5. Bioenergetika

**5.1. Az energia forrása**

Minden élőlény számra szükséges valamilyen **külső energiaforrás**, hogy a folyamatos életműködését fenntarthassa. Vannak az életnek olyan megjelenési formái, amelyek hosszú időn keresztül (akár évtizedekig) nem használnak fel semmilyen külső energiát (például extrém életkörülmények közé kerülnek) életképességüket akkor is megtartják. Ilyenek például a növényi magok, a spórák, a baktériumok és sokszor többsejtű állatok is (például medveállatka). Ilyenkor azonban az életműködéseik megszűnnek, gyakorlatilag élettelen, tetszhalott állapotban várják a kedvezőbb körülményeket.

Mi az a külső forrás, ahonnan az élőlények az energiát be tudják szerezni? A forrás alapján az élőlényeket két csoportra oszthatjuk:

**1. Autotrófok**: Az energiát a külső környezetből szerzik be, nincs szükségük más szerves molekulák felvételére. Ez a külső energia döntő többségben a nap fényenergiája. A kékalgák és a növények túlnyomó része használja ezt a fotoszintézisnek hívott kémiai folyamatot energiatermelésre.

**2. Heterotrófok**: Az energiát más szerves molekulák lebontásából szerzik be. Mivel a szerves molekulákat élőlények építik fel, a heterotrófok közvetve vagy közvetlenül más élőlényekből táplálkoznak. Az ember is heterotróf élőlény, ezért könyvünkben többnyire a heterotróf energianyerési és energiafelhasználási útvonalakra fogunk koncentrálni. Az autotróf utakat a későbbiekben külön tárgyaljuk majd.

A heterotróf élőlények szervezetébe az energia **táplálék** formájában jut be. E folyamatokban a komplex és a makromolekulák (poliszaharidok, fehérjék, nukleinsavak, lipidek) nagy többsége lebomlik építőköveikre (monoszaharidokra, aminosavakra, nukleotidokra, zsírsavakra, koleszterinre stb.). Ezek az építőkövek aztán két irányban folytathatják útjukat:

**1.Felhasználódnak** mint a heterotróf élőlény komplex és makromolekuláinak **építőelemei,** vagy

**2. Lebomlanak** kis szervetlen molekulákká (CO2, H2O, NH3 stb.), miközben a lebomlás során f**elszabaduló energia** egy része hasznosul az élőlény számára.

A kisebb-nagyobb szerves molekulák felépítését, lebomlását és egymásba átalakulását magában foglaló folyamatokat összefoglaló néven **metabolizmusnak** nevezzük. Ezen belül a molekulák lebomlási a folyamatait hívjuk **katabolizmusnak**, ami jórészt energiafelszabadulással járó folyamat. A szerves molekulákat előállító folyamatokat **anabolizmusnak** hívjuk; ezek a folyamatok többnyire energiabefektetést igényelnek.

Mire használódik fel ez az energia? A fontosabb folyamatokat egyelőre nézzük felsorolásszerűen:

**1. Mozgásra**. Ide számítjuk a testmozgást, a testen belüli simaizom-mozgásokat, a vérkeringés mozgatását és a sejteken belüli mozgásfolyamatokat is.

**2. Membrán-transzportra**. A sejtek és sejtszervecskék membránjain keresztül folyamatos, energiaigényes transzportfolyamatok működnek.

**3. Jelátvitelre**. A környezethez történő folyamatos alkalmazkodás komoly, sejten belüli információtovábbító mechanizmus működésével valósulhat csak meg, melynek működése energiaigényes.

**4. Bioszintézisre**. A szervezet saját szerves molekuláinak felépítéséhez jelentős energiafelhasználásra van szükség.

**5. Hőtermelésre**. Az enzimek optimális működéséhez megfelelő testhőmérséklet szükséges. Az emberben többnyire a lebontó folyamatokban képződött energiaveszteség hőmennyisége elegendő a megfelelő testhőmérséklet fenntartásához. Ha mégsem, akkor speciális folyamatokkal képesek vagyunk bizonyos sejtekben a kémiai kötésekké alakított energia helyett több hőenergiát nyerni.

**5.2. Az energia megjelenési formája**

Hogyan nyerünk energiát a táplálékmolekulák építőköveiből? Úgy, hogy a gyengébb kémiai kötéseket **lecseréljük** erősebb, mélyebb energiájú kötésekre. A táplálékmolekuláink főleg C és H atomokból álló, többségben **C-H és C-C kötéseket** tartalmazó szénláncos vegyületek. Jelen esetben leginkább a szerves molekulákban lévő C-H és C-C kötéseket **cseréljük le C=O és O-H kötésekre**, a lebomlás végtermékeként **CO2**-t és **H2O**-t kapunk.

A kémiai kötésekben az elektronok játsszák a főszerepet. Ezek az elektronok igyekeznek minél alacsonyabb energiájú molekulapályákra/atompályákra kerülni, ez viszi előre a kémiai reakciót. Itt elsősorban a szén és a hidrogén elektronjairól van szó, amelyek az oxigén erős elektronvonzó képessége miatt igyekeznek annak betöltetlen pályáira állni. A C-H és C-C kötések elég erős kovalens kötések, maguktól nem bomlanak fel; az oxigénnel történő reakció magától nem megy végbe. A reakcióhoz vagy magas hőmérséklet (égés), vagy megfelelő katalizátorok (enzimek) kellenek. A CO2-ban és a H2O-ben az elektronok földi körülmények között a lehető **legmélyebb (és így legkedvezőbb) energiaállapotban** vannak, innen kimozdítani már csak külső energia befektetésével lehet őket.

A szénláncos vegyületek **energiatartalmára** a benne lévő szénatomok **oxidációs állapotáról** tudunk következtetni. Minél több szénnel és hidrogénnel kapcsolódik egy adott szénatom, annál kisebb ez az oxidációs száma, annál nagyobb az energiatartalma, annál több energiát lehet belőle kinyerni a katabolizmus során. Minél több kötést létesít oxigénnel, annál nagyobb a C oxidációs száma, annál kisebb az energiatartalma, így a kinyerhető energia mennyisége. A szénatom lehetséges oxidációs számait a következő ábra szemlélteti (5-1. ábra):



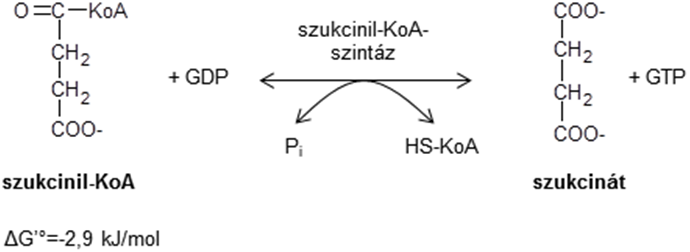
5-1. ábra

**5.3. Kémiai reakciók energetikája**

Mint azt korábban említettük, adott körülmények között vannak exergonikus (energiafelszabadulással járó) és endergonikus (energiaigényes) kémiai reakciók. Az exergonikus reakciók maguktól végbemennek, az endergonikus reakciók nem, ezekhez energiát kell befektetni. Egy exergonikus kémiai reakció fordítottja endergonikus folyamat.

