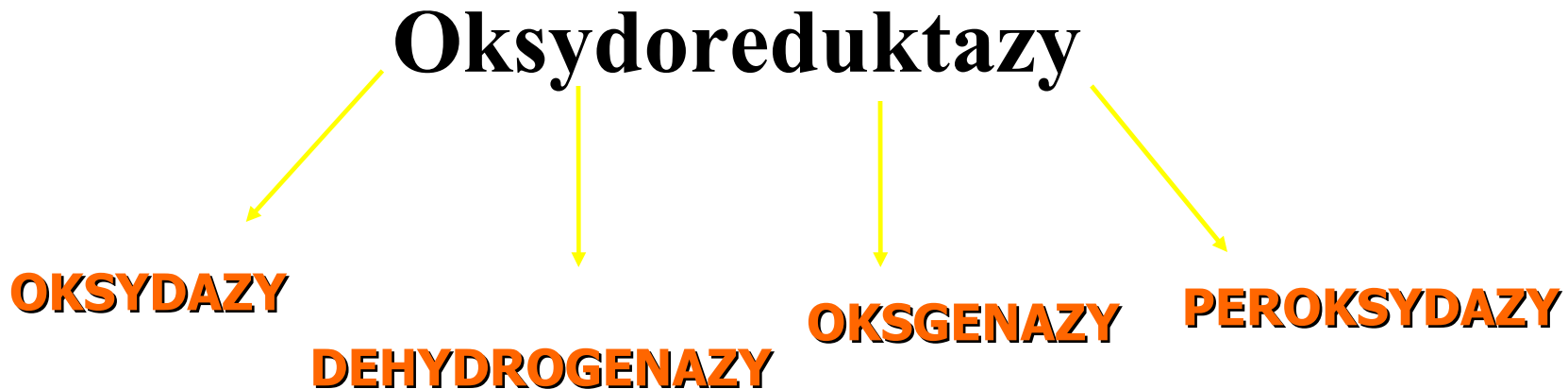


OKSYDOREDUKTAZY I ICH KOFAKTORY

Oksydoreduktazy

- ❖ Enzymy katalizujące reakcje utleniania i redukcji
- ❖ Wymagają kofaktorów



Oksydoreduktazy

Enzymy pirydynowe

NAD, NADP

Flawoproteiny

FMN, FAD

Białka żelazosiarkowe

FeS, Fe₂S₂, Fe₄S₄

Ubichinony

Koenzym Q

Cytochromy

Hem A lub hem C

Kofaktory oksydoreduktaz

Holoenzym = **kofaktor** + apoenzym



koenzym

(słabiej połączone z grupą białkową)

Koenzym Q

Koenzym A

NAD, NADP

grupa prostetyczna

(połączone silnymi wiązaniami z częścią białkową)

