

Repetitorium chemie X. 2011/2012

Metabolické dráhy

František Škanta

Metabolické dráhy

Primární metabolismus

Metabolismus sacharidů

Glykolýza

Krebsův cyklus

Oxidativní fosforylace

Metabolismus lipidů

Oxidace mastných kyselin

Syntéza mastných kyselin

Fotosyntéza

Světelná fáze

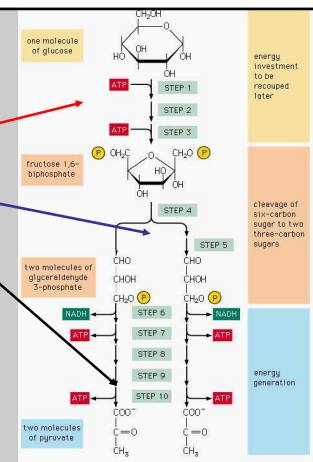
Temnostní fáze

Glykolýza

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



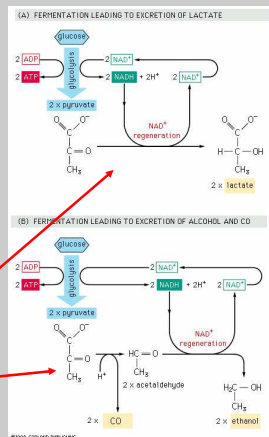
Jaký je osud pyruátu bez přítomnosti kyslíku?

Bez přístupu kyslíku nemůže být mitochondrii využita energie obsažená v NADH

Buňka se proto musí NADH zbavit, jinak se systém inhibuje

živočišné a bakterie

rostliny a kvasinky



Jaký je osud pyruátu v přítomnosti kyslíku?

Pyruát vstupuje aktivním transportem (symport s H^+) do matrix mitochondrie, kde je na vnitřní membráně (pyruvátdehydrogenasovým komplexem) přeměněn na acetyl-CoA.

Pyruvátdehydrogenasový komplex katalyzuje sekvenci tří reakcí:



Komplex využívá pět různých koenzymů: Thiaminpyrofosfát (TPP), koenzym A (CoA-SH), NAD^+ , FAD a lipoamid.

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

Krebsův cyklus (1937)

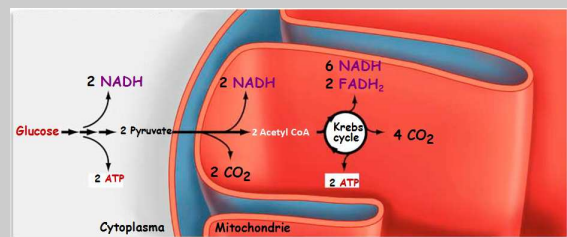
Sled 8 reakcí

Jak probíhá?



Oxidace acetyl-CoA za vzniku 2 CO_2 a energie uvolněná touto reakcí je „uložena“ do koenzymů (3 NADH, 1 FADH) a 1 GTP (živočiškové) nebo 1 ATP (rostliny a bakterie)

