

Introducción

- ⇒ La energía, sea:
 - ⇒ Química
 - ⇒ Física
- ⇒ Se transforma en **energía biológica utilizable (ATP)** para realizar un trabajo.
- ⇒ A partir de un metabolismo energético consiguen energía para poder realizar un trabajo (físico, osmótico, de transporte, de síntesis...)
 - ⇒ Proceso redox (anabolismo y catabolismo; reducción y oxidación)
- ⇒ **REDOX**: oxidación o pérdida de electrones o átomos de hidrógeno con la consecuente reducción, ganancia de electrones o átomos de hidrógeno, de otro compuesto.
 - ⇒ Los hidrógenos liberados se unen a NAD^+ y FAD^+ mediante las respectivas **deshidrogenasas**.
- ⇒ Transferencia de electrones
 - ⇒ **Directa** (metales de transición)
 - ⇒ P.Ej. $\text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Cu}^+$
 - ⇒ **Indirecta**
 - ⇒ P.Ej. $\text{AH}_2 + \text{B} \leftrightarrow \text{A} + \text{BH}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ (pérdida energética)
 - ⇒ La célula la aprovechará de la forma más eficiente posible. Hay pérdida en forma de calor.

Sistemática reactiva

- ⇒ El orden de las reacciones depende del factor:
 - ⇒ **Oxido-reducción estándar**: constante. Lo tienen todos los pares redox de la célula.
 - ⇒ Mediante esta constante se puede saber qué tendencia tiene un par redox a reaccionar.
- ⇒ **OXIDO-REDUCCIÓN ESTÁNDAR**: fuerza electromotriz (FEM), dada en voltios, y que está medida por un electrodo sensible colocado en una disolución que contiene tanto al dador de electrones como al receptor. Ambos en condiciones estándar (1M, 25°C y pH 7). Utilizando como referencia siempre el hidrógeno.
 - ⇒ Indica la tendencia de una sustancia a oxidarse o reducirse. Molécula más negativa cuando tenga más tendencia a oxidarse. Cuando el valor sea positivo, tendrá más tendencia a reducirse.
 - ⇒ P.Ej.:

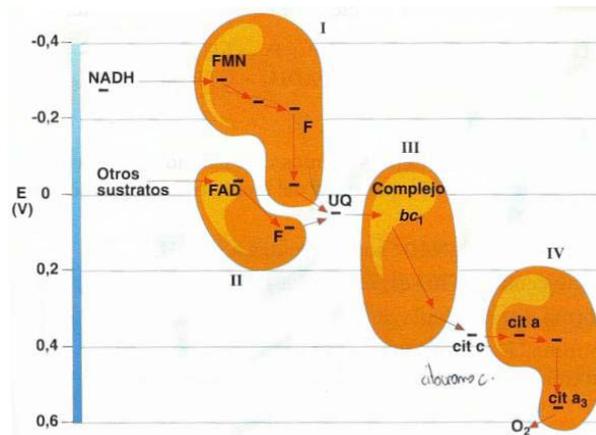
$\text{NADH}_2 = -0,32$
Coenzima Q = 0
Oxígeno = 0,82

- ⇒ Los electrones irán desde sustancias con más tendencia a capturarlos.
 - ⇒ En esos saltos habrá cambios de energía.
 - ⇒ $\text{NADH}_2 \rightarrow \text{NAD}^+ + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
 - ⇒ $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
- ⇒ ¿Cuánta energía se produce?
 - ⇒ $\Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta E_0$
 - ⇒ Donde
 - ⇒ n es el nº de electrones transferidos
 - ⇒ F es la constante de Faraday (2306)
 - ⇒ ΔE_0 es el incremento de los potenciales redox
- ⇒ P. Ej. $\text{NADH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{NAD}^+ + \text{H}_2\text{O}$
 - ⇒ $\Delta G_e = -2 \cdot 2306 \cdot (0,82 - (-0,32)) = 52,6 \text{ Kcal}$
- ⇒ Por cada mol de ATP se necesita para sintetizarlo 7,3 Kcal.
- ⇒ La utilización de esta energía tiene una eficiencia del 35 – 40% y se producen 3ATP (un gasto de 21,9 Kcal)
- ⇒ Si la transferencia electrónica se diera "de golpe" se liberarían 52,6 Kcal. y la célula moriría quemada.

