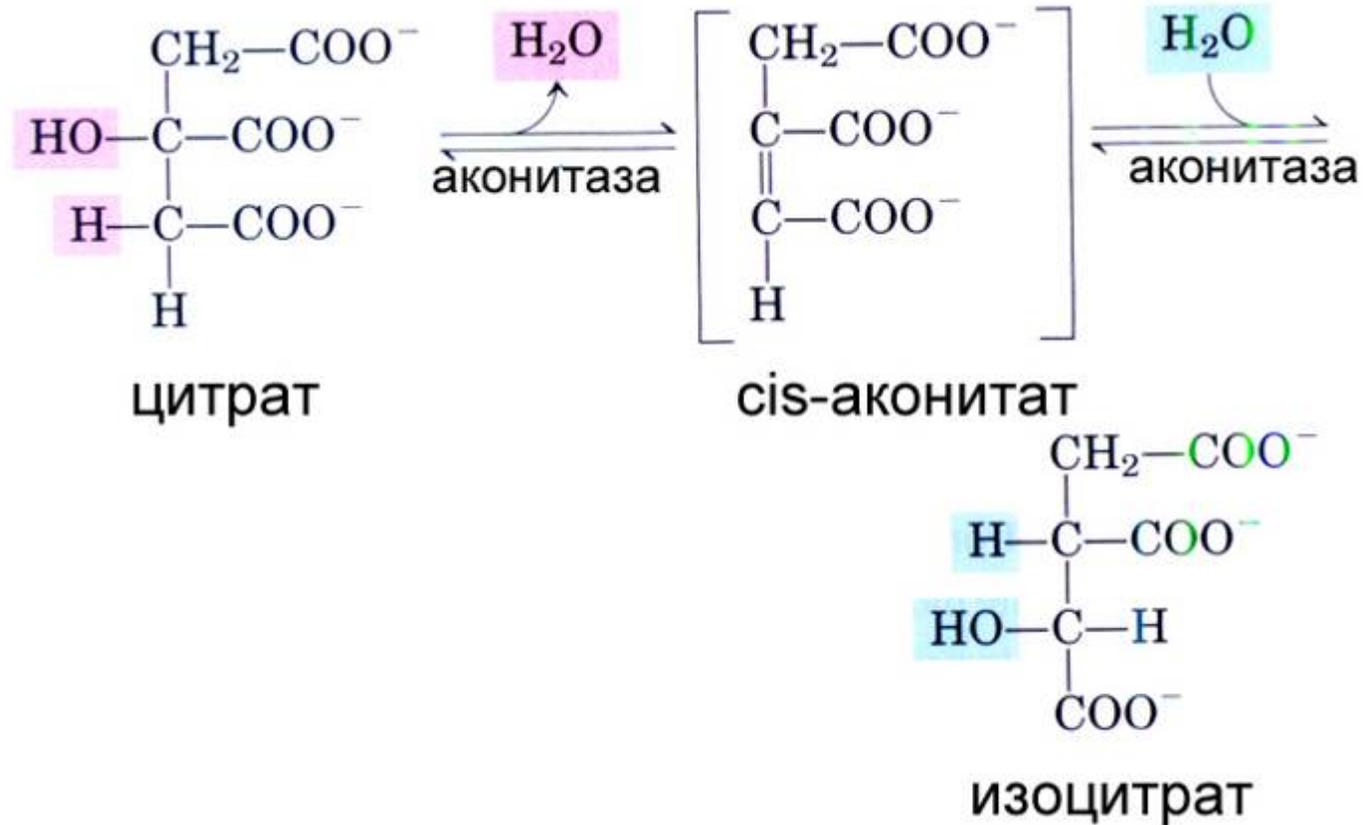
Окислительное декарбоксилирование пирувата с превращением в ацетил-КоА