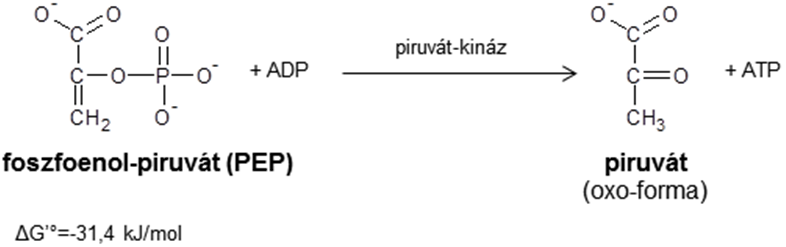
**5.3.1. Kapcsoltság**

Az élő szervezetekben jelentős mennyiségű **endergonikus** reakcióra van szükség, például az **anabolizmus** során. Hogyan mehetnek végbe ezek a nem spontán reakciók? A válasz az **enzimek működésének sajátosságában** rejlik. Összetett szerkezetük miatt lehetőségük van arra, hogy két különböző kémiai reakciót katalizáljanak, de úgy, hogy az egyik reakció termékeinek keletkezése okvetlenül magával hozza a másik reakció termékeinek keletkezését is. Ezt nevezzük **kapcsoltság**nak, az enzim két, egymástól látszólag teljesen független kémiai reakciót kapcsol össze. Hogyan segítheti ez az endergonikus reakció végbemenetelét? Úgy, hogy az enzim ilyenkor az endergonikus reakció mellé egy exergonikust kapcsol, feltételezve, hogy az **együttes reakció energetikailag exergonikus** lesz. A kapcsoltság következtében az exergonikus reakció csak akkor tud lejátszódni, ha az endergonikus is halad közben. Nagyon szép példa erre a reverzibilis reakciót katalizáló szukcinil-CoA szintetáz működése (5-2. ábra).



5-2. ábra

A kémiai reakciók ugyan elméletben mindig **reverzibilisek**, az élő szervezetekben vannak olyan reakciók, amelyek az adott hőmérséklet-, nyomás- és koncentrációviszonyok mellett **mindig csak az egyik irányban** játszódhatnak le. Ezeket hívjuk **irreverzibilis** reakcióknak. Az fenti példában látható reverzibilis kapcsolt reakcióhoz hasonlóan lehetséges két reakció irreverzibilis kapcsolása, ha az exergonikus reakció **szabadentalpia-változása lényegesen meghaladja** az endergonikusét. Ilyen például a piruvát-kináz enzim által katalizált reakció (5-3. ábra).



5-3. ábra

Az is lehetséges, hogy egy reverzibilis kapcsolt reakciót egy **irreverzibilis reakció hozzákapcsolása** tesz irreverzibilissé. Ilyenkor két különböző enzimreakció összekapcsolásáról beszélünk. Csak akkor megy megfelelő irányba a kémiai reakció, ha egy, a reakciótól látszólag teljesen független enzim is jelen van, és irreverzibilisen katalizálja az első folyamat termékének átalakulását. Például az UDP-glukóz-pirofoszforiláz enzim által katalizált reakciót a pirofoszfatáz enzim által katalizált (irreverzivilis) reakció teszi irreverzibilissé (5-4. ábra).

5-4. ábra

http://sandwalk.blogspot.hu/2007/05/glycogen-synthesis.html

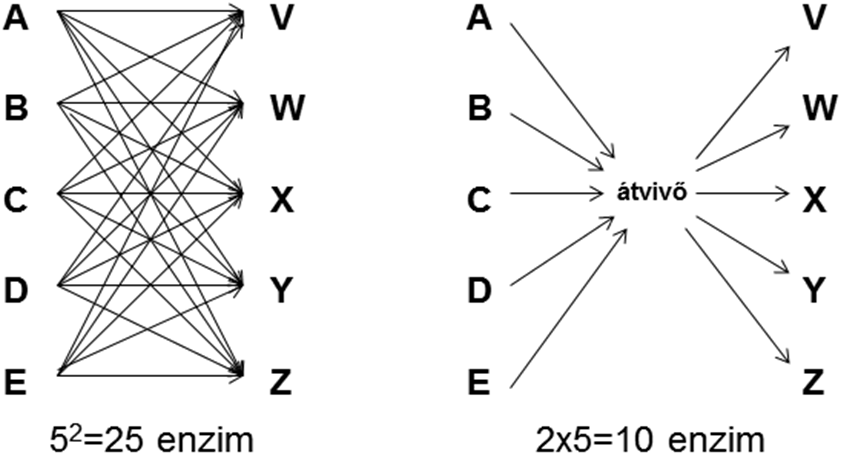
2012.11.22.

Nemcsak kettő, hanem több enzim egymás utáni használata is létrehozhat **komplex kapcsolást**. A következő példában a szabad foszfát glukózra épülése több egymáshoz kapcsolt enzimreakcióval valósulhat meg (5-5. ábra). A foszfát beépülésének feltétele az összes szubsztrát (szukcinil-KoA, Pi, GDP, ADP, glukóz) és mindegyik enzim egyidejű jelenléte.

