

TRANSPORTADORES UNIVERSALES DE ELECTRONES

Coenzimas solubles en agua

NAD^+
 NADP^+

Coenzimas móviles de una a otra enzima

FMN
FAD

Grupos prostéticos de flavoproteínas

Quinonas solubles en lípidos

Ubiquinonas (co enzimo Q)
Plastoquinonas
Menaquinonas

(Moléculas pequeñas, actúan entre dadores de 2 electrones y aceptores de un electrón).

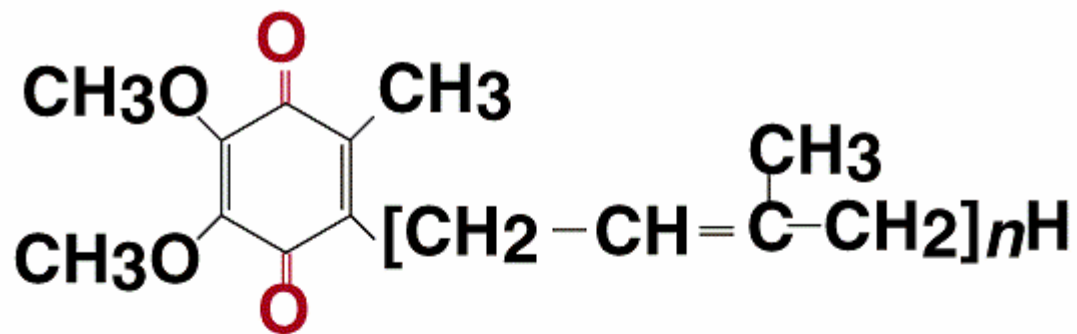
Proteínas, algunas solubles en agua, otras integrales de membrana. Con grupos prostéticos que experimentan óxido-reducción reversible.

Proteínas c/centros fierro-azufre

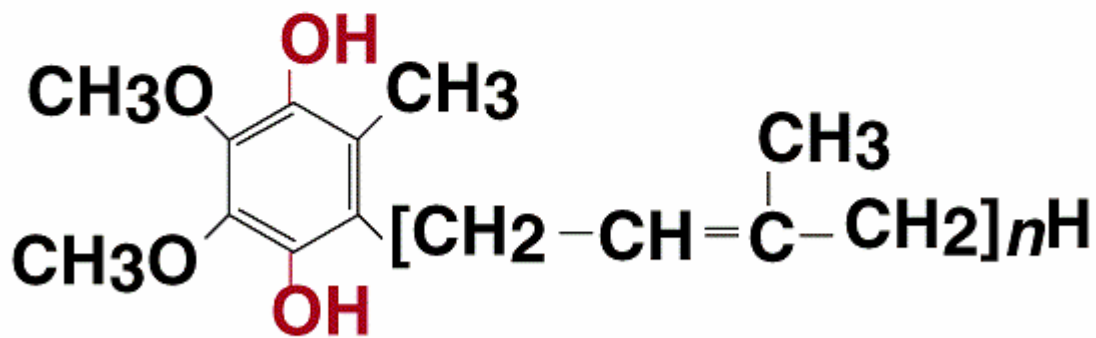
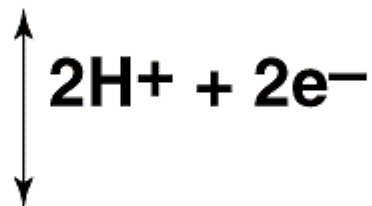
(Moléculas grandes)