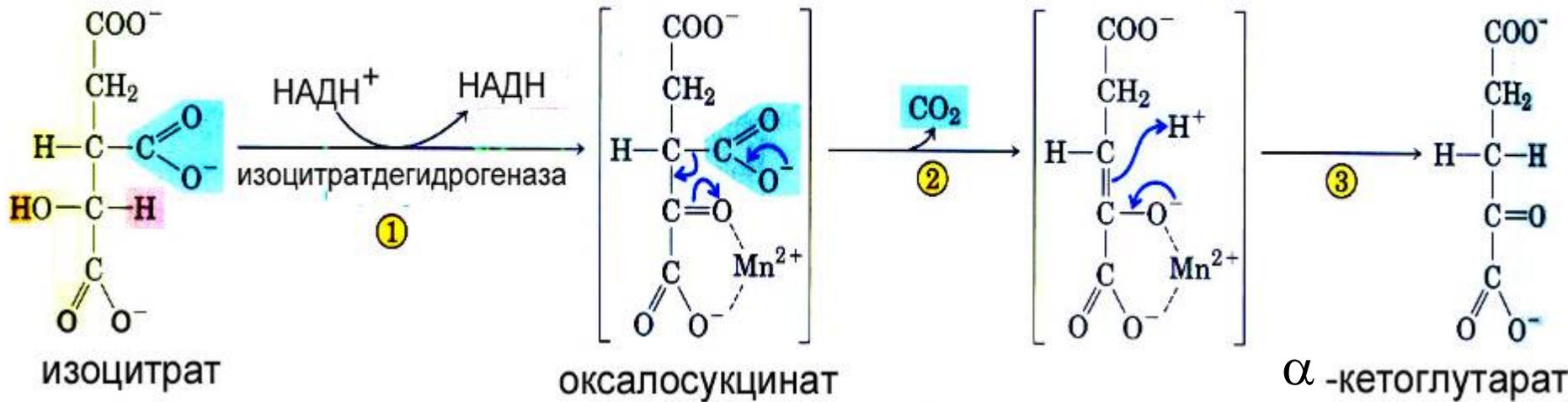
Цикл Кребса (трикарбоновых кислот)



