



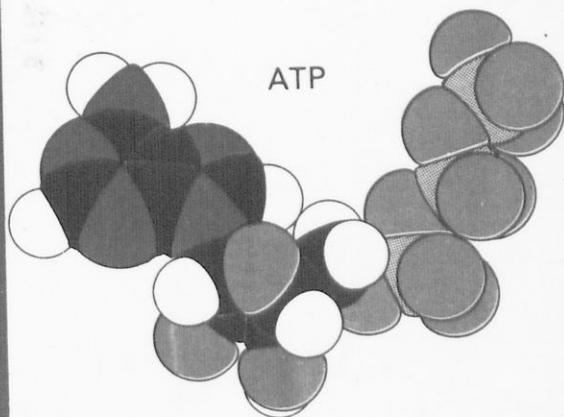
Γ' Επαγγελματικού Λυκείου

ΒΙΟΧΗΜΕΙΑ

Γιώργη Ρ. Παλαιολόγου Ph.D.

Ελένης Φ. Φιλιππίδου Ph.D.

ΕΠΙΜΕΛΗΤΩΝ ΙΑΤΡ. ΣΧΟΛΗΣ ΠΑΝ. ΑΘΗΝΩΝ





1954

ΙΔΡΥΜΑ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ

ΧΡΥΣΟΥΝ ΜΕΤΑΛΛΙΟΝ ΑΚΑΔΗΜΙΑΣ ΑΘΗΝΩΝ





ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ, ΕΡΕΥΝΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ ΙΔΡΥΜΑΤΟΣ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ

Ὁ Εὐγένιος Εὐγενίδης, ὁ Ἰδρυτής καί χορηγός τοῦ «Ἰδρύματος Εὐγενίδου», πολὺ νωρὶς πρόβλεψε καί σχημάτισε τὴν πεποίθηση ὅτι ἡ ἄρτια κατάρτιση τῶν τεχνικῶν μας, σέ συνδυασμὸ μὲ τὴν ἐθνικὴ ἀγωγή, θὰ ἦταν ἀναγκαῖος καί ἀποφασιστικός παράγοντας τῆς προόδου τοῦ ἔθνους μας.

Τὴν πεποίθησή του αὐτὴ ὁ Εὐγενίδης ἐκδήλωσε μὲ τὴ γενναῖοφρονα πράξη εὐεργεσίας, νὰ κληροδοτήσει σεβαστὸ ποσὸ γιὰ τὴ σύσταση Ἰδρύματος πού θὰ εἶχε σκοπὸ νὰ συμβάλλει στὴν τεχνικὴ ἐκπαίδευση τῶν νέων τῆς Ἑλλάδας.

Ἔτσι τὸ Φεβρουάριο τοῦ 1956 συστήθηκε τὸ «Ἰδρυμα Εὐγενίδου», τοῦ ὁποῖου τὴν διοίκηση ἀνέλαβε ἡ ἀδελφὴ του κυρία Μαριάνθη Σίμου, σύμφωνα μὲ τὴν ἐπιθυμία τοῦ διαθέτη.

Ἀπὸ τὸ 1956 μέχρι σήμερα ἡ συμβολὴ τοῦ Ἰδρύματος στὴν τεχνικὴ ἐκπαίδευση πραγματοποιεῖται μὲ διάφορες δραστηριότητες. Ὅμως ἀπ' αὐτές ἡ σημαντικότερη, πού κρίθηκε ἀπὸ τὴν ἀρχὴ ὡς πρώτης ἀνάγκης, εἶναι ἡ ἔκδοση βιβλίων γιὰ τοὺς μαθητὲς τῶν τεχνικῶν σχολῶν.

Μέχρι σήμερα ἐκδόθηκαν 150 τόμοι βιβλίων, πού ἔχουν διατεθεῖ σέ πολλὰ ἑκατομμύρια τεύχη, καί καλύπτουν ἀνάγκες τῶν Κατώτερων καί Μέσων Τεχνικῶν Σχολῶν τοῦ Ὑπ. Παιδείας, τῶν Σχολῶν τοῦ Ὄργανισμοῦ Ἀπασχολήσεως Ἑργατικοῦ Δυναμικοῦ (ΟΑΕΔ) καί τῶν Δημοσίων Σχολῶν Ἐμπορικοῦ Ναυτικοῦ.

Μοναδικὴ φροντίδα τοῦ Ἰδρύματος σ' αὐτὴ τὴν ἐκδοτικὴ του προσπάθεια ἦταν καί εἶναι ἡ ποιότητα τῶν βιβλίων, ἀπὸ ἀποψη ὅχι μόνον ἐπιστημονικὴ, παιδαγωγικὴ καί γλωσσικὴ, ἀλλὰ καί ἀπὸ ἀποψη ἐμφανίσεως, ὥστε τὸ βιβλίο νὰ ἀγαπηθεῖ ἀπὸ τοὺς νέους.

Γιὰ τὴν ἐπιστημονικὴ καί παιδαγωγικὴ ποιότητα τῶν βιβλίων, τὰ κείμενα ὑποβάλλονται σέ πολλές ἐπεξεργασίες καί βελτιώνονται πρὶν ἀπὸ κάθε νέα ἔκδοσή.

Ἰδιαίτερη σημασία ἀπέδωσε τὸ Ἰδρυμα ἀπὸ τὴν ἀρχὴ στὴν ποιότητα τῶν βιβλίων ἀπὸ γλωσσικὴ ἀποψη, γιατί πιστεύει ὅτι καί τὰ τεχνικὰ βιβλία, ὅταν εἶναι γραμμένα σέ γλῶσσα ἄρτια καί ὁμοιόμορφη ἀλλὰ καί κατάλληλη γιὰ τὴ στάθμη τῶν μαθητῶν, μποροῦν νὰ συμβάλλουν στὴν γλωσσικὴ διαπαιδαγώγηση τῶν μαθητῶν.

Ἔτσι μὲ ἀπόφαση πού πάρθηκε ἤδη ἀπὸ τὸ 1956 ὅλα τὰ βιβλία τῆς Βιβλιοθήκης τοῦ Τεχνίτη, δηλαδή τὰ βιβλία γιὰ τίς Κατώτερες Τεχνικὲς Σχολές, ὅπως ἀργότερα καί γιὰ τίς Σχολές τοῦ ΟΑΕΔ, εἶναι γραμμένα σέ γλῶσσα δημοτικὴ μὲ βῆση τὴν γραμματικὴ τοῦ Τριανταφυλλίδη, ἐνῶ ὅλα τὰ ἄλλα βιβλία εἶναι γραμμένα στὴν ἀπλὴ καθαρεύουσα. Ἡ γλωσσικὴ ἐπεξεργασία τῶν βιβλίων γίνεται ἀπὸ φιλόλογους τοῦ Ἰδρύματος καί ἔτσι ἐξασφαλίζεται ἡ ἐνιαία σύνταξη καί ὁρολογία κάθε κατηγορίας βιβλίων.



Ἡ ποιότητα τοῦ χαρτιοῦ, τὸ εἶδος τῶν τυπογραφικῶν στοιχείων, τὰ σωστά σχήματα καὶ ἡ καλαίσθητη σελιδοποίηση, τὸ ἐξώφυλλο καὶ τὸ μέγεθος τοῦ βιβλίου περιλαμβάνονται καὶ αὐτὰ στίς φροντίδες τοῦ Ἰδρύματος.

Τὸ Ἰδρυμα θεώρησε ὅτι εἶναι ὑποχρέωσή του, σύμφωνα μέ τὸ πνεῦμα τοῦ ἱδρυτή του, νὰ θέσει στήν διάθεση τοῦ Κράτους ὅλη αὐτὴ τὴν πείρα του τῶν 20 ἐτῶν, ἀναλαμβάνοντας τὴν ἐκδόση τῶν βιβλίων καὶ γιὰ τίς νέες Τεχνικές καὶ Ἐπαγγελματικές Σχολές καὶ τὰ νέα Τεχνικά καὶ Ἐπαγγελματικά Λύκεια, σύμφωνα μέ τὰ Ἀναλυτικά Προγράμματα τοῦ Κ.Ε.Μ.Ε.

Τὰ χρονικά περιθώρια γι' αὐτὴ τὴν νέα ἐκδοτικὴ προσπάθεια ἦταν πολὺ περιορισμένα καὶ ἴσως γι' αὐτό, ἰδίως τὰ πρῶτα βιβλία αὐτῆς τῆς σειρᾶς, νὰ παρουσιάσουν ἀτέλειες στὴ συγγραφή ἢ στὴν ἐκτύπωση, πού θὰ διορθωθοῦν στὴ νέα τους ἐκδόση. Γι' αὐτὸ τὸ σκοπὸ ἐπικαλούμαστε τὴν βοήθεια ὄλων ὧν θὰ χρησιμοποιοῦν τὰ βιβλία, ὥστε νὰ μᾶς γνωστοποιήσουν κάθε παρατήρησή τους γιὰ νὰ συμβάλλουν καὶ αὐτοὶ στὴ βελτίωση τῶν βιβλίων.

ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΕΚΔΟΣΕΩΝ ΙΔΡΥΜΑΤΟΣ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ

Ἀλέξανδρος Ι. Παπᾶς, Ὁμ. Καθηγητὴς ΕΜΠ, Πρόεδρος.

Χρυσόστομος Φ. Καβουνίδης, Διπλ.-Μηχ.-Ἡλ. ΕΜΠ, Ἐπίτιμος Διοικητὴς ΟΤΕ, Ἀντιπρόεδρος.

