



Chémia  
metabolizmu a  
bioenergetiky  
(základné poznatky)

# Základná energetika

- Energia  $\approx$  schopnosť konať prácu, udáva sa (väčšinou) v Jouloch (J). Všetky chemické reakcie v bunkách sú sprevádzané zmenami energie, pričom energia je buď potrebná, alebo sa v dôsledku reakcie uvoľňuje.
- Pri chemickej reakcii sa určitá E stratí ako teplo, a nás často zaujíma hodnota voľnej E (skrátene G), ktorá je k dispozícii na prácu. Zmena voľnej energie sa vyjadruje ako  $\Delta G^0$  a kontexte biologických procesov platí pre štandardné podmienky: pH 7, 25 °C, tlak 1 atm., pričom všetky reaktanty a produkty sú v molárnych koncentráciách.
- Pre reakciu vo všeobecnom tvare:  $A + B \rightarrow C + D$  platí
- Ak je  $\Delta G^0$ , pre túto reakciu záporná  $\rightarrow$  uvoľnenie voľnej E, ktorú si bunka môže uchovať, napr. ako ATP. Reakcie poskytujúce E sa nazývajú exergonické (exotermické). Ak je hodnota  $\Delta G^0$  pozitívna, reakcia si vyžaduje dodanie E, aby sa tvorili produkty. Takéto reakcie sa nazývajú endergonické (endotermické).
- napriek tomu, že dvojice termínov endergonické – endotermické a exergonické – exotermické, môžeme za istých okolností vnímať ako synonymá, v biochémii sa používajú výhradne atribúty enedergonické / exergonické; ide o to, aby energia uvoľnená pri reakcii mohla byť využitá na výkon práce; v biologických systémoch je energia uvoľnená vo forme tepla často menej žiaduca (a môže aj škodiť ak je tepla priveľa); častejšie sa energia využíva vo forme toku elektrónov v rámci sekvencie oxidačno-redukčných reakcií.

## Základná energetika

- Na výpočet čistej voľnej energie z reakcie je potrebné poznať voľnú energiu jej reaktantov a produktov. Ide o štandardnú zlučovaciu energiu ( $G_f^0$ ), energiu uvoľnenú alebo potrebnú pri tvorbe danej molekuly z prvkov. Tabuľka uvádza niekoľko príkladov  $G_f^0$ . Podľa konvencie je štandardná zlučovacia energia prvkov v ich elementárnej a elektricky neutrálnej forme (napr. C, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>) nulová.

- Použitím  $G_f^0$  hodnôt sa pre reakciu  $A + B \rightarrow C + D$  vypočíta  $\Delta G^{0'}$  so štandardných zlučovacích energií reaktantov (A + B) od energií produktov (C + D), podľa vzťahu:

$$\Delta G^{0'} = G_f^0[C + D] - G_f^0[A + B]$$

| zlúčenina                                                          | štandardná zlučovacia Gibbsova E, $G_f^0$ (kJ/mol) |
|--------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| voda (H <sub>2</sub> O)                                            | −237.2                                             |
| oxid uhličitý (CO <sub>2</sub> )                                   | −394.4                                             |
| vodík (H <sub>2</sub> )                                            | 0                                                  |
| kyslík (O <sub>2</sub> )                                           | 0                                                  |
| amónium (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )                            | −79.4                                              |
| oxid dusný (N <sub>2</sub> O)                                      | +104.2                                             |
| octan (C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> <sup>−</sup> ) | −369.4                                             |
| glukóza (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> )           | −917.3                                             |
| metán (CH <sub>4</sub> )                                           | −50.8                                              |
| metanol (CH <sub>3</sub> OH)                                       | −175.4                                             |

## Základná energetika ( $\Delta G^{0'}$ vs. $\Delta G$ )

- Hoci výpočty  $\Delta G^{0'}$  sú zvyčajne rozumné odhady skutočných zmien voľnej energie, za určitých okolností to tak nie je. Skutočné koncentrácie produktov a reaktantov v prírode sú zriedkavo na molárnych úrovniach, čo môže významne vplývať na bioenergetiku reakcií.
- Pre bioenergetiku je relevantnejšie  $\Delta G$  (nie je  $\Delta G^{0'}$ ), čiže zmena voľnej energie, ku ktorej dochádza v skutočných podmienkach, v ktorých organizmus žije/rastie. Rovnica pre  $\Delta G$  ktorá berie do úvahy skutočné koncentrácie reaktantov a produktov v reakcii má tvar:

$$\Delta G = \Delta G^{0'} + RT \ln K$$

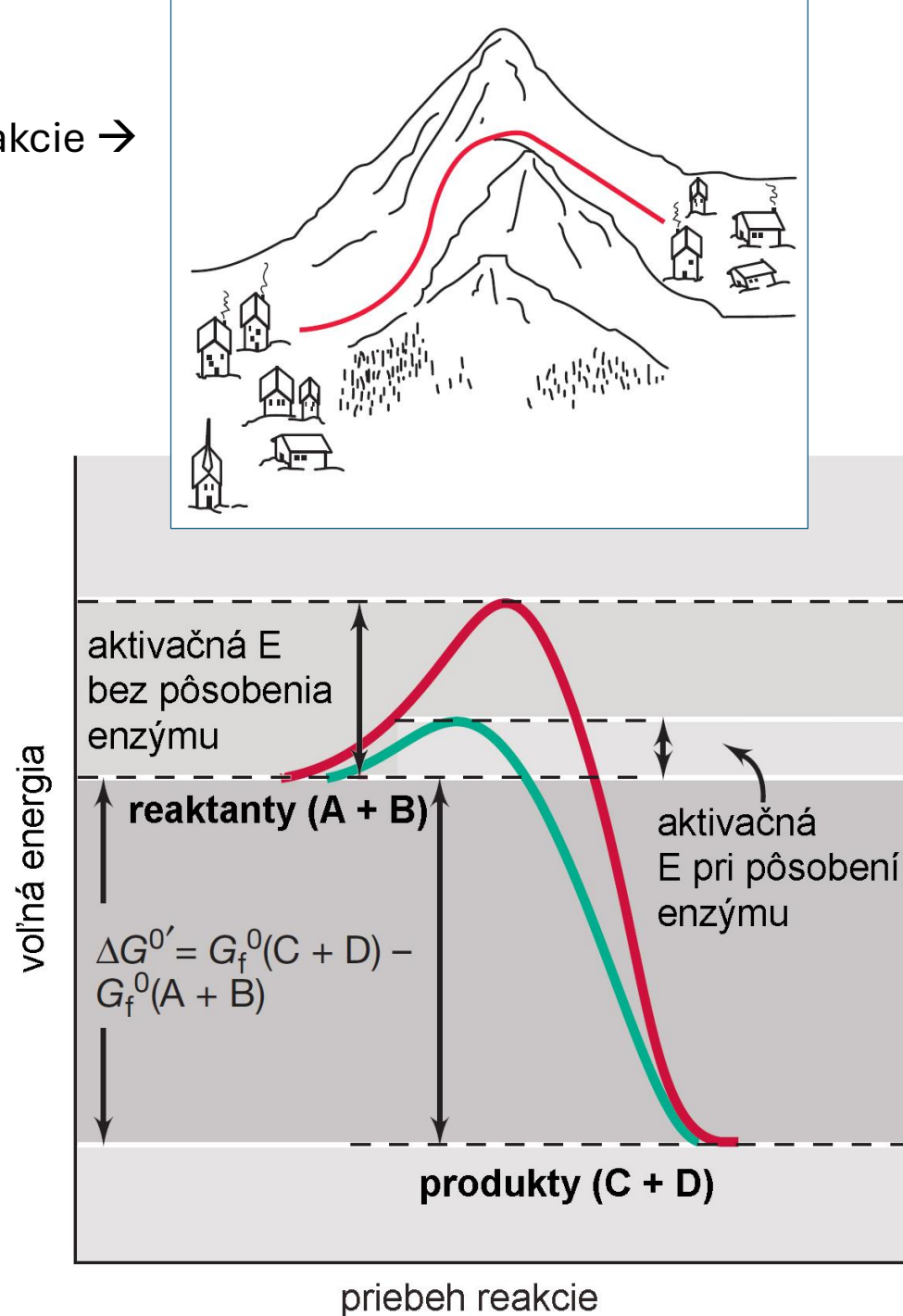
kde  $R$  a  $T$  sú fyzikálne konštanty a  $K$  je rovnovážna konštanta pre reakciu. Je vhodné zdôrazniť, že iba reakcie, ktoré poskytujú výťažok energie, môže bunka zachovať vo forme ATP.

$$\Delta G = \Delta G^{0'} + RT \ln Q = \Delta G^{0'} + RT \ln \frac{[\text{produkty}]}{[\text{reaktanty}]}$$

# Katalýza a enzýmy

koncept / schéma  
energetickej bariéry reakcie →

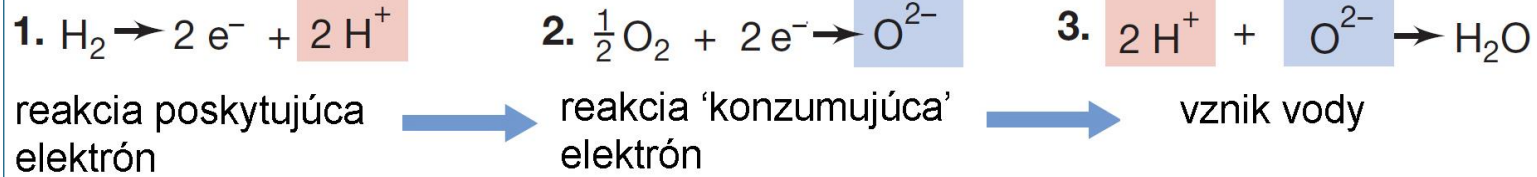
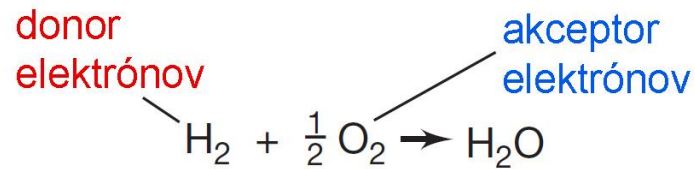
- Výpočty voľnej energie odhaľujú iba to, či sa energia v danej reakcii uvoľňuje alebo je potrebné E dodať. Hodnoty nehovoria nič o rýchlosti reakcie.
- Zoberme si napríklad tvorbu vody z plynného kyslíka ( $O_2$ ) a vodíka ( $H_2$ ). Energetika tejto reakcie je priaznivá:  $H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$ ,  $\Delta G^{0'} = -237 \text{ kJ}$ . Ak by sme však zmiešali  $O_2$  a  $H_2$  v utesnenej fľaši a nechali ju tam roky, nevytvorilo by sa žiadne merateľné množstvo vody. Je to preto, že vznik väzby medzi kyslíkom a vodíkom za vzniku vody si vyžaduje, aby sa existujúce chemické väzby najprv prerušili. To si vyžaduje aktivačnú E.
- Aktivačná E je potrebná na uvedenie molekúl do reaktívneho stavu. Pre reakciu, ktorá prebieha s čistým uvoľnením voľnej energie (exergonická), je situácia znázornená na obrázku. Hoci je bariéra aktivačnej energie v neprítomnosti katalyzátora ťažko prekonateľná, ak je prítomný vhodný katalyzátor, bariéra sa výrazne zníži.