5-5. ábra

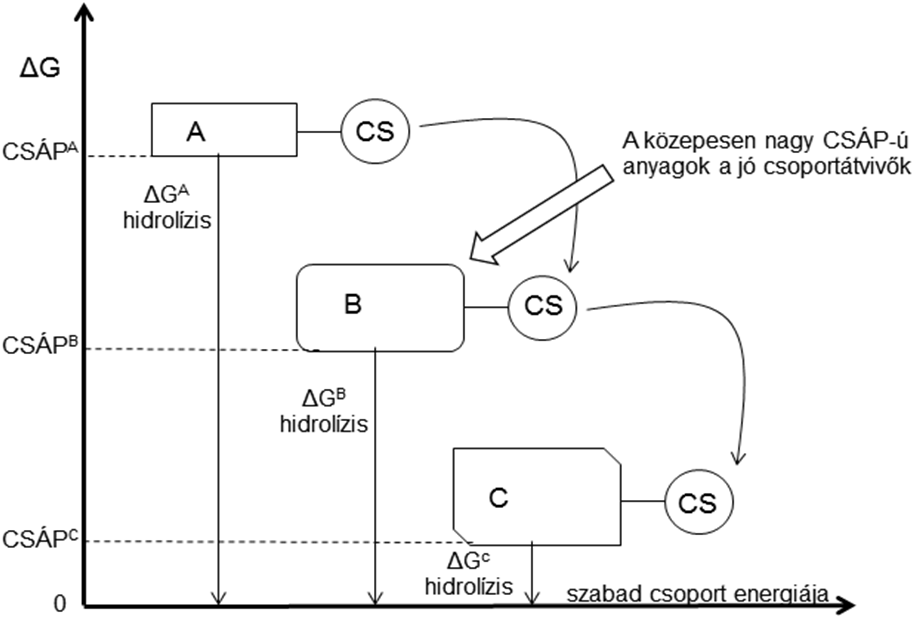
**5.3.2. Csoportátvitel**

Az előző példában szereplő reakciókban foszforilcsoport került át az egyik molekuláról a másikra, majd a harmadikra. A metabolikus folyamatok során kisebb csoportok– mintha LEGO-darabkák lennének – helyeződnek át egyik molekuláról a másikra. Nagyon sok molekula tartalmazhatja ugyanazt a csoportot. Ha mindegyikről mindegyikre át akarnánk helyezni ugyanazt a csoportot, akkor rengeteg enzimre lenne szükség. Könnyen belátható, hogy ha X darab donor-molekula átadhatja X db akceptor-molekulának a csoportját, akkor X2 db enzimre lenne szükségünk, ami nagyon nagy szám lenne. Ha lenne egy közvetítőanyagunk, amely az összes donorról át tudja venni a csoportot (ehhez X db enzim kellene), majd ezeket továbbítani tudná X db akceptornak (ehhez is X enzim kellene), akkor csak kétszer X darab enzimre lenne szükség, s ez– ha X elég nagy szám (ami igaz) – jóval kevesebb, mint X2. Így megspórolunk jó néhány enzimet (5-6. ábra). Ez a **spórolás** megvalósul a sejtekben: a legfontosabb molekula- és atom-töredékek egy **közvetítő** (csoportátvivő) segítségével jutnak át egyik molekuláról a másikra.



5-6. ábra

Mely anyagok tudják leadni és melyek felvenni ezeket a csoportokat? Azok a jó donorok, amelyek gyengén kötik az adott csoportot, és könnyen odaadják olyanoknak, amelyek azt erősebben kötik. Biológiai rendszerekben a csoport számára általában az a legmélyebb energiájú állapot, amikor a csoport hidrolízissel leszakad az őt szállító molekuláról. Ezért a csoportszállító és a szállított molekulatöredék **hidrolízisekor nyert szabadentalpia-változás** (ami mindig negatív előjelű) abszolút értékével szoktuk jellemezni egy adott szállítómolekula **hajlandóságát** arra, hogy a kiszemelt csoportot leadja másnak vagy átvegye mástól. Ezt a hajlandóságot **csoportátviteli potenciálnak** **(CSÁP)** szoktuk nevezni. A definícióból következik, hogy a nagyobb csoportátviteli potenciállal rendelkező molekulák képesek a csoportjukat átadni a kisebb csoportátviteli potenciállal rendelkező molekuláknak. Milyen csoportátviteli potenciállal rendelkeznek azok a közvetítő, (csoportátvivő) molekulák, amelyek a csoportátvitelben játszanak szerepet? Jellemzően **közepessel,** hiszen a nagy csoportátviteli potenciálú molekulától fel kell venniük, az alacsonynak pedig át kell adniuk a csoportokat (5-7. ábra).



5-7. ábra

Mik ezek a csoportok, amelyeket szállítani kell? Sokfélék. A legjellemzőbbek az 1, 2 vagy több **szénatom**számú csoportok, az **aminocsoport**, a **foszforilcsoport**. Sőt az **elektronok**at is ilyen csoportoknak tekinthetjük, melyek csupasz elektron, **hidrogénatom** vagy **hidridion** (H-) formájában is szállítódhatnak. Az itt következő táblázat foglalja össze, hogy a legfontosabb csoportoknak mik a jellemző csoportátvivői (5-8. ábra):

|  |  |
| --- | --- |
| **Csoportátvivő** | **Csoport** |
| nikotinamid-adenin-dinukleotid (NAD) | elektron |
| flavin-adenin-dinukleotid (FAD) | elektron |
| flavin-mononukleotid (FMN) | elektron |
| purin nukleozid-difoszfátok (ADP, GDP) | foszforilcsoport |
| biotin | CO2 |
| koenzim-A | acilcsoport |
| piridoxál-foszfát | aminocsoport |
| tetrahidrofolát | egyszénatomos csoportok |
| liponsav | elektron, acilcsoport |

5-8. ábra

**5.3.3. A foszforilcsoport átvitele**

5.3.3.1. Az adenozin-trifoszfát (ATP) mint energiahordozó

Az energia tárolása és felhasználása szempontjából kiemelt fontosságú a **foszforilcsoport átvitele**. A csoport legfontosabb átvivője az adenozin-monofoszfát (**AMP)** molekula, mely két foszforilcsoportot tud egyszerre szállítani. A ribóz résztől távolabb lévő foszfátok (β és γ) **foszfo-anhidrid kötéssel** kapcsolódnak az előző foszfáthoz. Ezek a kötések normális körülmények között stabilak (kétértékű, főleg Mg2+ kationok is stabilizálhatják a negatív töltésű foszfátokat), de viszonylag **magas energiájúak**; katalizátor (megfelelő enzimek) jelenlétében felhasadhatnak, és a foszforilcsoportok mélyebb energiájú állapotba kerülhetnek. A csoportok lehasadása olyan nagy szabadentalpia-változással jár, hogy a folyamat tulajdonképpen **egyirányú**; a hidrolízis következtében lehasadó foszforsav-maradék deprotonáció és elektron delokalizáció következtében stabilizálódik (5-9. ábra).

