

Rantai Transport Elektron dan Fosforilasi Oksidatif

TIK :

Mahasiswa mampu menjelaskan rantai transport elektron dan menguraikan proses fosforilasi oksidatif

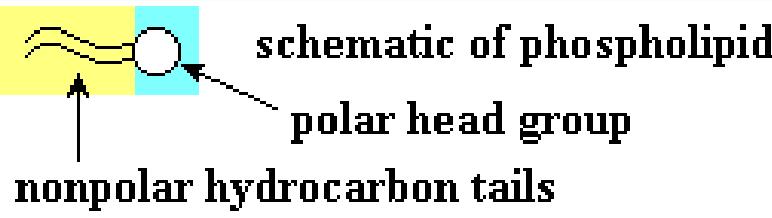
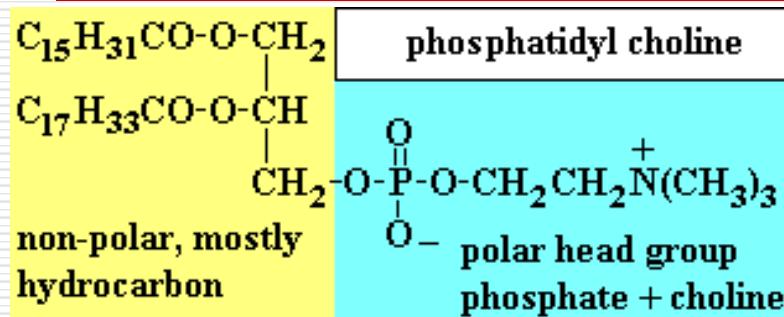
Pokok Bahasan

- Senyawa Dasar untuk Fosforilasi Oksidatif dan tempat kedudukannya
 - Membran dan komponennya
 - Mitokondria dan tempat terjadinya perpindahan elektron
 - Rantai Transport Elektron
 - Prinsip konservasi energi di membran
 - Gradient photon dan osmotik kimia
 - Sintesis ATP
-

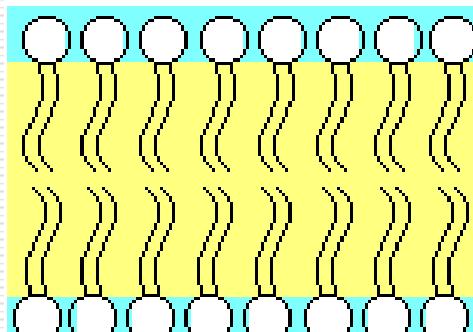
Membran dan pengorganisasian sel

- Bagian dalam sel dan isinya terlindung dari luar oleh membran
- Membran memiliki sifat selektif
- Membran terdiri dari dua bagian :
 - **Lapisan ganda phospholipid**
 - **Embedded proteins** (protein yang melekat)

Lapisan ganda phospholipid



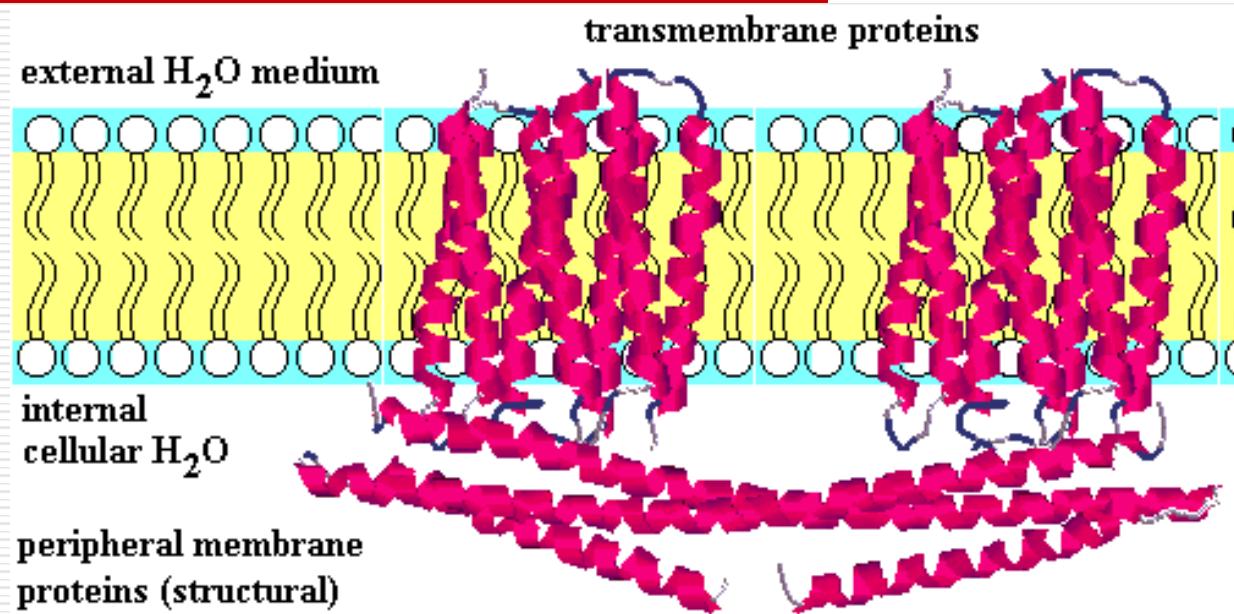
external H_2O medium



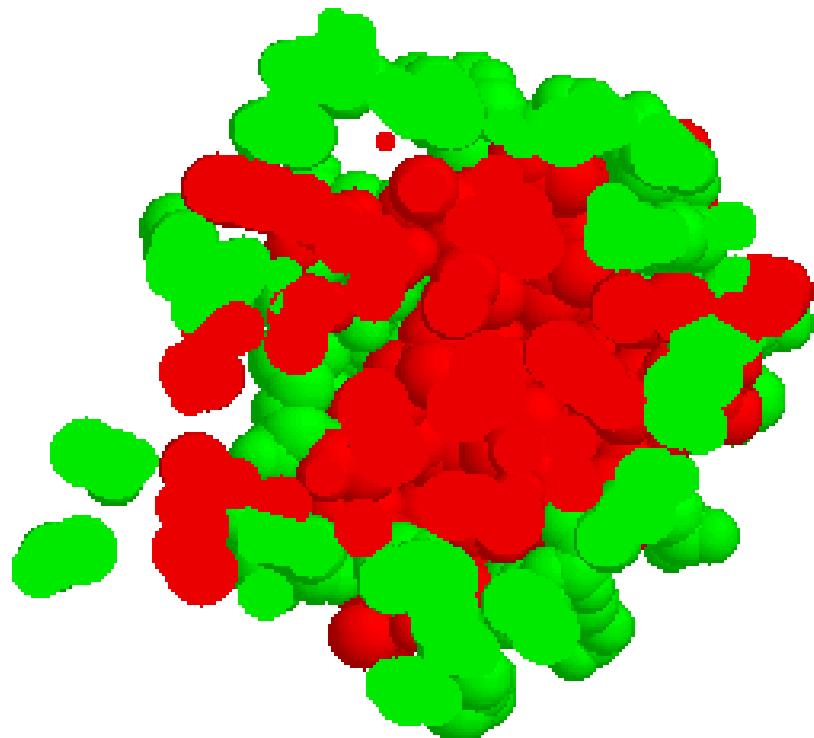
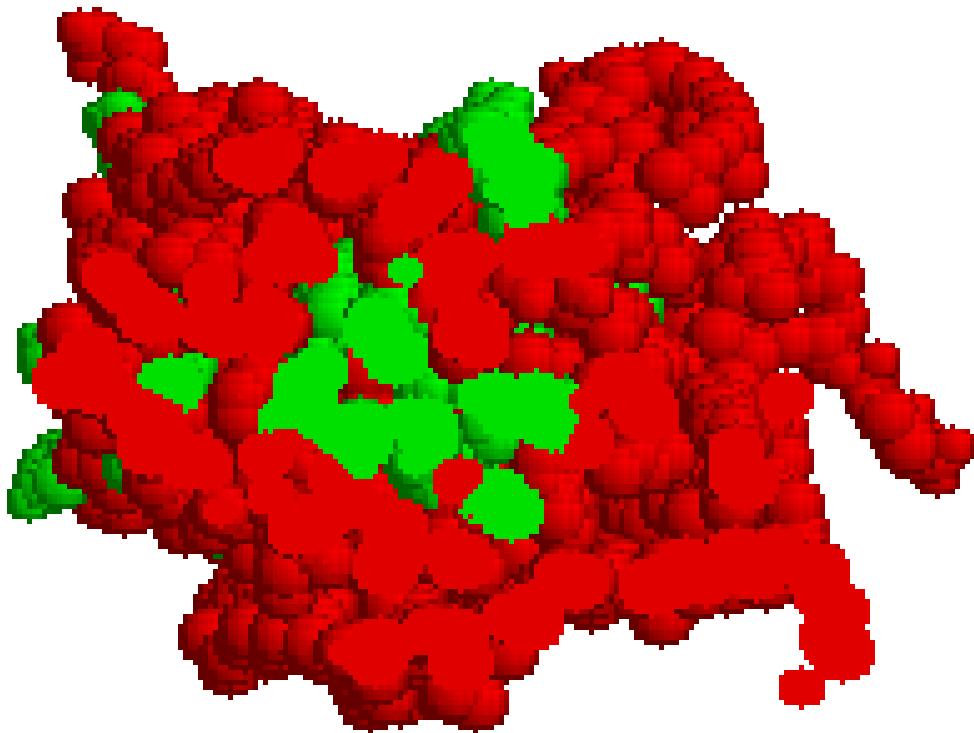
internal cellular H_2O

- Basis : diacylglycerol, OH ketiga glycerol terkait dengan polar "head group" turunan phosphate ester
- Gugus acyl; rantai hidrokarbon panjang yang non polar
- Phospholipids tergabung melalui interaksi hidrofobik diantara "tail" dan interaksi polar diantara "head" dan "head dengan H_2O .
- Hydrocarbon tails terpisah jauh dari kontak dengan H_2O ; pengaturan **bilayer**, sandwich dari lapisan 2-dimensi.