FMN, FAD

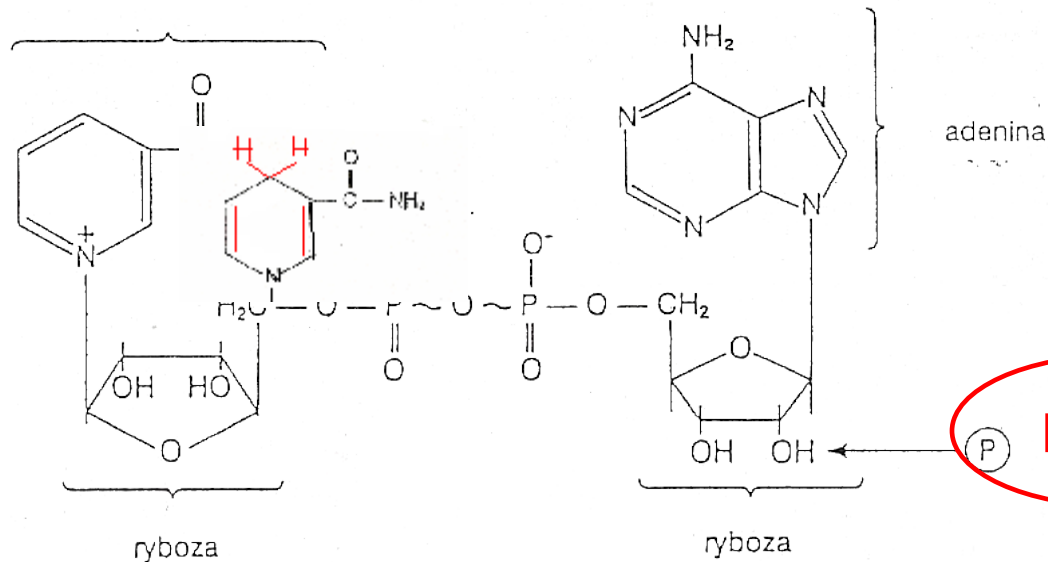
hem C

Enzymy pirydynowe

- ❖ Centra aktywne wiążące substrat mają niepowtarzalną budowę – wysoka swoistość
- ❖ Obszary wiążące koenzymy wykazują duże podobieństwo
- ❖ Koenzymy pirydynowe:
 - mononukleotyd nikotynoamidowy NMN
 - dinukleotyd nikotynoamidoadeninowy NAD
 - fosforan dinukleotydu nikotynoamidoadeninowego NADP

NAD i NADP

amid kwasu nikotynowego



- ❖ Zawierają dwa nukleotydy: adeninę i amid kwasu nikotynowego
- ❖ Pochodne wit. PP (niacyny)
- ❖ Słabo związane z białkiem
- ❖ Współdziałają z dehydrogenazami przez odwodorowanie substratów i przechodzą w formę zredukowaną NADH i NADPH – służą teraz jako dostawcy wodoru w procesach syntezy
- ❖ Biorąc dwóch elektronów (at. N i C-4) oraz protonu (C-4) jest pierścień amidowy. Drugi proton wydzielany jest do środowiska.

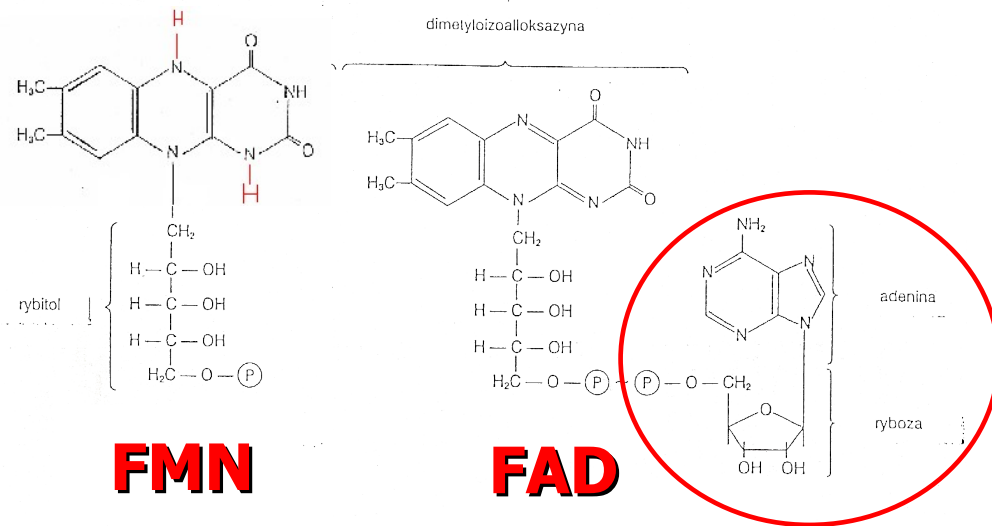
Enzymy pirydynowe

- ❖ Dehydrogenazy pirydynowe katalizują reakcje typu sekwencyjnego i uporządkowanego:
 1. przyłącza się koenzym
 2. przyłącza się substrat
 3. uwalnia się produkt, czyli utleniony substrat
 4. uwalnia się zredukowany koenzym

