ТИХООКЕАНСКИЙ МЕДИЦИНСКИЙ

Окислительно-восстановительные равновесия и процессы. Особенности ОВР в организме

Химия

для специальности 31.05.01 Лечебное дело

Институт фундаментальных основ и информационных технологий в медицине

Автор: кандидат химических наук, доцент

Иванова Надежда Семёновна

ПЛАН

1. Окислительно-восстановительная реакция (ОВР). Сопряженная окислительно-восстановительная пара.
2. Типы ОВР.
3. Направление ОВР. Red-ox потенциал; факторы, влияющие на его величину.
4. Связь Red-ox потенциала с термодинамическими характеристиками ОВР.
5. Кинетика ОВР. Принцип Шеффера.
6. Особенности ОВР в организме.
7. Типы биологических ОВР. Внутримолекулярная дисмутация.
8. Межмолекулярные ОВР, особенности их протекания.
9. Red-ox процессы при патологии.

Окислительно-восстановительные реакции (ОВР)

…химические реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов (СО) вследствие перераспределения электронов между ними.

Согласно электронной теории Л.Писаржевского (конец 19в.) в ОВР протекает 2 процесса:

- **отдача** (окисление) электронов;
- **присоединение** (восстановление) электронов.

❖**Окислитель** – акцептор электронов.

❖**Восстановитель** – донор электронов.

Сопряжённая окислительно-восстановительная пара

Любую ОВР можно представить как единство двух противоположных превращений – окисления и восстановления :

$$\mathbf{ox_1 + red_2 \leftrightarrow сопр.red_1 + сопр.\ ox_2}$$

$Ox_1/сопр.red_1$
$сопр.ox_2/red_2$ } сопряжённые ОВ пары

Процессы окисления и восстановления можно представит схемами :

$ox_1 + \bar{e} \leftrightarrow сопр.red_1$

$red_2 - \bar{e} \leftrightarrow сопр.ox_2$

Направление ОВР

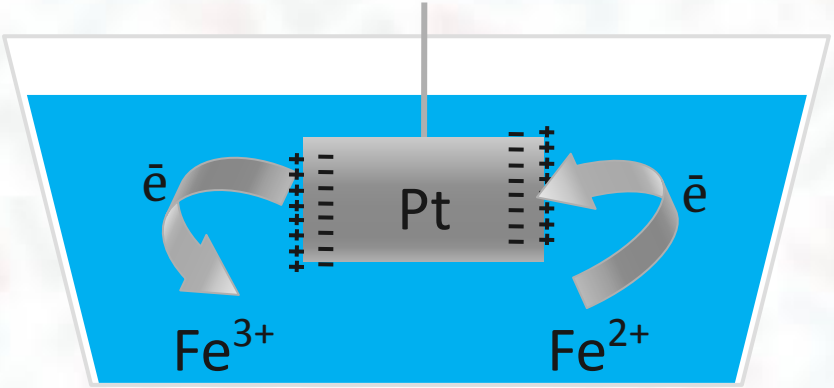
- В ОВР имеет место конкуренция за ē между окислителями, что может быть выражено схемой:

$$\mathbf{red_1 \leftrightarrow ox_1 + \bar{e} + ox_2 \leftrightarrow red_2}$$

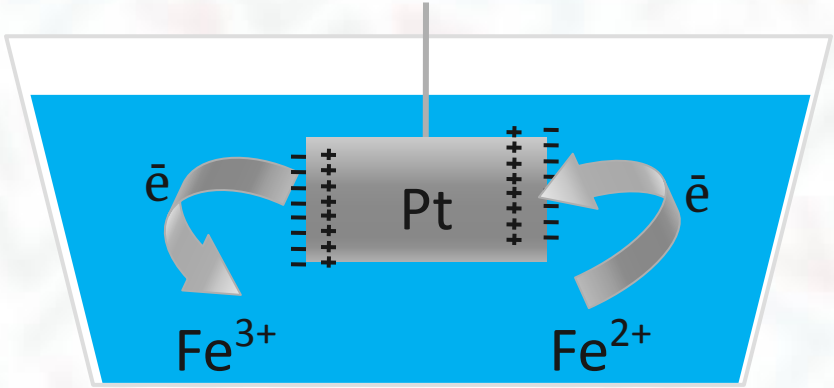
- ОВР самопроизвольно протекают в сторону превращения сильного окислителя и сильного восстановителя в слабый сопряжённый восстановитель и слабый сопряжённый окислитель.