Protein terlekat di membran (transmembrane)



- Melintasi lapisan ganda (bilayer), bundel alpha helix, beta-barrels
- Peripheral membrane proteins** lekat pada permukaan membran, fungsi struktural.

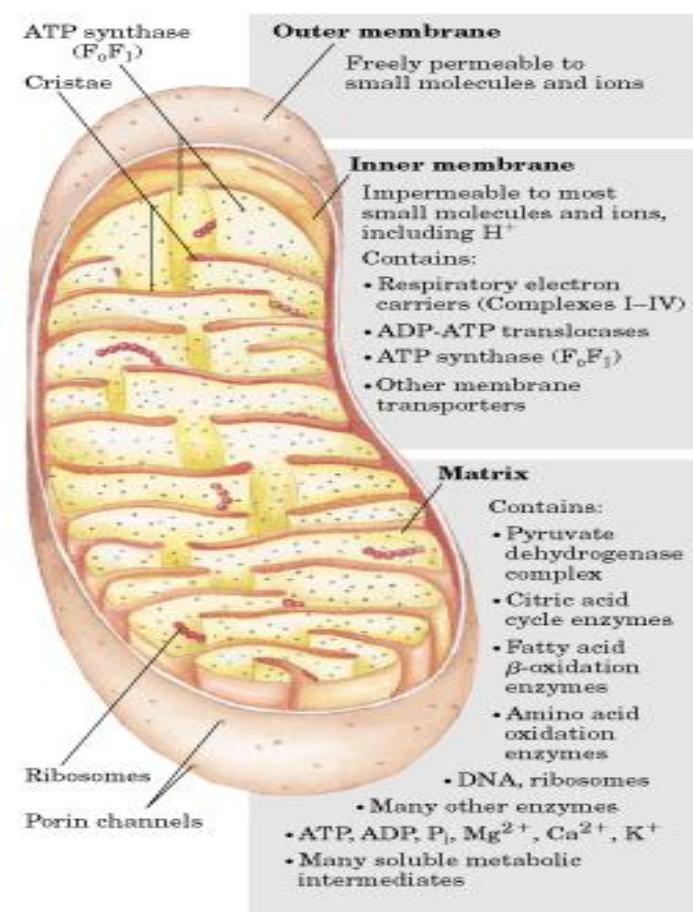


- *Bacteriorhodopsin*, AA non polar merah, dan polar hijau.
Kanan : Myoglobin (normal soluble protein).
- Transmembran protein memiliki distribusi **inside-out dari AA polar dan nonpolar**;
- Sisi samping nonpolar di luar, kontak dengan hydrocarbon tails dari phospholipids.
- Sisi samping polar berhadapan muka dengan core protein.

Fungsi phospholipid bilayer

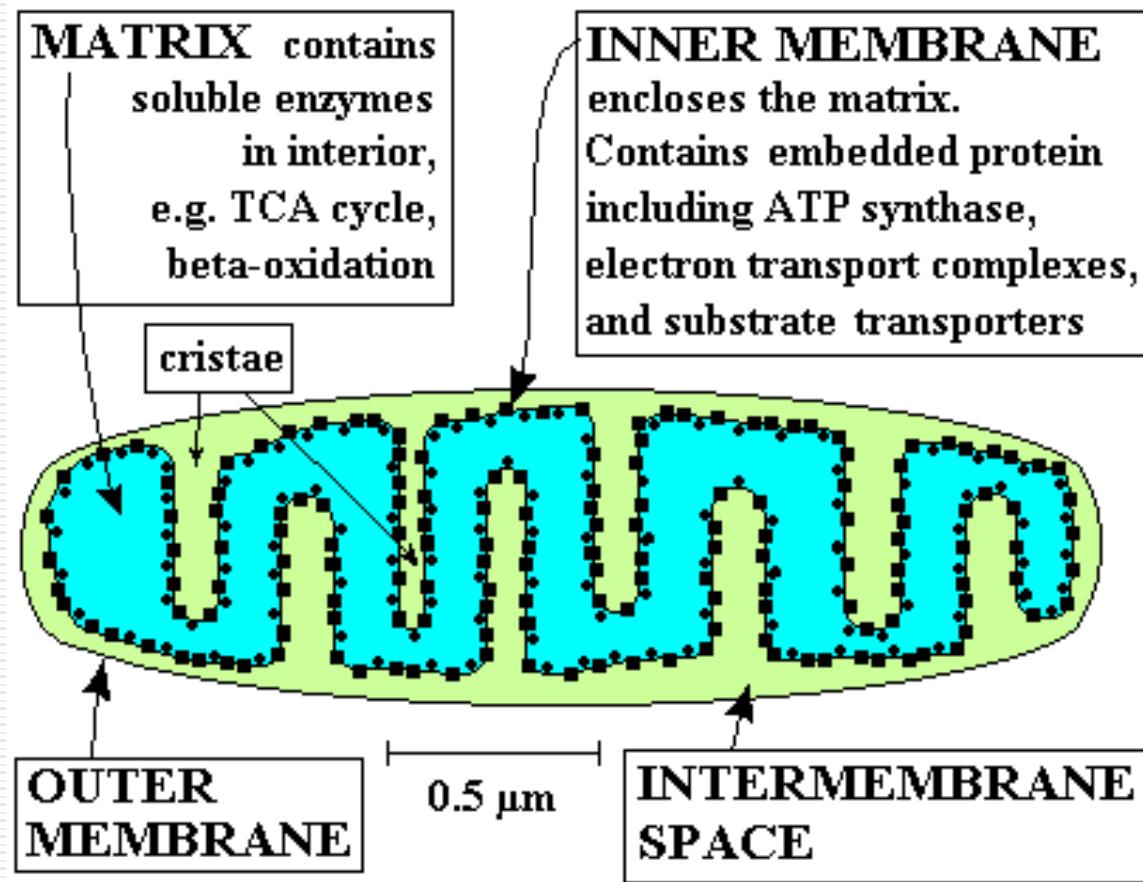
- **Impermeabel** untuk semua molekul polar atau bermuatan.
 - Permeable untuk molekul kecil netral (O_2 , CO_2 , ethanol) atau besar nonpolar.
 - Beberapa protein transmembran memiliki pengaturan dalam bentuk bundel; **lorong polar melintasi membran**.
 - Seleksi terhadap substrat yang bisa melintas, contoh **glucose and amino acid transport proteins**.
-

Mitokondria



- Power House of cell
- Panjang 1 - 5 micrometers,
- Bentuk bervariasi.
- Dilingkupi oleh membran luar dan dalam.

Mitokondria



- Fungsi oksidatif sel
- Siklus TCA, oksidasi asam lemak, asam amino, oxidative phosphorylation system.

Membran Mitokondria

- Membran luar : protein struktural, pori besar, melewatkkan molekul hingga 10 kDa.
 - Membran dalam : komponen fungsional, melewatkkan molekul hingga 0,1 kDa.
 - Sangat convoluted untuk meningkatkan luas permukaan.
 - Kaya akan protein yang terlekat (70%).
 - Fungsi proteins : **electron transport complexes** penghubung oksidasi NADH dan FADH_2 dengan O_2 ,
 - **ATP synthase**
 - electron transport + ATP synthase = **oxidative phosphorylation** system.
-