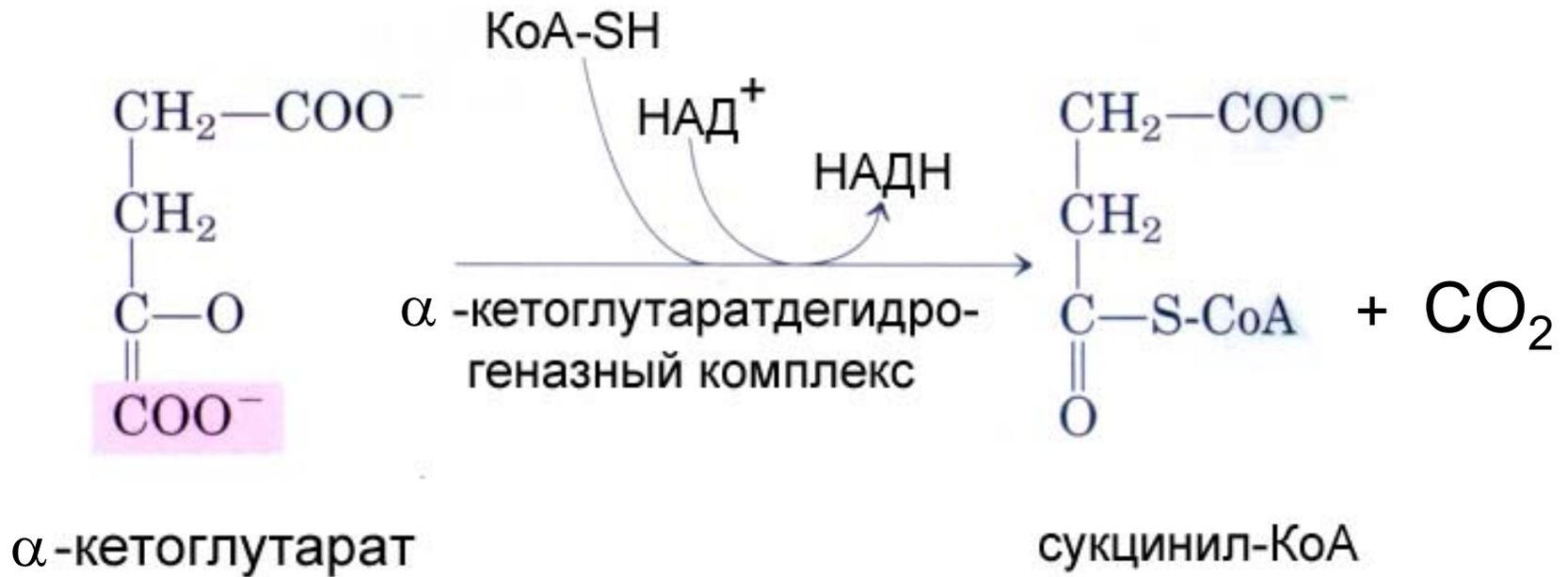
Стадия 2: образование изоцитрата



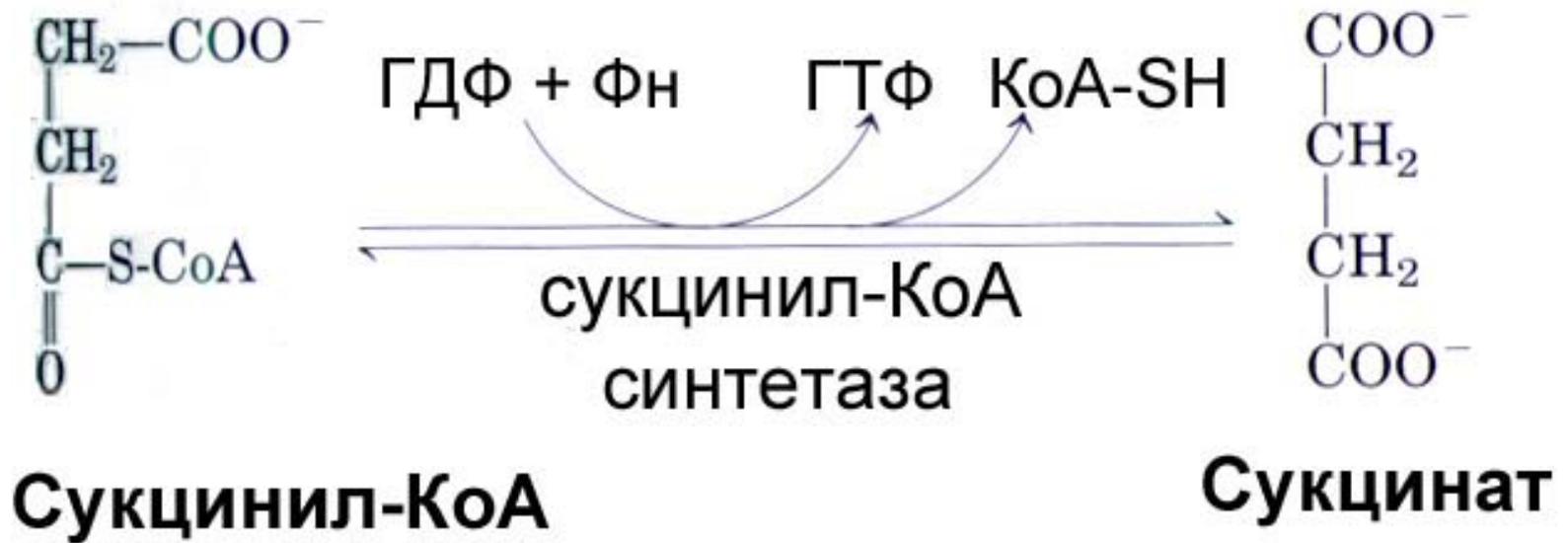
Стадия 3: превращение изоцитрата в α -кетоглутарат и CO_2