Red-ox потенциал …

… количественная мера силы окислителя (способность забирать ē)



$$C_{Fe^{2+}} > C_{Fe^{3+}}$$



$$C_{Fe^{2+}} < C_{Fe^{3+}}$$

Уравнение Нернста-Петерса

$$\varphi_{ОВ} = \varphi^{0} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

Факторы, влияющие на величину Red-ox потенциала

Red-ox потенциал характеризует сопряжённую ОВ пару.

- Чем больше величина red-ox потенциала пары, тем сильнее окислитель в паре и слабее сопряжённый ему восстановитель.

На величину Red-ox потенциала влияют:

- концентрация окисленной и восстановленной форм ОВ пары;
- температура;
- pH;
- лигандное окружение.

Лигандное окружение…

… необходимо учитывать в биологическом ОВП.

<u>Возможны 2 варианта:</u>

- лиганд образует более прочный комплекс с восстановителем пары; величина Red-ox потенциала ↑;
- лиганд образует более прочный комплекс с окислителем пары; величина Red-ox потенциала ↓.

Связь Red-ox потенциалов с термодинамическими характеристиками ОВР

- Исходные формулы:

$$E^o = \varphi^o_{ox} - \varphi^o_{red}$$

$$-\Delta G^o = n \cdot F \cdot E^o$$

$$\Delta G^o = -RT \ln K_{red \to ox}$$

$$\ln K_{red \to ox} = -\frac{\Delta G^o}{RT};$$

- Модифицированные формулы

$$K_{red \to ox} = 10^{\frac{n(\varphi^o_{ox} - \varphi^o_{red})}{0,059}}$$

$$\ln K_{red \to ox} = \frac{nFE^o}{RT} = \frac{nF(\varphi^o_{ox} - \varphi^o_{red})}{RT};$$

Принцип Шеффера

- С большей скоростью, как правило, протекают те реакции, в ходе которых окислитель и восстановитель обмениваются равным числом электронов.

Особенности ОВР в организме

- Для характеристики свойств природных ОВ пар вместо ϕ° используют величины формальных (mid-point) потенциалов ϕ°′ при $C_{ox} = C_{red} = 1$ моль/л, Т=310К, pH=7,4;

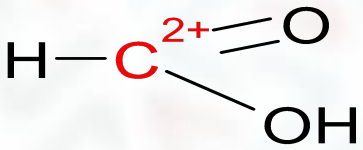
- Реакции биоокисления − экзэргонические и, поэтому, часто сопряжены с получением АТФ из АДФ. Возможно сопряжение и с эндэргоническими реакциями восстановления.

Особенности ОВР в организме

- При биоокислении органических соединений меняется только степень окисления атома углерода.
- Реакции биоокисления−восстановления многоступенчатые и на каждой стадии действуют свои ферменты.
- В природных органических соединениях степени окисления атомов элементов-органогенов равны:

Особенности ОВР в организме

Степень окисления любого атома углерода равна Σ числа всех его связей с атомами более электроотрицательных элементов (S, N, O), учитываемых со знаком «+», и числа связей с атомами H, учитываемых со знаком «-», а все его связи с соседними атомами углерода не учитываются.

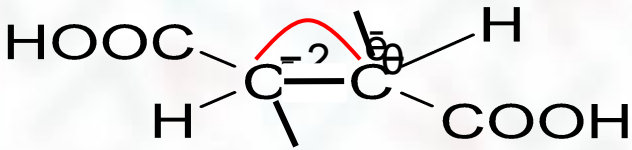


-3 -1

CH_3-CH_2-OH

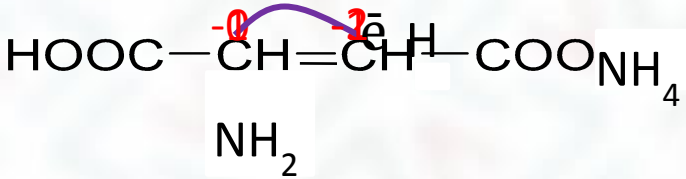
Типы биологических ОВР

1. Внутримолекулярная дисмутация возможна при наличии в молекуле субстрата атомов углерода с различными степенями окисления.