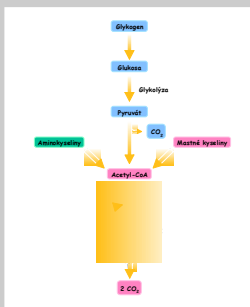
Matrix mitochondrie



Cyklus je: aerobní

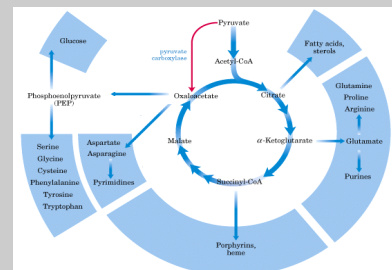
Centrální cyklus

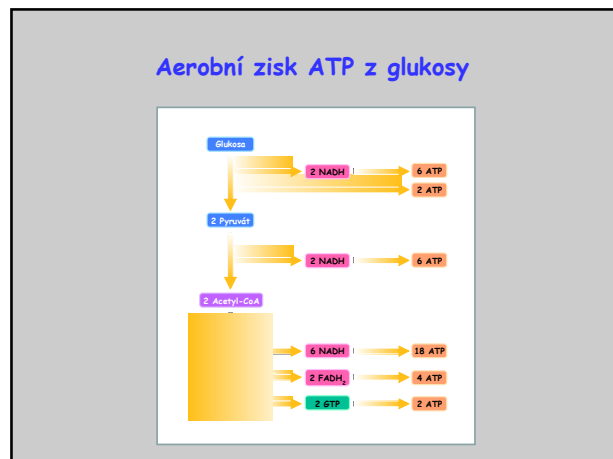
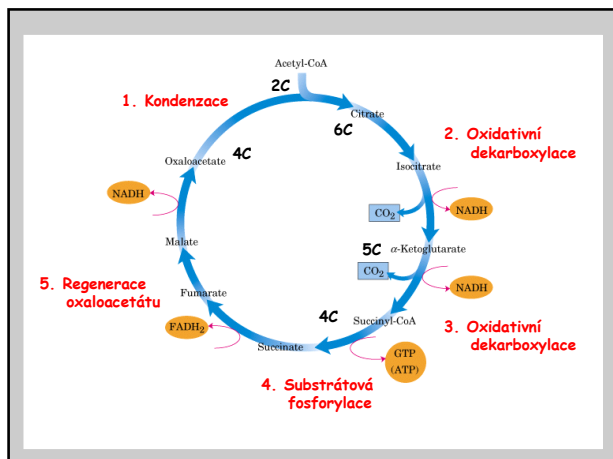
Má dvě části: katabolickou, kde se odbourává acetyl-CoA



Centrální cyklus

anabolickou, která je zdrojem substrátů pro jiné dráhy





Metabolické dráhy

Primární metabolismus

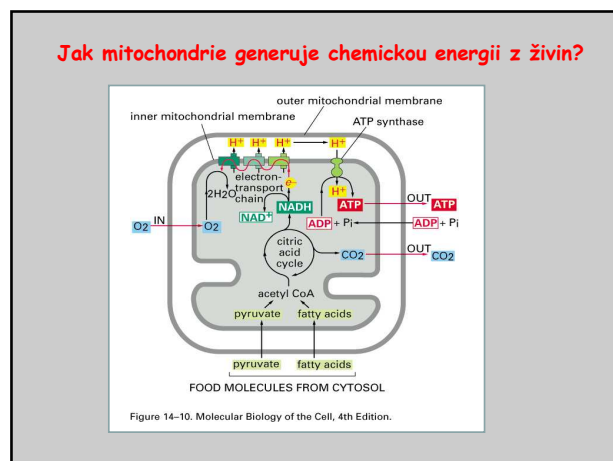
- Metabolismus sacharidů
 - Glykolýza
 - Krebsův cyklus
 - Oxidativní fosforylace
- Metabolismus lipidů
 - Oxidace mastných kyselin
 - Syntéza mastných kyselin
- Fotosyntéza
 - Světelná fáze
 - Temnostní fáze

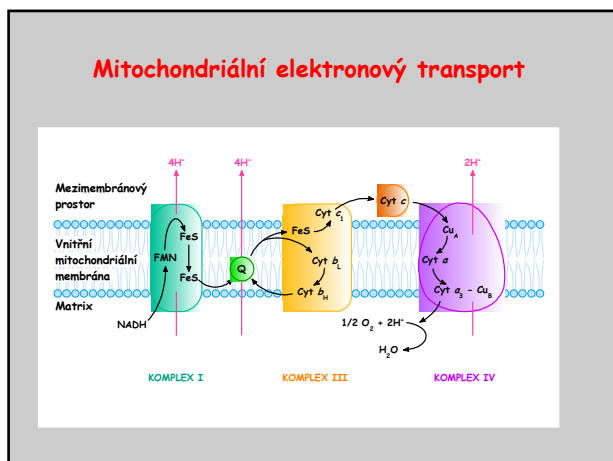
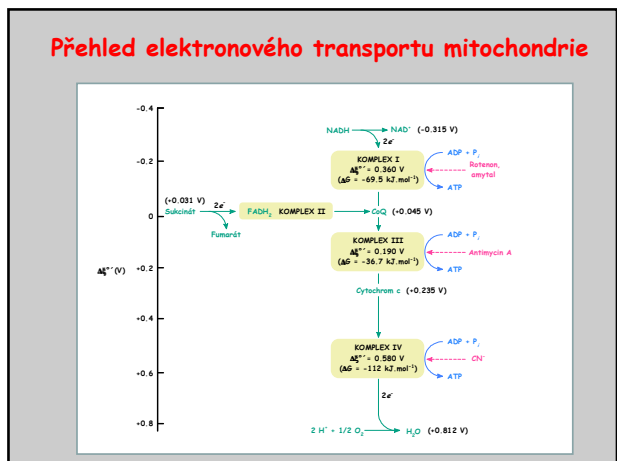
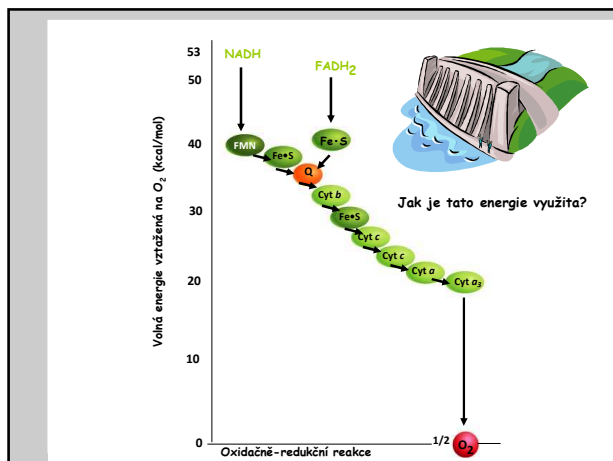
Oxidativní fosforylace

