

BIOΧΗΜΕΙΑ II

ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΦΩΣΦΟΡΥΛΙΩΣΗ
ΦΩΤΟΦΩΣΦΟΡΥΛΙΩΣΗ

ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΟΞΕΙΔΩΣΕΙΣ

Κατά την οξείδωση των θρεπτικών υλών, δεσμεύονται αναγωγικά ισοδύναμα) με τη μορφή NADH.

Η αναγωγική αυτή δύναμη αποδίδεται

- είτε κατά τις αναβολικές πορείες για την αναγωγή κάποιας άλλης ένωσης
- είτε στο οξυγόνο για την παραγωγή χημικής ενέργειας (ATP)



Η αντίδραση όμως δε γίνεται σε ένα στάδιο, αλλά γίνεται υπό μορφή μίας σειράς αλυσιδωτών αντιδράσεων, που ονομάζονται **αναπνευστική αλυσίδα** (respiratory chain) ή σύστημα μεταφοράς ηλεκτρονίων (electron transport)

ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΟΞΕΙΔΩΣΕΙΣ



E'_0 : κανονικό δυναμικό οξειδοαναγωγής

κατά τη μεταφορά 2 e⁻ από το NADH ($E'_0 = -0,32\text{Volts}$) μέσα από τη σειρά των αλυσιδωτών αντιδράσεων στο O₂ ($E'_0 = +0,82\text{ Volts}$) ισχύει

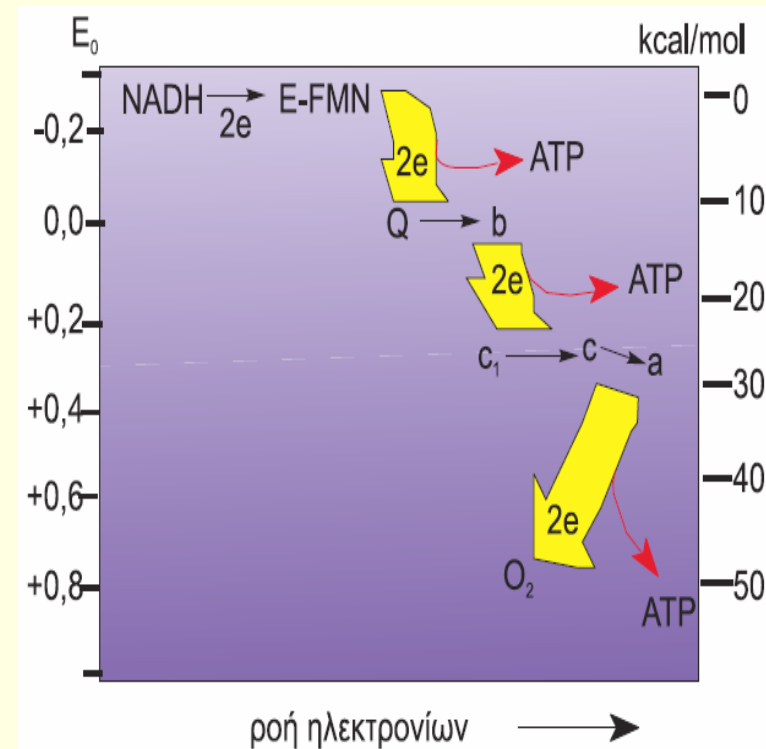
$$\Delta G^{\circ} = -nF\Delta E'_0 = -2 \times 23,062 \times 1,14 = -52,6 \text{ Kcal/mol}$$

Τα οξειδοαναγωγικά συστήματα, που συμμετέχουν στην αναπνευστική αλυσίδα, έχουν τέτοια διάταξη ώστε το E να αυξάνεται από το NADH προς το O₂

κάθε σύστημα να είναι ηλεκτροθετικότερο από το προηγούμενο και ηλεκτροαρνητικότερο από το επόμενο.

ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΟΞΕΙΔΩΣΕΙΣ

- Η ελάττωση της ελεύθερης ενέργειας δε γίνεται ομοιόμορφα αλλά υπάρχουν **τρεις περιοχές** που ελαττώνεται η ελεύθερη ενέργεια, τόσο ώστε να επιτρέπει το σχηματισμό ATP
- Τα τρία ATP που σχηματίζονται, δεσμεύουν $7,3 \times 3 = 21,9$ kcal/mol που αποτελεί το 48% της συνολικά ελευθερούμενης ενέργειας
Συνήθως όμως στα κύτταρα, με τις συνθήκες που επικρατούν, η απόδοση είναι περίπου 60%. Το υπόλοιπο χάνεται σε θερμότητα.



Η δέσμευση της ενέργειας γίνεται με φωσφορυλίωση του ADP προς σχηματισμό ATP, μέσω ενός μηχανισμού που λέγεται **οξειδωτική φωσφορυλίωση**.

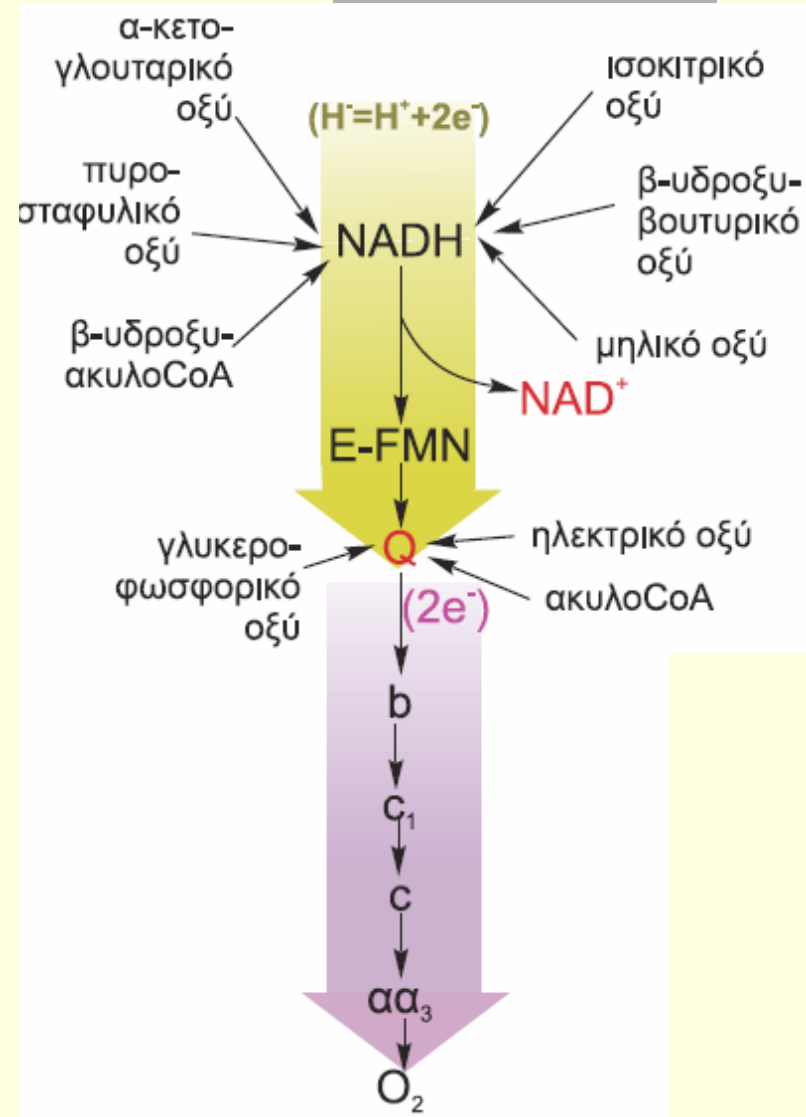
Η σύζευξη της αναπνευστικής αλυσίδας με την οξειδωτική φωσφορυλίωση ονομάζεται **συζευγμένη οξειδωτική φωσφορυλίωση**

ΑΝΑΠΝΕΥΣΤΙΚΗ ΑΛΥΣΙΔΑ

Δύο είναι οι “είσοδοι” της αναγωγικής δύναμης στην αναπνευστική αλυσίδα, το **NADH** και η **ουβικινόνη**.

Τα ηλεκτρόνια που δέχονται οι “είσοδοι” αυτοί προέρχονται από πολλά υποστρώματα αλλά κυρίως από τον κύκλο του Krebs.

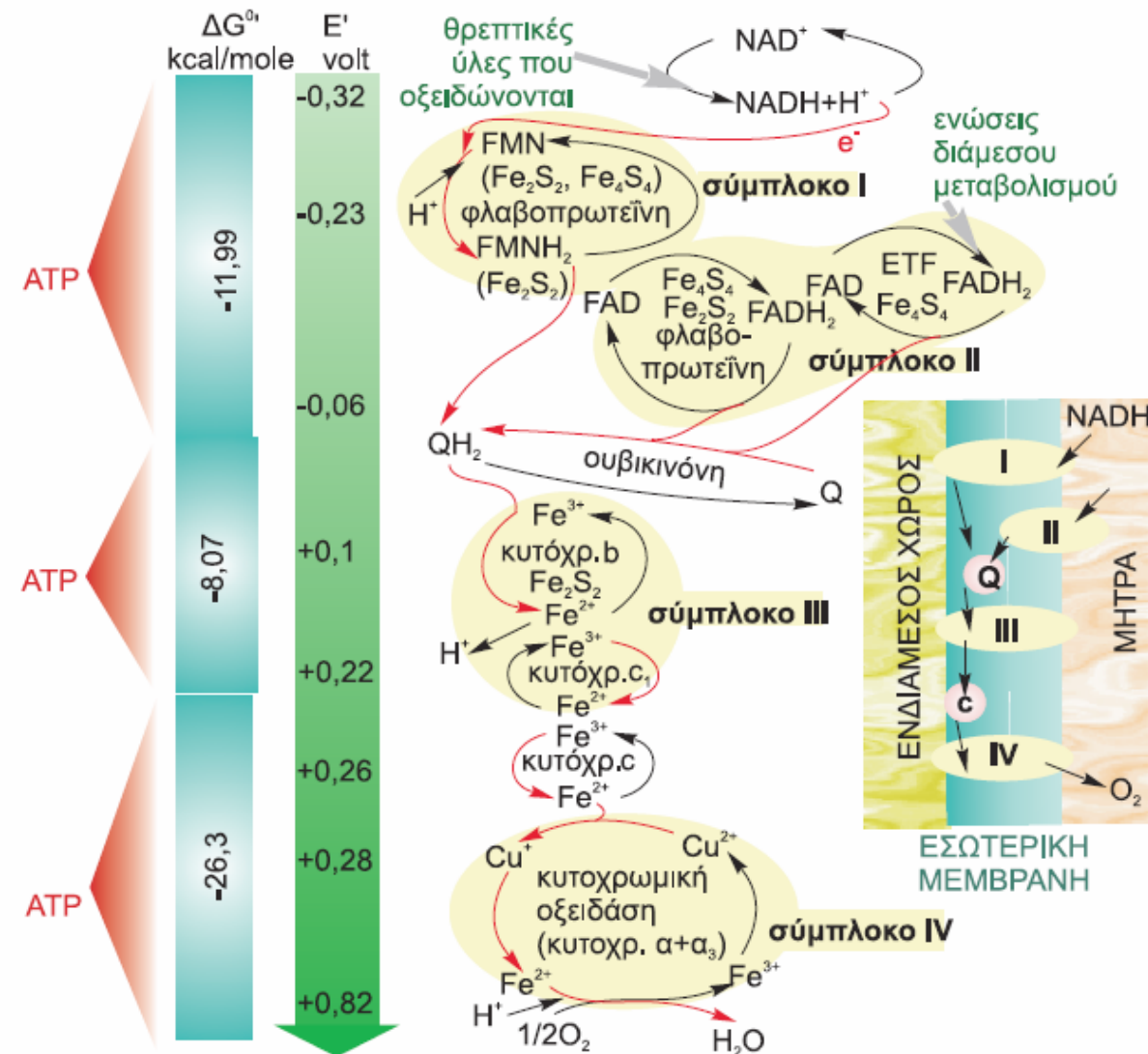
Γι' αυτό, η αναπνευστική αλυσίδα, μαζί με τον κύκλο του Krebs ονομάζονται “βιολογική οξείδωση”.



