

*«Окислительные процессы принадлежат к разряду тех процессов живого организма, которые не только больше всего бросаются в глаза, но и оказываются самыми важными, т.к. служат источником энергии живых существ»  
Леонор Михаэлис, 1936 г.*

---

Совокупность окислительных реакций, происходящих в биологических объектах и обеспечивающих их энергией и метаболитами для осуществления процессов жизнедеятельности, называется ***биологическим окислением.***

# ФУНКЦИИ БИОЛОГИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ

---

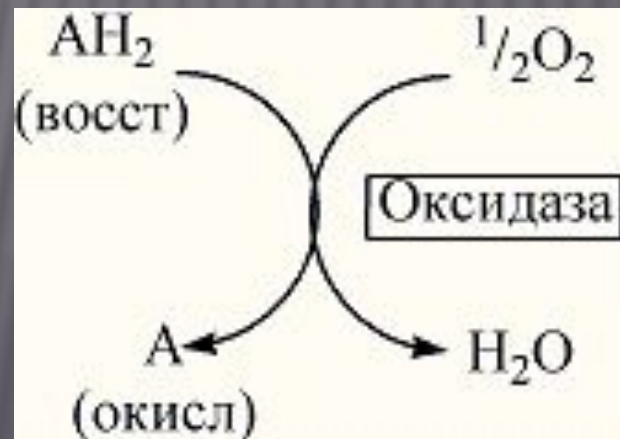
1. Энергетическое обеспечение:
  - а) поддержания температуры тела;
  - б) биолюминесценции (свечения);
  - в) химических синтезов;
  - г) осмотических явлений;
  - д) электрических процессов;
  - е) механической работы.
2. Синтез важнейших (ключевых) метаболитов.
3. Регуляция обмена веществ.
4. Устранение вредных для клетки продуктов обмена (шлаков).
5. Детоксикация проникших в организм чуждых соединений – ксенобиотиков (пестицидов, препаратов бытовой химии, лекарственных средств, промышленных загрязнений и т.п.).

# ФЕРМЕНТЫ БИОЛОГИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ

Разнообразные реакции биологического окисления ускоряются многочисленными ферментами **оксидоредуктазами**, которые, как правило, встроены в биологические мембраны, причем очень часто в виде ансамблей.

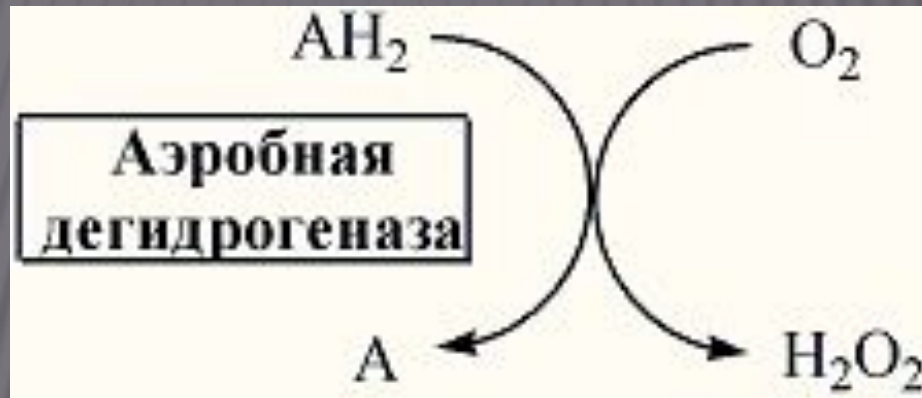
Их разделяют на 5 групп:

1. **Оксидазы** (катализируют удаление водорода из субстрата, используя при этом в качестве акцептора водорода только кислород)



# ФЕРМЕНТЫ БИОЛОГИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ

2. **Аэробные дегидрогеназы** (в отличие от оксидаз они могут использовать в качестве акцептора водорода не только кислород, но и искусственные акцепторы)



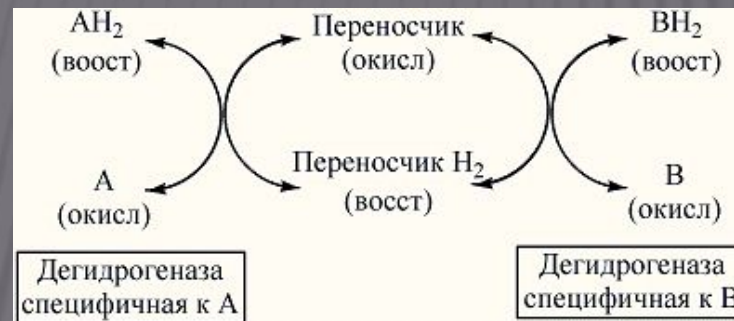


# ФЕРМЕНТЫ БИОЛОГИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ

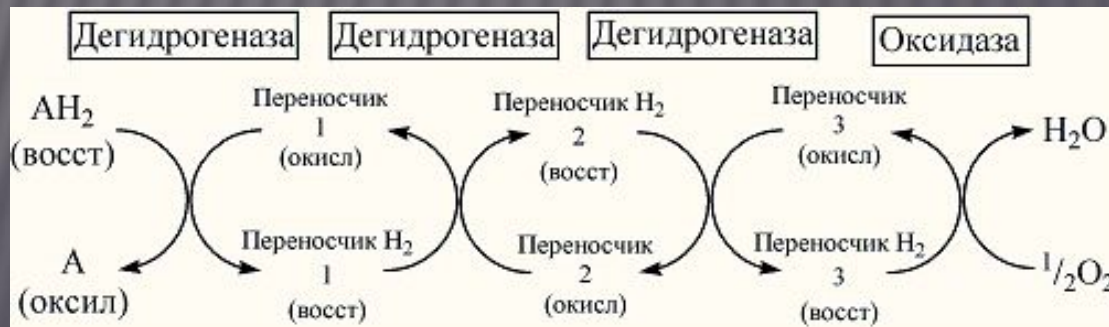
3. **Анаэробные дегидрогеназы** (не способны использовать кислород в качестве акцептора водорода)

Выполняют две главные функции:

- а. Перенос водорода с одного субстрата на другой



- б. Компонент дыхательной цепи, обеспечивающий транспорт электронов от субстрата на кислород



# ФЕРМЕНТЫ БИОЛОГИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ

---

4. **Гидроксипероксидазы** (используют в качестве субстрата перекись водорода или органические перекиси)
5. **Оксигеназы** (катализируют прямое введение кислорода в молекулу субстрата)

# ТИПЫ БИОЛОГИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ

---

Существуют 2 типа биологического окисления:

## 1. *Свободное окисление*

Окисление, не сопряженное с фосфорилированием АДФ и не сопровождающееся трансформацией энергии, выделяющейся при окислении, в энергию макроэргических связей.