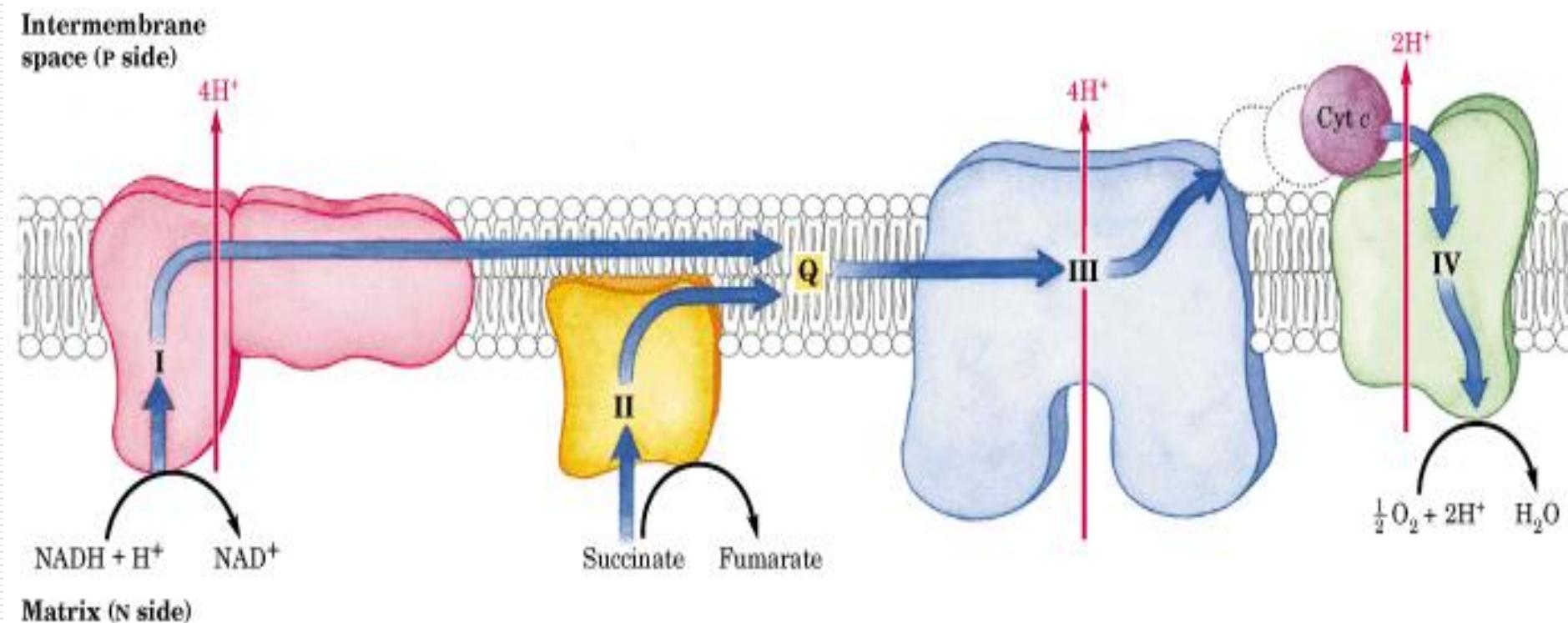
Kompleks transport elektron

- Oksidasi dan reduksi : pemindahan elektron diantara reaktan
 - Oksidasi NADH dan FADH₂ berlangsung bertahap, hingga elektron digunakan untuk mereduksi O₂, sehingga disebut **electron transport** (transport dari NADH ke O₂).
 - Tahap dikatalisis oleh protein di membran dalam mitokondria yang dinamakan **electron transport complexes I-IV**.
 - Menyediakan sarana untuk menangkap energi dari oksidasi untuk sintesis ATP.
-

The electron transport system

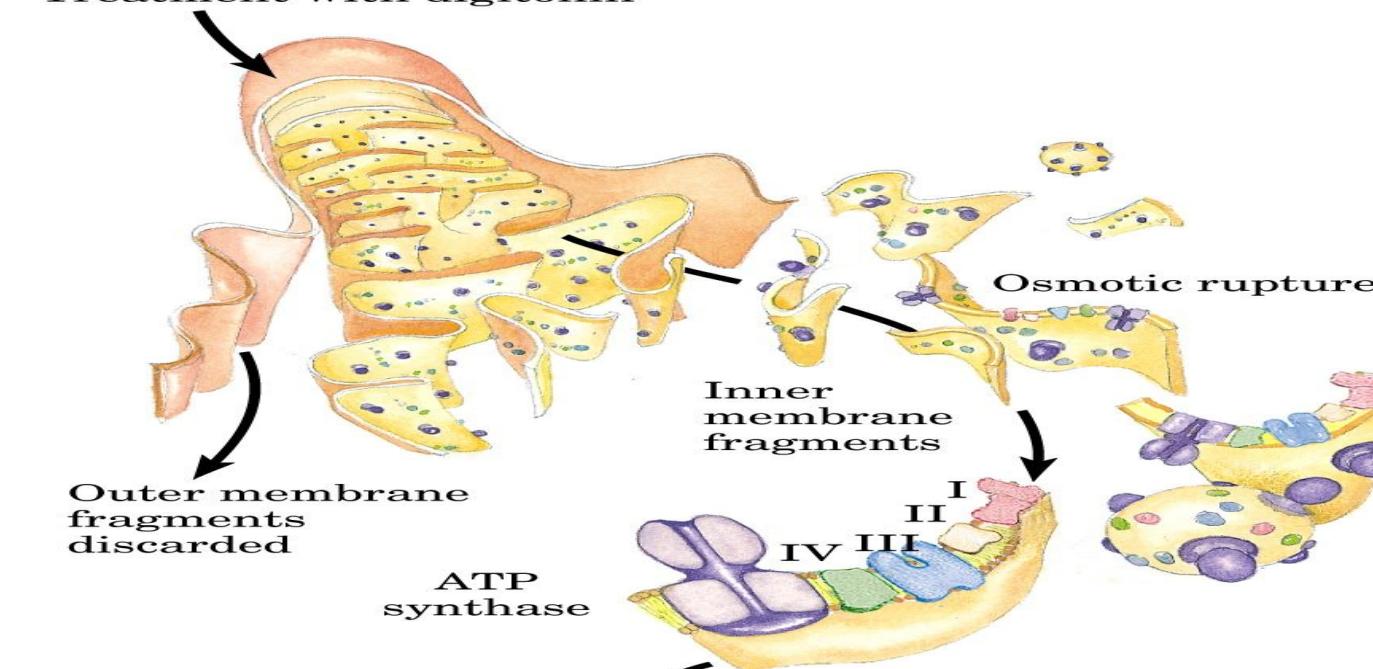
- Memecah proses oksidasi-reduksi agar recovery energi lebih baik
 - 2 senyawa intermediet yang menerima dan melewatkkan elektron
 - 4 kompleks transport elektron
 - Kompleks I : NADH dehydrogenase (ubiquinone)
 - Kompleks II : Succinate dehydrogenase
 - Kompleks III : Ubiuinol-cytochrome-c reductase
 - Kompleks IV : Cytochrome-c-oxidase
 - Kompleks V : H⁺ transporting ATP synthase
-

Pengorganisasian

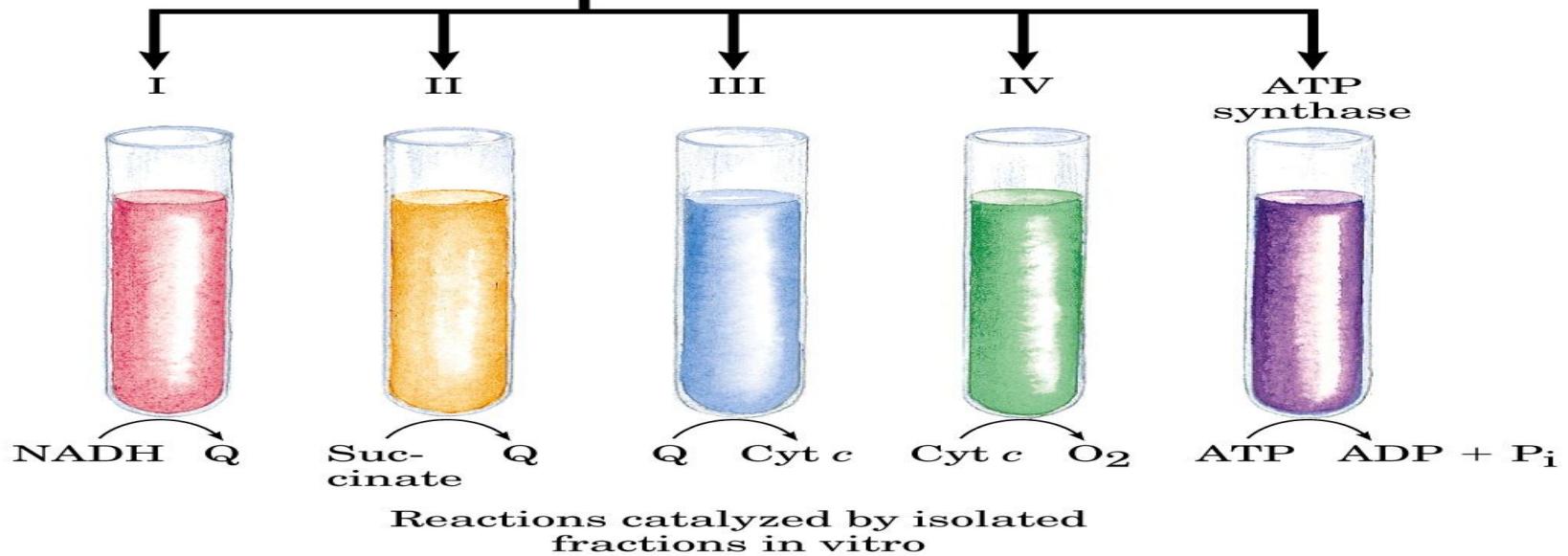


Fosfo

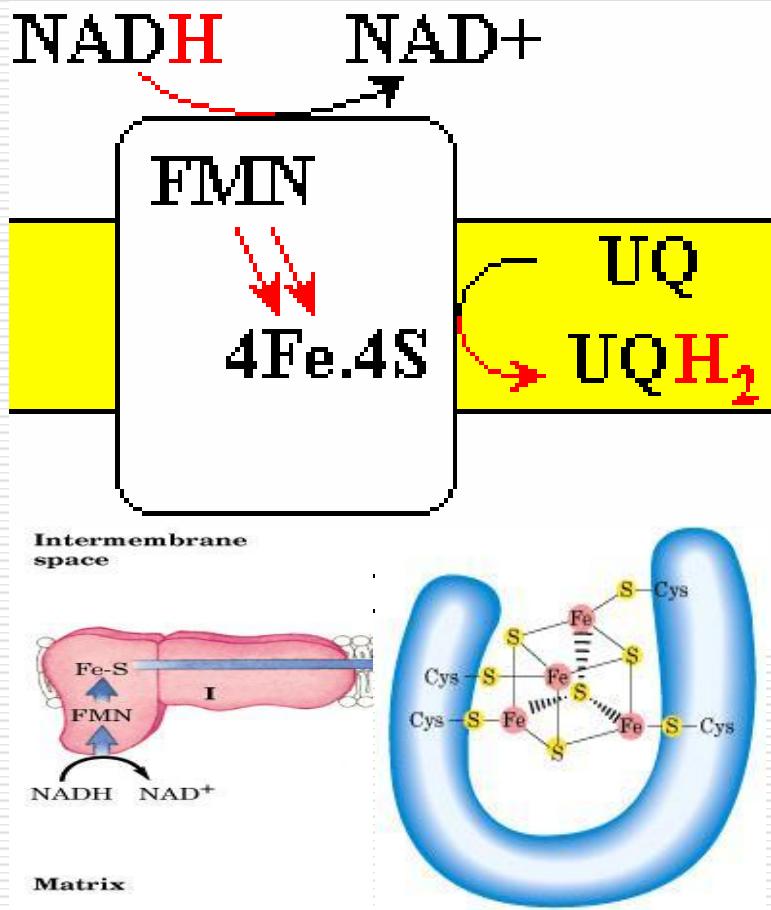
Treatment with digitonin



Solubilization with detergent
followed by ion-exchange chromatography



Kompleks 1 (NADH:UQ reductase)



