

Biochemie II

2009/10

Metabolismus

František Škanta

Metabolické dráhy

Primární metabolismus

Metabolismus sacharidů

Glykolýza

Krebsův cyklus

Oxidativní fosforylace

Metabolismus lipidů

Oxidace mastných kyselin

Syntéza mastných kyselin

Fotosyntéza

Světelná fáze

Temnostní fáze

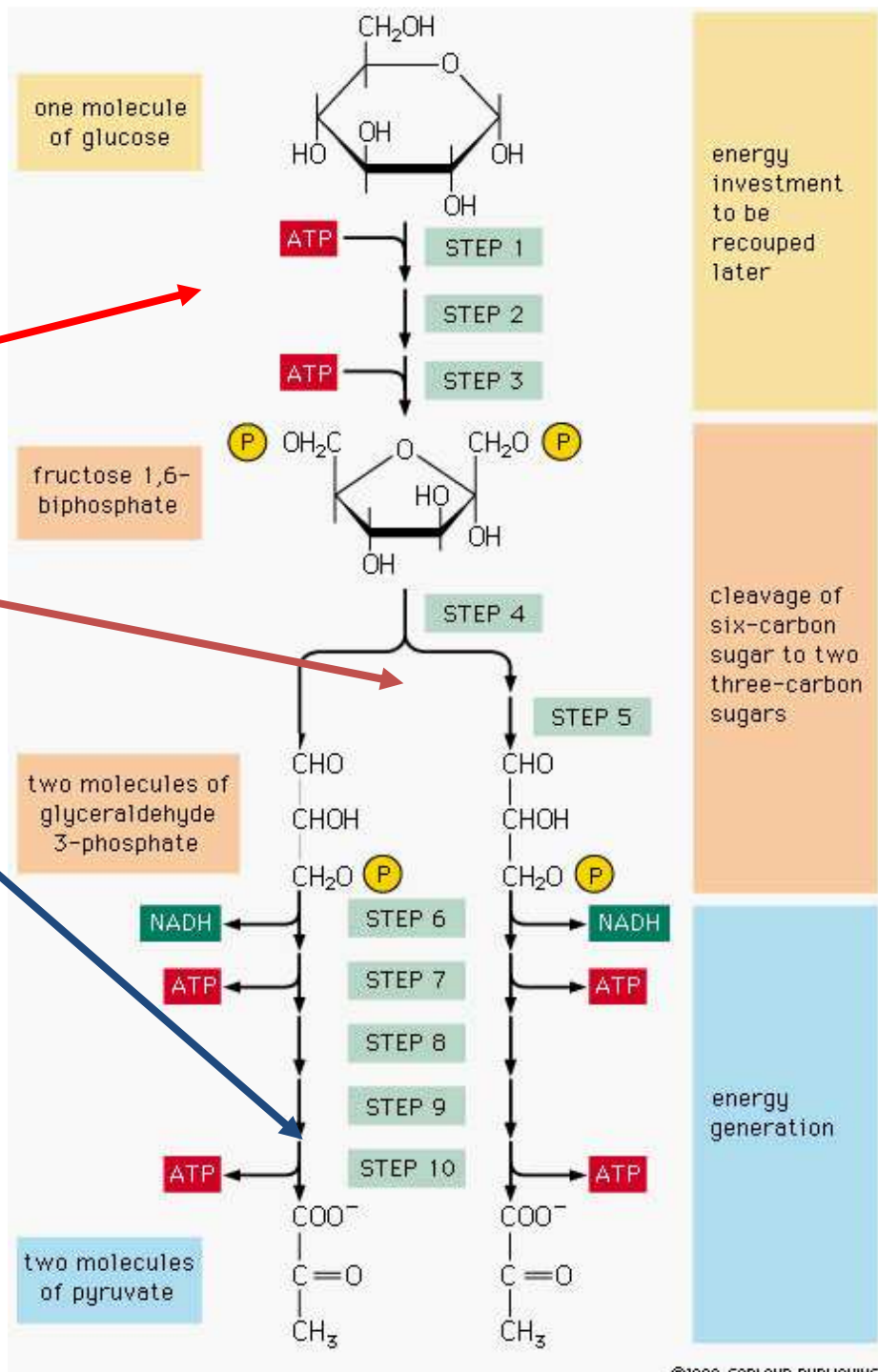
Glykolýza

1. fosforylace

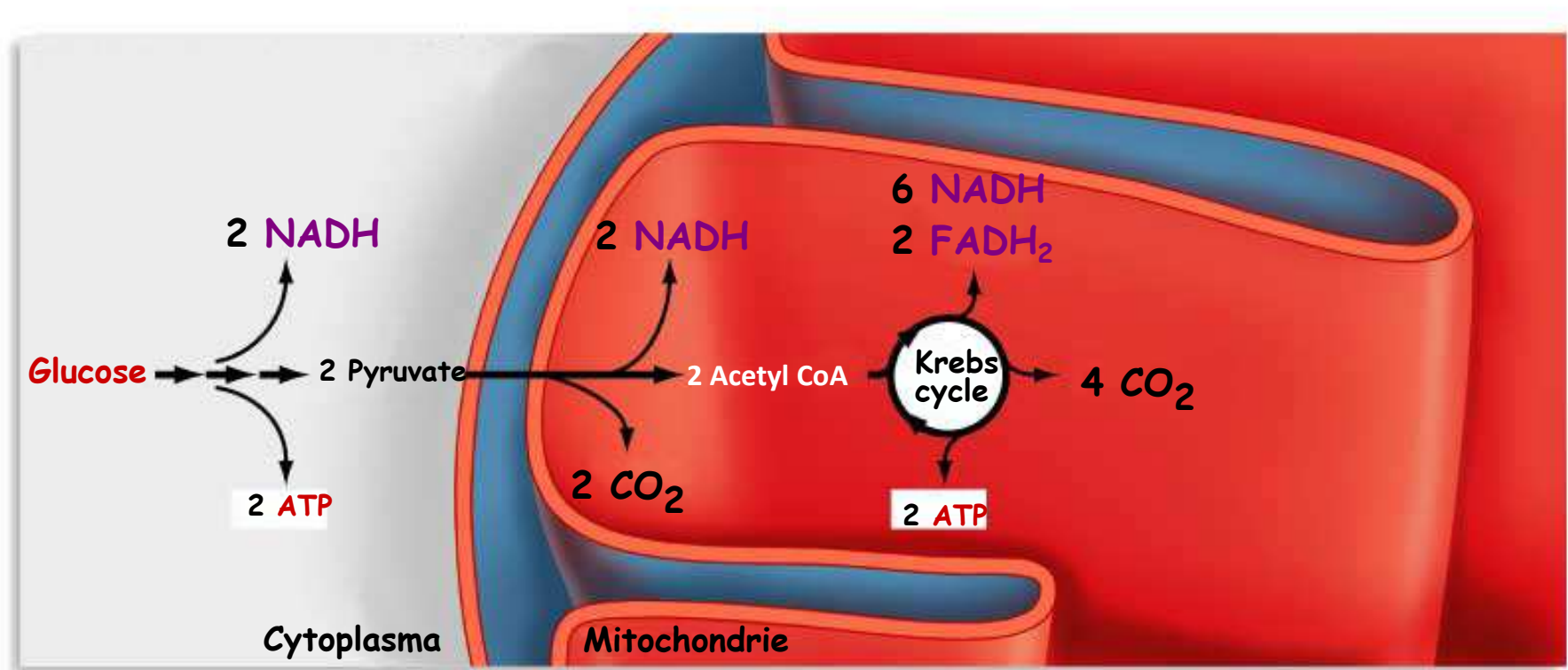
2. štěpení hexosy na dvě vzájemně převoditelné triosy

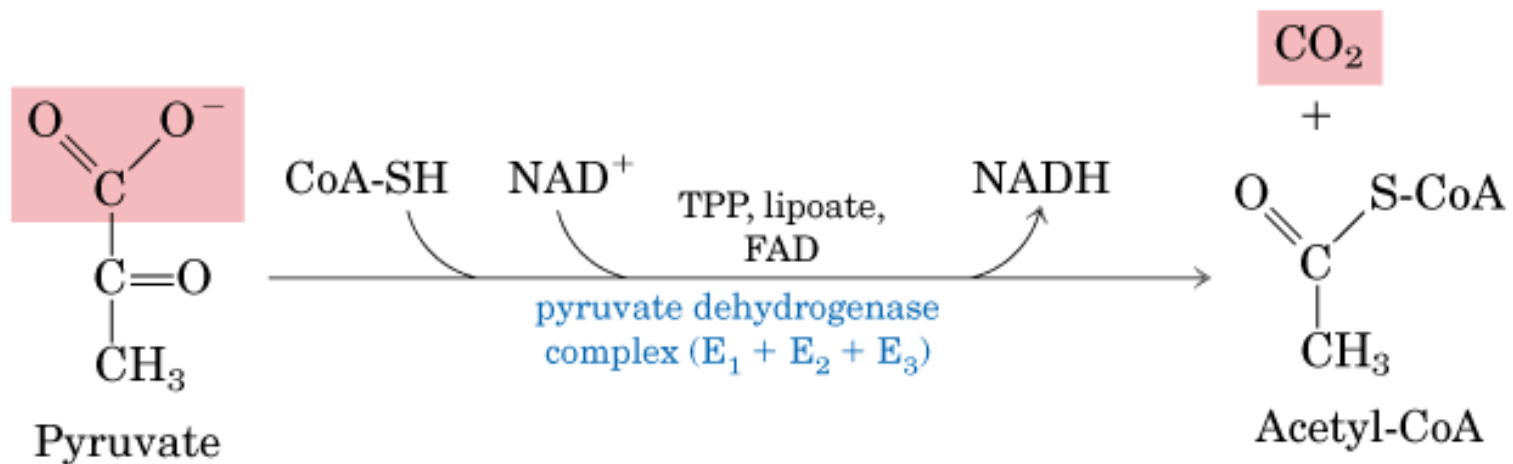
3. vytvoření ATP na úrovni substrátu.