Flawoproteiny

- ❖ Silniejsze utleniacze niż NAD^+
- ❖ Przenośnikami elektronów są ich grupy prostetyczne silnie związane z białkiem:
 - mononukleotyd flawinowy FMN
 - dinukleotyd flawinoadeninowy FAD
- ❖ Niektóre zawierają też jony metali: Mo, Zn, Fe, hem i centra żelazosiarkowe

FMN i FAD



- ❖ Pochodne ryboflawiny (wit. B₂)
- ❖ Trwale związane z białkiem enzymatycznym tworząc flawoproteiny
- ❖ Pierścień izoalloksazyny jest akceptorem pary atomów wodoru, przechodząc odpowiednio w FMNH₂ lub FADH₂ (zanik żółtej barwy utlenionej flawiny)
- ❖ FMN jest jednym z przenośników protonów i elektronów w łańcuchu oddechowym
- ❖ FAD jest bezpośrednim akceptorem atomów wodoru odłączanych od niektórych substratów

Flawoproteiny

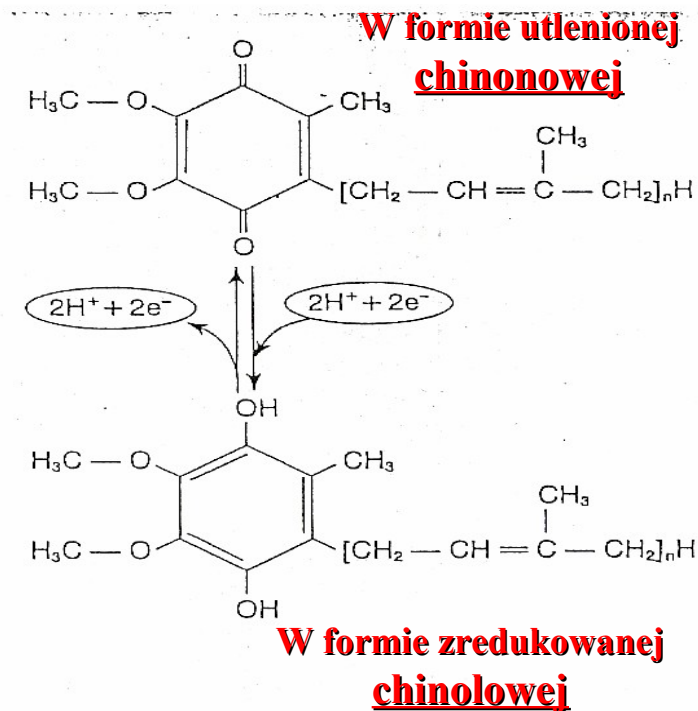
Akceptorem elektronów może być:

- ❖ O_2 (oksydaza L-aminokwasów, ksantynowa)
- ❖ Ubichinon (dehydrogenaza cholinowa)
- ❖ Inna flawinoproteina (dehydrogenaza acylo-CoA)
- ❖ Związki tworzące dwusiarczki (reduktaza glutationowa)