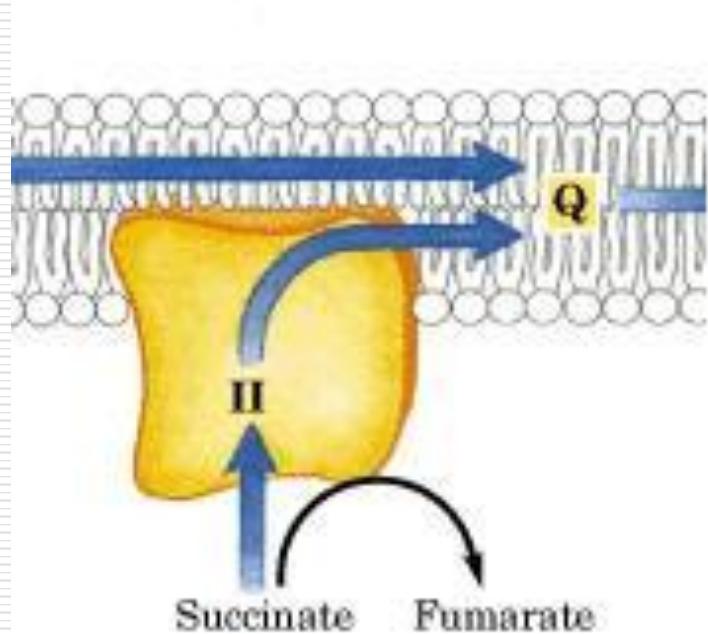
- Tempat masuk NADH
- Jalur : FMN, Klaster 4Fe.4S dan Ubiquinon
- Memindahkan 4H⁺



$$\Delta E^\circ' = +0,045 - (-0,321) = +0,366 \text{ volt}$$

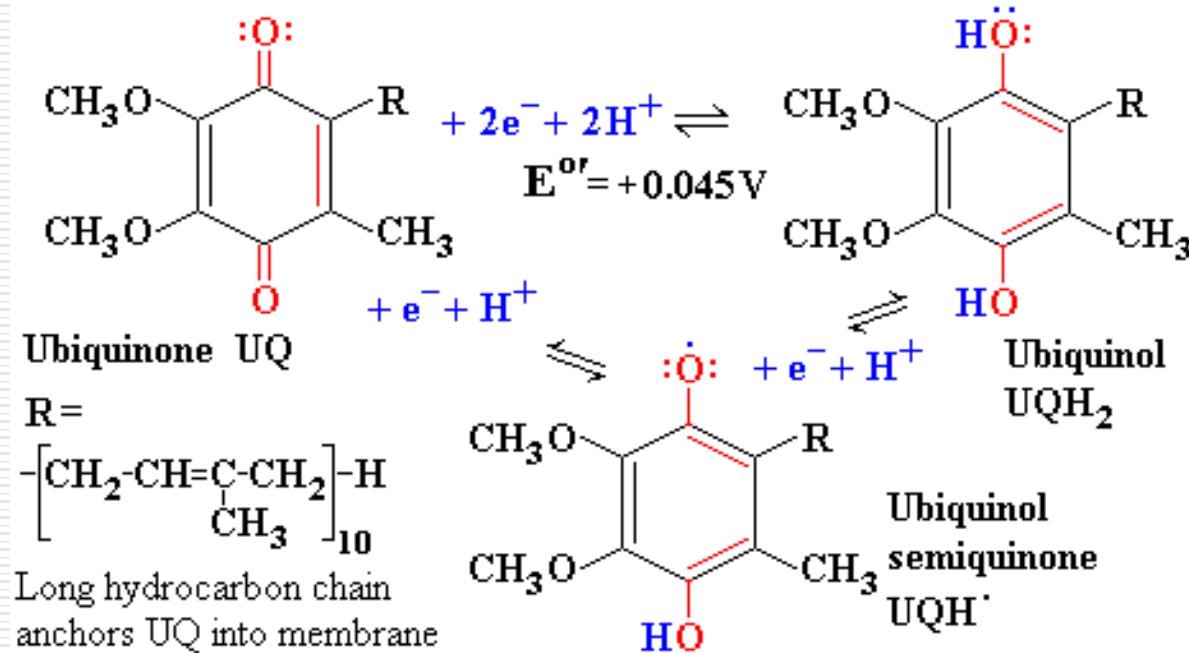
$$\Delta G^\circ' = -(2)(96485)(0,366) = -70,6 \text{ kJ/mol}$$

Kompleks 2 (Succinate dehydrogenase)



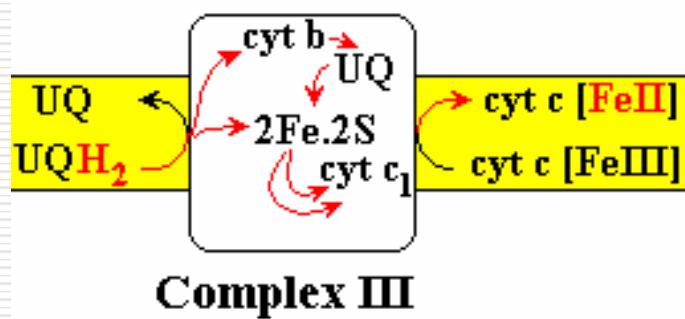
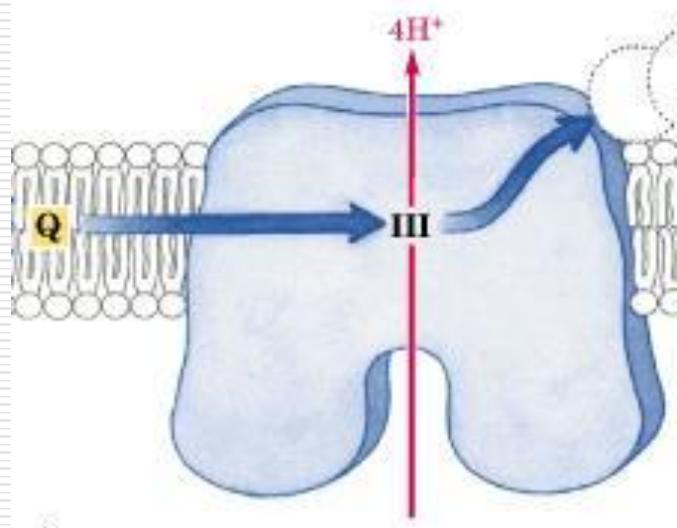
- Tempat masuk suksinat
- Diterima oleh ubiquinon
- Hasil akhir Ubiquinol

IM 1 : Ubiquinone atau Coenzyme Q



- Menerima 2 elektron, tereduksi menjadi diphenol atau **ubiquinol (UQH₂)**

Kompleks 3 (Ubiquinol-cytochrome-c reductase)



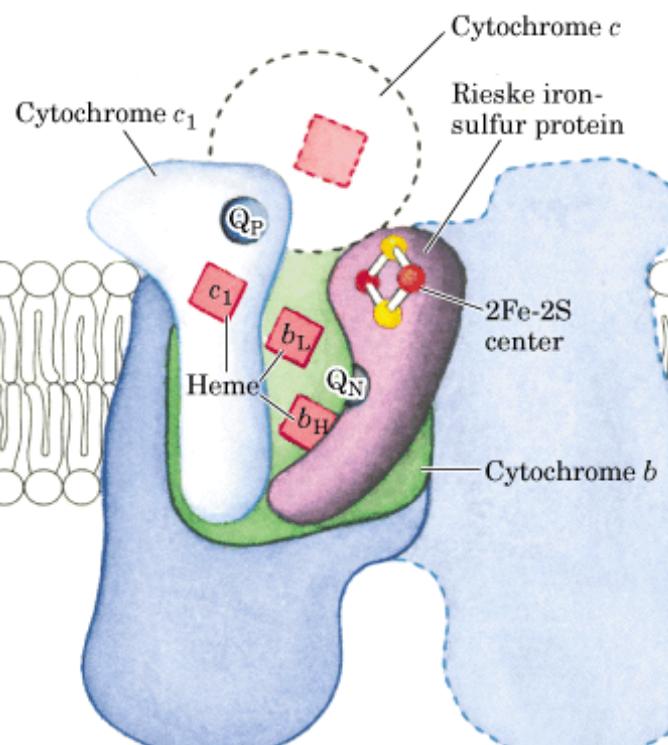
- Tempat Masuk Ubiquinol (UQH₂)
- Jalur
 - Cyt b, UQ, 2Fe.2S, Cyt C1, Cyt C (Fe^{III})
 - 2Fe.2S, Cyt C1, Cyt C (Fe^{III})