Čistý zisk na 6 uhlíků:
2 ATP
2 NADH

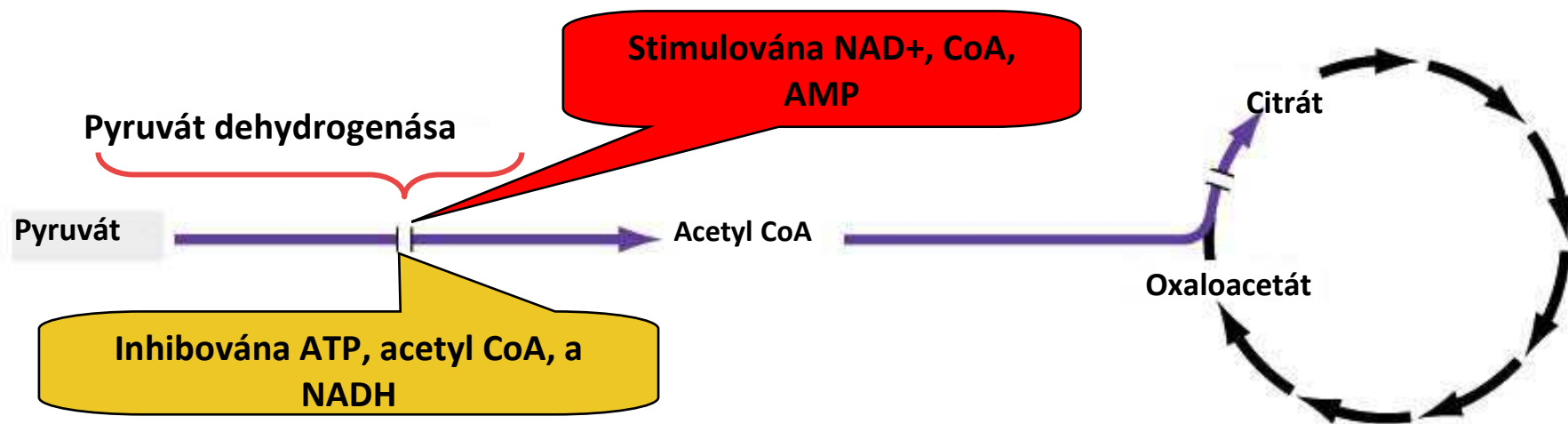


Oxidace glukosy





$$\Delta G'^{\circ} = -33.4 \text{ kJ/mol}$$



Metabolické dráhy

Primární metabolismus

Metabolismus sacharidů

Glykolýza

Krebsův cyklus

Oxidativní fosforylace

Metabolismus lipidů

Oxidace mastných kyselin

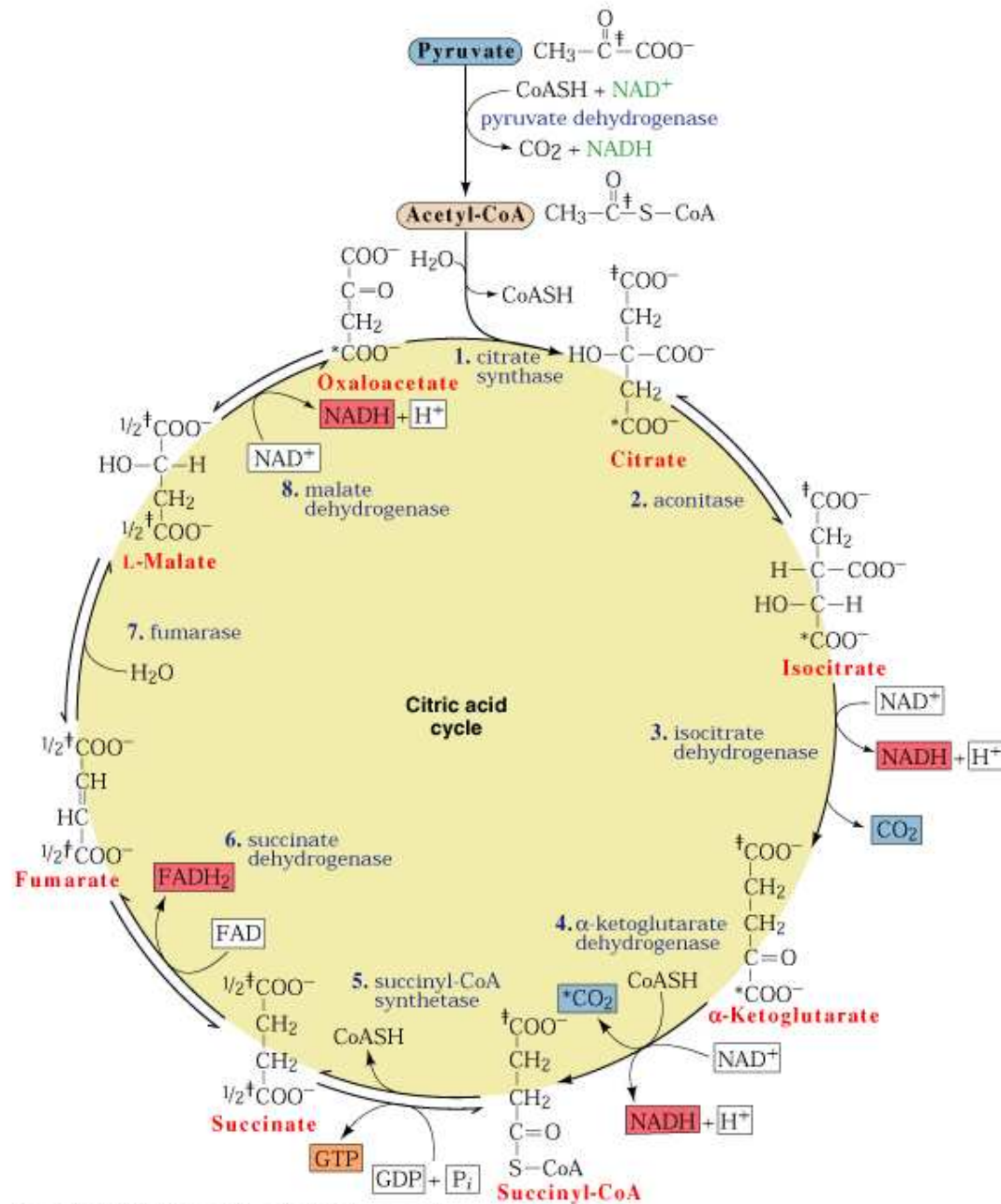
Syntéza mastných kyselin

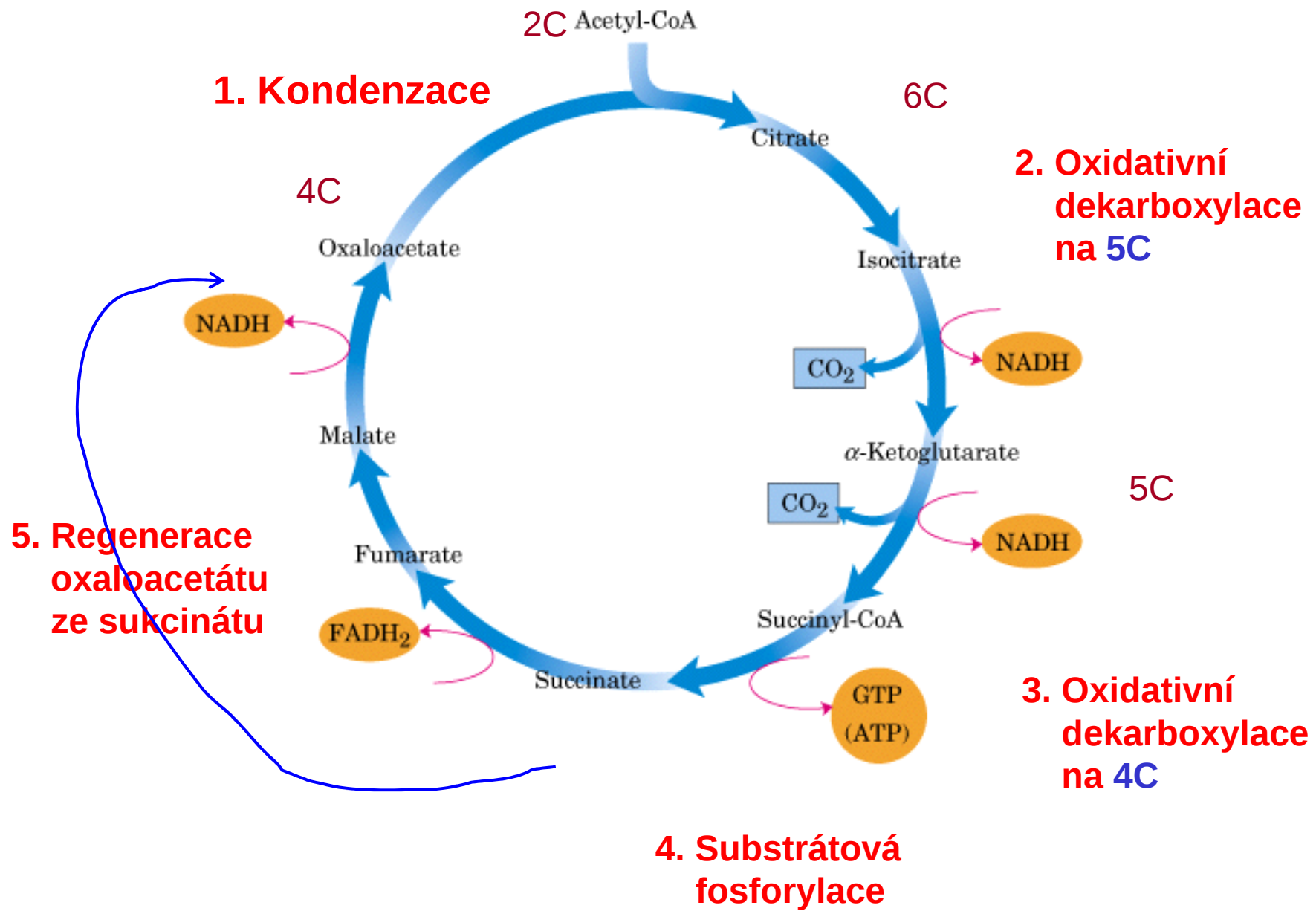
Fotosyntéza

Světelná fáze

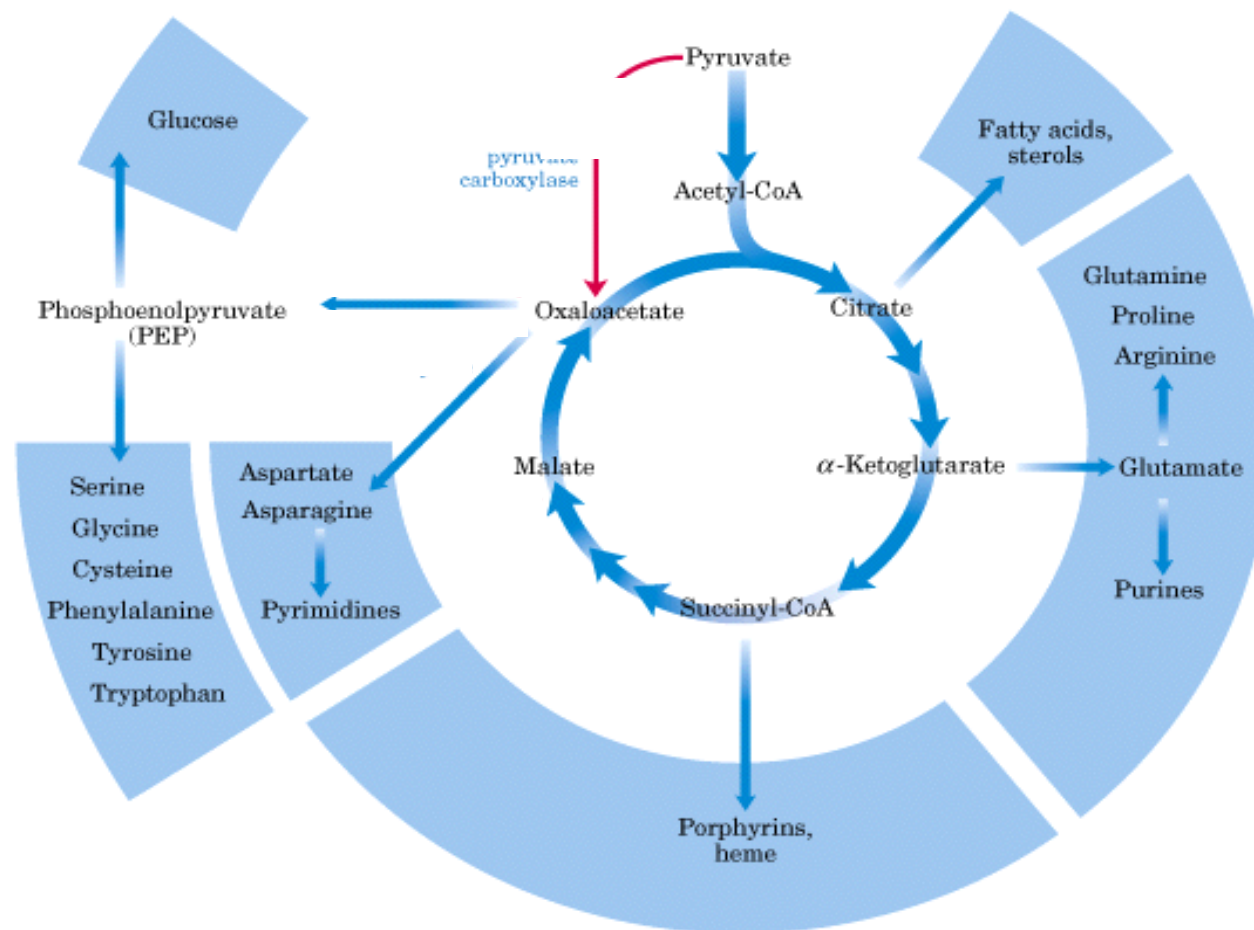
Temnostní fáze

Krebsův cyklus (1937)





Krebsův cyklus je také zdrojem prekursorů pro biosyntetické dráhy



Metabolické dráhy

Primární metabolismus

Metabolismus sacharidů

Glykolýza

Krebsův cyklus

Oxidativní fosforylace

Metabolismus lipidů

Oxidace mastných kyselin

Syntéza mastných kyselin

Fotosyntéza

Světelná fáze

Temnostní fáze

Metabolické dráhy

Primární metabolismus

Metabolismus sacharidů

Glykolýza

Krebsův cyklus

Oxidativní fosforylace

Metabolismus lipidů

Oxidace mastných kyselin

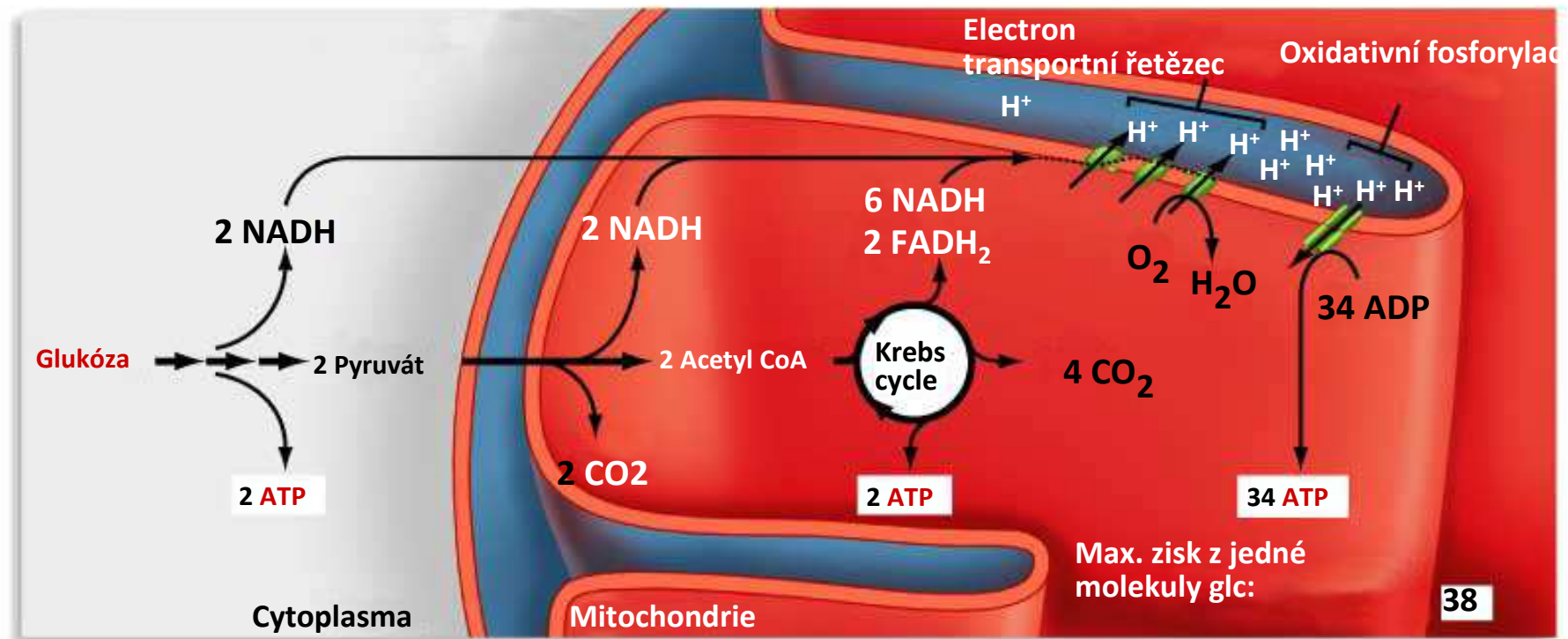
Syntéza mastných kyselin

Fotosyntéza

Světelná fáze

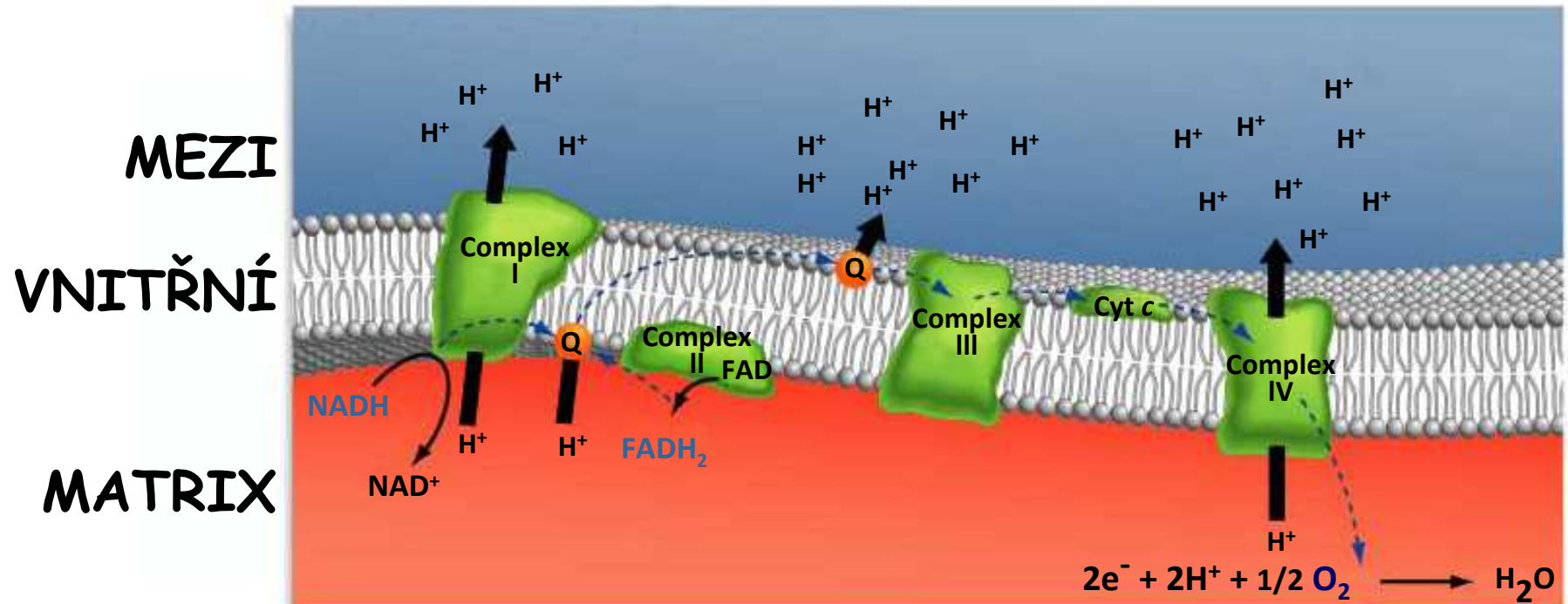
Temnostní fáze

BUŇEČNÁ RESPIRACE



Chemiosmóza = proton motivní síla

ELEKTRON TRANSPORTNÍ ŘETĚZEC



Jak mitochondrie generuje chemickou energii z živin?

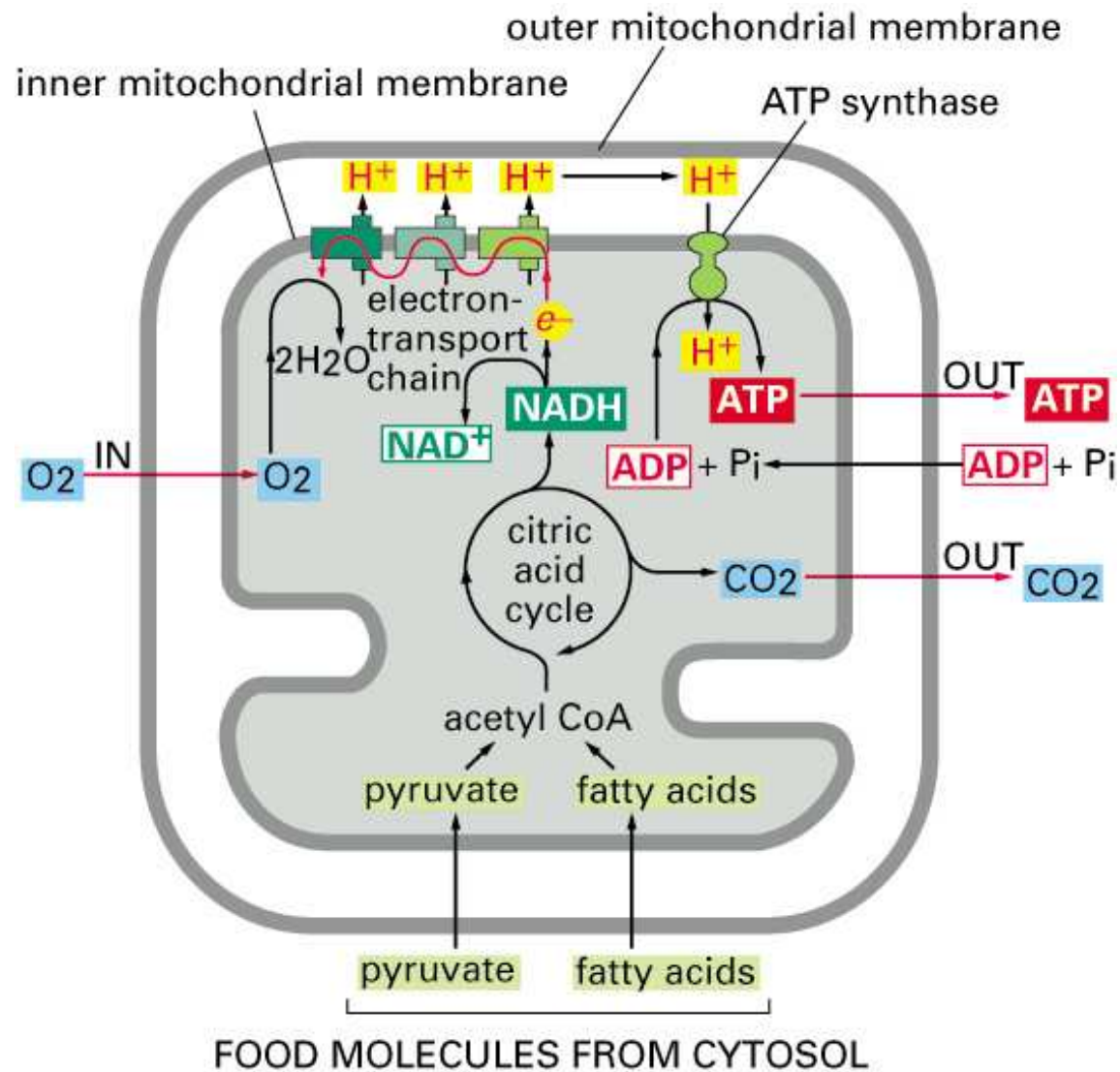
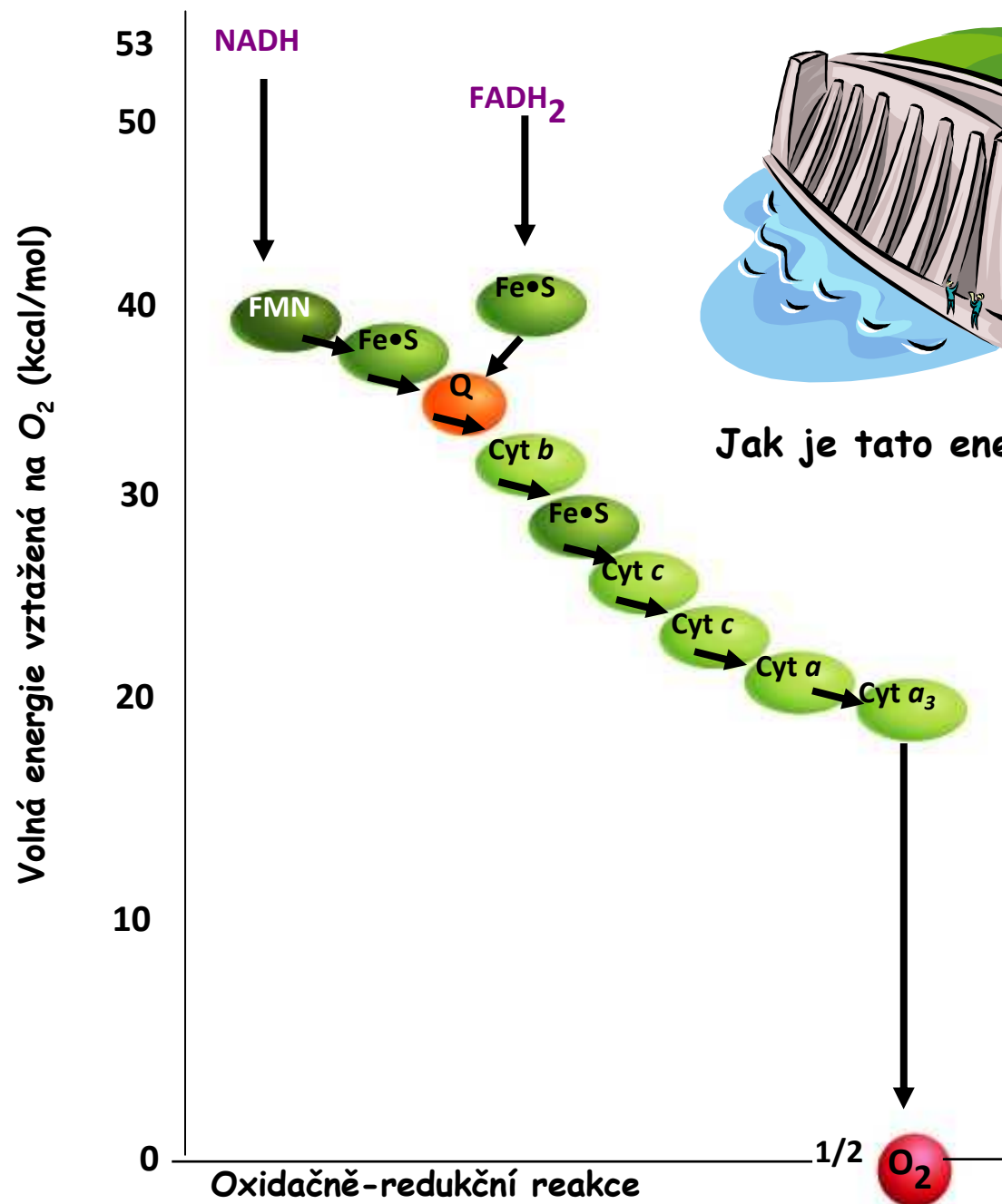
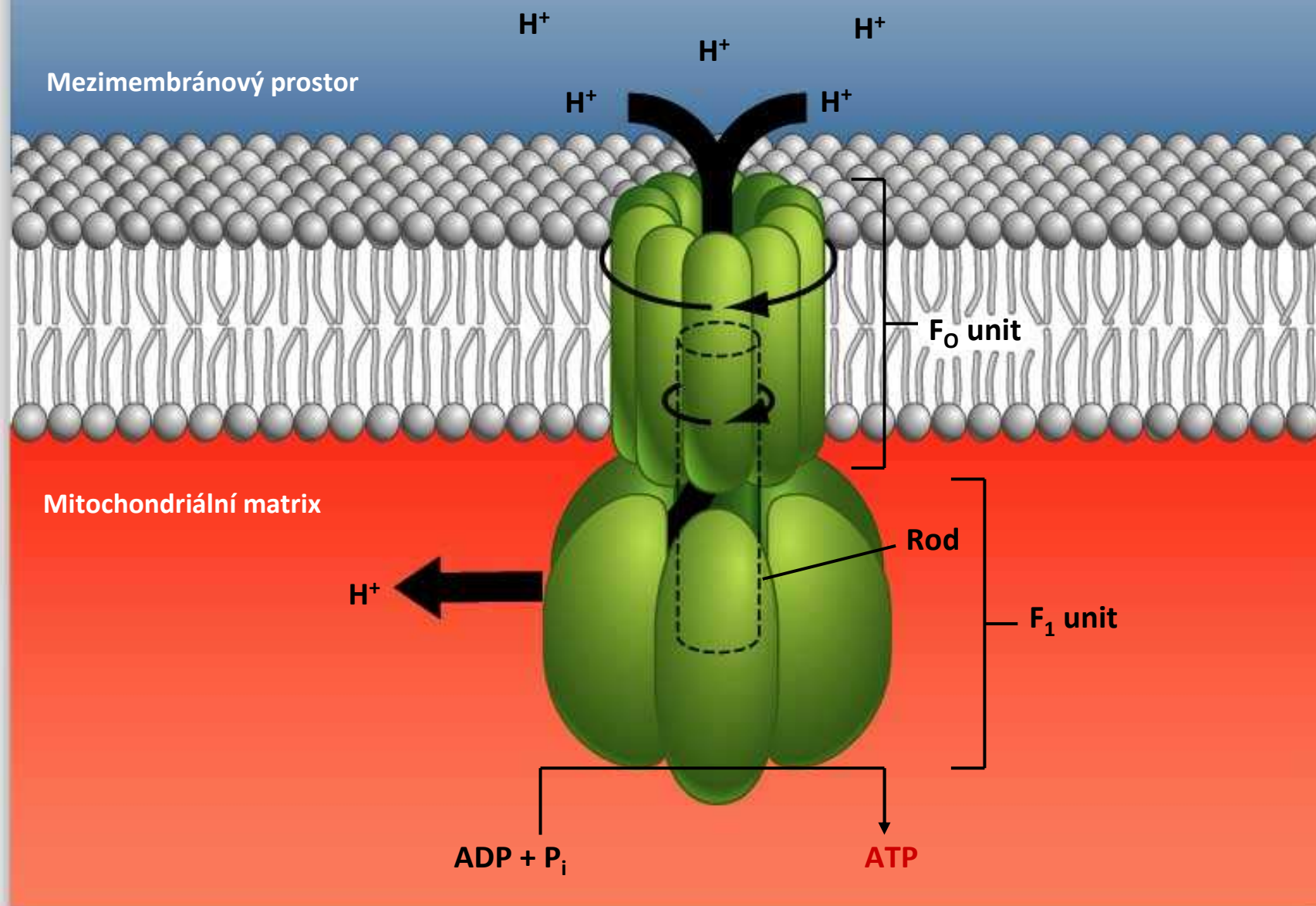


