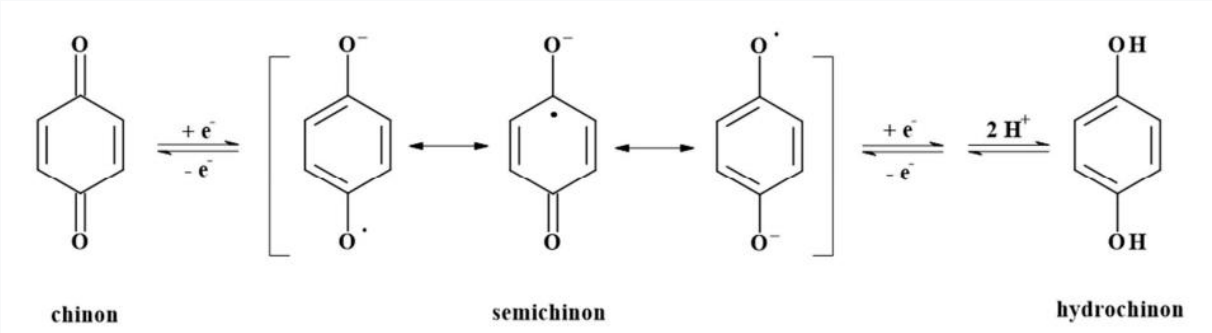
Elektrochemia biologicznych przenośników ładunku (Hydrochinon)

Chinony przynależą do związków chemicznych występujących powszechnie w komórkach zarówno roślin, jak i zwierząt. Ze względu na swoje właściwości redoks, szczególnie ważnymi związkami są pochodne1,4-benzochinonu. Pełnią one rolę przenośników elektronów w procesach fotosyntezy, w łańcuchu oddechowym podczas tlenowego procesu oddychania komórkowego czy też w mitochondrialnej syntezie ATP.

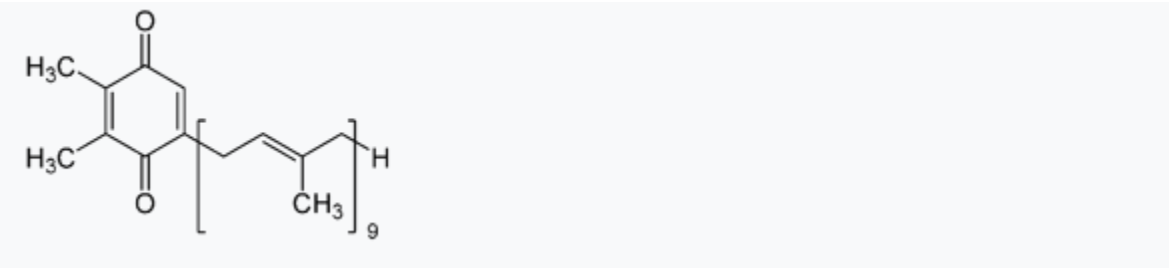
Cechą charakterystyczną układów chinonowych są ich właściwości redukująco-utleniające. Dochodzi w nich do wymiany jednego lub dwóch elektronów. Wartości potencjałów redoksowych różnią się w zależności od rodzaju podstawników. Te o właściwościach donorowych zmniejszają potencjał utleniający chinonów w przeciwieństwie do np. fluorowców, które zwiększają zdolności chinonów do przyjmowania elektronów. Proces redukcji 1,4-benzochinonu prowadzi do powstania hydrochinonu. Produktem pośrednim reakcji redukcji jest tzw. semichinon. Przyjęcie jednego elektronu powoduje delokalizację ładunku ujemnego i niesparowanego elektronu, co wpływa korzystnie na trwałość tego produktu – rys. 2



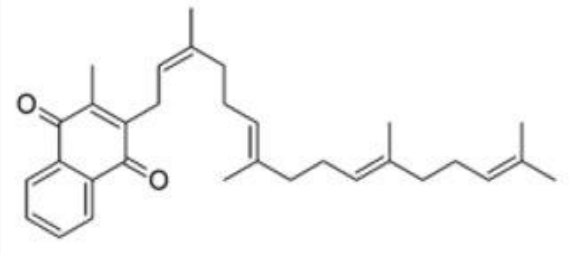
Rys. 2. Proces redukcji 1,4-benzochinonu.