Μιχαήλ Γ. Ἀγγελόπουλος, Τακτικὸς Καθηγητὴς ΕΜΠ, τ. Διοικητὴς ΔΕΗ.

Παναγιώτης Χατζηγιάννου, Μηχ.-Ἡλ. ΕΜΠ, Γεν. Δ/ντὴς Ἐπαγ/κῆς Ἐκπ. Ὑπ. Παιδείας.

Ἐπιστημ. Σύμβουλος, Γ. Ρούσσος, Χημ.-Μηχ. ΕΜΠ.

Σύμβουλος ἐπὶ τῶν ἐκδόσεων τοῦ Ἰδρύματος, Κ. Α. Μανᾶφης, Καθηγητὴς Φιλοσοφικῆς Σχολῆς Παν/μίου Ἀθηνῶν.

Γραμματεὺς, Δ. Π. Μεγαρίτης.

Διατελέσαντα μέλη ἢ σύμβουλοι τῆς Ἐπιτροπῆς

Γεώργιος Κακριδὴς † (1955 - 1959) Καθηγητὴς ΕΜΠ, Ἄγγελος Καλογεράς † (1957 - 1970) Καθηγητὴς ΕΜΠ, Δημήτριος Νιδάνας (1957 - 1965) Καθηγητὴς ΕΜΠ, Μιχαήλ Σπετσιέρης (1966 - 1959),

Νικόλαος Βασιώτης (1960 - 1967), Θεόδωρος Κουζέλης (1968 - 1976) Μηχ.— Ἡλ. ΕΜΠ.



IB 23 BXM
Παραπομπή, Γιώργος P.
Γ' ΤΑΞΗ ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΟΥ ΛΥΚΕΙΟΥ

ΒΙΟΧΗΜΕΙΑ

ΓΙΩΡΓΗ Ρ. ΠΑΛΑΙΟΛΟΓΟΥ Ph.D.

ΕΛΕΝΗΣ Φ. ΦΙΛΙΠΠΙΔΟΥ Ph.D.

ΕΠΙΜΕΛΗΤΩΝ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΙΑΤΡΙΚΗΣ ΣΧΟΛΗΣ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΑΘΗΝΩΝ

ΑΘΗΝΑ
1981



002
41E
ET2B
2174

ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΤΗΣ ΒΟΥΛΗΣ
ΕΔΩΡΗΣΑΤΟ

(Χρυσό Νόμισμα)
Απρίλ. Εξουγ. 1676. Έτος 1982

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Τό μάθημα τῆς Βιοχημείας περιλαμβάνει τίς γνώσεις πού ἀφοροῦν τῇ δομῇ καί τῇ λειτουργίᾳ τῆς ὕλης πού ἔχει ζωὴ σέ μοριακό ἐπίπεδο.

Ἡ ὕλη πού ἔχει ζωὴ εἶναι κομμάτι τοῦ φυσικοῦ κόσμου καί γι' αὐτό ἀκολουθεῖ τοὺς νόμους του. Ὁ φυσικός κόσμος εἶναι ἓνα ἐνιαῖο σύνολο πού τό κάθε του μικρό ἢ μεγάλο κομμάτι ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὸν ὑπόλοιπο κόσμο. Δέν εἶναι ρομαντικὴ φαντασία αὐτό πού εἶπε ἓνας σοφὸς τοῦ αἵωνα μας (J. Jeans): «... καί τό τόπι πού πετάει τό μωρὸ ἀπὸ τὴν κούνια του ταράζει τὴν κίνηση τῶν ἀστρῶν».

Ἔτσι, στὴν πραγματικότητα δέν ὑπάρχουν διαφορετικές φυσικὲς ἐπιστῆμες. Ὁ ἄνθρωπος μέ τίς περιορισμένες δυνατότητες τοῦ μυαλοῦ του ἀναγκάστηκε νά χωρίσει τὴ φυσικὴ ἐπιστῆμη σέ διάφορους κλάδους, ὅπως εἶναι ἡ Φυσικὴ, ἡ Χημεία, ἡ Φυσιολογία, ἡ Βιολογία, ἡ Βιοχημεία, ἡ Ἱατρικὴ κ.τ.λ. Ὅσο αὐξάνεται ἡ γνώση γύρω ἀπὸ αὐτοὺς τοὺς κλάδους, αὐτοὶ χωρίζονται σέ εἰδικότητες, ὑποεἰδικότητες κ.λ.π. Ἔχομε π.χ. τὴ Φυσικὴ τῶν ἀερίων, τὴ Χημεία τοῦ πετρελαίου, τὴ Φυσιολογία τοῦ κυκλοφορικοῦ συστήματος, τὴ Βιοχημεία τοῦ νευρικοῦ συστήματος ὡς ξεχωριστές πιά εἰδικότητες.

Στό βιβλίό τοῦτο πού ἀπευθύνεται στοὺς μαθητὲς τῆς Γ' τάξεως τῶν ἐπαγγελματικῶν λυκείων, προσπαθήσαμε νά δώσουμε τό γενικότερο πνεῦμα καί τὴ λογικὴ στὴν ὁποία στηρίζεται ἡ Βιοχημεία. Τονίσαμε κυρίως τὰ σημεῖα ἐκεῖνα πού νομίζαμε ὅτι εἶναι ἀπαραίτητα γιὰ τὰ ἱατρικὰ ἐπαγγέλματα, μέ βάση τό ἀναλυτικὸ πρόγραμμα τοῦ ΚΕΜΕ.

Μέ αὐτὴ τὴ σκέψη ὡς γνώμονα διαλέξαμε καί ταξινομήσαμε τὴν ὕλη αὐτοῦ τοῦ βιβλίου.

Πρῶτα ἀπ' ὅλα οἱ πληροφορίες πού δίνουμε ἀφοροῦν κυρίως τὸν ἄνθρωπο.

Στὴν εἰσαγωγή παρουσιάζομε τὴ βασικὴ δομὴ τῶν σπουδαιότερων μορίων τῶν ὁργανισμῶν. Τὰ μόρια αὐτὰ βρίσκονται καί λειτουργοῦν μέσα στό νερό· καί μάλιστα τό νερό εἶναι ἐκεῖνο πού καθορίζει τὴ δομὴ καί τὴ λειτουργικότητά τους. Ἐπίσης ὕδατικά διαλύματα εἶναι σχεδόν τό σύνολο τοῦ ὕλικου πού χρησιμοποιεῖται στὰ ἐργαστήρια τῶν ἱατρικῶν ἐπαγγελμάτων. Γι' αὐτό τό λόγο καί δώσαμε κάποια σχετικὴ ἔκταση στό κεφάλαιο πού ἀναφέρεται στό νερό. Ἡ βαθιὰ γνώση του θά ἀποτελέσει γερὴ βάση γιὰ τὴν ἀντιμετώπιση τῶν προβλημάτων πού θά παρουσιαθοῦν στό ἐργαστήριό.

Στά ἐπόμενα τέσσερα κεφάλαια περιγράφεται ἡ δομὴ μέσα στό νερό καί ἡ λειτουργικότητά τῶν βασικῶν μορίων τῆς ὕλης πού ἔχει ζωὴ.

Πρὶν μιλήσουμε γιὰ τίς ἀντιδράσεις πού πραγματοποιοῦνται στὸν ὁργανισμό, δηλαδή γιὰ τό μεταβολισμό, τελειώνομε αὐτό τό πρῶτο μέρος παρεμβάλλοντες ὀρισμένα στοιχεῖα θερμοδυναμικῆς, κινητικῆς καί ἐνζύμων, πού χωρὶς αὐτὰ ὁ μεταβολισμός δέν ἔχει νόημα.

Τό δεύτερο μέρος περιέχει βασικές γνώσεις τοῦ μεταβολισμοῦ, δηλαδή βασικές γνώσεις πού ἀφοροῦν τίς χημικές ἀντιδράσεις τοῦ ὀργανισμοῦ καί γνώσεις πού ἀφοροῦν στήν ἀξιοποίηση τῶν εἰσερχομένων στόν ὀργανισμό τροφῶν.

Στήν προσπάθεια αὐτή πολύ μᾶς βοήθησε μέ τό κριτικό διάβασμα τοῦ κειμένου καί τίς ὑποδείξεις του ὁ συνάδελφος Θρασύβουλος Κεφαλᾶς.

Λάθη βέβαια θά ὑπάρχουν. Καθηγητές καί μαθητές πού μποροῦν νά μᾶς τά ὑποδείξουν γραπτά, πολύ θά συντρέξουν σ' αὐτήν τήν προσπάθεια.

Εὐχαριστοῦμε τό Ἰδρυμα Εὐγενίδου γιά τήν προσπάθεια πού οἱ ὑπηρεσίες του κατέβαλαν, ὥστε τό βιβλίο νά παρουσιασθεῖ κατά τό δυνατόν ἄρτιο.

Οἱ συγγραφεῖς

0.1 Τά μόρια της ύλης πού έχει ζωή.

Από τα 92 σταθερά λίγο - πολύ είδη χημικών στοιχείων πού υπάρχουν στή γή, μόνο έξι είναι εκείνα των οποίων τα άτομα παίρνουν μέρος για να συνθέσουν τα χιλιάδες είδη μορίων (χημικές ενώσεις) τής ύλης πού έχει ζωή, δηλαδή των ζωντανών οργανισμών. Αυτά είναι ο φωσφόρος, ο άνθρακας, τό άζωτο, τό όξυγόνο, τό θείο καί τό ύδρογόνο.