## Oxidácia / redukcia (všeobecne)

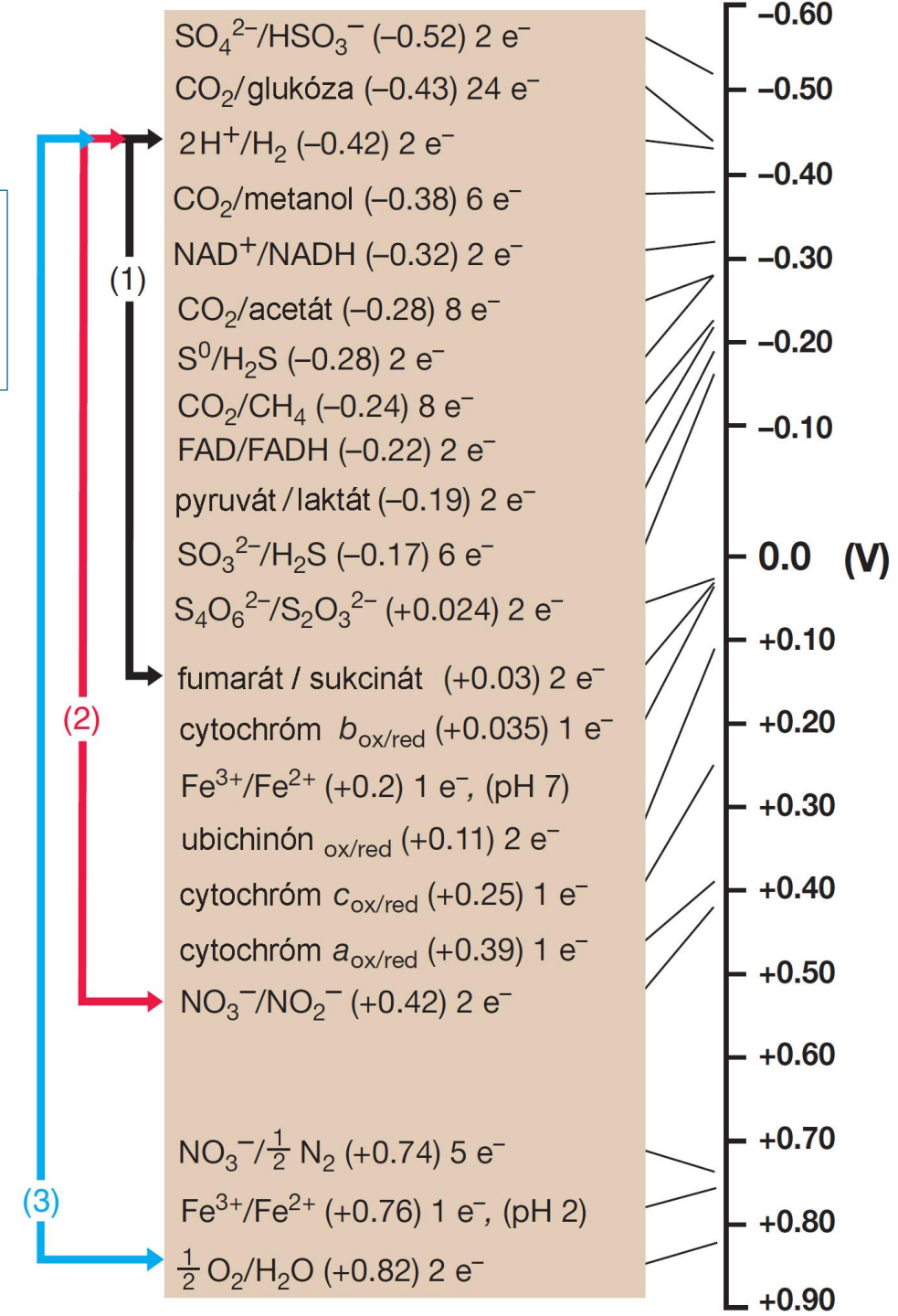
- Energia uvoľnená pri oxidačno-redukčných reakciách sa v bunkách zachováva súčasnou syntézou energeticky bohatých zlúčenín, ako je ATP.
- Donory a akceptory elektrónov: Oxidácia je odber elektrónov zo zlúčeniny a redukcia je príjem elektrónov látkou. Oxidácie a redukcie sú bežné v bunkovej biochémií a môžu zahŕňať iba elektróny, alebo elektrón plus protón (atóm vodíka).
- Redoxné reakcie prebiehajú v pároch. Napríklad plyný vodík ( $H_2$ ) môže uvoľňovať elektróny a protóny a oxidovať sa. Elektróny však nemôžu v roztoku existovať samostatne – musia byť súčasťou atómov alebo molekúl. Zaužívaný zápis redoxného deja preto sám o sebe nepredstavuje nezávislé reakcie. Reakcia je iba polovičná, čo znamená potrebu druhej polovičnej reakcie. Dôvod? aby sa akákoľvek látka oxidovala, musí sa iná látka redukovať.
- Látky sa líšia svojou tendenciou byť donormi alebo akceptormi elektrónov. Táto tendencia sa vyjadruje ako ich redukčný potenciál ( $E_0'$ , štandardné podmienky), udáva sa vo voltoch (V) vzhľadom na štandardnú látku  $H_2$ . Podľa konvencie sa redukčné potenciály pre polovičné reakcie uvádzajú ako redukcie, pričom sa uvažuje/predpokladá  $pH \approx 7$ , pretože  $pH$  cytoplazmy väčšiny buniek je blízke neutrálnemu.

jednoduchú oxidáciu vodíka kyslíkom  
môžeme rozpísať na čiastkové reakcie:



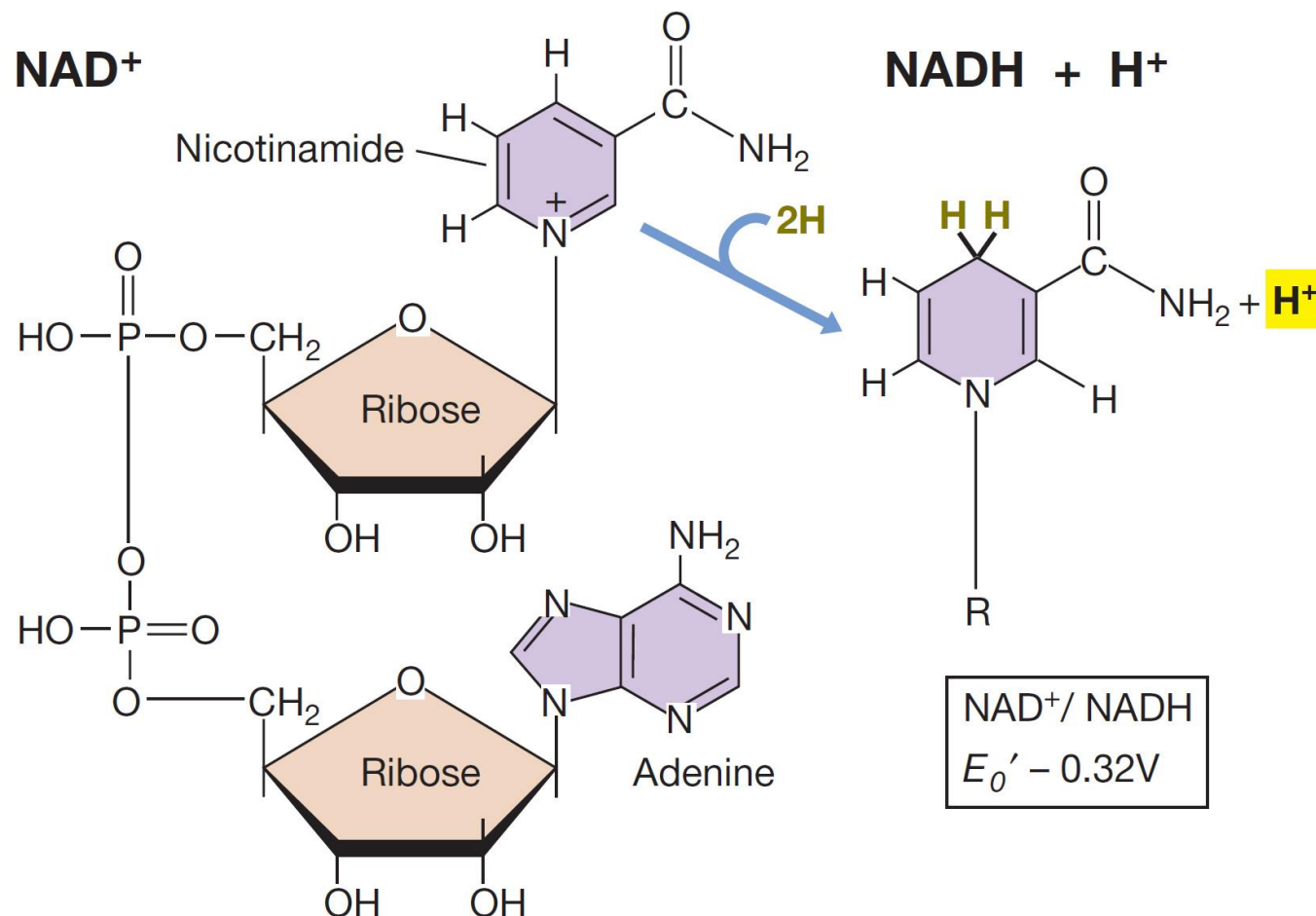
Ku každej oxidačno–redukčnej reakcii môžeme priradiť hodnotu  $E_0'$  (V)

- Redoxné páry sú usporiadané od najsilnejších donorov  $\text{e}^-$  na vrchu po najsilnejšie akceptory  $\text{e}^-$  v spodnej časti. Elektróny môžu byť „zachytené“ akceptormi na akejkoľvek medziľahlej úrovni, pokiaľ je donorový pár negatívnejší ako akceptorový pár.
- Čím väčší je rozdiel v redox potenciáli medzi donorom a akceptorom elektrónov, tým viac voľnej energie sa uvoľní. Demonštrujú to rozdielne hodnoty voľnej energie pre tri uvažované reakcie, v ktorých  $\text{H}_2$  reaguje s rôznymi akceptormi elektrónov, fumarátom, dusičnanom a kyslíkom.