Pochodne 1,4-benzochinonu występują w organizmach i biorą udział w procesach związanych z tlenowym oddychaniem komórkowym oraz fotosyntezie. Wszystkie organizmy zdolne do fotosyntezy, posiadają w swoich organellach centra reakcji, z których przekazywane są elektrony, następnie wychwytywane przez szereg nośników. Produktem tego procesu są pochode 1,4-benzochinonu, a rodzaj zależy od typu centrum reakcji - rys. 3.

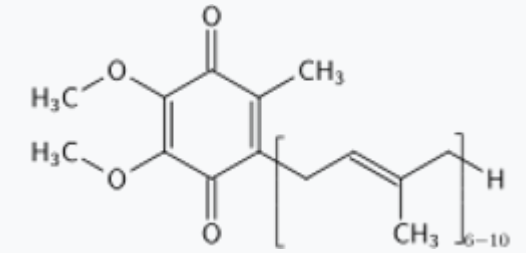
Elektrochemia biologicznych przenośników ładunku (Hydrochinon)



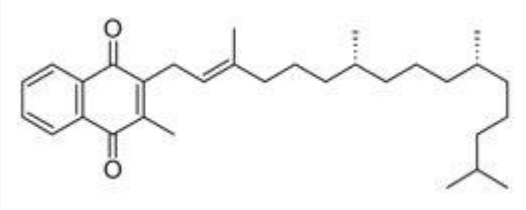
a) Plastochinon - fotosystemy



b) Menatrenon – najważniejsza forma witaminy K menachinonu – łańcuch oddechowy



c) Ubichinon – koenzym Q – łańcuch oddechowy



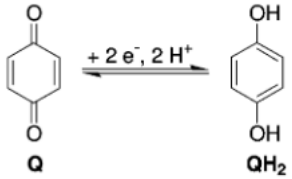
d) Filochinon – inna forma witaminy K - fotosystemy

Rys. 3. Wzory strukturalne pochodnych p-benzochinonu.

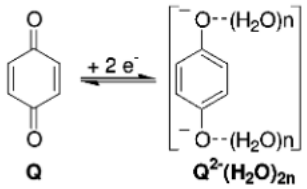
Chinony są przedmiotem badań elektrochemicznych od wielu lat, ale badania te przeprowadzano głównie w roztworach aprotycznych oraz buforowanych roztworach wodnych. W każdym z tych środowisk zaobserwowano inne mechanizmy procesów utleniania i redukcji.

Na rys. 4 przedstawiono schemat procesów redoks w różnych środowiskach:

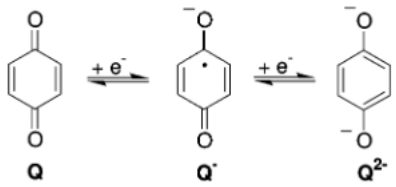
a) Buforu lub roztworu nie buforowanego, w którym [H+] > [Q]



b) Roztworze wodnym, w którym [H+] < [Q]