При свободном окислении высвобождающаяся энергия переходит в тепловую и рассеивается.

## 2. *Окисление, сопряженное с фосфорилированием АДФ*

Этот тип биологического окисления осуществляется двумя путями:

- а) субстратное фосфорилирование
- б) окислительное фосфорилирование





# СВОБОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ

---

Реакции свободного окисления органических соединений в живой природе и ускоряющие их ферментные системы многообразны. Этим путем непосредственно окисляются не только многочисленные природные и неприродные субстраты, но и восстановленные коферменты (НАДН, НАДФН, ФАД·Н<sub>2</sub> и др.), образовавшиеся при действии первичных и вторичных дегидрогеназ.

Реакции свободного окисления протекают в цитозоле, на мембранах различных субклеточных структур, в ядерном аппарате клетки. Основным средоточием их являются *мембраны эндоплазматической сети* (ЭПС).

Так как мембраны ЭПС при гомогенизации клеток и фракционировании субклеточных частиц гомогената дают фракцию микросом, то реакции окисления на мембранах ЭПС называются *микросомальным окислением*.

# ОСОБЕННОСТИ МИКРОСОМАЛЬНОЙ ДЫХАТЕЛЬНОЙ ЦЕПИ

---

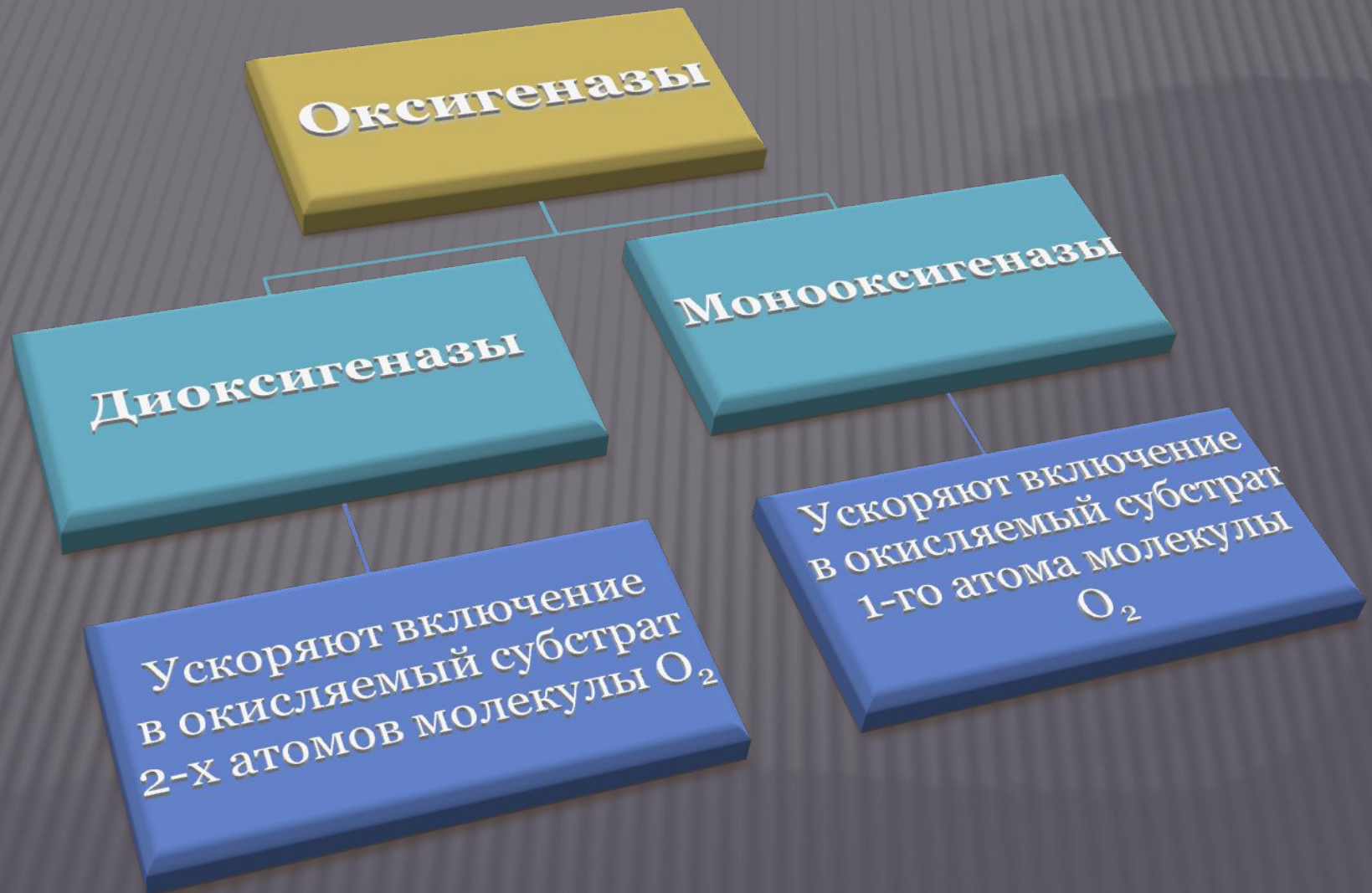
1) Несмотря на наличие ферментов цепи переноса электронов, ни в одном пункте этой цепи не происходит сопряжения с фосфорилированием АДФ.

2) Своеобразие структуры и функциональной активности цитохромов  $b_5$  и P-450, входящих в ее состав.

3) Высокое сродство терминальной оксидазы микросомальных цепей к кислороду, позволяющее ей конкурировать за кислород с митохондриальной цитохромоксидазой.