Co znamená?

Oxidativní fosforylace

Oxidace redukováných koenzymů a přeměna ADP na ATP.



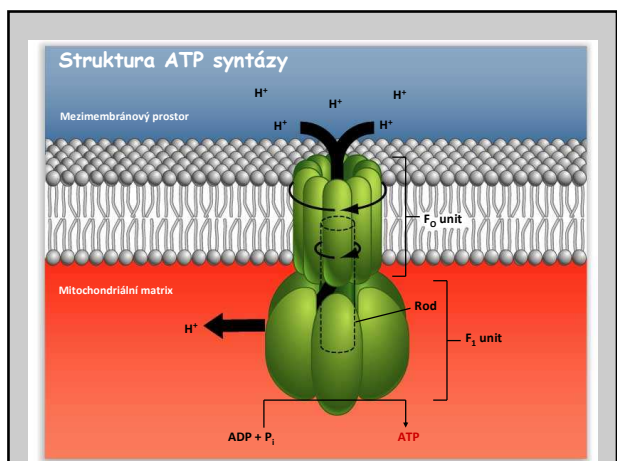


- ### Komplexy sekvence elektronového transportu
- Komplexy jsou řazeny podle vzrůstajícího redukčního potenciálu.
 - Komplex I:** Katalyzuje oxidaci NADH koenzymem Q (CoQ).
 $NADH + CoQ \text{ (oxidovaný)} \rightarrow NAD^+ + CoQ \text{ (redukováný)}$
 - Komplex III:** Katalyzuje oxidaci CoQ (red.) cytochromem c.
 $CoQ \text{ (redukováný)} + 2 \text{ cytochrom c (oxidovaný)} \rightarrow CoQ \text{ (oxidovaný)} + 2 \text{ cytochrom c (redukováný)}$
 - Komplex IV:** Katalyzuje oxidaci redukováného cytochromu c kyslíkem - terminálním akceptorem elektronů.
 $2 \text{ cytochrom c (red.)} + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow 2 \text{ cytochrom c (oxid.)} + H_2O$

Chemiosmotická hypotéza oxidativní fosforylace

Mitchell, P., Coupling of phosphorylation to electron and hydrogen transfer by a chemiosmotic type of mechanism.
 Nature 191, 144-148 (1961).

Volná energie elektronového transportu je realizována pumpováním H^+ z mitochondriální matrix do mezimembránového prostoru za tvorby **elektrochemického H^+ gradientu** přes membránu. Elektrochemický gradient je posléze uplatněn při **syntéze ATP**. Tato volná energie se nazývá **protonmotivní síla**.