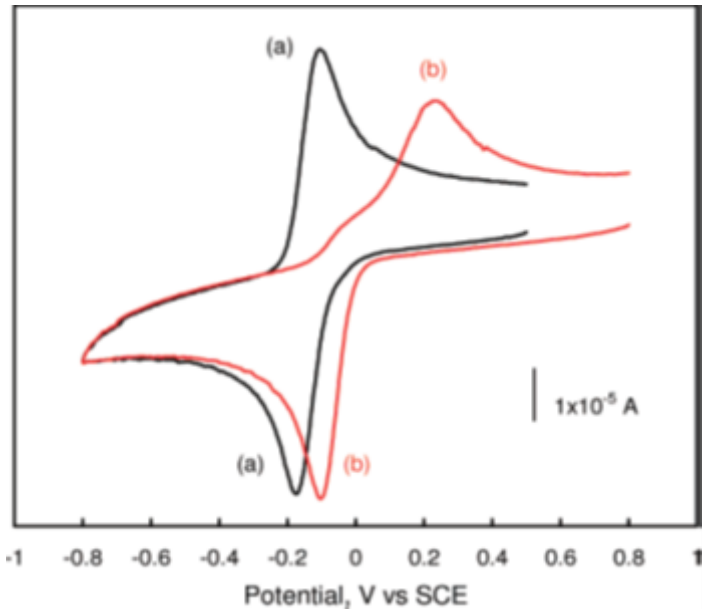


c) Rozpuszczalniku aprotycznym



Chinony jako nośniki ładunku

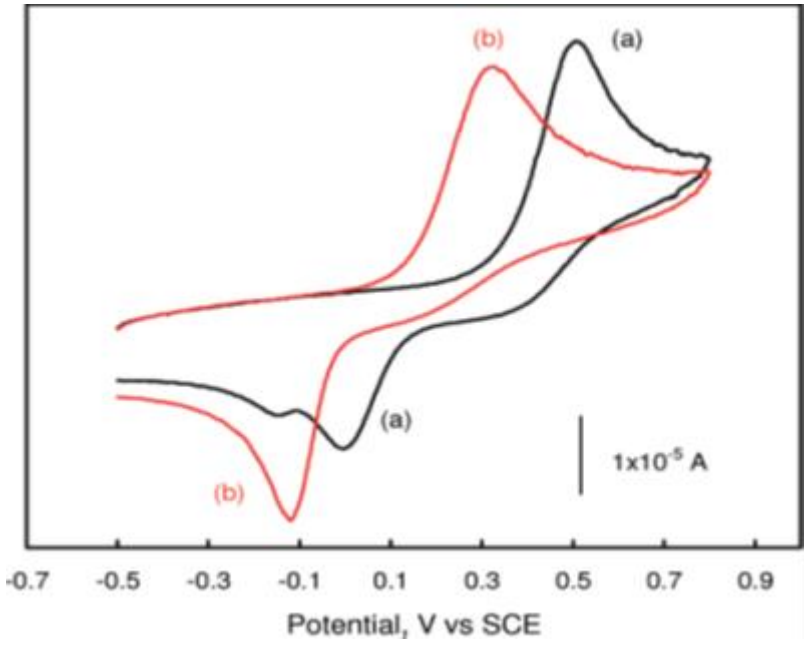
Na rysunku 5 przedstawiono woltamogramy zarejestrowane dla procesu redukcji benzochinonu w środowisku wodnym (niebuforowanym) soli o pH=7,2 – (a) oraz w roztworze z dodatkiem buforu fosforanowego o pH=7,2 – (b).



Rys. 5. Woltamogramy CV zarejestrowane na elektrodzie z węgla szklistego przy szybkości polaryzacji 100 mV/s

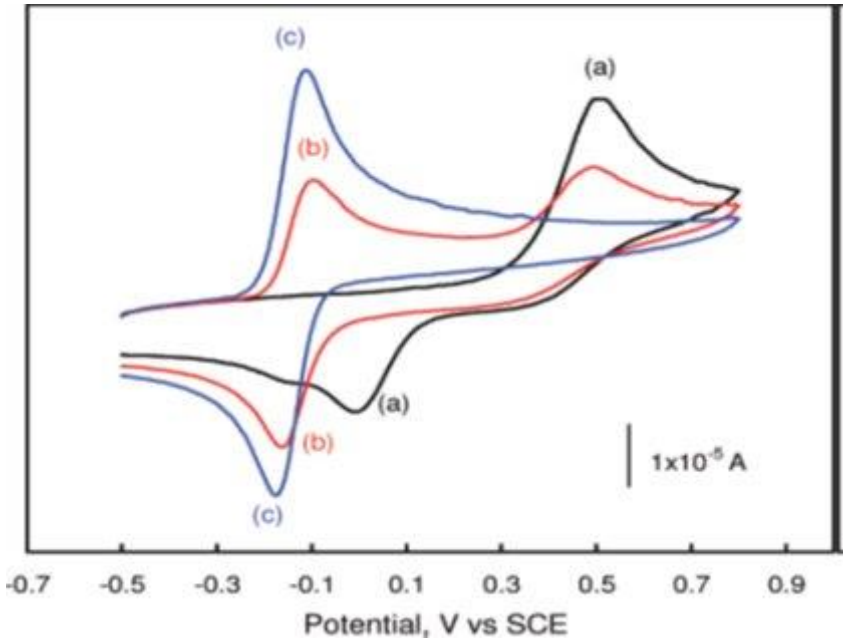
Elektrochemia biologicznych przenośników ładunku (Hydrochinon)

Na rys. 6 przedstawiono woltamogramy zarejestrowane dla procesu utlenienia hydrochinonu a)– w roztworze wodnym o pH=7,2, b) – w roztworze buforowanym o pH=7,2



Rys. 6. Woltamogramy CV zarejestrowane na elektrodzie z węgla szklistego przy szybkości polaryzacji 100 mV/s

Na rys. 7 przedstawiono woltamogramy utleniania hydrochinonu w niebuforowanym roztworze wodnym (a), po dodaniu 1 równoważnika jonów OH^- (w postaci $Ca(OH)_2$) (b) oraz po dodaniu 2 równoważników jonów OH^- (c). W tym przypadku nie uwidacznia się fala związana z utlenieniem formy jednosprotowanej QH^- z powodu szybko ustalającej się równowagi przy elektrodzie.