Cadena de transporte electrónico

- ⇒ La célula organiza un sistema encadenado de pares redox y los ordena en función de sus potenciales redox, de más negativos a más positivos. Los electrones pasan dando pequeños saltos energéticos de una molécula a otra, enlazadas mediante sus potenciales.
 - ⇒ Este sistema constituye la cadena de transporte electrónico.

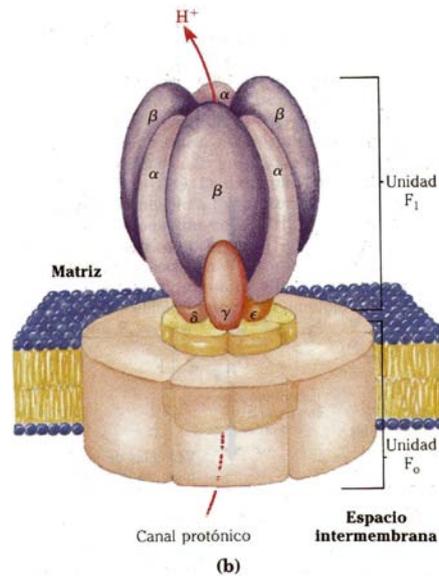
- ⇒ Así **aprovechan al máximo la liberación de energía** en cada salto energético.
- ⇒ **Evita** el salto directo de los NADH₂ al O₂ y, por lo tanto, **la muerte de la célula**.



- ⇒ Formada por moléculas de distinta naturaleza (con metales de transición en sus grupos prostéticos que hacen posible el trasiego de electrones):
 - ⇒ **Enzimas deshidrogenasas**
 - ⇒ Catalizan reacciones redox
 - ⇒ FADH₂
 - ⇒ NADH₂
 - ⇒ **Proteínas que facilitan la transferencia electrónica**
 - ⇒ Ferrosulfuradas Fe y S
 - ⇒ **Citocromos**
 - ⇒ Hemoproteínas
 - ⇒ Hemoglobina
- ⇒ Existen cuatro complejos en la cadena de transporte electrónico
 - ⇒ **Complejo I: NADH₂ – Coenzima Q oxidorreductasa**
 - ⇒ **Complejo II: succínico – Coenzima Q oxidorreductasa**
 - ⇒ Recoge los FADH₂ y los lleva a la coenzima Q.
 - ⇒ **Complejo III: coenzima Q – Citocromo C oxidorreductasa**
 - ⇒ Capta los electrones acumulados y los lleva al citocromo C.
 - ⇒ **Complejo IV: citocromo oxidasa**
 - ⇒ Pasa los electrones hasta el oxígeno para reducirlo.
- ⇒ Los saltos energéticos suficientes para sintetizar ATP se dan en el complejo I, III y IV.

Fosforilación oxidativa

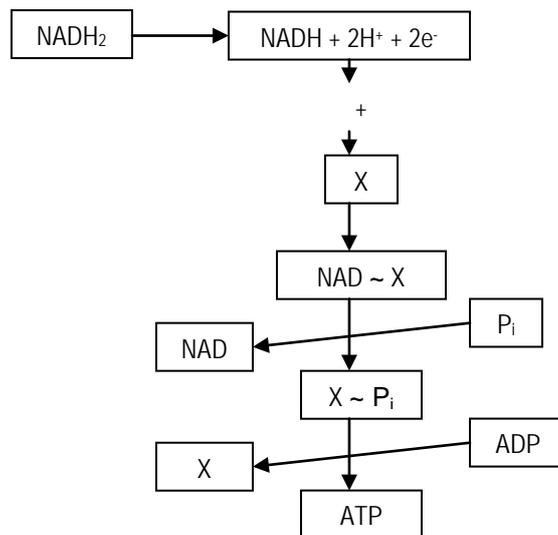
- ⇒ Una persona adulta necesita unas 2800 Kcal/día
 - ⇒ $2800 / 7,3 = 384 \text{ mol} \rightarrow 194 \text{ Kg. /día de ATP} \rightarrow$ todo el ATP en el organismo aproximadamente 50 g.
- ⇒ Eficiencia y utilidad de la degradación del ATP para cubrir las necesidades energéticas del organismo.
- ⇒ Sintetizado por la ATPasa, puede catalizar la hidrólisis y la síntesis de ATP, según las condiciones del medio.
 - ⇒ Localizada en la membrana mitocondrial interna.
- ⇒ La forman dos unidades
 - ⇒ **F₁**
 - ⇒ Compuesta por:
 - ⇒ Tres **subunidades α**
 - ⇒ Tres **subunidades β**
 - ⇒ Tres **subunidades diferentes γ, δ y ε**
 - ⇒ **F₀** es un canal iónico
 - ⇒ Se puede bloquear mediante un antibiótico \rightarrow oligomicina.