5-9. ábra

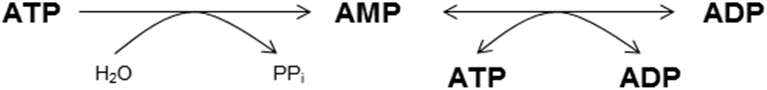
http://www.nationmaster.com/encyclopedia/ATP-hydrolysis

2012.11.22.

Az ATP-ról egy vagy két foszfát lehasadása megy csak könnyedén, a harmadik α-helyzetű foszfát jóval erősebb észterkötéssel kapcsolódik a szénvázhoz, így lehasadása sokkal ritkább esemény. Ha egy foszfát hasad le, **ADP-t**, ha egyszerre kettő, **AMP**-t kapunk. Ez utóbbi esetben a reakciót többnyire a lehasadó **pirofoszfát** enzimatikus **hasadása** követi, így végső soron két nagyenergiájú kötés energiájának felszabadulása történik.

Minél több foszforilcsoport van nagy energiájú kötésben, annál könnyebben hajt végre energiaigényes feladatokat. Az adenin ribonukleotid foszforiláltsági fokát figyelembe véve meghatározhatjuk egy sejt „**energiatöltés**ét”. Minél több ATP és ADP található a sejtben az összes adenin ribonukleotidhoz viszonyulva, annál nagyobb a sejt energiatöltöttsége.

Normális esetben a sejtekben a trifoszfát forma, az ATP található meg többségében, ennél lényegesen kisebb mennyiségben van jelen ADP, és rendkívül kis mennyiségben AMP. Azt, hogy az arányok miért pont ilyenek, a következő ábra magyarázza (5-10. ábra):



5-10. ábra

Az ábra azt szemlélteti, hogy a megjelenő AMP a nagy ATP-koncentráció következtében a nukleozid monofoszfát kináz segítségével az ATP terhére szinte azonnal „fölfoszforilálódik”, két ADP-t eredményezve a reakció végén. Az ADP-k pedig szintén viszonylag gyorsan ATP-vé alakulnak, később ismertetett biokémiai folyamatok eredményeképpen. Egy ATP→AMP átalakulás tehát energetikailag megfelel két ATP→ADP átalakulásnak. Tehát egy ATP-t használva tudunk **egyszerre egy vagy két egységnyi** energiát költeni, attól függően, hogy energetikailag mire van szükség. Ha sok ATP fogy, nincs reakciópartnere az AMP-nek, ekkor nőhet meg a koncentrációja annyira, hogy egyáltalán érzékelhető legyen. Ez az érzékelhető **AMP** már szerepet játszhat különböző enzimek **allosztérikus szabályozásában**.

5.3.3.2. Foszforilcsoporttal működő enzimek

Alapvetően hat csoportba soroljuk azokat az enzimeket, amelyek valamilyen módon foszforilcsoportok átvitelét katalizálják. Ebből az első három csoport különösen fontos a foszfátcsoport átrendeződésével járó energetikai folyamatokban:

**1. A kináz enzimek** foszforilcsoport átvitelét katalizálják egyik molekuláról a másikra. Leggyakrabban ribonukleozid-trifoszfát az egyik reaktáns.

**2. A foszfatáz enzimek** valamilyen organikus foszfát defoszforilációját katalizálják, a hidrolízis során inorganikus foszfát keletkezik.

**3. A foszforilázok** összetett molekulák kötéseinek bomlását katalizálják egy inorganikus foszfát segítségével (annak beépítésével az egyik termékbe).

**4. A szintetázok** ATP hidrolízisének a terhére két másik molekulát kapcsolnak össze.

**5. Az ATP-ázok** az ATP hidrolízise során felszabaduló energiát valamilyen nem-kötési energiává (transzport, kontrakció) alakítják át.

**6. A GTP-ázok** jelátviteli útvonalakban játszanak szerepet, a hidrolízis során a felszabaduló energia nem hasznosul (hővé alakul).

5.3.3.3. Az ATP felhasználása

Hogyan használják fel az élő szervezetek az ATP energiáját? A különböző folyamatokat az alábbiak szerint csoportosíthatjuk:

**A. Bioszintézis** (kapcsolt reakciók révén)

**B. Mozgás** (izom- és intracelluláris mozgások)

**C. Transzport** (primer transzport grádienssel szemben)

**D. Jelátvitel** (receptorok, regulátorok, transzkripciós faktorok és effektorok foszforilációja, ciklikus AMP (cAMP) szintézise)

**E. Egyéb** ATP-t igénylő folyamatok

5.3.3.4. Magas energiájú foszfátok

Mivel az ATP egy foszfátcsoport átvivő molekula, kérdés az, hogy honnan tud átvenni foszfátot, és mely molekuláknak tudja azt átadni? Az ATP foszfo-anhidrid kötésével megegyező energiájú (csoportátviteli potenciálú) vagy annál **nagyobb energiájú foszfátkötést** tartalmazó vegyületeket **magas energiájú foszfátok**nak nevezzük. Az ennél alacsonyabb energiájú foszfátkötést tartalmazó foszfátokat alacsony energiájúaknak hívjuk. Az alábbi táblázat összefoglal néhány vegyületet, megjelölve a foszfát hidrolízise során bekövetkező standard szabadentalpia-változásokat (5-11. ábra).

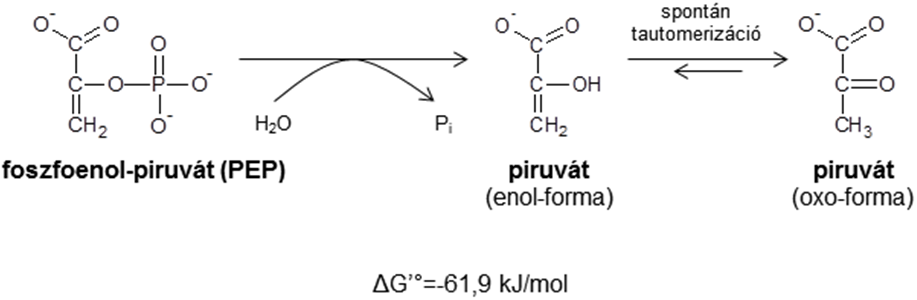
|  |  |
| --- | --- |
| **foszforilált vegyület** | **ΔG'°hidr (kJ/mol)** |
| foszfoenol-piruvát | -61,9 |
| 1,3-biszfoszfoglicerát | -49,3 |
| kreatin-foszfát | -43,0 |
| ATP | -30,5 |
| glukóz-1-P | -20,9 |
| AMP | -14,2 |
| glukóz-6-P | -13,8 |
| glicerin-foszfát | -9,2 |

5-11. ábra

A magasabb energiájú foszfátok képesek az **ADP-t foszforilálni** (ezt hívjuk **szubsztrát-szintű foszforilációnak**), míg az alacsonyabb CSÁP-ú vegyületek képesek ezt a foszfátot az ATP-től felvenni.