HOH

Типы биологических ОВР

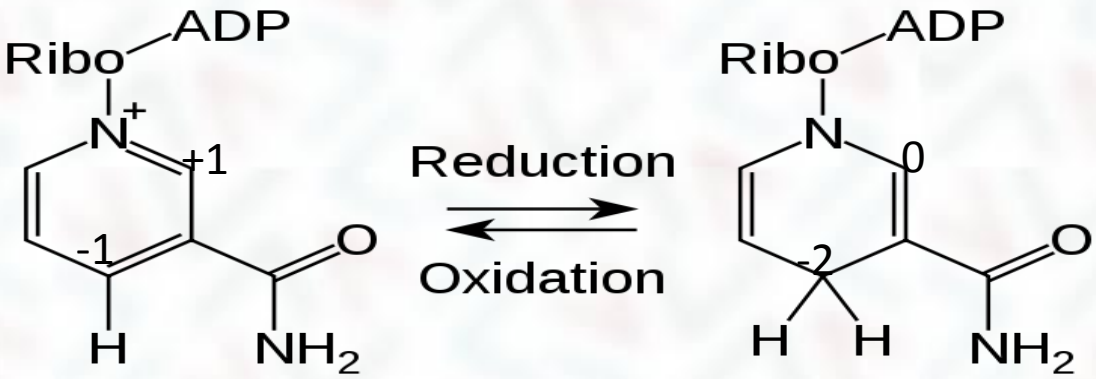


Вывод: ферменты, под действием которых происходят разобранные ОВР реакции в передаче и приёме электронов не участвуют.

Типы биологических ОВР

2. **Межмолекулярные ОВР** с участием ферментов, в составе которых коферменты или кофакторы.

а. **Коферменты** – сложные органические соединения, способные к обратимым ОВ превращениям за счёт дисмутации их атомов углерода. Прочно связаны с белком фермента. В качестве кофермента ОВ действия чаще используют ОВ пары



$NAD^+ + H^+ + 2e^- \longrightarrow NADH$

НАД$^+$/НАДН, НАДФ$^+$/НАДФН

Типы биологических ОВР

ОВР с участием НАД$^+$ описывается уравнением:

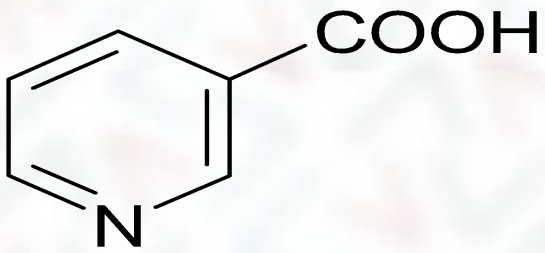
$$\underbrace{\text{НАД}^+}_{\text{Ox 1}} + \underbrace{\text{H-субстрат-H}}_{\text{Red 2}} \leftrightarrow \underbrace{\text{НАДН}}_{\text{c. Red 1}} + \underbrace{\text{субстрат}}_{\text{c. Ox 2}} + \underbrace{\text{H}^+_{aq}}$$

ОВ свойства коферментов в организме зависят от того, концентрация какой из форм преобладает.

Так, в гепатоцитах: $\frac{[\text{НАД}^+]}{[\text{НАДН}]} \rangle 510$, а $\frac{[\text{НАДФ}^+]}{[\text{НАДФН}]} \approx 0{,}01$,

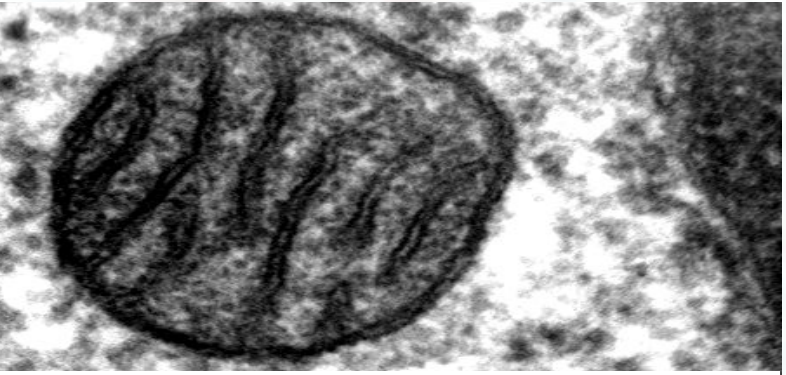
поэтому, НАД$^+$ ведёт себя как окислитель, а НАДФН как восстановитель .