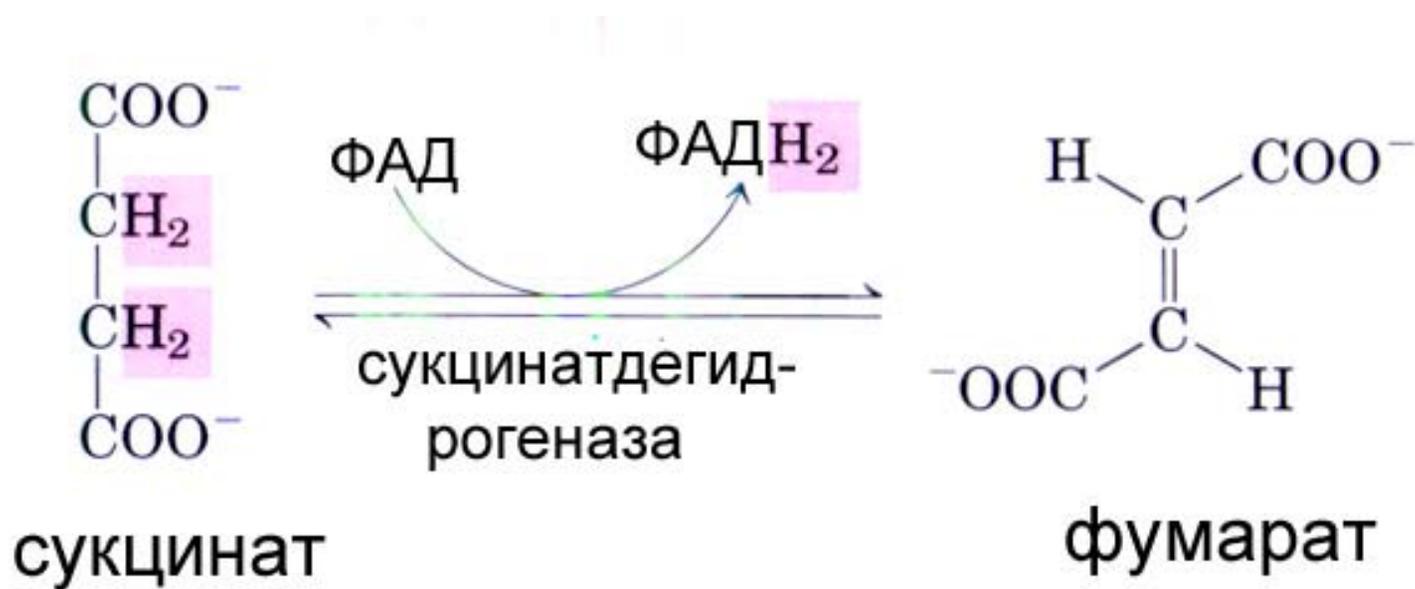
Стадия 4: окисление α -кетоглутарата до сукцинил-КоА