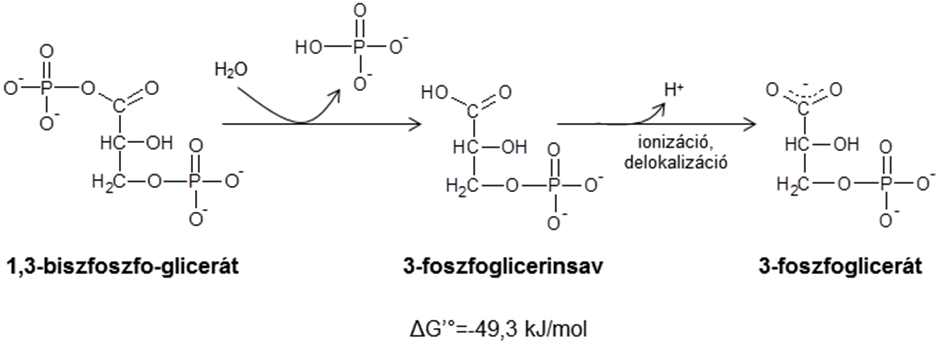
Néhány magas energiájú foszfát magas CSÁP-jának magyarázata a következő lehet:

**1. A foszfoenol-piruvát** hidrolízise során létrejött enol-piruvát **tautomerizálódni** képes, és a sokkal stabilabb oxo-piruvát alakot veszi fel (5-12.ábra).



5-12. ábra

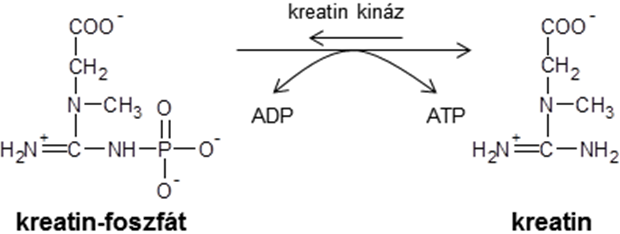
**2. Az 1,3-biszfoszfo-glicerát** hidrolízise után a 3-foszfoglicerinsav a karboxicsoporton **deprotonálódik és delokalizálódik**, ami szintén egy mélyebb energiaállapothoz vezet (5-13. ábra).



5-13. ábra

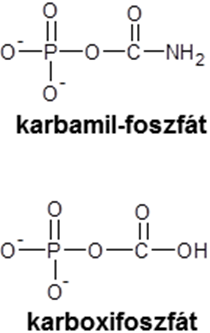
Csak az első szénatomhoz kapcsolódó foszfát anhidrid-kötése magas energiájú, a harmadik szénatomhoz kapcsolódó foszfát észterkötése alacsony energiájú (-49,3 kJ/mol, illetve -13,4 kJ/mol standard szabadentalpia-változások a hidrolízisük során).

**3. A kreatin-foszfát** (vagy foszfokreatin) is képes leadni a foszfátját az ADP-nek (magas ATP-koncentráció esetén akár vissza is tudja tőle venni). Ez a vázizomban történő energiatárolás és -felszabadítás egyik fontos reakciója (5-14. ábra).



5-14. ábra

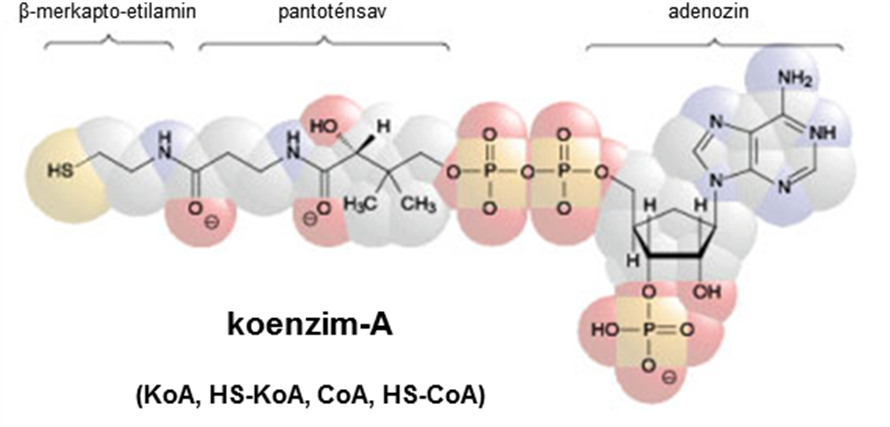
**4.** A nagy energiájú foszfátok közé soroljuk még a **karboxi-foszfátot**, és a **karbamil-foszfátot**. Ezek nem szokták ADP-nek adni a foszfátcsoportjukat, de más energiaigényes folyamatokban fontos szerepet játszhatnak. Karboxi-foszfát szükséges például a karboxiláció folyamatához és a karbamil-foszfát szintézishez, míg karbamil-foszfátra van szükség egyes aminosavak és nukleotidok szinzéziséhez (5-15. ábra).



5-15. ábra

**5.3.4. Az acilcsoport szállítása**

Az acilcsoportokat (karbonsavakat) a **koenzim-A** molekula szálltja, mely egy AMP-ből származtatható (5-16. ábra).

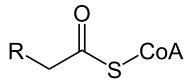


5-16. ábra

http://www.sigmaaldrich.com/life-science/metabolomics/enzyme-explorer/enzyme-reagents/coenzyme-a.html