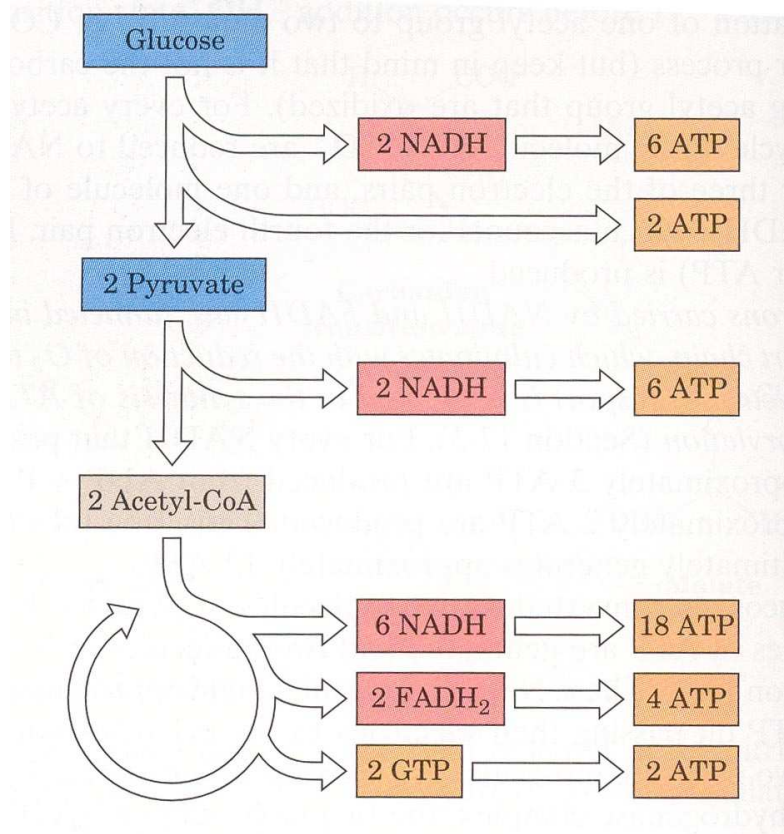
Figure 14–10. Molecular Biology of the Cell, 4th Edition.



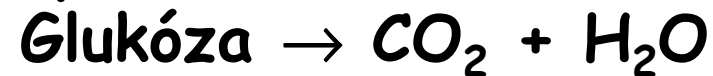
Struktura ATP syntázy



Výtěžek: Hlavně redukované koenzymy



úplná oxidace



$$\Delta G^{\circ'} = -2840 \text{ kJ/mol}$$

hydrolýza



$$\Delta G^{\circ'} = -30.5 \text{ kJ/mol}$$

$$38 \text{ ATP} \times -30.5 \text{ kJ/mol} = -1,160 \text{ kJ/mol}$$

$$\frac{-1,160 \text{ kJ/mol}}{-2840 \text{ kJ/mol}} \times 100 = 40 \%$$

Metabolické dráhy

Primární metabolismus

Metabolismus sacharidů

Glykolýza

Krebsův cyklus

Oxidativní fosforylace

Metabolismus lipidů

Oxidace mastných kyselin

Syntéza mastných kyselin

Fotosyntéza

Světelná fáze

Temnostní fáze

Metabolismus lipidů

Triacylglyceroly

- Skladují velké množství metabolické energie.
- Kompletní oxidací **1g mastné kyseliny 38 kJ** energie
z **1g sacharidů nebo proteinů pouze 17 kJ**.
- 1g tuku skladuje 6 x více energie než 1 g hydratovaného glykogenu.
- Zásoby glykogenu a glukosy vystačí zásobovat organismus energií jeden den. Triacylglyceroly týdny.
- **U savců** je hlavním místem akumulace triacylglycerolů **cytoplasma adiposních buněk** (tukových buněk).

Metabolické dráhy

Primární metabolismus

Metabolismus sacharidů

Glykolýza

Krebsův cyklus

Oxidativní fosforylace

Metabolismus lipidů

Oxidace mastných kyselin

Syntéza mastných kyselin

Fotosyntéza

Světelná fáze

Temnostní fáze

Metabolické dráhy

Primární metabolismus

Metabolismus sacharidů

Glykolýza

Krebsův cyklus

Oxidativní fosforylace

Metabolismus lipidů

Oxidace mastných kyselin

Syntéza mastných kyselin

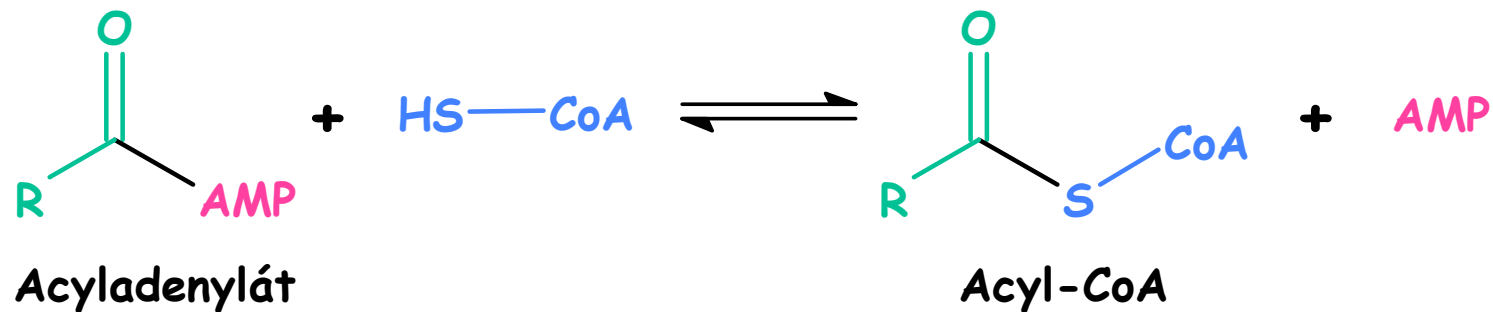
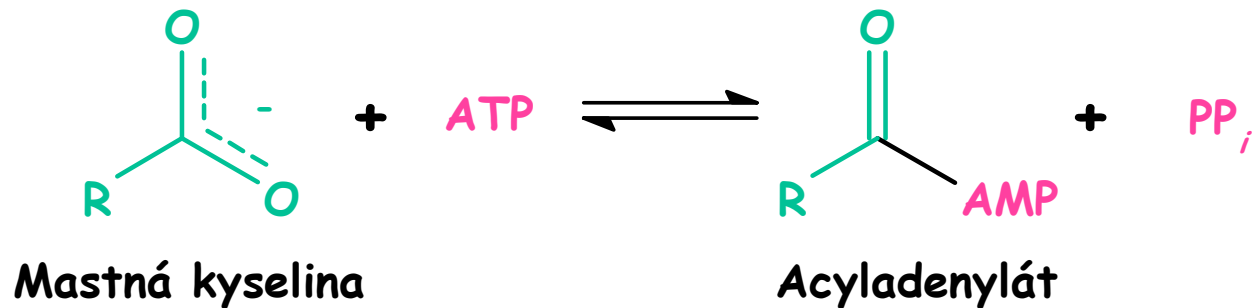
Fotosyntéza

Světelná fáze

Temnostní fáze

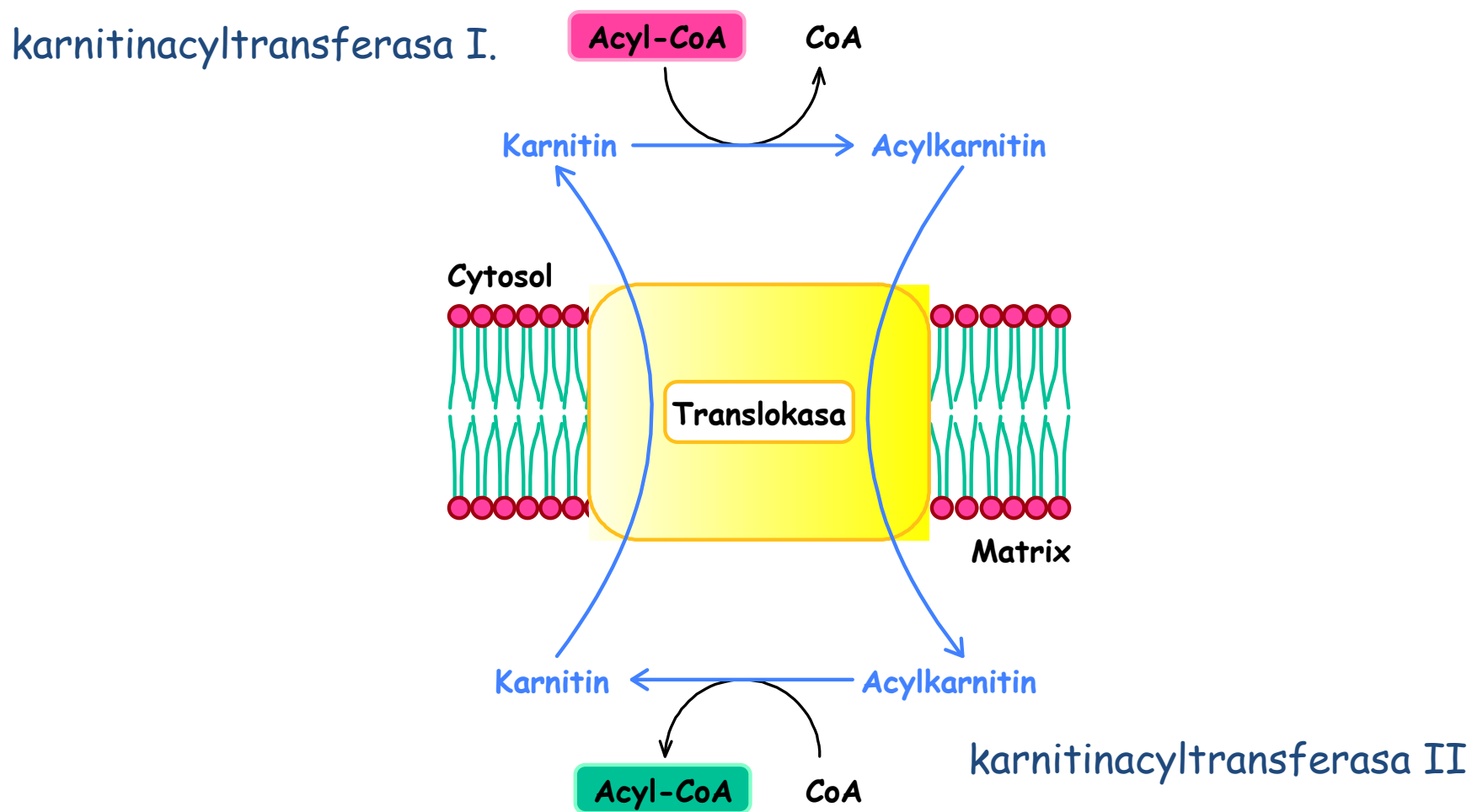
Katabolismus lipidů

Aktivace mastných kyselin

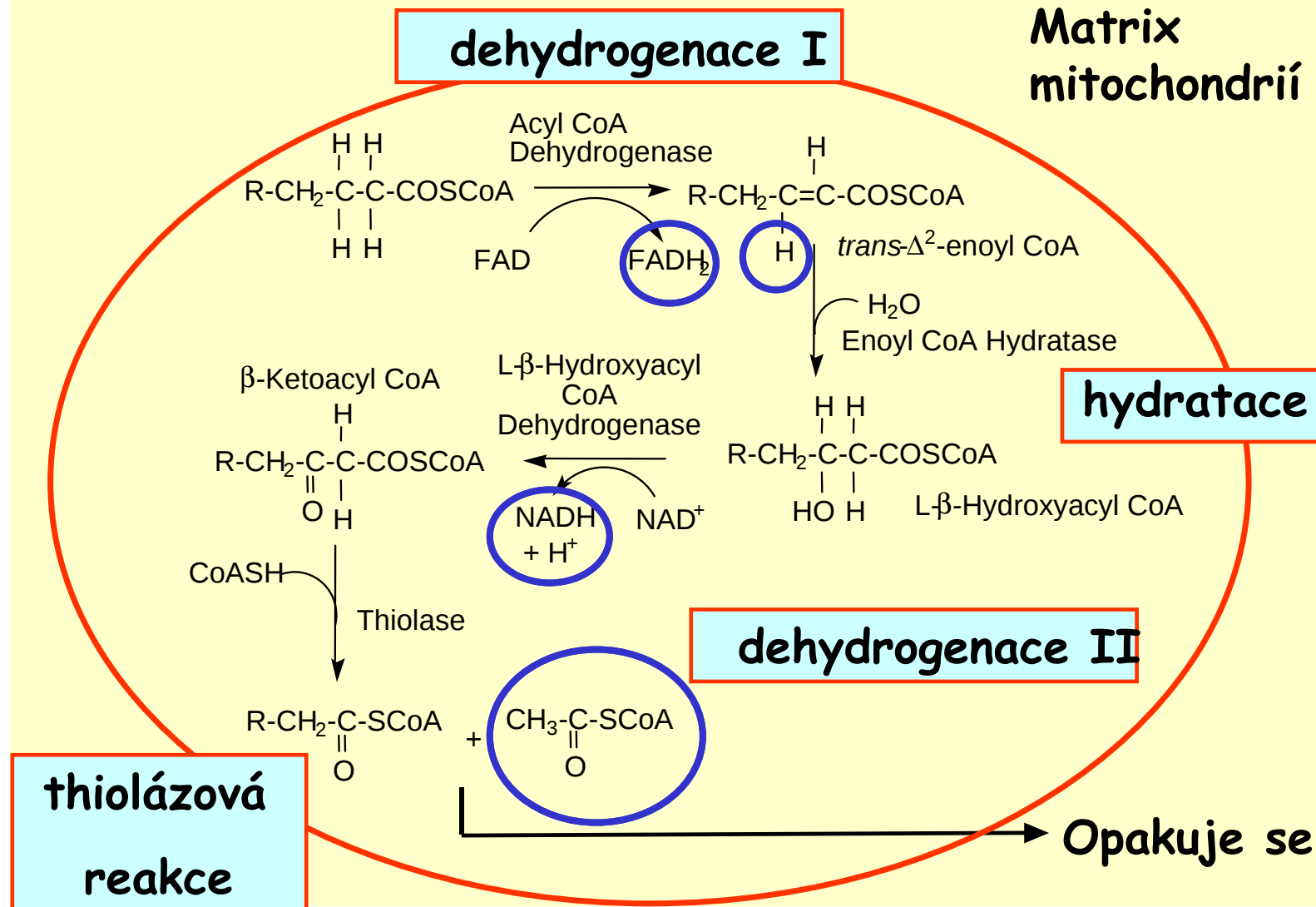


Na vnější membráně mitochondrie jsou mastné kyseliny aktivovány za katalýzy **acyl CoA synthetasy**.