Metabolické dráhy

Primární metabolismus

Metabolismus sacharidů

Glykolýza

Krebsův cyklus

Oxidativní fosforylace

Metabolismus lipidů

Oxidace mastných kyselin

Syntéza mastných kyselin

Fotosyntéza

Světelná fáze

Temnostní fáze

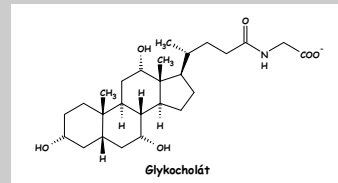
Metabolismus lipidů

Triacylglyceroly

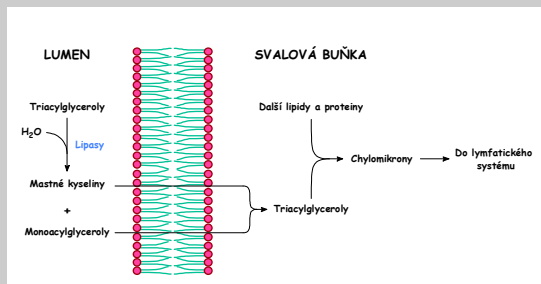
- Skladují velké množství metabolické energie.
- Kompletní oxidací **1g mastné kyseliny 38 kJ** energie
1g sacharidů nebo proteinů pouze 17 kJ.
- 1g tuku skladuje 6 x více energie než 1 g hydratovaného glykogenu.
- Zásoby glykogenu a glukosy vystačí zásobovat organismus energií jeden den, proti tomu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

Triacylglyceroly z potravy

- **Triacylglyceroly** ze střevní sliznice jsou z důvodu **nerozpustnosti** převáděny na **micely** za účasti **žlučových kyselin**. Žlučové kyseliny jsou amfipatické (obsahují polární i nepolární části), jsou syntetizovány v játrech a uvolňovány ze žlučníku.
- Žlučové kyseliny obalí triacylglyceroly a usnadní tak funkci hydrolytickým lipasám.



Tvorba chylomikronů



Metabolické dráhy

Primární metabolismus

Metabolismus sacharidů

Glykolýza

Krebsův cyklus

Oxidativní fosforylace

Metabolismus lipidů

Oxidace mastných kyselin

Syntéza mastných kyselin

Fotosyntéza

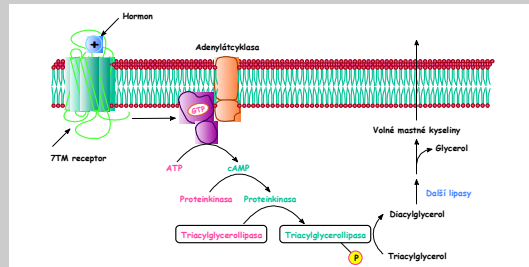
Světelná fáze

Temnostní fáze

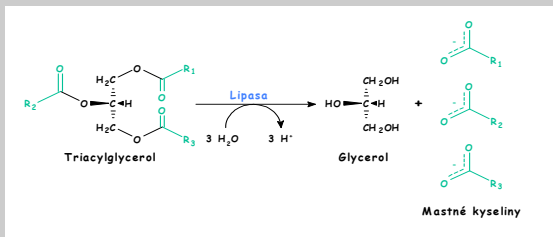
Katabolismus lipidů

Hormonální regulace hydrolýzy triacylglycerolů

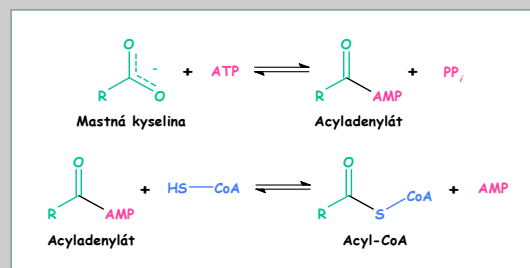
Lipasy adiposních buněk jsou aktivovány adrenalinem, (nor...), glukagonem a ACTH. Insulin má inhibiční efekt na hydrolýzu triacylglycerolů.



Lipolýzou uvolněné mastné kyseliny se váží na sérový **albumin**, který slouží jako jejich nosič do tkání. **Glycerol** se absorbuje v **játrech**.

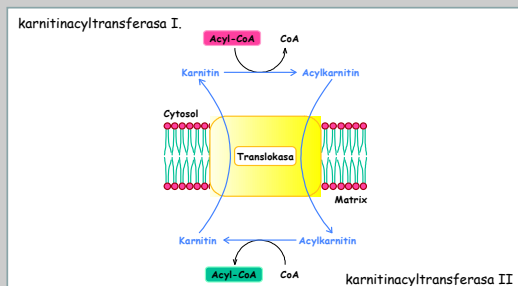


Aktivace mastných kyselin

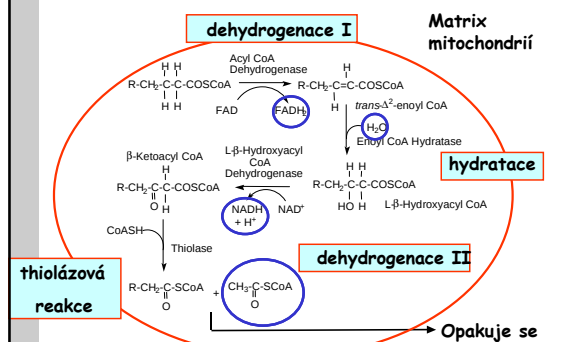


Na vnější membráně mitochondrie jsou mastné kyseliny aktivovány za katalýzy **acylCoA synthetasy**.

