

19. Biologische Energiekonvertierung

Viele biologischer Prozesse können nur deshalb ablaufen, weil "energetisch ungünstige" und "energetisch günstige" Prozesse gekoppelt sind.

Fluss-Kraft-Beziehungen:

$$J_1 = L_{11}A_1 + L_{12}A_2$$

$$J_2 = L_{21}A_1 + L_{22}A_2$$

z. B. sei $J_1 > 0$; $J_2 > 0$ aber $A_1 < 0$; $A_2 > 0$

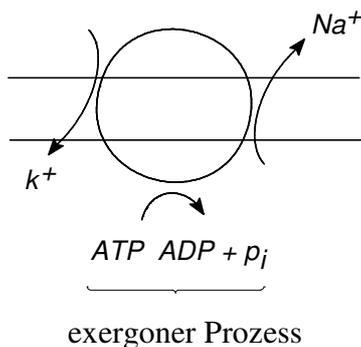
Prozess 1 wird durch den Prozess 2 „angetrieben“. Bei chemischen Reaktionen

$A < 0$: endergoner Prozess

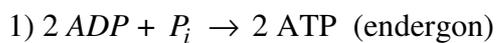
$A > 0$: exergoner Prozess

Beispiele

Ionenpumpen: gewährleisten Transport entgegen gegen Konzentrationsgradienten von K^+ , Na^+



ATP-Produktion in der Glykolyse:



hier gilt: $A_{\text{Glykolyse}} = -\Delta G_{\text{Glykolyse}} = 205,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

für 1 ATP $A_{\text{Synthese}} = -\Delta G_{\text{Synthese}} \cong -49 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

Freie Energie, die bei der Umwandlung von Glukose in Laktat frei wird, wird (in einem gewissen Umfang) dazu benutzt, um ATP zu synthetisieren.

$$A_{\text{synth}} = RT \ln \left(K_{eq} \cdot \frac{ADP \cdot P_i}{ATP} \right)$$

$$A_{\text{synth}} = RT \ln K_{eq} + RT \ln \left(\frac{ADP \cdot P_i}{ATP} \right) , \quad \left\{ \Delta G_{\text{synth}} = \underbrace{-RT \ln K_{eq}}_{\Delta G^0} + RT \ln \left(\frac{ATP}{ADP \cdot P_i} \right) \right\}$$

$$\Delta G^0 \approx 31 \frac{\text{kJ}}{\text{Mol}} ; R = 8,31441 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$T \cong 310 : RT = 2577 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \cong 2,57 \frac{\text{kJ}}{\text{Mol}}$$

$$\Delta G_{\text{synth}} = 31 \frac{\text{kJ}}{\text{Mol}} + RT \ln \left(\frac{ATP}{ADP \cdot P_i} \right)$$

$$ATP \approx 1 \text{ mM} = 10^{-3} \text{ M}$$

$$ADP \approx 0,2 \text{ mM} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$P_i \approx 1 \text{ mM} = 10^{-3} \text{ M}$$

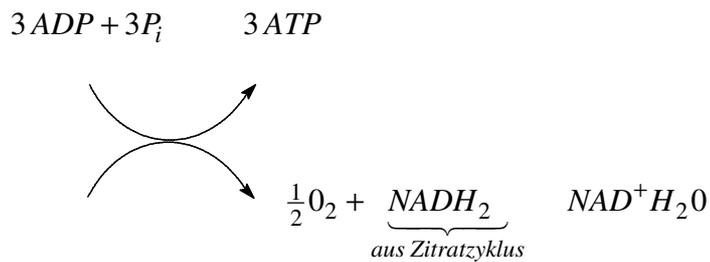
$$\Delta G_{\text{synth}} = 31 \frac{\text{kJ}}{\text{Mol}} + RT \ln \left(\frac{10^{-3}}{2 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-3}} \right)$$

$$= 31 \frac{\text{kJ}}{\text{Mol}} + \underbrace{2,57 \ln(5000)}_{\substack{8.51 \\ 21.98}} = 52.89 \frac{\text{kJ}}{\text{Mol}}$$

