

02738452 เคมีเชิงฟิสิกส์ทางวิทยาศาสตร์ชีวภาพ 24 ก.ย. 58

Oxidative Phosphorylation

+++ อัตราส่วน P/O และประสิทธิภาพของ oxidative phosphorylation +++

ในกระบวนการขนส่งอิเล็กตรอนเข้าสู่ respiratory chain (electron transport chain) ในรูปของ NADH นั้น เขียนปฏิกิริยาสุทธิได้เป็น



ขั้นตอนนี้เป็นปฏิกิริยาที่ให้พลังงาน (exergonic) อย่างมากภายใต้สภาวะมาตรฐาน นั่นคือ

$$\Delta G^{0'} = -nF\Delta E^{0'} = -2(96485 \text{ J mol}^{-1} \text{ V}^{-1})(0.82 \text{ V} - (-0.32\text{V})) = -220 \text{ kJ/mol}$$

หมายเหตุ ค่า $E^{0'}$ ดูจากตาราง biological standard potentials เช่นใน textbook หน้า 201

| Redox potential | |
|--|----------------|
| redox pair | E^0 |
| NAD ⁺ /NADH+H ⁺ | -0.32 |
| FMN/ FMNH ₂ | -0.30 |
| FAD/ FADH ₂ | -0.06 |
| Cyt b Fe ³⁺ /Fe ²⁺ | 0.04 (或0.10) |
| Q ₁₀ /Q ₁₀ H ₂ | 0.07 |
| Cyt c ₁ Fe ³⁺ / Fe ²⁺ | 0.22 |
| Cyt c Fe ³⁺ /Fe ²⁺ | 0.25 |
| Cyt a Fe ³⁺ / Fe ²⁺ | 0.29 |
| Cyt a ₃ Fe ³⁺ / Fe ²⁺ | 0.55 |
| 1/2 O ₂ / H ₂ O | 0.82 |

พลังงานนี้สามารถเก็บไว้ในรูปของ ATP ในกระบวนการ oxidative phosphorylation ได้มากแค่ไหน ?

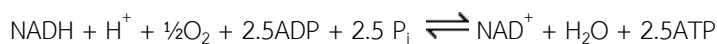
จะตอบคำถามนี้ได้ต้องวัดปริมาณของ ATP ที่สังเคราะห์ขึ้น ต่อจำนวนโมลของ substrate ที่ถูกออกซิไดซ์ ในไมโทคอนเดรีย นั่นคือต้องหาอัตราส่วน P/O ซึ่งเป็นจำนวนของโมเลกุล ATP ที่สังเคราะห์ขึ้นต่อคู่ของอิเล็กตรอนที่ขนส่งผ่าน electron transport chain

ในยุคแรก ๆ เข้าใจว่า NADH ให้อัตราส่วน P/O เป็น 3 และ succinate ให้อัตราส่วน P/O เป็น 2

แต่เมื่อมีเครื่องมือ วิธีการที่ละเอียดขึ้นทำให้ทราบว่าอัตราส่วน P/O ไม่ได้เป็นเลขจำนวนเต็ม ในปัจจุบันพบว่า การออกซิไดซ์ NADH ได้ P/O ประมาณ 2.5 และ succinate ประมาณ 1.5

การที่ไม่เป็นเลขจำนวนเต็ม แสดงว่า phosphorylation กับ oxidation ไม่ได้ควบคู่กันโดยตรง

สามารถเขียนสมการที่ดุลแล้ว สำหรับกระบวนการออกซิไดซ์ NADH ในไมโทคอนเดรีย ควบคู่กับการสังเคราะห์ ATP ได้ดังนี้



คำถาม เนื่องจาก $\Delta G^{0'}$ สำหรับ ATP hydrolysis คือ -30.5 kJ/mol ถามว่าประสิทธิภาพของ oxidative phosphorylation คิดเป็นกี่เปอร์เซ็นต์ภายใต้สภาวะมาตรฐาน ตอบ ประมาณ 35%