Κατά κανόνα λέμε ότι ένας ζωντανός οργανισμός είναι κάτι πού γεννιέται, αναπτύσσεται, πολλαπλασιάζεται, γεννά καί πεθαίνει. Βέβαια ως κανόνας έχει καί τίς εξαιρέσεις του. Π.χ. τό όλοζώντανο μολάρι δέν πολλαπλασιάζεται.

Μή σās τρομάζουν εκείνα τα χιλιάδες είδη μορίων. Όλα ανήκουν σε τέσσερεις μεγάλες κατηγορίες: Τίς **πρωτεΐνες**, τούς **πολυσακχαρίτες**, τά **λιπίδια** καί τά **νουκλεϊνικά όξέα**.

Οί πρωτεΐνες είναι τό κύριο δομικό συστατικό των ζώων. Έτσι, ή πρωτεΐνη **κολλαγόνο** είναι τό κύριο δομικό συστατικό του συνδετικού ιστού. Τό κολλαγόνο αποτελεί τό 1/3 από όλες τίς πρωτεΐνες του ανθρώπου. Οί πολυσακχαρίτες είναι τό κύριο δομικό συστατικό των φυτών. Έτσι, ο πολυσακχαρίτης **κυτταρίνη** είναι τό κύριο συστατικό του ξύλου πού είναι δομικό συστατικό των φυτών. Τά λιπίδια καί τά νουκλεϊνικά όξέα είναι μοιρασμένα στό φυτικό καί στό ζωικό κόσμο.

Οί ζωντανοί οργανισμοί έχουν καί άλλα είδη στοιχείων. Αυτά όμως βρίσκονται σε αρκετά μικρότερες ποσότητες.

0.2 Βασική σύσταση του ανθρώπινου σώματος.

Στό ανθρώπινο σώμα τά 99,67% των ατόμων του είναι ύδρογόνο (H), όξυγόνο (O), άνθρακας (C), άζωτο (N), φωσφόρος (P) καί θείο (S). Τό υπόλοιπο 0,33% είναι ασβέστιο, χλώριο, κάλιο, νάτριο, μαγνήσιο, σίδηρος, ιώδιο, μαγγάνιο, ψευδάργυρος καί κοβάλτιο. Όσο μικρή καί αν είναι ή ποσότητα των παραπάνω στοιχείων στον οργανισμό είναι απαραίτητα για τή ζωή. Από τά 99,67% των ατόμων του ανθρώπινου σώματος τά περισσότερα είναι H καί O καί βρίσκονται με τή μορφή νερού (H₂O). Έτσι, ένας άνθρωπος πού ζυγίζει 70 κιλά (70 kg) έχει περίπου 38,5 kg H₂O. Δηλαδή τό 55% από τό βάρος του (w/w = weight/weight = βάρος/βάρος) είναι νερό.

Η παρουσία του H₂O σε τόσο μάλιστα μεγάλες ποσότητες, είναι απαραίτητη καί, όπως θα δοϋμε, εξαιρετικά σημαντική για τήν ύπαρξη καί τή λειτουργία των ζωντανών οργανισμών.

0.3 Δομικά χαρακτηριστικά των ενώσεων των ζωντανών οργανισμών.

Πολυσακχαρίτες: Αποτελούνται απαραίτητα από C, O, H καί μερικοί μπορεί να έχουν N, S, P.

Λιπίδια: Αποτελούνται απαραίτητα από C, O, H καί μερικά μπορεί να έχουν N, S, P.

Πρωτεΐνες: Αποτελούνται απαραίτητα από C, O, N, H καί μερικές μπορεί να έχουν S ή P.

Οι άνθρακες της κάθε σειράς, πέρα από το δξυγόνο, μπορεί να είναι από 12 μέχρι το πολύ 24 (κατά κανόνα ζυγοί αριθμοί).

0.4 Η ένωση των ατόμων για το σχηματισμό βιοπολυμερών — Είδη δεσμών.

Όπως είδαμε ως τώρα P, C, N, O είναι τα άτομα που παίρνουν μέρος στη δομή της αλυσίδας των βιοπολυμερών.

Ο καθορισμός του τρόπου ένωσης των ατόμων γίνεται με βάση το «σθένος» τους.

Το «σθένος» τους, κατά κανόνα, είναι: P = 5, C = 4, N = 3, O = 2.

Δέν είναι μαγικοί και τυχαίοι αυτοί οι αριθμοί. Αντιπροσωπεύουν τον αριθμό των ηλεκτρονίων κάθε ατόμου που μπορεί να συνδυασθούν με ηλεκτρόνια άλλου ατόμου και να δημιουργήσουν ζευγάρι ηλεκτρονίων. Το ζευγάρι αυτό των ηλεκτρονίων που το καθένα τους προέρχεται και από διαφορετικό άτομο ανήκει τώρα και στα δύο άτομα και είναι υπεύθυνο για τη δύναμη που συγκρατεί τα δύο άτομα. Είναι ο απλός ομοιοπολικός δεσμός· ή ισχυρότερη από τις δυνάμεις που συγκρατούν τα άτομα συνδεδεμένα σε μόρια. Τα άτομα που συγκρατούνται με ομοιοπολικούς δεσμούς απομακρύνονται πολύ πιο δύσκολα από τα άτομα που συγκρατούνται με άλλες δυνάμεις. Έτσι, τα μόρια που αποτελούνται μόνο από άτομα που συγκρατούνται με ομοιοπολικούς δεσμούς είναι σταθερότερα από τα μόρια που τα άτομά τους συγκρατούνται με άλλου είδους δεσμούς.

Ένα άλλο σημείο, σημαντικό για αυτές τις δυνάμεις που δημιουργούν τους ομοιοπολικούς δεσμούς, είναι ότι έχουν μία συγκεκριμένη διεύθυνση στο χώρο και συγκρατούν σε μία συγκεκριμένη απόσταση τα άτομα μεταξύ τους. Οι διευθύνσεις αυτές και οι αποστάσεις είναι πάντοτε οι ίδιες για τα ίδια άτομα, όταν ο δεσμός τους γίνεται με την προσφορά ενός ηλεκτρονίου από κάθε άτομο.

Στην περίπτωση αυτή λέμε ότι έχουμε έναν απλό ομοιοπολικό δεσμό.

Έκτός από τον απλό ομοιοπολικό δεσμό έχουμε και το διπλό ομοιοπολικό δεσμό. Σε αυτήν την περίπτωση το κάθε άτομο προσφέρει από δύο ηλεκτρόνια. Τα τέσσερα αυτά ηλεκτρόνια τώρα ανήκουν και στα δύο άτομα. Η διεύθυνση της δυνάμεως που ένώνει τα δύο άτομα καθώς και η απόσταση των δύο ατόμων είναι διαφορετική από τη διεύθυνση και τη απόσταση του απλού ομοιοπολικού δεσμού.

Σπανιότερα θα συναντήσουμε και τον τριπλό δεσμό. Εδώ έξι ηλεκτρόνια, τρία από κάθε άτομο, παίρνουν μέρος για τη δημιουργία του τριπλού δεσμού που έχει διαφορετική διεύθυνση και διαφορετική απόσταση από τον απλό και διπλό δεσμό.

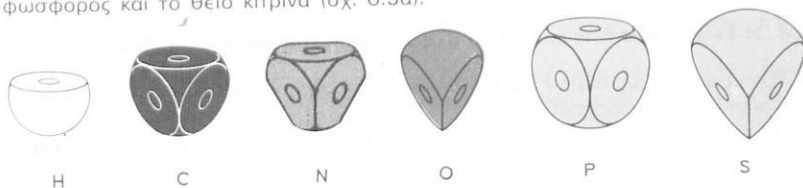
Με **πειράματα** βρέθηκαν οι διευθύνσεις των δυνάμεων και οι αποστάσεις των ατόμων που συνδέονται με ομοιοπολικούς δεσμούς.

0.5 Η διάταξη των βιοπολυμερών στο χώρο.

Με βάση τα παραπάνω και με τις πληροφορίες που έχουμε από **πειράματα** που άφορούν τη μέτρηση των ακτίνων των ατόμων, κατασκευάσθηκαν μοντέλλα ατόμων σε μεγάλη κλίμακα.

Σε αυτά τα μοντέλλα οι διευθύνσεις των δεσμών είναι πραγματικές, ενώ το μέγεθος των ατόμων και οι αποστάσεις μεταξύ τους είναι τρισεκατομμύρια φορές μεγαλύτερες.

Γιά νά διακρίνονται, σέ κάθε άτομο έδωσαν διαφορετικό χρώμα. Δηλαδή τό υδρογόνο είναι άσπρο, τό όξυγόνο κόκκινο, τό άζωτο μπλέ, ό άνθρακας μαύρος, ό φωσφόρος καί τό θείο κίτρινα (σχ. 0.5α).



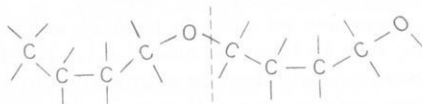
Σχ. 0.5α.

Μοντέλλα ατόμων υδρογόνου, άνθρακα, άζώτου, όξυγόνου, θείου καί φωσφόρου πού δείχνουν τό χώρο πού καταλαμβάνει τό ένα σέ σχέση μέ τό άλλο.