## Nosiče elektrónov a NAD<sup>+</sup>/NADH cyklus

- Redoxné reakcie v bunkách sú typicky sprostredkované jednou alebo viacerými malými molekulami. Veľmi bežným nosičom je koenzým nikotínamid adenín dinukleotid (NAD<sup>+</sup>). Plní transportnú funkciu elektrónov a protónov – súčasne prenáša 2 e<sup>-</sup> a 2H<sup>+</sup>.
- Redox potenciál páru NAD<sup>+</sup>/NADH je -0,32 V, čo ho umiestňuje pomerne vysoko v rámci hierarchie. To znamená, že NADH je dobrý donor elektrónov.
- Obrázok znázorňuje prenos e<sup>-</sup> vďaka NAD<sup>+</sup>/NADH. V reakcii NAD<sup>+</sup> a NADH uľahčujú redoxnú reakciu bez toho, aby sa v procese spotrebovali.
- Bunka vyžaduje veľké množstvá primárneho donora elektrónov (látka, ktorá bola oxidovaná za vzniku NADH) a konečného akceptora elektrónov (ako napríklad O<sub>2</sub>). Bunka však potrebuje len malé množstvo NAD<sup>+</sup>/NADH, pretože sa neustále recyklujú.

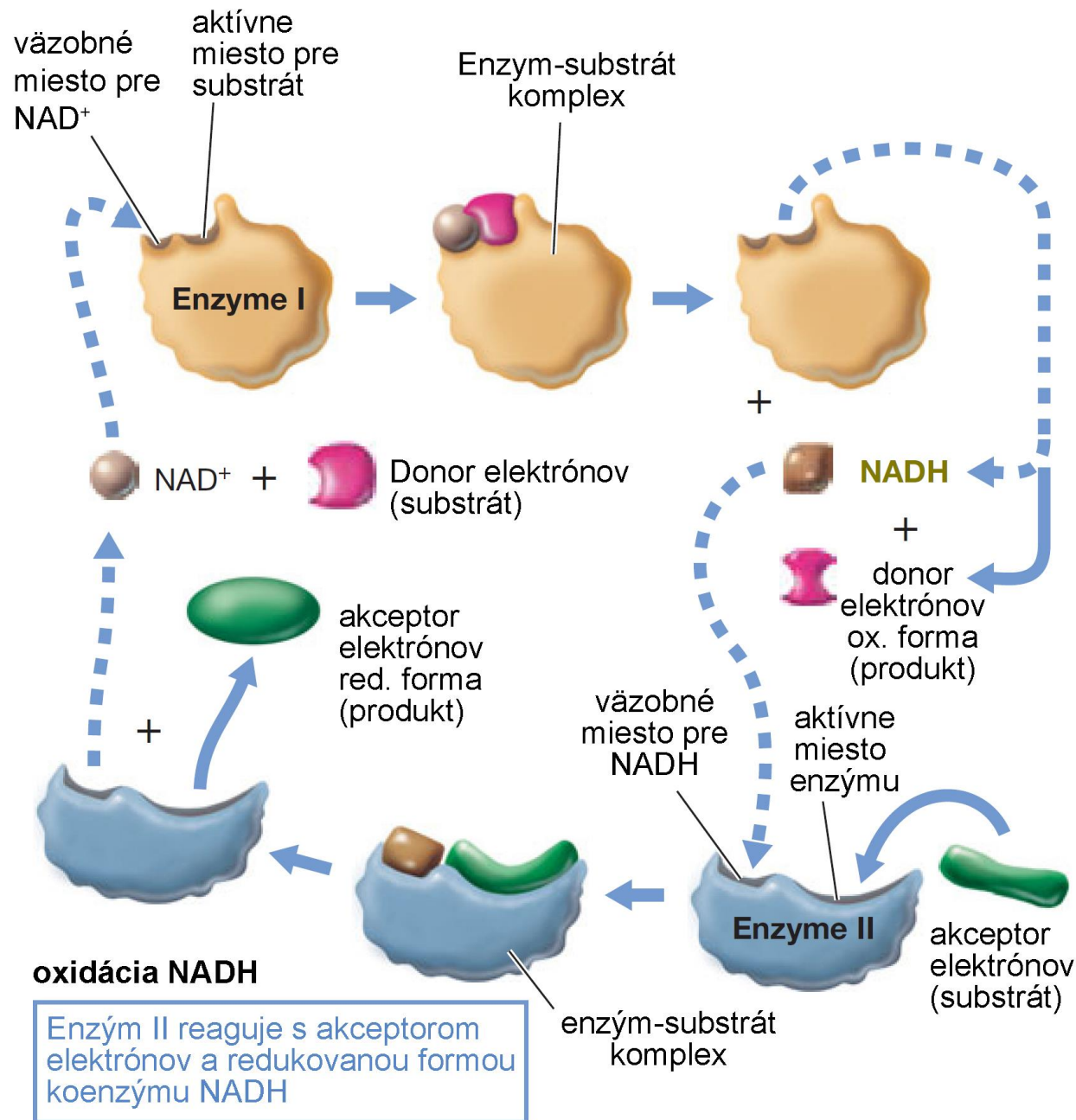


## Nosiče elektrónov a $\text{NAD}^+/\text{NADH}$ cyklus

- Obrátok znázorňuje zdieľanie  $\text{NAD}^+/\text{NADH}$  koenzýmov v rámci dvoch rôznych reakcií, ktoré sú katalyzované odlišnými enzýmami (oxidoreduktázami)
- Do reakcie v hornej časti vstupuje koenzým v oxidovanej forme  $\text{NAD}^+$ , redukuje sa, za súčasnej oxidácie substrátu
- Do reakcie vstupuje redukovaná forma  $\text{NADH}$ , substrát je v úlohe akceptora elektrónov  $\rightarrow$  redukuje sa, v dôsledku čoho reakciu "opúšťa"  $\text{NAD}^+$  v oxidovanej forme

redukcia  $\text{NAD}^+$

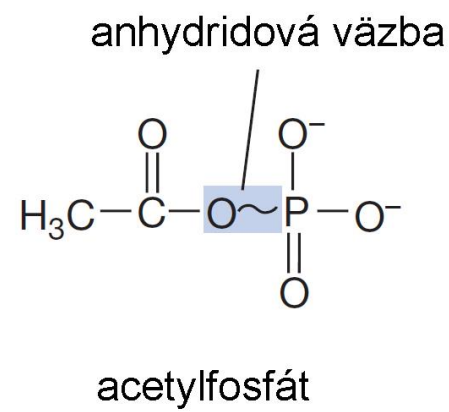
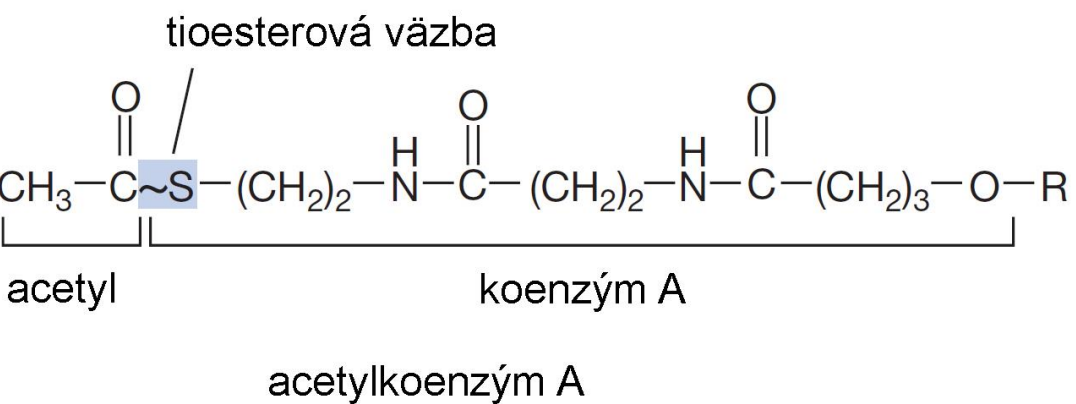
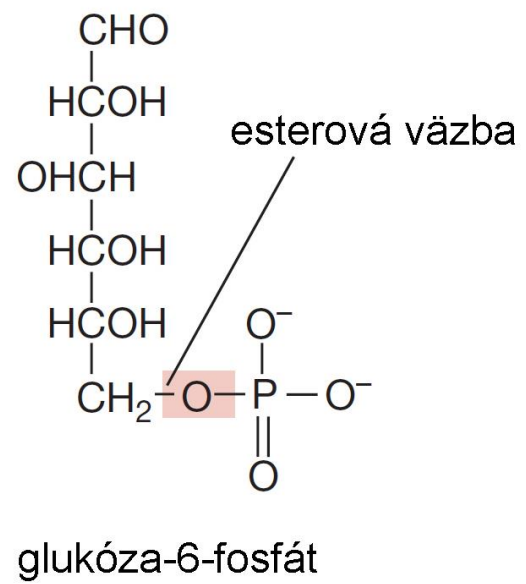
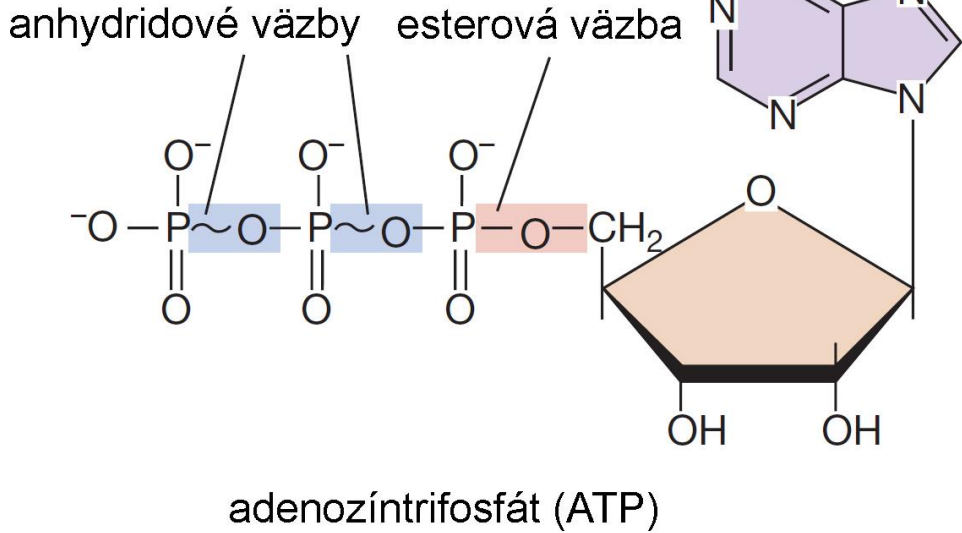
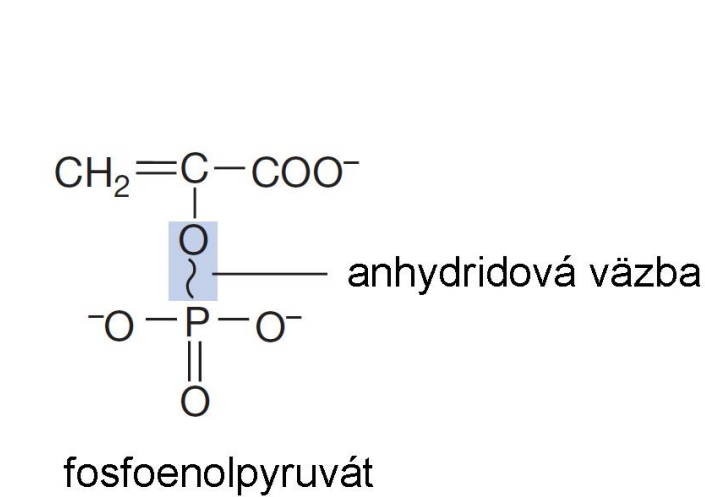
Enzým I reaguje s donorom elektrónov a oxidovanou formou koenzýmu  $\text{NAD}^+$