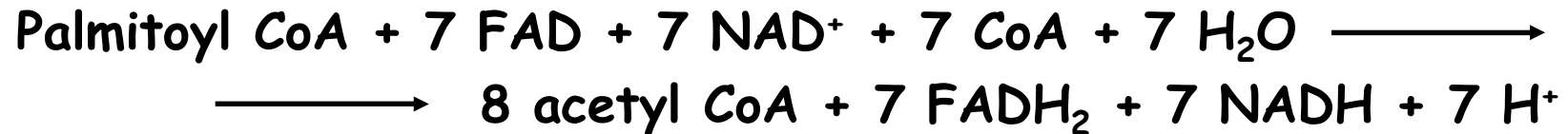
Transport aktivované mastné kyseliny do matrix mitochondrie



Reakční sekvence beta-oxidace



Výtěžek kompletní oxidace palmitátu



V dýchacím řetězci se získá z jednoho NADH asi 3 ATP
a z jednoho FADH₂ asi 2 ATP.

Sečteno:

7 x FADH₂ = 14 ATP

7 x NADH = 21 ATP

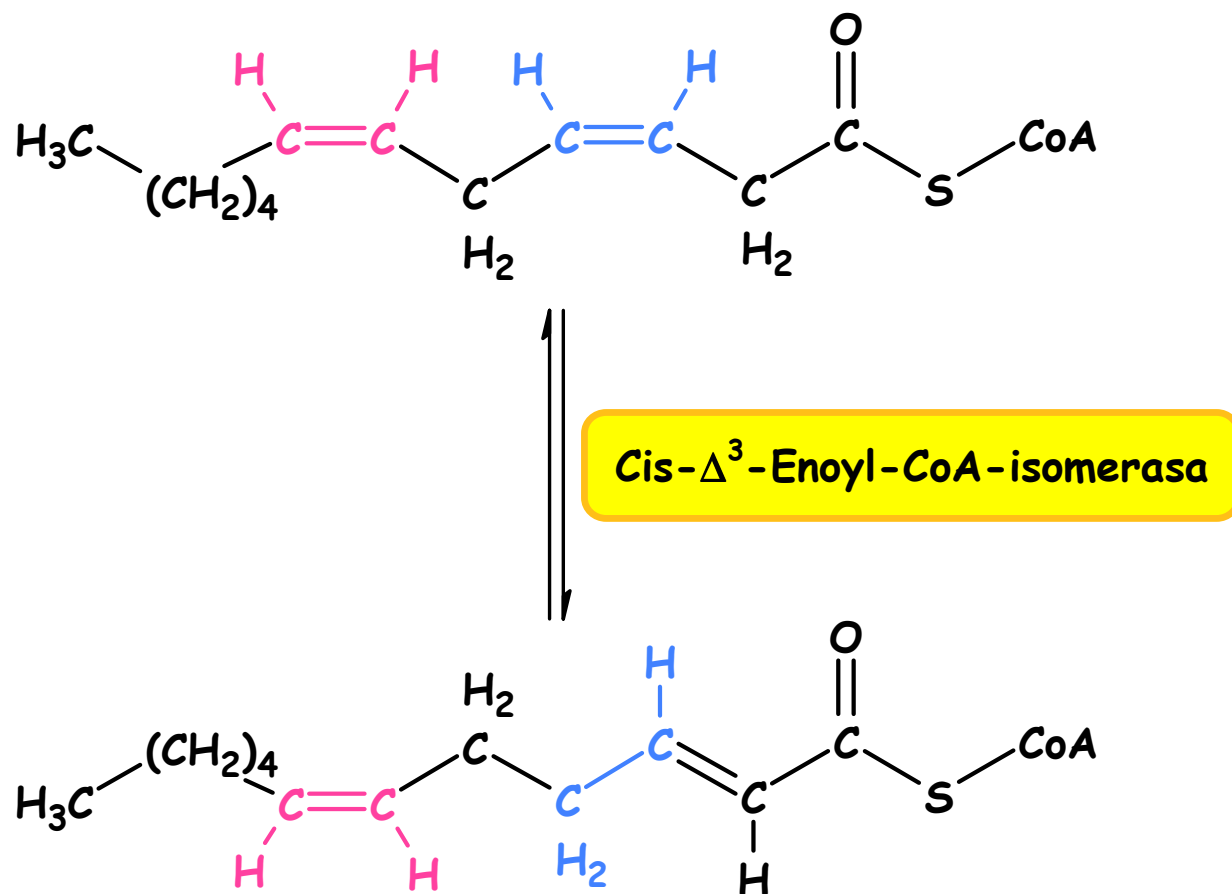
Oxidace 8 acetyl CoA v citrátovém cyklu = 88 ATP

Součet : 118 ATP

Spotřeba na aktivaci mastné kyseliny: 2 ATP

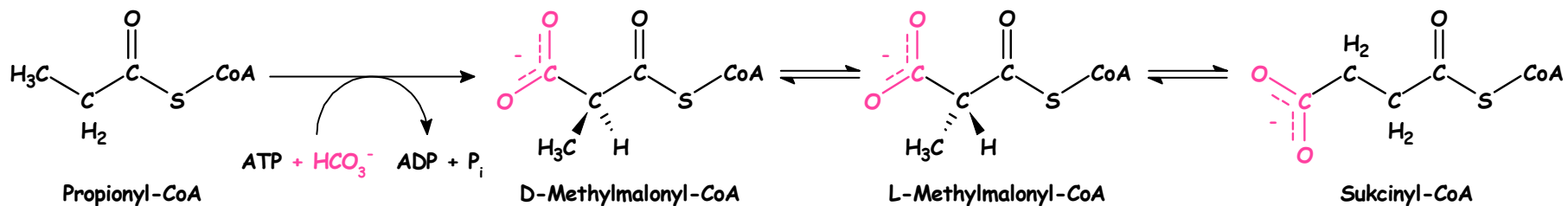
Konečný součet : 116 ATP

Odbourávání nenasycených mastných kyselin



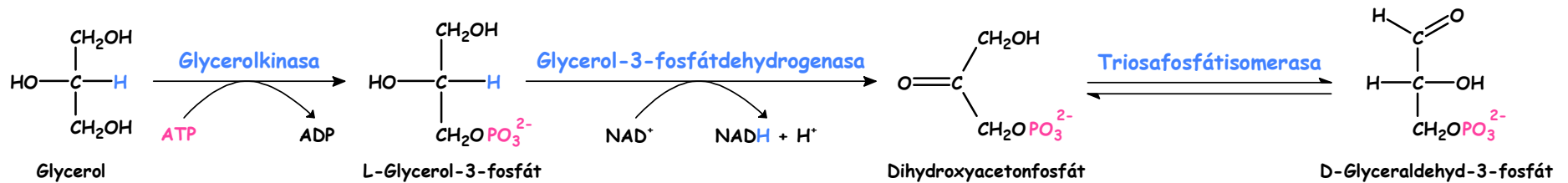
Cis izomer je převeden na trans isomerasou.

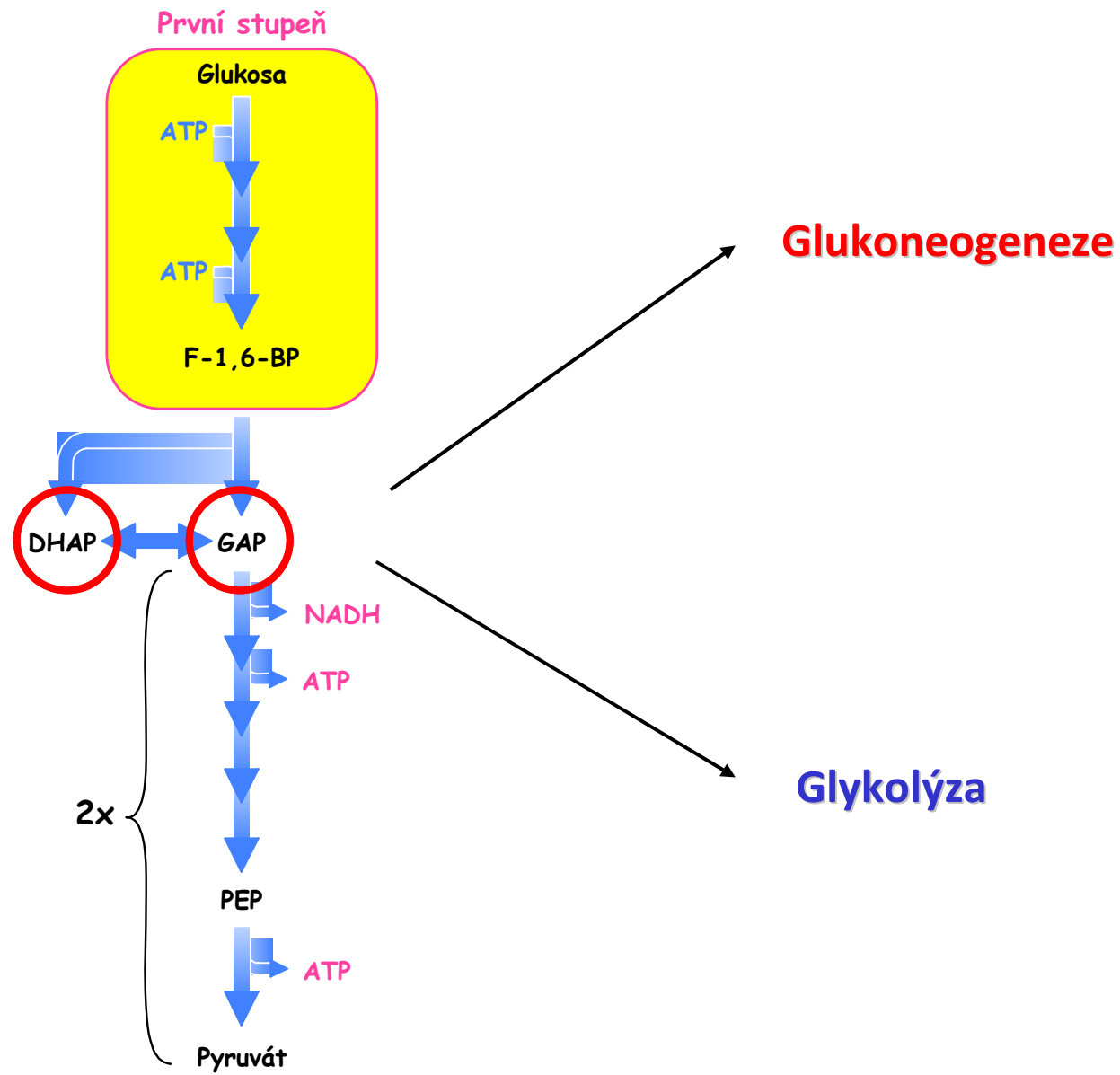
Odbourávání mastných kyselin s lichým počtem uhlíků



Převod L-methylmalonyl CoA na sukcinyl CoA probíhá za účasti enzymu **methylmalonyl CoA mutasy** jehož koenzymem je derivát vitamínu B_{12} – kobalamin.

Glycerol se přeměňuje na meziprodukty glykolýzy





Metabolické dráhy

Primární metabolismus

Metabolismus sacharidů

Glykolýza

Krebsův cyklus

Oxidativní fosforylace

Metabolismus lipidů

Oxidace mastných kyselin

Syntéza mastných kyselin

Fotosyntéza

Světelná fáze

Temnostní fáze

Metabolické dráhy

Primární metabolismus

Metabolismus sacharidů

Glykolýza

Krebsův cyklus

Oxidativní fosforylace

Metabolismus lipidů

Oxidace mastných kyselin

Syntéza mastných kyselin

Fotosyntéza

Světelná fáze

Temnostní fáze

Anabolismus lipidů

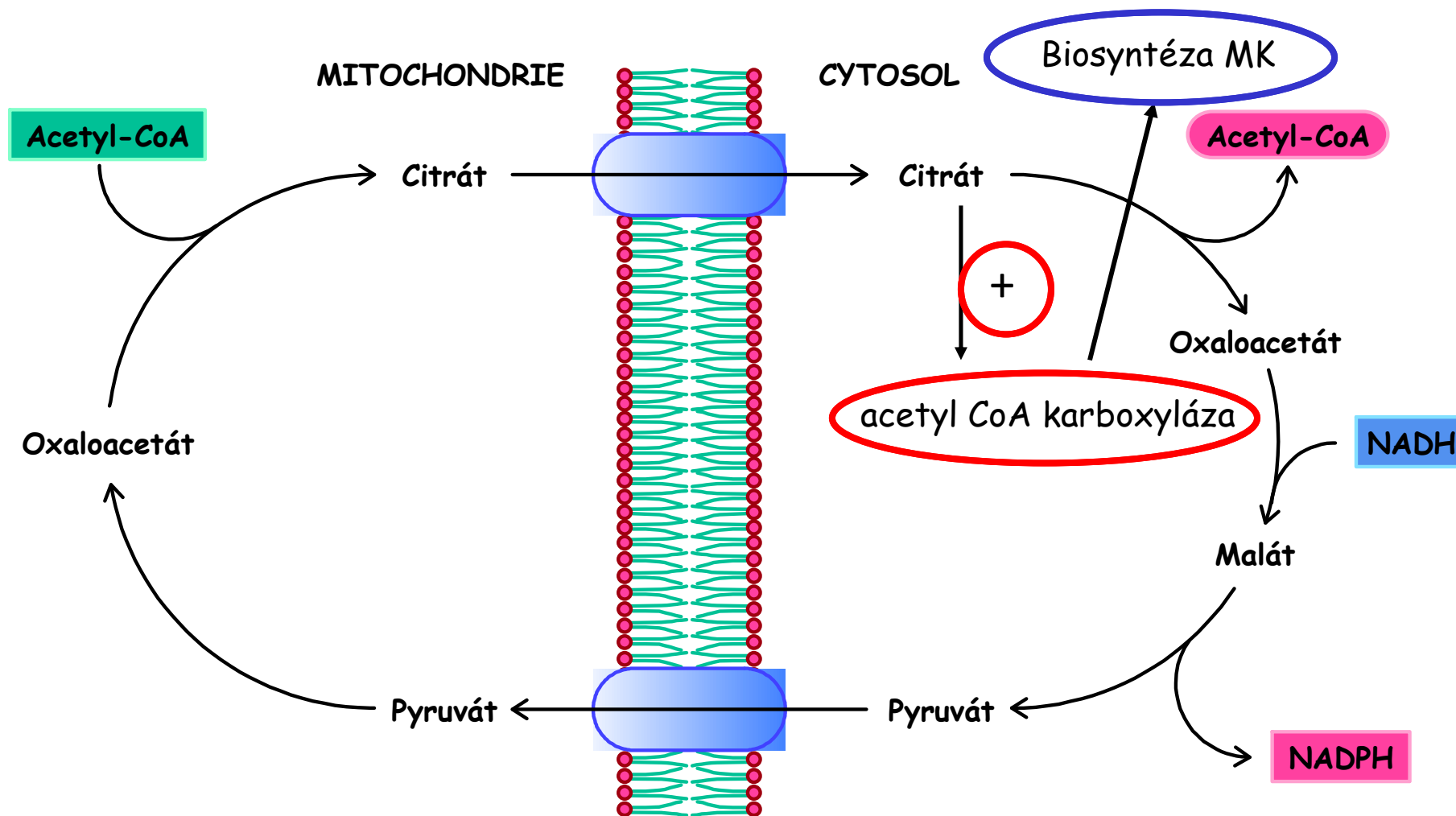
Klíčovým krokem syntézy mastných kyselin je tvorba malonyl CoA



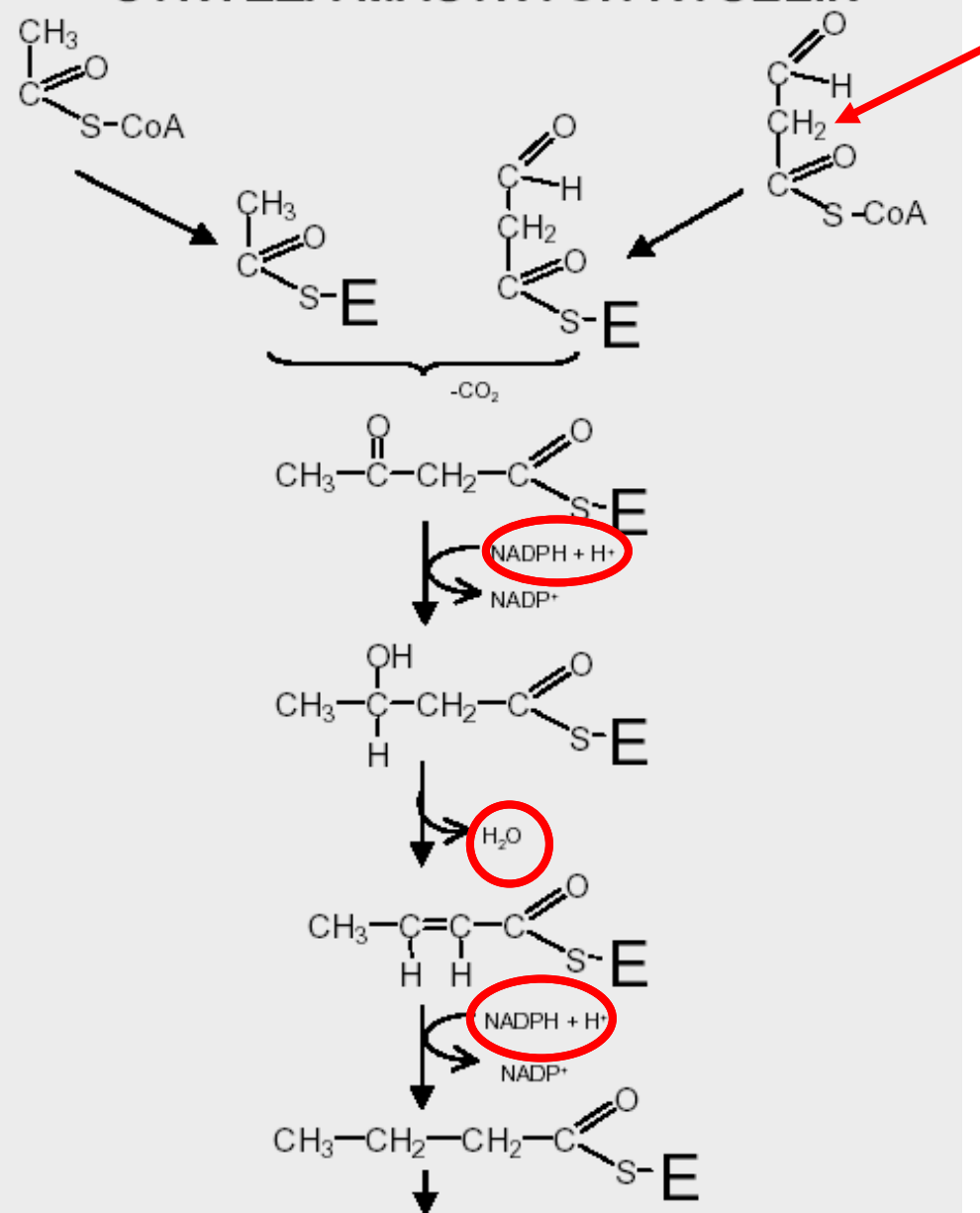
Katalyzuje **acetyl CoA karboxylasa** (obsahuje biotin) a je allostericky **aktivována** nadbytkem **citrátu**, naopak je **inhibována** nadbytkem **Acetyl CoA**, které nejsou dostatečně rychle esterifikovány.
Dva kroky katalýzy.