Rys. 7. Woltamogramy CV zarejestrowane na elektrodzie z węgla szklistego przy szybkości polaryzacji 100 mV/s

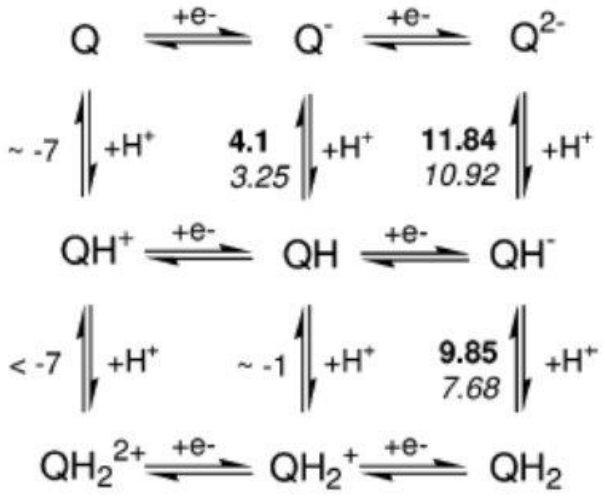
Występujące na woltamogramach fale odpowiadają kolejno:

- fala przy potencjale ok. -100 mV związana jest z procesem utlenienia/redukcji Q^{2-}/Q

- fala przy potencjale ok. +500 mV związana jest z procesem utlenienia/redukcji QH_2/QH_2^{2+}

- fala przy potencjale 0 V związana jest z procesem utleniania/redukcji formy jednosprotonowanej QH^-/QH^+

Na rysunku 8 przedstawiono schemat reakcji zachodzących pomiędzy poszczególnymi formami chinonowymi wraz z wartościami pKa – dla benzochinonu (wytłuszczone) oraz antrachinonu (kursywa)



Rys. 8. Schemat reakcji dla chinonów

Na podstawie powyższego schematu i przedstawionych woltamogramów można stwierdzić, że:

- ✓ - formy QH^+, QH^{2+} są bardzo mocnymi kwasami. Wartość pK_a wynosi ok. -7 ($K_a=10^7$). Mogą występować tylko w silnie kwaśnym środowisku, przy bardzo niskim pH. W środowisku obojętnym o pH = 7 praktycznie nie będą występować.
- ✓ - przy stężeniu wynoszącym 1mM, stężenie QH^+ będzie równe ok. 10^{-17}M, a QH_2^{2+} nawet 10^{-31}M.
- ✓ - w przypadku formy zredukowanej hydrochinonu QH_2 wysokie wartości pK_a świadczą o preferowaniu procesu protonowania.
- ✓ - postaci zjonizowane pojawiają się w środowisku alkalicznym

Różnice w woltamogramach roztworów wodnych i buforowanych:

- W roztworach buforowanych dochodzi do równowagi pozwalającej na wyrównanie pH względem pH buforu
- W roztworze niebuforowanym, podczas redukcji chinonu tworzy się anion Q^{2-}, który jest szybko protonowany, ale ponieważ w tym środowisku protony nie są łatwo dostępne więc dochodzi do silnego zalkalizowania środowiska w pobliżu elektrody (pH 10,97). W postaci Q^{2-} jest 11,1%, QH^- 82,6% a QH_2 zaledwie 6,3%.

- W środowisku buforowanym dochodzi do ciągłego protonowania, ustalenia się stanu równowagi dla pH=7
- W środowisku wodnym nie widać procesu jednoelektronowej redukcji chinonów, ponieważ potencjały redoks dla obu stopni redukcji jednoelektronowej są bardzo do siebie zbliżone, procesy nakładają się na siebie i wyglądają na czysto dwuelektronowe.
- Oba te procesy zachodzą odrębnie, ale natychmiast jedne po drugim.