## Energeticky bohaté zlúčeniny

- Energia uvoľnená z redoxných reakcií musí byť bunkou “konzervovaná”, ak sa má neskôr použiť pri energeticky náročných bunkových procesoch. V živých organizmoch sa chemická E, “ukladá” predovšetkým vo fosforylovaných zlúčeninách.
- Voľná energia uvoľnená pri hydrolýze týchto energeticky bohatých zlúčeninách je výrazne väčšia, ako energia priemernej kovalentnej väzby v bunke → je ekonomické ju uskladniť
- Ako už bolo naznačené, na energiu sú bohaté najmä látky obsahujúce fosforylovú skupinu, ktorá sa v organických zlúčeninách viaže buď esterovými, alebo anhydridovými väzbami
- Hoci ktorákoľvek z uvedených zlúčenín by mohla byť hydrolyzovaná za uvoľnenia energie, bunky typicky používajú malú skupinu zlúčenín (ktorých  $\Delta G^0'$  hydrolýzy je väčšia ako  $> 30$  kJ/mol) ako hlavné energetické nosiče v bunke. Napr. fosfoenolpyruvát je energeticky bohatý, zatiaľ čo glukóza-6-fosfát nie je.
- ATP síce obsahuje tri fosfáty, ale iba dva z nich majú voľnú energiu hydrolýzy  $> 30$  kJ. Tioesterová väzba medzi atómami C a S koenzýmu A má voľnú energiu hydrolýzy  $> 30$  kJ.

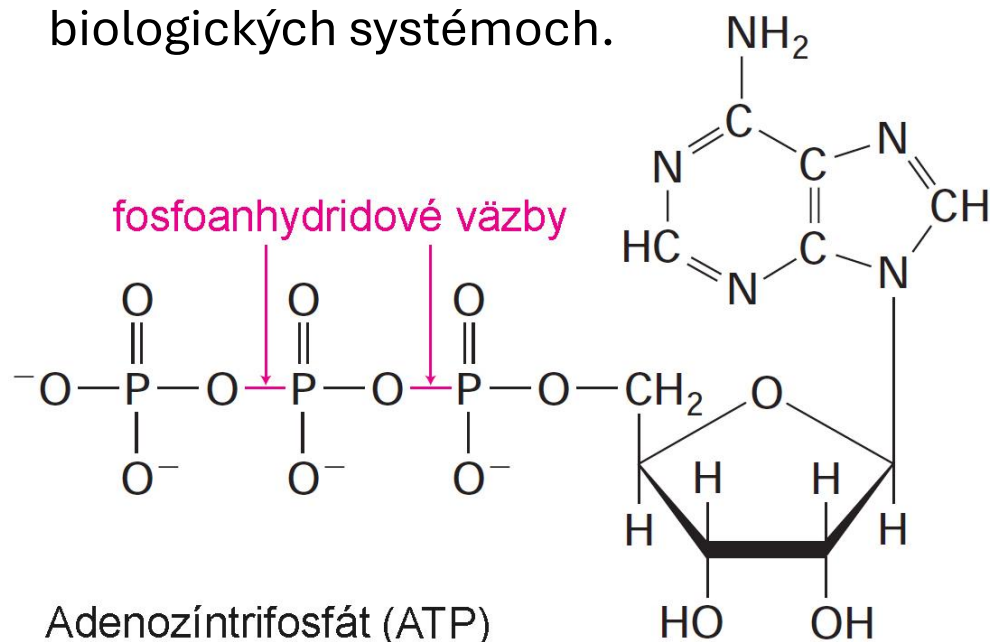
Rôzne väzby v zlúčeninách, ktoré uchovávajú E v rámci metabolických procesov:



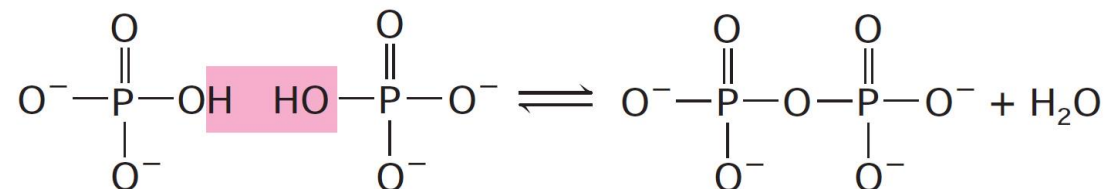
| Zlúčenina                        | G <sup>0'</sup> kJ/mol |
|----------------------------------|------------------------|
| <b>ΔG<sup>0'</sup> &gt; 30kJ</b> |                        |
| fosfoenolpyruvát                 | -51.6                  |
| 1,3-bisfosfoglycerát             | -52.0                  |
| acetylfosfát                     | -44.8                  |
| ATP                              | -31.8                  |
| ADP                              | -31.8                  |
| acetylkoenzým A                  | -35.7                  |
| <b>ΔG<sup>0'</sup> &lt; 30kJ</b> |                        |
| AMP                              | -14.2                  |
| glukóza-6-fosfát                 | -13.8                  |

# Energeticky bohaté zlúčeniny (ATP)

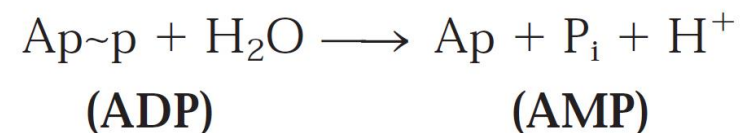
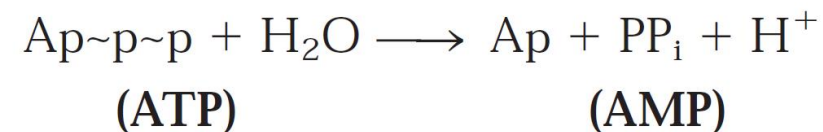
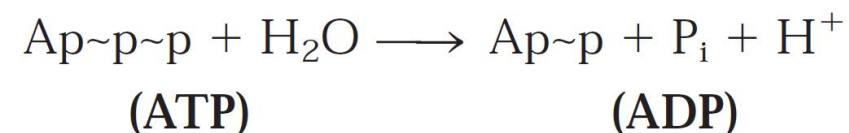
Dve fosfoanhydridové väzby (červené) v ATP spájajú tri fosfátové skupiny. Pri hydrolýze týchto väzieb sa uvoľní E ktorá je korešponduje s  $\Delta G^{\circ} = -7,3 \text{ kcal/mol}$  ( $-30,543 \text{ J/mol}$ ). Hydrolýza týchto väzieb, najmä terminálnej, riadi mnohé energeticky náročné reakcie v biologických systémoch.



V reakciách vpravo označuje  $P_i$  jednoduchý fosfát ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) a  $\text{PP}_i$  pyrofosfát, ktorý zodpovedá dvom fosfátovým skupinám spojeným fosfodiesterovou väzbou. Ako ukazujú prvé dve reakcie, odstránenie fosfátovej alebo pyrofosfátovej skupiny z ATP zanecháva adenozíndifosfát (ADP) alebo adenozínmonofosfát (AMP).

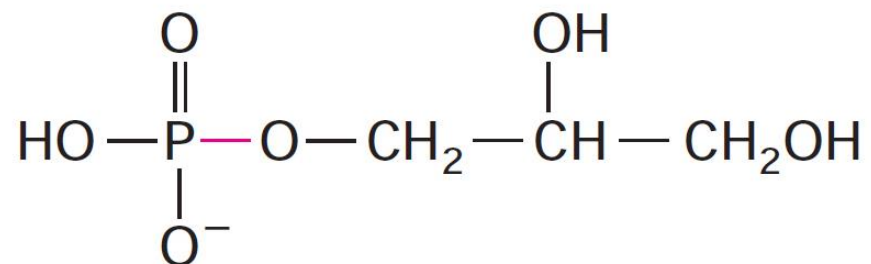


fosfoanhydridové väzby sú kovalentné väzby vytvorené kondenzáciou dvoch molekúl fosfátu za súčasnej straty vody



## Energeticky bohaté zlúčeniny (ATP vs. iné látky)

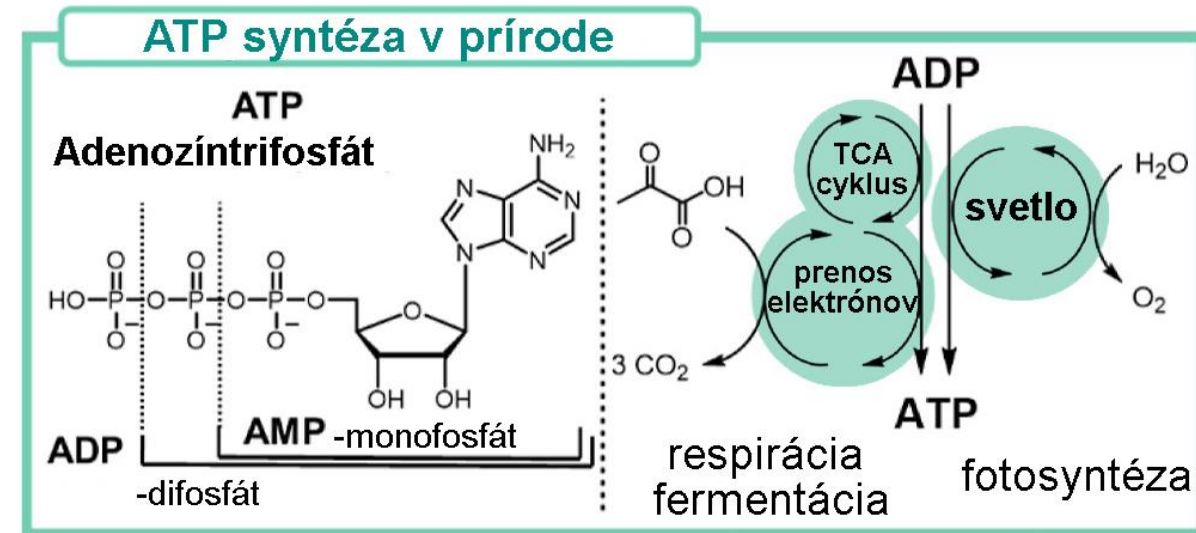
Hoci sa vysokoenergetické väzby, ako fosfoanhydridová (označovaná ~), v princípe nelíšia od iných kovalentných väzieb, keď sa rozrušia pridaním vody (hydrolyzujú) → uvoľní sa E. Napr.  $\Delta G^0$  pre hydrolýzu fosfoanhydridovej väzby v ATP (–7,3 kcal/mol) je viac ako trojnásobná v porovnaní s hydrolýzou fosfoesterovej väzby (ružová) v glycerol-3-fosfáte (–2,2 kcal/mol):



Dôvodom tohto rozdielu je, že pri ATP majú produkty jej hydrolýzy (ADP a Pi) vysoký náboj (za predpokladu neutrálneho pH). Počas syntézy ATP je potrebný veľký vstup energie, na spojenie záporných nábojov v ADP a Pi. Naopak, veľa energie sa aj uvoľní pri hydrolýze ATP na ADP a Pi. Na porovnanie, tvorba fosfoesterovej väzby medzi nenabitou hydroxylovou skupinou v glycerole a Pi vyžaduje menej E a menej sa aj uvoľní pri hydrolýze danej väzby.

