

Transport elektronów w układach biologicznych

1. Historia.
2. Bariery aktywacji.
3. Sprzężenie elektronowe.
4. Energia reorganizacji.
5. Tunelowanie wielostopniowe.
6. Przykłady.

Květoslava Burda, AGH WFIIIS

1941 **Albert Szent Györgyi** wędrówka elektronów między enzymami
- model pasm przewodzenia, jak w półprzewodnikach

przerwa energetyczna $\gg k_B T$
(nie ma termicznej aktywacji przewodzenia w ukt. biol.)

1949 **Evans, Gergely**

1956 **Chance, Williams** zmiany konformacyjne odpowiedzialne za kontakt między komponentami łańcucha transferu elektronowego
- regulacja dynamiczna,
- zmiany konformacyjne

1966 **DeVault, Chance** szybkość transferu elektronów w *Chromatium vinosum* maleje z T, ale poniżej 100 K jest stała

Květoslava Burda, AGH WFIIIS

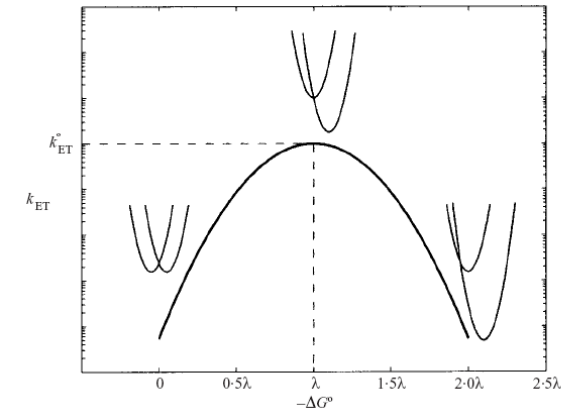
Efekt tunelowania

1974 **Hopfield** opis termicznie aktywowanego procesu tunelowania elektronów

- przewidział, że spada eksponencjalnie wraz z odległością (max. zasięg ok. 8 \AA , stała deaktywacji) 1.44 \AA

1982 r **Winkler** potwierdzenie eksperymentalne

Květoslava Burda, AGH WFIIIS



ΔG – energia swobodna,
 λ – energia reorganizacji
 k_{ET} – szybkość transferu elektronów

Květoslava Burda, AGH WFIIIS

Klasyczna teoria Marcus'a

Donor (D) i akceptor (A) charakteryzują niezależne energie reorganizacji

$$k_{ET} = \sqrt{\frac{4\pi^3}{b^2\lambda RT}} H_{AB}^2 \exp\left\{-\frac{(\Delta G^\circ + \lambda)^2}{4\lambda RT}\right\},$$

Przepływ elektronów w układach biologicznych możliwy dzięki odpowiedniej równowadze pomiędzy energią swobodną a energią reorganizacji oraz sprzężeniu elektronowemu pomiędzy D i A.

Potencjały redoks

-drugorzędowa i trzeciorzędowa struktura białek decyduje o unikalnym potencjale danego układu
(mutacje punktowe mogą go zmienić)

Energia reorganizacji

-zależy od otoczenia: (i) duża, gdy kontakt z rozpuszczalnikiem
(ii) maleje, gdy w zamkniętym hydrofobowym otoczeniu

Liniowa zależność k_{ET} od ΔG dla małych ΔG .

Procesy:

-adiabatyczne (blisko siebie zlokalizowane D i A,
duże sprzężenie funkcji falowych elektronów)

-nieadiabatyczne (daleko od siebie D i A
małe sprzężenie funkcji falowych elektronów)

$$H_{AB}(r) = H_{AB}(r_0) \exp\left\{-\frac{1}{2} \beta(r - r_0)\right\}.$$

$\beta = 3-5 \text{ \AA}^{-1}$ dla próżni

$\beta = 1.65 \text{ \AA}^{-1}$ dla r-rów typu szkielet

1961 McConnell Model superwymiany dla układów niejednorodnych

$$H_{AB} = \frac{b_{Ab}}{\Delta\varepsilon} \left(\frac{b_{bb}}{\Delta\varepsilon}\right)^{n-1} b_{bB}.$$

b_{Ab} , b_{bB} – sprzężenie funkcji falowych elektronów dla stanów końcowych
 b_{bb} – sprzężenie funkcji falowych elektronów dla stanów pośrednich
 $\Delta\varepsilon$ – przerwa energetyczna
 n – powtarzające się identyczne jednostki

- 1992 Beratan, Ochunic podział na podprzestrzenie
- połączone wiązaniami kowalencyjnymi
 - połączone mostkami wodorowymi
 - przestrzennych zmian (skoków)

$$H_{AB} \propto \prod \epsilon_C \prod \epsilon_H \prod \epsilon_S.$$

$$H_{AB} \propto (\epsilon_C)^n,$$

$$\sigma_l = n \times 1.4 \text{ \AA} / \text{bond}.$$

σ_l – całkowita długość wiązań kowalencyjnych