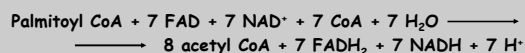
Transport aktivované mastné kyseliny do matrix mitochondrie



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:

$$7 \times \text{FADH}_2 = 14 \text{ ATP}$$

$$7 \times \text{NADH} = 21 \text{ ATP}$$

Oxidace 8 acetyl CoA v citrátovém cyklu = 88 ATP

Součet : 118 ATP

Spotřeba na aktivaci mastné kyseliny: 2 ATP

Konečný součet : 116 ATP

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

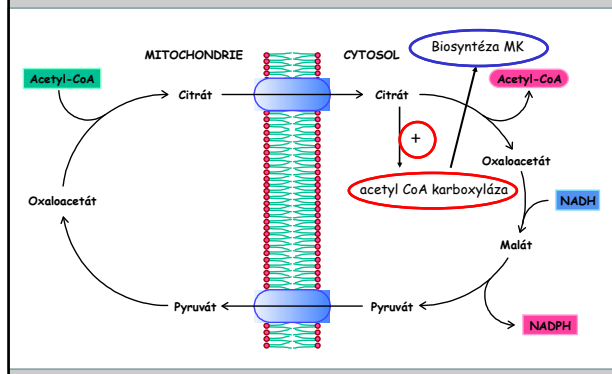
Klíčovým krokem syntézy mastných kyselin je tvorba malonyl CoA



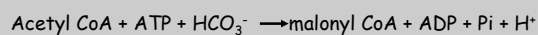
Katalyzuje **acetyl CoA karboxylasa** (obsahuje biotin) a je allostericky aktivována nadbytkem citrátů, naopak je inhibována nadbytkem Acetyl CoA, které nejsou dostatečně rychle esterifikovány. Dva kroky katalýzy.

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

Transfer acetylCoA do cytosolu

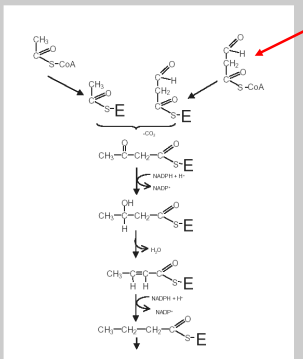


Klíčovým krokem syntézy mastných kyselin je tvorba malonyl CoA.

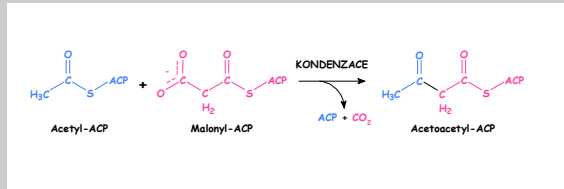


Katalyzuje **acetyl CoA karboxylasa** (obsahuje biotin).

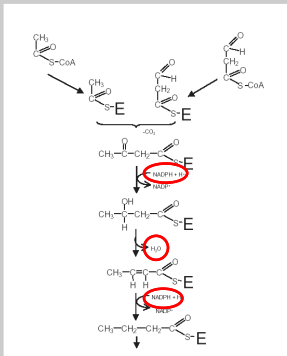
Biosyntéza mastných kyselin



Kondenzace - zjednodušeně



Biosyntéza mastných kyselin



Kondenzace

Redukce I.

Dehydratace

Redukce II.

Rozdíly mezi odbouráváním a syntézou mastných kyselin

1. Syntéza mastných kyselin probíhá v cytoplasmě, odbourávání v matrix mitochondrií.
2. Meziproducty syntézy mastných kyselin jsou kovalentně vázány na sulfhydrylové skupiny ACP (acyl carrier protein), kdežto meziproducty degradace jsou vázány na SH skupinu CoA.
3. Enzymy syntézy vytvářejí polypeptidový řetězec (synthasa mastných kyselin). Enzymy degradace jsou umístěny 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, oxidační činidla 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.