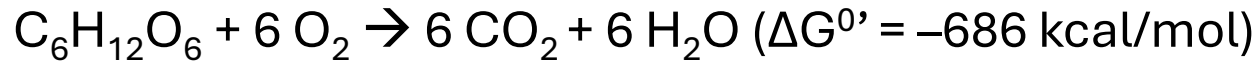
# ATP

- V primárnych producentoch (fototrofné organizmy) je zdrojom ATP fotofosforylácia, čo je proces špecifický pre rastliny a sinice. Ide o tvorbu ATP z ADP s využitím energie zo slnečného žiarenia, ktorá prebieha počas fotosyntézy.
- K efektívnej syntéze ATP dochádza pri dýchaní. Môže ísť o aeróbne dýchanie, ktoré si vyžaduje kyslík, alebo anaeróbne dýchanie, ktoré prebieha v neprítomnosti  $O_2$ . Aeróbne dýchanie je však výrazne efektívnejšie pri tvorbe ATP.
- Pri syntéze ATP sa využíva energia získaná z viacerých katabolických mechanizmov, vrátane bunkového dýchania, fermentácie,  $\beta$ -oxidácie a ketolýzy.
- U eukaryotických organizmov prebieha syntéza ATP počas bunkového dýchania najmä v mitochondriálnej matrici, pričom sa generuje približne 32 molekúl ATP na jednu oxidovanú molekulu glukózy (menší podiel ATP vzniká aj v cytoplazme).
- U prokaryotov prebieha syntéza ATP najmä oxidačnou fosforyláciou na plazmatickej membráne; v menšej miere vniká ATP substrátovou fosforyláciou priamo v cytosole



# ATP

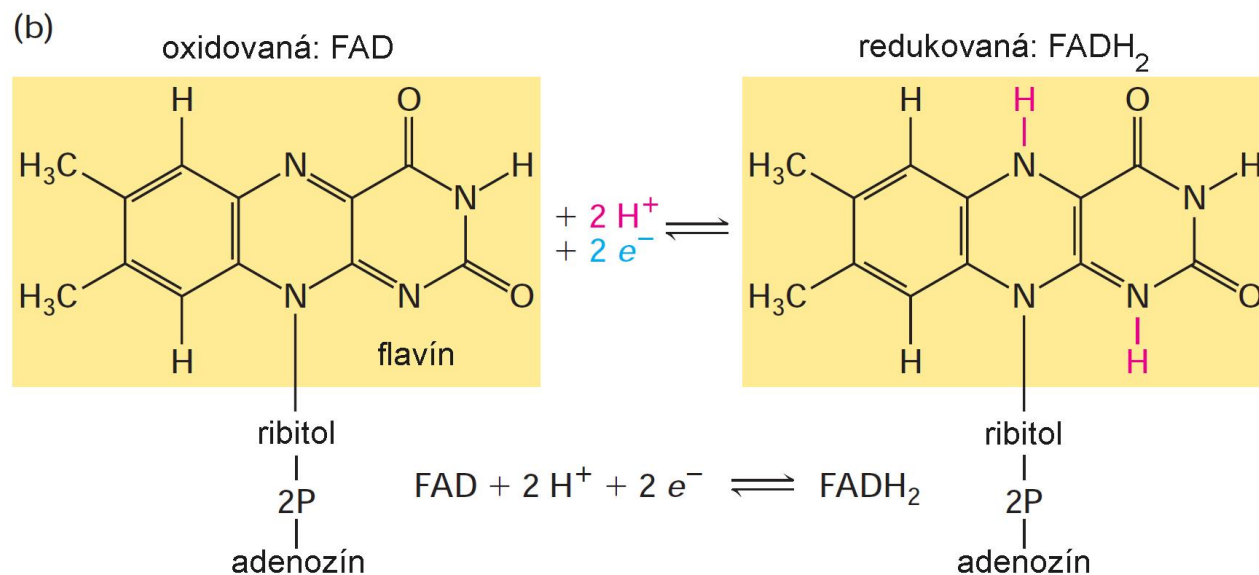
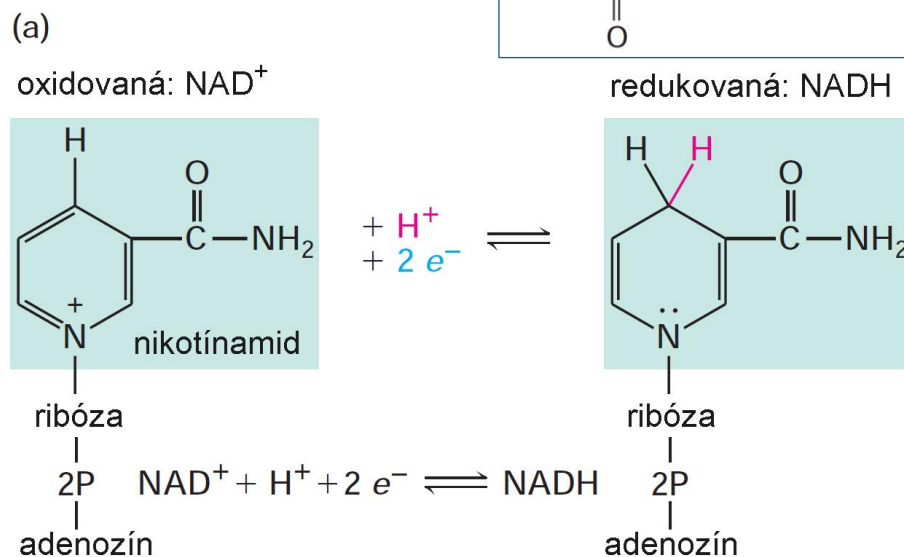
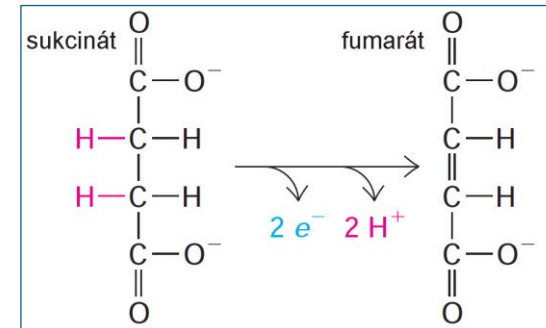
- Úplná oxidácia glukózy za vzniku oxidu uhličitého prebieha podľa schémy:



- Bunky využívajú prepracovaný súbor enzýmami katalyzovaných reakcií na spojenie metabolizmu 1 molekuly glukózy so syntézou až 30 molekúl ATP z 30 molekúl ADP.
- Tento od kyslíka závislý (aeróbny) rozklad (katabolizmus) glukózy je hlavnou cestou tvorby ATP vo všetkých živočíšnych bunkách, nefotosyntetických rastlinných bunkách a mnohých bakteriálnych bunkách.
- Svetelná energia zachytená pri fotosyntéze nie je jediným zdrojom chemickej energie pre všetky bunky. Niektoré mikroorganizmy, ktoré žijú v podmienkach hlboko pod hladinou oceánov (kde slnečné svetlo absentuje) získavajú energiu na premenu ADP a Pi na ATP oxidáciou redukovaných anorganických zlúčenín.

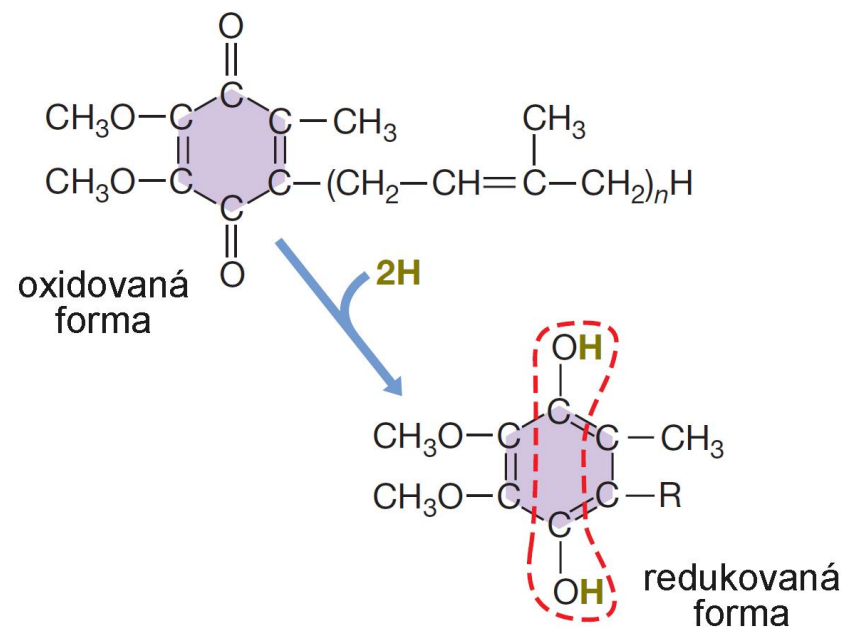
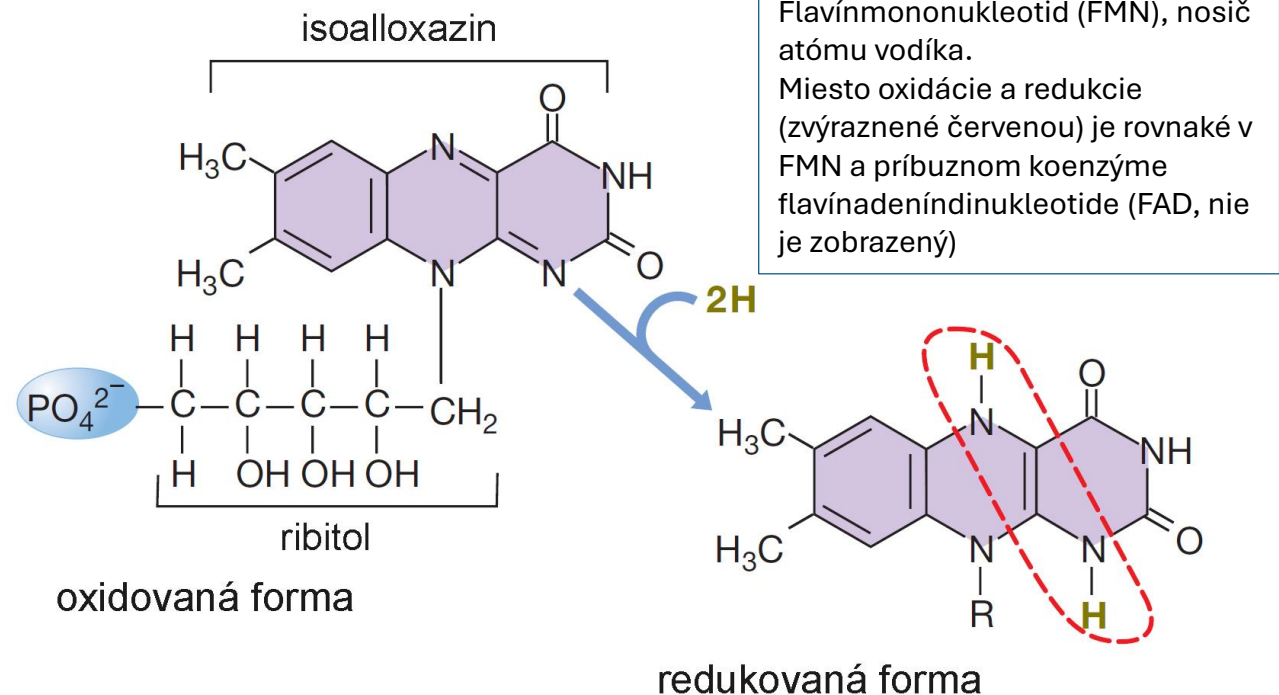
# NAD<sup>+</sup> a FAD spájajú oxidačné a redukčné reakcie