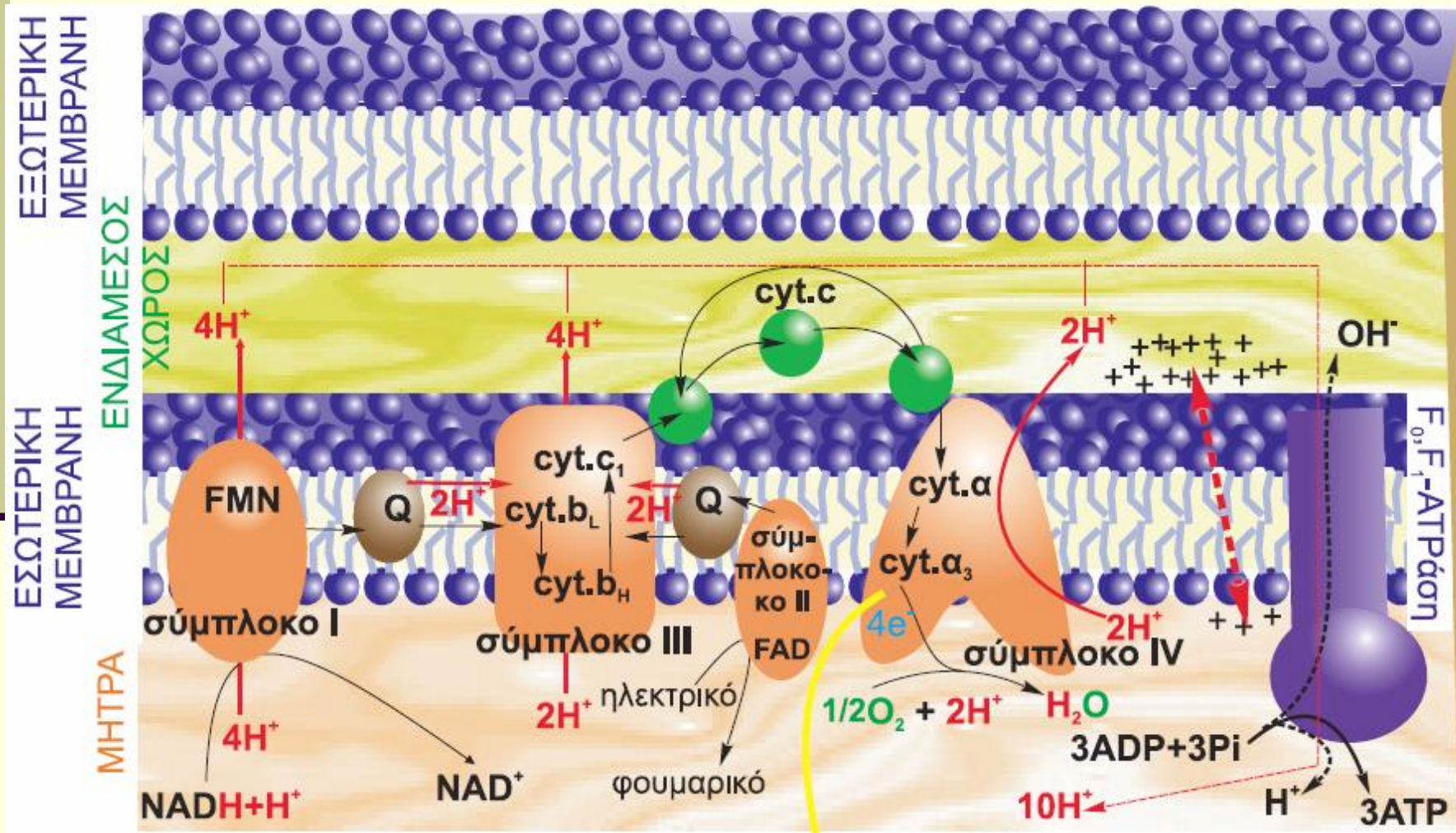
ΑΝΑΠΝΕΥΣΤΙΚΗ ΑΛΥΣΙΔΑ

Τα οξειδοαναγωγικά συστήματα της αλυσίδας είναι έτσι τοποθετημένα, ώστε τα ηλεκτρόνια να ρέουν από τα στοιχεία με πιο αρνητικό δυναμικό προς τα στοιχεία με θετικότερο δυναμικό.

Μέχρι τα κυτοχρώματα τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται προσδεδεμένα στο υδρογόνο ενώ από τα κυτοχρώματα μέχρι το O_2 , το υδρογόνο ιονίζεται και μεταφέρονται μόνο ηλεκτρόνια

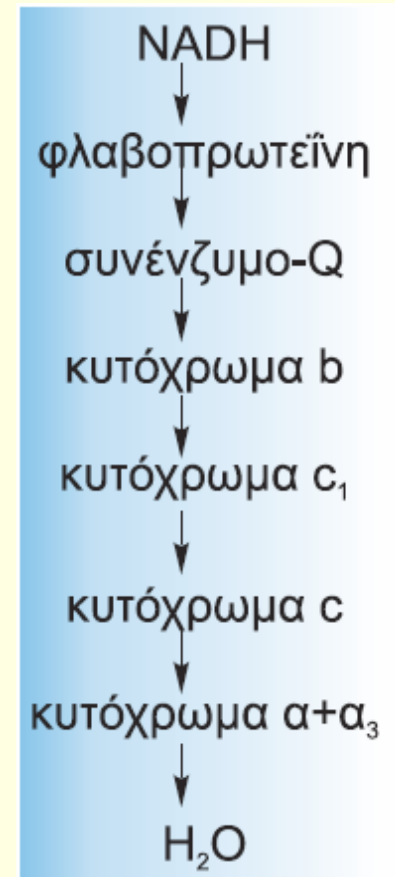


ΑΝΑΠΝΕΥΣΤΙΚΗ ΑΛΥΣΙΔΑ

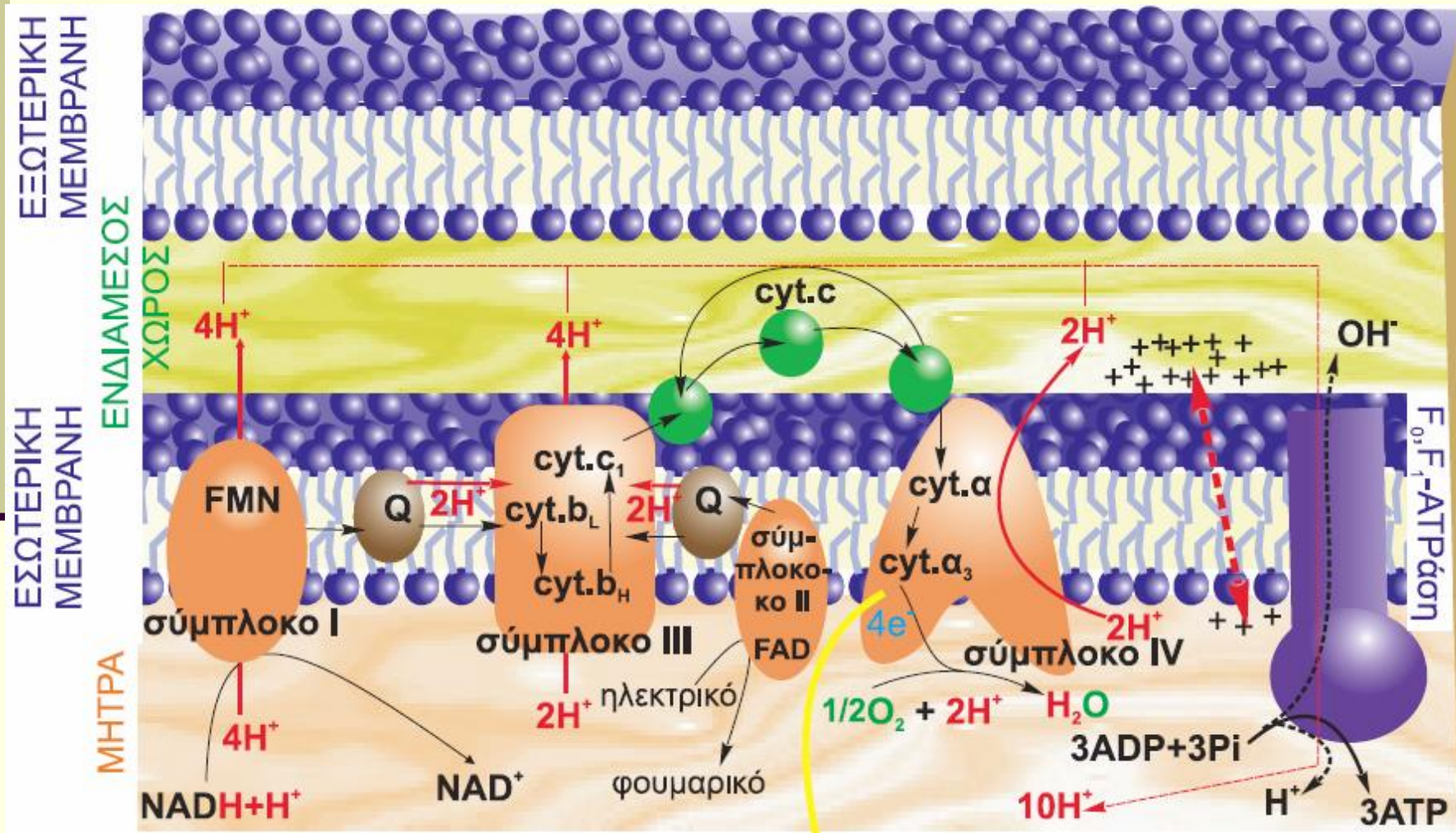


ΑΝΑΠΝΕΥΣΤΙΚΗ ΑΛΥΣΙΔΑ

- Όλα τα συστατικά της αναπνευστικής αλυσίδας είναι οργανωμένα σε διάφορα σύμπλοκα που αριθμούνται από I έως IV.
- Το **πρώτο στάδιο** είναι η **οξείδωση του NADH** προς NAD^+ με σύγχρονη αναγωγή των φλαβινοσυνενζύμων, που είναι συνένζυμα της αφυδρογονάσης του NADH
- Η αφυδρογονάση του NADH αποτελεί το **σύμπλοκο I** της αναπνευστικής αλυσίδας
 - αποτελείται από 42 διαφορετικές πεπτιδικές αλυσίδες συμπεριλαμβανομένης μίας FMN-φλαβινο-πρωτεΐνης
 - έχει τουλάχιστο 6 κέντρα FeS.
 - καταλύει τη μεταφορά ενός υδριδίου (H^-) από το NADH στο **συνένζυμο Q** (εξεργονική αντίδραση) και τη μεταφορά 4H^+ από τη μήτρα στον ενδιάμεσο χώρο (ενδεργονική αντίδραση).



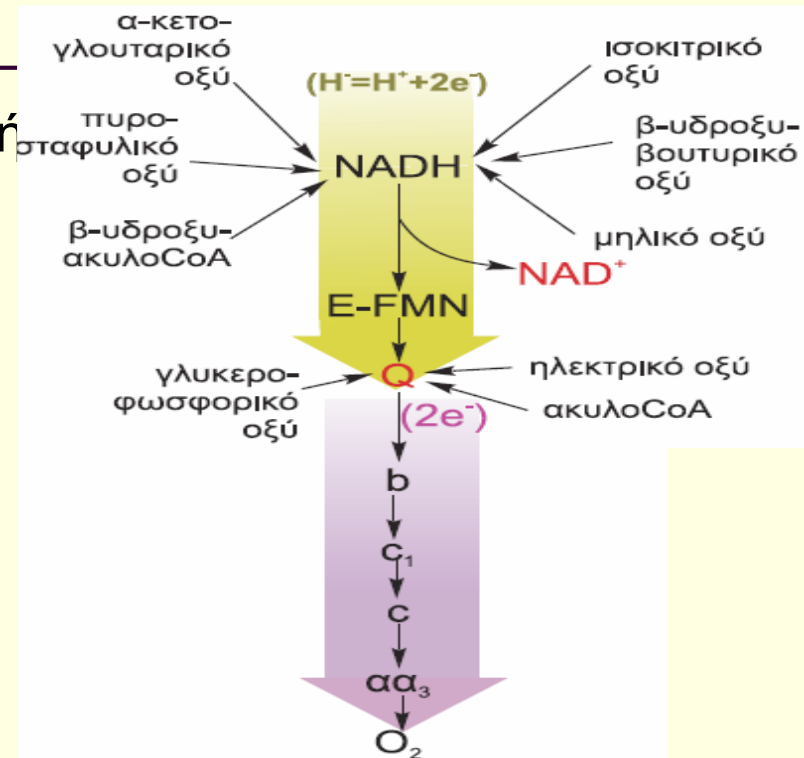
ΑΝΑΠΝΕΥΣΤΙΚΗ ΑΛΥΣΙΔΑ



ΑΝΑΠΝΕΥΣΤΙΚΗ ΑΛΥΣΙΔΑ

- Η **ουβικινόνη** παίζει το ρόλο δεξαμενής του υδρογόνου που το προμηθεύεται από διάφορες πηγές

- από το NADH
- από το ηλεκτρικό οξύ
- από το ακυλοCoA
(αφυδρογονάση ακυλοCoA, ETF-αφυδρογονάσης)
- από την 3-φώσφογλυκερόλη
(αφυδρογονάση 3-φωσφογλυκερόλης)



Η αντίδραση μετατροπής του ηλεκτρικού σε φουμαρικό καταλύεται από την **αφυδρογονάση του ηλεκτρικού** (το μόνο μεμβρανικό ένζυμο του κύκλου του Krebs) και αποτελεί το **σύμπλοκο II** της αναπνευστικής αλυσίδας

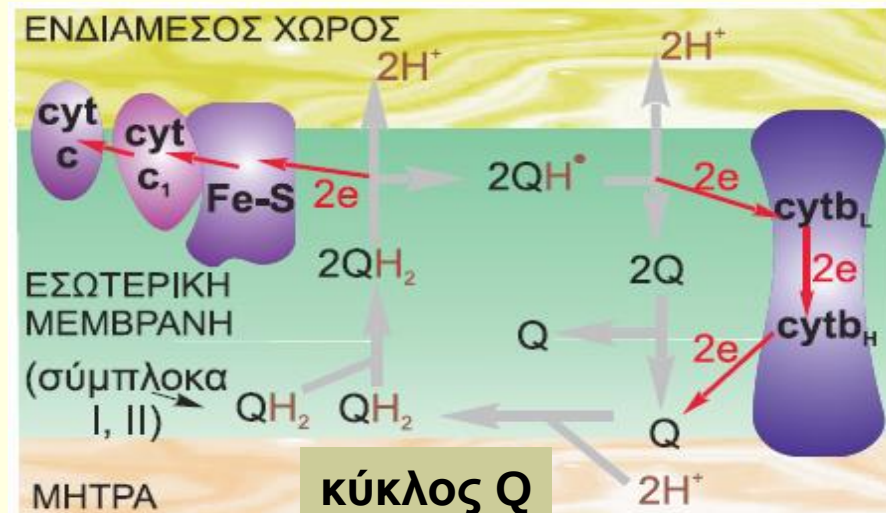
Αποτελείται από 4 υπομονάδες και περιέχει την προσθετική ομάδα της αίμης, ένα μόριο FAD και 3 FeS-πρωτεΐνες. Τα e^- μεταφέρονται από το ηλεκτρικό οξύ στο FAD, μετά στις FeS-πρωτεΐνες και τελικά στην ουβικινόνη.