Živočišné 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

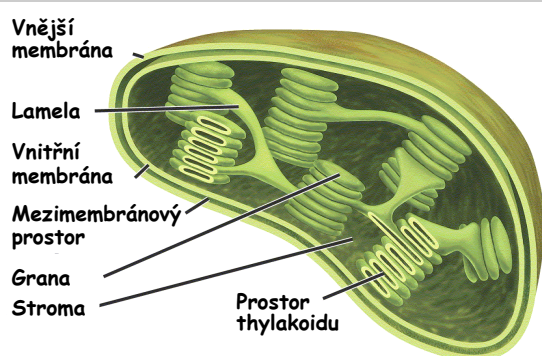
C_3 rostliny (Calvinův - Bensonův cyklus)

Fotorespirace

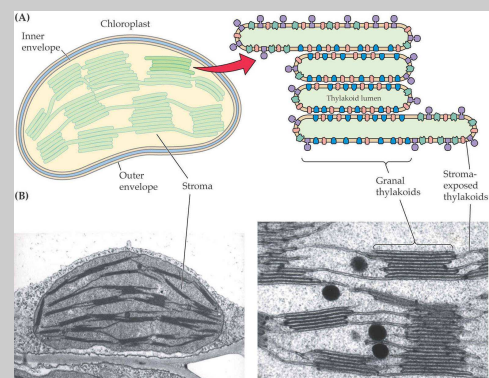
C_4 rostliny (Hatch-Slackův cyklus)

CAM rostliny

Chloroplast



Chloroplast - fotosyntetická organela eukaryot



Pigmenty a antény

Struktury chlorofylů

The diagram shows the complex structure of Chlorophyll a. It features a central magnesium atom coordinated by four nitrogen atoms in a porphyrin-like ring. Various side groups are attached, including phytyl chains at positions R_a, R_b, and R_c. The structure is divided into five regions labeled I through V.

The diagram shows the structure of Fe-protoporphyrin IX. It has a central iron atom coordinated by four nitrogen atoms. It includes a vinyl group, a propionate side chain, and two phytyl chains. The structure is also divided into five regions labeled I through V.

	R _a	R _b	R _c	R _d
Chlorofil a	-CH ₂ CH ₃	-CH ₃	-CH=CH-CH ₃	P
Chlorofil b	-CHO	-CH ₃	-CH=CH-CH ₃	P
Bakteriochlorofil a	-CH=CH-CH ₃	-CH ₃	-CH=CH-CH ₃	P
Bakteriochlorofil b	-CH=CH-CH ₃	-CH ₃	-CH=CH-CH ₃	P nebo Q

P značí, že mezi C3 a C4 se nerychlují dva methyl zoster.

Pheophytin a

Pheophorbide a

Pheophytin b

Pheophorbide b

The diagram illustrates the structure of a photosynthetic reaction center. At the top, a yellow circle labeled 'SVĚTLO' (light) emits a beam towards a grid of yellow squares representing the 'VNITROTHYLAKOIDOVÝ PROSTOR' (stroma lamellar space). This grid is part of the 'anténový komplex' (antenna complex), which contains 'molekuly chlorofylu v anténovém komplexu' (chlorophyll molecules in the antenna complex). The antenna complex is connected to a cylindrical structure labeled 'reakční centrum' (reaction center). Inside this cylinder, a 'speciální pár molekul chlorofylu v reakčním centru' (special pair of chlorophyll molecules in the reaction center) is shown. A red arrow points from this special pair to the text 'vysokoenergetický elektron' (high-energy electron). The entire structure is bounded by a 'membrána thylakoidu' (thylakoid membrane). The space outside the membrane is labeled 'STROMA'.

Přeměny světelného záření po dopadu na povrch listu

Rostlina je zelená díky chlorofylu.

Ale proč je chlorofyl zelený?

Ale proč je chlorofyl zelený?

Absorpční spektra různých fotosyntetických pigmentů.

The graph illustrates the absorption spectra of various photosynthetic pigments and the solar spectrum. The x-axis represents the wavelength (Vlnová délka) in nanometers (nm), ranging from 400 to 700. The y-axis represents Absorbance. The solar spectrum (Sluneční spektrum) is shown as a yellow curve, peaking around 480 nm. The absorption spectra of the pigments are shown as colored curves: Chlorophyll a (green), Chlorophyll b (blue), Karotenoidy (orange), Fykoerythrin (purple), and Fykocyanin (pink). Chlorophyll a and b have peaks in the blue and red regions. Karotenoids peak in the blue-green region. Fykoerythrin and Fykocyanin peak in the green and yellow regions.

