
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.



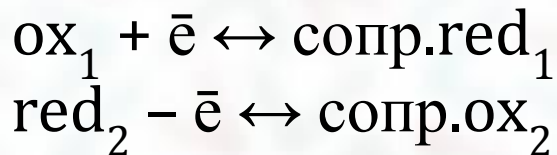
Сопряжённая окислительно-восстановительная пара

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



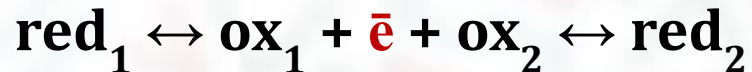
$\left. \begin{array}{l} \text{Ox}_1 / \text{сопр. red}_1 \\ \text{сопр. ox}_2 / \text{red}_2 \end{array} \right\}$ сопряжённые ОВ пары

Процессы окисления и восстановления можно представит схемами  :



Направление ОВР

- В ОВР имеет место конкуренция за \bar{e} между окислителями, что может быть выражено схемой:

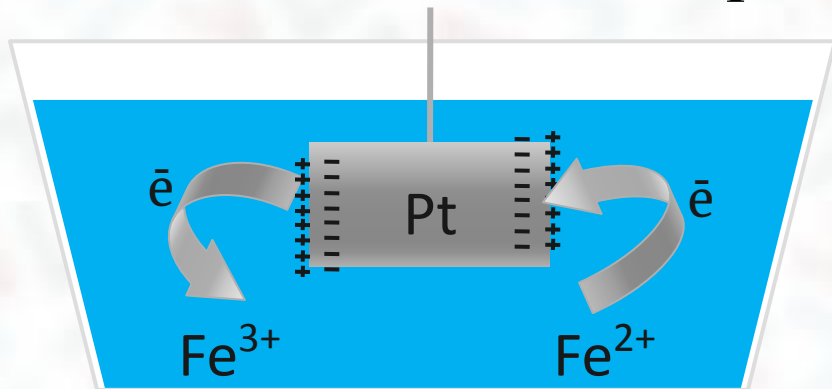


- ОВР самопроизвольно протекают в сторону превращения сильного окислителя и сильного восстановителя в слабый сопряжённый восстановитель и слабый сопряжённый окислитель.

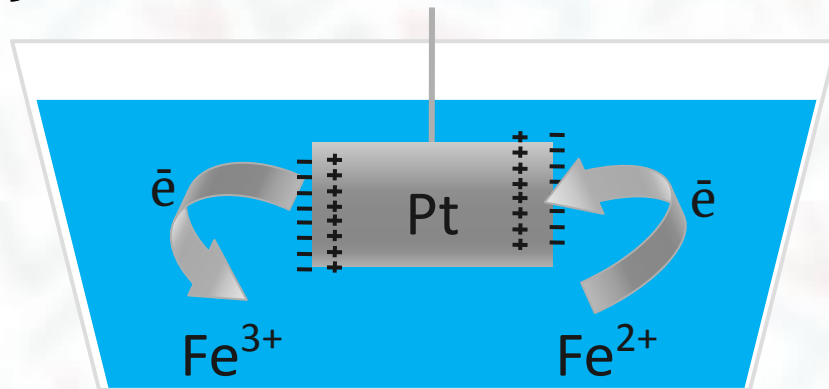


Red-ox потенциал ...

... количественная мера силы окислителя
(способность забирать \bar{e})



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



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

Уравнение Нернста-Петерса

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



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;
- рН;
- лигандное окружение.



Лигандное окружение...

... необходимо учитывать в биологическом ОВП.

Возможны 2 варианта:

- лиганд образует более прочный комплекс с восстановителем пары; величина Red-ox потенциала \uparrow ;
- лиганд образует более прочный комплекс с окислителем пары; величина Red-ox потенциала \downarrow .