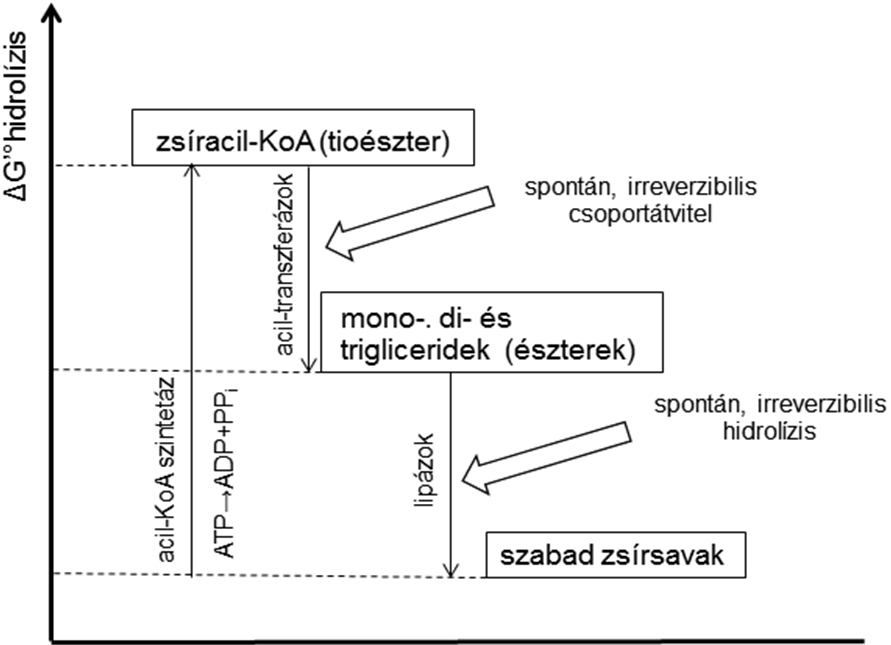
2012.11.22.

Az acil-CoA-ban kialakuló **tioészter-kötés** (5-17. ábra) energiája a sima észterkötésnél **nagyobb energiájú** (a kén kevésbé vonzza a kötő elektronokat, mint az oxigén, a távolabbi atompálya miatt), az ATP foszfoanhidrid-kötésével gyakorlatilag egyenértékű. .



5-17. ábra

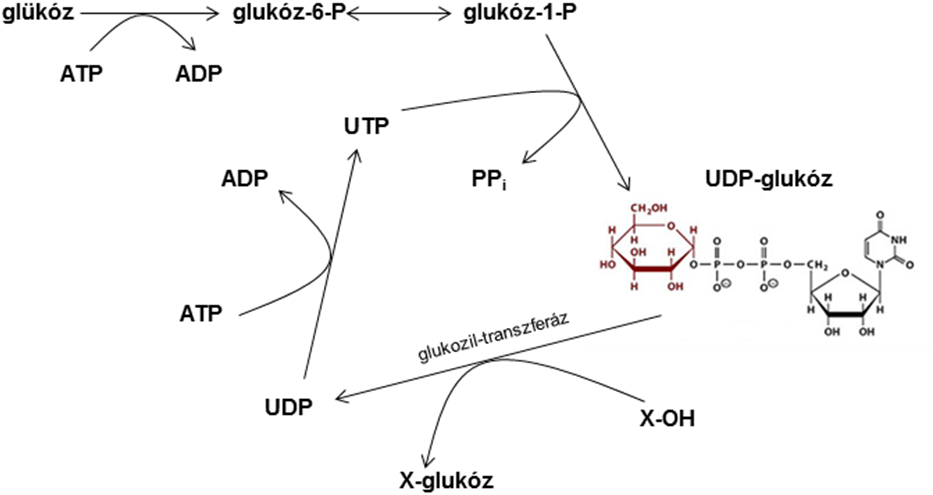
Ennek megfelelően, ha irreverzibilisen akarjuk az acilcsoportot a KoA-hoz kötni, **két ATP energiáját** kell befektetnünk (5-18. ábra).



5-18. ábra

**5.3.5. A glukozil-csoport szállítása**

A glukozil (glükóz) csoport szállítója az uridin-difoszfát **(UDP)**. A szabad glükóz előbb foszforilálódik, majd az UDP elviszi például a glikogén-szintézis helyére, ahol hozzákapcsolódik a felépülőben lévő glikogénlánchoz (5-19. ábra).

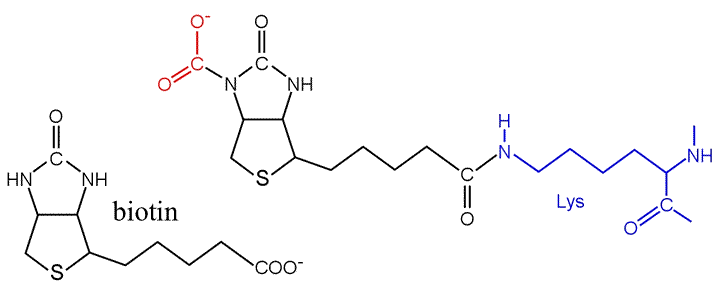


5-19. ábra

Az ábrából látható, hogy a folyamat energiaigényes: amíg a glükózból glikogén-rész válik, két ATP energiája használódik fel.

**5.3.6. A karboxilcsoport szállítása**

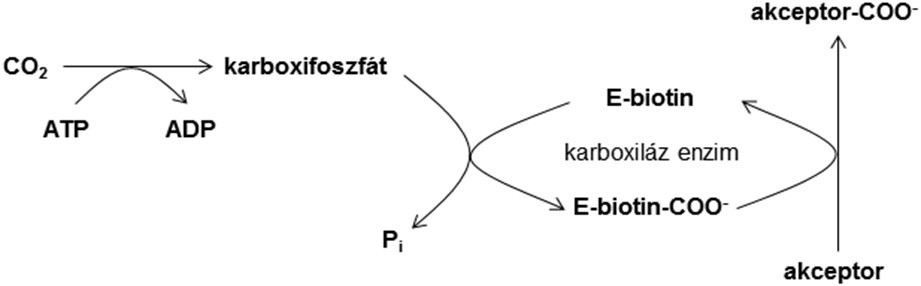
A karboxilcsoportot (**szén-dioxidot**) a **biotin** (H-vitamin) szállítja (5-20 ábra). A CO2-nak előbb aktiválódni kell (például ATP segítségével), majd az enzimkötött biotin a foszfát hidrolízise közben felveszi és áthelyezi a célmolekulára (5-21. ábra).