Витамин PP

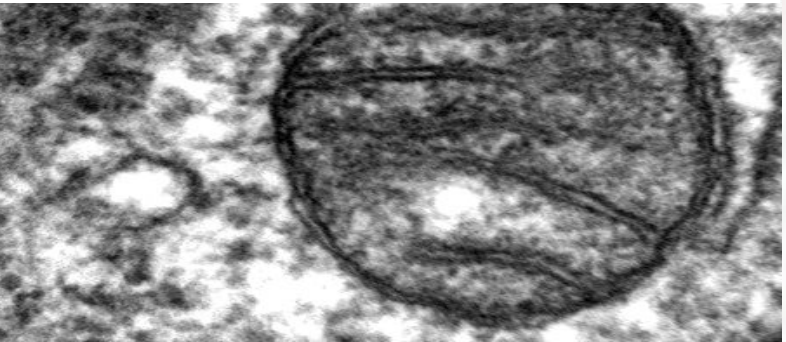


Витамин PP участвует в синтезе НАД$^+$ и при его недостатке возникает заболевание Pellagra. Суточная норма витамина PP – 25 мг.

Электроннотранспортная цепь (ЭТЦ) митохондрий



Митохондрии (электронограмма)



b. **ЭТЦ** – пример действия ферментов с кофакторами.

Фермент в этом случае является **комплексом**, в котором белок связан с КО – катионом переходного металла, выполняющим роль **кофактора** (чаще Fe, Cu, реже Mn, Mo). Кофакторы проявляют переменную Val, отдавая и принимая ē.

Электроннотранспортная цепь (ЭТЦ) митохондрий

$$Cyt\ (Fe^{3+}) + \bar{e} \leftrightarrow Cyt\ (Fe^{2+})$$

В митохондрии идёт реакция:

$$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow H_2O$$

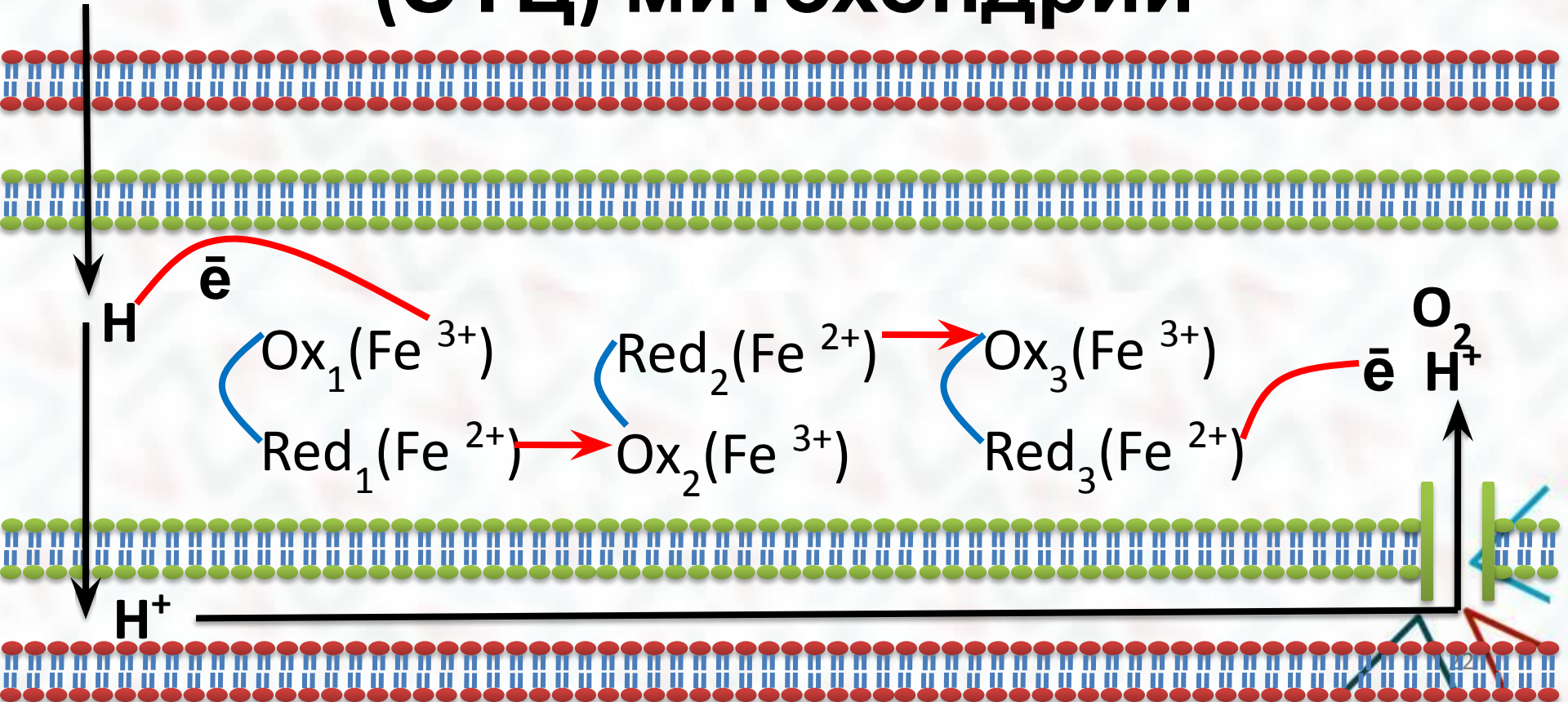
<u>Особенности этой реакции:</u>

1. В ЭТЦ задействован комплекс ферментов для постепенного переноса ē от субстрата к O_2;
2. Роль доноров и акцепторов ē выполняют кофакторы, которые окисляются и восстанавливаются в осциллирующем режиме;

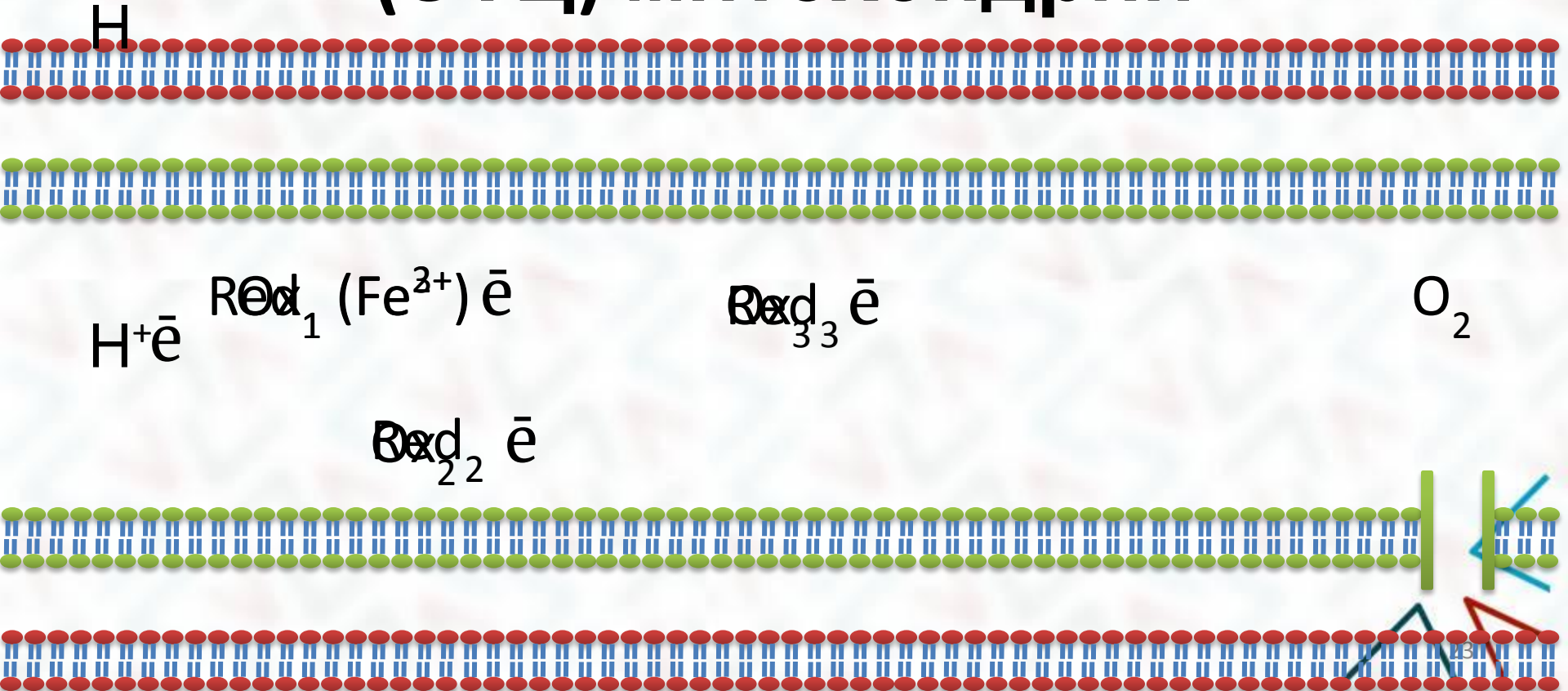
Электроннотранспортная цепь (ЭТЦ) митохондрий