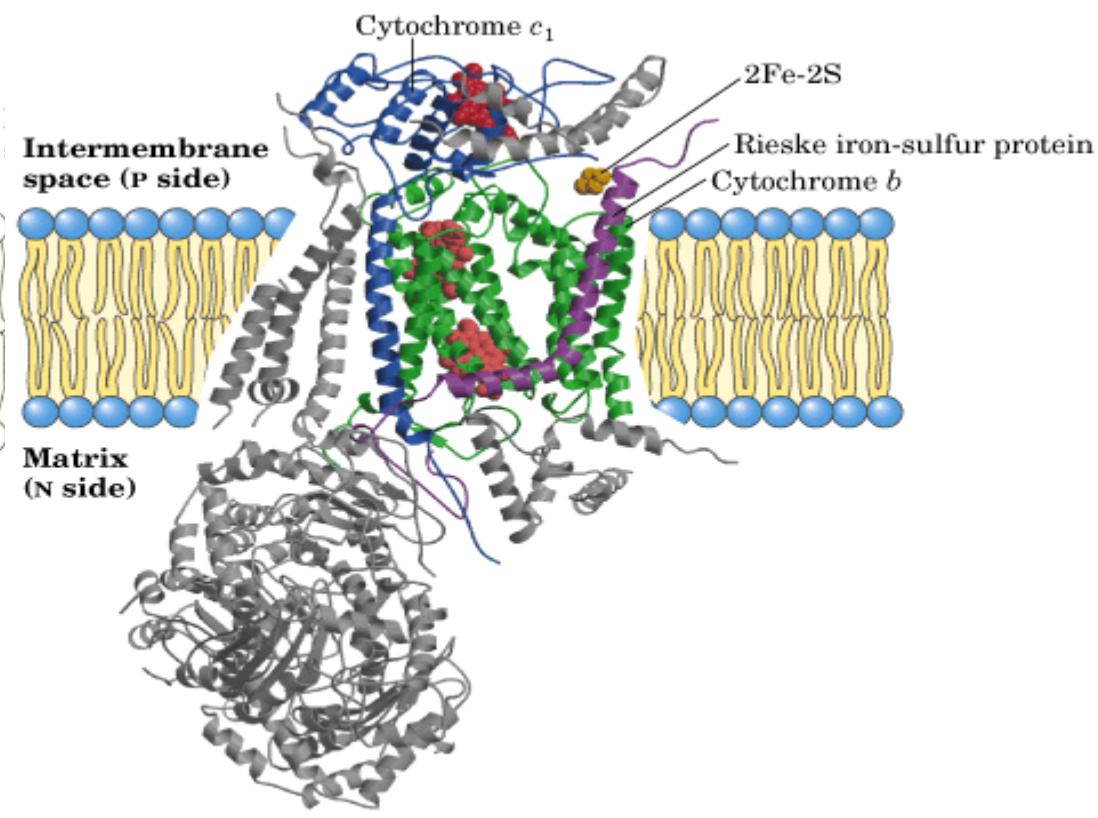
$$\Delta E^{\circ'} = +0,230 - 0,045 = +0,185$$

$$\Delta G^{\circ'} = -(2)(96485)(0,185) = -36,7 \text{ kJ/mol}$$

Struktur

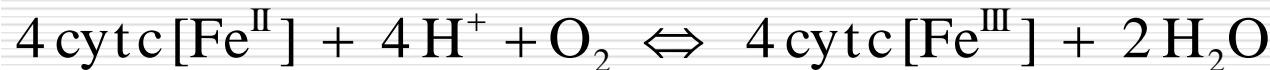
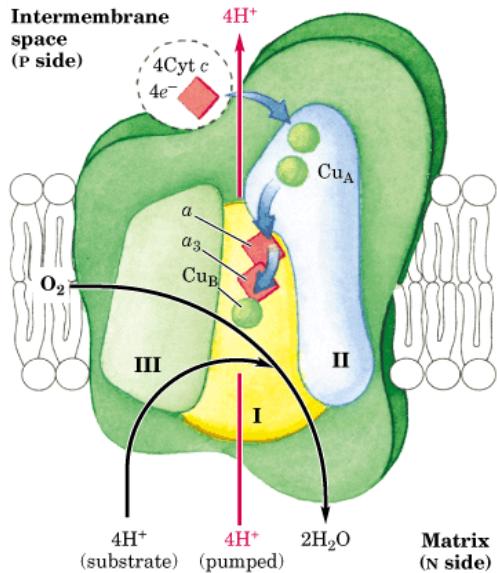


(b)



(a)

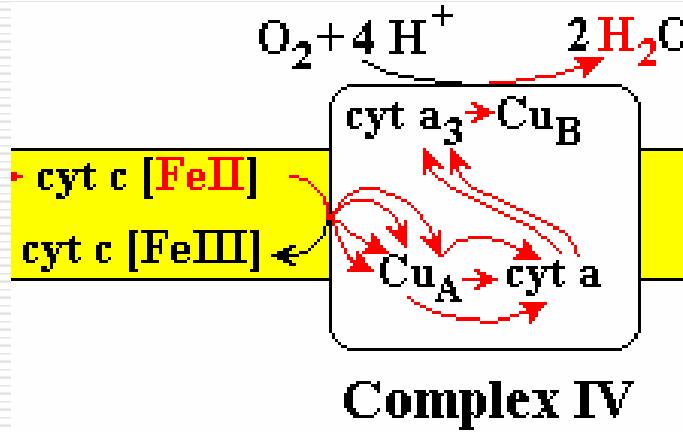
Kompleks 4 (Cytochrome-c-oxidase)



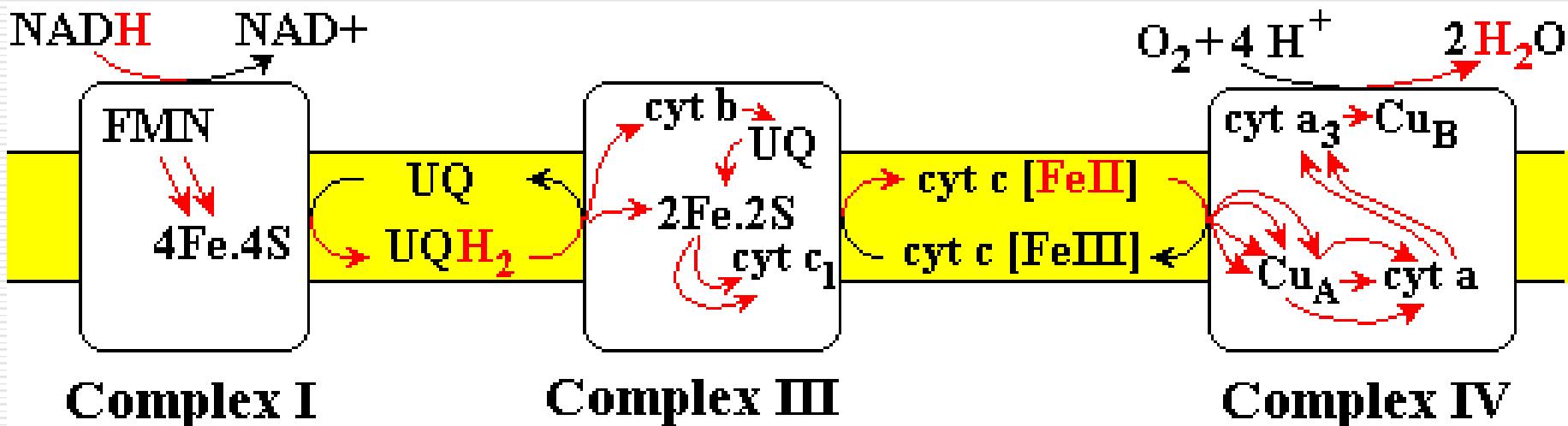
$$\Delta E^{\circ'} = +0,815 - 0,230 = +0,585$$