5-20. ábra

http://guweb2.gonzaga.edu/faculty/cronk/biochem/B-index.cfm?definition=biotin

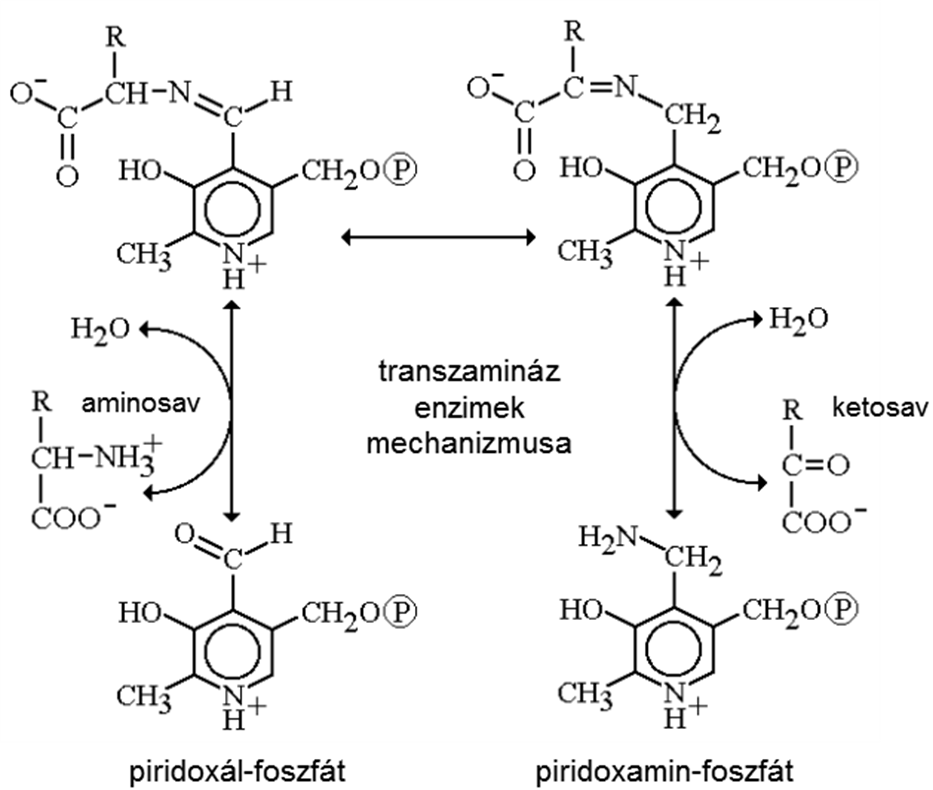
2012.11.26.



5-21. ábra

**5.3.7. Az aminocsoport szállítása**

Az aminocsoport szállítását a **piridoxál-foszfát** (B6 vitamin), az aminocsoportok áthelyezésére specializálódott enzimek prosztetikus csoportja végzi. Működése során az **aminocsoportot** felveszi az egyik molekulától (például aminosavtól), és **oxocsoportra** cseréli. Az aminocsoportot ezután egy ketosavnak adja át, és annak oxigénjét építi magába (5-22. ábra):



5-22. ábra

http://www.bmb.leeds.ac.uk/illingworth/bioc1010/index.htm

2012.11.26.

**5.4. Elektronszállítók, biológiai oxidáció**

Energetikai szempontból talán az elektronszállítók a legfontosabb csoportátvivő molekulák (az ATP mellett), amelyekkel találkozhatunk biokémiai tanulmányaink során. Mint már korábbi fejezetekben említettük, az elektron donor-molekula oxidálódik, az akceptor-molekula redukálódik a folyamat során. A redox-reakciók szabadentalpia-változása kiszámítható, megegyezik a **donor és az akceptor molekula redox-potenciáljának a különbségével**. A redox-potenciálok ismeretében a reakció iránya is megjósolható: a negatív szabadentalpia-változású reakció a preferált.

Az élő szervezetekben nagyobb mennyiségben megtalálható atomok/ionok/molekulák közül az **oxigénnek** a legnagyobb a standard (25 ºC, 1 atmoszféra nyomás) redox-potenciálja. Ennek következtében az oxigén **erős oxidálószer**, a heterotróf aerob metabolizmusban ő a **legfontosabb elektron-akceptor**. A proton járulékosan szállítódhat az elektronszállító molekulákon (H-atom formájában) vagy az élő rendszerekben található víz alapú folyadékban **oxóniumionok formájában**. Az elektron-átadást/átvételt megelőző vagy követő sav-bázis reakciók a redox (azaz oxidációs szám-változásával járó) reakciókban nem játszanak szerepet; energetikailag például a H-atomok vándorlását is **elektronvándorlás**nak tekinthetjük.

Korábban említettük, hogy a táplálékként felhasználható szerves molekulák **hidrogénben (elektronban) gazdagok**, úgy is mondhatnánk, hogy (különböző mértékben) redukáltak. Az elektronok inkább az oxigénhez igyekeznek kapcsolódni, mint a szénhez, de ez a reakció a magas aktiválási energia miatt nem megy végbe. Az aktivációs gátat vagy magas hőmérséklettel győzhetjük le (ezt nevezzük **égésnek**, ilyenkor hő termelődik, felhasználható **energiát nem tudunk kinyerni**), vagy enzimek segítségével. Ilyenkor az élő szervezet szénatomonként, **lépésről-lépésre oxidálja** a szerves vegyületet, és az oxidáció során nyert energia egy részét kapcsolt reakciók segítségével **energiatermelésre**/konzerválásra használja. Ilyenkor az elektronok egy **elektron-transzportlánc** segítségével jutnak el az oxigénre. E transzport folyamán kinyerhető energia egy része konzerválódik magas energiájú foszfát **(ATP) formájában**. A korábban már bemutatott szubsztrátszintű foszforiláció mellett ez az ún. **oxidatív foszforiláció** a másik nagyon fontos energiatermelő folyamat.

A szénvegyületekről az átvivőkre kerülő elektronok nem kizárólag energiatermelésre használódnak fel. A szervezet saját **felépítő folyamataihoz** és a **káros oxidálószerek eliminálásához** is redukálóerőre van szükség, ezekhez a folyamatokhoz is kellenek az elektronszállítók. A legfontosabb elektronszállítók a következők:

- **Nikotinamid-adenin-dinukleotid** (NAD, vagy NAD+) – szabad koenzim

- **Nikotinamid-adenin-dinukleotid-foszfát** (NADP, vagy NADP+) – szabad koenzim

- **Flavin-adenin-dinuklotid** (FAD) – többnyire enzimkötött prosztetikus csoport

- **Flavin-mononukleotid** (FMN) – többnyire enzimkötött prosztetikus csoport

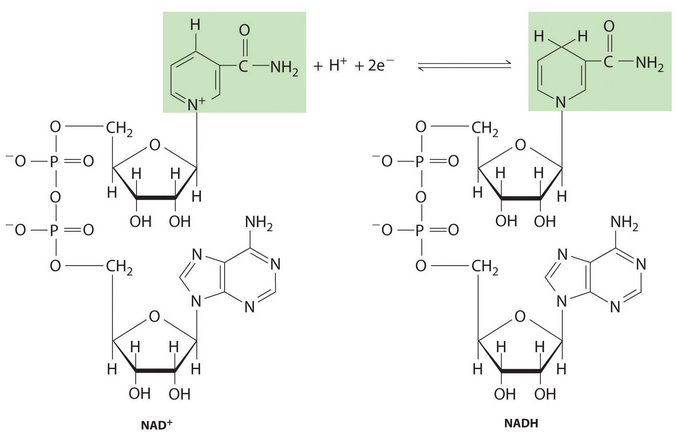
- **Ubikinon** (UQ) vagy koenzim Q (KoQ, CoQ) – membránkötött molekula