3. Перенос ē осуществляется вдоль **membrana interna** митохондрии, а перенос протонов – из **memb. Interna** в межмембранное пространство.
4. Перенос H^+ – эндэргонический процесс. Обратный процесс поступления H^+ в митохондрию через протонные каналы – экзэргонический процесс. Высвобождающаяся при этом Е расходуется на синтез АТФ из АДФ и HPO_3^{2-}.

Электроннотранспортная цепь (ЭТЦ) митохондрий



Электроннотранспортная цепь (ЭТЦ) митохондрий



Red → Ox процессы при патологии

Патологические Red→Ox процессы вызваны попаданием в организм сильных окислителей: перманганатов, нитратов, хроматов, оксидов азота и т.д.

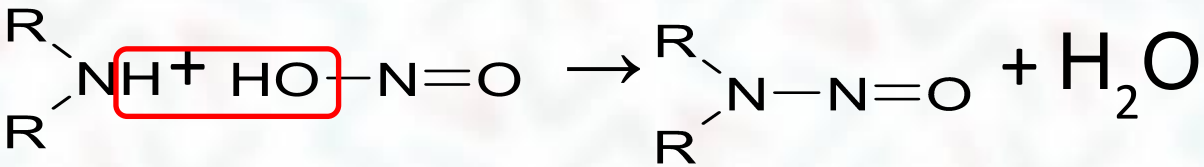
Red → Ox процессы при патологии

$$NO_3^- + 2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow NO_2^- + H_2O$$

$$NO_2^- + Hb + 2H^+ \leftrightarrow {}_{мет}Hb + NO + H_2O$$

Norm=2% Pat=60−70%

NO + Hb ↔ Hb−NO (нитрозогемоглобин)



ТИХООКЕАНСКИЙ МЕДИЦИНСКИЙ

Заключение

1. Любая ОВР представляет собой единство двух противоположных превращений – окисления и восстановления, в которых участвуют 2-е сопряженные окислительно-восстановительные пары.
2. Направление ОВР определяется превращением сильных оксилителя и восстановителя в слабые сопряженные окислитель и восстановитель. Количественной мерой силы окислителя и восстановителя выступает Red-ox потенциал.
3. Внутримолекулярная дисмутация, как и любая другая реакция, протекающая в организме, контролируется ферментами, которые **не участвуют** в передаче и приеме электронов.
4. В межмолекулярных ОВР роль окислителя или восстановителя выполняют коферменты и кофакторы ферментов.
5. Попадание в организм сильных окислителей создает конкуренцию кислороду и ведет к появлению не предусмотренных природой ОВР.

ТИХООКЕАНСКИЙ МЕДИЦИНСКИЙ

Спасибо за внимание!