Citocromos con grupos Hem

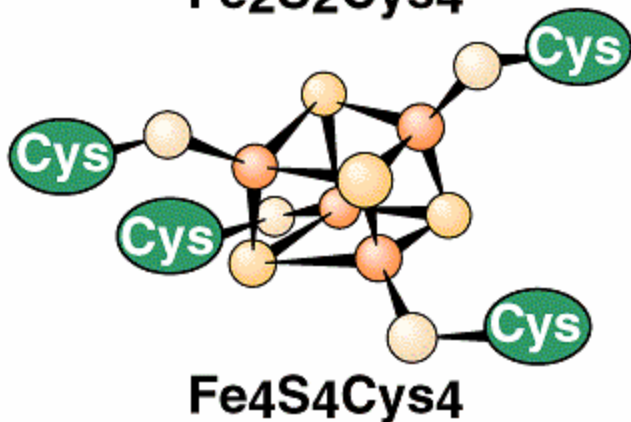
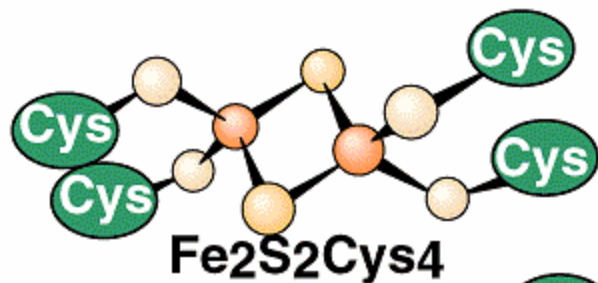
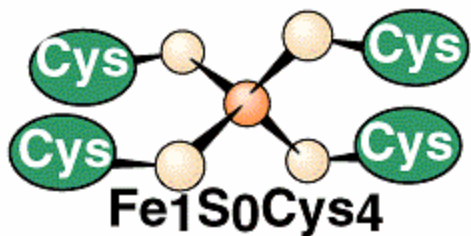
La reducción de estos transportadores durante las reacciones del catabolismo, conserva parte de la energía libre de los sustratos que resultaron oxidados en tales reacciones.