- **Vas-kén komplexek** – enzimkötött prosztetikus csoportok

- **Hem** – enzimkötött prosztetikus csoport

**5.4.1. NAD, NADP**

A NAD, illetve a NADP egy **dinukleotid**, melyben az AMP kapcsolódik egy nikotinamidot tartalmazó nukleotidhoz. Alapállapotban pozitív töltésű, ezért NAD+-nak, illetve NADP+-nek is szoktuk őket írni. A NADP annyiban különbözik a NAD-tól, hogy az adeninhez kapcsolódó ribóz harmadik szénatomján egy foszfátcsoport található. Ez a foszfát csak jelzőfunkciót tölt be, energetikai szerepe nincs. A szállítás során a nikotinamid képes két elektront és egy protont felvenni, miközben elektronszerkezete megváltozik (aromásból kinoidális lesz) (5-23. ábra). Ekkor NADH-nak (vagy NADPH-nak) hívjuk, mellette néha a protont is jelöljük (NADH+H+), amelyet nem a dinukleotid szállít, hanem majd az elektron-akceptor molekula veszi fel a vízből.



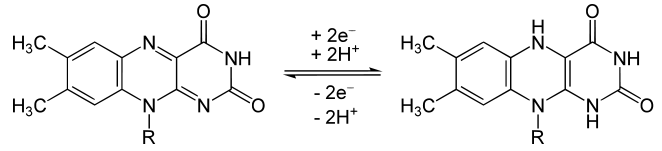
5-23. ábra

http://catalog.flatworldknowledge.com/bookhub/4309?e=averill\_1.0-ch18\_s08

2012.11.26.

**5.4.2. FAD és FMN**

A FAD (flavin-adenin-dinukleotid) és az FMN (flavin-mononukleotid) **izoalloxazin gyűrűs** részére képes egy vagy két H-atomot felvenni, ekkor az elektronszerkezete a nikotinamidéhoz hasonlóan kinoidális lesz (5-24. ábra).



5-24. ábra

http://de.wikipedia.org/wiki/Datei:FAD\_equlibrium.svg

2012.11.26.

A FAD-nak és a NAD-nak jellemzően különböző típusú elektrondonorjaik vannak. A FAD-kapcsolt enzimek inkább hidrogénnel telített szénláncok **két szomszédos szénatomjáról** szednek le egy-egy elektront, így telítetlen **kettős kötést** hoznak létre. A NAD pedig főleg a **hidroxil-csoportot tartalmazó szénatom** két elektronját veszi fel, ezáltal **oxocsoportot** hoz létre.

**5.4.3. Ubikinon**

Az ubikinon a mitokondrium belső membránjában található elektronszállító. Egy vagy két elektront képes szállítani, **szemikinon** vagy **ubikinol** formájában. Itt az elektronfelvétel hatására a kinoidális szerkezet változik aromásra (5-25. ábra).

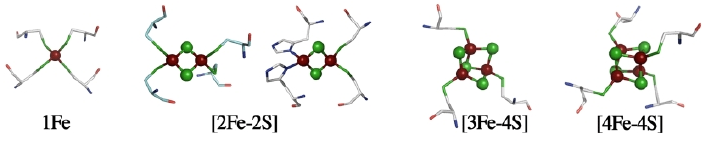
5-25. ábra

http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Ubiquinone\_ubiquinol\_conversion.png

2012.11.27.

**5.4.4. Vas-kén komplexek**

Számos elektronszállító fehérjében találhatóak vas-kén komplexek, amelyekben a vas-ionok különböző **stabil oxidáltsági foka** teszi lehetővé az elektronok szállítását. Ilyenek találhatóak többek között a mitokondriális fehérjekomplexekben (I., II. és III. komplex). A komplexekben az **organikus** (cisztein oldalláncában lévő) kénhez koordinatív kötéssel **vasionok** kapcsolódnak, amelyeket ún. **inorganikus kénatomok** kötnek össze, kialakítva egy intramolekuláris kapcsolódási centrumot. A centrumok struktúrája többféle lehet a vas és a kénatomok számának arányától függően (5-26. ábra).



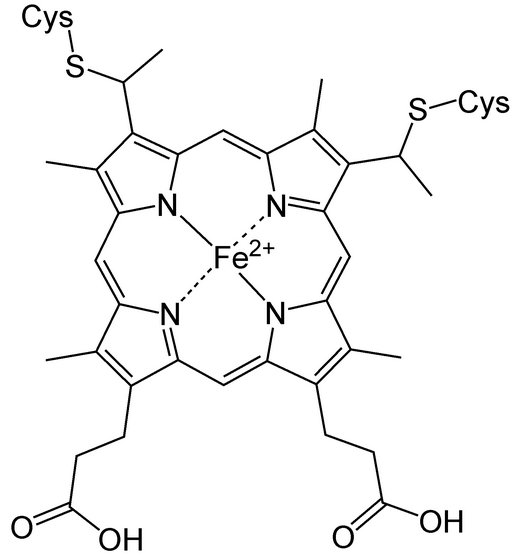
5-26. ábra

http://www.nms.ac.jp/fesworld/SulFeSworld.html

2012.11.27.

**5.4.5. Porfirinvázas elektron-szállítók**

A porfirinváz delokalizált elektronrendszert tartalmazó gyűrűs vegyület, melynek központjában koordinatív kötéssel kötő fém-ion található. A legismertebb porfirinvázas vegyület a klorofill (középen magnézium-ion), és a hem (középen vas-ion, 5-27. ábra). A fémionok különböző oxidációs formái teszik lehetővé az elektronok szállítását. Hem prosztetikus csoport található például a citokrómokban (a mitokondriális elektrontranszport-lánc tagjai).



5-27. ábra

http://de.academic.ru/dic.nsf/dewiki/567221

2012.11.27.

A következő fejezetekben sokszor fogunk még utalni az imént felsorolt csoportátvivőkre. Látni fogjuk, hogy az anyagcserében a foszforilcsoport szállítók közül az ATP, az elektronszállítók közül a NAD, NADP és a FAD játszanak központi szerepet.