ΑΝΑΠΝΕΥΣΤΙΚΗ ΑΛΥΣΙΔΑ

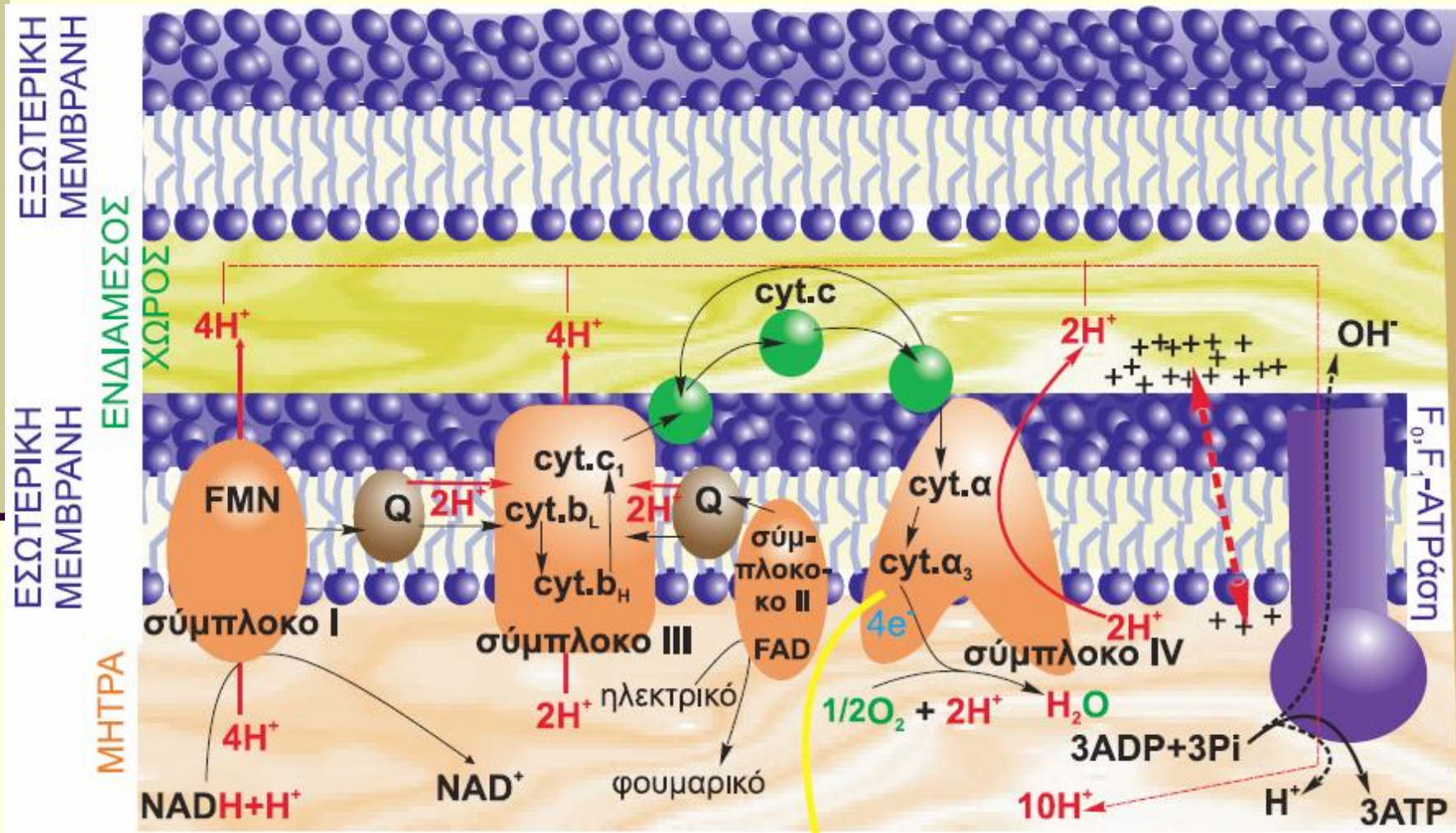
- Από την ουβικινόνη τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται προς το O_2 μέσω μίας αλυσίδας **κυτοχρωμάτων (b, c1 και c)**
 - το κυτόχρωμα b απαντά σε δύο μορφές (bL και bH).
 - η ανηγμένη ουβικινόνη (QH_2) επανοξειδώνεται σε δύο στάδια.
 - αρχικά μεταφέρει το ένα από τα δύο ηλεκτρόνια στη Fe-S πρωτεΐνη και η ουβικινόνη μετατρέπεται σε ημικινόνη που στη συνέχεια δίνει το άλλο ηλεκτρόνιο στο κυτόχρωμα bL.
 - η ανηγμένη Fe-S πρωτεΐνη μεταφέρει το ηλεκτρόνιο στο κυτόχρωμα c1.
 - το ανηγμένο κυτόχρωμα bL μεταφέρει το άλλο ηλεκτρόνιο στο bH, το οποίο με τη σειρά του ανάγει ένα άλλο μόριο ουβικινόνης.

Η οξείδωση δύο μορίων QH_2 οδηγεί

- στη μεταφορά δύο e^- σε δύο μόρια cyt c1
- στην αναγέννηση ενός μορίου QH_2
- και $4H^+$ στον ενδιάμεσο χώρο



ΑΝΑΠΝΕΥΣΤΙΚΗ ΑΛΥΣΙΔΑ

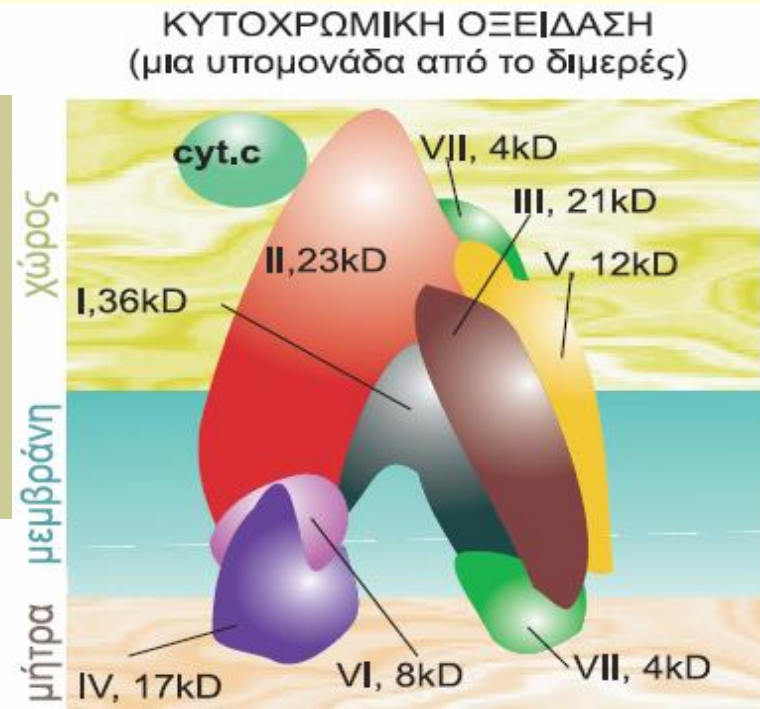


ΑΝΑΠΝΕΥΣΤΙΚΗ ΑΛΥΣΙΔΑ

- Τέλος, από το κυτόχρωμα c τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται στο **σύμπλοκο IV**, στην **κυτοχρωμική οξειδάση**.
 - αποτελείται από 13 υπομονάδες (που συμβολίζονται με λατινικούς αριθμούς)
 - περιέχει 2 ομάδες αίμης (α και α_3) και 2 ιόντα Cu (CuA και CuB).
 - Τα e^- μεταφέρονται από το cyt_c στον CuA της κυτοχρωμικής οξειδάσης, μετά στην αίμη α , στην αίμη α_3 , στο CuB και τελικά στο O_2 .

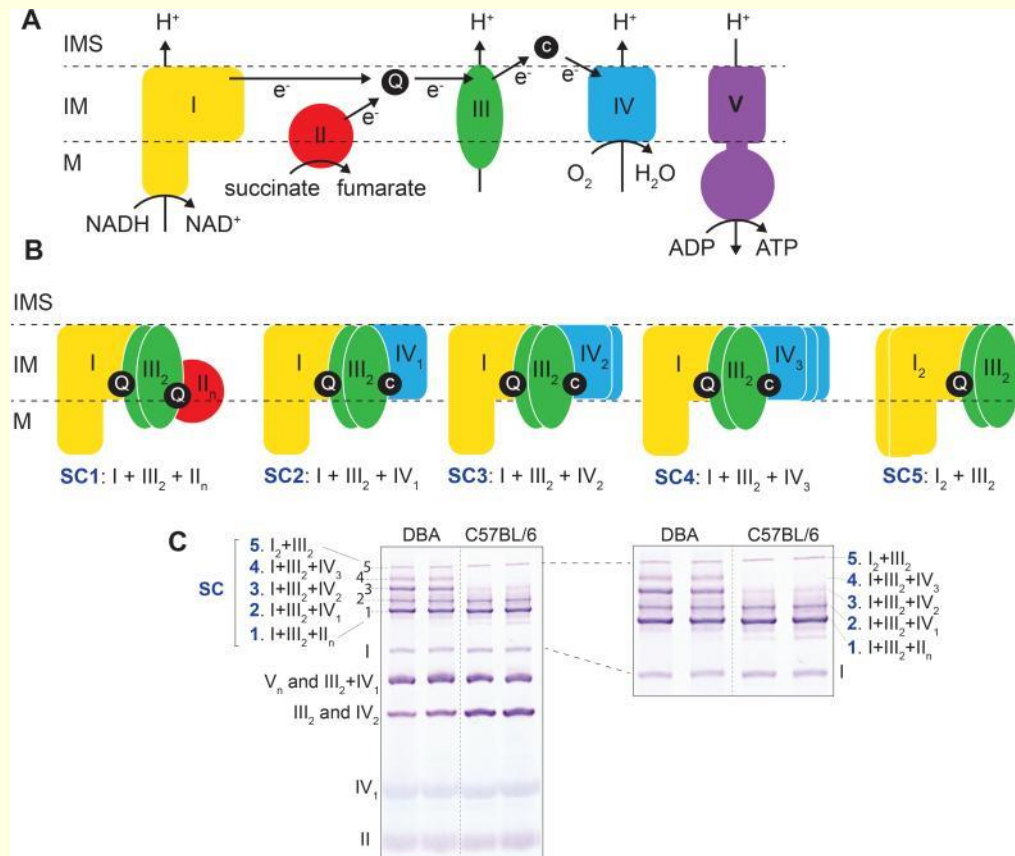
Για κάθε 4 e^- που μεταφέρονται στο σύμπλοκο IV, το ένζυμο χρησιμοποιεί

- 4 H^+ από τη μήτρα ως υπόστρωμα για την παραγωγή 2 μορίων H_2O ($O_2 + 4H^+ \rightarrow 2H_2O$)
- την ενέργεια από τη μεταφορά των e^- για να αντλήσει 4 H^+ στον ενδιάμεσο χώρο.



ΑΝΑΠΝΕΥΣΤΙΚΗ ΑΛΥΣΙΔΑ

Τα σύμπλοκα της αναπνευστικής αλυσίδας έχει φανεί ότι δημιουργούν υπερσυμπλέγματα, τα οποία πιστοποιούνται με ηλεκτροφόρηση



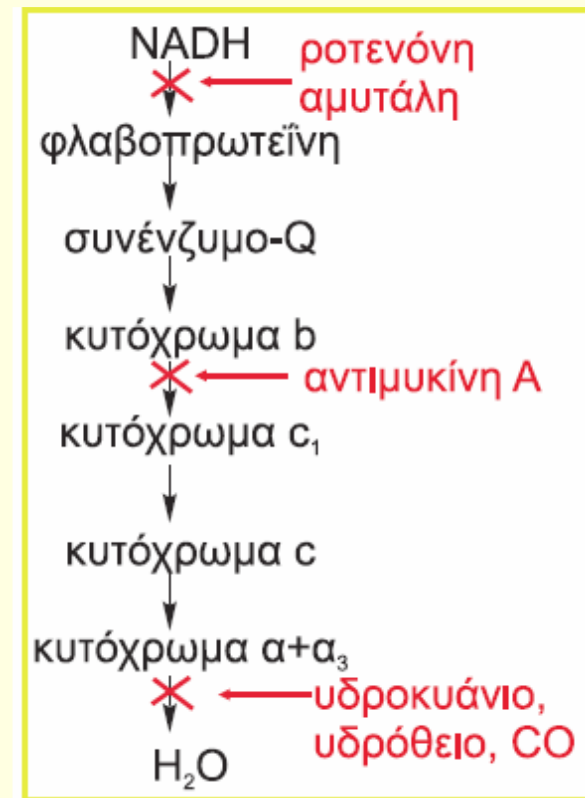
Αναστολείς της αναπνευστικής αλυσίδας

Υπάρχουν πολλοί ειδικοί αναστολείς για την αναπνευστική αλυσίδα που αναστέλλουν καθορισμένα στάδια αυτής.