# ФЕРМЕНТЫ СВОБОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ

---



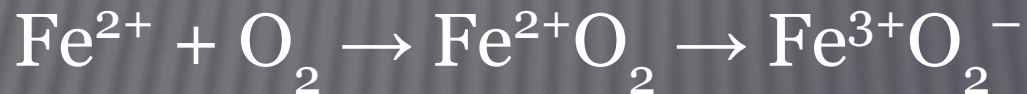


# ПРИМЕРЫ ДИОКСИГЕНАЗНЫХ РЕАКЦИЙ

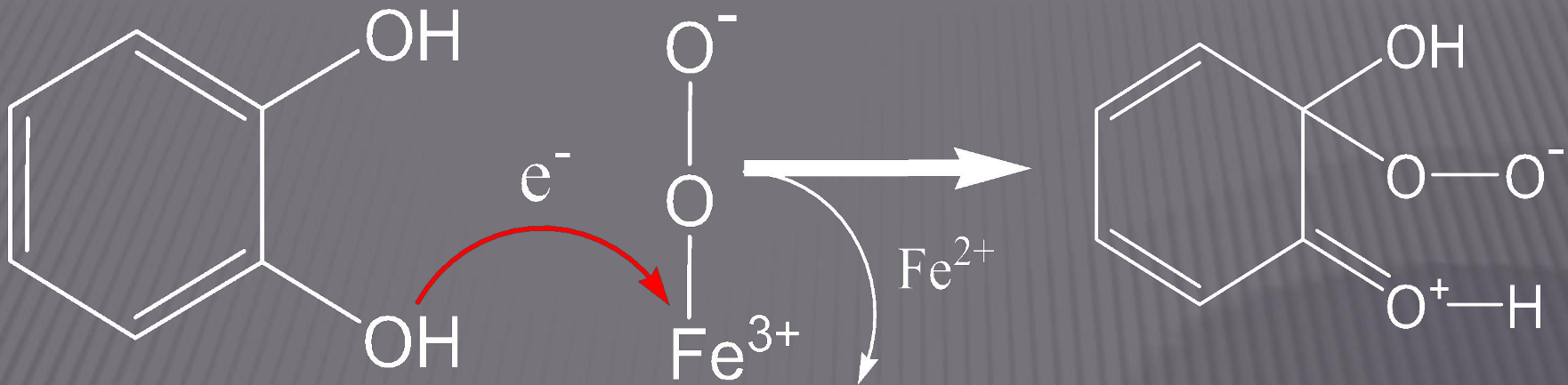
---

**Пирокатехаза** (катехол: кислород-1,2-оксидоредуктаза дециклизующая)

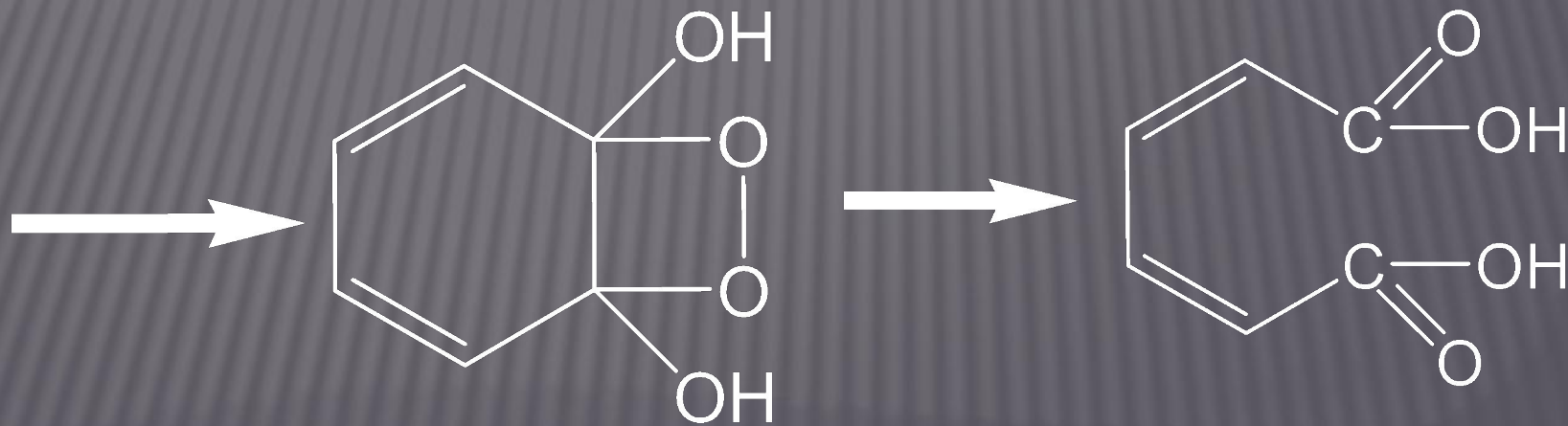
Она содержит в активном центре два прочно связанных атома Fe, которые, согласно О. Хайаиши, соединяются с молекулярным кислородом в комплекс, где кислород далее активируется:







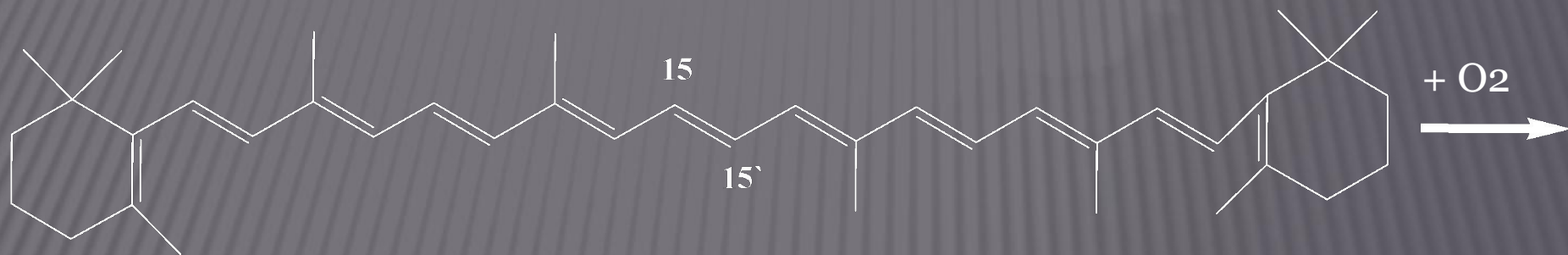
Ī è őî ê àòãõèí



Ī óêîíî âàÿ ê èñëî òà

# ПРИМЕРЫ ДИОКСИГЕНАЗНЫХ РЕАКЦИЙ

## Превращение $\beta$ -каротина в витамин А

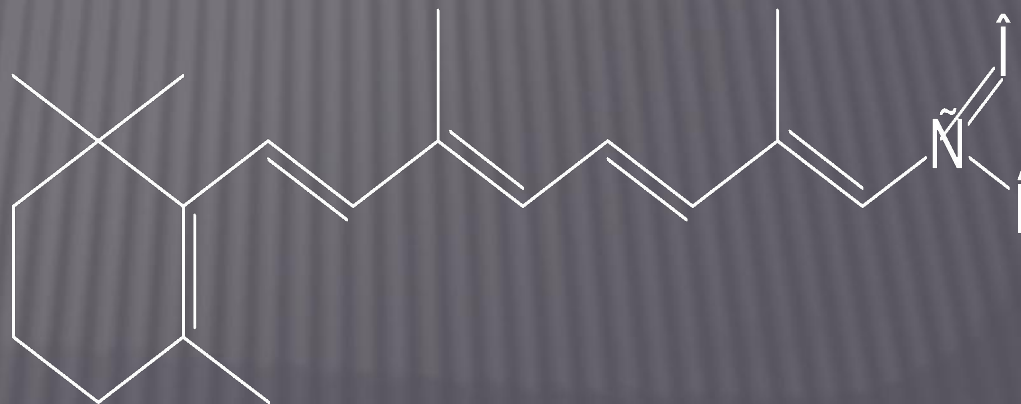


+ O<sub>2</sub>



$\beta$ -каротин

$\beta$ -каротин-15,15'-оксигеназа<sub>2</sub>  
(содержит Fe<sup>2+</sup>)