Można z tego wnioskować, że w naturze wypracowane zostały systemy buforowania, które opierają się na wytwarzającej się równowadze pomiędzy CO_2, HCO_3^- oraz CO_3^{2-} ; fosforanami (w różnej postaci, najczęściej fosforanów związanych) a także specyficznych układach buforowych obecnych w białkach.

W organizmach żywych mamy również środowiska niebuforowane, wtedy reakcje redoks sprzężone z przeniesieniem protonu będą zależne od typu tego środowiska

Przykłady:

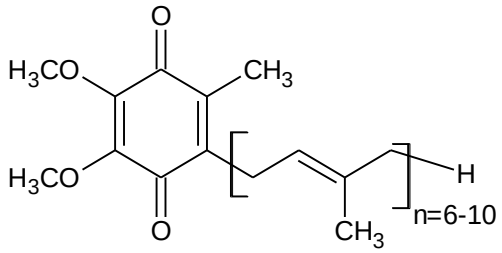
Kompleks mitochondrialnego łańcucha oddechowego (NADH: oksydoreduktaza ubichinonu) to pompa protonowa napędzana procesem redoksowym, która redukuje chinon (Q) w wyniku przeniesienia elektronu z dinukleotydu nikotynoamidoadeninowego (NADH)

Energia uwolniona w tym procesie jest sprzężona z procesem przeniesienia protonu przez błonę mitochondrialną lub komórkową w bakteriach.

Koenzym Q10

Związek ten został wyizolowany w 1957 roku z mitochondrium komórki mięśnia sercowego wołu przez Crane'a, a powszechność jego występowania w różnych narządach wielu gatunków zwierząt sprawiła, że określono go mianem ubichinon – z łac. *ubitarius* – wszechobecny. Niekiedy nazywany jest również witaminą Q_{10} lub ubidekarenonem.

Z chemicznego punktu widzenia koenzym ten jest pochodną benzochinonu o nazwie systematycznej 2,3-dimetoksy-5-metylo-6-poliprenylo-1,4-benzochinon o strukturze zbliżonej do witaminy K_2 i jest substancją nierozpuszczalną w wodzie, rozpuszczalną w tłuszczach.



Rys. 9 Koenzym Q.

Długość polipropylenowego łańcucha bocznego zależy od gatunku zwierzęcia, w którym występuje dany homolog. Z drożdży i pleśni wyizolowano ubichinony zawierające sześć, siedem lub osiem jednostek izoprenoidowych (odpowiednio CoQ_6, CoQ_7, CoQ_8), a z niektórych kręgowców (szczury,

szczupaki) i ssaków - dziewięć (CoQ_9) oraz dziesięć (CoQ_{10}). W tkankach człowieka najczęściej występującą formą tego związku jest koenzym Q_{10}.

Koenzym Q_{10} uważany jest za jeden z istotnych czynników zapewniających prawidłowe funkcjonowanie tkanek i narządów. Jest on również niezbędnym elementem łańcucha oddechowego biorąc udział w przenoszeniu elektronów i protonów.

W każdej komórce organizmu ludzkiego występują dwie formy redoks koenzymu Q_{10}: utleniona – ubichinon (CoQ_{10}) oraz zredukowana – ubichinol ($CoQ_{10}H_2$). Dodatkowo pojawić się mogą również:

- rodnik ubisemichinonowy ($CoQ_{10}H^{\cdot}$) powstający w wyniku działania wolnych rodników np. alkilowego (L·), nadtlenkowego (LOO·) lub wodoronadtlenkowego (HOO·) na ubichinon,
- anionorodnik ubisemichinonowy ($CoQ_{10}^{-\cdot}$) powstający w wyniku reakcji ubichinonu lub ubichinolu z anionorodnikiem ponadtlenowym.