Białka żelazosiarkowe

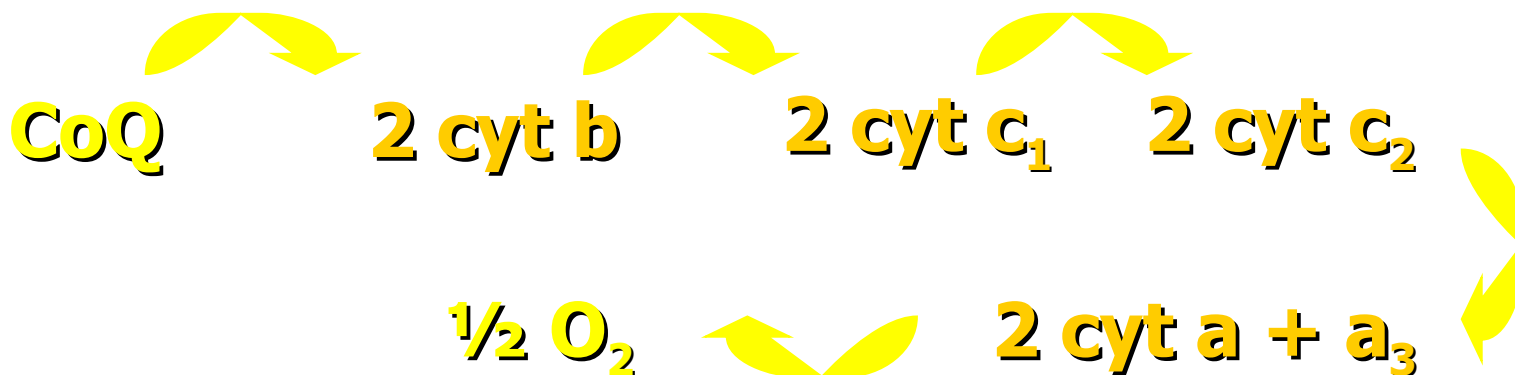
- ❖ Atomy żelaza tworzą chelatowe połączenia z atomami siarki, pochodzącymi z gr. SH reszt cysteinowych lub z nieorganicznych siarczków
- ❖ Trzy typy: FeS , Fe_2S_2 , Fe_4S_4
- ❖ Przenoszą po jednym elektronie
- ❖ Mają charakter hydrofobowy i wiążą się z lipidami błon
- ❖ Przykłady:
dehydrogenaza NADH, dehydrogenaza bursztynianowa, białko kompleksu III, adrenodoksyna, ferredoksyna

- ❖ Zawiera pierścień chinonowy **Ubichinon=**
właściwy przenośnik pary protonów i
elektronów ($2H^+ + 2e^-$) **koenzym Q**
- ❖ Połączony z długim łańcuchem
izoprenoidowym – umożliwia
zakotwiczenie koenzymu Q w
lipidowym sektorze wewnętrznej
błony mitochondrialnej
- ❖ przyjmuje atomy wodoru z FMNH₂ i
FADH₂
- ❖ bardzo ruchliwy przenośnik
elektronów między flawoproteidami i
cytochromami