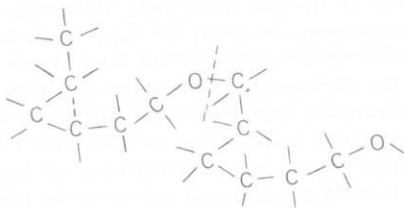
Μέ τά μοντέλλα ατόμων κατασκευάζονται μόρια τών όποίων ή διάταξη στό χώρο φαίνεται καθαρά. Σέ τελευταία άνάλυση ή διάταξη τών βιοπολυμερών στό χώρο είναι από τούς πιο σημαντικούς παράγοντες πού καθορίζουν τίς πολλαπλές λειτουργίες του οργανισμού.

Άς δοϋμε σχηματικά πρώτα πώς συνδέονται τά P, C, N, O στίς άλυσίδες τών βιοπολυμερών, έχοντας υπόψη μας τούς αντίστοιχους αριθμούς (σθένη) 5, 4, 3, 2.

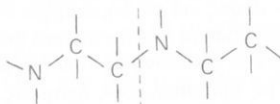
Η σειρά τών ατόμων στούς πολυσακχαρίτες είναι:



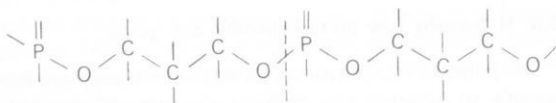
ή



Στίς πρωτεΐνες:

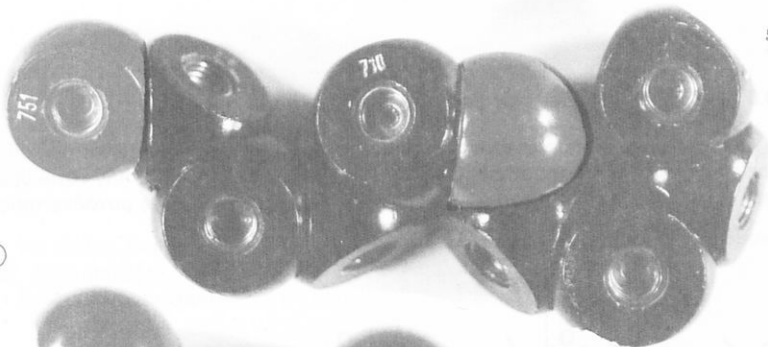


Στά νουκλεϊνικά όξέα:



Στίς παρατιθέμενες εικόνες (σχ. 0.5β) φαίνονται τά μοντέλλα τμήματος άλυσίδας τών πολυσακχαριτών, τών πρωτεϊνών καί τών νουκλεϊνικών όξέων. Διακρίνονται οι πραγματικές γωνίες τών δεσμών καί τά σχετικά μεγέθη τών ατόμων καί τών μεταξύ τους αποστάσεων.

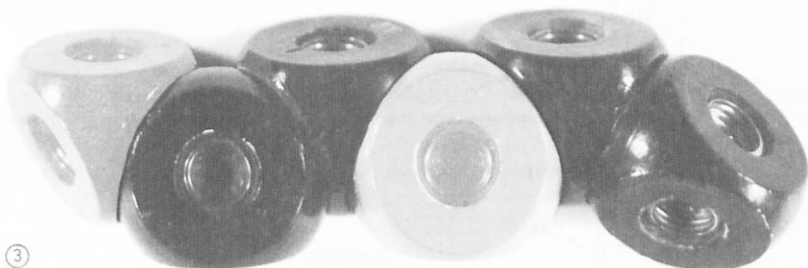
①



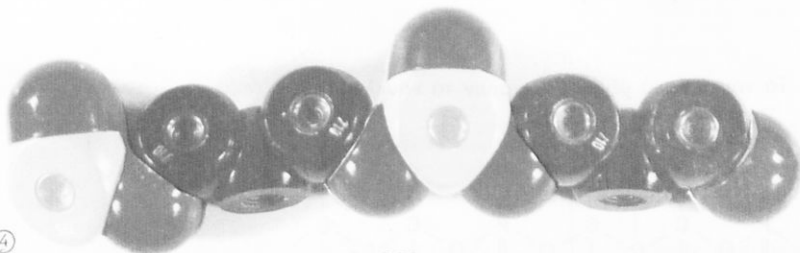
②



③



④



Σχ. 0.5β.

Μοντέλλα τμήματος αλυσίδας πολυσακχαριτών (1,2), πρωτεϊνών (3) και νουκλεϊνικών όξέων (4) όπου φαίνονται οι πραγματικές γωνίες των δεσμών και τα σχετικά μεγέθη των ατόμων και των μεταξύ τους αποστάσεων.

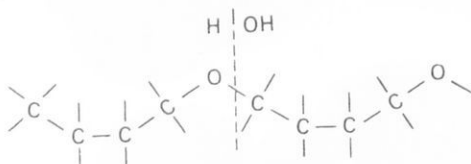
(Στά νουκλεϊνικά όξέα οι Ρ με το διπλό τους δεσμό συνδέονται μ' ένα ακόμη Ο).

Ψηφιοποιήθηκε από το Ινστιτούτο Εκπαιδευτικής Πολιτικής

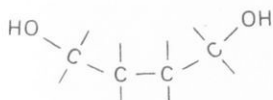
0.6 Οι δομικές μονάδες των βιοπολυμερών.

Ένα άλλο κοινό χαρακτηριστικό των τριών αυτών αλυσίδων είναι ότι και οι τρεις μπορούν να διασπασθούν από το νερό, δηλαδή να υδρολυθούν, κάτω όμως από όρισμένες συνθήκες και να δώσουν τις επαναλαμβανόμενες μονάδες τους.

Οι πολυσακχαρίτες θά δώσουν τούς μονοσακχαρίτες:

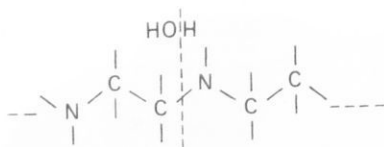


Αλυσίδα πολυσακχαρίτη

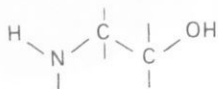


Σκελετός μονοσακχαρίτη

Οι πρωτεΐνες θά δώσουν τὰ α - αμινοξέα:

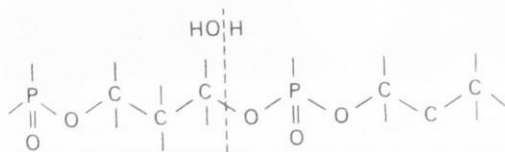


Αλυσίδα πρωτεΐνης

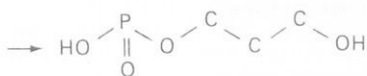


Σκελετός α-αμινοξέος

Τὰ νουκλεϊνικά όξέα θά δώσουν τὰ νουκλεοτίδια:



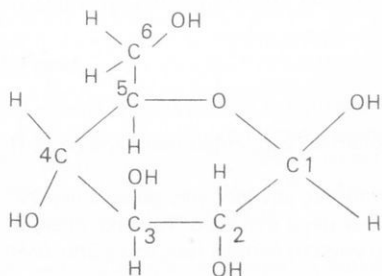
Αλυσίδα νουκλεϊνικού όξέος



Σκελετός νουκλεοτιδίου

“Ας δοῦμε τώρα ποιά άτομα (ὑποκαταστάτες) συνδέονται με τίς κενές θέσεις τῆς κάθε μονάδας καί φυσικά τῆς κάθε ἀλυσίδας.

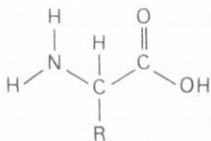
Στούς μονοσακχαρίτες:



Μονοσακχαρίτης ἐξόζη ἢ γλυκόζη.

Δίπλα σέ κάθε ἄνθρακα βάλαμε ἀριθμούς πού δηλώνουν τήν ταυτότητά τους. Ἔτσι θά μπορούμε εὐκόλα νά μιλάμε γιά τό συγκεκριμένο H π.χ. τοῦ C₃ χωρίς νά γίνεται σύγχυση γιά πió ὑδρογόνο μιλάμε.

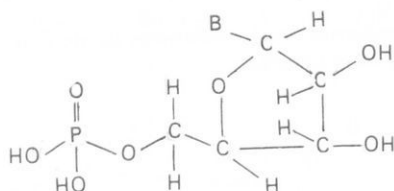
Στά α - ἀμινοξέα βρίσκονται οἱ ἀκόλουθοι ὑποκαταστάτες:



α - ἀμινοξέα

Τό R μπορεῖ νά εἶναι ὑδρογόνο ἢ ἄλλες μικρές ὁμάδες πού ἀποτελοῦνται ἀπό C,H. Μερικές περιέχουν καί O ἢ S.

Στά νουκλεοτίδια βρίσκονται οι παρακάτω υποκαταστάτες:



νουκλεοτίδιο

Τό Β είναι μία έτεροκυκλική βάση μέ άρωματικό χαρακτήρα πού περιέχει C, H, N καί O.

Έτσι, σταδιακά κτίσαμε τίς έπαναλαμβανόμενες μονάδες τών βιοπολυμερών.

Τά βιοπολυμερή βρίσκονται καί λειτουργοῦν μέσα στό νερό. Τό νερό, ὅπως εἴπαμε, εἶναι ἐκεῖνο πού θά τούς καθορίσει ὄχι μόνο τή διάταξή τους στό χώρο, ἀλλά καί τόν τρόπο τῆς λειτουργίας τους.