Μερικοί από τους αναστολείς αυτούς είναι

- η **ροτενόνη** (ισχυρό εντομοκτόνο)
- η **αμυτάλη** (βαρβιτουρικό)
- η **αντιμυκίνη Α** (αντιβιοτικό)
- το **υδροκυάνιο**
- το **υδρόθειο**
- το **CO**

που αναστέλλουν τη δράση της κυτοχρωμικής οξειδάσης.



Τοπολογία των ενζύμων της αναπνευστικής αλυσίδας

Τα οξειδοαναγωγικά ένζυμα της αναπνευστικής αλυσίδας είναι εντοπισμένα στα μιτοχόνδρια, και μάλιστα στην **εσωτερική μεμβράνη**

- **σύμπλοκο I**, το ενεργό του κέντρο βρίσκεται προς την πλευρά του εσωτερικού χώρου (μήτρας), αν και πολλές υπομονάδες του διαπερνούν την εσωτερική μεμβράνη
- **σύμπλοκο II** είναι και αυτό διαμεμβρανική πρωτεΐνη με το ενεργό του κέντρο προς την πλευρά της μήτρας
- Η **ουβικινόνη και το κυτόχρωμα b**, βρίσκονται στο εσωτερικό της (εσωτερικής) μεμβράνης
- το **κυτόχρωμα c1** βρίσκεται στην πλευρά της εσωτερικής μεμβράνης που γειτονεύει με τον ενδιάμεσο χώρο



Τοπολογία των ενζύμων της αναπνευστικής αλυσίδας

- το **κυτόχρωμα c** δεν είναι συστατικό της μεμβράνης, απλά ακουμπάει στην εσωτερική μεμβράνη προς την πλευρά του ενδιάμεσου χώρου
- η **κυτοχρωμική οξειδάση** διαπερνά τη μεμβράνη από την πλευρά του ενδιάμεσου χώρου, προς την πλευρά του εσωτερικού χώρου.

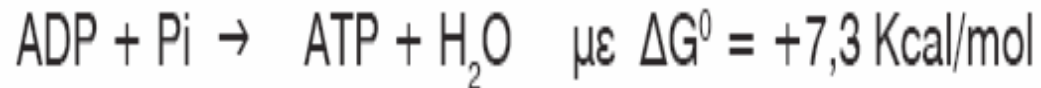
Στον εσωτερικό χώρο βρίσκεται και το O_2 (που φθάνει εδώ χωρίς φορέα αλλά επειδή είναι διαλυτό στη λιπιδεική μεμβράνη), στο οποίο μεταφέρονται τελικά τα ηλεκτρόνια

- το **NADH**, που συμμετέχει στην αναπνευστική αλυσίδα πρέπει να βρίσκεται μέσα στα μιτοχόνδρια γιατί το **εξωμιτοχονδριακό NADH δεν μπορεί να περάσει τις μεμβράνες των μιτοχονδρίων**



ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΦΩΣΦΟΡΥΛΙΩΣΗ

Η ενέργεια που απελευθερώνεται από τις αντιδράσεις της αναπνευστικής αλυσίδας δεσμεύεται κατά ένα ποσοστό, με **μορφή χημικής ενέργειας**, κατά το σχηματισμό ATP, σύμφωνα με την αντίδραση



ενώ το υπόλοιπο ποσοστό αποδίδεται σα θερμότητα.

Η αντίδραση καταλύεται από την μιτοχονδριακή **συνθάσης του ATP**.

- πρόκειται για μορφώματα που υπάρχουν στην εσωτερική μεμβράνη του μιτοχονδρίου προς την πλευρά της μήτρας και μοιάζουν με σφαιρίδια συνδεδεμένα με τη μεμβράνη με μίσχο, τα οξυσωμάτια, τα οποία είναι γνωστά σαν **F0,F1-ATPάση** ή σύμπλοκο V ή ATP συνθάση.

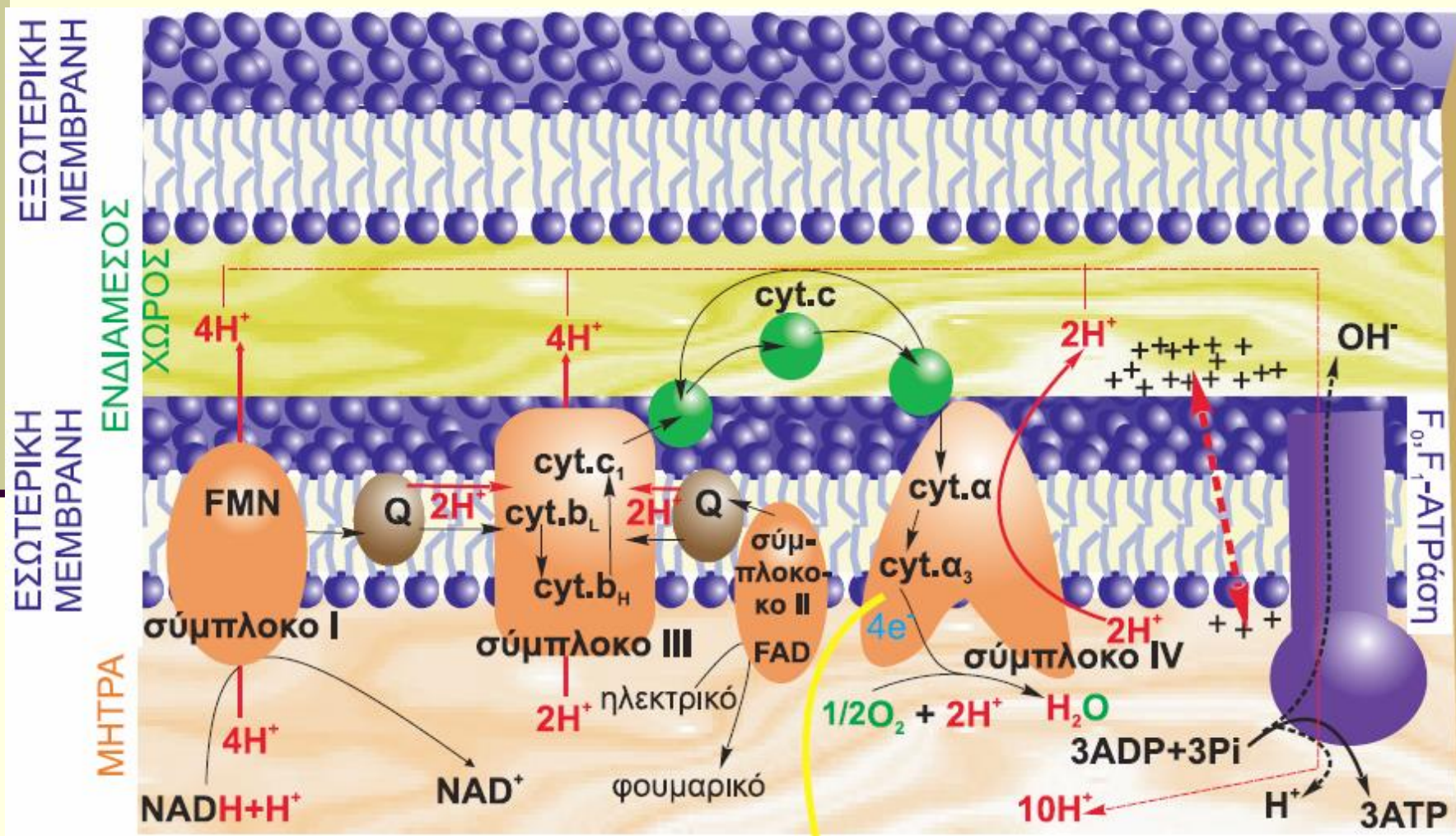
ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΦΩΣΦΟΡΥΛΙΩΣΗ

Τρεις είναι οι **επικρατέστερες θεωρίες**, που αποσκοπούν στην ερμηνεία της σύζευξης της οξειδωτικής φωσφορυλίωσης με την αναπνευστική αλυσίδα:

- Της **χημικής σύζευξης** (chemical coupling),
- Της **μηχανοχημικής σύζευξης** (conformational coupling).
- Της **χημειοσμωτικής σύζευξης** (chemiosmotic coupling).

ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΦΩΣΦΟΡΥΛΙΩΣΗ

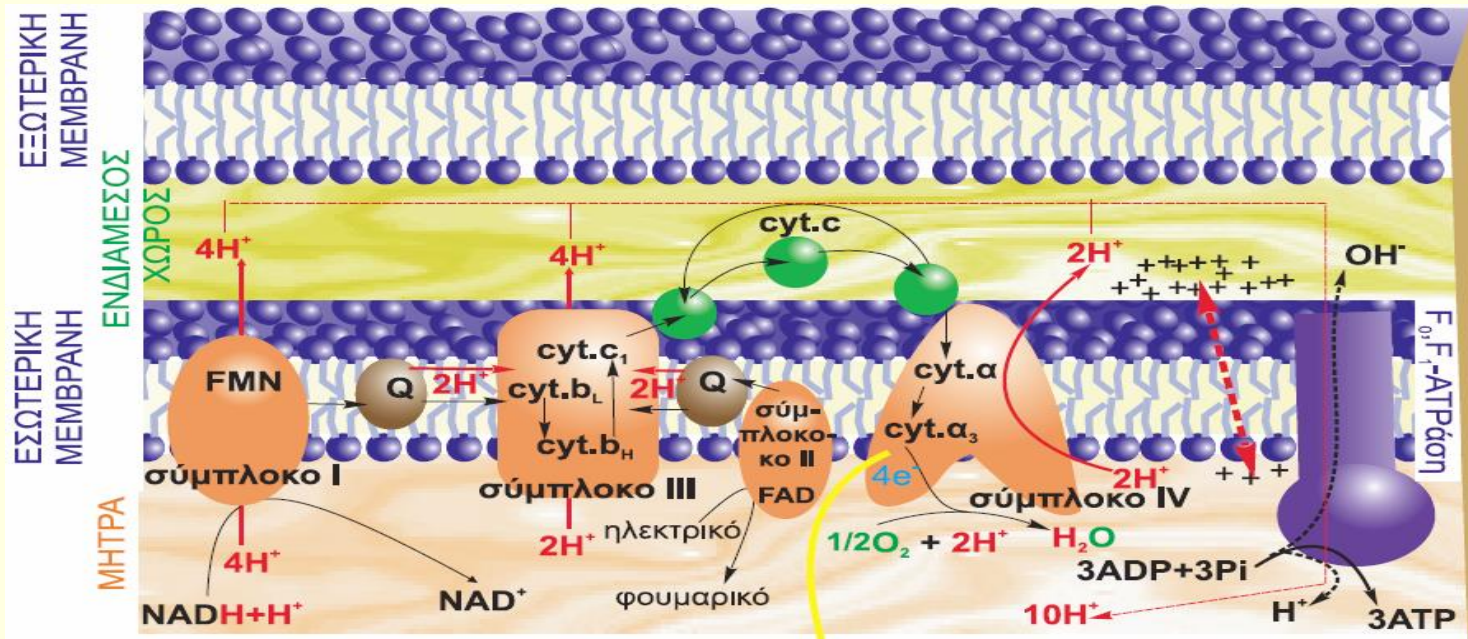
Θεωρία της χημειοσμωτικής σύζευξης



ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΦΩΣΦΟΡΥΛΙΩΣΗ

- Το ποσό του ATP που σχηματίζεται σε σχέση με το οξυγόνο που καταναλώνεται, ονομάζεται πηλίκο P/O

$$\text{πηλίκο P/O} = \frac{\text{ATP}_{\text{σχηματιζόμενο}}}{\text{O}_{\text{καταναλισκόμενο}}}$$
- Για υποστρώματα που αφυδρογονώνονται από το NAD⁺ (τα e⁻ εισέρχονται στην αναπνευστική αλυσίδα από το σύμπλοκο I στο συνένζυμο Q) => P/O = 2,5 mol ATP/mol H₂O
- Ενώ για το ηλεκτρικό οξύ που οξειδώνεται απ'ευθείας από φλαβοπρωτεΐνη (τα e⁻ εισέρχονται από το σύμπλοκο II στο συνένζυμο Q) => P/O = 1,5 mol ATP/mol H₂O

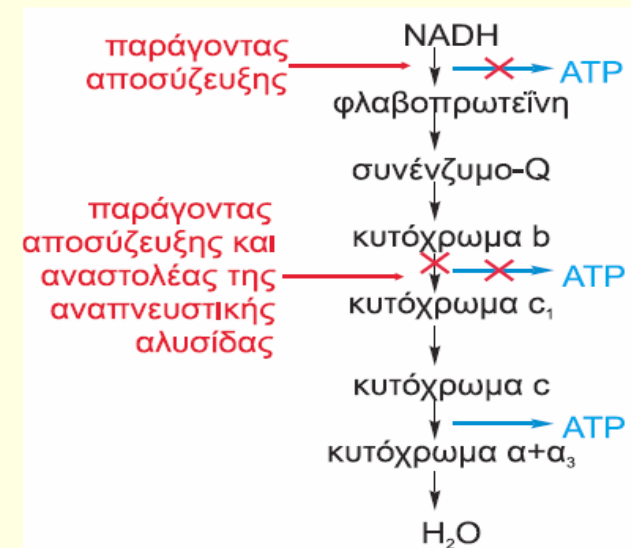


Αποσύζευξη και αναστολή της φωσφορυλίωσης

Υπάρχουν ενώσεις που **αναστέλλουν το σχηματισμό του ATP**

- ενώσεις που αναστέλλουν το σχηματισμό του ATP χωρίς όμως να εμποδίζουν τη ροή των ηλεκτρονίων, μέσω της αναπνευστικής αλυσίδας και λέγονται **παράγοντες αποσύζευξης** (uncoupling factors).
 - η 2,4-δινιτροφαινόλη ή δικουμαρόλη κ.λπ. άλλη κατηγορία ενώσεων που δρουν σαν **παράγοντες αποσύζευξης**,
- ενώσεις που δρουν σαν **παράγοντες αποσύζευξης μόνο παρουσία Ιόντων**
 - αντιβιοτικά, π.χ. βαλινομυκίνη, γραμισιδίνη
- ενώσεις που **αναστέλλουν και την αναπνευστική αλυσίδα και τη φωσφορυλίωση**
 - π.χ. το αντιβιοτικό ολιγομυκίνη