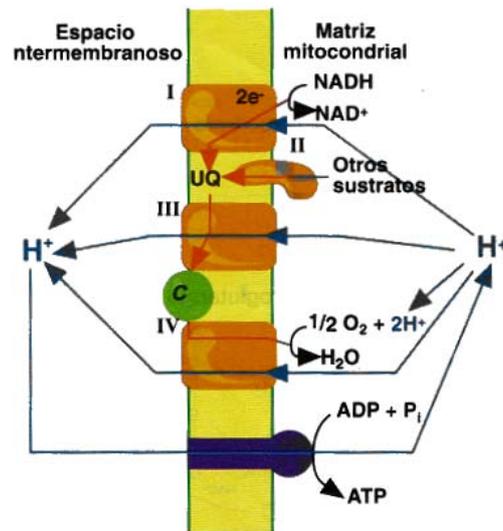
- ⇒ Para que la enzima funcione las unidades F_0 y F_1 tienen que estar unidas.
- ⇒ Los transportadores electrónicos están cerca de las ATPasas.

Repaso histórico

- ⇒ Primera teoría: Slater 1953: **teoría del intermediario químico**
 - ⇒ No se ha conseguido aislar el intermediario.



- ⇒ Segunda teoría: Boyer 1964: **teoría del cambio conformacional**
 - ⇒ En el transporte electrónico, con el paso de electrones por los transportadores, estos cambian su conformación:
 - ⇒ El transportador **aumenta su energía y se activa**
 - ⇒ **Cuando pasa el electrón al siguiente transportador regresa a su posición relajada liberando energía** que se utiliza para sintetizar ATP.
 - ⇒ Los cambios conformacionales se dan en la ATPasa donde se sintetiza el ATP.
- ⇒ Tercera teoría: **teoría quimiosmótica de Mitchell**



- ⇒ Los **transportadores** tienen la propiedad, además de permitir el transporte de electrones, de funcionar como **bombas de protones**, que se expulsan al espacio intermembranoso.
- ⇒ Se genera un **gradiente** que acumulará energía → gradiente quimiosmótico
- ⇒ Responsable de la generación de una fuerza promotriz que obligará a la entrada de los H⁺ a la matriz mitocondrial.
- ⇒ Al atravesar **los protones** la ATPasa **liberan energía** que se utiliza para **sintetizar el ATP**.
- ⇒ Se necesita mantener la integridad de la membrana mitocondrial interna
 - ⇒ Si se producen poros en ella, teóricamente, no debe sintetizarse ATP
- ⇒ Efectivamente, con poros o inhibición del canal iónico de la ATPasa no se genera gradiente y no se sintetiza ATP.
- ⇒ Mitchell utiliza 2,4 - dinitrofenol que atraviesa la membrana mitocondrial interna fácilmente
 - ⇒ Impide la generación del gradiente → no se sintetiza ATP.
- ⇒ **Actualmente**
 - ⇒ Son necesarios para la síntesis de ATP la generación de gradiente, el transporte electrónico y las subunidades F₀ y F₁ de la ATPasa.
 - ⇒ No está claro que se intercalen los transportadores
 - ⇒ No se sabe por qué sólo se expulsan protones al espacio intercelular y no vuelven a la matriz.
 - ⇒ Se expulsan realmente 10 protones, y no seis.
 - ⇒ Se expulsan 3, 3 y 4.