และภายใต้สภาวะภายในเซลล์ ΔG สำหรับ ATP hydrolysis คือ -50 kJ/mol ขึ้นไป ประสิทธิภาพเป็นเท่าใด *in vivo* ตอบ 60-70%

+++ Chemiosmotic theory +++

เป็นโมเดลของการสังเคราะห์ ATP โดยใช้พลังงานที่ได้จากการขนส่งอิเล็กตรอน เสนอโดยนักชีวเคมีชาวอังกฤษ Peter Mitchell ในปี 1961 (พ.ศ. 2504) และได้รับรางวัลโนเบลในปี 1978 (พ.ศ. 2521)

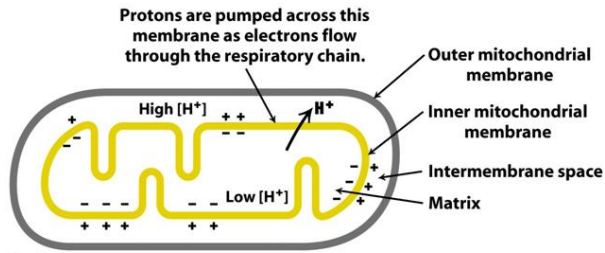


Figure 18-23
Biochemistry, Sixth Edition
© 2007 W. H. Freeman and Company

ลักษณะของโมเดลนี้คือ “พลังงานอิสระจาก

การขนส่งอิเล็กตรอนเป็นตัวขับเคลื่อนระบบการขนส่งแบบแอกทีฟ ซึ่งจะปั๊มโปรตอนออกจากเมทริกซ์ของไมโทคอนเดรียไปยังช่องว่างระหว่างเมมเบรน เหตุการณ์นี้ก่อให้เกิดแรงดันเคมีไฟฟ้าของโปรตอน โปรตอนด้านนอกจะมีแนวโน้มทางเทอร์โมไดนามิกส์ที่จะไหลกลับเข้ามาข้างใน ลงไปตามแรงดันเคมีไฟฟ้า และทำให้เกิดแรงขับเคลื่อนสำหรับการสังเคราะห์ ATP”

เราสามารถประมาณค่าพลังงานกิบส์ที่ได้ สำหรับนำไปใช้ในกระบวนการ phosphorylation ได้จาก

$$\Delta G_m = RT \ln([H^+]_{in}/[H^+]_{out}) + F\Delta\phi$$

เมื่อ $\Delta\phi = \phi_{in} - \phi_{out}$ คือ ความต่างศักย์เมมเบรน และใช้ $z = +1$

หลังจากแทนค่า $\ln[H^+] = (\ln 10) \log[H^+]$ และ แทนค่า $\Delta pH = pH_{in} - pH_{out} = -\log[H^+]_{in} + \log[H^+]_{out}$

ได้ว่า $\Delta G_m = F\Delta\phi - (RT \ln 10)\Delta pH$

ตัวอย่าง ในไมโทคอนเดรียซึ่งมี $\Delta pH = 0.5$ และ $\Delta\phi = -0.15$ V ดังนั้น

$$\begin{aligned}\Delta G_m &= (96485 \text{ C mol}^{-1})(-0.15 \text{ V}) - (8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(310 \text{ K})(\ln 10)(0.5) \\ &= -17.44 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

ถ้าต้องใช้ 4 โปรตอนเคลื่อนผ่านเมมเบรนเพื่อสร้าง ATP หนึ่งโมเลกุล ดังนั้นต้องใช้พลังงาน $4 \times (-17.44 \text{ kJ mol}^{-1})$

แบบฝึกหัด *If the mitochondrial electric potential between the matrix and the intermembrane space were -70 mV, as is common for other membranes, how much ATP could be synthesized from the transport of 4 mol H^+ , assuming the pH difference = 1.4 ? (Ans: 1.9 mol)*

แบบฝึกหัด *Under certain stress conditions, such as viral infection or hypoxia, plants have been shown to have an intercellular pH increase of about 0.1 pH. Suppose this pH change also occurs in the mitochondrial intermembrane space. How much ATP can now be synthesized for the transport of 2 mol H^+ , assuming no other change occur? (Ans: ประมาณ 1 mol)*