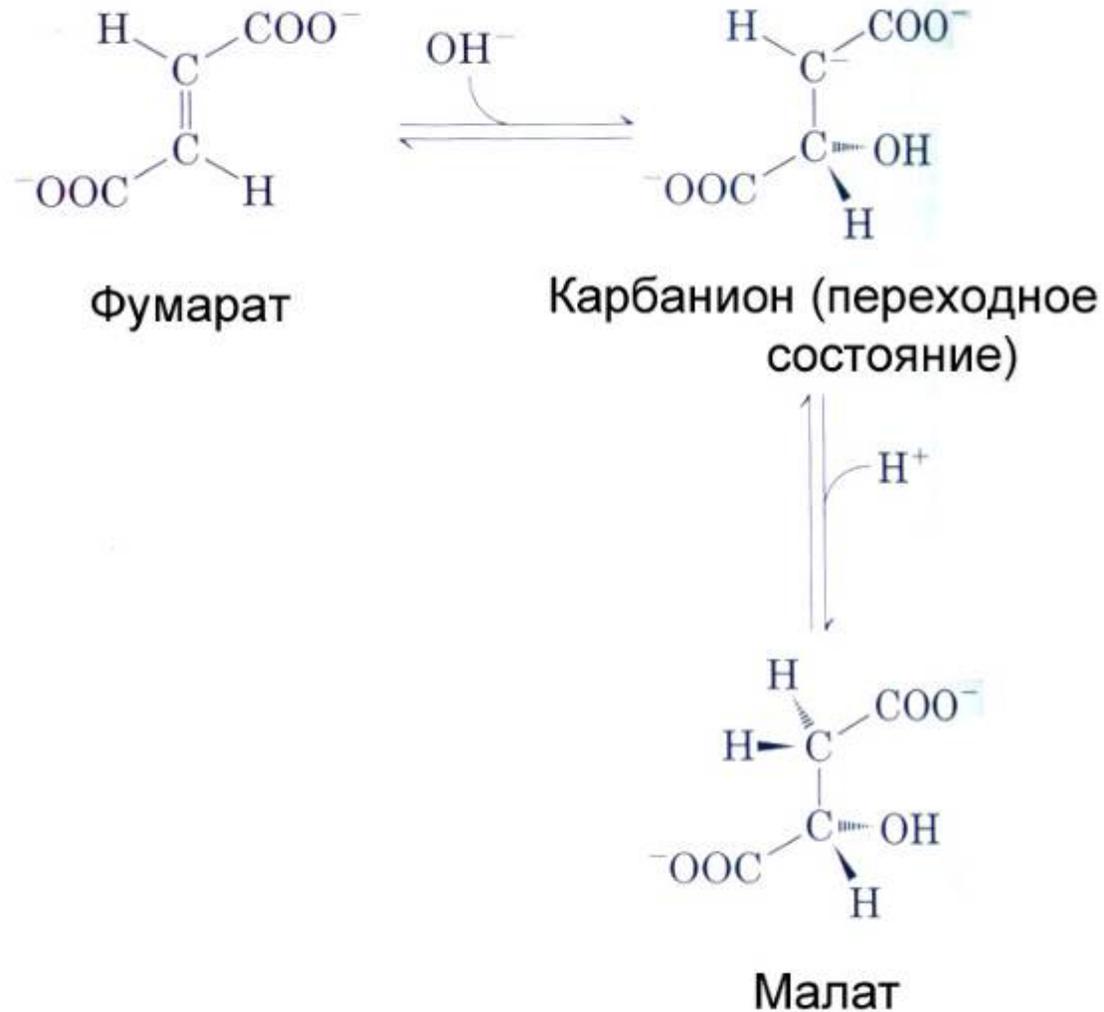
Стадия 5: превращение сукцинил-КоА в сукцинат



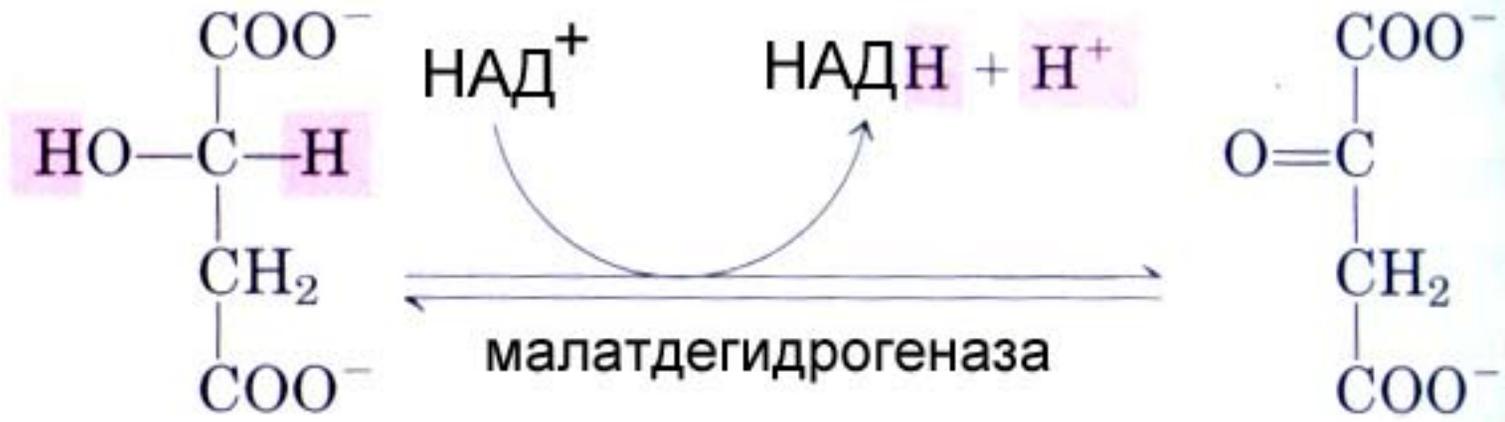
Стадия 6: окисление сукцината до фумарата