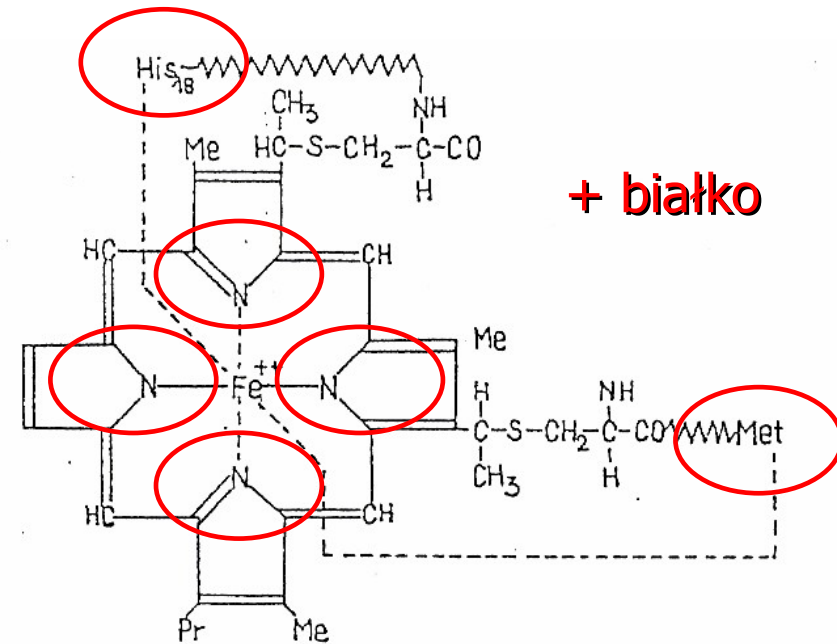
Cytochromy

- ❖ Białka o małej masie cząsteczkowej $M=13-22$ kDa
- ❖ Wiążą cząsteczkę hemu, zawierającą jon $Fe^{2+,3+}$
- ❖ w wewnętrznej błonie mitochondrialnej występują cytochromy b, c, c_1 , a i a_3 i są silnie z nią związane (wyjątkiem jest cytochrom c)
- ❖ Są na przemian dawcami i akceptorami elektronów w łańcuchu oddechowym

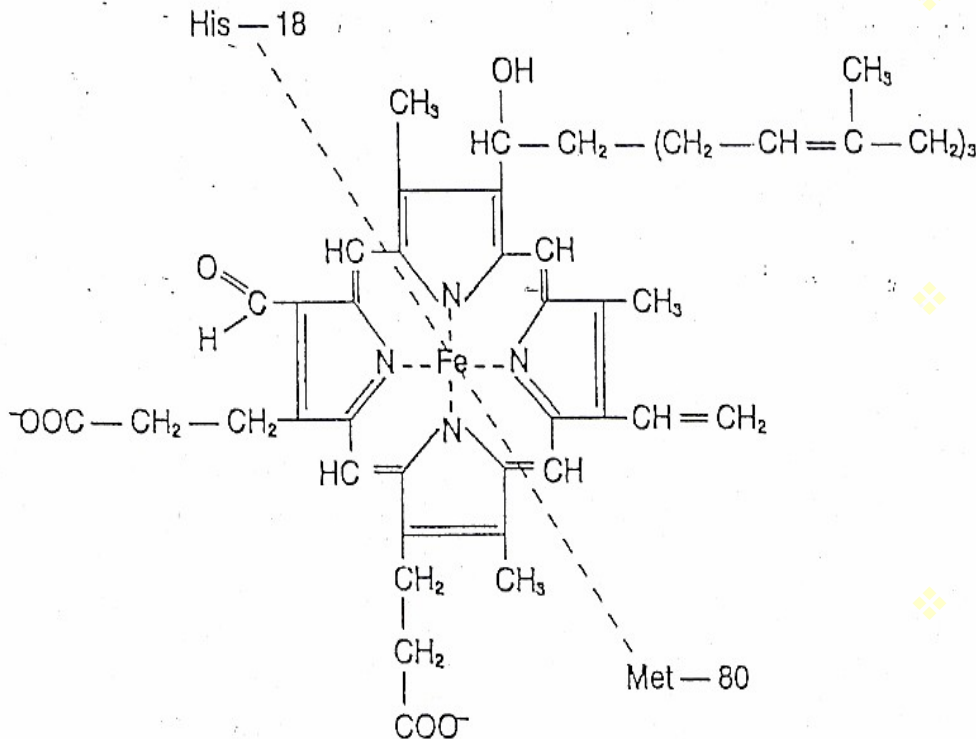


Cytochrom c

- ❖ Dobrze rozpuszczalny w wodzie
- ❖ Łatwo poddający się izolacji
- ❖ Atom Fe połączony z 6 wiązaniami koordynacyjnymi
- ❖ Hem C zespolony z białkiem enzymatycznym 2 wiązaniami kowalencyjnymi – trwałe wiązanie apoenzymu z grupą prostetyczną