Связь Red-ox потенциалов с термодинамическими характеристиками ОВР

- Исходные формулы:

$$E^{\circ} = \varphi_{\text{ox}}^{\circ} - \varphi_{\text{red}}^{\circ}$$

$$-\Delta G^{\circ} = n \cdot F \cdot E^{\circ}$$

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_{\text{red} \rightarrow \text{ox}}$$

$$\ln K_{\text{red} \rightarrow \text{ox}} = -\frac{\Delta G^{\circ}}{RT};$$

- Модифицированные формулы

$$K_{\text{red} \rightarrow \text{ox}} = 10^{\frac{n(\varphi_{\text{ox}}^{\circ} - \varphi_{\text{red}}^{\circ})}{0,059}}$$

$$\ln K_{\text{red} \rightarrow \text{ox}} = \frac{nFE^{\circ}}{RT} = \frac{nF(\varphi_{\text{ox}}^{\circ} - \varphi_{\text{red}}^{\circ})}{RT};$$



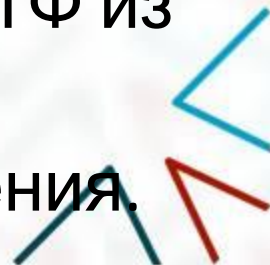
Принцип Шеффера

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

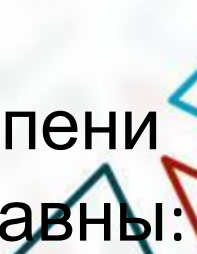


Особенности ОВР в организме

- Для характеристики свойств природных ОВ пар вместо ϕ° используют величины формальных (mid-point) потенциалов ϕ°' при $C_{\text{ox}} = C_{\text{red}} = 1$ моль/л, $T=310\text{K}$, $\text{pH}=7,4$;
- Реакции биоокисления – экзэргонические и, поэтому, часто сопряжены с получением АТФ из АДФ. Возможно сопряжение и с эндэргоническими реакциями восстановления.



Особенности ОВР в организме

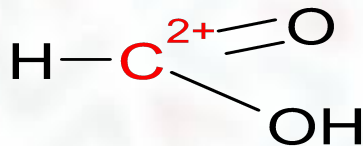
- ❑ При биоокислении органических соединений меняется только степень окисления атома углерода.
 - ❑ Реакции биоокисления–восстановления многоступенчатые и на каждой стадии действуют свои ферменты.
 - ❑ В природных органических соединениях степени окисления атомов элементов-органогенов равны:
- 

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.