Γί' αὐτό πρίν προχωρήσομε στήν πύο λεπτομερειακή ἀνάπτυξη τῆς δομῆς καί τῆς λειτουργίας αὐτῶν τών βιοπολυμερῶν, πρέπει νά ξαναθυμηθοῦμε ὁρισμένα χαρακτηριστικά τοῦ νεροῦ.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ

ΝΕΡΟ (H_2O)

ΤΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΚΟ ΜΟΡΙΟ ΜΕ ΤΗΝ ΤΕΡΑΣΤΙΑ ΣΗΜΑΣΙΑ ΓΙΑ ΤΗ ΖΩΗ

1.1 Γενικά.

Ο φυσιολογικός ενήλικας άνθρωπος, όπως είπαμε, έχει περίπου 55% νερό. Το νερό αυτό δεν είναι ομοια κατανεμημένο σε όλους τους ιστούς. Τα δόντια έχουν 5% νερό, ο λιπώδης ιστός 23%, ο σκελετός 28%, το δέρμα 58%, η καρδιά 63%, ο μυϊκός ιστός 70%, το μυαλό 75%. Έτσι τα βιοπολυμερή (στερεά) στον οργανισμό μας βρίσκονται μέσα σε νερό.

1.2 Ίοντικός δεσμός στο νερό — Διηλεκτρική σταθερά.

Από τη Χημεία γνωρίζουμε ότι όταν το στερεό χλωριούχο νάτριο περιβάλλεται από αέρα και βρίσκεται σε θερμοκρασία δωματίου ($20^{\circ}C$), είναι ένας κανονικότατος κύβος του οποίου το κρυσταλλικό πλέγμα αποτελείται από Na^{+} και Cl^{-} . Αυτά τα ιόντα βρίσκονται σε ορισμένες αποστάσεις μεταξύ τους και διατηρούνται σε αυτές με ηλεκτροστατικές δυνάμεις (ιοντικός δεσμός). Αν ρίξουμε λίγο στερεό αλάτι μέσα σε πολύ νερό με θερμοκρασία $20^{\circ}C$, το αλάτι θα διαλυθεί. Αυτό γίνεται, γιατί οι αποστάσεις μεταξύ Na^{+} και Cl^{-} μεγάλωσαν. Για να μεγάλωσουν οι αποστάσεις μεταξύ Na^{+} και Cl^{-} σημαίνει ότι η δύναμη που τα κρατούσε μειώθηκε. Πράγματι, η ύπαρξη του H_2O μείωσε τη δύναμη που κρατά τα Na^{+} και Cl^{-} κατά 80 φορές. Αυτό το λέμε διαφορετικά: Η **διηλεκτρική σταθερά** του νερού είναι 80. Έτσι ένας ιοντικός δεσμός είναι πολύ πιο αδύνατος μέσα στο νερό παρά στον αέρα.

1.3 Το νερό αίτια του λεγόμενου απολικού «δεσμού».

Ας δούμε τώρα ένα άλλο σημαντικό φαινόμενο, πολύ σχετικό με το πρόβλημά μας, που είναι η διάταξη των βιοπολυμερών μέσα στο νερό.

Αν ρίξουμε σταγόνες πετρελαίου μέσα σε νερό θα παρατηρήσουμε ότι αυτές θα συγκεντρωθούν όλες μαζί και θα δημιουργήσουν μία μεγάλη κηλίδα, λές και υπάρχει κάποια δύναμη που τις έλκει. Έδω, ηλεκτρικά φορτία πρέπει να αποκλεισθούν (ιοντικές δυνάμεις) για δύο λόγους: Πρώτα γιατί μέσα στο νερό οι ιοντικές δυνάμεις, όπως είδαμε παραπάνω, εξασθενίζουν. Αν υπήρχαν, οι σταγόνες θα απομακρύνονταν ή μία από την άλλη. Θά είχαμε δηλαδή διάλυση. Ύστερα, γιατί από τη χημική ανάλυση βρήκαμε ότι το πετρέλαιο αποτελείται από υδρογονάνθρακες. Τα

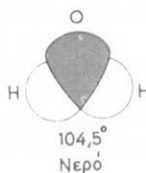
μόριά του είναι δηλαδή μικρές αλυσίδες ατόμων που συνδέονται με ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς μεταξύ C και μεταξύ C και H. Αυτοί οι δεσμοί δεν διασπώνται στο νερό για να δώσουν ιόντα.

Έδω τὰ φαινόμενα (μέ τήν έννοια εκείνων που φαίνονται) άπατούν. Δέν είναι οι σταγόνες του πετρελαίου που έλκονται και κολλάνε, αλλά τό νερό που άποσύρεται από τό μεταξύ των σταγόνων διάστημα. Πάντως, όπως και νά έχει τό πράγμα, οι σταγόνες πλησιάζουν και για νά πλησιάζουν σημαίνει ότι υπάρχει μία δύναμη που τις κάνει νά πλησιάζουν. Αυτή τή δύναμη που κάνει τις άπολικές (στερητικό α) ή μή πολικές ομάδες νά πλησιάζουν, τήν όνομάζομε **άπολικό «δεσμό»** ή **μή πολικό «δεσμό»**. Τό βάζομε μέσα σέ είσαγωγικά, γιατί όταν λέμε δεσμό, στήν ουσία έννοούμε μία δύναμη μέ κάποια κατεύθυνση και ότι μέ ένα δεσμό ένώνονται δυό άτομα. Σέ αυτή τήν περίπτωση οι δυνάμεις που έξασκούνται δέν έχουν όρισμένη κατεύθυνση ούτε υπάρχει συγκεκριμένη άναλογία ατόμων που παίρνουν μέρος στό σχηματισμό του. Έδω μόρια ή ομάδες μορίων πλησιάζουν, γιατί τό νερό άποσύρεται από τό μεταξύ τους διάστημα. Θά δούμε ότι αυτός ό «δεσμός» παίζει σπουδαίο ρόλο για τή διάταξη μέσα στό νερό των πρωτεϊνων, των νουκλεϊνικών όξέων, των λιπιδίων και των πολυσακχαριτών.

Υπάρχουν και άλλα ύγρά που συμπεριφέρονται όπως συμπεριφέρεται τό νερό, π.χ. τό οινόπνευμα (αίθυλική άλκοόλη). Τό νερό όμως έχει πιο έντονες αυτές τις ιδιότητες (μεγάλη διηλεκτρική σταθερά - μεγάλη τάση συνενώσεως άπολικων ομάδων) και είναι ακόμα και πιο άφθονο.

1.4 Τά μόρια του νερού είναι δεμένα μεταξύ τους. Ό δεσμός ύδρογόνου.

Ό πρώτος χημικός τύπος που μαθαίνομε είναι ό τύπος H_2O . Έχοντας υπόψη τὰ «σθένη» Ο και Η 2,1, αλλά και τις διευθύνσεις των δυνάμεων που κρατάνε τὰ άτομα κοντά, μπορούμε νά άπεικονίσομε τό μόριο του νερού σέ ένα επίπεδο (σχ. 1.4α).



Σχ. 1.4α.

Μοντέλλο νερού όπου φαίνονται οι πραγματικές γωνίες των δεσμών Ο - Η και ή διάταξη του μορίου του νερού σέ ένα επίπεδο.

Όπως είπαμε, ό άπλός όμοιοπολικός δεσμός γίνεται από δύο ηλεκτρόνια που προσφέρονται ένα από κάθε άτομο. Τό ζευγάρι αυτό των ηλεκτρονίων μοιράζεται τώρα και στά δύο άτομα.

Σέ αυτήν τήν περίπτωση όμως και όπου υπάρχει δεσμός Ο-Η, τό άτομο όξυγόνου έλκει πολύ περισσότερο από τό άτομο Η τό ζευγάρι των ηλεκτρονίων και έτσι ή περιοχή του όξυγόνου είναι σχετικά άρνητικότερη από τήν περιοχή του ύδρογό-

νού. Έτσι ο συνδυασμός $\text{O}-\text{H}$ σχηματίζει ένα ηλεκτρικό δίπολο $-\text{O}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}$. Έδω τό O έλκει τά ηλεκτρόνια από τό υδρογόνο. Δέν τά έλκει όμως τόσο δυνατά ώστε νά αποχωρισθεῖ τό όξυγόνο από τό υδρογόνο καί νά σχηματισθεῖ $-\text{O}^-$ καί ^+H , όπως συμβαίνει μέ τό $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$. Γι' αὐτό τό O καί τό H δέν έχουν από μία μονάδα άρνητικοῦ καί θετικοῦ φορτίου αντίστοιχα αλλά από ένα κλάσμα τῆς μονάδας. Αὐ-τό τό μερικό φορτίο τό παριστάνομε δ^- καί δ^+ .

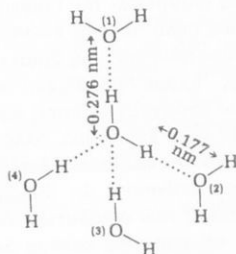
Έτσι τό μόριο τοῦ νεροῦ εἶναι ένα δίπολο $\text{H}^{\delta+} \text{O}^{2\delta-} \text{H}^{\delta+}$ μετ' αὐτό τό αποτέλεσμα

τῆς τέτοιας διπολικῆς δομῆς τοῦ νεροῦ εἶναι ἡ ὑπαρξη ηλεκτροστατικῶν δυνάμεων μεταξύ τῶν θετικῶν καί άρνητικῶν φορτίων τῶν μορίων τοῦ νεροῦ.