Oxidized coenzyme Q




Reduced coenzyme Q

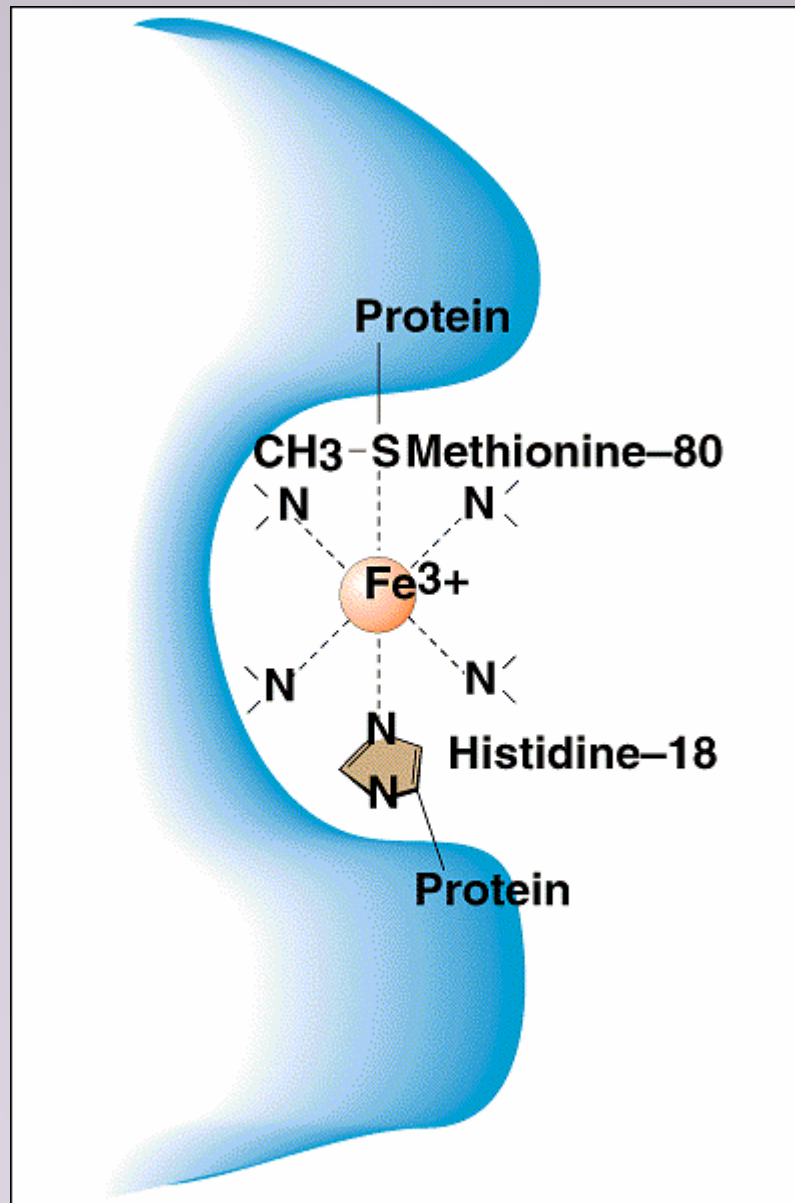


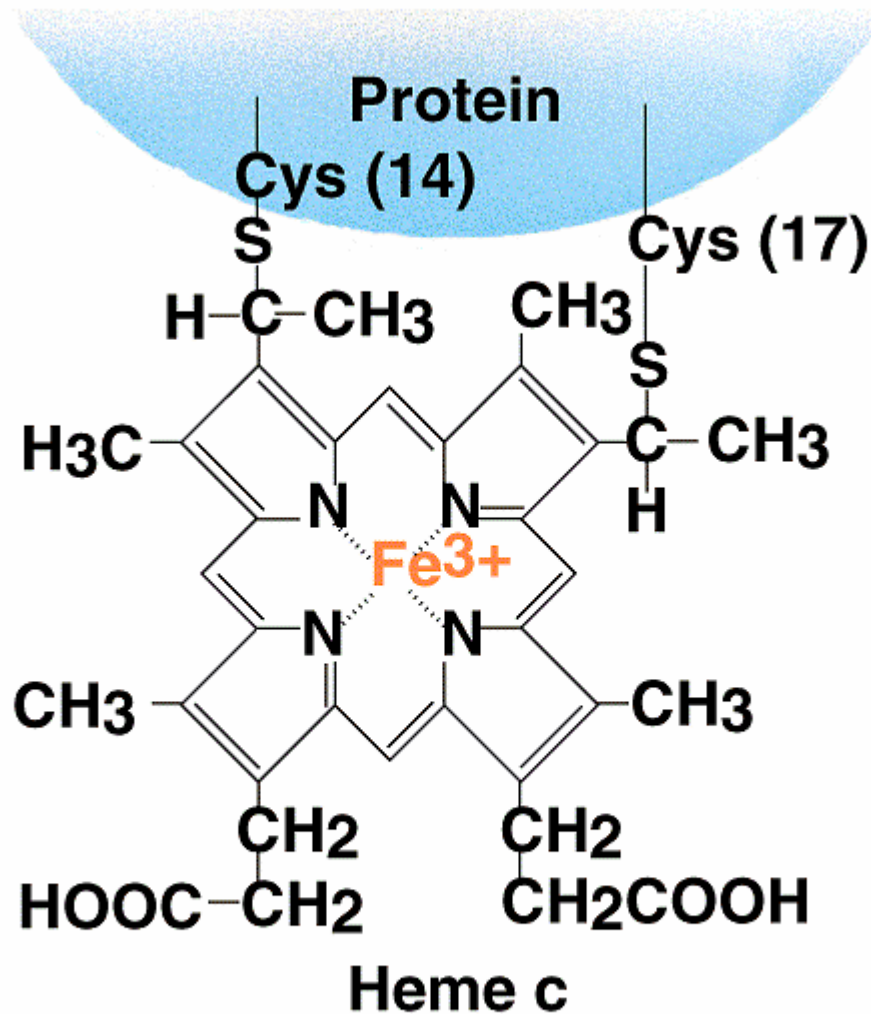
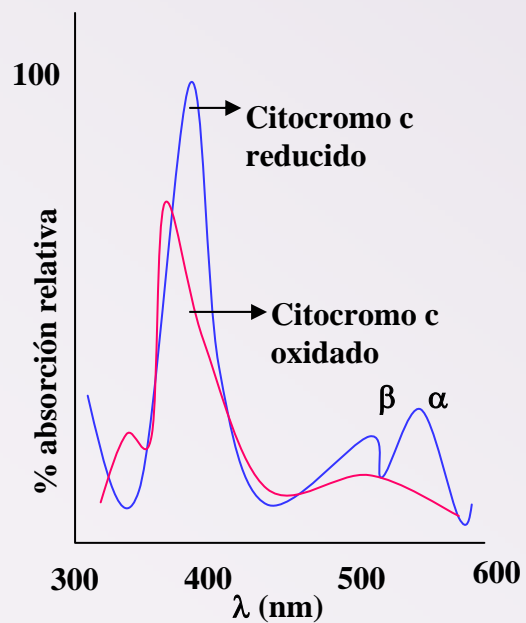
Iron 

Sulfur 

Sulfur in cysteine 

Átomos de Fe coordinados con grupos SH de Cys o S.
El potencial de reducción de las proteínas Fe-S varía de -0.65 V a + 0.45 V, según el microambiente del Fe en el interior de la proteína. Todas las proteínas Fe-S participan en la transferencia de un electrón.