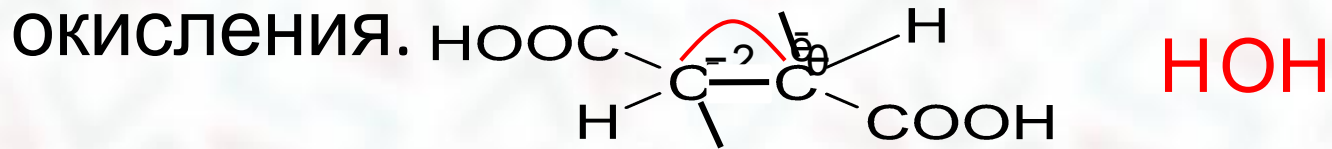
-3

-1

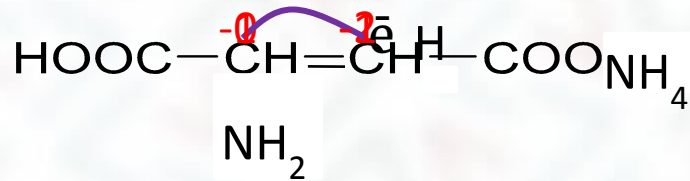


Типы биологических ОВР

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



Типы биологических ОВР



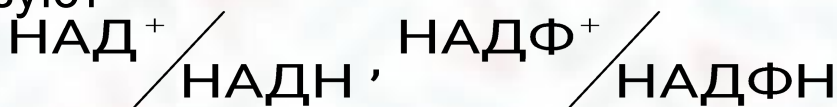
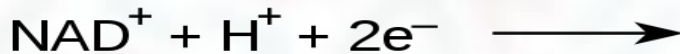
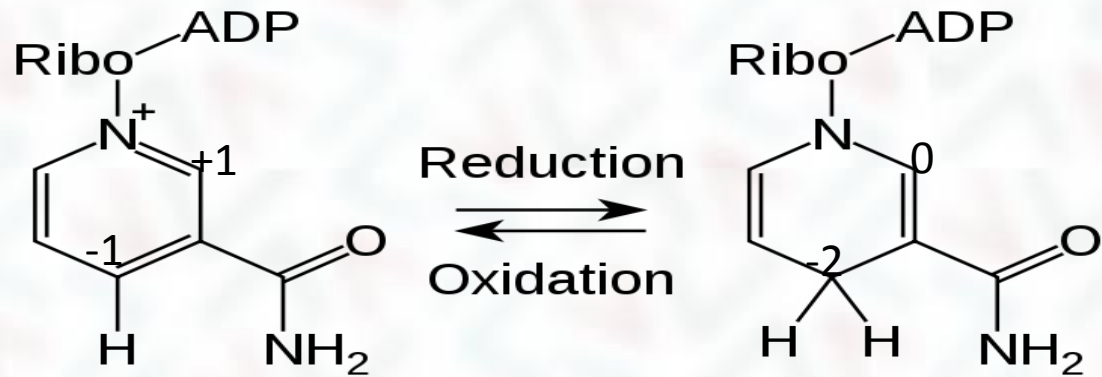
Вывод: ферменты, под действием которых происходят разобранные ОВР реакции в передаче и приёме электронов не участвуют.



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



Типы биологических ОВР

ОВР с участием НАД⁺ описывается уравнением:



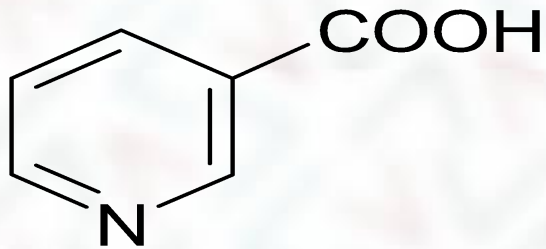
ОВ свойства коферментов в организме зависят от того, концентрация какой из форм преобладает.

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

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



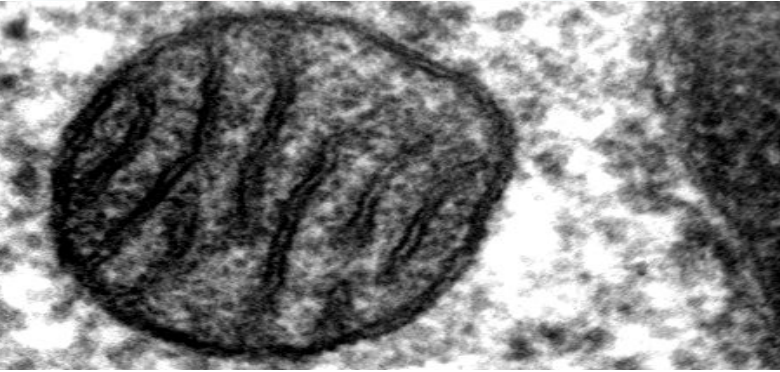
Витамин РР



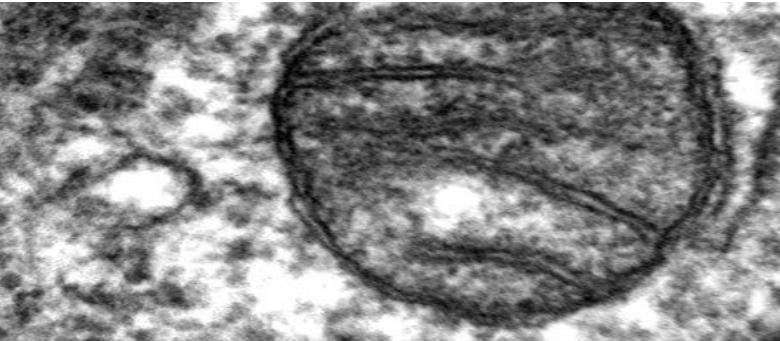
Витамин РР участвует в синтезе НАД⁺ и при его недостатке возникает заболевание Pellagra. Суточная норма витамина РР – 25 мг.