είναι κυκλικές ενώσεις με ένα κεντρικό άνοιγμα, όπου μπορεί να εγκλεισθεί ένα ιόν (π.χ. K^+).
επειδή έχουν λιπόφιλο χαρακτήρα, περνούν μέσα από τις μεμβράνες μαζί με τα ιόντα (ιονοφόρα) και έτσι καταστρέφουν τη διαφορά δυναμικού στις δύο πλευρές της εσωτερικής μεμβράνης του μιτοχονδρίου



Αποσύζευξη και αναστολή της φωσφορυλίωσης

Στις περιπτώσεις που **αναστέλλεται μόνο η φωσφορυλίωση**, τότε η ενέργεια που παράγεται από την αναπνευστική αλυσίδα δε δεσμεύεται σαν χημική (ATP), αλλά αποδίδεται σα θερμότητα (**θερμογένεση**)

Η **θερμογένεση** μπορεί να πραγματοποιηθεί από τον ίδιο τον οργανισμό, όταν έχει **αυξημένες ανάγκες θερμότητας** και λαμβάνει χώρα στο φαιό λιπώδη ιστό (brown fat cells) που είναι πλούσιος σε μιτοχόνδρια

- τα νεογέννητα ζώα που ζουν σε ψυχρές περιοχές ή ζώα που πέφτουν σε χειμερία νάρκη κ.λπ.
- τα λιπαρά οξέα που η απελευθέρωσή τους στο κύτταρο ελέγχεται από την αδρεναλίνη (επινεφρίνη), παίζουν το ρόλο αποσυζευκτών της φωσφορυλίωσης, με αποτέλεσμα η αποσύζευξη αυτή να ελέγχεται ορμονικά.

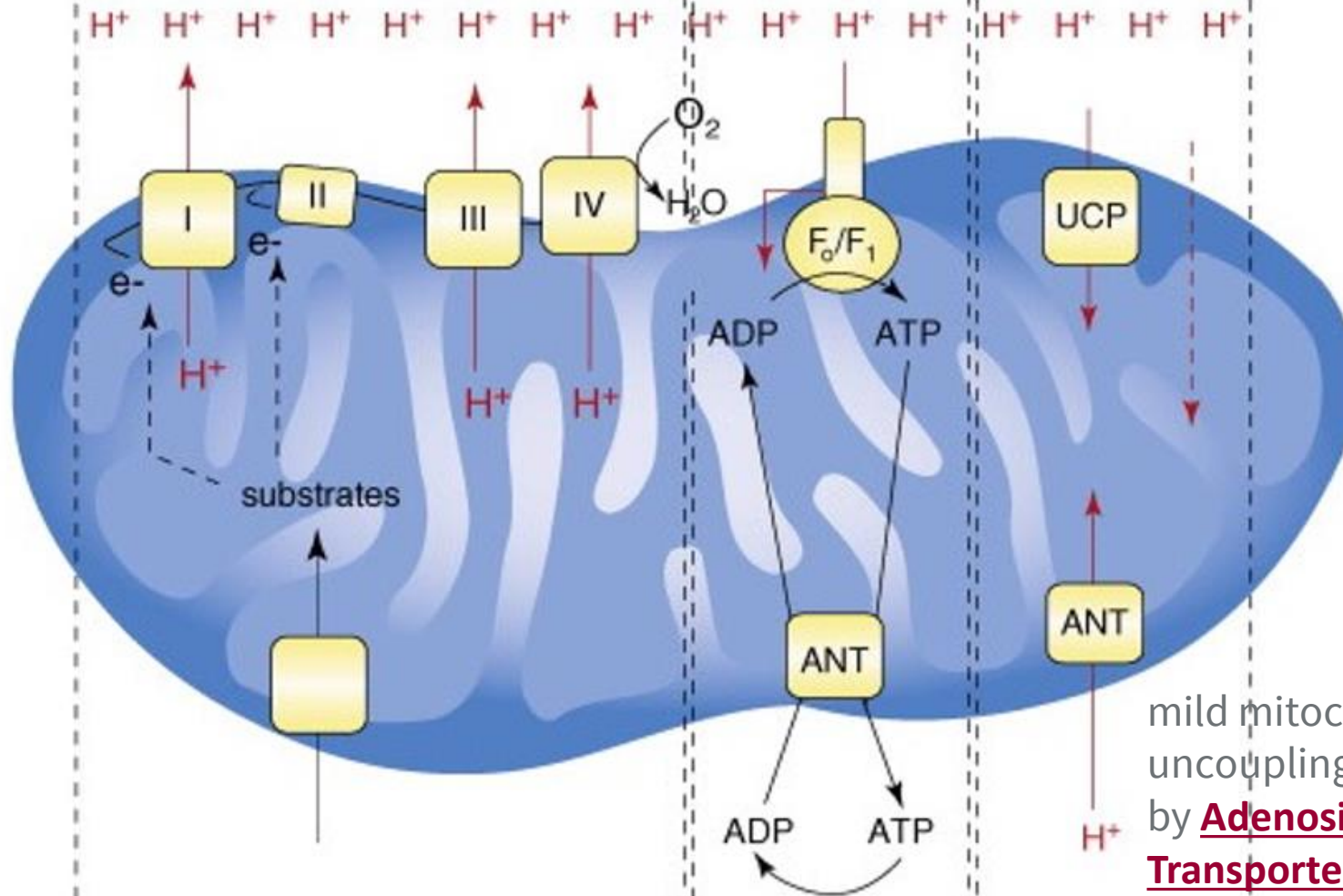
PROTON SUPPLY

Substrate oxidation

PROTON DEMAND

ATP synthesis

Mitochondrial Uncoupling



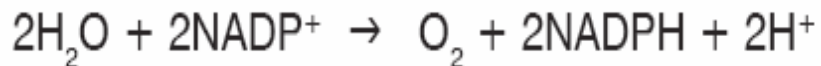
mild mitochondrial uncoupling is mediated by **Adenosine Nucleotide Transporter (ANT) proteins**.

ΦΩΤΕΙΝΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΤΗΣ ΦΩΤΟΣΥΝΘΕΣΗΣ-ΦΩΤΟΦΩΣΦΟΡΥΛΙΩΣΗ

- Ένας άλλος τρόπος παραγωγής χημικής ενέργειας στη φύση είναι και η φωτοσύνθεση (φωτεινές αντιδράσεις) συζευγμένη με οξειδοαναγωγικές διεργασίες (**φωτοφωσφορυλίωση**).

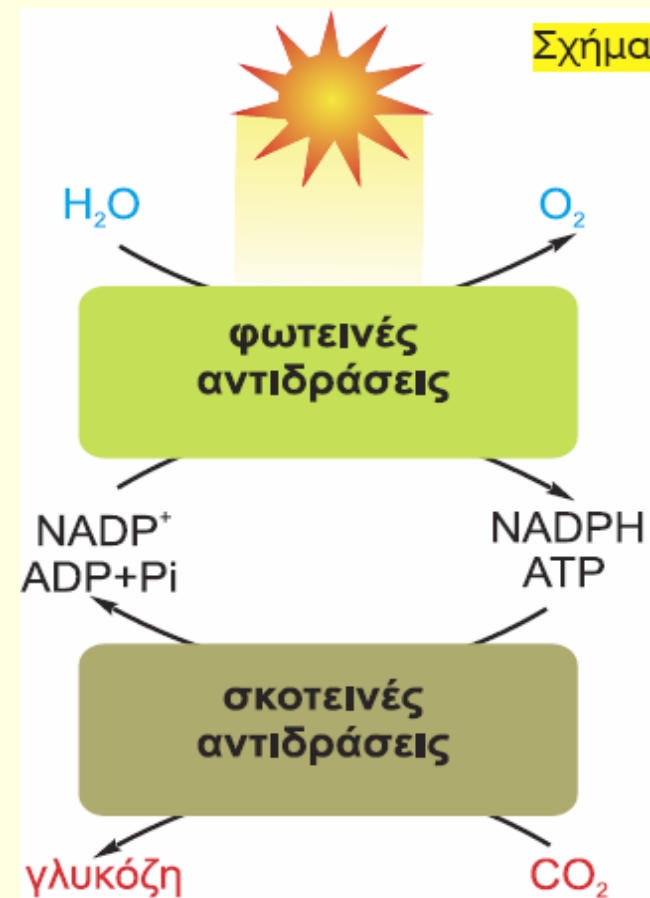
- Η ενέργεια που δεσμεύεται δεν προέρχεται από τις θρεπτικές ύλες, αλλά από την **ηλιακή ενέργεια**

- Έτσι, με την εκμετάλλευση της ενέργειας του φωτός γίνεται η αντίδραση



Επίσης με τρόπο ανάλογο με την αναπνευστική αλυσίδα, συντίθεται ATP από ADP (φωτοφωσφορυλίωση)

- Η ενέργεια χρησιμοποιείται στις σκοτεινές αντιδράσεις για τη σύνθεση γλυκόζης

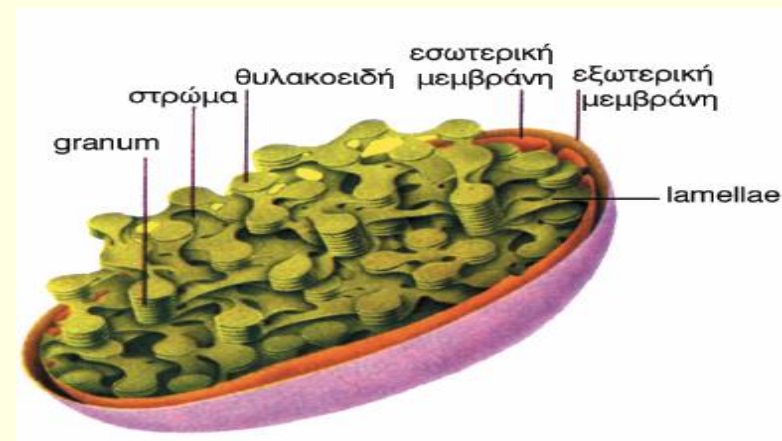


Χλωροπλάστες

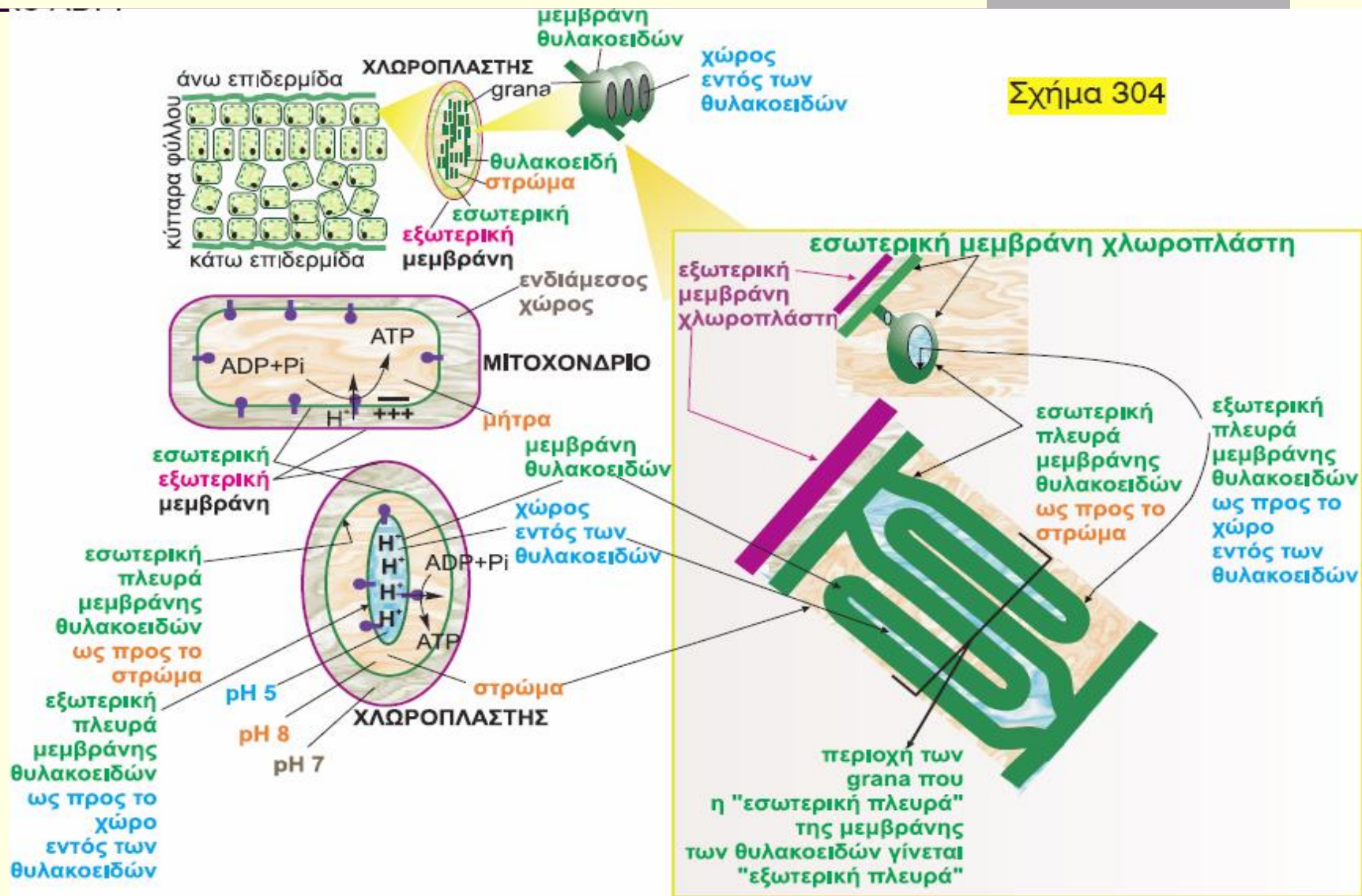
- Το οργανίδιο του κυττάρου όπου γίνεται τόσο η μεταφορά των e^- κατά τη φωτοσύνθεση, όσο και η φωτοφωσφορυλίωση, είναι οι χλωροπλάστες.
- Έχουν πολλές δομικές και λειτουργικές ομοιότητες με τα μιτοχόνδρια
- Αποτελούνται από δύο μεμβράνες, μία εξωτερική και μία εσωτερική. Η εσωτερική μεμβράνη σχηματίζει τα **θυλακοειδή**, τα οποία όταν επιστιβάζονται, σχηματίζουν τα **grana**. Ο χώρος εντός των θυλακοειδών λέγεται **αυλός**.
- η εσωτερική των θυλακοειδών (ως προς το στρώμα) είναι η εξωτερική πλευρά της εσωτερικής μεμβράνης των χλωροπλαστών, ως προς το χώρο εντός των θυλακοειδών.