Ретиналь (витамин А)

# СВОБОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПРИ УЧАСТИИ МОНООКСИГЕНАЗ

**Фенолгидроксилаза** (фенол-2-монооксигеназа):



Фенол



Пирокатехин



Окисление,  
сопряженное с  
фосфорилированием  
АДФ

```
graph TD; A[Окисление, сопряженное с фосфорилированием АДФ] --- B[Субстратное фосфорилирование]; A --- C[Окислительное фосфорилирование]
```

Субстратное  
фосфорилирование

Окислительное  
фосфорилирование





---

**Субстратное фосфорилирование** – такой вид биологического окисления, при котором:

- ✓ макроэргическая связь возникает в момент непосредственного окисления субстрата,
- ✓ затем тем или иным путем передается на фосфатный остаток,
- ✓ который, в свою очередь, используется для фосфорилирования АДФ, т.е. синтеза АТФ.

*Окисление, сопряженное с фосфорилированием АДФ на уровне субстрата.*

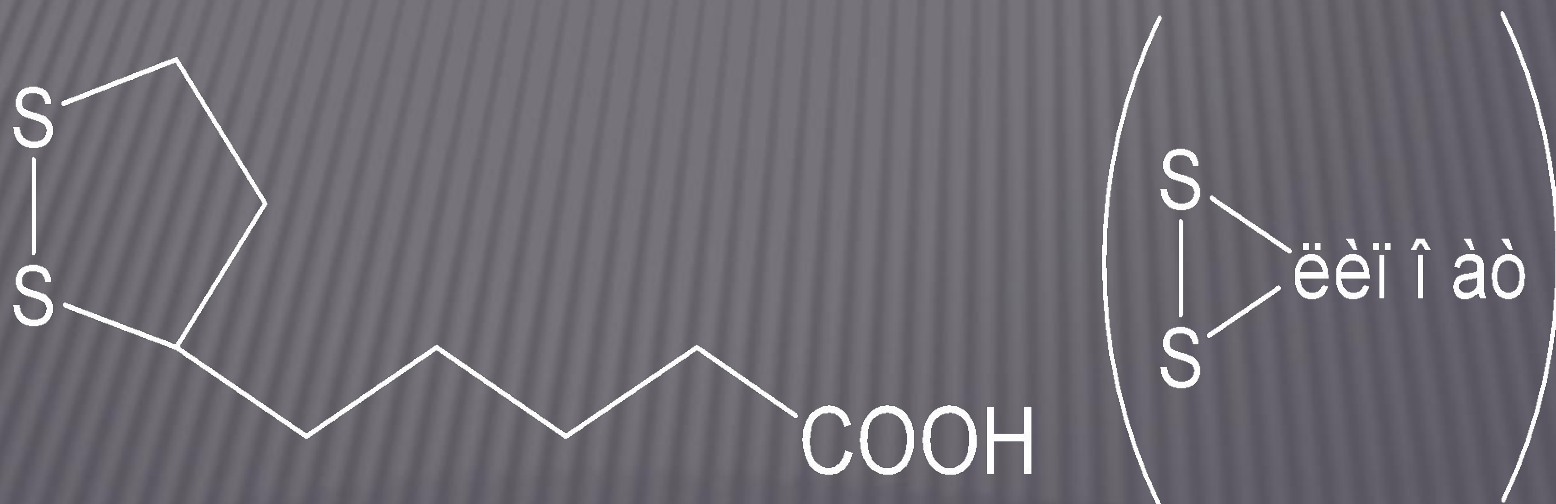
# ПРИМЕРЫ РЕАКЦИИ СУБСТРАТНОГО ФОСФОРИЛИРОВАНИЯ

---

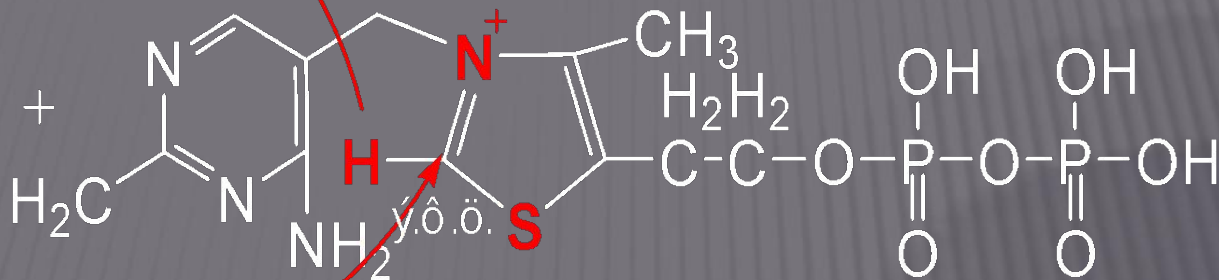
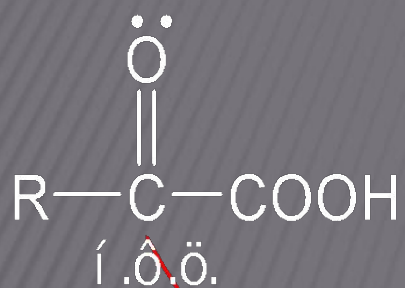
- При окислении 3-фосфоглицеринового альдегида (3-ФГА) в 2-фосфоглицериновую кислоту (2-ФГК) – *гликолиз*;
- При превращении фосфоенолпировиноградной кислоты (ФЕП) в пировиноградную (пируват, ПВК) – *гликолиз*;
- При превращении  $\alpha$ -кетоглутаровой кислоты в янтарную (*реакция цикла Кребса*).

# ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕКАРБОКСИЛИРОВАНИЕ А-КЕТОГЛУТАРОВОЙ КИСЛОТЫ

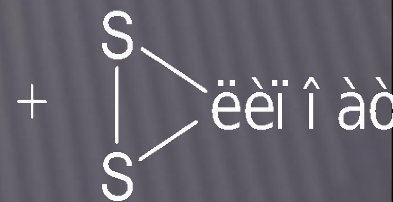
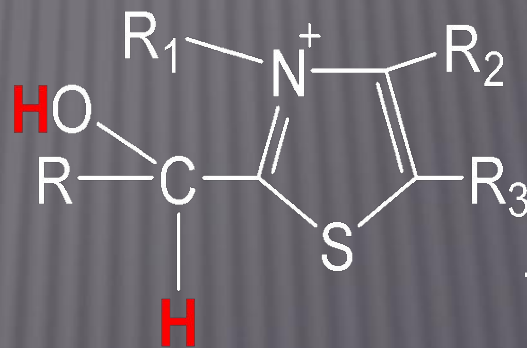
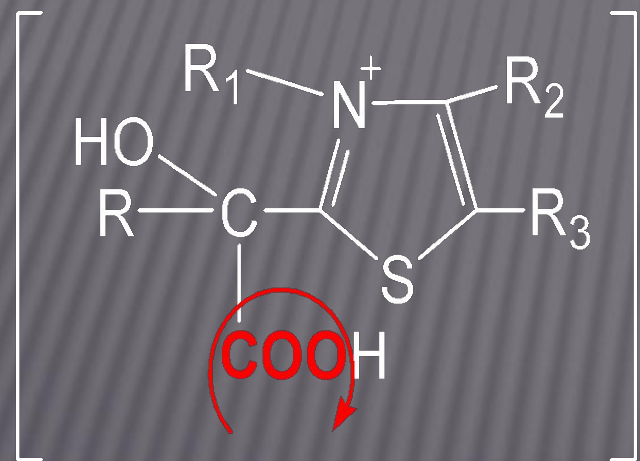
На этом участке цикла Кребса донором электронов является *оксиацетилтиаминпирофосфат*; акцептором электронов – *липоевая кислота*:



Липоевая кислота



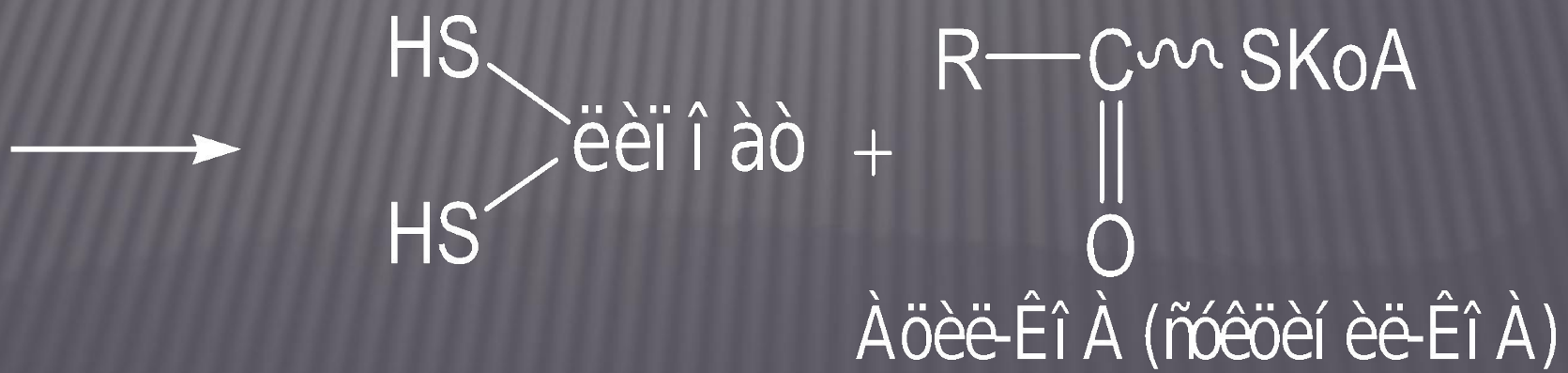
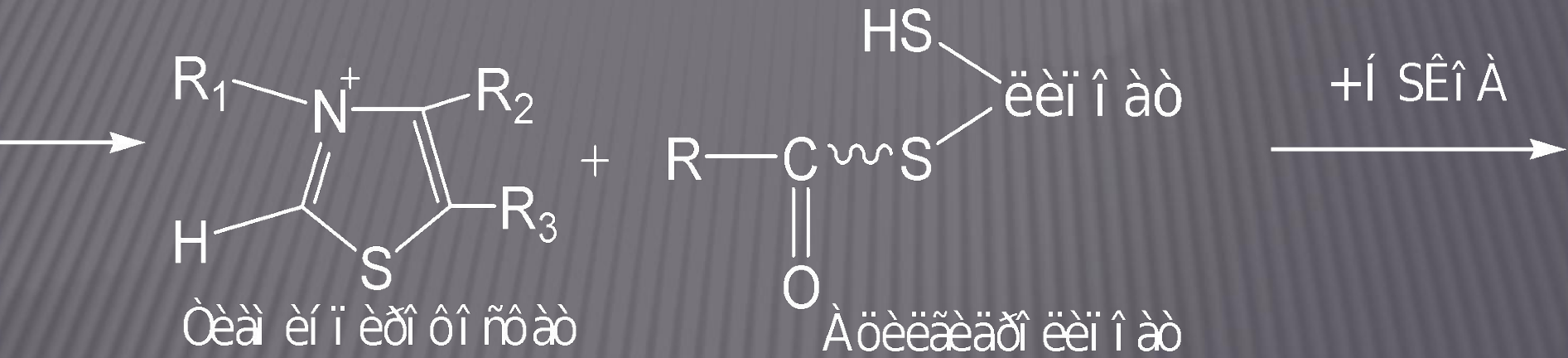
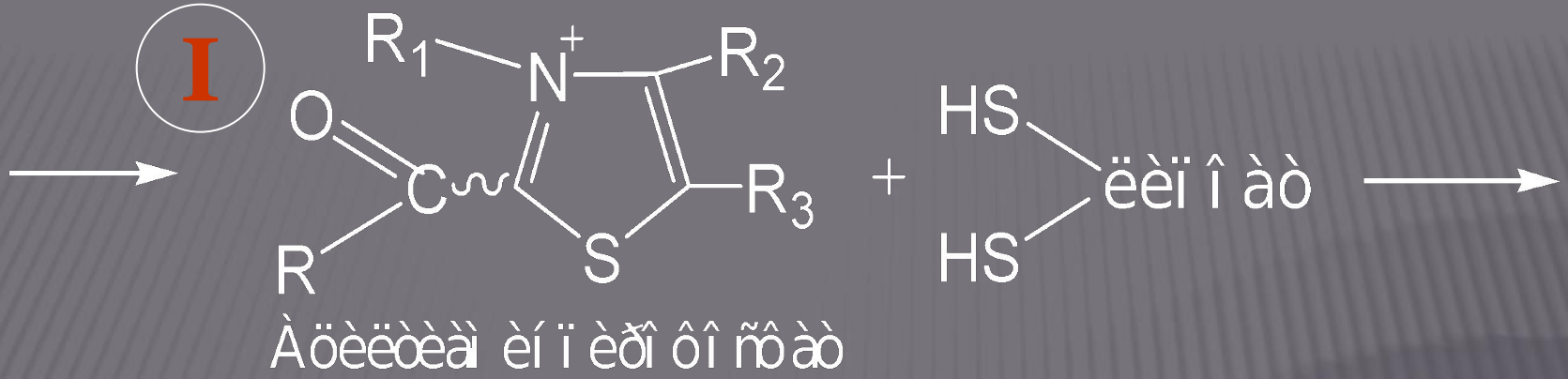
Oèàì èí ì èõî ôî ñò àò (âèòàì èí Â<sub>1</sub>)