Multienzymový komplex - acetyl CoA karboxyláza
Acyl přenášející protein ACP-SH

Transfer acetylCoA do cytosolu:



SYNTÉZA MASTNÝCH KYSELIN



Rozdíly mezi odbouráváním a syntézou mastných kyselin

1. Syntéza mastných kyselin probíhá v cytoplasmě, odbourávání v matrix mitochondrií.
2. Meziprodukty syntézy mastných kyselin jsou kovalentně vázány na sulfhydrylové skupiny ACP (acyl carrier protein), kdežto meziprodukty degradace jsou vázány na SH skupinu CoA.
3. Enzymy syntézy polypeptidový řetězec (synthasa mastných kyselin). Enzymy degradace volně v matrix.
4. Řetězec mastných kyselin se prodlužuje o dva uhlíky z acetyl CoA. Aktivovaným donorem dvou uhlíků je malonyl CoA a prodlužování řetězce je poháněno odštěpováním CO_2 .
5. Redukčním činidlem při syntéze je NADPH, oxidačními činidly při degradaci jsou FAD^+ a NAD^+ .
6. Prodlužování řetězce na synthase mastných kyselin končí tvorbou palmitátu (C_{16}). Další prodlužování řetězce a tvorba nenasycených kyselin probíhá na jiných enzymech.

Živočichové nedokáží převést mastné kyseliny na glukosu !!!

- Proč ?
- Acetyl-CoA nemůže být převeden na pyruvát nebo oxaloacetát, neboť vstupuje do citrátového cyklu a oba uhlíky se v jeho průběhu odštěpí jako CO_2 .
- Rostliny mají další dva enzymy v tzv. glyoxylátovém cyklu a jsou schopné převést acetyl CoA na oxaloacetát.

Metabolické dráhy

Primární metabolismus

Metabolismus sacharidů

Glykolýza

Krebsův cyklus

Oxidativní fosforylace

Metabolismus lipidů

Oxidace mastných kyselin

Syntéza mastných kyselin

Fotosyntéza

Světelná fáze

Temnostní fáze

Metabolické dráhy

Primární metabolismus

Metabolismus sacharidů

Glykolýza

Krebsův cyklus

Oxidativní fosforylace

Metabolismus lipidů

Oxidace mastných kyselin

Syntéza mastných kyselin

Fotosyntéza

Světelná fáze

Temnostní fáze

Fotosyntéza

Chloroplasty

Světlo absorbující pigmenty

Světelná reakce

C₃ rostliny (Calvinův - Bensonův cyklus)

Fotorespirace

C₄ rostliny (Hatch-Slackův cyklus)

CAM rostliny

Chloroplast

Vnější
membrána

Lamela

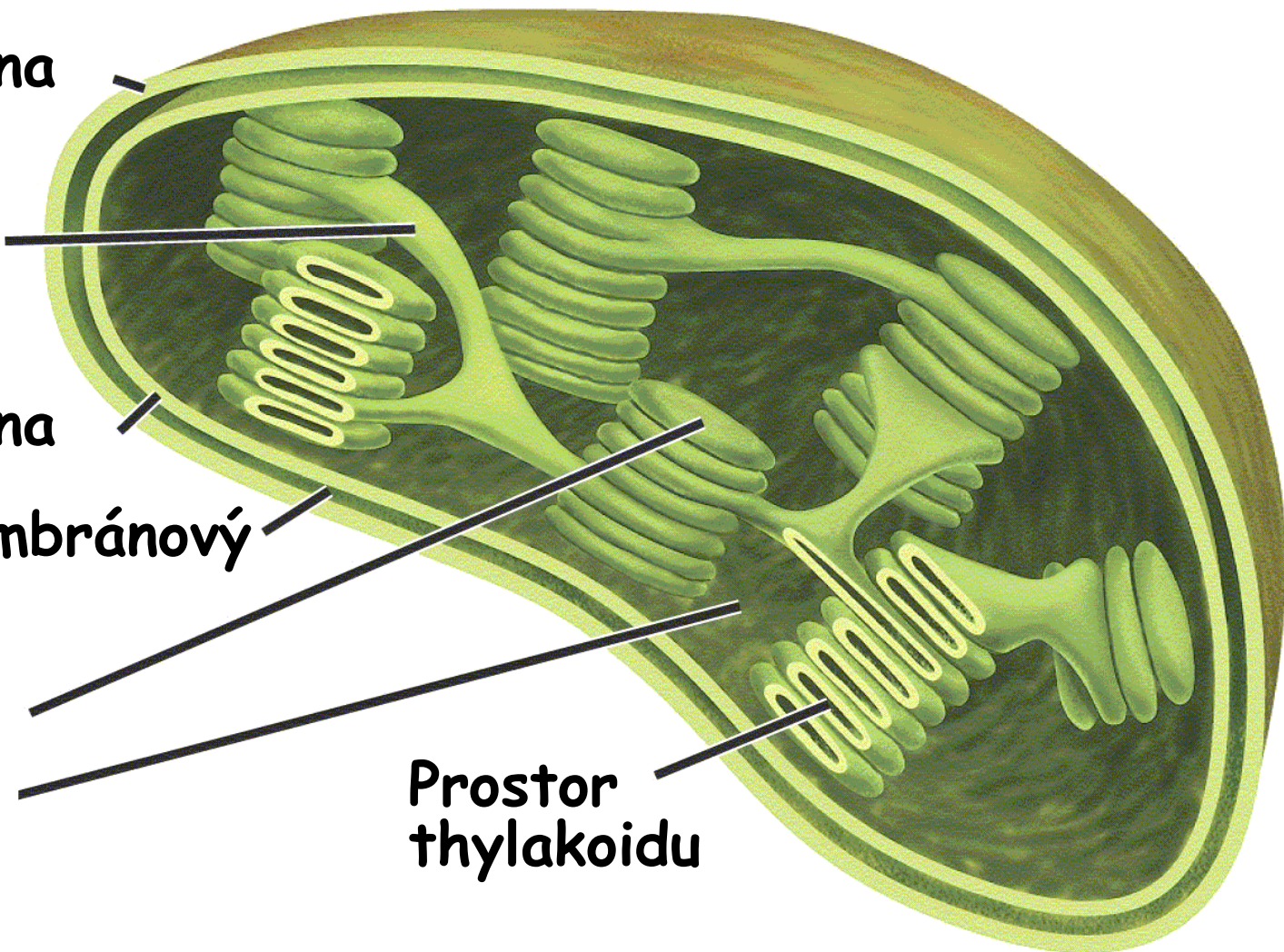
Vnitřní
membrána

Mezimembránový
prostor

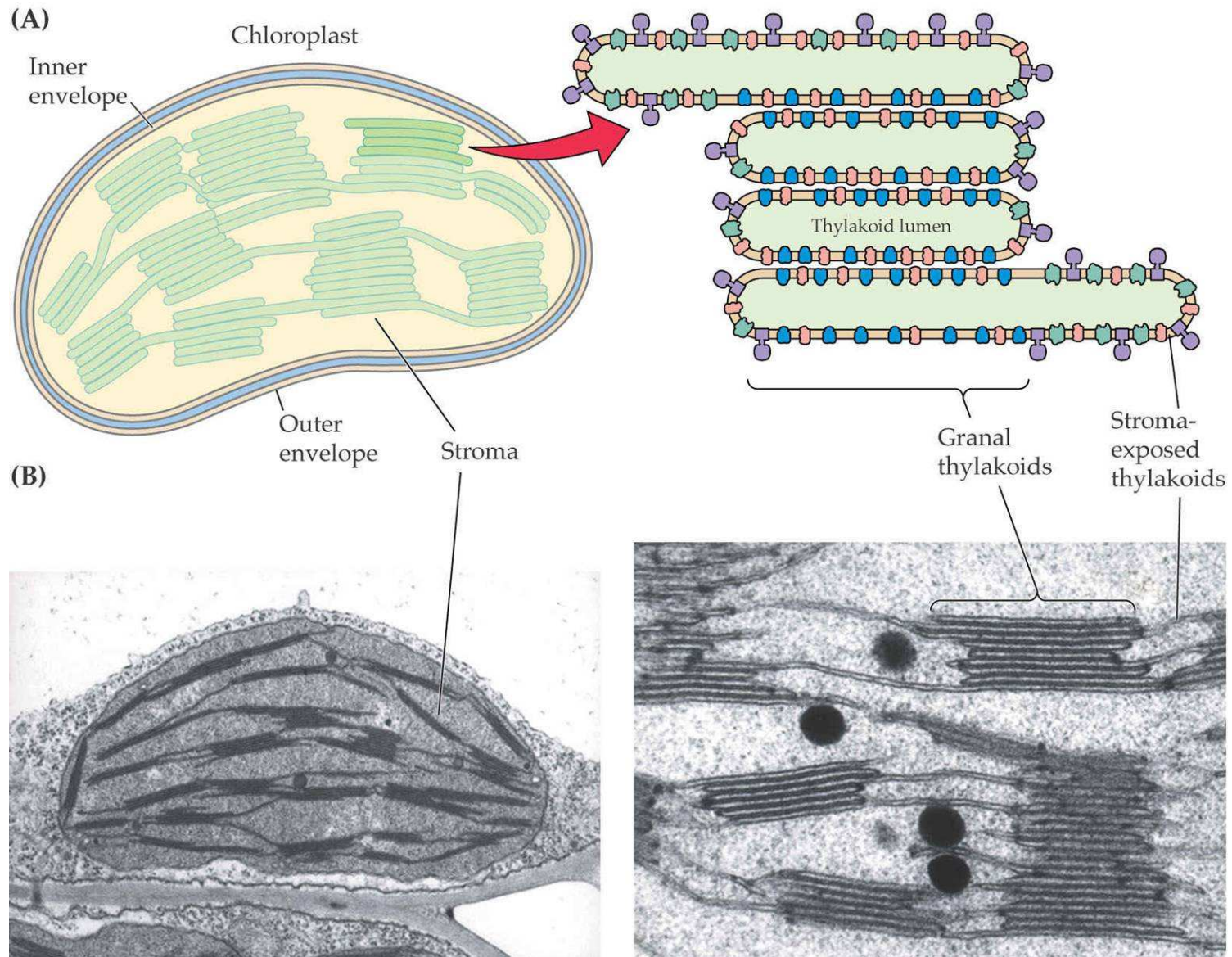
Grana

Stroma

Prostor
thylakoidu

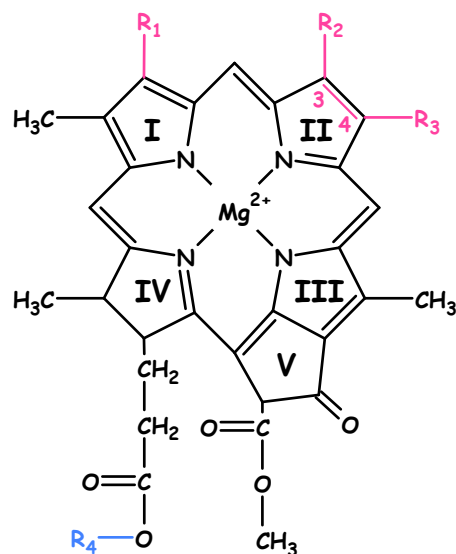


Chloroplast - fotosyntetická organela eukaryot

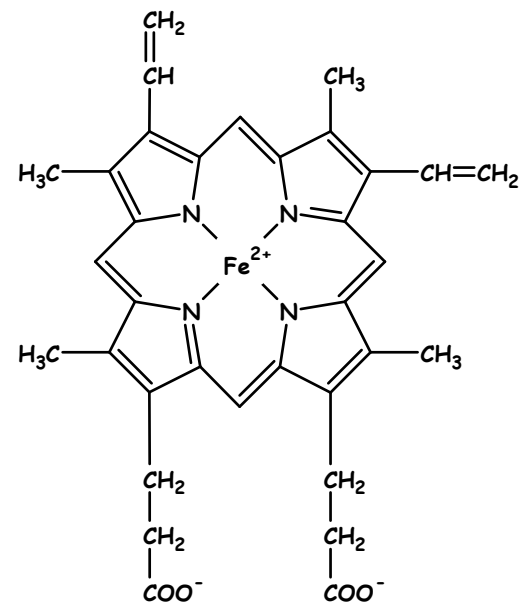


Pigmenty a antény

Struktury chlorofylů



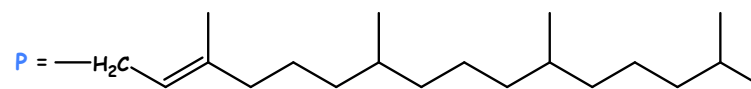
Chlorofyl



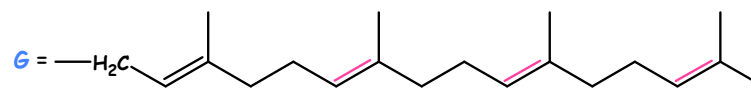
(Fe-protoporphyrin IX)

	R_1	R_2	R_3	R_4
Chlorofyl <i>a</i>	$-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	P
Chlorofyl <i>b</i>	$-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	P
Bakteriochlorofyl <i>a</i>	$-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3^a$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_3^a$	$P \text{ nebo } G$
Bakteriochlorofyl <i>b</i>	$-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3^a$	$=\text{CH}-\text{CH}_3^a$	P

^a značí, že mezi C3 a C4 se nevyskytuje dvojná vazba.