$$\Delta G^{\circ'} = - (2) (96485) (0,585) = - 112,9 \text{ kJ/mol}$$

- Input Cyt C (FeII)
- Hasil akhir air

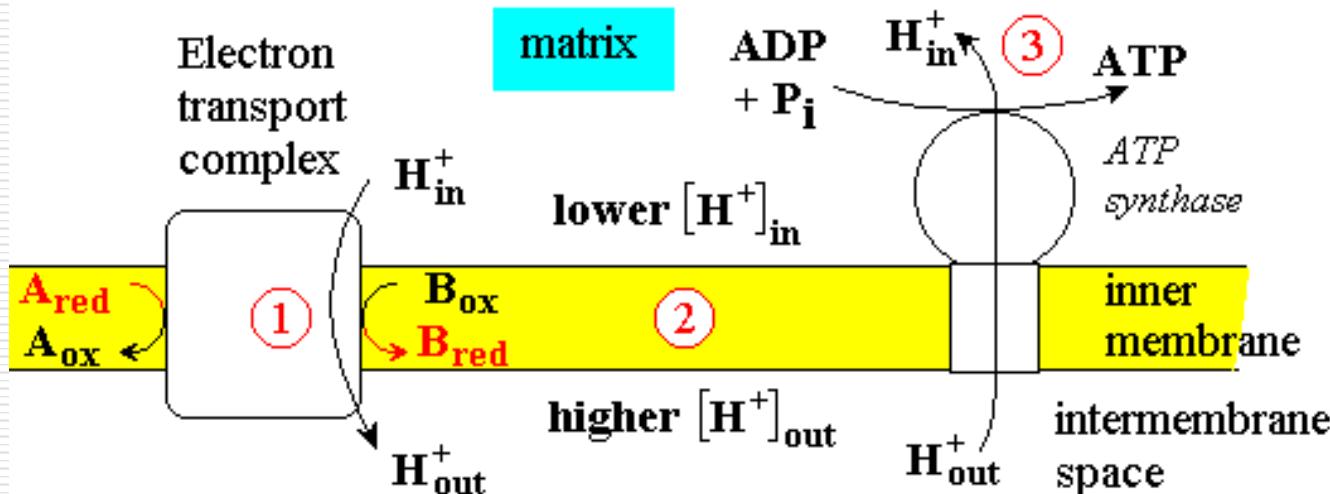


Rantai keseluruhan



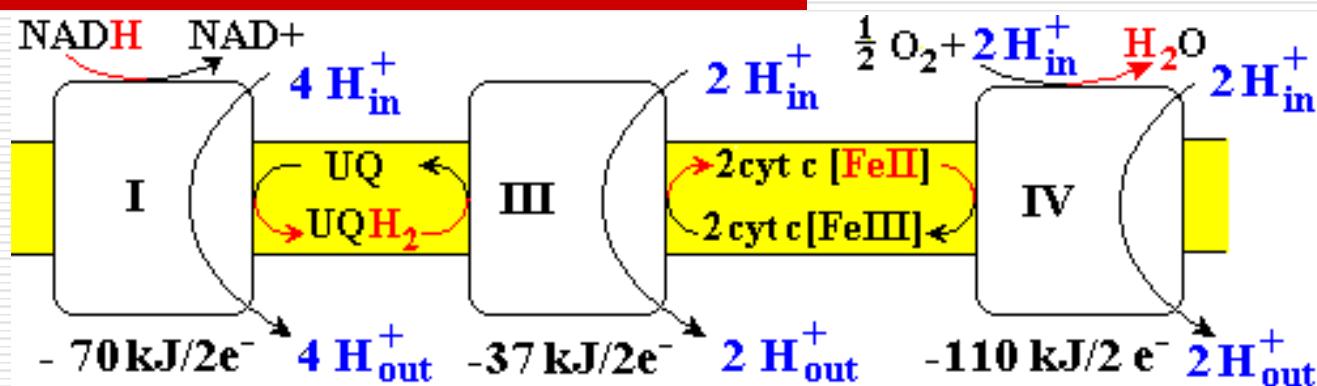
- **FMN**, transfer internal ke **iron-sulfur cluster (4Fe.4S)**, FeIII berubah menjadi FeII.
- Mereduksi UQ menjadi UQH₂. UQ dan UQH₂ dapat bergerak antar kompleks
- **Complex III**, didistribusi ke cytochrome c, satu langsung ke kluster 2Fe.2S, satu lagi lewat cytochrome b lebih dahulu, dan ke 2Fe.2S, setelah yang pertama lewat.
- **Complex IV** menggunakan elektron dari cytochrome c untuk mereduksi O₂. Elektron dikumpul dulu agar berjumlah 4 untuk reduksi penuh Oksigen. Reduksi parsial menghasilkan **O₂- (superoxide ion)** atau HO. (hydroxyl radical) yang sangat beracun.

Perpindahan H^+



- Energi oksidasi untuk memompa ion H^+ ke luar dari matrik
- **$[H^+]$ di dalam matrik lebih rendah dari $[H^+]$ di luar.**
Membran **impermeable** terhadap H^+
- Mekanisme **ATP synthase** terangkai dengan kembalinya ion H^+ ke matrik.

Komplek I,III,IV sebagai Pompa Proton



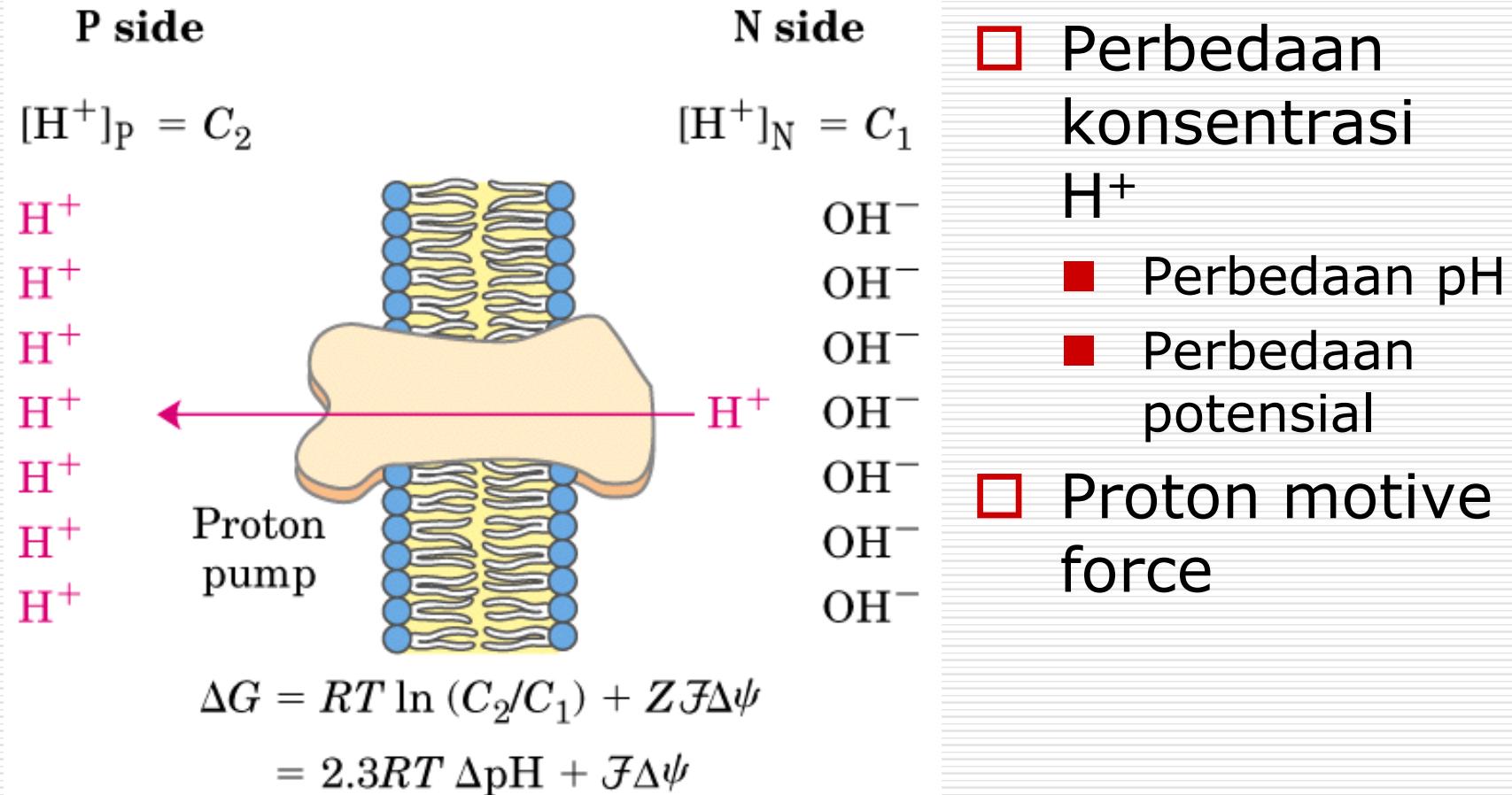
- Untuk 1 NADH :
 - 4 H^+ oleh kompleks I,
 - 2 H^+ oleh III dan
 - 2 H^+ oleh IV
- Kompleks IV memakai 2 H^+ dari matrik untuk membuat H_2O
- Netto 10 H^+ / NADH

table 19–2

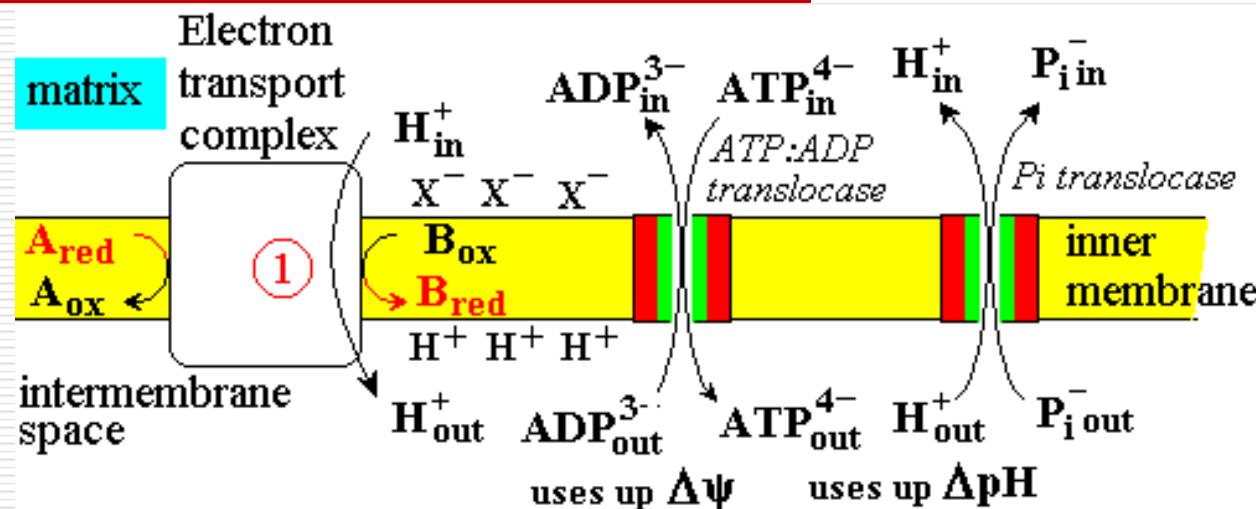
Standard Reduction Potentials of Respiratory Chain and Related Electron Carriers