(etwas höher als oben angegeben)

$$\Delta G_{\text{synth}} = \Delta G_0^0 + RT \ln \left(\frac{ATP}{ADP \cdot P_i} \right) , \text{ Phosphatpotential}$$

Anderes Beispiel: oxidative Phosphorylierung



Für den Gesamtprozess liegt Gleichgewicht auf der Seite von ATP, NAD^+

2 Kräfte: "Redoxpotential" $X_R > 0$ (exergon)
 "Phosphatpotential" $X_P < 0$ (endergon)

2 Flüsse: "Oxidationsrate" J_R
 "Phosphorylierungsrate" J_P

linearer Ansatz (linearer Energiekonverter)

$$\begin{array}{ll}
 J_P = L_{PP}X_P + L_{PR}X_R & \text{angetriebener Prozess} \\
 J_R = L_{RP}X_P + L_{RR}X_R & \text{treibender Prozess}
 \end{array}$$

mit $L_{PR} = L_{RP}$

gäbe es keine Kopplung: $L_{PR} = L_{RP} = 0$

$$J_P = L_{PP}X_P \quad L_{PP} > 0, \quad X_P < 0$$

$$J_R = L_{RR}X_R \quad \text{es findet keine Phosphorylierung statt}$$

$L_{RR} > 0, X_R > 0$
 Oxidation findet statt (ohne Nutzen)

Da $X_R > 0$ erhält man $J_P > 0$ nur für positive Kopplungskoeffizienten.

Von Kedem & Caplan wurde ein normierter (dimensionaler) Kopplungsgrad q eingeführt.

$$q = \frac{L_{PR}}{\sqrt{L_{PP}L_{RR}}} > 0$$

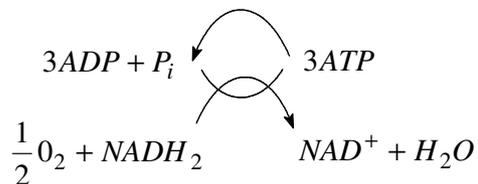
$$L_{PR} > 0$$

$$\sigma = L_{PP}X_P^2 + 2L_{PR}X_PX_R + L_{RR}X_R^2 \geq 0$$

positiv definiert (wie früher abgeleitet). $\Rightarrow L_{PP}L_{RR} - L_{PR}^2 \geq 0$

$$q = \frac{L_{PR}}{\sqrt{L_{PP}L_{RR}}} \leq 1, \quad 0 \leq q \leq 1$$

$L_{PP} \neq 0$ bedeutet, dass nicht nur ATP-Synthese, sondern auch Hydrolyse.



Es gibt eine Situation, wo Netto-ATP-Produktion = 0

$I_P = 0$ "static head"

stationärer Zustand:

$$0 = L_{PP}X_P + L_{PR}X_R$$

$$I_R = L_{PR}X_P + L_{RR}X_R$$

$$X_P = -\frac{L_{PR}}{L_{PP}}X_R$$

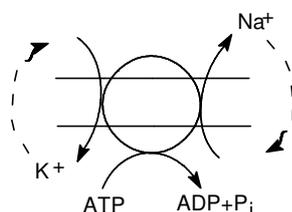
$$I_R = \left(-\frac{L_{PR}^2}{L_{PP}} + L_{RR} \right) X_R$$

$$I_R = (1 - q^2)L_{RR}X_R$$

Wegen $|q| < 1$ ist zwar die Nettoproduktion von ATP=0, weil ja auch Hydrologie, aber dieser Zustand kann nur durch ständige Aktivität der Atmungskette aufrechterhalten werden.

ATP-Hydrologie so etwa wie ein "Verluststrom".

Ähnliche Situation:



passiver Rückfluss.

Zur Aufrechterhaltung des steady state ist permanente ATP-Hydrologie erforderlich.