Termodinámica del transporte de electrones

La diferencia de potencial de reducción estándar, $\Delta E^{\circ'}$, para una reacción redox en la que participan 2 hemireacciones se expresa como

$$\Delta E^{\circ'} = \Delta E^{\circ'}(\text{aceptor de e}^-) - \Delta E^{\circ'}(\text{dador de e}^-)$$

Para la oxidación del NADH por el O_2 :



La reacción total es:

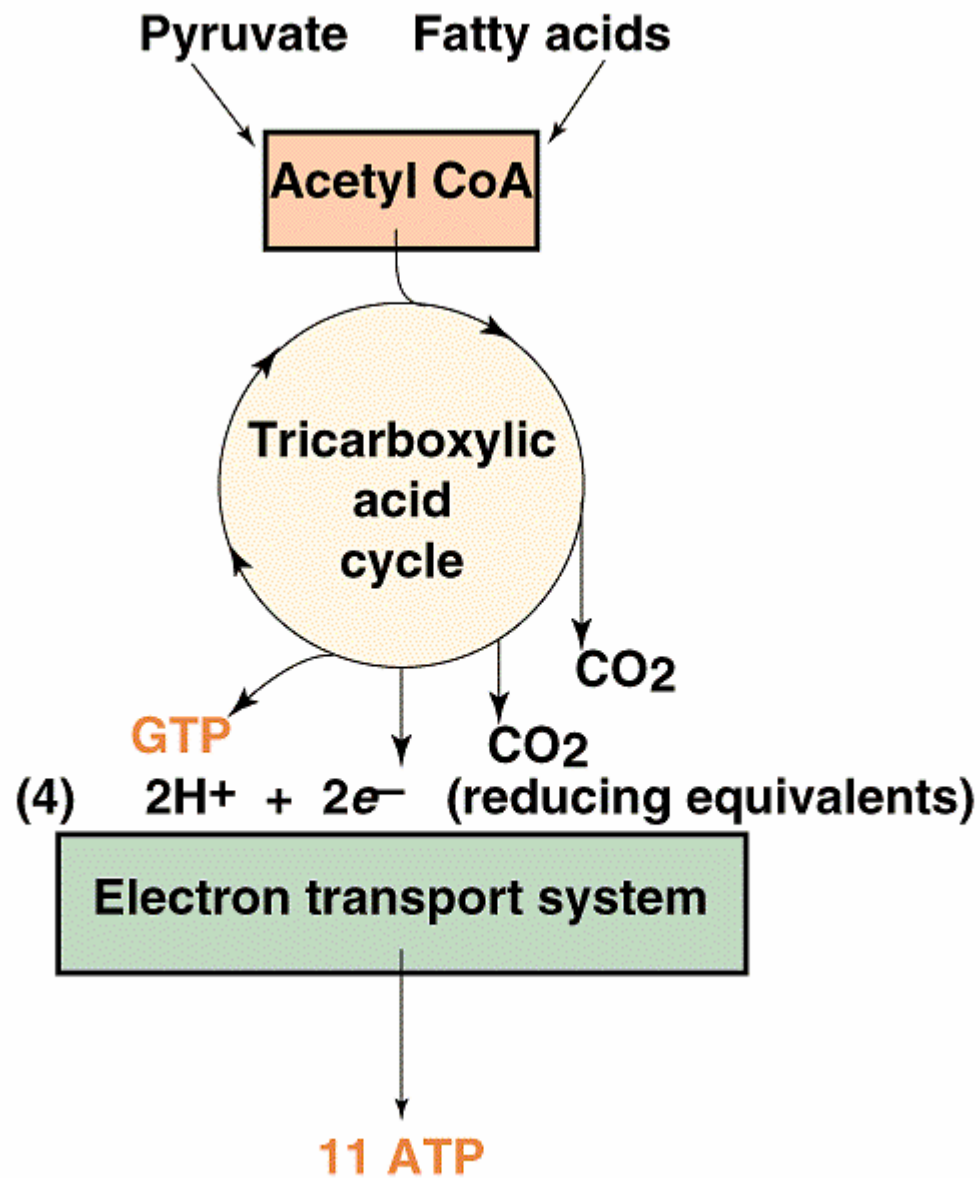


$$\Delta E^{\circ'} = 0.815 - (-0.315) = 1.13 \text{ V}$$

El cambio de energía libre para la reacción se puede calcular por la ec. $\Delta G^{\circ'} = -nF \Delta E^{\circ'}$

$$\Delta G^{\circ'} = -2 \text{ mol e}^-/\text{mol reactante} \times 96,494 \text{ C/mol e}^- \times 1.13 \text{ J/C} = -218 \text{ kJ/mol.}$$

Como la $\Delta G^{\circ'}$ que se requiere para formar 1 mol de ATP es 30.5 kJ, la reoxidación del NADH se puede acoplar a la síntesis de ATP. Este acoplamiento se logra mediante una cadena transportadora de electrones en la cual los electrones pasan a través de tres complejos de proteínas que contienen centros redox con afinidad progresivamente mayor por los electrones, en vez de pasarlos directamente al O_2



...en general, la respiración es sólo una combustión lenta de carbono e hidrógeno, totalmente semejante a la que ocurre en una vela encendida, y desde este punto de vista los animales que respiran son cuerpos combustibles que se queman y se consumen....

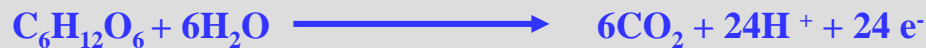
Armand Séguin y Antoine Lavoisier (1789).

...Mas de 150 años transcurrieron antes de precisar el mecanismo intracelular de las oxidaciones biológicas. Por ejemplo, la oxidación completa de la glucosa por O_2 se describe por la siguiente ecuación:

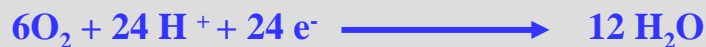


Veamos esta reacción como dos semi-reacciones, para ver mas claramente la transferencia de electrones:

1- Los átomos de carbono se oxidan:

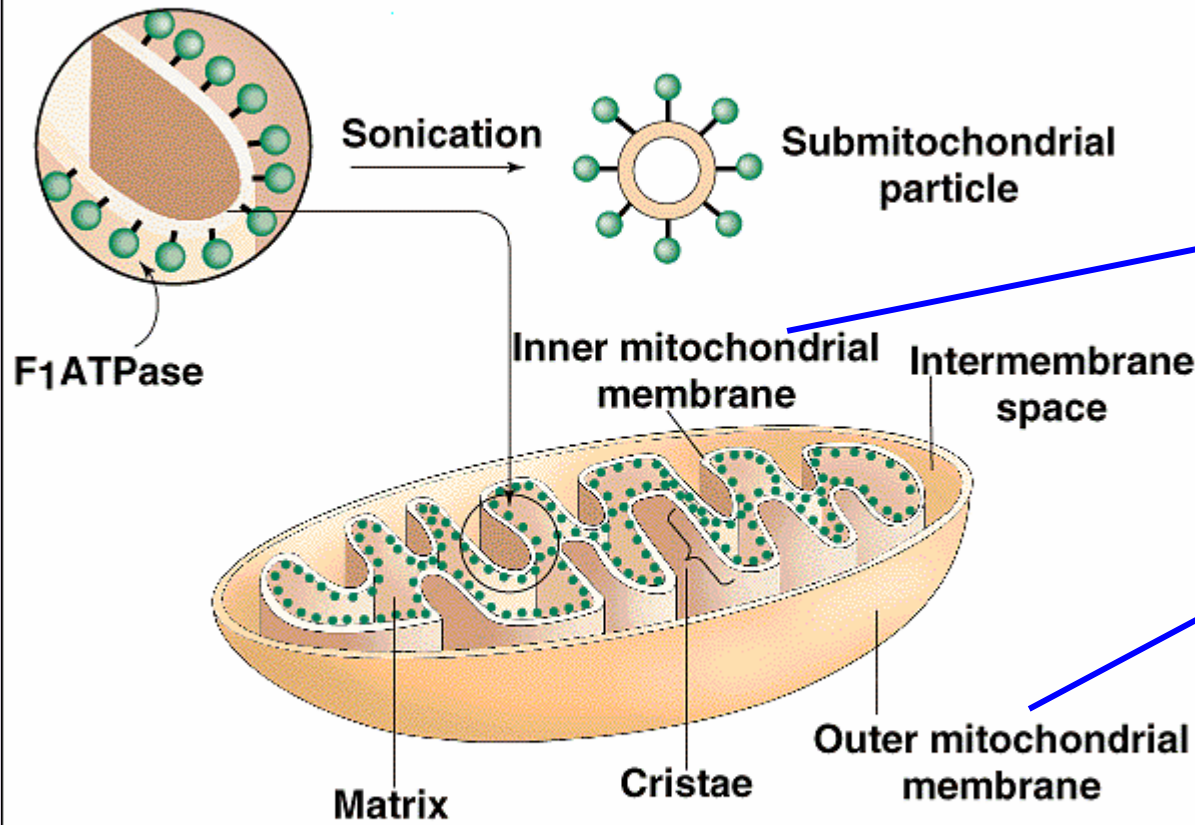


2- el oxígeno molecular es reducido:



En los organismos vivos, los procesos de transferencia de electrones que conectan a estas semi-reacciones ocurren mediante una vía de varias etapas que recoge la energía libre para formar ATP.

Los 12 pares de electrones que participan en la oxidación de la glucosa no se transfieren directamente al oxígeno. Son transferidos a coenzimas NAD^+ y FAD para formar $10 NADH + 2 FADH_2$ en las reacciones de la glicolisis y del ciclo del ac. Cítrico.



permeable sólo a CO₂, O₂ y H₂O,
contiene proteínas transportadoras.

Contiene poros no específicos que
permiten la difusión libre de moléculas
de hasta 10 kD, y iones

Contiene las enzimas para la
oxidación de ácidos grasos y
aminoácidos, las del ciclo cítrico y la
piruvato dehidrogenasa. Conc
proteínas ~ 500 mg/ml.

Potencial de reducción estándar de los transportadores de electrones de la cadena respiratoria

Reacción Redox (hemi-reacción)	E° (V)
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$	-0.414
$\text{NAD}^+ + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{NADH}$	-0.32
$\text{NADP}^+ + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{NADPH}$	-0.324
$\text{NADH dehidrogenasa (FMN)} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{NADH dehidrogenasa (FMNH}_2\text{)}$	-0.30
$\text{Ubiquinona} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ubiquinol}$	0.045
$\text{Citocromo b (Fe}^{3+}\text{)} + \text{e}^- \longrightarrow \text{citocromo b (Fe}^{2+}\text{)}$	0.077
$\text{Citocromo c}_1 \text{ (Fe}^{3+}\text{)} + \text{e}^- \longrightarrow \text{citocromo c}_1 \text{ (Fe}^{2+}\text{)}$	0.22
$\text{Citocromo c (Fe}^{3+}\text{)} + \text{e}^- \longrightarrow \text{citocromo c (Fe}^{2+}\text{)}$	0.254
$\text{Citocromo a (Fe}^{3+}\text{)} + \text{e}^- \longrightarrow \text{citocromo a (Fe}^{2+}\text{)}$	0.29
$\text{Citocromo a}_3 \text{ (Fe}^{3+}\text{)} + \text{e}^- \longrightarrow \text{citocromo a}_3 \text{ (Fe}^{2+}\text{)}$	0.55
$\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$	0.816

La cadena transportadora permite dividir el alto ΔG° de reoxidación en tres paquetes menores, cada uno acoplado a la síntesis de ATP en un proceso llamado fosforilación oxidativa. Por lo tanto, la oxidación de NADH Permite la síntesis de 3 ATP.

Método para determinar la secuencia de los transportadores