Γνωρίζομε από τῆ Φυσική ὅτι οἱ δυνάμεις αὐτές εἶναι άνάλογες μέ τά φορτία καί αντίστροφως άνάλογες πρὸς τό τετράγωνο τῆς άποστάσεώς τους καί αντίστροφως άνάλογες πρὸς τῆ διηλεκτρική σταθερά. Δηλαδή:

$$F = \frac{q_1 \times q_2}{r^2 \times D}$$

Οἱ δυνάμεις αὐτές εἶναι άρκετά άσθενέστερες από τόν ιοντικό δεσμό, όπου τά q_1, q_2 εἶναι άκέραιοι άριθμοί οἱ ὁποῖοι πολλαπλασιαζόμενοι μεγαλώνουν ἢ μένουν οἱ ἴδιοι. Στά δίπολα τά q_1 καί q_2 εἶναι άριθμοί μικρότεροι από τῆ μονάδα οἱ ὁποῖοι πολλαπλασιαζόμενοι γίνονται άκόμα μικρότεροι. Έτσι, τά μόρια τοῦ νεροῦ συγκρατοῦνται σέ ὁρισμένες άποστάσεις μεταξύ τους καί δέν κινοῦνται τό ένα ανεξάρ-τητα από τό άλλο (σχ. 1.4β).



Σχ. 1.4β.

Ἡ σύνδεση μορίων νεροῦ μέ δεσμούς υδρογόνου.

Έτσι τά μόρια τοῦ νεροῦ ἐπειδὴ σχηματίζουν δίπολα έλκονται τό ένα κοντά στοῦ άλλο, γι' αὐτό τό νερό σέ θερμοκρασία δωματίου (20°C) εἶναι υγρό. Ένα παρόμοιο μόριο μέ περίπου διπλάσιο μάλιστα μοριακό βάρος, τό H_2S , υδροθείο, εἶναι άέριο, γιατί τό θεῖο δέν εἶναι τόσο ηλεκτραρνητικό άπέναντι στοῦ υδρογόνου ώστε νά σχη-ματισθεῖ δίπολο καί τά μόριά του νά έλκονται. Καθώς ζεσταίνεται τό νερό, οἱ δε-σμοί μεταξύ αὐτῶν τῶν διπῶλων πού λέγονται **δεσμοί υδρογόνου** εξασθενίζουν καί τελικά πρακτικά παύουν νά υπάρχουν. Στῆ θερμοκρασία τοῦ σώματός μας (37°C), 30 περίπου μόρια νεροῦ εἶναι συνδεδεμένα.

Δεσμοί υδρογόνου μπορούν να σχηματισθούν μεταξύ δύο οξυγόνων όπως στο νερό—O—H...O— μεταξύ δύο αζωτών, $\text{N—H...}\overset{\text{N}}{\underset{\text{H}}{\text{N}}}$ —ή μεταξύ N και O, —O—H...N— $\overset{\text{H}}{\text{N}}$ —N—H...O—. Όταν όμως έχουμε δύο ένωσησις, ή μία μέ την ομάδα $\text{C}=\text{O}$ και ή άλλη μέ την ομάδα N—H πού μπορούν να κάνουν δεσμό υδρογόνου $\text{N—H} \dots \text{O}=\text{C}$ μέσα στο νερό, προτιμούν τό νερό γιά να κάνουν τούς δεσμούς υδρογόνου



Τά μόρια πού έχουν τέτοιες ομάδες - πολικές ομάδες - είναι ευδιάλυτα στό νερό.

Τό φαινόμενο αυτό, δηλαδή ή **διαλυτότητα** τών πολικών μορίων μέσα στό νερό έχει πρωταρχική σημασία γιά τή λειτουργία του οργανισμού μας.

Η λειτουργία του οργανισμού μας είναι αποτέλεσμα χιλιάδων χημικών αντιδράσεων. Οί χημικές αντιδράσεις γίνονται πολύ πιό εύκολα όταν μία ένωση βρίσκεται διασπαρμένη στά μόριά της ή στά ιόντα της παρά όταν πολλά μόρια είναι κολλημένα - συσσωματωμένα. Γιά να γίνει χημική αντίδραση πρέπει τά μόρια πού παίρνουν μέρος σέ αυτή να πλησιάσουν πολύ μεταξύ τους, ώστε να συγκρούονται. Σέ μιάν αντίδραση $\text{A} + \text{B} \rightarrow \Gamma$ πολύ περισσότερα μόρια θά συγκρουσθούν άν τά μόρια του Α καί τά μόρια του Β είναι χωριστά παρά όταν π.χ. χίλια μόρια του Α ήταν κολλημένα καί αποτελούσαν, ας πούμε μία σφαίρα καί τό ίδιο γινόνταν μέ χίλια μόρια του Β. Θά γίνονταν πολύ περισσότερες συγκρούσεις στή μονάδα του χρόνου στήν πρώτη περίπτωση παρά στή δεύτερη. Έτσι, όταν λέμε ότι μία ένωση διαλύεται σέ κάποια άλλη ένωση, έννοούμε ότι ή δεύτερη ένωση, τό νερό στή προκειμένη περίπτωση, έχει τήν ικανότητα να διασπείρει τήν πρώτη ένωση σέ μόρια. Σέ ένα λοιπόν διάλυμα π.χ. ζάχαρης, μιάς πολύ πολικής ένωσης, γιατί έχει πολλά —OH, άν μπορούσαμε να δούμε τό σωματίδιό της πού βρίσκεται στό νερό, θά βλέπαμε ότι αυτό είναι ένα μόριο ζάχαρης. Έχουμε δηλαδή ένα πραγματικό διάλυμα ζάχαρης.

Όπως θά δούμε παρακάτω υπάρχουν ενώσεις πού διασπείρονται στό νερό αλλά τό χωριστό σωματίδιο δέν είναι ένα μόριο, αλλά πολλά τά όποια σχηματίζουν **μικκύλα**. Τέτοια διαλύματα λέγονται **κολλοειδή διαλύματα**. Όσο μεγαλύτερα είναι τά μικκύλα τόσο περισσότερο φαίνονται ως θολώματα μέσα στό νερό ώπου φθάνομε στήν άκραία περίπτωση τών αδιάλυτων, όπως είναι τό πετρέλαιο. Έκεί όλα τά μόρια συνενώνονται καί πρακτικά κανένα δέ μένει ελεύθερο.

Μιά άλλη σημαντική ιδιότητα του νερού είναι ή μεγάλη του θερμοχωρητικότητα. Μέ αυτό έννοούμε ότι σχετικά μεγάλη ποσά θερμότητας μπορούν να απορροφηθούν από τό νερό χωρίς να αύξηθει πολύ ή θερμοκρασία του.

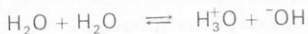
Γιά τόν οργανισμό μας αυτό θά πεί πώς μπορούμε να δεχόμαστε σχετικά μεγάλα ποσά θερμότητας πριν ή θερμοκρασία μας φθάσει τούς 42°C πού, όπως ξέρετε, είναι πάρα πολύ επικίνδυνη γιά τή ζωή.

1.5 Τό νερό είναι καί βάση καί όξύ — Τό pH.

Τίποτα στή φύση δέν είναι στατικό — άμετακίνητο. «Τά πάντα ρεί». Ήλεκτρόνια κινούνται γύρω από τούς πυρήνες τών ατόμων, οί πυρήνες κινούνται συνεχώς μαζί

μέ τά ηλεκτρόνιά τους, αλλά και τά ηλεκτρόνια ενός πυρήνα — τά ηλεκτρόνια της εξωτερικής του στιβάδας — συνεχώς αλλάζουν τροχιές και ή μπαίνουν έντελώς στην τροχιά ενός άλλου πυρήνα (σχηματισμός ιόντων) ή ή τροχιά τους αλλάζει και γίνεται κοινή τροχιά δύο πυρήνων. Αυτές οι μεταβολές των τροχιών των ηλεκτρονίων είναι οι **χημικές αντιδράσεις**.

Έτσι και στο νερό υδρογόνα αφήνουν συνεχώς τό ηλεκτρονιό τους στην τροχιά του οξυγόνου και πάλι τό ξαναπαίρνουν. Γίνεται δηλαδή ή αντίδραση:



Σέ σταθερή θερμοκρασία πάντοτε ό ίδιος αριθμός μορίων νερού αντιδρά και δίνει H_3^+O , όξονιο, και ^-OH , υδροξύλιο· ό ίδιος αριθμός H_3^+O και ^-OH αντιδρά και δίνει νερό. Για αυτήν την αντίδραση έχει αποδειχθεί ότι δέν προλαβαίνουν νά σχηματισθοῦν πολλά H_3^+O και ^-OH , γιατί πολύ γρήγορα αντιδρούν και δίνουν πάλι H_2O . Όσες φορές και άν μετρήσουμε σωστά τά γραμμομόρια των H_3^+O και ^-OH πού βρίσκονται σέ ένα λίτρο νερού μέ κάποια συγκεκριμένη θερμοκρασία θά τά βρούμε πάντοτε τά ίδια. Αυτό θά πεί ότι όσα γραμμομόρια $\text{H}_3^+\text{O} + ^-\text{OH}$ σχηματίζονται από νερό στό δευτερόλεπτο, τό λεπτό, την ώρα, τή μέρα (σέ κάποια μονάδα χρόνου), άλλα τόσα γραμμομόρια H_3^+O και ^-OH αντιδρούν και σχηματίζουν νερό στην ίδια μονάδα χρόνου. Στην περίπτωση αυτή λέμε ότι ή αντίδραση βρίσκεται σέ ισορροπία.