Optimierung

Einführung eines Wirkungsgrades

$$\eta = -\frac{I_P X_P}{I_R X_R} = -\frac{\sigma_P}{\sigma_R}$$

$$\delta = \underbrace{I_P X_P}_{\sigma_P} + \underbrace{I_R X_R}_{\sigma_R}$$

$$\sigma_P < 0 \text{ weil: } I_P > 0; X_P < 0$$

$$\sigma_R > 0: \quad \Rightarrow \eta > 0$$

$I_R X_R$: dissipierte Wärme im exergonen Prozess

$I_P X_P$: dissipierte Wärme „nützlichen Prozess“

$$\eta = -\frac{(L_{PP} X_P + L_{PR} X_R) X_P}{(L_{PR} X_P + L_{RR} X_R) X_R}$$

$$\eta = -\frac{L_{PP} X_P^2 + L_{PR} X_R X_P}{L_{PR} X_P X_R + L_{RR} X_R^2}$$

$$\eta = -\frac{L_{PP} X_P^2 + q^2 \sqrt{L_{PP} L_{RR}} \cdot X_R X_P}{q \sqrt{L_{PP} L_{RR}} X_P X_R + L_{RR} X_R^2}$$

$$\eta = -\frac{L_{PP} \frac{X_P}{X_R} + q \sqrt{L_{PP} L_{RR}}}{q \sqrt{L_{PP} L_{RR}} + L_{RR} \frac{X_R}{X_P}}$$

$$\eta = -\frac{\sqrt{\frac{L_{PP}}{L_{RR}} \cdot \frac{X_P}{X_R} + q}}{\sqrt{\frac{L_{RR}}{L_{PP}} \cdot \frac{X_R}{X_P} + q}}$$

mit $\frac{1}{z} = \sqrt{\frac{L_{RR}}{L_{PP}} \cdot \frac{X_R}{X_P}}$

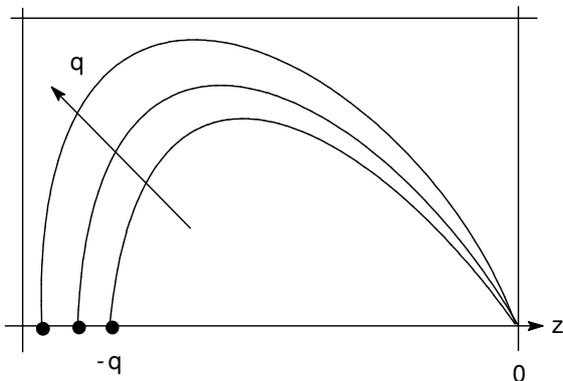
ergibt sich $\eta = -\frac{q+z}{q+z^{-1}}$

η als Funktion von z hat ein Optimum.

$$\frac{\partial \eta}{\partial z} = \frac{(q+z^{-1}) + (q+z) \frac{1}{z^2}}{(q+z^{-1})^2} = 0$$

quadratische Gleichung: $z^2 + \frac{2}{q}z + 1 = 0;$

$$z_{1/2} = -\frac{1}{q} \pm \sqrt{\frac{1}{q^2} - 1} \quad (\text{nur } + \text{ Wurzel sinnvoll})$$



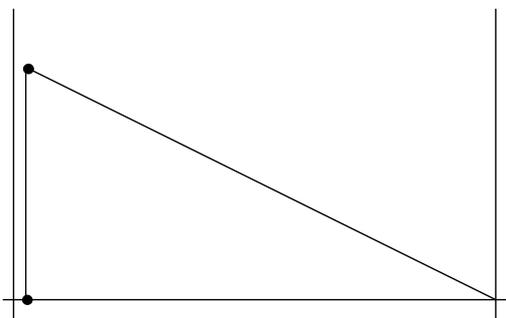
$$\eta = 0 \text{ f\u00fcr } z = -q$$

$$\eta = 0 \text{ f\u00fcr } z \rightarrow 0$$

Einsetzen der L\u00f6sung in η liefert:

$$\eta = \frac{q^2}{\left(1 + \sqrt{1 - q^2}\right)} \text{ am Optimum.}$$

η wird optimal f\u00fcr $q \rightarrow 1$. Dann sieht aber die Funktion so aus:



$$z = -1 \quad \frac{1-z}{1+\frac{1}{z}} = z \quad \text{.....grad} = 1$$

$$\eta = -z$$

entarteter Fall (thermodynamische Effizienz am größten, wenn kein Fluß)