Redox reaction (half-reaction)	E° (V)
$2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2$	-0.414
$\text{NAD}^+ + \text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow \text{NADH}$	-0.320
$\text{NADP}^+ + \text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow \text{NADPH}$	-0.324
NADH dehydrogenase (FMN) + $2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow$ NADH dehydrogenase (FMNH ₂)	-0.30
Ubiquinone + $2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow$ ubiquinol	0.045
Cytochrome <i>b</i> (Fe ³⁺) + $e^- \longrightarrow$ cytochrome <i>b</i> (Fe ²⁺)	0.077
Cytochrome <i>c</i> ₁ (Fe ³⁺) + $e^- \longrightarrow$ cytochrome <i>c</i> ₁ (Fe ²⁺)	0.22
Cytochrome <i>c</i> (Fe ³⁺) + $e^- \longrightarrow$ cytochrome <i>c</i> (Fe ²⁺)	0.254
Cytochrome <i>a</i> (Fe ³⁺) + $e^- \longrightarrow$ cytochrome <i>a</i> (Fe ²⁺)	0.29
Cytochrome <i>a</i> ₃ (Fe ³⁺) + $e^- \longrightarrow$ cytochrome <i>a</i> ₃ (Fe ²⁺)	0.55
$\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$	0.816

Akibatnya



Transport ATP ke sitoplasma

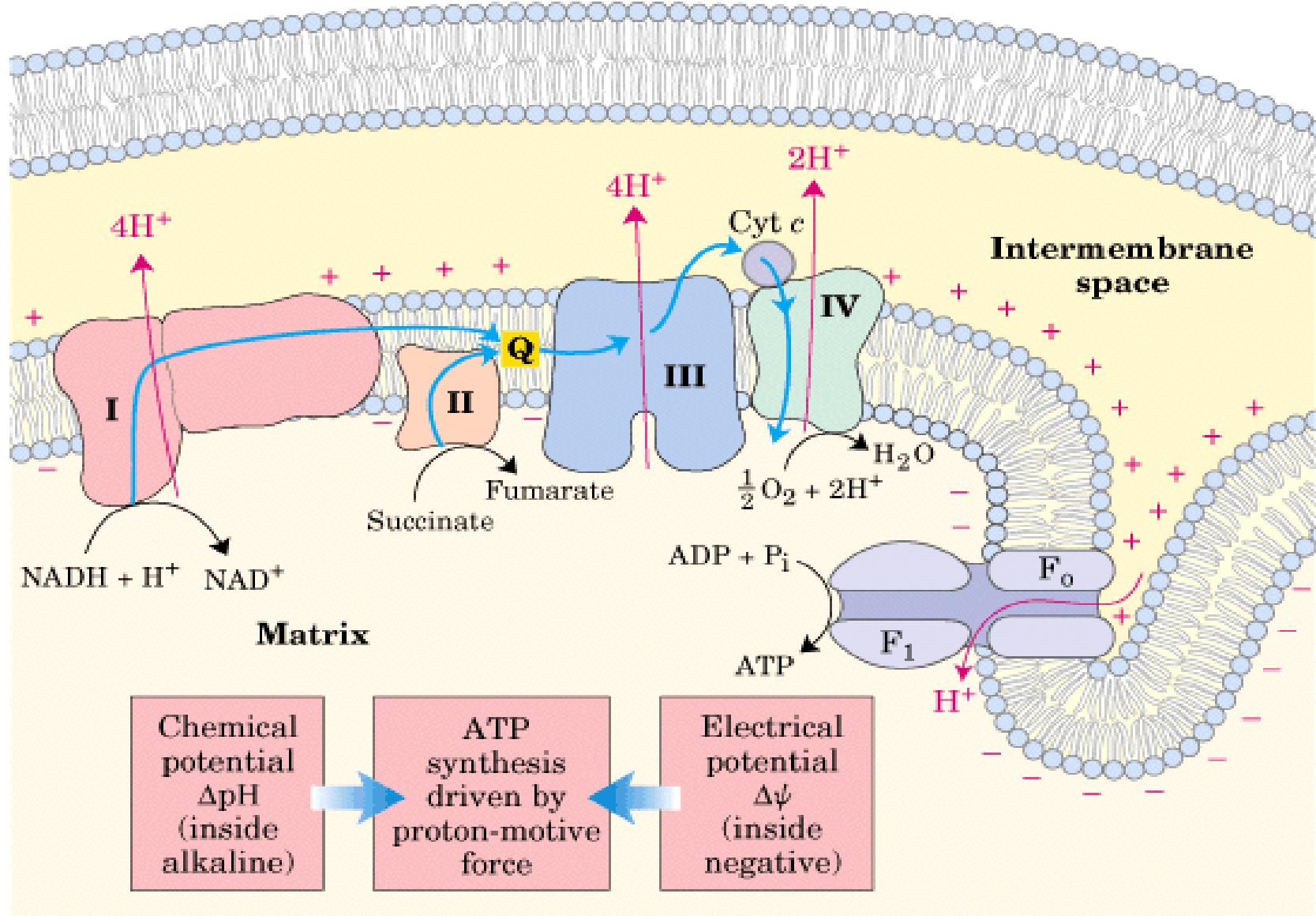


- **ADP^{3-(out)} + ATP⁴⁻⁽ⁱⁿ⁾ \rightarrow ADP³⁻⁽ⁱⁿ⁾ + ATP^{4-(out)}**
- ATP keluar dari mitokondria, diganti oleh ADP .
- **H^{+(out)} + H₂PO₄⁻(out) \rightarrow H⁺⁽ⁱⁿ⁾ + H₂PO₄⁻(in)**

Sehingga, ...

- H⁺ yang kembali ke matrix
 - 3 buah untuk sintesis ATP
 - 1 buah untuk pemindahan ATP ke sitoplasma
 - Total 4 buah H⁺ kembali ke matrik
 - Hasil Netto Kompleks I, III, dan IV : **10 H⁺ / NADH**
 - ATP yang siap digunakan : $10 / 4 = 2,5 \text{ ATP}$
 - **LINK ANIMASI**
-

Fosforilasi Oksidatif; ITP 240



Fosforilasi Oksidatif; ITP 240



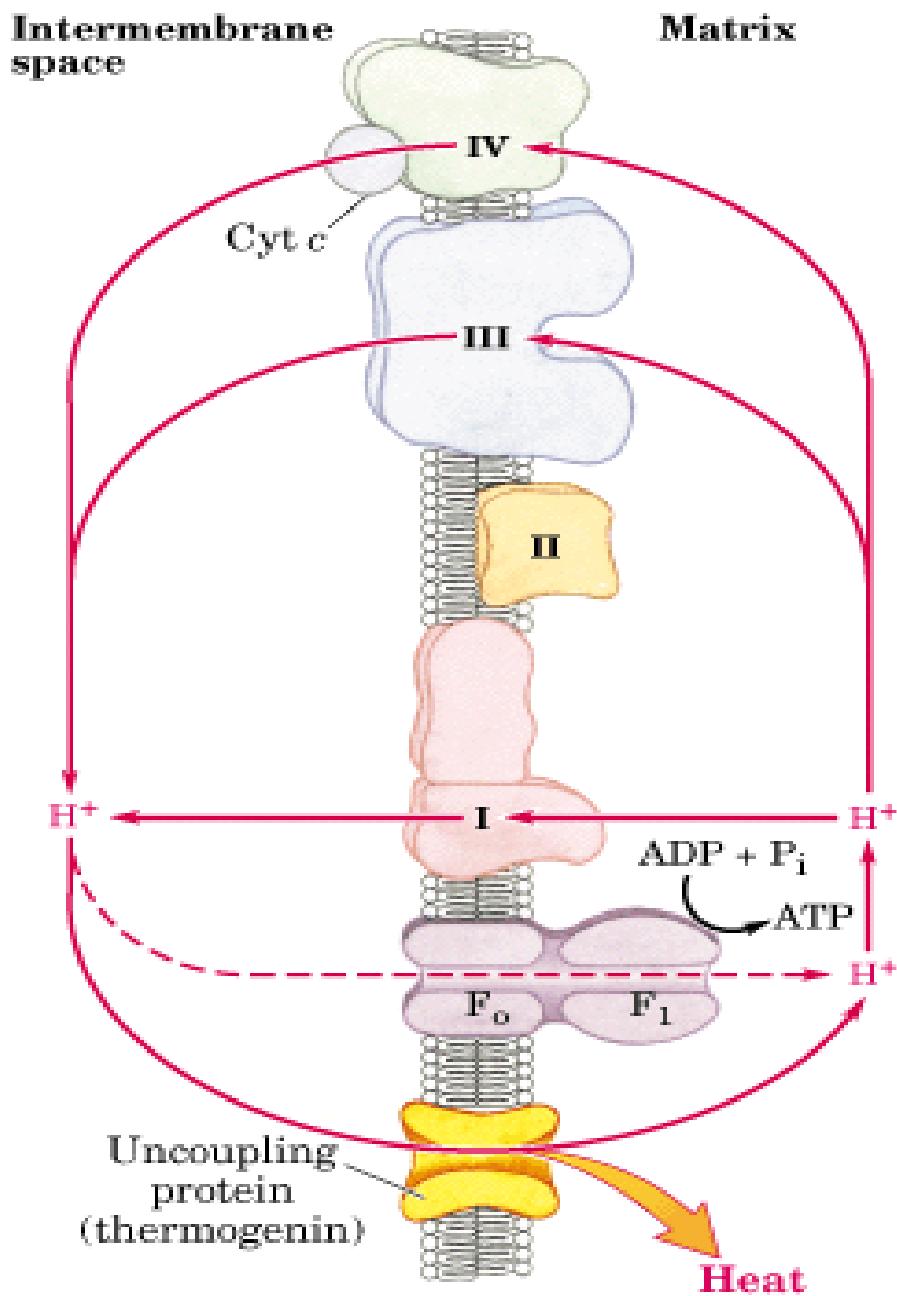
table 19–5**ATP Yield from Complete Oxidation of Glucose**