Στο στρώμα βρίσκονται τα ένζυμα μεταβολισμού των υδατανθράκων.

Στα θυλακοειδή περιέχονται οι χρωστικές της φωτοσύνθεσης και τα διάφορα οξειδοαναγωγικά συστήματα.



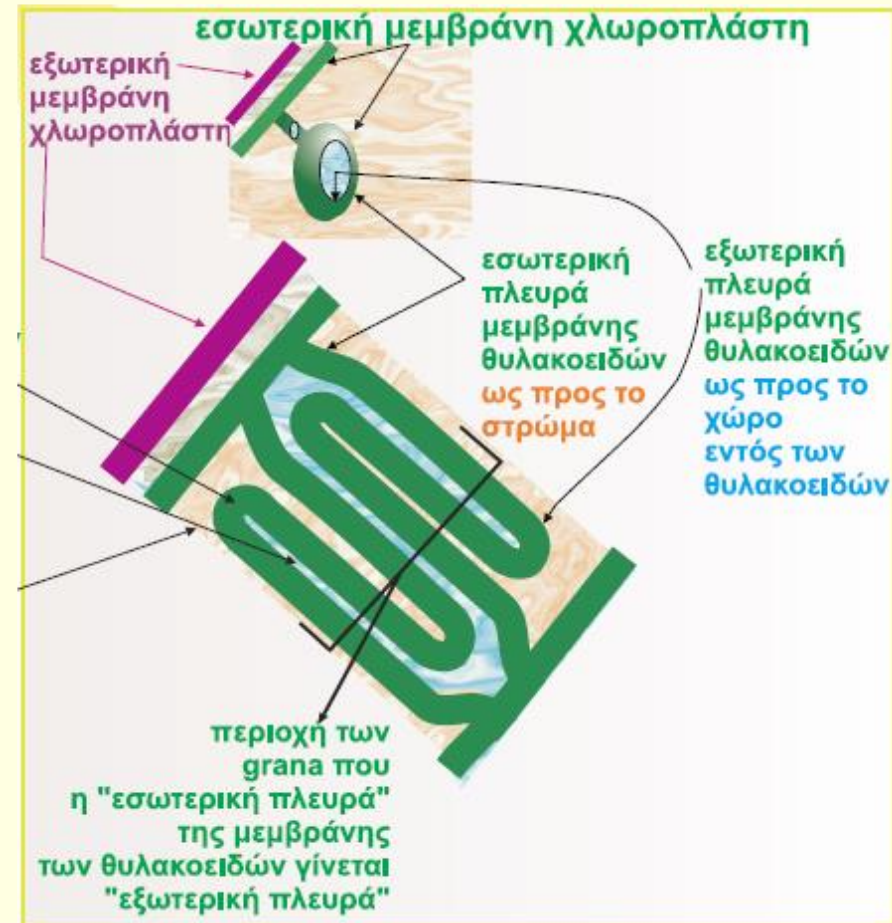
Χλωροπλάστες



Χλωροπλάστες

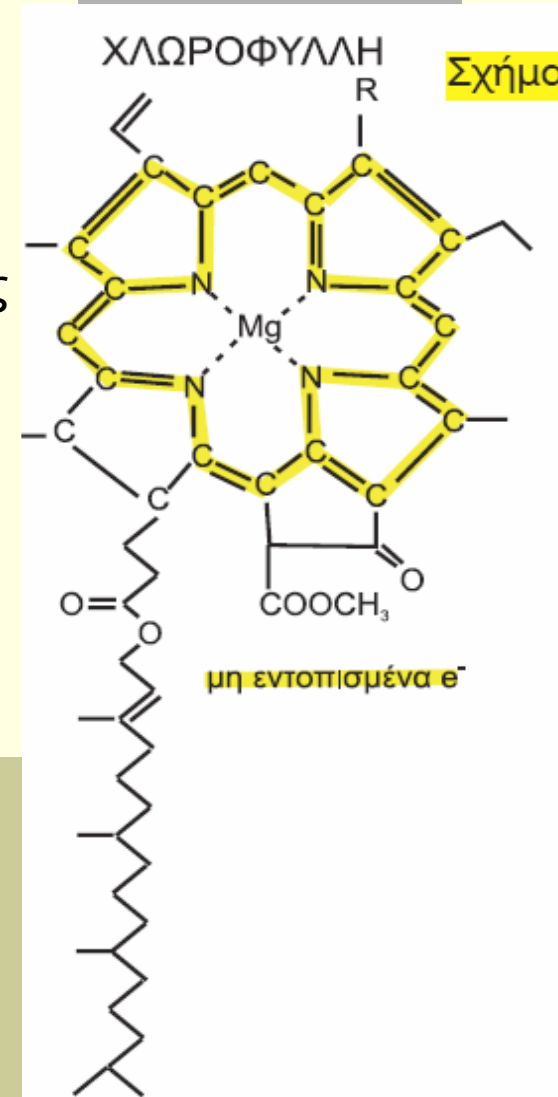
Ο ρόλος των θυλακοειδών στη φωτοσύνθεση είναι διττός. Είναι ο τόπος που

- **δεσμεύεται η ηλιακή ενέργεια**, που στη συνέχεια χρησιμοποιείται στις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις
- βρίσκονται τα οργανίδια στη μεμβράνη των οποίων δημιουργείται η διαφορά δυναμικού, που είναι απαραίτητη για το **σχηματισμό ATP** από ADP.



Χλωροφύλλη - Χρωστικές φωτοσύνθεσης

- η **χλωροφύλλη** είναι μία **πορφυρίνη** που περιέχει Mg^{2+} με μία υδρόφοβη αλυσίδα **φυτόλης** που βοηθά στο να προσανατολίζεται το μόριο στα θυλακοειδή
- Ανάλογα με τον υποκαταστάτη R, διακρίνεται σε χλωροφύλλη **a** (**R = CH₃-**) και **b** (**R = -CHO**), οι οποίες απορροφούν ακτινοβολίες σε μήκη κύματος μεταξύ 420-460 και 640-670 nm
- Άλλες χρωστικές (που παίζουν όμως βοηθητικό ρόλο στα ανώτερα φυτά) είναι τα **καροτενοειδή**, τα οποία είναι ικανά να μετατρέψουν την ηλιακή ενέργεια σε χημική.



Για τα ανώτερα φυτά υπάρχουν δύο συστήματα χρωστικών που μπορούν να απορροφούν τη φωτεινή ακτινοβολία (=>χημική ενέργεια)

Το **φωτοσύστημα I**, περιέχει σχεδόν μόνο χλωροφύλλη a, το **φωτοσύστημα II**, περιέχει και χλωροφύλλη a και b

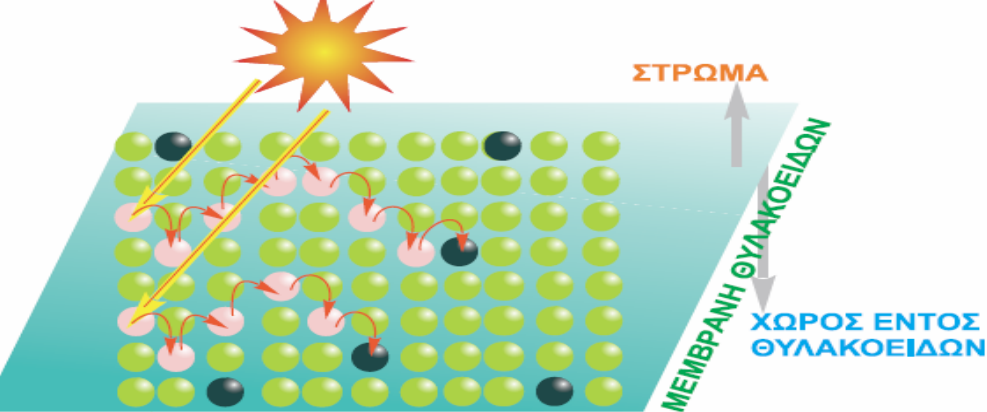
Φωτοσυστήματα

Τα φωτοσυστήματα είναι πολυπρωτεϊνικά σύμπλοκα, αποτελούνται από δύο στενά συνδεδεμένα συστατικά

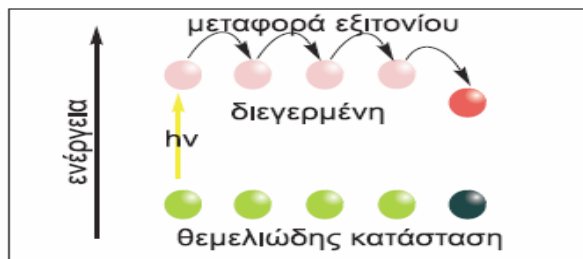
- **το κέντρο της φωτοχημικής αντίδρασης**
- **το σύμπλοκο από τα μόρια κεραίες**
 - αποτελείται από μόρια χλωροφύλλης, συνδεδεμένα με πρωτεΐνες και με άλλες χρωστικές, τα καροτενοειδή.
 - Τα καροτενοειδή βοηθούν στο να μπορεί το σύμπλοκο αυτό να απορροφά και σε άλλα μήκη κύματος φωτός (μεταξύ 525 - 625nm) που δεν απορροφούν οι ελεύθερες χλωροφύλλες.

Φωτοσυστήματα

- Το κάθε φωτοσύστημα έχει δικό του κέντρο αντίδρασης
- Στο **φωτοσύστημα I**, τα ειδικά μόρια χλωροφύλλης στο κέντρο αντίδρασης, απορροφούν και διεγείρονται με μήκη κύματος μικρότερα των 710 nm (γι' αυτό τα μόρια της χλωροφύλλης συμβολίζονται σαν **P₇₀₀**)
- Στο **φωτοσύστημα II**, τα μόρια χλωροφύλλης στο κέντρο αντίδρασης διεγείρονται με μήκη κύματος μικρότερα των 680 nm (και συμβολίζονται σαν **P₆₈₀**).
- Τα εξιτόνια αυτά, παρ' όλο που απορροφώνται από όλα τα μόρια κεραίες, μετατρέπονται σε ροή ηλεκτρονίων μόνο στο κέντρο αντίδρασης.