$$J_P = L_{PP}X_P + L_{PR}X_R$$

$$J_P = \frac{L_{PP} \cdot X_R \sqrt{L_{RR}}}{\sqrt{L_{PP}}} + L_{PR}X_R = -1 \quad z = \frac{X_P}{X_R} \cdot \sqrt{\frac{L_{PP}}{L_{RR}}}$$

$$J_P = X_R (\sqrt{L_{RR}L_{PP}} - L_{PR})X_R$$

$$J_P = X_R (1 - q^2) \sqrt{L_{RR}L_{PP}} X_R$$

$$q \rightarrow 1 \quad \text{folgt Fluß} = 0$$

Biologische Bedeutung dieses Konzeptes etwas fragwürdig.

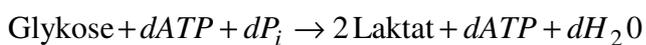
$$\eta = \frac{z(q+z)}{qz+1}; \quad qz+1 = \sqrt{1-q^2}$$

$$zq + z^2 = qz + 1 - 1 + z^2$$

$$\sqrt{1-q^2} + z^2 - 1$$

Optimierung der Glykolyse

Offene Frage, welches Optimierungskriterium.



d : Anzahl der ATP-Moleküle, die pro verbrauchtem Glukose-Molekül produziert werden.

Gesamtaffinität des Prozesses:

$$A = -(\Delta G_{glyc} + d \Delta G_{ATP})$$

$$\Delta G_{glyc} = -205,2 \frac{kJ}{mol}$$

$$\Delta G_{ATP} \cong 49 \cdot \frac{kJ}{mol}$$

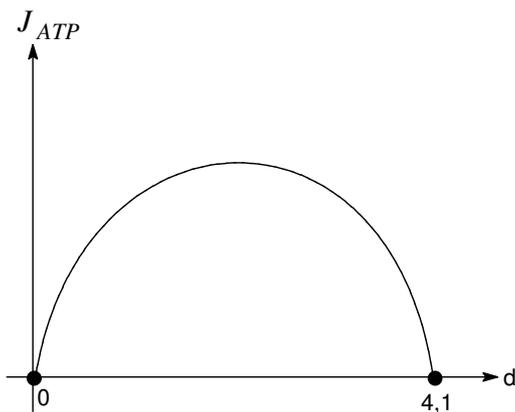
lineare Flußkraftbeziehung

$$J_{ATP} = -dL(\Delta G_{glyc} + d\Delta G_{ATP}) \quad (x)$$

$$L > 0$$

$$J_{ATP} = 0 \quad \text{für} \quad d = 0$$

$$J_{ATP} = 0 \quad \text{für} \quad d = -\frac{\Delta G_{glyc}}{\Delta G_{ATP}} = \frac{205,2}{49} \approx 4,1$$



$$\text{Optimum: } \frac{dJ_{ATP}}{dd} = 0 = -L\Delta G_{glyc} - 2dL\Delta G_{ATP}$$

$$d_{opt} = -\frac{\Delta G_{glyc}}{2\Delta G_{ATP}} \approx 2,1$$

Entspricht sehr gut den experimentellen Tatsachen.

Würde man das Effizienzmuss von Kaden & Caplan anwenden, würde gelten:

$$\eta = -\frac{\Delta G_{ATP} \cdot J_{ATP}}{\Delta G_{glyc} \cdot J_{glyc}}$$

$$\eta = -\frac{d\Delta G_{ATP}}{\Delta G_{glyk}}$$

Setzt man den Wert von d ein, wo Fluss optimal, gilt $\eta = 0,5$, d.h. System arbeitet thermodynamisch nur mit 50 % Effizienz.

Fordert man 100 %ige Effizienz, gilt:

$$d = -\frac{\Delta G_{glyk}}{\Delta G_{ATP}}$$

und demzufolge: (beim Einsetzen von (x))

$J_{ATP} = 0$ Thermodynamisch effizient aber kein Fluss. Biologisch nicht sinnvoll