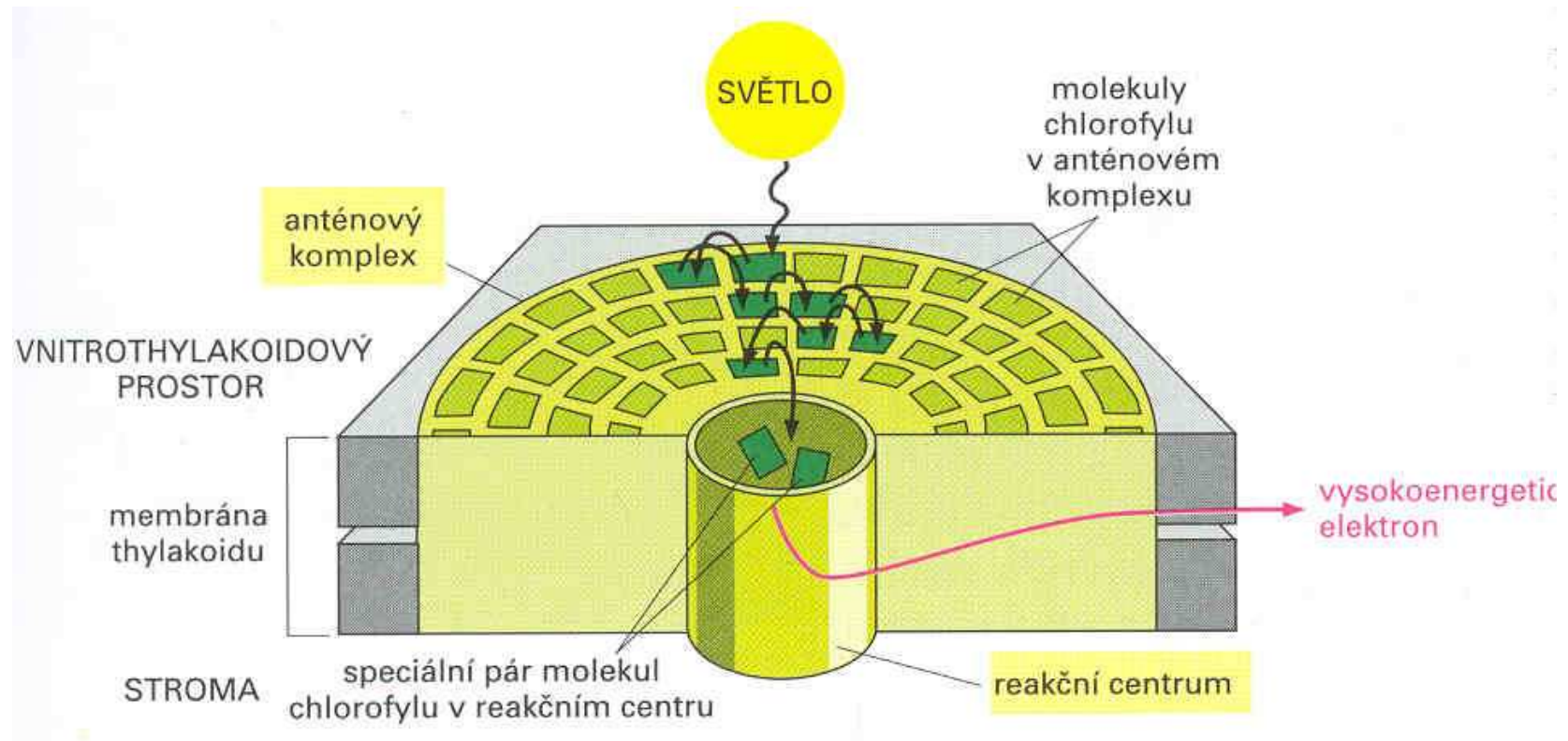


Fytylový postranní řetězec

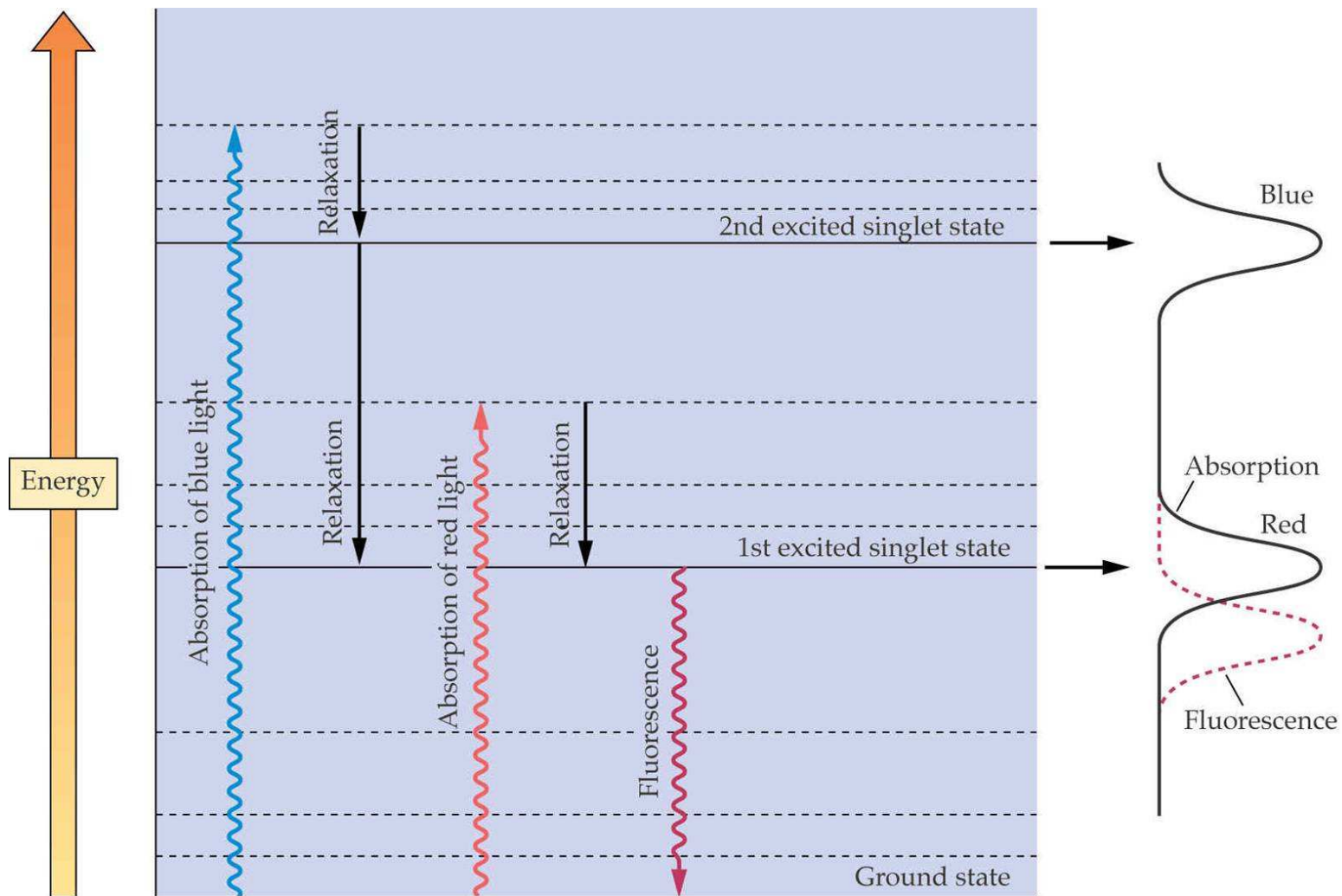


Geranylový postranní řetězec

Model antény a reakčního centra



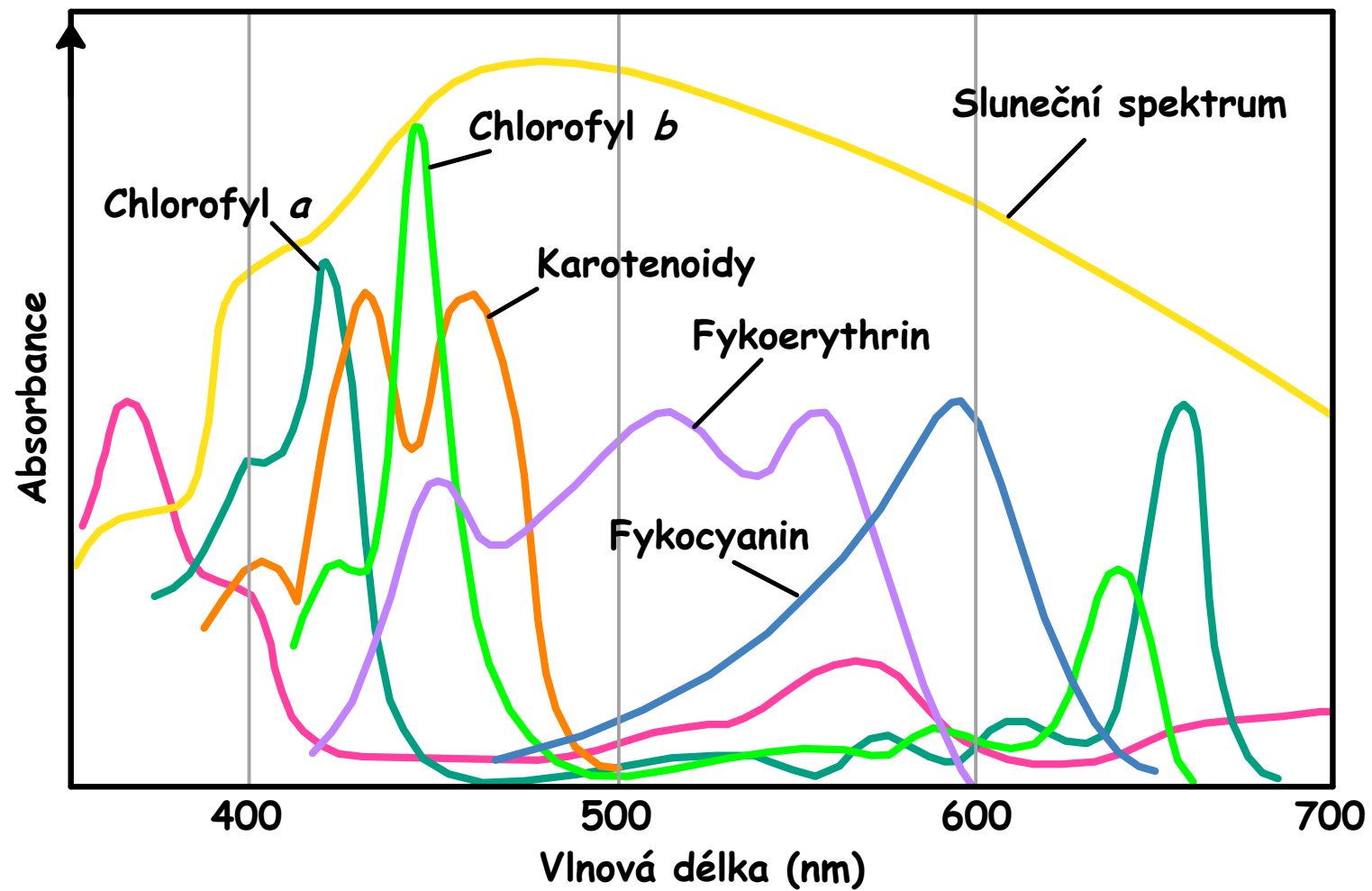
Přeměny světelného záření po dopadu na povrch listu



Rostlina je zelená díky chlorofylu.

Ale proč je chlorofyl zelený?

Absorpční spektra různých fotosyntetických pigmentů.



Primární procesy fotosyntézy

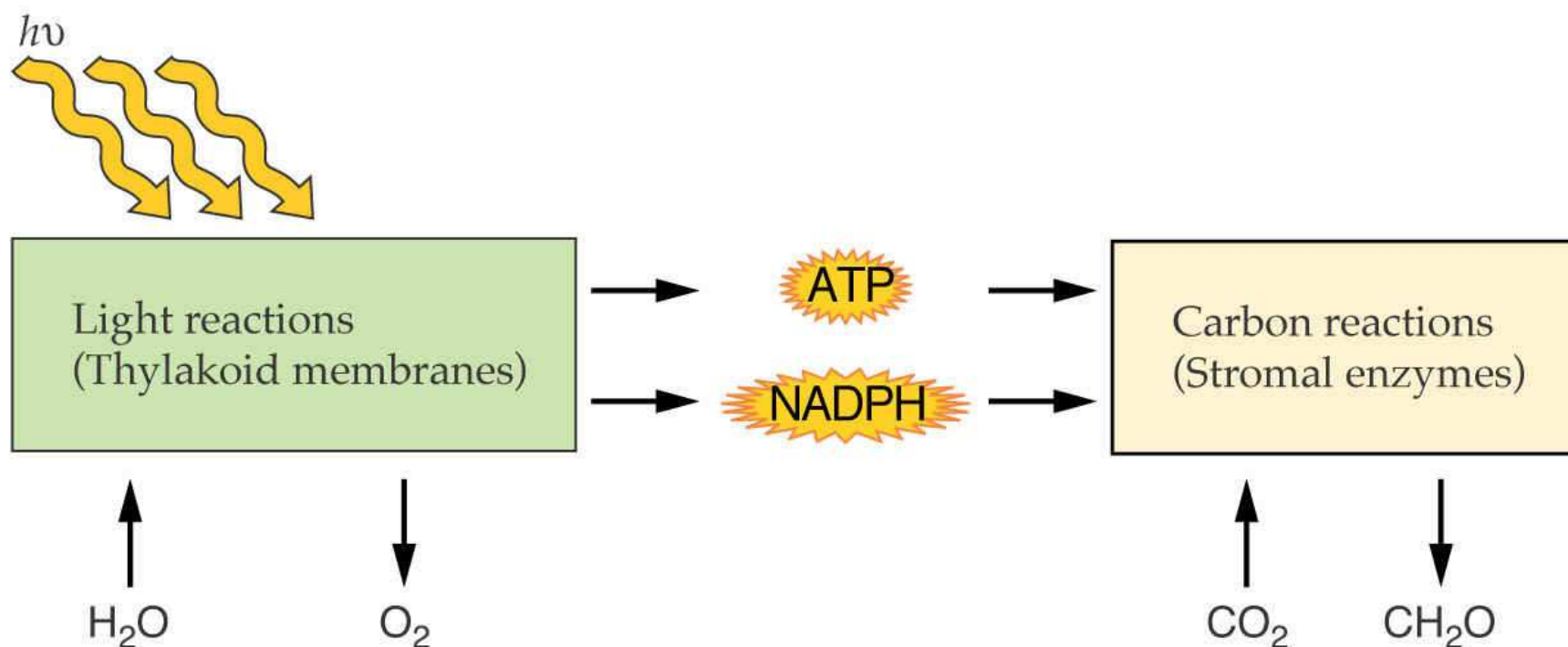
Procesy spojené s absorpcí a přeměnou světelné energie v energii chemickou

Procesy: Fotolýza vody
Cyklický a necyklický transport e^-

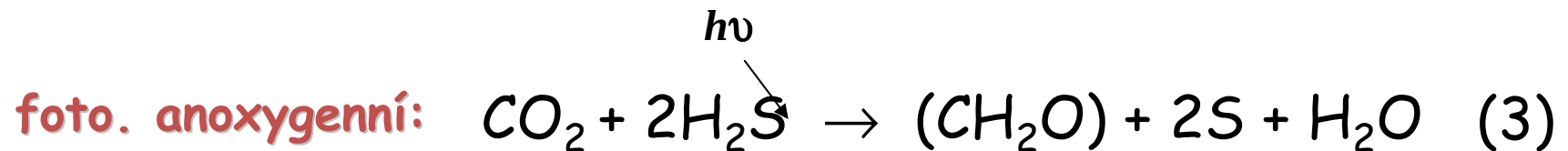
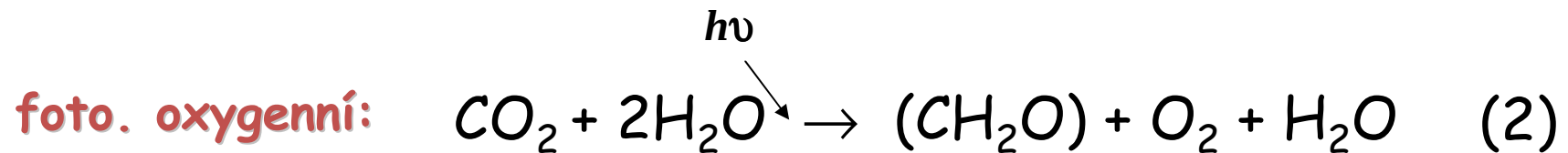
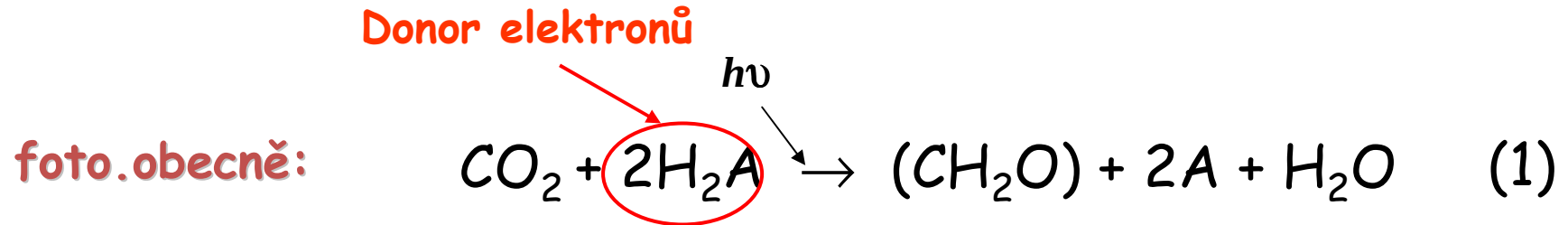
Sekundární procesy fotosyntézy

Fixace CO_2 a jeho následná redukce na cukr

Vstupy a výstupy látek a energie v primárních procesech oxygenní fotosyntézy



Přehled fotosyntézy - souhrnná reakce



Primární procesy fotosyntézy

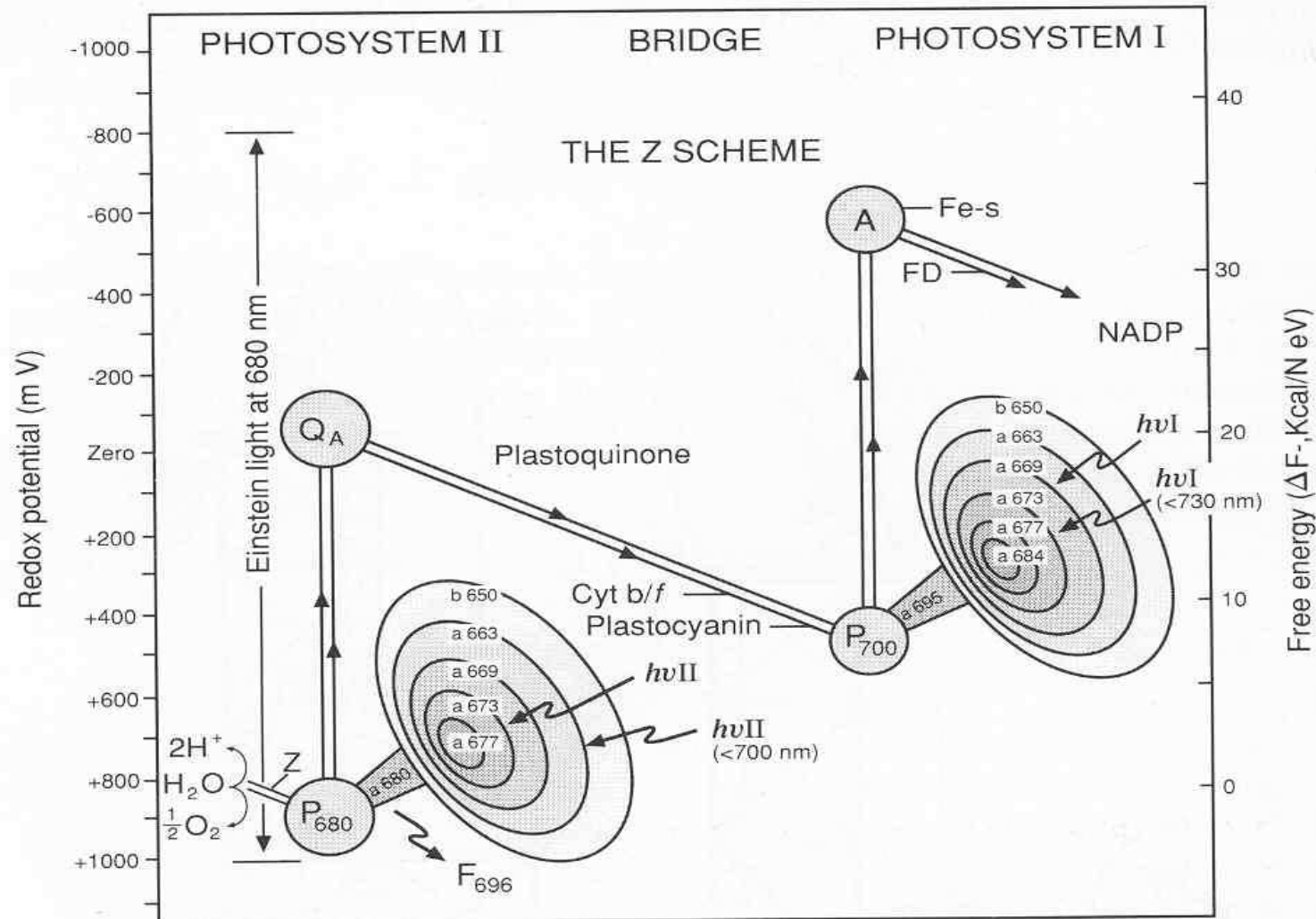
Realizovány dvěma fotosystémy, které se vzájemně liší složením pigmentů