- μόρια κεραίες
- μόριο κεραίας διεγερμένο
- μόρια κέντρου φωτοχημικής αντίδρασης
- διεγερμένα μόρια κέντρου φωτοχημικής αντίδρασης

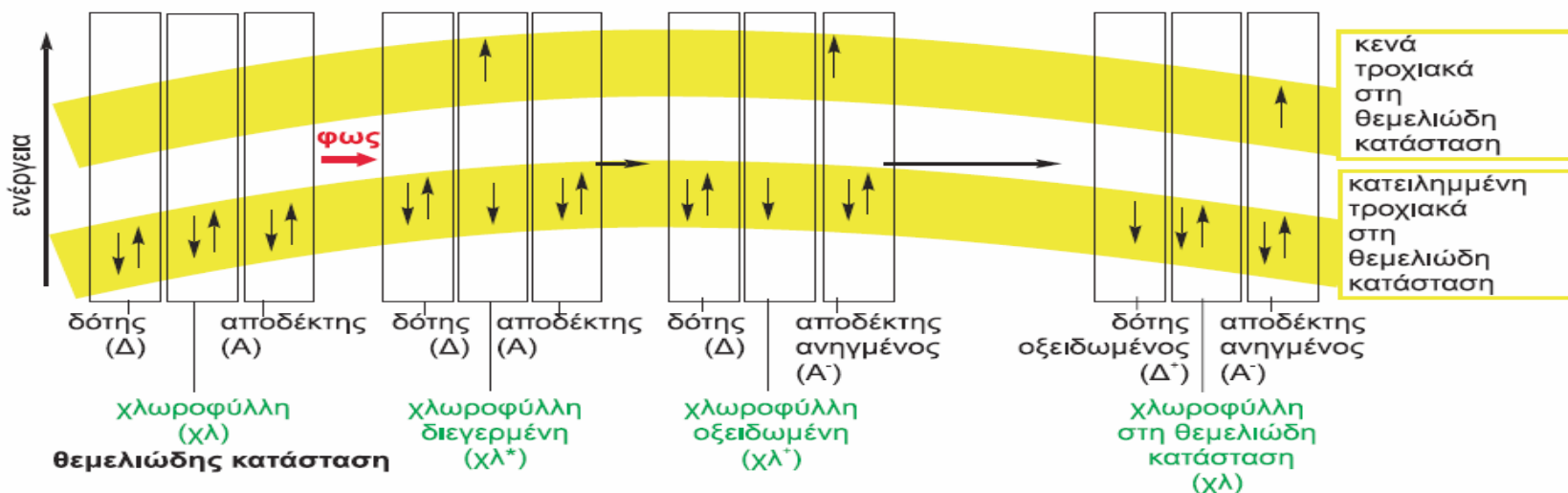
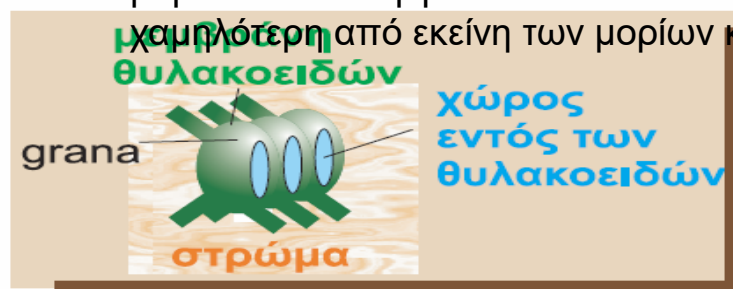


όπου $\chi\lambda$ είναι P_{700} ή P_{680}

Η ενέργεια απορροφάται από τα μόρια της χλωροφύλλης στα σύμπλοκα και περιφέρεται από μόριο σε μόριο, με μορφή **κβάντων διεγερσης** μέχρι να συναντήσει ένα ορισμένο ζεύγος μορίων χλωροφύλλης (**στα κέντρα αντίδρασης**)

Στα κέντρα της αντίδρασης η ενέργεια δεσμεύεται γιατί η διεγερμένη κατάσταση των μορίων είναι ενεργειακά

χαμηλότερη από εκείνη των μορίων κεραίας.



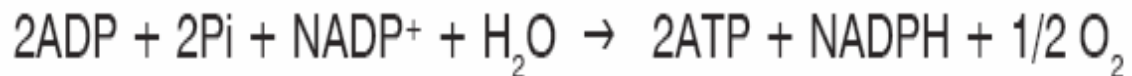
Φωτοσυστήματα

Τα φωτοσυστήματα I και II έχουν διαφορετικούς αποδέκτες και δότες ηλεκτρονίων και συνεπώς και διαφορετικά τελικά αποτελέσματα

- όταν υπάρχει μόνο το φωτοσύστημα I (σε ειδικά διαμερίσματα του χλωροπλάστη) γίνεται μόνο η λεγόμενη **κυκλική φωτοφωσφορυλίωση** με τελικό συνοπτικό αποτέλεσμα

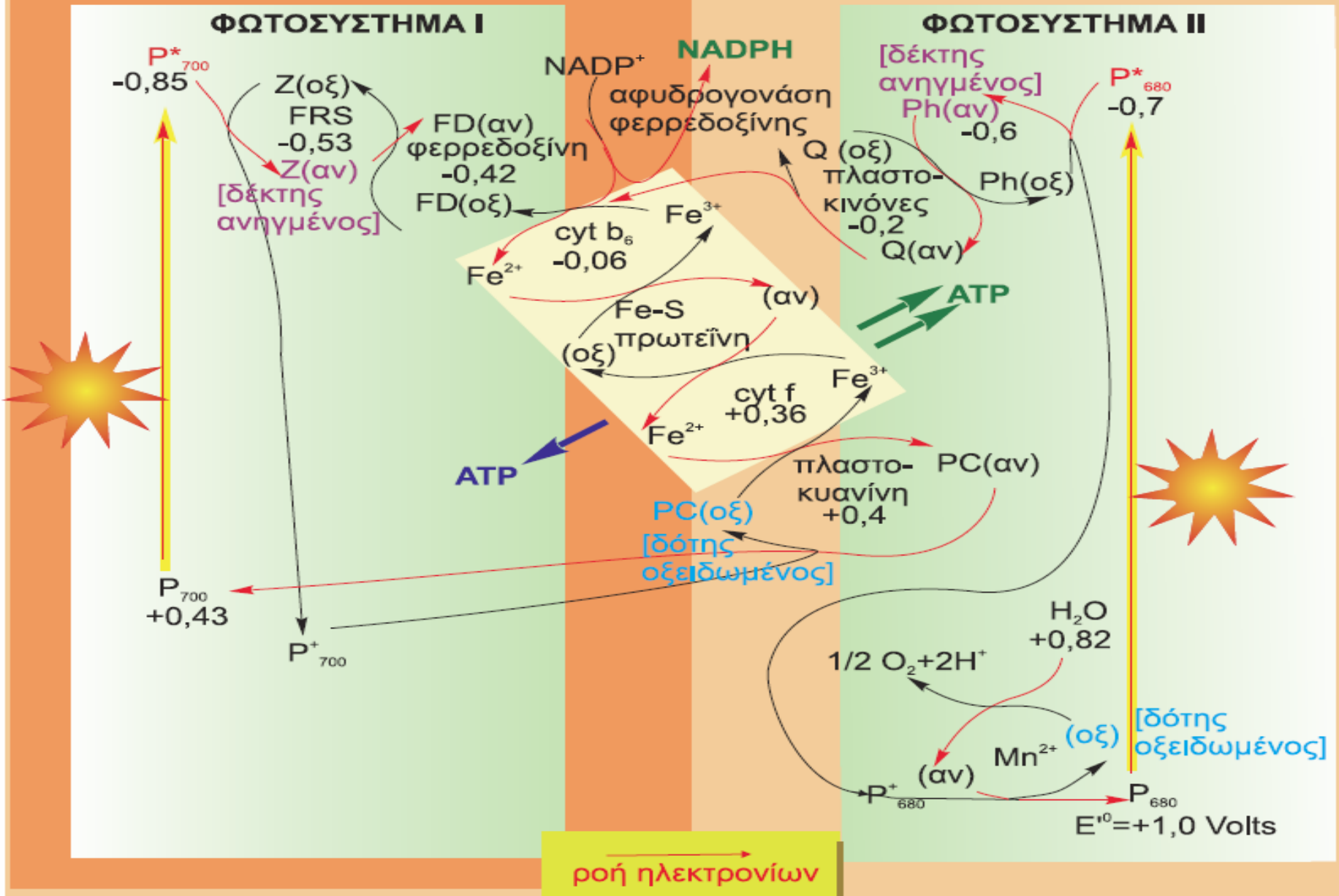


- όταν συνυπάρχουν τα φωτοσυστήματα I και II, γίνεται η λεγόμενη **μη κυκλική** φωτοφωσφορυλίωση με τελικό συνοπτικό αποτέλεσμα



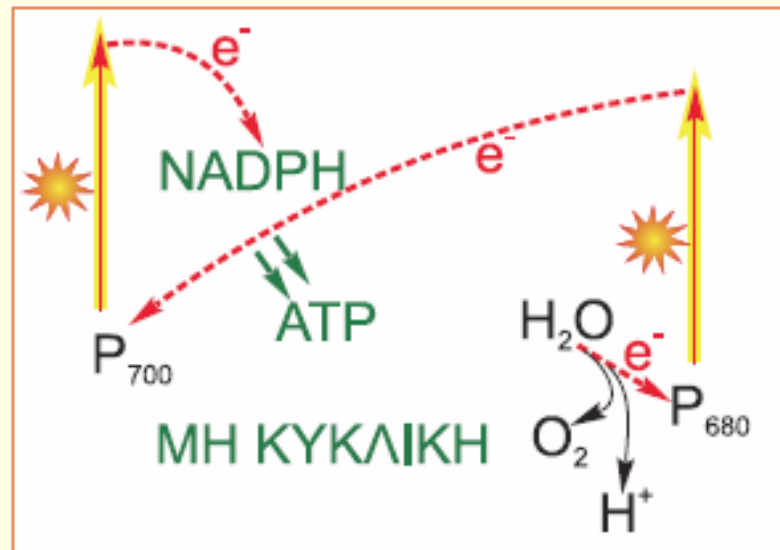
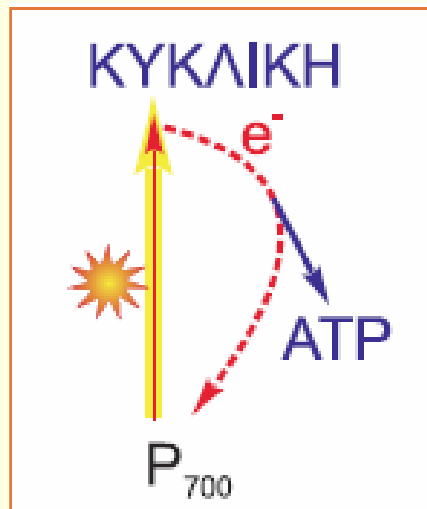
ΜΗ ΚΥΚΛΙΚΗ ΦΩΤΟΦΩΣΦΟΡΥΛΙΩΣΗ

ΚΥΚΛΙΚΗ ΦΩΤΟΦΩΣΦΟΡΥΛΙΩΣΗ

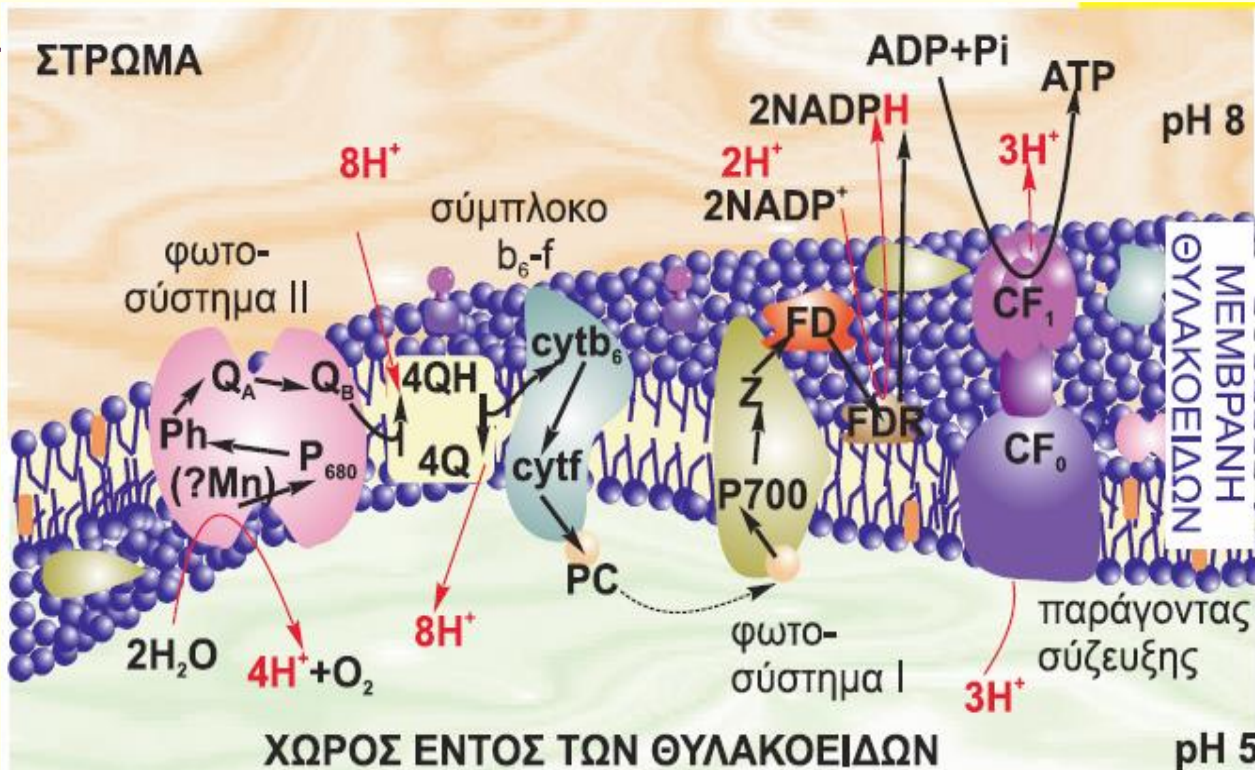


Κυκλική και μη κυκλική φωτοφωσφορυλίωση

Ο καθοριστικός παράγοντας για το αν θα ακολουθηθεί η μία ή η άλλη πορεία των e^- (κυκλική ή μη κυκλική φωτοφωσφορυλίωση) είναι η συγκέντρωση του ATP στα θυλακοειδή.