Działanie antyoksydacyjne wykazują jedynie dwie formy – ubichinol i rodnik ubisemichinonowy, a mechanizm tego działa można określić jako bezpośredni lub bezpośredni. Sposób pośredni rozpoczyna się poprzez oddanie atomu wodoru H· przez ubichinol i utworzenie rodnika ubisemichinonowego, który następnie może reagować z tlenem cząsteczkowym wg równania:

$$\mathrm{Co}Q_{10}\mathrm{H}\cdot + O_2 \rightarrow CoQ_{10} + HOO\cdot$$

lub z kolejnymi rodnikami, w wyniku czego powstaje koenzym Q_{10}, który ze względu na brak atomu wodoru nie może pełnić roli antyoksydacyjnej.

$$L^{\cdot} + \mathrm{Co}Q_{10}\mathrm{H} \rightarrow \mathrm{LH} + \mathrm{Co}Q_{10}$$

$$LOO^{\cdot} + \mathrm{Co}Q_{10}\mathrm{H} \rightarrow \mathrm{LOOH} + CoQ_{10}$$

$$HOO^{\cdot} + \mathrm{Co}Q_{10}\mathrm{H} \rightarrow \mathrm{HOOH} + CoQ_{10}$$

Działanie pośrednie związane jest z obecnością ubichinolu i rodnika ubisemichinonowego obok innego antyoksydantu, którym może być na przykład α-tokoferol. Jego cząsteczki reagując z wolnymi rodnikami wytwarzają rodniki α-tokoferoksylowe ($\alpha TO^{\cdot}$), które regenerowane są przez obie formy ubichinolu do postaci zredukowanej (αTOH), wykazującej aktywność oksydacyjną. Mechanizm ten przedstawiają reakcje:

$$\alpha TO^{\cdot} + CoQ_{10}H_2 \rightarrow \alpha TOH + CoQ_{10}H^{\cdot}$$

$$\alpha TO^{\cdot} + CoQ_{10}H^{\cdot} \rightarrow \alpha TOH + CoQ_{10}$$

Koenzym Q_{10} może wykazywać również działanie prooksydacyjne, polegające na wytwarzaniu reaktywnych form tlenu. Takie działanie wykazuje zarówno rodnik ubisemichinonowy, jak i anionorodnik ubisemichinonowy. Mechanizm prooksydacji przedstawiają reakcje:

$$CoQ_{10}H^{\cdot} + O_2 \rightarrow CoQ_{10} + HOO^{\cdot}$$

$$CoQ_{10}{}^{-\cdot} + O_2 \rightarrow CoQ_{10} + O_2{}^{-\cdot}$$

Utworzony anionorodnik ponadtlenkowy może dysmutować do nadtlenku wodoru, który rozkładany jest do wody i tlenu lub reagować z ubichinonem i ubichinolem odtwarzając rodnik ubisemichinonowy.

Elektrochemia biologicznych przenośników ładunku (Hydrochinon)

Koenzym Q_{10} jest naturalnie produkowany przez komórki ludzkiego organizmu. Największe jego stężenie występuje w komórkach i tkankach najbardziej aktywnych metabolicznie – serce, skóra, wątroba, nerki, lecz występuje on również w lipoproteinach krwi. Inne naturalne źródła koenzymu to mięso (serce wołowe), ryby morskie, w szczególności makrele, sardynki i śledzie oraz warzywa i owoce takie jak soja, pistacje, migdały i szpinak.

Niedobór koenzymu Q_{10} prowadzić może do występowania chorób serca, układu immunologicznego, cukrzycy, nasilenia migren, chorób mięśni oraz starzenia organizmu. Związek ten, w wystarczającej ilości, przestaje być wytwarzany przez organizm po upływie trzydziestego roku życia, a u osób w wieku 77-81 lat jego poziom w sercu jest o 58% niższy w porównaniu do osób w wieku 19-21 lat . Poziom koenzymu w skórze osób siedemdziesięcioletnich spada aż o 75% w porównaniu z osobami trzydziestoletnimi.

Niedobory należy uzupełniać za pomocą odpowiedniej diety lub zażywając suplementy, jednak badania wskazują, że jednorazowe podanie nie wpływa na funkcjonowanie układu krążenia, ośrodkowego układu nerwowego, przewodu pokarmowego, czy wątroby lub nerek.

Literatura:

1. Kurek S., Materiały do wykładów
2. Jankowska K., praca inżynierska Woltamperometryczne oznaczanie niektórych antyoksydantów na elektrodzie z węgla szklistego, 2011
3. Quan M., Sanchez D., Wasylkiw M.F., Smith D. K., Voltammetry of Quinones in Unbuffered Aqueous Solution:Reassessing the Roles of Proton Transfer and HydrogenBonding in the Aqueous Electrochemistry of Quinones, JACS, 129, 12847-12856, 2007