Стадия 7: превращение фумарата в малат



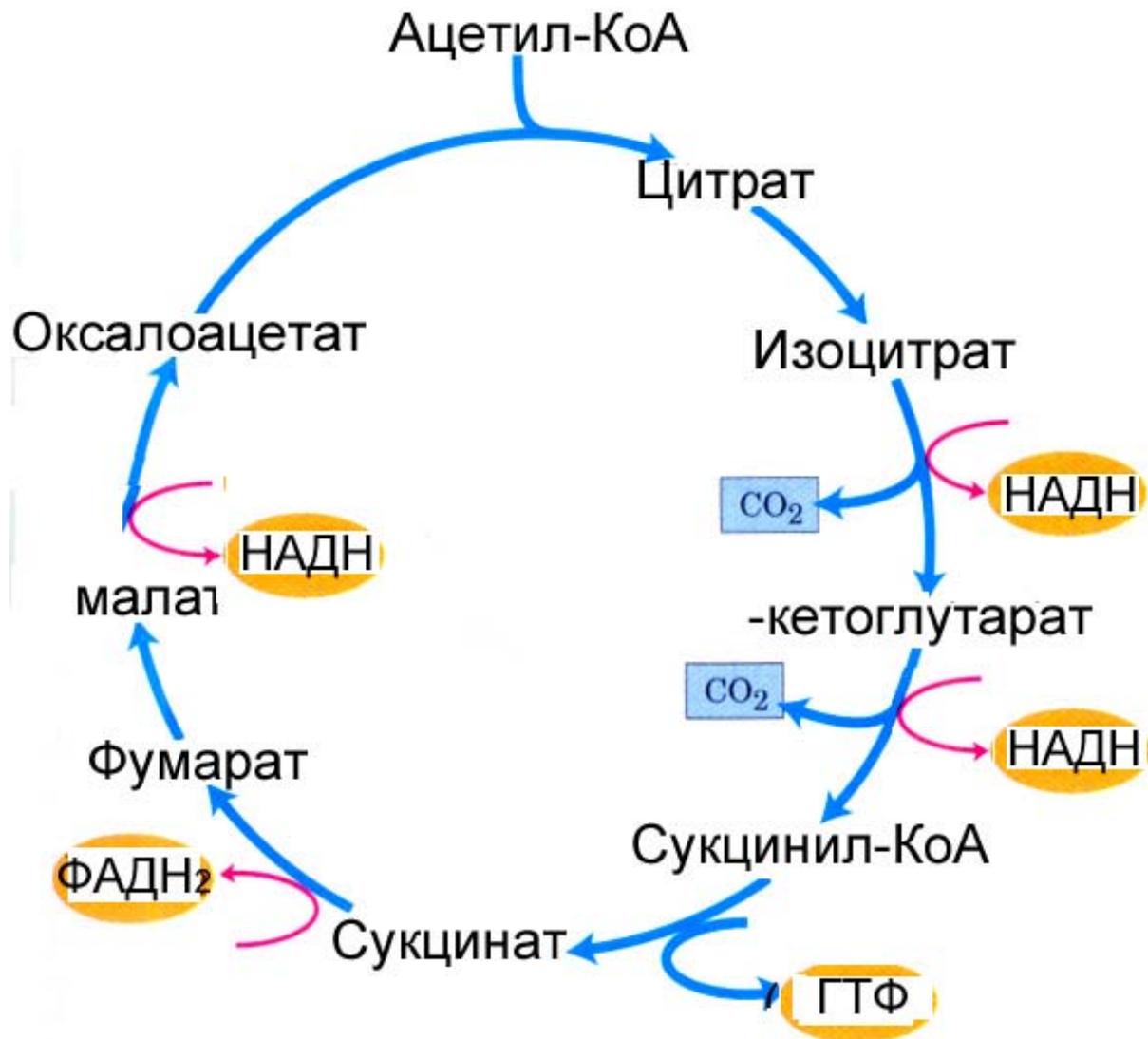
Стадия 8: окисление малата до оксалоацетата