Pigment	Peak Wavelength (nm)
Sluneční spektrum	~480
Chlorophyll a	~430, ~660
Chlorophyll b	~450, ~640
Karotenoidy	~480
Fykoerythrin	~530
Fykocyanin	~620

Primární procesy fotosyntézy

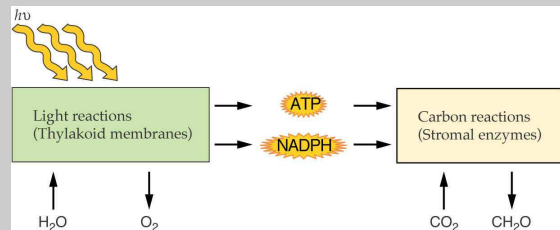
Procesy spojené s absorpcí a přeměnou světelné energie v energii chemickou

Procesy: Fotolýza vody
Cyklický a necyklický transport e^-

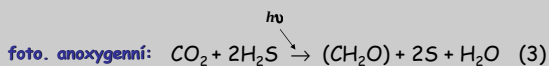
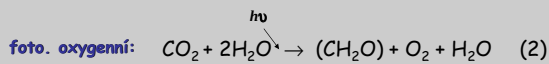
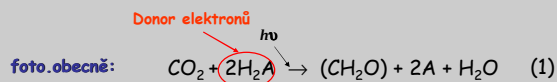
Sekundární procesy fotosyntézy

Fixace CO_2 a jeho následná redukce na cukr

Vstupy a výstupy látek a energie v primárních procesech oxygenní fotosyntézy



Přehled fotosyntézy - souhrnná reakce



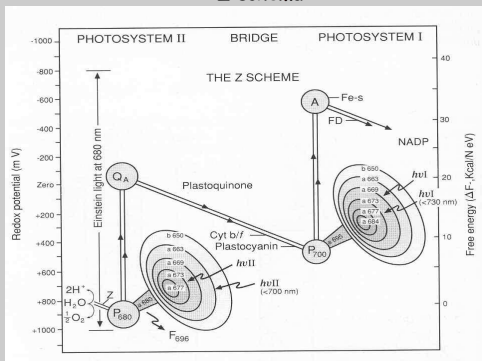
Primární procesy fotosyntézy

Realizovány dvěma fotosystémy, které se vzájemně liší složením pigmentů

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

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

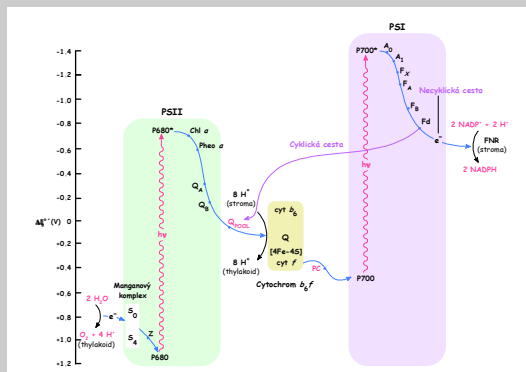
Schéma přenosu elektronů v thylakoidní membráně Z schéma



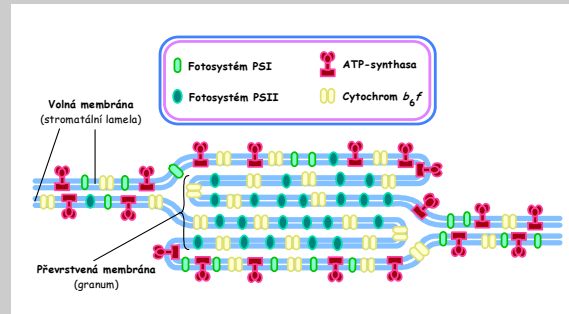
Fotolýza vody - tvorba kyslíku

- PS II (P680, fotosystém II) obsahuje centrum uvolňující kyslík (oxygen evolving center-OEC).
- Působením světelných kvant (fotonů) zde dochází k rozkladu molekul vody
 $2 H_2O \rightarrow O_2 + 4 H^+ + 4 e^-$
- 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.