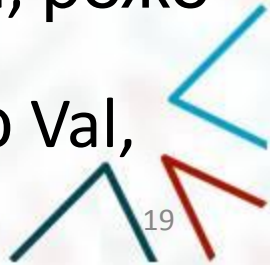
Электронотранспортная цепь (ЭТЦ) митохондрий



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 e.



Электронотранспортная цепь (ЭТЦ) МИТОХОНДРИЙ



В митохондрии идёт реакция:



Особенности этой реакции:

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

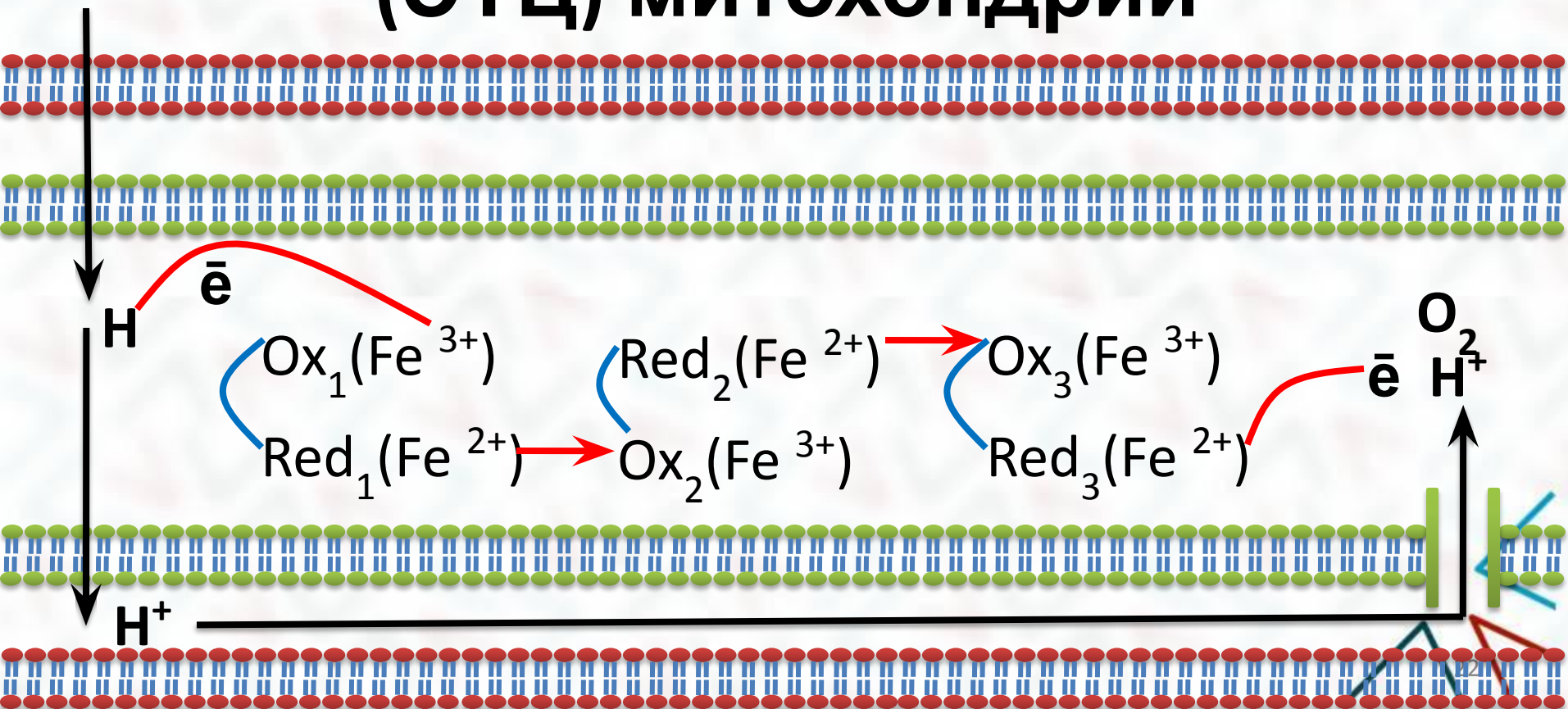


Электронотранспортная цепь (ЭТЦ) митохондрий

3. Перенос e^- 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 E расходуется на синтез АТФ из АДФ и $НРО_3^{2-}$.