Φωτοσφορυλίωση

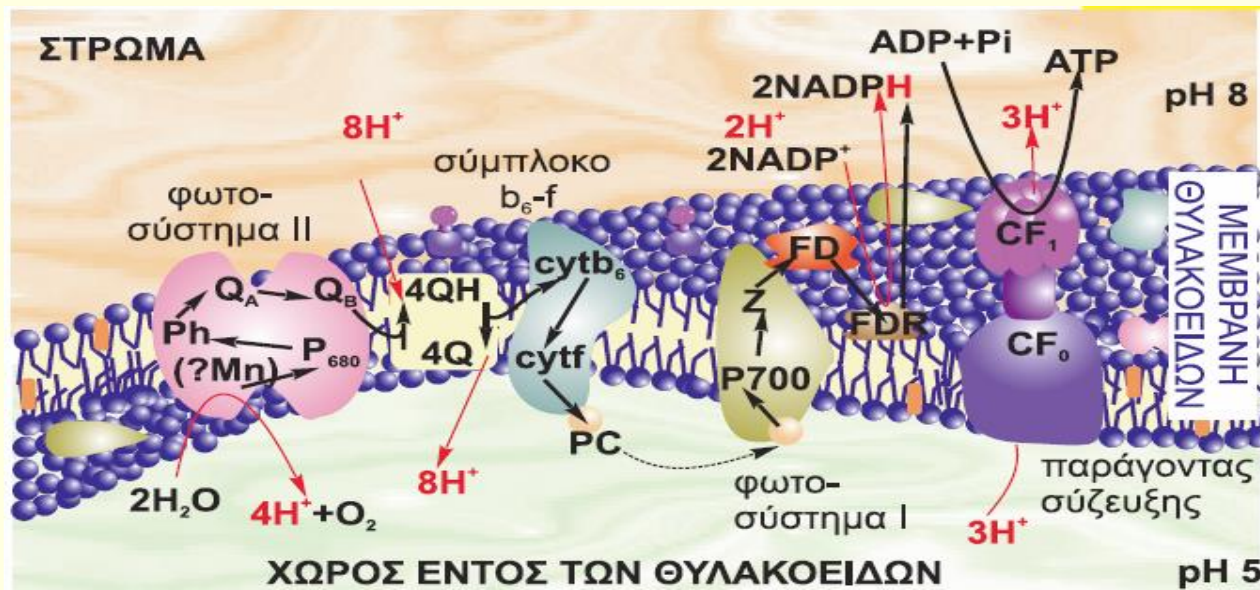


Η φωτεινή ενέργεια εκτός από τη δέσμευση της σε αναγωγικά ισοδύναμα (NADPH), δεσμεύεται και σε **χημική ενέργεια** (ATP).

Τα οξειδοαναγωγικά συστατικά είναι έτσι διευθετημένα, ώστε όπου **απαιτείται H^+** , να **παραλαμβάνεται από το στρώμα**, ενώ όπου **ελευθερώνεται H^+** να **εκλύεται στον εσωτερικό χώρο** της θυλακοειδούς μεμβράνης.

Τοπολογία φωτοσυστημάτων - Φωτοσφορυλίωση

- Αποτέλεσμα αυτού είναι η μετατροπή της φωτεινής ενέργειας σε ηλεκτροχημική να οφείλεται αποκλειστικά **στη διαφορά του pH** στις δύο πλευρές της μεμβράνης και μάλιστα απαιτείται η διαφορά του pH να είναι μεγαλύτερη ή ίση από δύο μονάδες.
- Η ηλεκτροχημική ενέργεια, με τη σειρά της, μπορεί να μετατραπεί σε χημική, καθώς τα H^+ περνούν μέσα από τους παράγοντες σύζευξης, και με τη βοήθεια της συνθετάσης του ATP φωσφορυλιώνουν το ADP προς ATP.

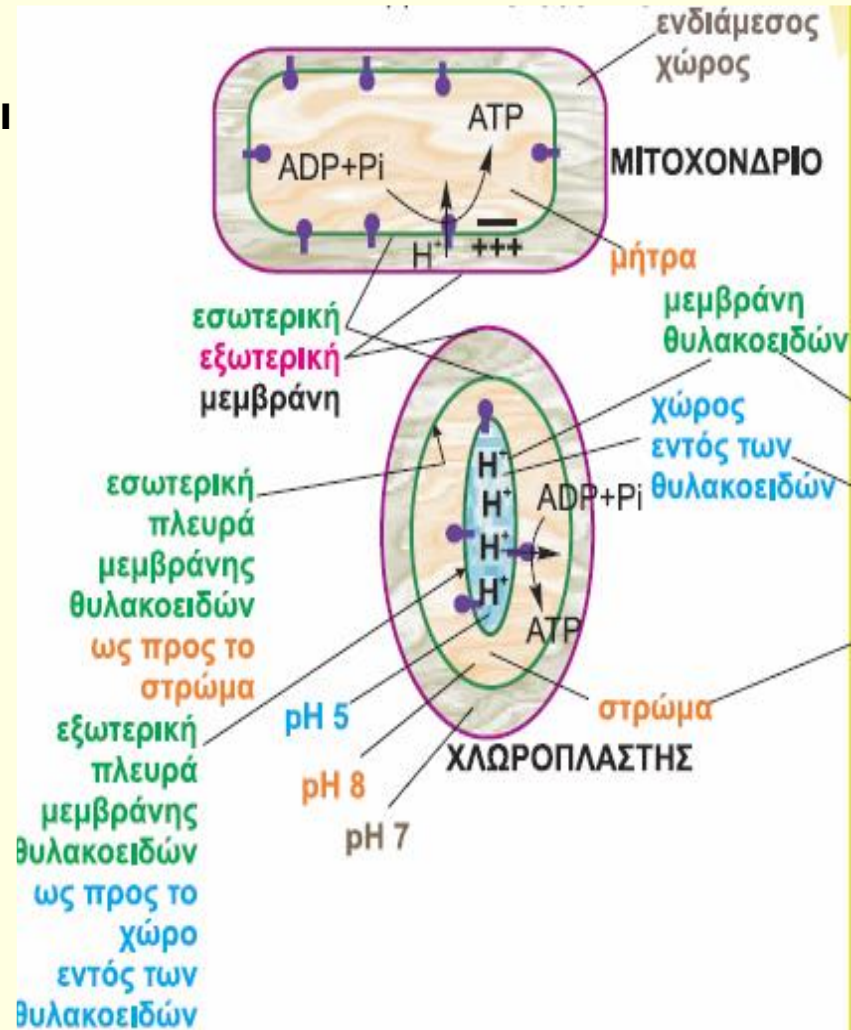


Οξειδωτική φωσφορυλίωση- Φωτοφωσφορυλίωση

Οι δύο διεργασίες έχουν κάποιες διαφορές:

- Η αναπνευστική αλυσίδα καταναλώνει πρωτόνια από τη μήτρα
Η φωτοφωσφορυλίωση αποδίδει τα πρωτόνια στο εσωτερικό του θυλακοειδούς.
- Στα μιτοχόνδρια η ηλεκτροχημική ενέργεια οφείλεται κυρίως στη **διαφορά ηλεκτρικού δυναμικού**
Στους χλωροπλάστες η ηλεκτροχημική ενέργεια οφείλεται στη **διαφορά του pH** στις δύο πλευρές της μεμβράνης των θυλακοειδών

Η μεμβράνη των θυλακοειδών, αντίθετα από την εσωτερική μεμβράνη των μιτοχονδρίων, είναι διαπερατή σε ιόντα όπως το Mg^{2+} και το Cl^- και διατηρείται ουδέτερη ηλεκτρικά

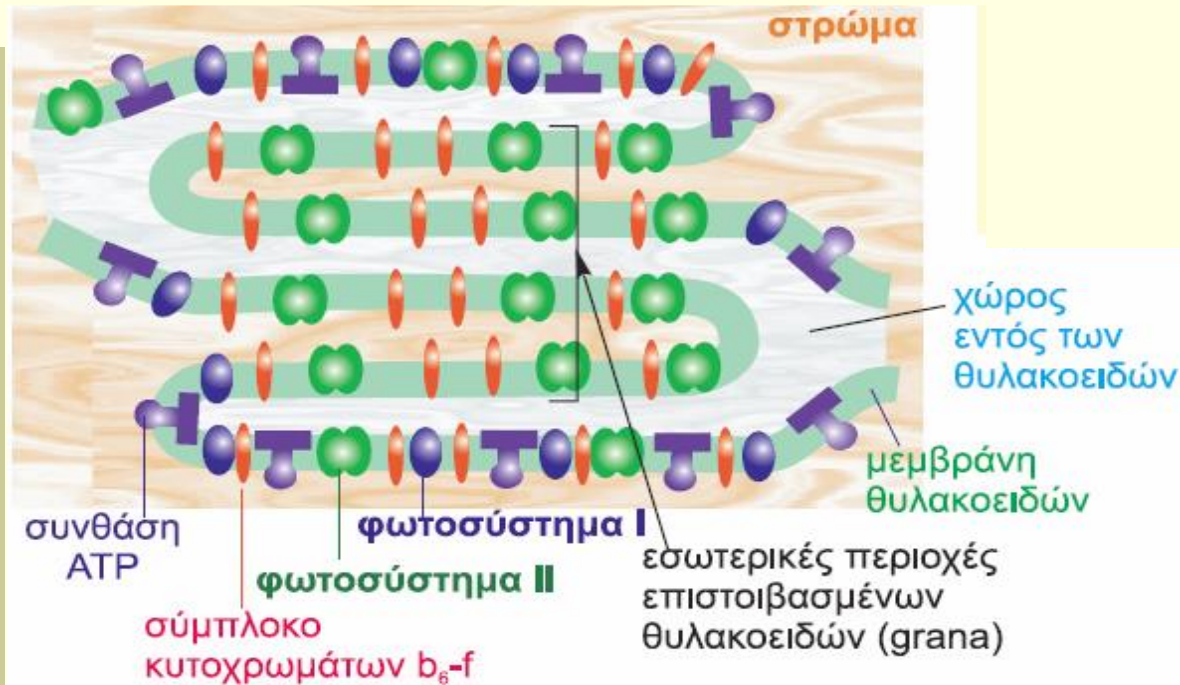


Τοπολογία φωτοσυστημάτων

- Το φωτοσύστημα I είναι κυρίως στις μεμβράνες των θυλακοειδών προς τις εξωτερικές περιοχές των grana, προς το στρώμα
- Το φωτοσύστημα II είναι στις εσωτερικές περιοχές των επιστιβασμένων θυλακοειδών (των grana)
- Το σύμπλοκο των κυτοχρωμάτων b_6-f , είναι ομοιόμορφα κατανεμημένο.

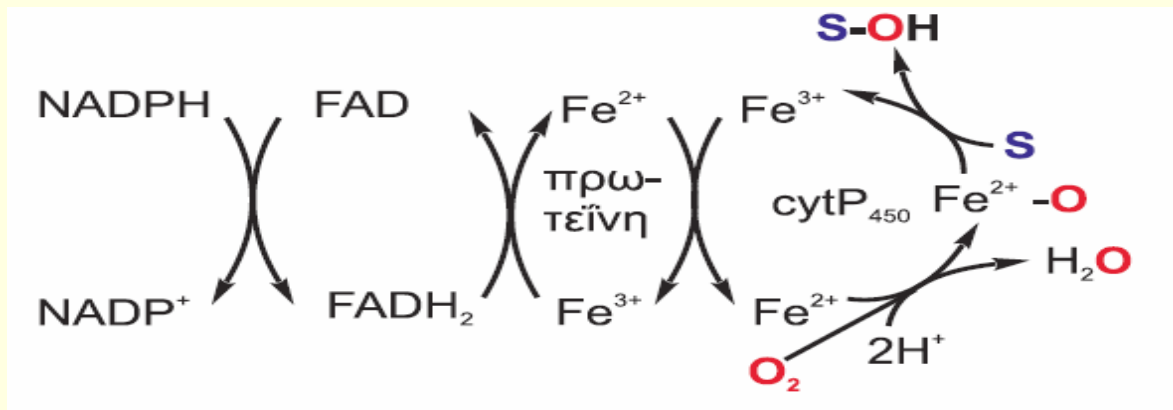
■ Τα φωτοσυστήματα βρίσκονται σε απόσταση και αποφεύγεται έτσι η παρεμπόδιση της λειτουργίας του ενός από το άλλο φωτοσύστημα

■ Αποκαθίσταται μία ισορροπία και συνεργασία μεταξύ των φωτοσυστημάτων ρυθμιζόμενη από τη φωτεινή ακτινοβολία



ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ ΣΤΟ ΕΝΔΟΠΛΑΣΜΑΤΙΚΟ ΔΙΚΤΥΟ

Η μεταφορά e^- στο ενδοπλασματικό δίκτυο των κυττάρων έχει τελικό αποτέλεσμα την αντίδραση του O_2 με οργανικά μόρια.



Με το ενζυμικό αυτό σύστημα οξειδώνεται η **χοληστερόλη** τα **χολικά οξέα**, μερικά **αμινοξέα** κ.λπ.

- Με τη βοήθεια ενζύμων που λέγονται **μονοοξυγονάσες** ή **οξειδάσες μικτής λειτουργίας**, το ένα άτομο από το μόριο του O_2 εισάγεται στο υπόστρωμα σαν υδροξύλιο, ενώ το άλλο ανάγεται προς σχηματισμό H_2O
- Ιδιαίτερο ρόλο παίζει εδώ το κυτόχρωμα P450 που, με το σύστημα αυτό της μεταφοράς ηλεκτρονίων, μπορεί να **υδροξυλιώνει ουσίες τοξικές**, που εισάγονται στον οργανισμό. Το κυτόχρωμα αυτό λέγεται P450 γιατί το σύμπλοκό του με CO απορροφά στα 450 nm.