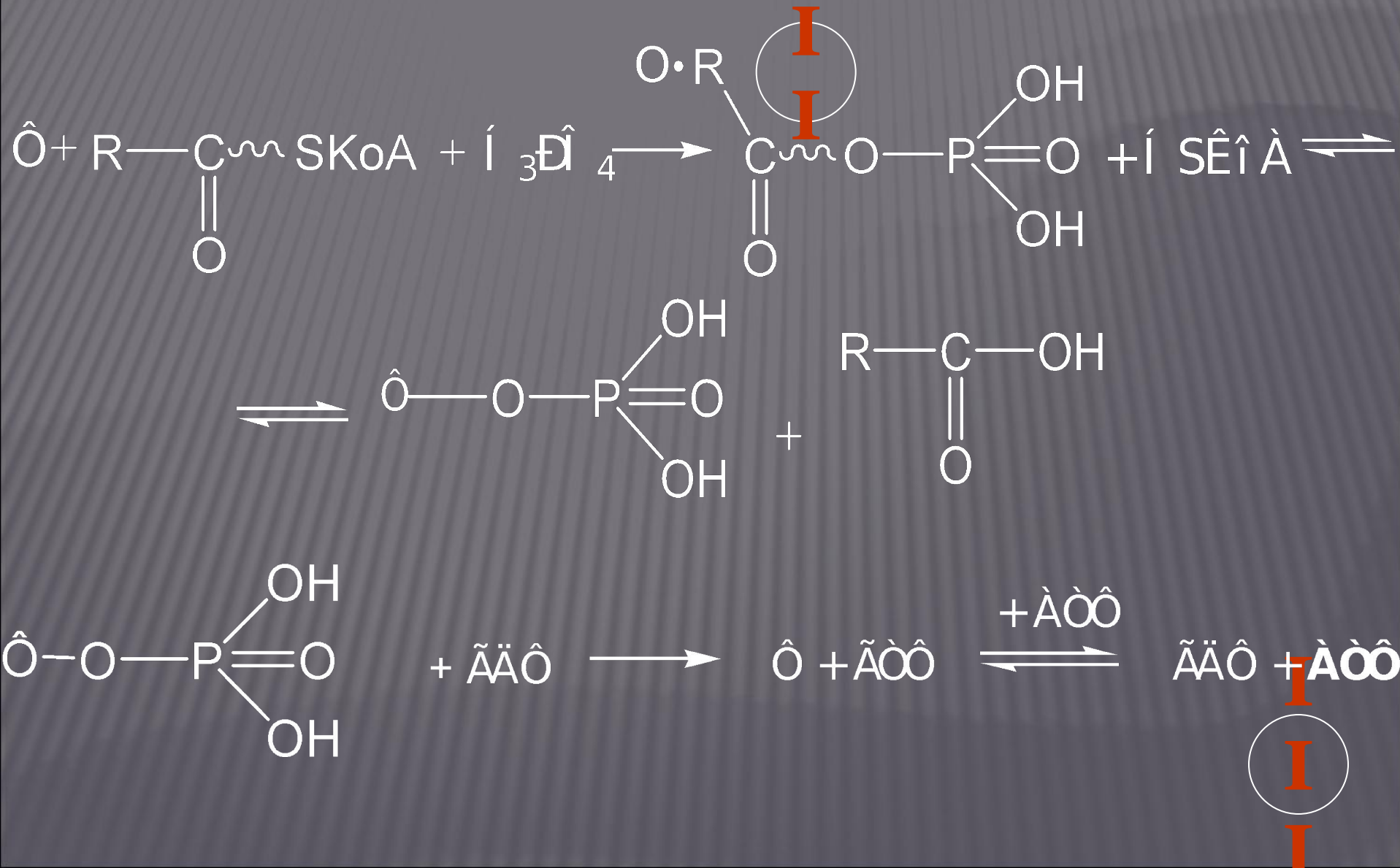
î êñèàöèèòèàì èí ì èõî ôî ñò àò



**I**



На следующих этапах в реакцию вступает фермент (сукцинат: КоА-лигаза):



# Окислительное эфорилирование

# ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ

---

Это сопряжение окисления с синтезом АТФ, когда атомы водорода с коферментов дегидрогеназ, принимающих участие в окислении субстратов, передаются в **оксидоредуктазную цепь**, где сопряжено с переносом ионов  $H^+$  и электронов на молекулярный кислород происходит активирование неорганического фосфата и при его посредстве – фосфорилирование АДФ с образованием АТФ

Окисляемый субстрат в этом случае непосредственного участия в активировании неорганического фосфата не принимает

Сопряжение окисления с фосфорилированием идет главным образом на **внутренних мембранах митохондрий**



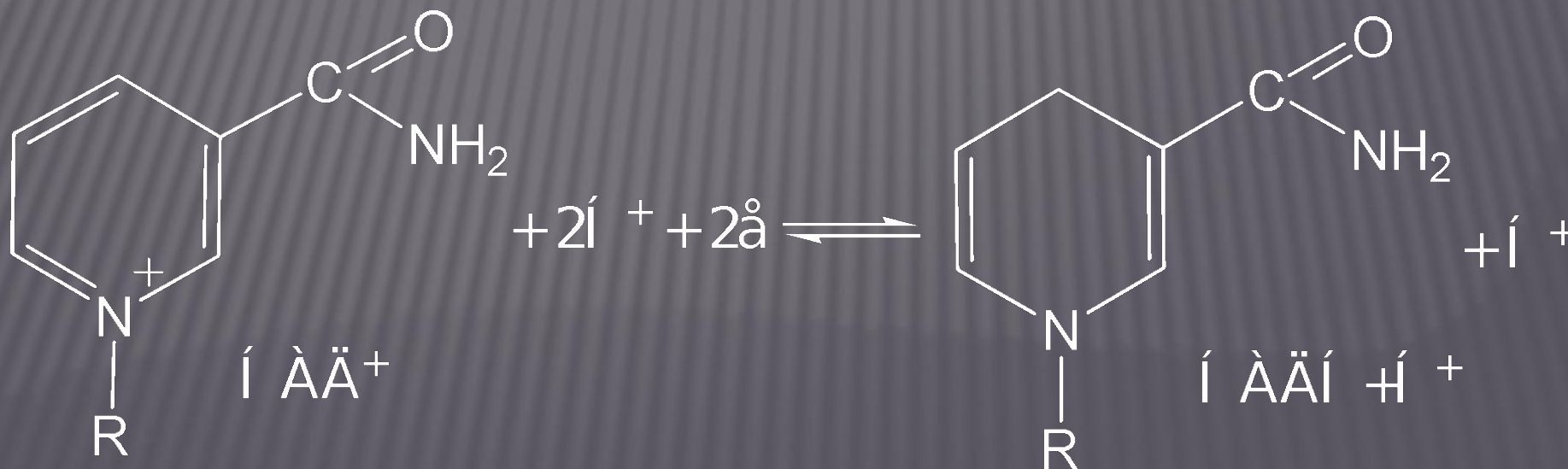


# ПИРИДИНОВЫЕ ДЕГИДРОГЕНАЗЫ

Коферменты – НАД и НАДФ

Универсальный донор атомов Н для дыхательной цепи ферментов – НАДН<sub>2</sub>

Если при окислении субстрата возникает НАДФН<sub>2</sub>, то осуществляется реакция:



# ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ ПИРИДИНОВЫХ ДЕГИДРОГЕНАЗ

---

1. Легкая обратимость.
2. Коферменты легко отделяются от белковой части, обладают высокой подвижностью, что позволяет им переносить атомы H, ионы  $H^+$  и электроны из одной части клетки в другую.
3. НАД и НАДФ способны принимать атомы H от большого числа субстратов, окислительно-восстановительные потенциалы которых ниже (-0,32В).

# ФЛАВИНОВЫЕ ДЕГИДРОГЕНАЗЫ

---

Коферменты – ФМН и ФАД.

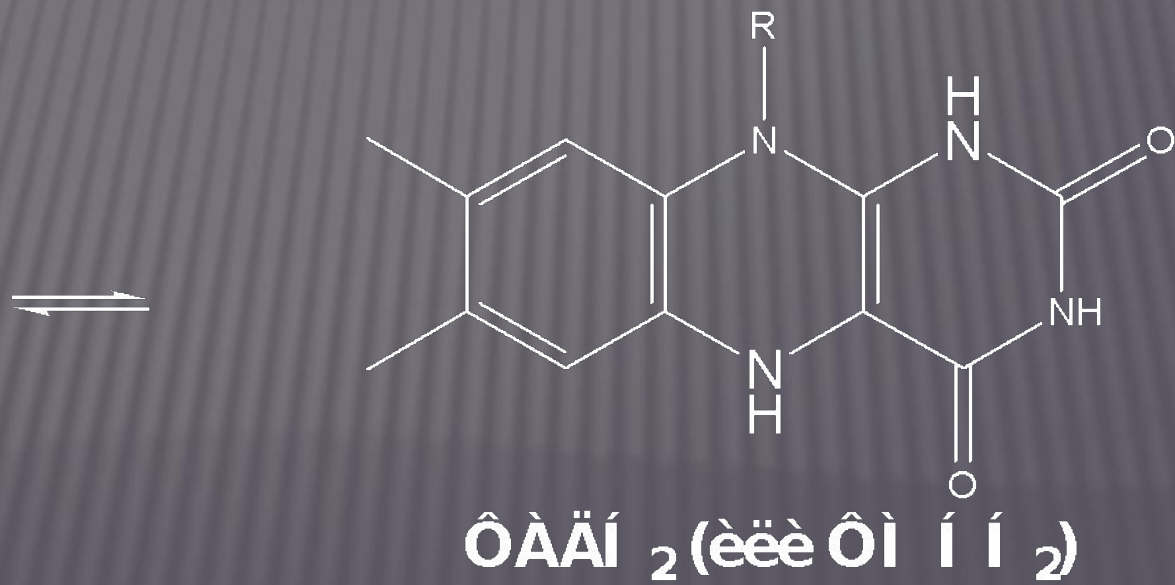
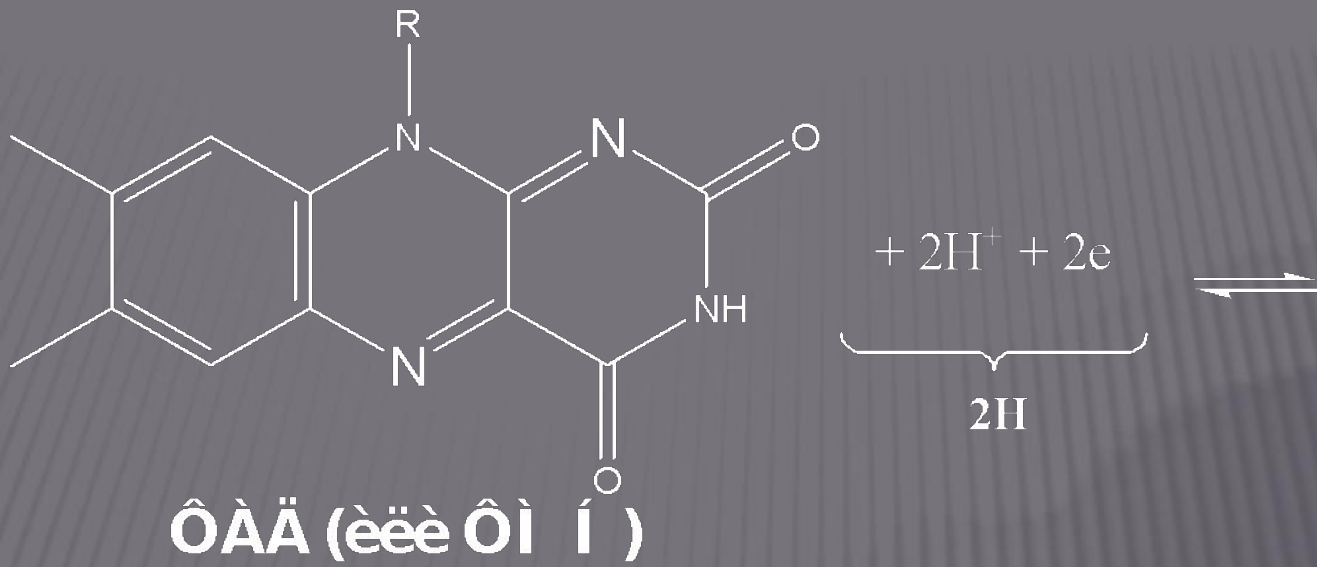
Флавиновые ферменты являются акцепторами атомов водорода и осуществляют перенос их от НАДН<sub>2</sub>:



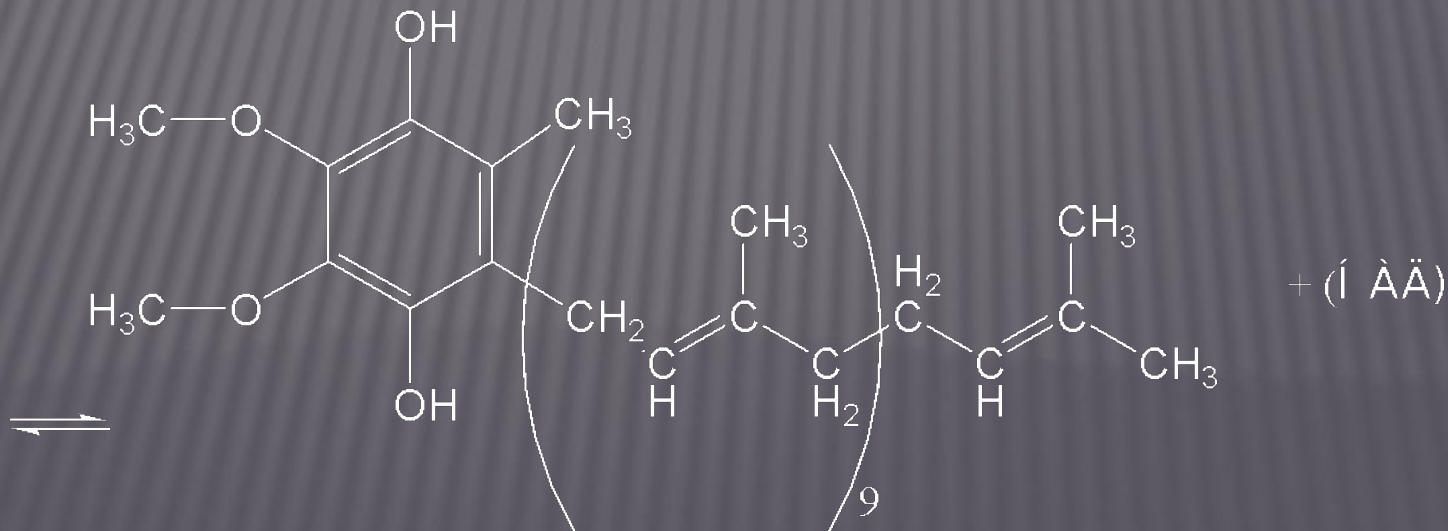
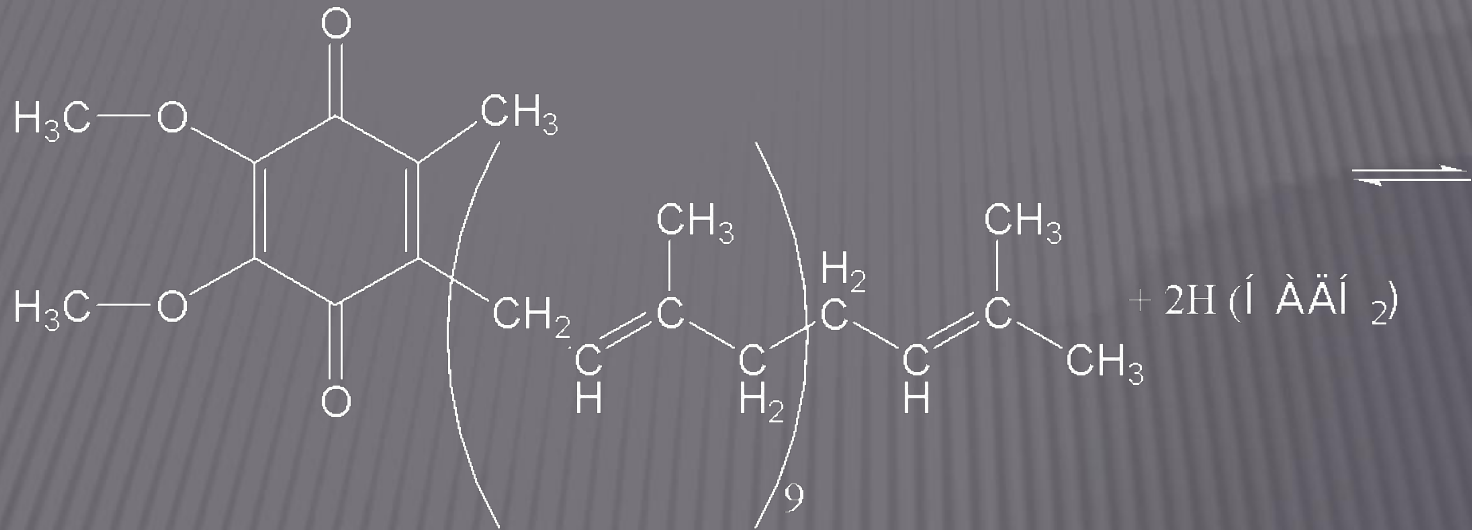
В некоторых случаях (при окислении янтарной кислоты в цикле Кребса или при окислении жирных кислот) флавиновые ферменты могут играть роль первичных дегидрогеназ.

ФМН и ФАД очень прочно связаны с апоферментом и не отщепляются от него ни на одной стадии каталитического цикла.

Активной частью молекул ФАД и ФМН является изоаллоксазиновое кольцо рибофлавина, к атомам азота которого могут присоединяться 2 атома водорода:



# КОФЕРМЕНТ Q (УБИХИНОН)



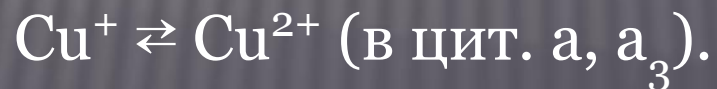


# ЦИТОХРОМЫ

---

Дальнейший перенос электронов от КоQ на кислород осуществляет система цитохромов, состоящая из ряда гемопротеидов, расположенных в порядке возрастания окислительно-восстановительных потенциалов, что обеспечивает упорядоченную передачу электронов. Цитохромы а и а<sub>3</sub> содержат в своем составе еще и атомы меди.

При транспорте электронов в направлении увеличения окислительно-восстановительных потенциалов происходят процессы:





---

Самой примечательной особенностью дыхательной цепи ферментов является наличие в ней участков, где соседние компоненты резко отличаются значениями окислительно-восстановительных потенциалов.

Именно здесь происходит сопряжение окисления с фосфорилированием АДФ, т.к. разность энергетических уровней электрона, транспортируемого с огромной скоростью, вполне достаточна для синтеза макроэргической связи и составляет 51 кДж для I, 36 кДж – для II и 80,7 кДж – для III точки сопряжения.

# ХЕМИОСМОТИЧЕСКАЯ ГИПОТЕЗА

*Питер Митчелл, Владимир Петрович Скулачев*

---

Реакции, сопровождающиеся расходом или образованием  $H^+$ , протекают на внутренней мембране митохондрий таким образом, что протоны переносятся с внутренней мембраны на внешнюю, т.е. перенос электронов сопровождается возникновением трансмембранного градиента концентрации ионов  $H^+$  — совершением осмотической работы.

Этот градиент, создающий разность химических ( $\Delta\mu$ ) и электрических ( $\Delta\phi$ ) потенциалов, является источником энергии для протекания эндэргонического процесса образования АТФ.

АТФаза является ферментом, способным использовать градиент концентрации ионов  $H^+$  для обращения процесса гидролиза АТФ.