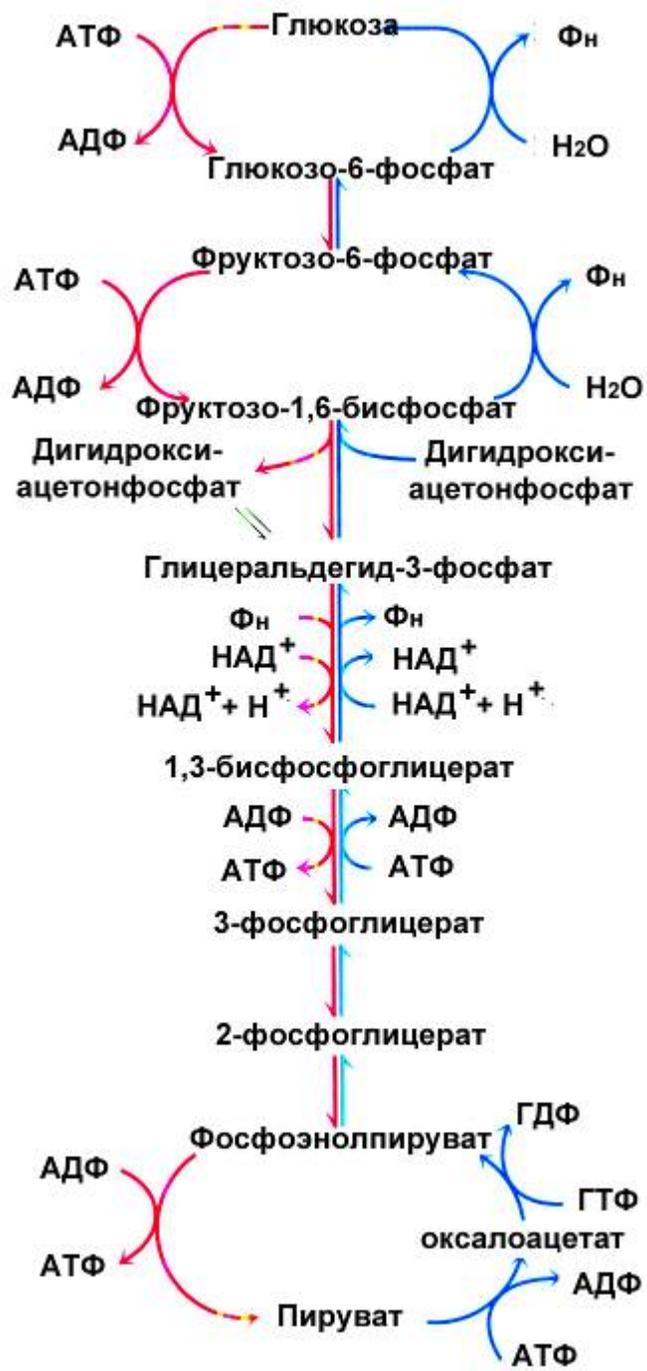
L-малат

оксалоацетат

Роль цикла Кребса в анаболизме



Гликолиз



ГЛЮКОНЕОГЕНЕЗ

Синтез фосфоэнолпирувата из пирувата