- Mnohé biologicky dôležité oxidačné a redukčné reakcie zahŕňajú naviazanie alebo elimináciu atómov vodíka (protóny plus elektróny) a nie prenos “izolovaných” elektrónov samostatne.
- Napr. pri oxidácii sukcinátu na fumarát, ktorá prebieha v mitochondriách, sú protóny rozpustené vo vodných roztokoch (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>), ale elektróny nie sú a musia sa prenášať z atómu na atom, resp. jednej molekuly alebo na druhú.
- Pri tomto type redoxných reakcií slúžia na prenos elektrónov malé molekuly → koenzýmy.
- Najbežnejšími z týchto prenášačov elektrónov sú NAD<sup>+</sup> (nikotínamid adenín dinukleotid), ktorý sa redukuje na NADH, a FAD (flavín adenín dinukleotid), ktorý sa redukuje ďalej na FADH<sub>2</sub>. Redukované formy týchto koenzýmov môžu prenášať protóny a elektróny na iné molekuly, čím ich redukujú.



# Oxidačno-redukčné reakcie (respirácia)

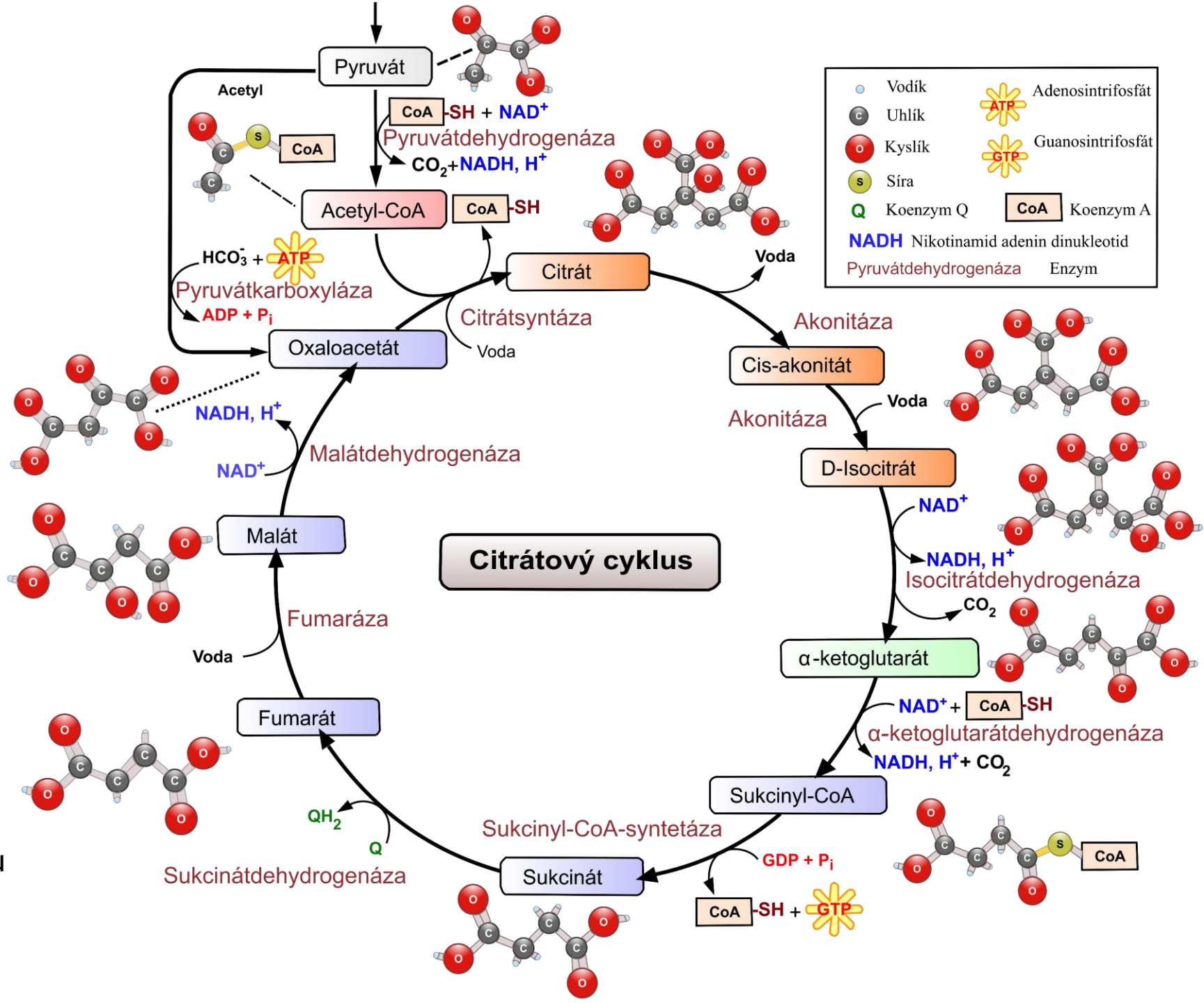
- Na transporte elektrónov sa zúčastňuje niekoľko typov oxidačno-redukčných enzýmov. Patria sem NADH dehydrogenáza, flavoproteíny (obr. →), železo-sírové proteíny a cytochrómy.
- Zúčastňujú sa aj nebielkovinové nosiče elektrónov nazývané chinóny.
- Nosiče sú v membráne usporiadané v poradí s rastúcim pozitívnym redukčným potenciálom, pričom NADH dehydrogenáza je prvá a cytochrómy sú posledné.
- Na prenose  $e^-$  v procesoch súvisiacich s dýchaním sa podieľa aj koenzým Q, (chinón). Päťuhlíková jednotka v bočnom reťazci (izoprenoid) sa vyskytuje v niekoľkých násobkoch, typicky 6–10. Na úplnú redukciu chinónu v oxidovanej forme sú potrebné  $2 e^-$  a  $2 H^+$  (znázornené červenou).



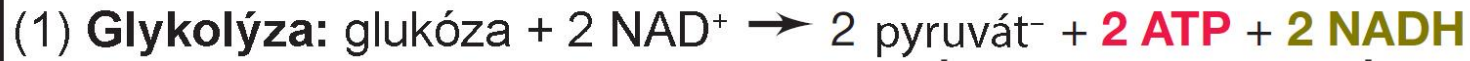
# Citrátový cyklus

tiež Krebsov cyklus, cyklus kyseliny citrónovej, skratky TCA, CAC,...

- jedna zo základných metabolických dráh aeróbnej oxidácie organických látok
- vstupná látka – pyruvát je produktom glykolytického štiepenia glukózy
- proces zabezpečuje postupné uvoľňovanie energie, ktorá sa ukladá vo forme redukovaných koenzýmov (NADH a FADH<sub>2</sub>), ktoré sú následne využité pri dýchaní na tvorbu ATP.



## Energetická bilancia aeróbného dýchania



↓  
CAC

↓  
Komplex I

(a) fosforylácia na úrovni substrátu



(b) oxidatívna fosforylácia



8 ATP



(a) fosforylácia na úrovni substrátu



(b) oxidatívna fosforylácia



15 ATP (× 2)

↓  
Komplex I

↓  
Komplex II

**Suma: Glykolýza plus CAC → 38 ATP na 1 molekulu glukózy**

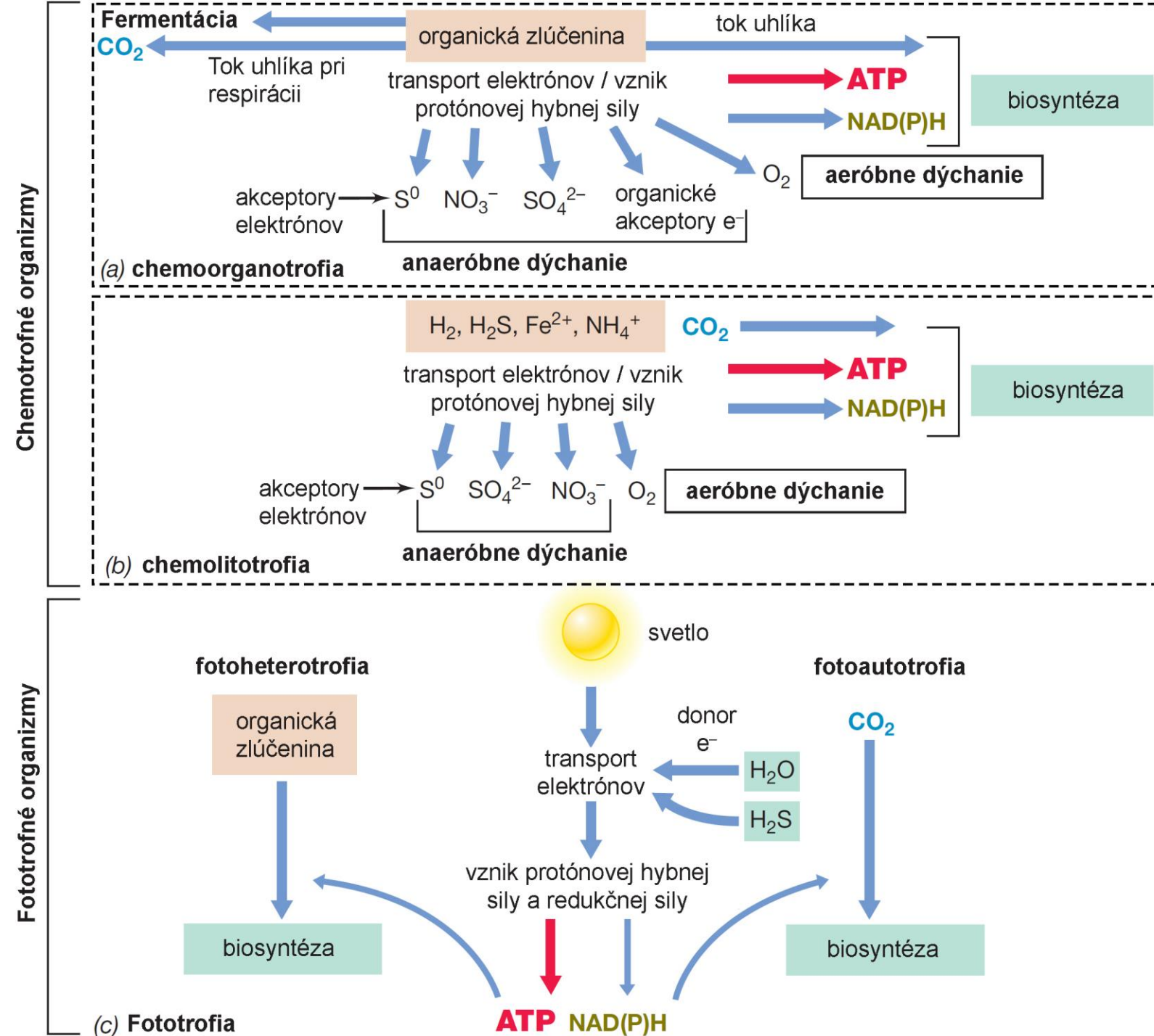
CAC → citrátový cyklus

# Mechanizmy, ktorými bunky generujú energiu

Chemoorganotrofy sa líšia od chemolitotrofov v dvoch dôležitých aspektoch:

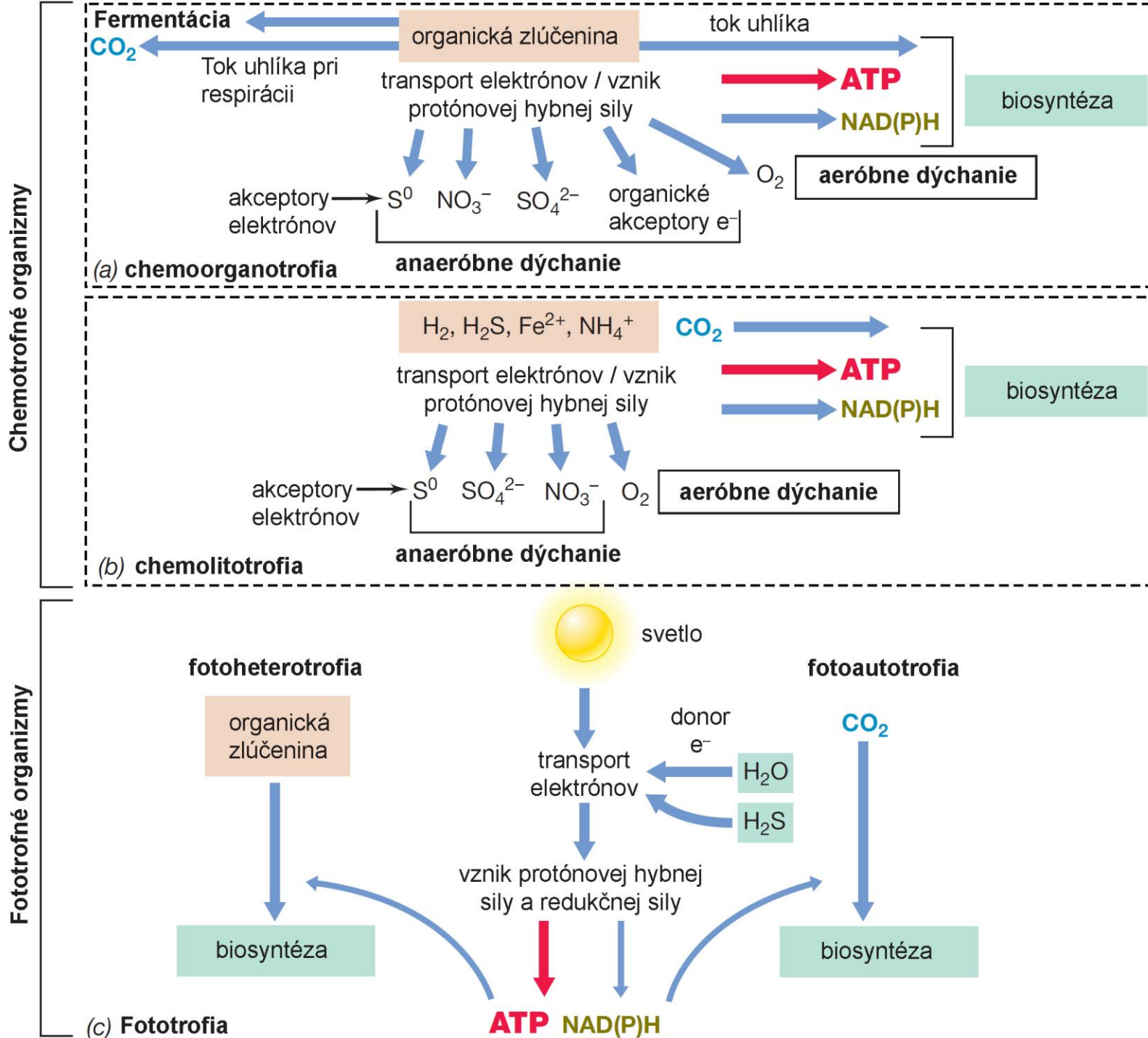
- (1) Povahou donora elektrónov (organické verzus anorganické zlúčeniny), a
- (2) Povahou zdroja bunkového uhlíka (organické zlúčeniny verzus  $\text{CO}_2$ ).

Dôležitý je transport elektrónov, ktorý riadi tvorbu protónovej hybnej sily vo všetkých organizmoch.



# Mechanizmy, ktorými bunky generujú energiu

Okrem toho, že v rámci chemotrofných organizmov rozlišujeme medzi striktne aeróbnymi a anaeróbnymi zástupcami; niektoré organizmy (fakultatívne anaeróbne) môžu “prepínať” medzi aeróbnymi a anaeróbnymi metabolickými dráhami v závislosti od podmienok v ktorých sa nachádzajú. Často uvádzaný príklad sú kvasinky, ktoré v aeróbnom prostredí transformujú organické látky na  $\text{CO}_2$  respiráciou, avšak v anoxických podmienkach prebieha fermentácia organického substrátu, pri ktorej vzniká tiež  $\text{CO}_2$  (v menšej miere) plus fermentačný produkt (etylalkohol, kyselina mliečna) v závislosti od východiskových látok a podmienok fermentácie.



## Príklady čiastkových metabolických procesov / reakcií (**Chemoorganotrofia**)

1. **Aeróbne dýchanie** glukózy  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2 \rightarrow 6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$

$\Delta G^0 \approx -2780 \text{ kJ mol}^{-1}$

Silne exergonická reakcia. Typický výťažok ATP:  $\approx 30$  až  $32$  molekúl ATP na jednu molekulu glukózy

Ide o vysoko energetický príklad keďže elektróny z organického uhlíka prechádzajú na  $\text{O}_2$ , (kyslík je veľmi silný akceptor elektrónov).

2. **Fermentácia: mliečne** kvasenie  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^- + 2\text{H}^+$

Výťažok ATP: 2 molekuly ATP na jednu molekulu glukózy

Len slabo exergonická reakcia v porovnaní s dýchaním. Nepoužíva sa žiadny externý akceptor elektrónov; organický uhlík je donorm aj akceptorom elektrónov.

3. **Fermentácia: alkoholové** (etylalkohol) kvasenie  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{CO}_2$

Výťažok ATP: 2 molekuly ATP na jednu molekulu glukózy

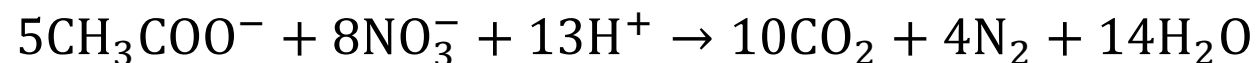
Oveľa menej efektívny spôsob získania energie v porovnaní s dýchaním.

---

je vhodné uviesť, že rovnice prezentované na tomto a nasledovných slaidoch vyjadrujú iba východiskové a “konečné” látky, neznázorňujú metabolické dráhy vo svojej komplexnosti, napr. množstvo organických medziproduktov a podobne...

## Príklady čiastkových metabolických procesov / reakcií (**Chemoorganotrofia**)

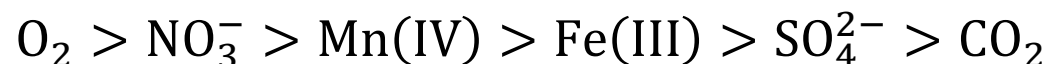
### 4. **Denitrifikácia organickou hmotou.**



Zjednodušená schéma (octan ako východisková látka):

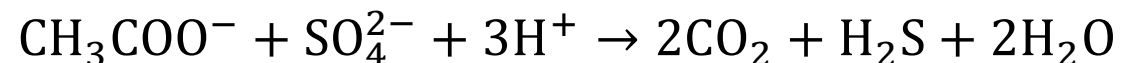
Silne exergonická, ale vo všeobecnosti menej energeticky výhodná ako aeróbne dýchanie. Dusičnan je dobrý akceptor elektrónov, ale slabší ako  $\text{O}_2$ .

Hierarchia (efektivita) elektrónových akceptorov z pohľadu množstva získanej energie:



### 5. **Redukcia síranov organickou hmotou.**

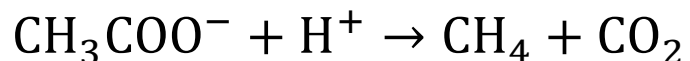
Octan ako reagujúca látka:



$$\Delta G^0' \approx -50 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Oveľa menej získanej E ako pri aeróbnom dýchaní alebo denitrifikácii. To je dôvod, prečo organizmy redukujúce sírany rastú pomaly.

### 6. **Metanogenéza z octanu:**



$$\Delta G^0' \approx -31 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Sotva dostatok energie na život za štandardných podmienok. Metanogénne organizmy (doména Archaea) žijú blízko termodynamického limitu.

## Príklady čiastkových metabolických procesov / reakcií (**Chemolitotrofia**)

1. Oxidácia **vodíka**  $\Delta G^0 \approx -474 \text{ kJ}$  na 2 moly  $\text{H}_2$   $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

Silne exergonická reakcie. Zdrojom elektrónov je  $\text{H}_2$ , a  $\text{O}_2$  je terminálny akceptor.

2. Oxidácia **amónneho iónu** nitrifikačnými organizmami  $\Delta G^0 \approx -275 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ NH}_4^+$



Exergonická reakcia avšak množstvo uvoľnenej energie je menšie. Nitrifikačné organizmy musia zoxidovať veľa  $\text{NH}_4^+$  na fixáciu významnejšieho množstva  $\text{CO}_2$  a rast

3. Oxidácia **dusičnanov**  $\Delta G^0 \approx -75 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ NO}_2^-$   $\text{NO}_2^- + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^-$

Exergonická reakcia, avšak množstvo získanej energie je relatívne nízke.