Τό **γραμμομόριο** μιās όποιασδήποτε ένωσης έχει τόση μάζα όση είναι τό μοριακό της βάρος. Διεθνώς τό γραμμομόριο τό παριστάνομε μέ τό σύμβολο **mole**. Όταν λοιπόν λέμε ένα γραμμομόριο H_3^+O , έννοοῦμε 19g H_3^+O και όταν λέμε ένα γραμμομόριο ^-OH , έννοοῦμε 17g ^-OH . Βλέπομε άμέσως την εύκολία των λογαριασμών σέ μιάν αντίδραση όταν αντί για γραμμάρια χρησιμοποιοῦμε moles.

Θυμίζομε ότι ένα mole κάθε ένωσης σέ όποιαδήποτε κατάσταση έχει $6,023 \times 10^{23}$ (αριθμός Avogadro) μόρια. Στην περίπτωση μας ένα mole (19 g) H_3^+O περιέχει $6,023 \times 10^{23}$ ιόντα H_3^+O και ένα mole (17 g) ^-OH περιέχει $6,023 \times 10^{23}$ ιόντα ^-OH . Στην αντίδρασή μας ένα ιόν H_3^+O αντιδρά μέ ένα ιόν ^-OH για νά σχηματίσουν δύο μόρια νερού, άρα $6,023 \times 10^{23}$ ιόντα H_3^+O (ένα mole) H_3^+O αντιδρά μέ $6,023 \times 10^{23}$ ιόντα ^-OH (ένα mole) ^-OH για νά σχηματίσουν $2 \times 6,023 \times 10^{23}$ (δύο moles) H_2O . Πολύ πιά άπλό είναι νά γράφομε $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3^+\text{O} + ^-\text{OH}$ παρά $36\text{g H}_2\text{O} \rightarrow 19\text{g H}_3^+\text{O} + 17\text{g } ^-\text{OH}$.

Όταν λοιπόν έχομε μιάν ποσότητα 9g H_2O μπορούμε νά ποῦμε ότι έχομε:

$$\frac{1 \text{ mole}}{18 \text{ g}} \times 9 \text{ g} = 0,5 \text{ mole H}_2\text{O}. (\text{Μοριακό βάρος} = \text{M.W. H}_2\text{O} = 18).$$

Για νά δηλώσομε τή μάζα μιās ένωσης πού βρίσκεται σέ ένα λίτρο (l) **διαλύματος** χρησιμοποιοῦμε τόν όρο **συγκέντρωση**. Δέν πρέπει νά συγχέεται ό όρος συγκέντρωση μέ τόν όρο **πυκνότητα** πού είναι ή μάζα μιās ένωσης ή όποια βρίσκεται σέ κάποιον όγκο τής ίδιας ένωσης. Τά δύο αυτά συμπίπτουν μόνο όταν τό διάλυμα και ή ένωση πού βρίσκεται στό διάλυμα είναι τά ίδια.

Έτσι, όταν έχομε μόνο νερό, τότε ή συγκέντρωσή του είναι 1000g σέ 1 l στή θερμοκρασία των 3,98°C ή 1g σέ 1 ml, δηλαδή 1g/ml. Η πυκνότητά του στην ίδια θερμοκρασία θά είναι πάλι 1g/ml.

Αν όμως έχομε ένα διάλυμα 58,5g NaCl σέ ένα l διαλύματος NaCl σέ H_2O (όχι 58,5g NaCl σέ ένα l νερό) τότε ή συγκέντρωση του NaCl στους 4°C θά είναι

58,5g/l ή 0,0585 g/ml, ενώ η πυκνότητα του διαλύματος θα είναι 1,04 g/ml, γιατί τόση μάζα θα έχει ένα ml του διαλύματος. Τη συγκέντρωση ενός διαλύματος μπορούμε, και, όπως θα δούμε αργότερα, είναι προτιμότερο να την εκφράζουμε σε moles/l ή σε κλάσματα του moles/l. Δηλαδή, σε χιλιοστά του mole/l = μίλι - mole/l (m moles/l) ή σε εκατομμυριοστά του mole/l = μικρο - mole/l (μ mole/l) ή δισεκατομμυριοστά του mole/l = νάνο - moles/l (n moles/l) κ.ο.κ.

Η συγκέντρωση moles/l κ.τ.λ. διεθνώς παριστάνεται με το κεφαλαίο M και αντίστοιχα mM, μM, nM. Έπομένως όταν γράφουμε 2 moles NaCl, έννοούμε ότι έχουμε μία ποσότητα NaCl που έχει μάζα 2 moles ή $2 \times 58,5 = 117$ g NaCl. Όταν όμως γράφουμε NaCl 2M, έννοούμε ότι έχουμε ένα διάλυμα του οποίου ένα λίτρο περιέχει 117 g NaCl χωρίς να έχουμε πει πόσον όγκο διαλύματος έχουμε.

Έτσι η συγκέντρωση του καθαρού νερού στους 25°C είναι:

$$\frac{1 \text{ mole}}{18 \text{ g}} \times \frac{997 \text{ g}}{l} = 55,4 \text{ M.}$$

(Τό νερό στους 25°C έχει πυκνότητα 0,997g/ml).

Ας δούμε τώρα πόση είναι η σταθερή συγκέντρωση των H_3O^+ και OH^- στην ισορροπία όπως την καθορίσαμε παραπάνω.

Από τη μέτρηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του νερού θα βρούμε πώς η συγκέντρωση αυτή είναι στους 24°C 1×10^{-7} M.

Όταν μία οποιαδήποτε αντίδραση βρίσκεται σε ισορροπία, τότε οι συγκεντρώσεις των ενώσεων που παίρνουν μέρος στην αντίδραση δέν αλλάζουν όταν η θερμοκρασία είναι σταθερή. Έπομένως και ο λόγος:

$$K_{eq} = \frac{(\text{H}_3\text{O}^+) \times (\text{OH}^-) \text{ M}^2}{(\text{H}_2\text{O}) \times (\text{H}_2\text{O}) \text{ M}^2}$$

που λέγεται **σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης** είναι σταθερός. Έδω στους 24°C ή (H_3O^+) , δηλαδή στους 24°C η συγκέντρωση του H_3O^+ (κάθε ένωση όταν είναι μέσα σε παρένθεση σημαίνει συγκέντρωση), είναι 1×10^{-7} M ή 0,1 μM. Η (H_2O) όπως είδαμε είναι $\approx 55,4$ M μείον 0,0000001 M που έγιναν H_3O^+ και OH^- . Καταλαβαίνουμε ότι το 1×10^{-7} M είναι άμελητέο μπροστά στο 55,4 M. Έτσι:

$$K_{eq} = \frac{10^{-7} \times 10^{-7}}{(55,4)^2}.$$

Επειδή το 55,4 M είναι πρακτικά σταθερό, πολλαπλασιάζουμε και τα δύο μέλη της εξίσωσης με $(55,4)^2$ και έχουμε $(55,4)^2 \times K_{eq} = K_w = 10^{-14}$ στους 24°C. Η σταθερά τώρα K_w λέγεται **γινόμενο ιόντων νερού**. Αυτό το γινόμενο λοιπόν είναι σταθερό και ίσο με 10^{-14} στους 24°C. Στους 0°C $K_w = 0,05 \times 10^{-14}$. Στους 37°C $K_w = 3,13 \times 10^{-14}$. Στους 100°C $K_w = 48 \times 10^{-14}$. Άρα μέσα σε ένα ύδατικό διάλυμα αν μετρήσουμε τη συγκέντρωση του ενός από τα δύο ιόντα μπορούμε να

υπολογίσουμε τη συγκέντρωση του άλλου. Δηλαδή: $(\text{H}_3\text{O}^+) = \frac{10^{-14}}{(\text{OH}^-)}$ και:

$$(\text{OH}^-) = \frac{10^{-14}}{(\text{H}_3\text{O}^+)}.$$

Επειδή πολύ συχνά θα χρησιμοποιούμε σέ υπολογισμούς τή (H_3O^+) γιό απλούστευση θά τή γράφομε από δῶ καί πέρα (H^+) χωρίς νά ξεχνῶμε ὅτι δέν ὑπάρχουν ἐλεύθερα πρωτόνια H^+ , ἀλλά ὀξόνια, H_3O^+ . Ἐπίσης, γιό τήν ἀπλούστευση τῶν λογαριασμῶν, ἀντί νά γράφομε ἀριθμούς 10^{-14} , 10^{-11} , 10^{-3} μετατρέπομε τό τύπο $K_w = (\text{H}^+) \times (\text{OH}^-)$. Παίρνομε δηλαδή τούς δεκαδικούς λογαρίθμους καί στά δύο σκέλη τῆς ἐξίσωσης:

$$\log K_w = \log (\text{H}^+) + \log (\text{OH}^-)$$

$$\text{Θυμίζομε ὅτι:} \quad \log (A \times B) = \log A + \log B$$

$$\log \left(\frac{A}{B} \right) = \log A - \log B$$

$$\log A^v = v \log A$$

$$\log \sqrt[v]{A} = \log A^{\frac{1}{v}} = \frac{1}{v} \log A$$

$$\text{Ἔτσι:} \quad \log K_w = \log 10^{-14} = \log (\text{H}^+) + \log (\text{OH}^-)$$

$$- \log K_w = - \log 10^{-14} = - \log (\text{H}^+) - \log (\text{OH}^-)$$

$$- \log K_w = 14 = - \log (\text{H}^+) - \log (\text{OH}^-)$$

Τό σύμβολο $-\log$ τό ἀντικαθιστοῦμε μέ τό γράμμα p , ὁπότε ὁ τύπος γίνεται $p K_w = 14 = p\text{H} + p\text{OH}$ (ἀφαίρεθήκαν καί οἱ παρενθέσεις).