Fotosystém I: absorbuje dlouhovlnějšího záření v červené oblasti 700 nm, obsahuje karotenoidy, fykobiliny, chlorofyl a, chlorofyl b

Fotosystém II: absorbuje kratkovlnější oblast záření 680 nm, obsahuje xantofyly, karotenoidy, fykobiliny, chlorofyl a, chlorofyl b

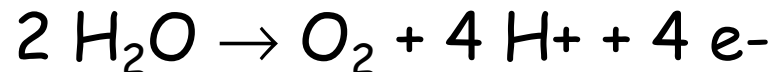
Schéma přenosu elektronů v thylakoidní membráně

Z schéma



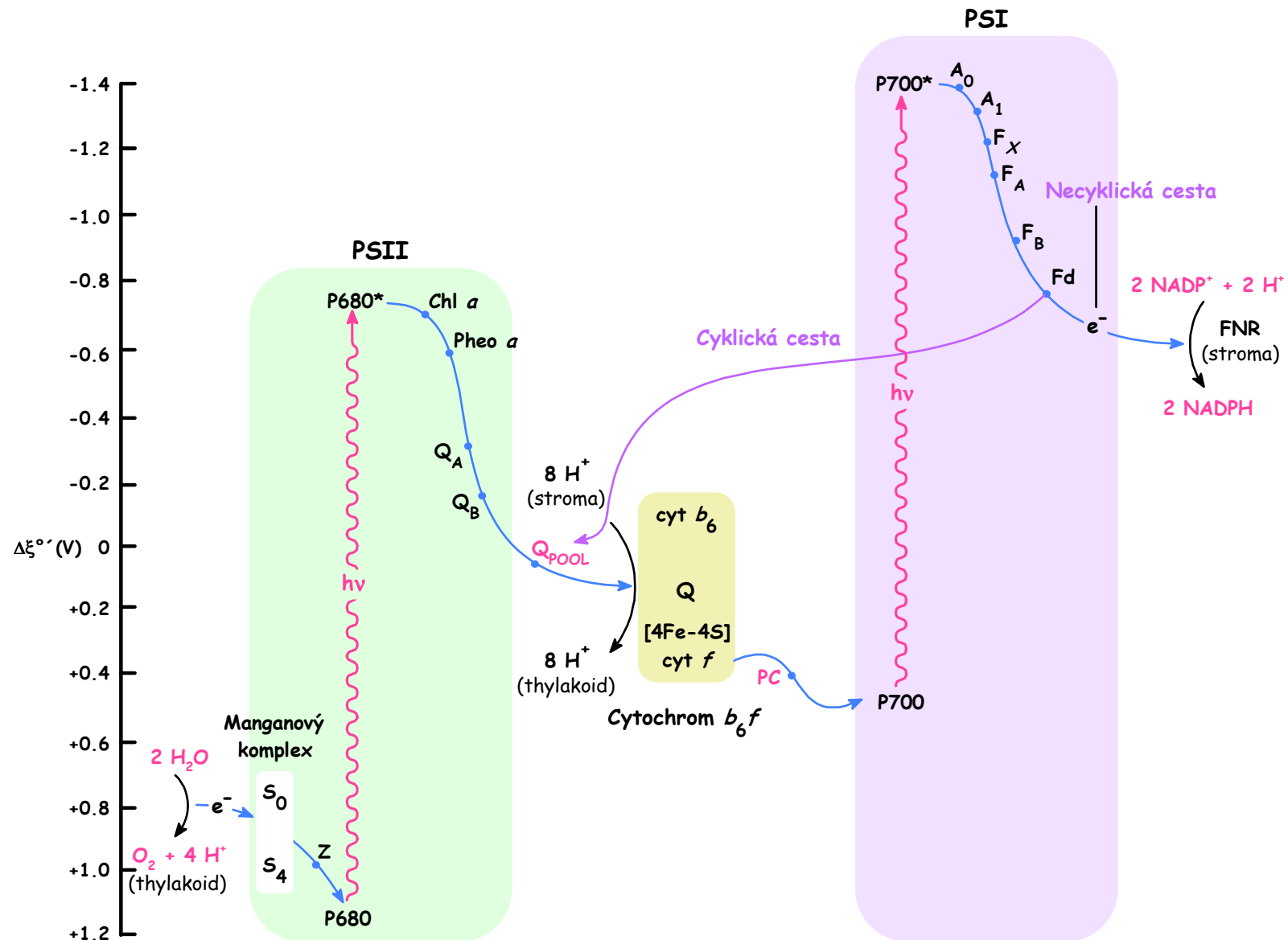
Fotolýza vody – tvorba kyslíku

- PS II (P680, fotosystém II) obsahuje centrum uvolňující kyslík (oxygen evolving center-OEC).
- Působením světelných kvant (fotonů) zde dochází k rozkladu molekul vody

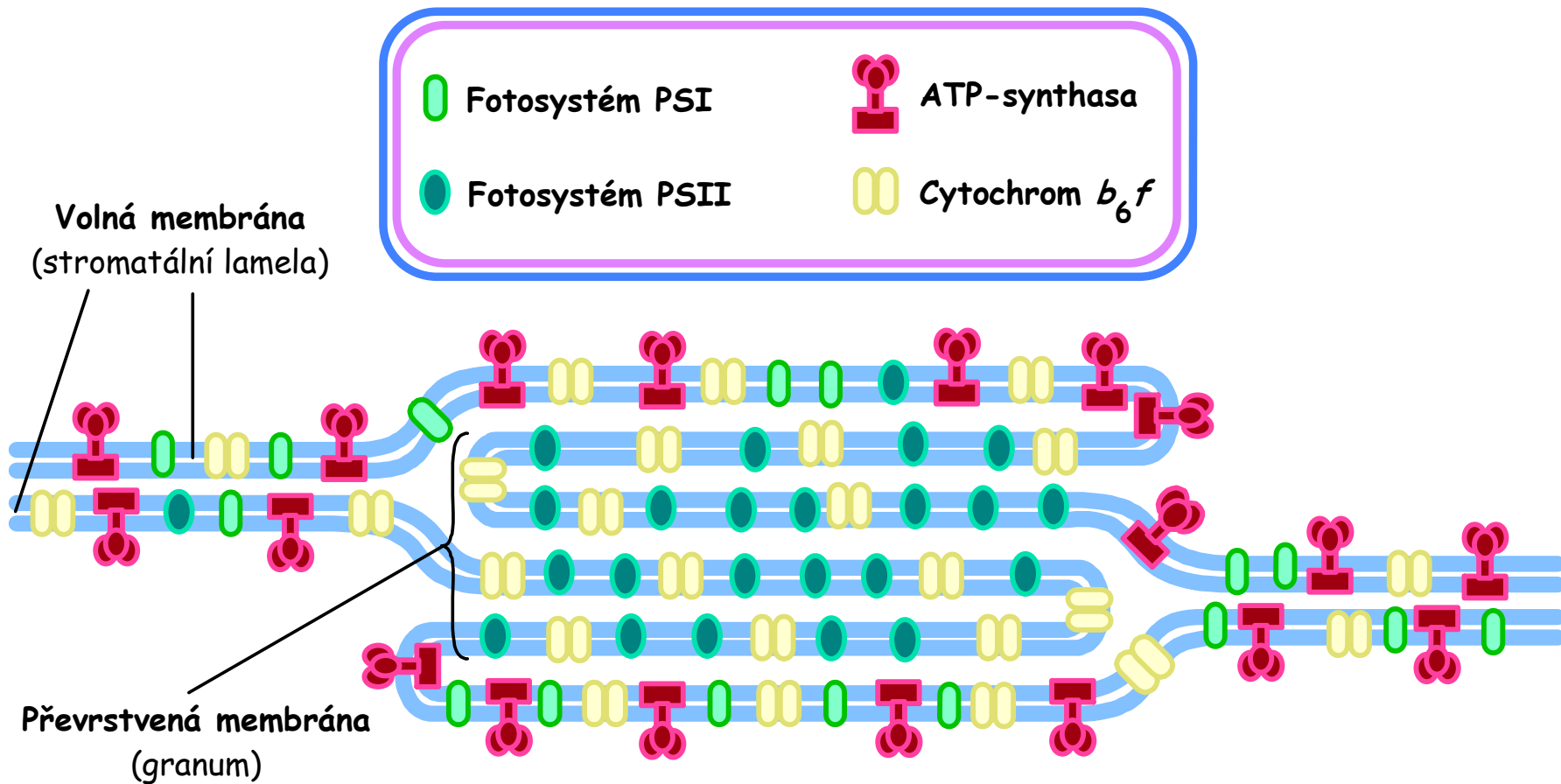


- Elektrony uvolněné z vody vstupují do PSII, kde jsou světelnými kvanty uvedeny excitací do vyšších energetických hladin označených jako P680* a posléze putují řetězcem přes QH2.

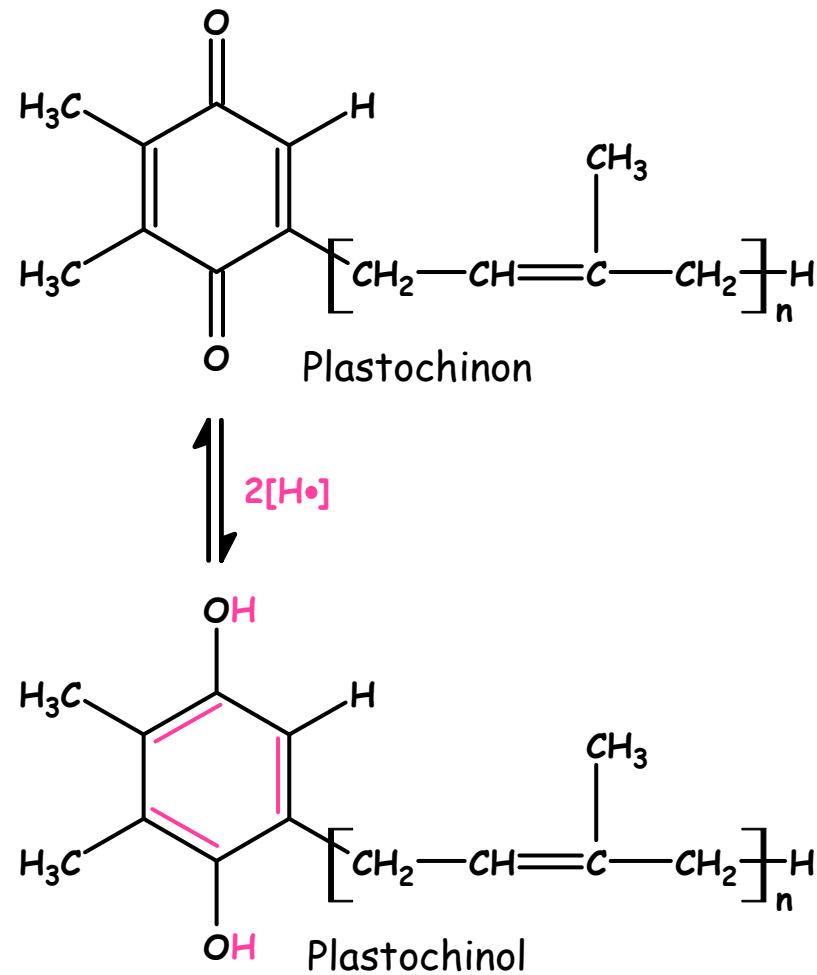
Diagram Z-schéma



Lokalizace systémů PSII, PSI, cytochromu b_6f a ATP-synthasy na thylakoidech



Plastochinon (Q) - plastochinol (QH₂)



Energetický výtěžek světelné fáze fotosyntézy

- Absorpce 4 fotonů PSII generuje 1 molekulu O_2 a uvolní se 4 protony do dutiny thylakoidu.
- 2 molekuly plastochinolu jsou oxidovány komplexem bf za uvolnění 8 protonů do dutiny thylakoidu.
- Elektrony ze 4 molekul redukováného plastocyaninu jsou za účasti dalších 4 absorbovaných fotonů předány na ferredoxin.
- Čtyři molekuly redukováného ferredoxinu generují 2 molekuly NADPH.
- Celková reakce tvorby NADPH:
- $2 H_2O + 12 NADP^+ + 10 H + \text{stroma} = O_2 + 2 NADPH + 12 H + \text{thylakoid}$
- Dvanáct protonů v thylakoidu vstupuje do ATPsynthasy. Tvoří se celkem 3 molekuly ATP.

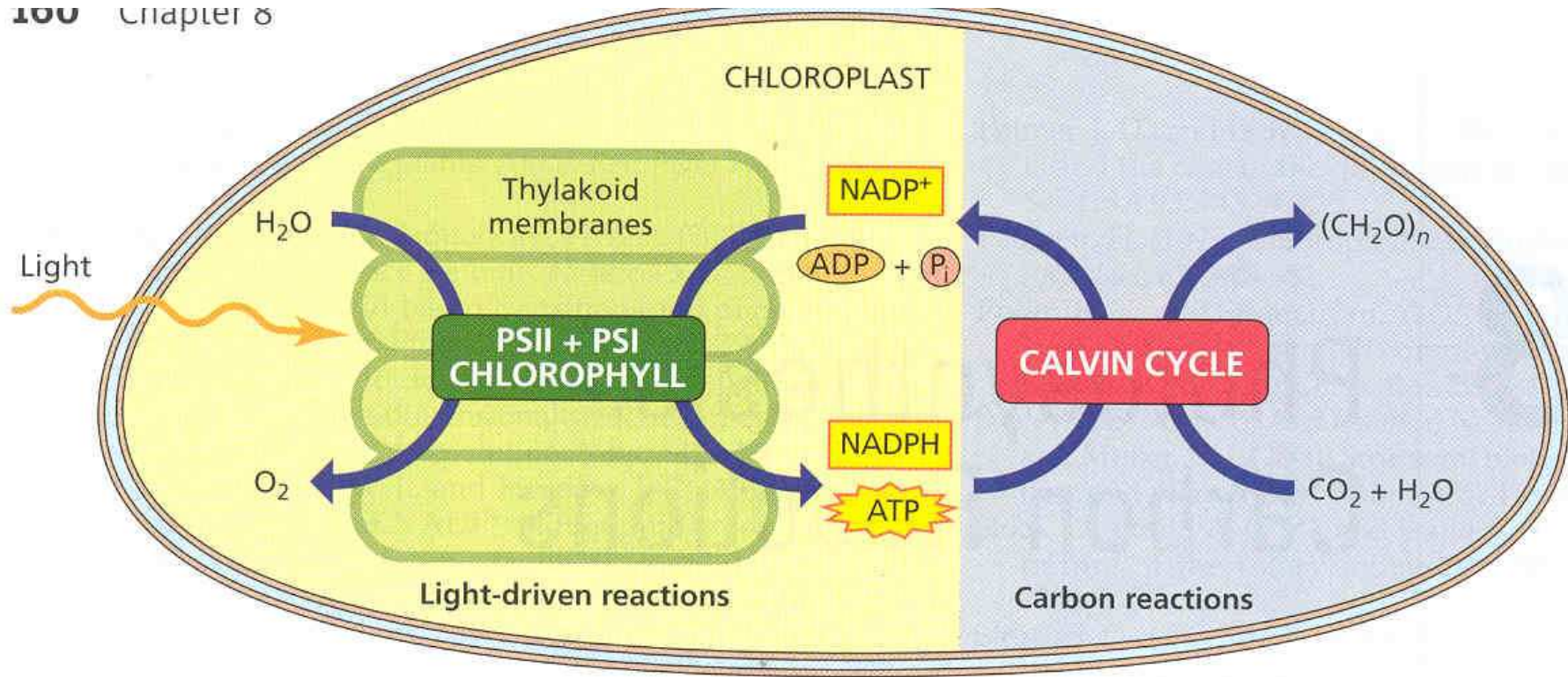
Z-schéma světelné fáze fotosyntézy

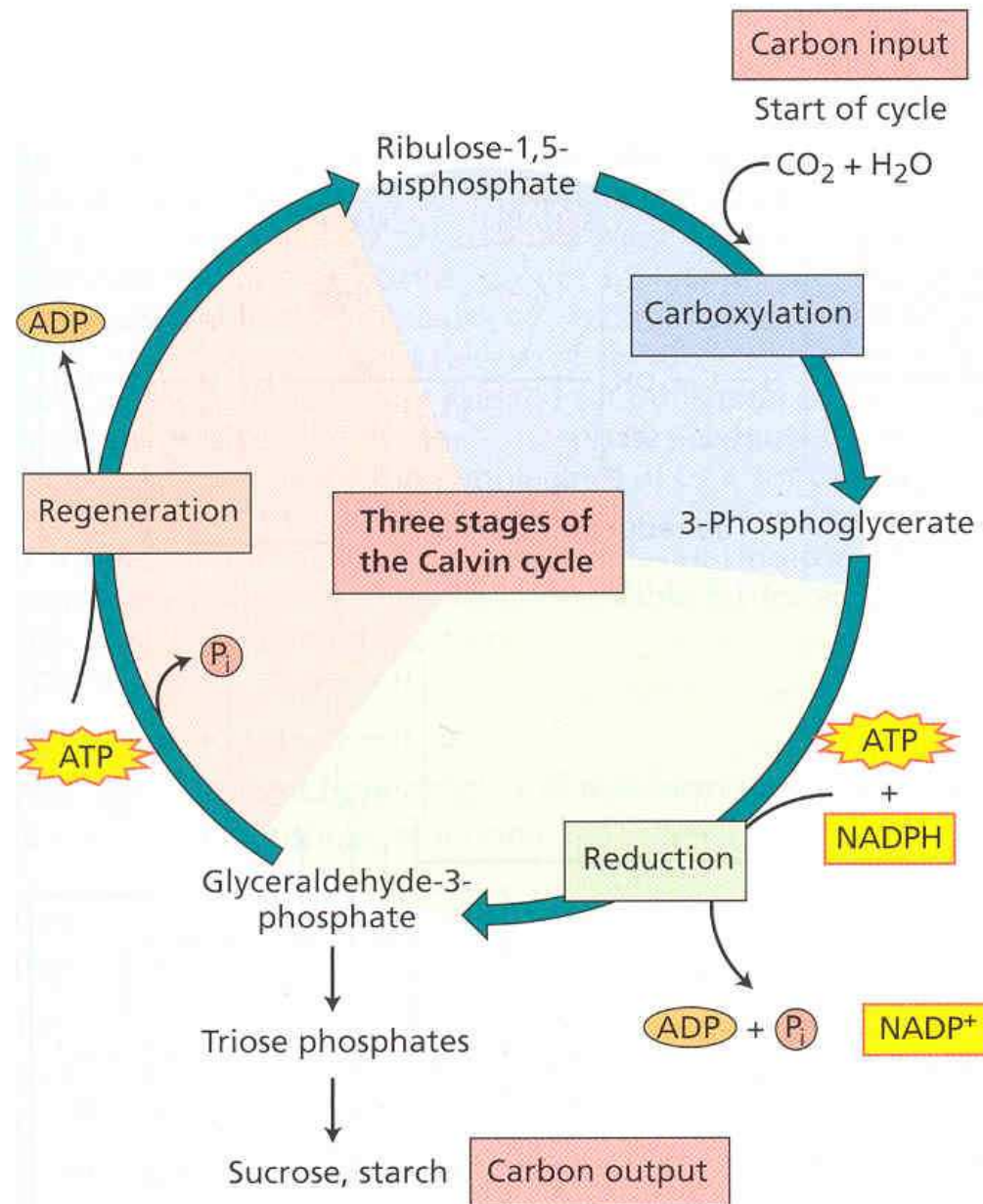
- Elektrony mohou dosáhnout na ferredoxin-NADP⁺ reduktasu (FNR), která katalyzuje redukci NADP⁺.
- Oxidace vody a tok elektronů přes Q cyklus generuje transmembránový protonový gradient s vyšší koncentrací protonů na straně thylakoidní dutiny (lumen - uvnitř). Energie gradientu se uplatňuje při tvorbě ATP.
- Různé prosthetické skupiny fotosyntetického aparátu rostlin mohou být seřazeny podle redukčního potenciálu v diagramu zvaném **Z-schéma**.
- Elektrony uvolněné z P680 po absorpci fotonů jsou nahrazovány elektrony z fotolýzy vody. Každý elektron prochází řetězcem přenašečů do hotovosti plastochinonových molekul. Vytvořený redukovaný plastochinol redukuje cytochrom *b₆f* komplex, za současného transportu protonů do thylakoidů. Cytochrom *b₆f* přenáší elektrony na plastocyanin (PC) a ten regeneruje fotooxidovaný P700 v PSI. Elektrony emitované z PSI redukují přes řetězec přenašečů NADP⁺ na NADPH. Necyklický proces. V cyklickém procesu se elektrony vrací zpět na cytochrom *b₆f* a přitom se přenášejí další protony do thylakoidu.