4. Oxidácia **sírovodíka**  $\Delta G^0 \approx -798 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2\text{S}$   $\text{H}_2\text{S} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$

Výrazne exergonická. Využívané baktériami oxidujúcimi síru.

5. Oxidácia **Fe**  $\text{Fe}^{2+} + 0.25\text{O}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 0.5\text{H}_2\text{O}$

Nízky výťažok; je potrebné zoxidovať veľké množstvo  $\text{Fe}^{2+}$  na získanie E.

## Príklady čiastkových metabolických procesov / reakcií (**Fototrofia**)

1. **Fotosyntéza** (oxygená)  $6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + \text{svetlo} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2$

$\Delta G^0 \approx +2870 \text{ kJ mol}^{-1}$  glukózy.

Endergonická reakcia. Je potrebná svetelná energia. Ide v podstate o reverzný proces k dýchaniu glukózy.

2. **Neoxygénna fotosyntéza** (východisková látka sírovodík)

zjednodušene:  $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} + \text{svetlo} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{S}^0$

Endergonická. Zdrojom energie je svetlo, zatiaľ čo  $\text{H}_2\text{S}$  poskytuje elektróny namiesto  $\text{H}_2\text{O}$ . Nedachádza k produkcii  $\text{O}_2$ .

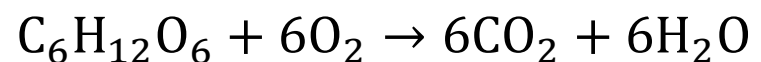
3. **Fotoheterotrofia**

všeobecne:  $\text{Organický uhlík} + \text{svetlo} \rightarrow \text{biomasa} + \text{CO}_2$

Svetlo poskytuje energiu na syntézu ATP, avšak zdrojom uhlíka sú najmä organické látky.

## Príklady čiastkových metabolických procesov / reakcií (**Chemoorganotrofia**)

**Aeróbne dýchanie** (oxidácia) glukózy



$$\Delta G^0 \approx -2780 \text{ kJ mol}^{-1}$$

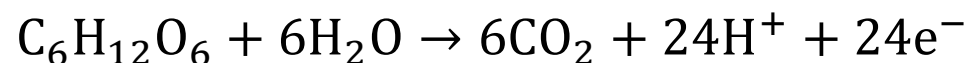
Celkovú reakciu / proces môžeme rozpísať na polreakcie (oxidačnú a redukčnú) so znázornením zmeny oxidačného stavu:

Uhlík v glukóze má priemerný oxidačný stav: 0

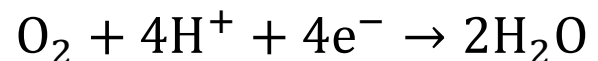
Uhlík v  $\text{CO}_2$ : +4

Každý zo šiestich atómov C v glukóze stratí pri oxidácii 4 elektróny:  $6 \times 4 = 24e^-$

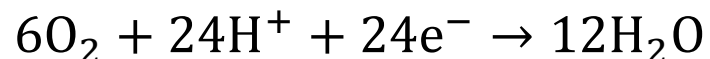
**Oxidačná** polreakcia bude:



**Redukčná** polreakcia:



Násobíme šiestimi:



# Energetika metabolických procesov

- keď sa pozrieme na zmenu oxidačných čísel východiskových a konečných produktov a množstvo prenesených elektrónov pri daných reakciách môžeme si všimnúť pozitívny vzťah medzi týmto ukazovateľom a celkovým energetickým ziskom redoxnej reakcie
- to je však iba jedna stránka problematiky; do hry vstupuje rozdiel v redox potenciály medzi donorom a akceptorom  $e^-$ , čo vyjadruje rovnica:

$$\Delta G = -nF\Delta E$$

$n$  = počet prenesených  $e^-$ ,  $F$  = Faradayova konštanta,  $\Delta E$  = rozdiel v redox potenciály

- **Príklad 1:**  $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$   
donor:  $2H^+/H_2$   $E'_0 = -0.42 \text{ V}$   
akceptor:  $O_2/H_2O$   $E'_0 = +0.82 \text{ V}$   
výpočet  $\Delta E$ :  $\Delta E = 0.82 - (-0.42) = 1.24 \text{ V}$   
počet prenesených elektrónov:  $2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^-$ , čiže  $n = 4$   
výpočet energie:  $\Delta G = -(4)(96.485)(1.24) \approx -478 \text{ kJ/mol}$

$$F = 96.485 \text{ kJ V}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta E = E_{akceptor} - E_{donor}$$

## Energetika metabolických procesov

- **Príklad 2:** Hydrogenotrofná metanogenéza:  $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

donor:  $\text{H}^+/\text{H}_2 = -0.42 \text{ V}$

akceptor:  $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = -0.24 \text{ V}$

výpočet  $\Delta E$ :  $\Delta E = -0.24 - (-0.42) = 0.18 \text{ V}$

počet prenesených elektrónov:  $n = 8$

výpočet energie:  $\Delta G = -(8)(96.485)(0.18) \approx -139 \text{ kJ/mol}$

- **Príklad 3:** oxidácia sírovodíka kyslíkom:  $\text{H}_2\text{S} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$

donor:  $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S} E'_0 = -0.22 \text{ V}$

akceptor:  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} E'_0 = +0.82 \text{ V}$

výpočet  $\Delta E$ :  $\Delta E = 0.82 - (-0.22) = 1.04 \text{ V}$

počet prenesených elektrónov  $-2 \rightarrow +6$ , čiže  $n = 8$

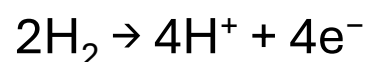
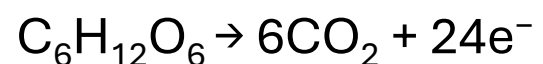
výpočet energie:  $\Delta G = -(8)(96.485)(1.04) \approx -803 \text{ kJ/mol}$

## Energetika metabolických procesov

- **Príklad 4:** redukcia síranov vodíkom:  $4\text{H}_2 + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HS}^- + 4\text{H}_2\text{O}$   
donor:  $\text{H}^+/\text{H}_2 = -0.42$   
akceptor:  $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S} = -0.22$   
výpočet  $\Delta E$ :  $\Delta E = -0.22 - (-0.42) = 0.20 \text{ V}$   
počet prenesených elektrónov  $n = 8$   
výpočet energie:  $\Delta G = -(8)(96.485)(0.20) \approx -154 \text{ kJ/mol}$
- **Príklad 5:** denitrifikácia vodíkom:  $5\text{H}_2 + 2\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$   
donor:  $\text{H}^+/\text{H}_2 = -0.42 \text{ V}$   
akceptor:  $\text{NO}_3^-/\text{N}_2 = +0.74 \text{ V}$   
výpočet  $\Delta E$ :  $\Delta E = 0.74 - (-0.42) = 1.16 \text{ V}$   
počet prenesených elektrónov  $n = 10$   
výpočet energie:  $\Delta G = -(10)(96.485)(1.16) \approx -1120 \text{ kJ/mol}$

## Energetika metabolických procesov

- Pri porovnaní energetickej bilancie pre respiráciu glukózy ( $\Delta G^\circ \approx -2870 \text{ kJ/mol}$ ) s oxidáciou vodíka kyslíkom ( $\Delta G = -478 \text{ kJ/mol}$ ) môžeme mať dojem, že respirácia glukózy poskytuje ešte viac energie ako oxidácia vodíka kyslíkom.
- Keď vydelíme energie počtom prenesených  $e^-$  situácia sa vyrovná.



$$\frac{-2870}{24} = -120 \text{ kJ/mol } e^-$$

$$\frac{-478}{4} = -120 \text{ kJ/mol } e^-$$

- Keďže obe reakcie používajú rovnaký akceptor  $e^-$ , po prepočítaní dostávame rovnaké energie. K zhode prispieva aj to, že zúčastnené redoxné páry ( $\text{H}^+/\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2/\text{glukóza}$ ) majú takmer totožné hodnoty redox potenciálov.

| redoxný pár                     | $E^\circ \text{ (V)}$ |                                                                     |
|---------------------------------|-----------------------|---------------------------------------------------------------------|
| $\text{H}^+/\text{H}_2$         | -0.42                 | $\text{H}_2: \Delta E = 0.82 - (-0.42) = 1.24 \text{ V}$            |
| $\text{CO}_2/\text{glukóza}$    | -0.43                 | $\text{glukóza: } \Delta E \approx 0.82 - (-0.43) = 1.25 \text{ V}$ |
| $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ | +0.82                 |                                                                     |

## Stručne o aktívnom transporte a protónovej hybnej sile

- v rámci aktívneho transportu sa u väčšiny organizmov uplatňuje elektrochemický membránový gradient nazývaný protónová hybná sila (PMF) → transportná funkcia
- určitou výnimkou sú v tomto smere živočichy, ktoré využívajú sodíkový gradient cez plazmatickú membránu.
- v rastlinách generuje a udržiava PMF kombináciou chemického protónového gradientu ( $\Delta\text{pH}$  alebo  $\Delta[\text{H}^+]$ ) a elektrického membránového potenciálu ( $\Delta\psi$ ).
- vytvorený chemický protónový gradient ( $\Delta\text{pH}$  alebo  $\Delta[\text{H}^+]$ ) môže mať hodnotu pH až 5 jednotiek, napr. v citrusových rastlinách.
- elektrický membránový potenciál ( $\Delta\psi$ ) možno prirovnať k batérii so záporným pólom na strane cytosolu bunkovej membrány a kladným pólom na opačnej extracelulárnej strane.
- potenciál plazmatickej membrány rastlín má v typických situáciách výrazne nižšie hodnoty ako membránový potenciál plazmatickej membrány živočíchov, ktorý sa v stave pokoja pohybuje na úrovni  $-40$  až  $-95$  mV.
- rastliny vytvárajú významné gradienty s potenciálmi  $\Delta\psi$  bunkovej membrány  $-110$  až  $-160$  mV, pričom boli namerané aj potenciály  $-250$  mV.

## Stručne o aktívnom transporte a protónovej hybnej si

- V porovnaní s pomerne fixnými koncentráciami sodíka a pokojovým membránovým potenciálom živočíšnych buniek, rastliny upravujú svoje pH (mimo cytosolu) a membránový potenciál v súlade s ich fyziologickými potrebami.
- Za predpokladu typických hodnôt (napr.  $\Delta\text{pH} = 2$ ,  $\Delta\psi = -200 \text{ mV}$ ) bude energetický výťažok voľnej energie z jedného protónu prechádzajúceho membránou  $-30,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ , pričom protónový a elektrický gradient danej hodnoty prispievajú hodnotami  $\Delta\text{pH} -11,2 \text{ kJ mol}^{-1}$  a  $\Delta\psi -19,3 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $\Delta G = \Delta G_{\text{chemický}} + \Delta G_{\text{elektrický}}$ ).
- Ide o podobné hodnoty ako energia uvoľnená z hydrolýzy ATP za štandardných podmienok, čo zdôrazňuje význam energie dostupnej v PMF pre sekundárny aktívny transport v rastlinách.