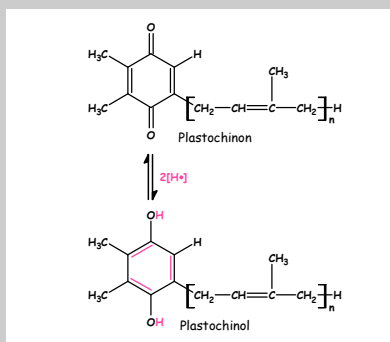
Diagram Z-schéma



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



Plastochinon (Q) - plastochinol (QH2)



Energetický výtěžek světelné fáze fotosyntézy

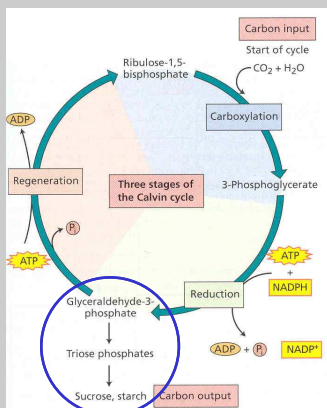
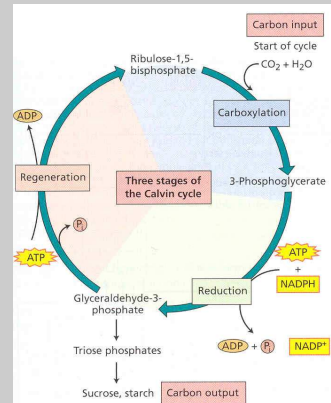
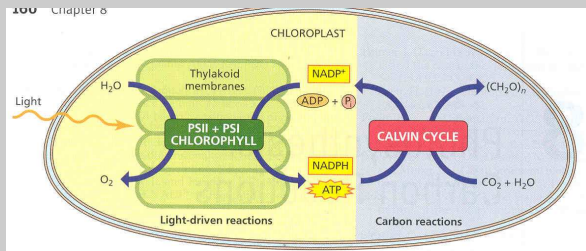
- Absorpce 4 fotonů PSII generuje 1 molekulu O_2 a uvolní se 4 protony do dutiny thylakoidu.
- 2 molekuly plastochinolu jsou oxidovány komplexem b_6f za uvolnění 8 protonů do dutiny thylakoidu.
- Elektrony ze 4 molekul redukovaného plastocyaninu jsou za účasti dalších 4 absorbovaných fotonů předány na ferredoxin.
- Čtyři molekuly redukovaného 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 b_6f komplex, za současného transportu protonů do thylakoidů. Cytochrom b_6f předá elektrony na plastocyanin (PC) a ten regeneruje fotooxidovaný P700 v PSI. Elektrony emitované z PSI redukuje přes řetězec přenašečů $NADP^+$ na NADPH. Necyklický proces. V cyklickém procesu se elektrony vrací zpět na cytochrom b_6f a přitom se přendávají další protony do thylakoidu.

Calvin-Bensonův cyklus (cyklus PRC)

Fotosyntetické procesy v chloroplastech - souhrn



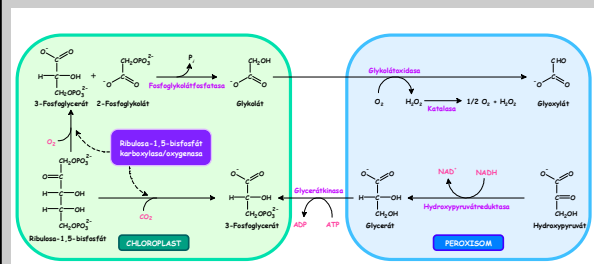
Biosyntéza sacharidů:

- 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 -amylóza**, je syntetizována v stromatu chloroplastu jako dočasná skladovatelná forma glukózy.
- **α -Amylóza** je také syntetizována jako dlouhodobá skladovatelná forma v jiných částech rostlin jako jsou listy, semena a kořeny.
- **Celulóza** 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.

Fotorespirace

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

Oxygenasová reakce RUBISCA. Chloroplast - peroxisom (glyoxysom).



Oxygenasová reakce RUBISCA.

Peroxisom - mitochondrie.

The diagram illustrates the C₂ cycle (glyoxylate shunt) involving the peroxisome and mitochondrion:

- Peroxisom (Blue box):**
 - Glyoxylát** (Oxaloacetate) is converted to **Glycin** (Glycine).
 - Hydroxypyruvát** (Hydroxypyruvate) is converted to **Glyoxylát** by the enzyme **TRANSAMINASE**, which releases **[NH₄]**.
- Mitochondrie (Pink box):**
 - Glycin** is converted to **Serin** (Serine) with the release of **CO₂**.
 - Serin** is converted back to **Hydroxypyruvát** by the enzyme **TRANSAMINASE**, which releases **[NH₄]**.

Co je důsledkem oxygenační aktivity Rubisco ?

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

**CO₂ koncentrační
mechanismy
rostlin C4**