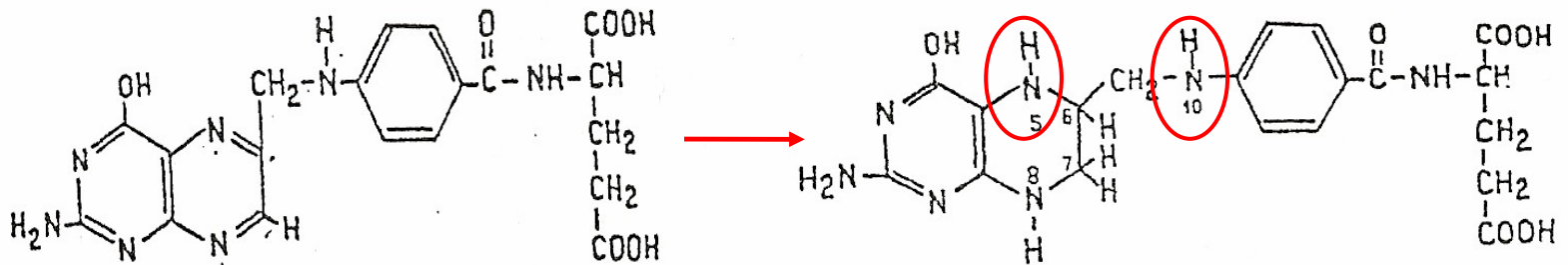
Cytochrom a + a₃



- ❖ Końcowe ogniwo w transporcie elektronów na tlen
- ❖ cząsteczkowy – wytwarzanie cząsteczki wody
- ❖ Uczestniczy w tworzeniu kompleksu oksydoredukcyjnego = oksydazy cytochromowej
- ❖ Hem A nie tworzy wiązań kowalencyjnych z białkiem enzymatycznym – wiąże się z cytochromem a i a₃ poprzez wiązanie koordynacyjne

Tetrahydrofolian THF

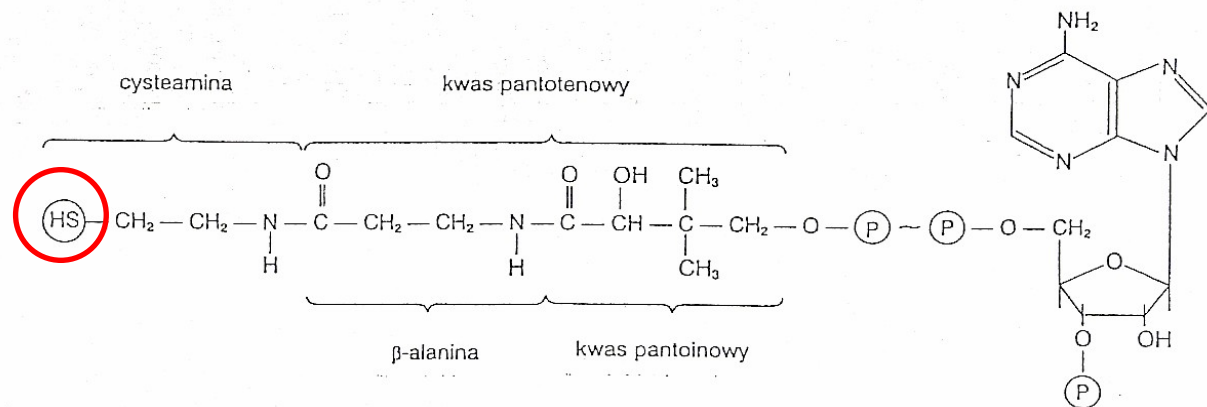
- ❖ Kofaktor enzymów, katalizujących odłączanie się substratu lub wbudowanie gr. jednowęglowych, np. metylowej, metylenowej, formylowej, karboksylowej
- ❖ Pochodny kwasu foliowego po uwodnorodowaniu w pozycji 5, 6, 7, 8



- ❖ Odebrane od substratu gr. jednowęglowe łączą się z atomami azotu w pozycji 5 i/lub 10

Koenzym A

- ❖ Przenośnik grup acylowych (grup kwasowych)
- ❖ Trzy składniki: adenozynodifosforan, kwas pantotenowy i cystamina



- ❖ -SH cystaminy tworzy wiązania tioesterowe z różnymi kwasami organicznymi \Rightarrow powstają acylowe pochodne acylo-S-CoA
- ❖ Umożliwia syntezę kwasów tłuszczowych, metabolizm ciał ketonowych.