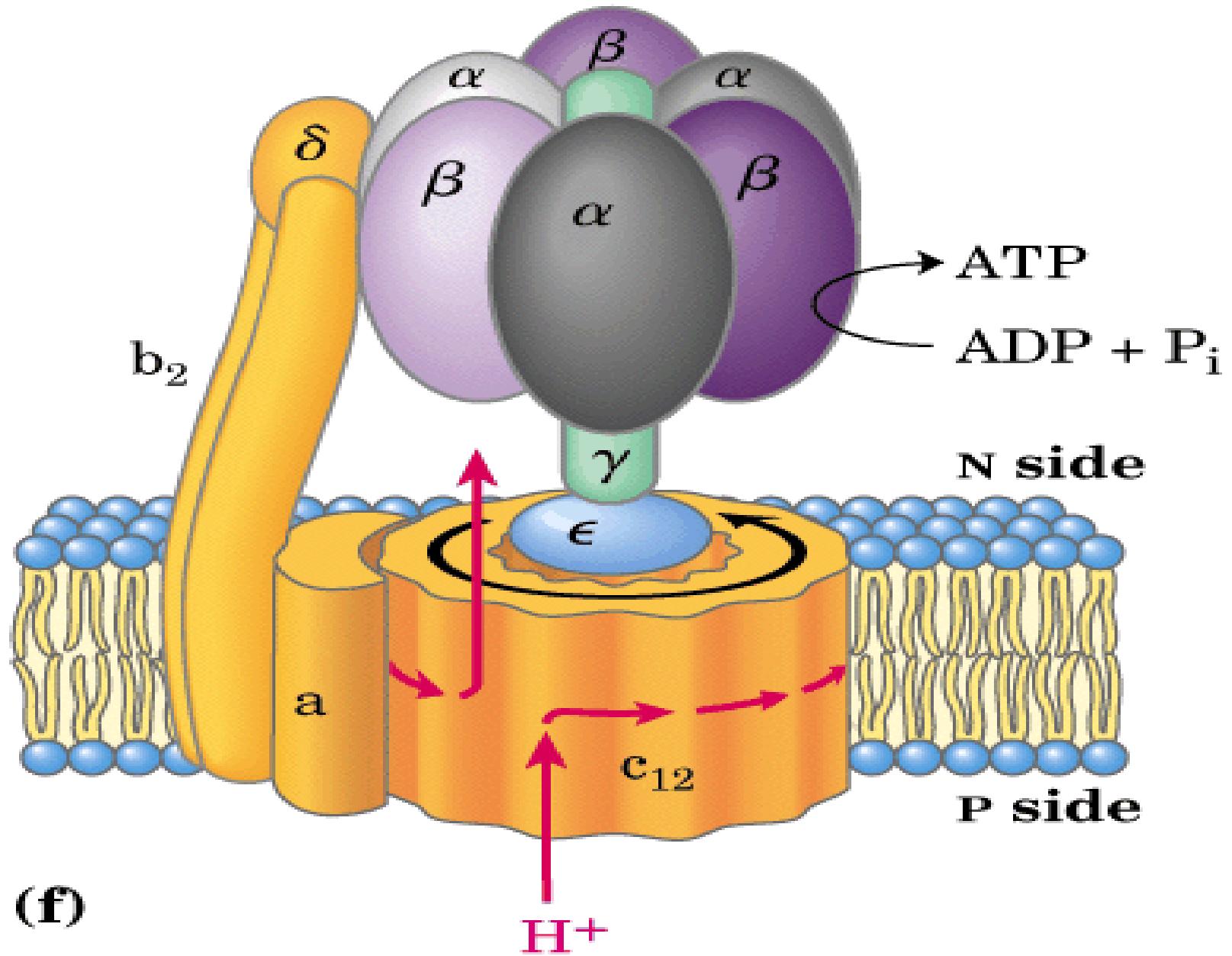
Process	Direct product	Final ATP
Glycolysis	2 NADH (cytosolic) 2 ATP	3 or 5*
Pyruvate oxidation (two per glucose)	2 NADH (mitochondrial matrix)	5
Acetyl-CoA oxidation in citric acid cycle (two per glucose)	6 NADH (mitochondrial matrix) 2 FADH ₂ 2 ATP or 2 GTP	15 3 2
Total yield per glucose		30 or 32

*The number depends on which shuttle system transfers reducing equivalents into mitochondria.

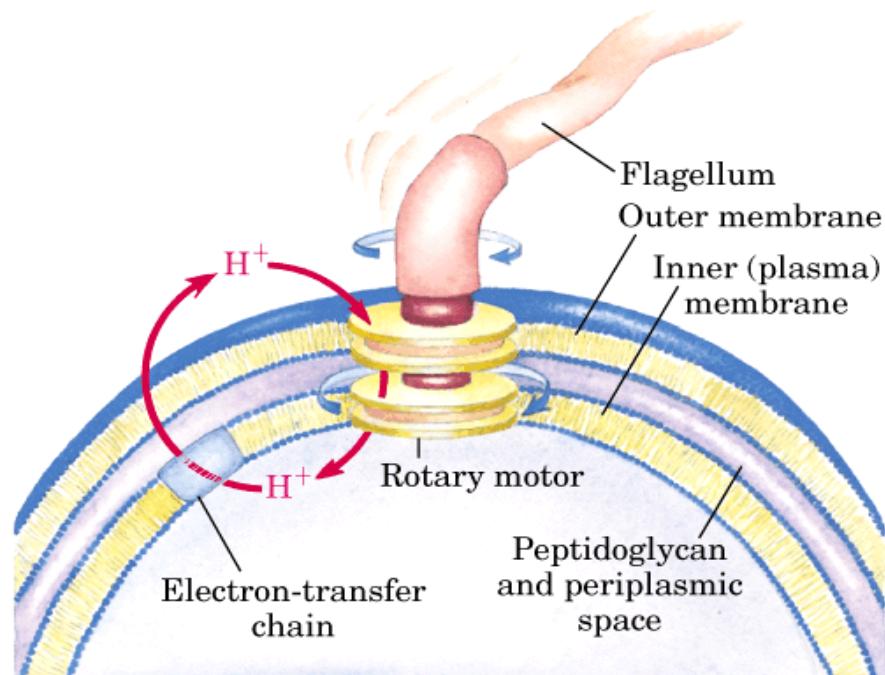
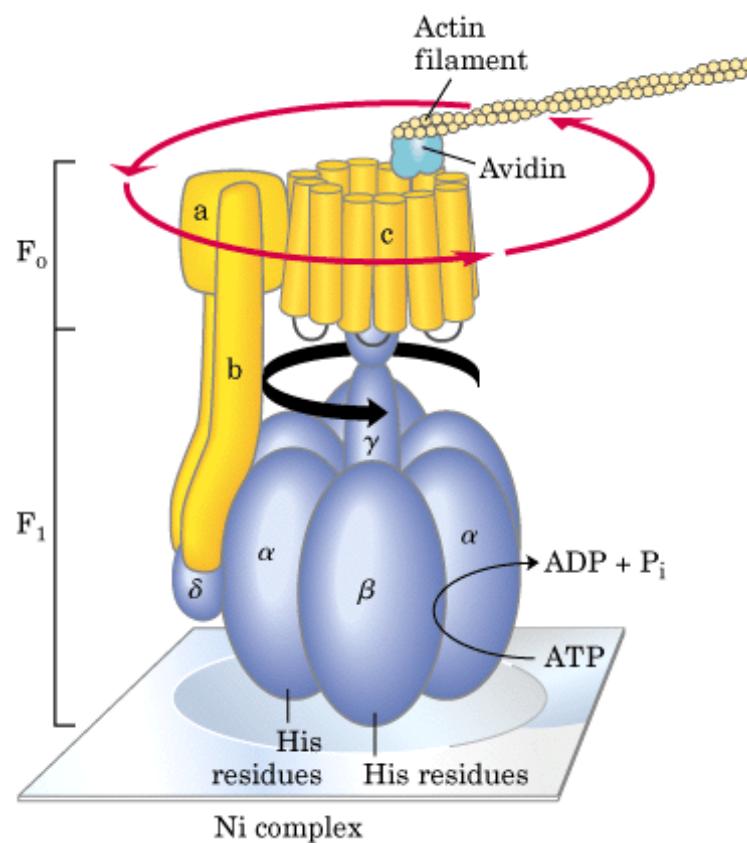
Mekanisme Sintesis ATP

- Pergerakan H⁺ kembali ke matrik
 - 3 H⁺ dibutuhkan untuk menggerakkan rotor ATP synthase
 - Rotor terdiri dari 3 kompartemen
 - Tiap kompartemen memiliki fungsi
 - Mengikat ADP dan P
 - Menyatukan ADP dan P membentuk ATP
 - Melepaskan ATP
-





ATP untuk pergerakan



Resume

- Kesamaan mekanisme pembentukan ATP antara respirasi dengan fotosintesis
 - Mekanisme dasar : Pompa proton
 - Translokasi proton terkait dengan sintesis ATP di membran
 - Membran : bagian dalam mitokondria dan thilakoid
-