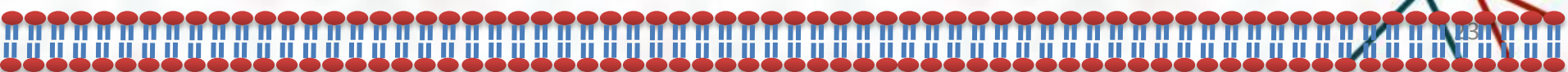
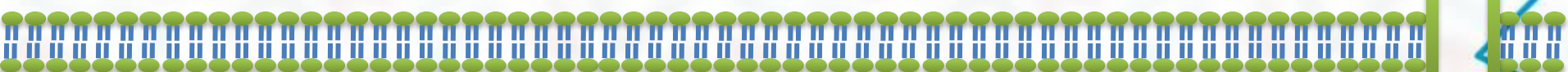
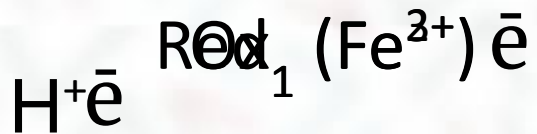
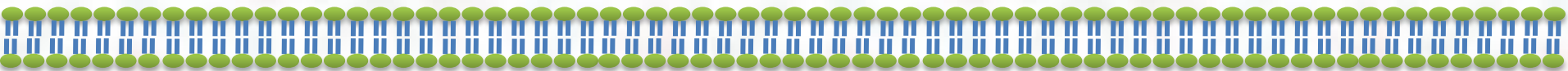
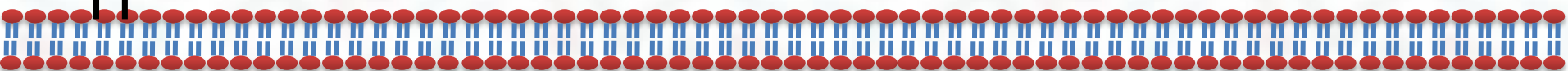


Электронотранспортная цепь (ЭТЦ) митохондрий



Электронотранспортная цепь (ЭТЦ) митохондрий

H

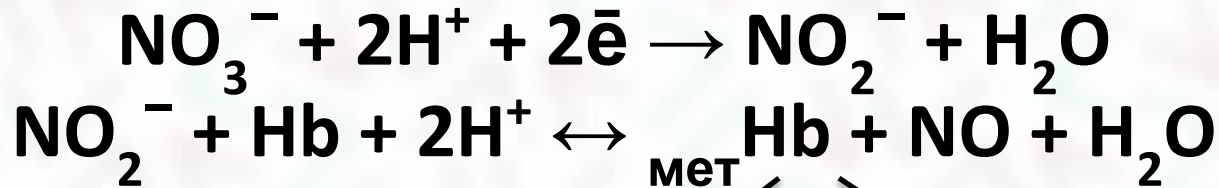


Red → Ох процессы при патологии



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

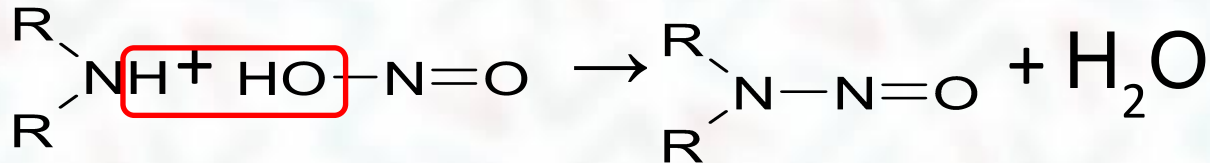
Red → Ox процессы при патологии



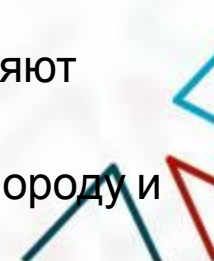
Norm=2%

Pat=60–70%

NO + Hb ↔ Hb–NO (нитрозогемоглобин)



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 окислителя 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.
- 

Спасибо за внимание!