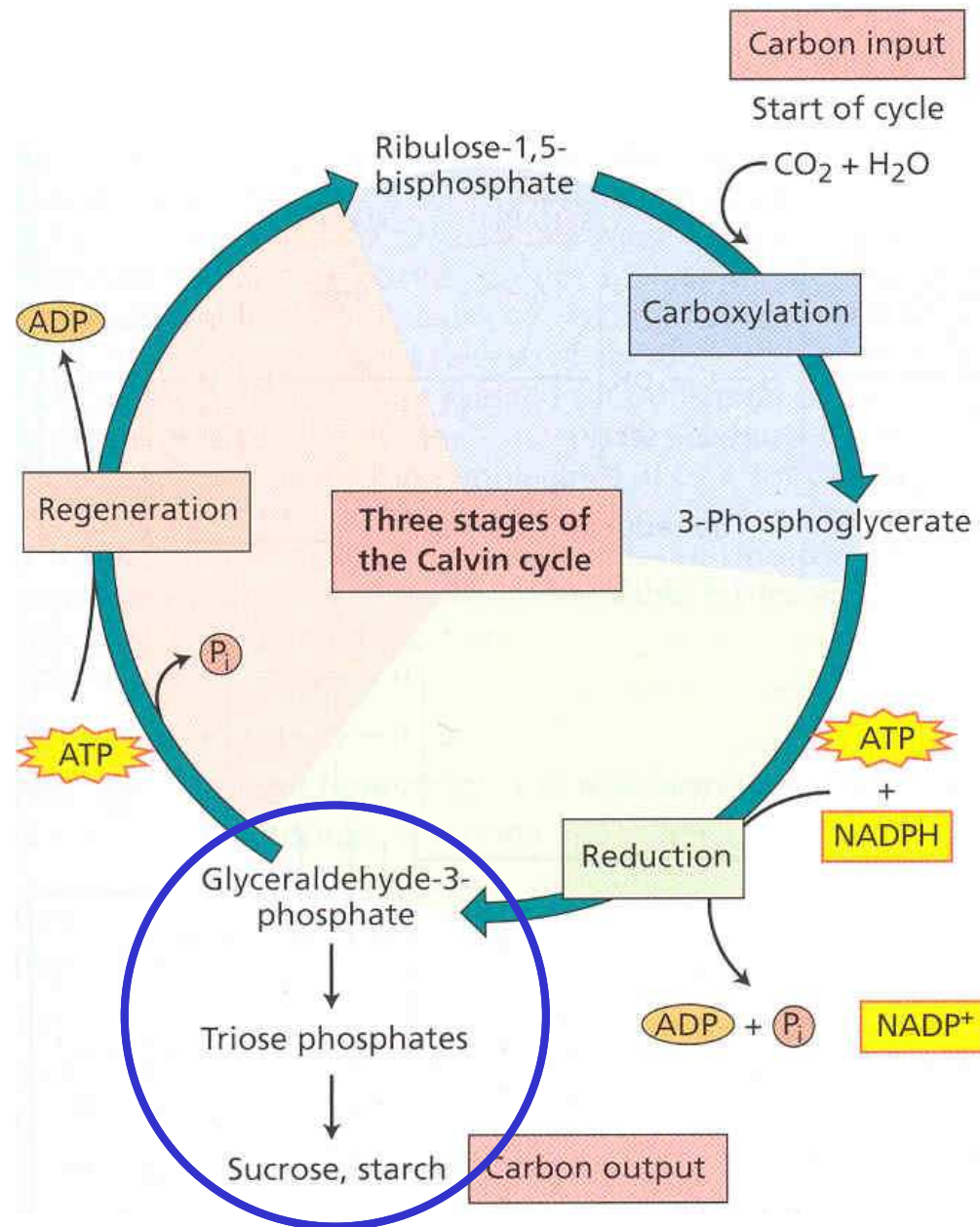
Calvin-Bensonův cyklus (cyklus PRC)

Fotosyntetické procesy v chloroplastech - souhrn

100 Chapter 8



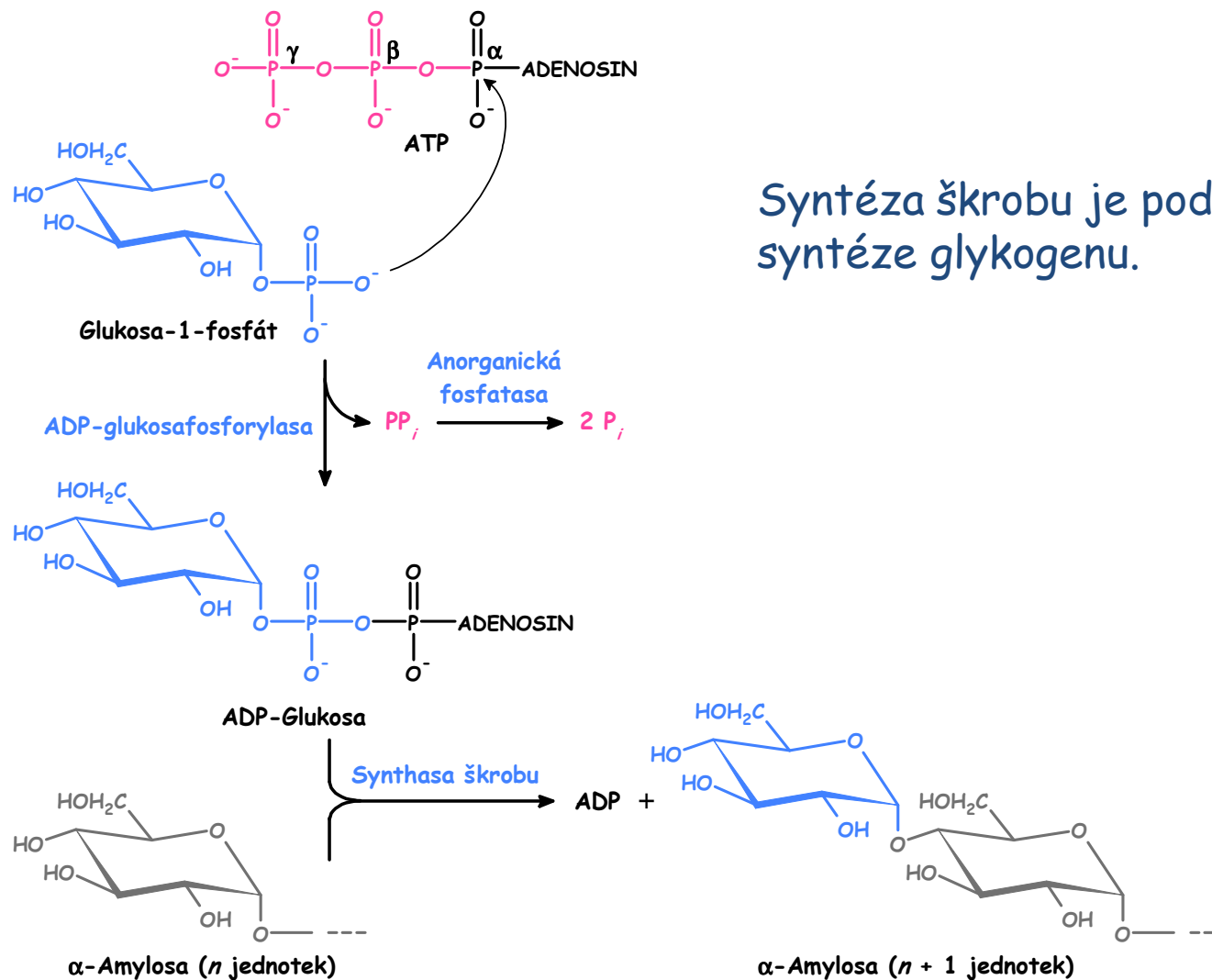




Biosyntéza sacharidů:

- Celková stechiometrie Calvin-Bensonova cyklu:
- $3 \text{ CO}_2 + 9 \text{ ATP} + 6 \text{ NADPH} \rightarrow \text{GAP} + 9 \text{ ADP} + 8 \text{ Pi} + 6 \text{ NADP}^+$
- Vytvořený **GAP** může být využit k řadě biosyntéz, buď vně nebo uvnitř chloroplastu. Může být převeden na **fruktosa-6-fosfát** dalším postupem cyklu a poté na **glukosa-1-fosfát (G1P)** (fosfoglukosaisomerasa a fosfoglukosamutasa).
- G1P je prekurzor všech dalších sacharidů rostlin.
- Hlavní složka škrobu, α -amylosa, je syntetizována v stromatu chloroplastu jako dočasná skladovatelná forma glukosy.
- **α -Amylosa** je také syntetizována jako dlouhodobá skladovatelná forma v jiných částech rostlin jako jsou listy, semena a kořeny.
- **Celulosa** tvořena dlouhými řetězci $\beta(1 \rightarrow 4)$ -vázanými glukosovými jednotkami je hlavním polysacharidem rostlin. Je syntetizována z UDP-glukos v rostlinné plasmové membráně a vylučována do extracelulárního prostoru.

Syntéza škrobu. Celkově je reakce poháněna hydrolýzou P_{Pi}.

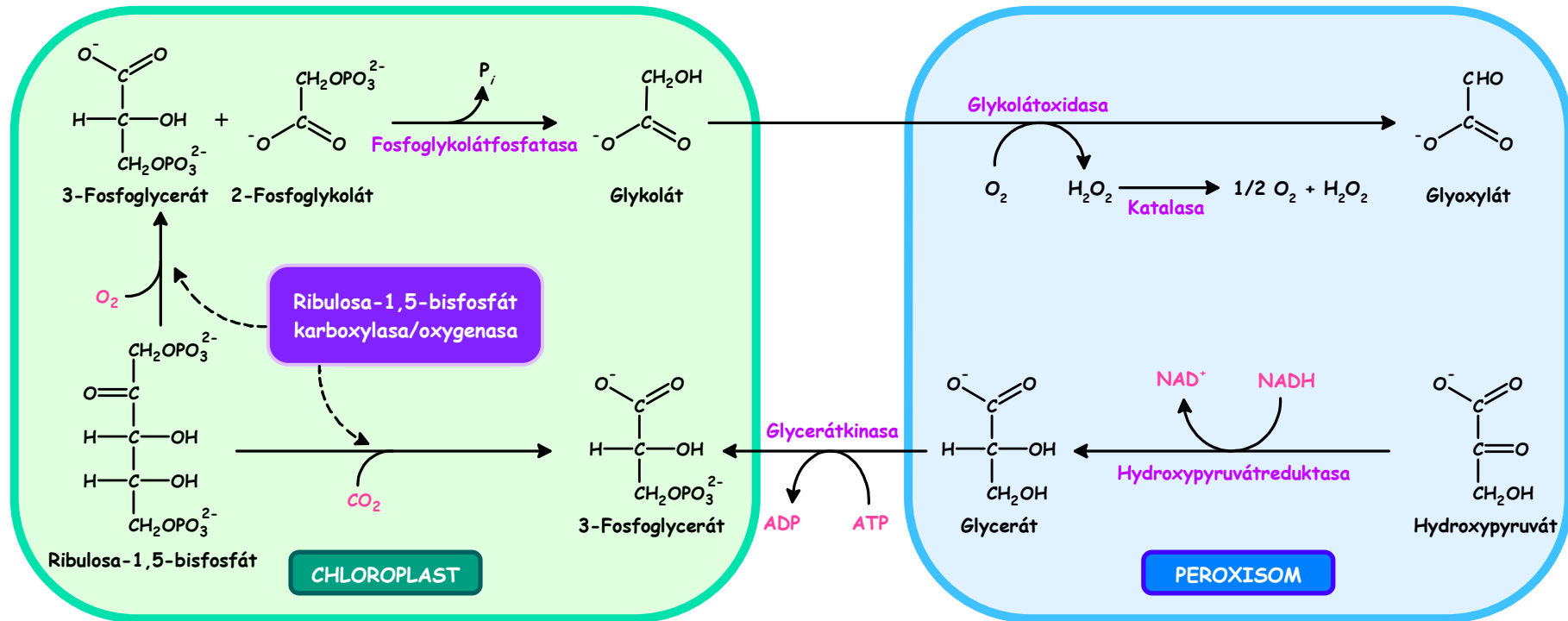


Fotorespirace

Na Rubisco soutěží o vazbu CO_2 a kyslík
(Karboxylace nebo Oxygenace)

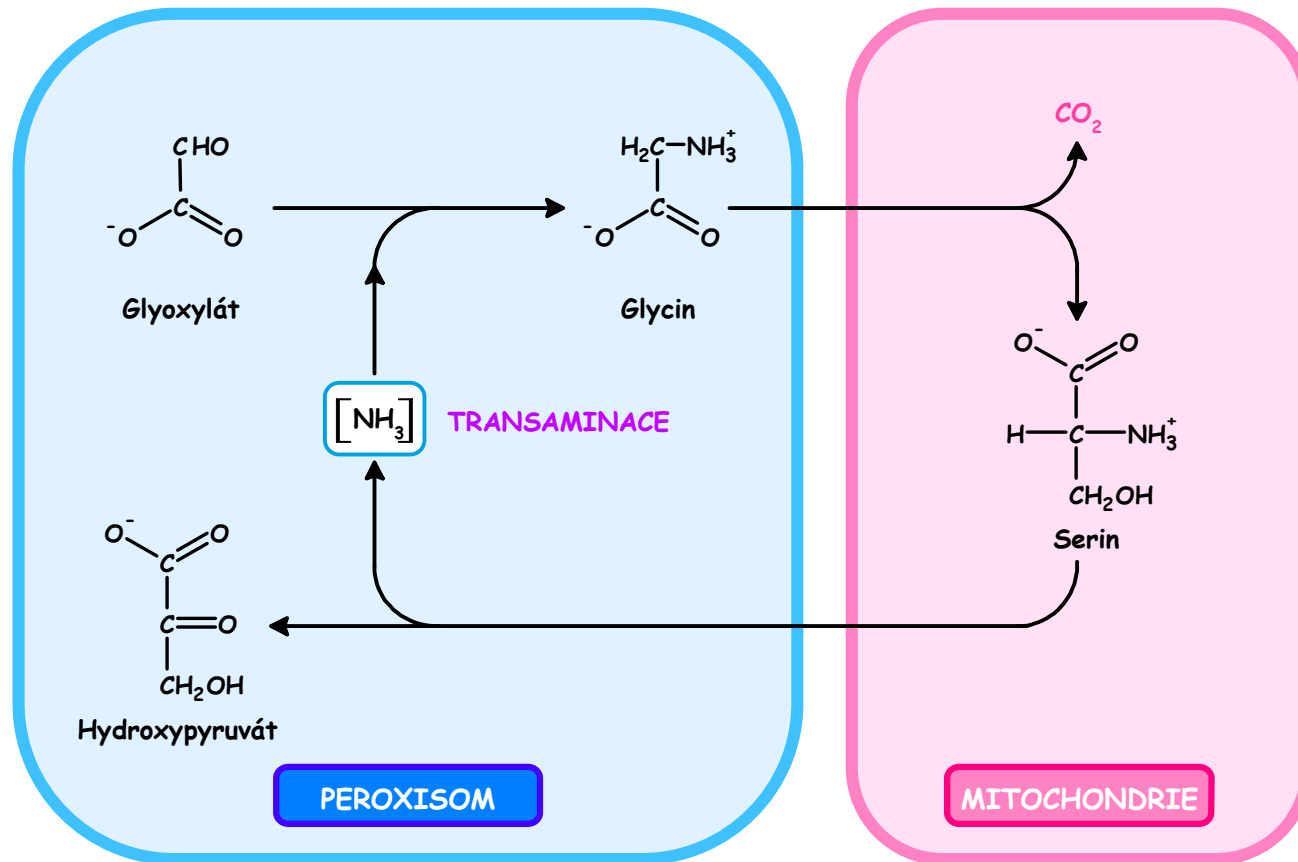
Oxygenasová reakce RUBISCA.

Chloroplast - peroxisom (glyoxysom).



Oxygenasová reakce RUBISCA.

Peroxisom - mitochondrie.



Co je důsledkem oxygenační aktivity Rubisco ?

Fotorespirace je devastující
proces jehož výsledkem je
neužitečná spotřeba světlem
vytvořeného NADPH a ATP !!!

**CO_2 koncentrační
mechanismy
rostlin C_4**