Στό καθαρό νερό (H^+) = 10^{-7} , $\log (\text{H}^+) = -7$, $-\log (\text{H}^+) = p\text{H} = 7$ καί $p\text{OH} = 7$.

Ξαναγυρίζομε στήν ἀντίδρασή μας:



Ὁξύ θά ποῦμε ὅτι εἶναι μιά ἔνωση ἀπό τήν ὁποία μπορεῖ νά ἀποχωρισθεῖ τουλάχιστον ἓνα πρωτόνιο καί **βάση** εἶναι μιά ἔνωση ἡ ὁποία μπορεῖ νά δεχθεῖ τουλάχιστον ἓνα πρωτόνιο. Τό νερό εἶναι καί ὀξύ καί βάση, γιότι μπορεῖ νά δεχθεῖ ἓνα πρωτόνιο καί νά σχηματίσει H_3O^+ ἢ νά δώσει ἓνα πρωτόνιο καί νά σχηματίσει OH^- .

1.6 Ἰσχυρό ὀξύ ἢ ἰσχυρή βάση στό νερό – Τό pH τους.

Ἄν στό νερό διαλύσομε ἀέριο ὕδροχλώριο 0,1 M, χωρίζεται πλήρως στά ἰόντα του H^+ καί Cl^- (εἶναι ἰσχυρό ὀξύ). Γίνεται δηλαδή ἡ ἀντίδραση:



Γενικά **ἰσχυρό ὀξύ** Α μέσα στό νερό εἶναι ἐκεῖνο τοῦ ὁποίου ὅλα τά μόρια δίνουν

τά ιονιζόμενα ύδρογόνα του στο νερό· έτσι σχηματίζονται H_3O^+ και η ασθενής συζυγής του βάση B.

Συζυγή βάση λέμε τη βάση που προέρχεται από ένα οξύ, όταν αποχωρισθεί το πρωτόνιο του.

Αντίθετα **ισχυρή βάση** B μέσα στο νερό είναι εκείνη που όλα της τα μόρια τραβάνε από το νερό τα ύδρογόνα του και σχηματίζεται έτσι OH^- και το ασθενές οξύ A.

Συζυγές ονομάζεται το οξύ που προέρχεται από μία βάση, όταν πάρει ένα πρωτόνιο.

Ασθενές οξύ ή βάση είναι εκείνα από τα όποια μόνο ένα μέρος των μορίων τους παίρνουν μέρος στις παραπάνω αντιδράσεις. Έτσι το νερό είναι πολύ ασθενές οξύ και πολύ ασθενής βάση.

Γνωρίζουμε ότι το νερό διίσταται και δίνει $10^{-7} \text{ M H}_3\text{O}^+$ και 10^{-7} M OH^- .

Τώρα όμως που προσθέσαμε H_3O^+ (HCl), η διάσταση του νερού θα περιορισθεί (Άρχη του Le Chatelier).

Έτσι, από το νερό δεν θα προέρχονται $10^{-7} \text{ M H}_3\text{O}^+$ και 10^{-7} M OH^- αλλά λιγότερα, δηλαδή τόσα ώστε η ολική συγκέντρωση των H^+ (από το οξύ και το νερό) επί τη (OH^-) , να είναι πάντοτε 10^{-14} στους 24°C :

$$(\text{H}^+) \times (\text{OH}^-) = 10^{-14}$$

Η (H^+) που προέρχεται από το νερό είναι ίση με τη (OH^-) γιατί από τη διάσταση του νερού όσα H^+ τόσα OH^- παράγονται.

Αν συμβολίσουμε την (OH^-) με x, τότε η ολική (H^+) θα είναι όση προέρχεται από το οξύ (0,1 M) και όση προέρχεται από το νερό (x). Έτσι:

$$(\text{OH}^-) = x \quad \text{και} \quad (\text{H}^+) = (0,1 + x).$$

$$\text{Επομένως: } (0,1 + x) x = 10^{-14}.$$

Τό x είναι πολύ μικρότερο από 10^{-7} M , άρα μπορούμε να τό απαλείψουμε μπροστά στο $0,1 = 10^{-1}$ και έτσι έχουμε:

$$0,1 x = 10^{-14} \quad x = \frac{10^{-14}}{10^{-1}} = 10^{-13}$$

Τελικά δηλαδή θά έχουμε:

$$\begin{array}{ll} (\text{OH}^-) = 10^{-13} & \eta \quad \text{pOH} = 13 \text{ και} \\ (\text{H}^+) = 10^{-1} & \eta \quad \text{pH} = 1 \end{array}$$

Τό διάλυμα 0,1 M HCl θα περιέχει θεωρητικά: $55,4 - 10^{-13} \text{ M H}_2\text{O}$, $10^{-1} + 10^{-13} \text{ M H}_3\text{O}^+$, 10^{-1} M Cl^- , 10^{-13} M OH^- και μηδέν HCl. Πρακτικά όμως θά γράψουμε ότι τό διάλυμά μας περιέχει $55,4 \text{ M H}_2\text{O}$, 10^{-1} M H^+ , 10^{-1} M Cl^- , 10^{-13} M OH^- και μηδέν M HCl.

Αν έχουμε γενικότερα ένα οποιοδήποτε οξύ που μέσα στο νερό δίνει την αντίδραση $\text{A} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{B} + \text{H}_3\text{O}^+$, δηλαδή προσθέτομε ένα οξύ A σε συγκέντρωση C_A , τότε τό A αντιδρά με τό νερό και δίνει τη συζυγή του βάση B και H_3O^+ . Αν τό A είναι ισχυρό, όπως στο προηγούμενο παράδειγμα, και κάθε μόριο του δίνει ένα πρωτόνιο, τότε:

$$(\text{A}) = \text{συγκέντρωση του} \text{ οξέος μετά την αντίδραση} = 0.$$

$(B) = C_A$ γιατί όσο C_A προσθέσαμε, τόσο B σχηματίσθηκε και $(H_3O^+) \text{ ή } (H^+) = C_A + (^-OH)$, $^+H (^-OH) = (H^+)$ πού προήλθε από τό H_2O .
 'Οπότε:

$$(H^+) = C_A + \frac{K_w}{(H^+)} \quad \left[\text{Γιατί } (^-OH) = \frac{K_w}{(H^+)} \right]$$

$(H^+)^2 - C_A (H^+) - K_w = 0$ πού σάν δευτεροβάθμια εξίσωση δίνει:

$$(H^+) = \frac{C_A + \sqrt{C_A^2 + 4 K_w}}{2}$$

Είδαμε ότι αν ή C_A είναι μεγάλη, μεγαλύτερη από $10^{-6} M$, τότε $C_A \gg (^-OH)$ και έτσι $(H^+) = C_A$ και $pH = -\log C_A$.

Έτσι βρίσκουμε τό pH ενός διαλύματος ισχυρού οξέος.

Αν προσθέσουμε στο νερό την ισχυρή βάση B σε συγκέντρωση C_B τότε θα δώσει την αντίδραση $B + H_2O \rightarrow A + ^-OH$ και

$(B) = \text{συγκέντρωση της βάσεως μετά την αντίδραση} = 0$.

$(A) = C_B$ και $(^-OH) = C_B + (H^+)$. $^+H (H^+) = (^-OH)$ πού προήλθε από τή διάσταση του νερού. 'Οπότε:

$$\frac{K_w}{(H^+)} = C_B + (H^+) \text{ και } (H^+)^2 + C_B (H^+) - K_w = 0 \text{ ή } (H^+) = \frac{-C_B + \sqrt{C_B^2 + 4 K_w}}{2}$$

Αν ή C_B είναι μεγάλη, μεγαλύτερη από $10^{-6} M$, τότε ή (H^+) , ή συγκέντρωση των H^+ πού προέρχονται από τό νερό, απαλείφεται και $C_B = (^-OH)$ ή

$$C_B = \frac{K_w}{(H^+)} \text{ και } (H^+) = \frac{K_w}{C_B} \text{ ή } pH = 14 + \log C_B.$$

Έτσι βρίσκουμε τό pH διαλύματος ισχυρής βάσεως.

1.7 Άσθενές οξύ μέσα στο νερό, τό pH του και τό pK_a του.

Αν τό οξύ δέν είναι ισχυρό, δηλαδή αν όλα τά μόρια του δέ δίνουν τά ιονιζόμενα ύδρογόνα του τότε: $C_A = (A) + (\Delta)$, δηλαδή ή συγκέντρωση του οξέος πού προσθέσαμε θα είναι ίση μέ τή συγκέντρωση του οξέος πού δέ διασπάσθηκε στο νερό (A) και μέ τή συγκέντρωση του οξέος πού διασπάσθηκε (Δ) .

Η συγκέντρωση του οξέος πού διασπάσθηκε (Δ) θα είναι ίση μέ τήν ολική (H^+) μείον τή (H^+) πού προήλθε από τό H_2O και πού είναι ίση μέ (^-OH) .

Έτσι $C_A = (A) + [(H^+) - (^-OH)]$.

Μέ τόν ίδιο συλλογισμό γιά τήν άσθενή βάση συγκεντρώσεως C_B θα έχουμε:

$$C_B = (B) - [(H^+) - (^-OH)].$$

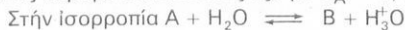
Ας δοϋμε λοιπόν τούς δύο τύπους:

$$C_A = (A) + [(H^+) - (^-OH)] \text{ ή } (A) = C_A - [(H^+) - (^-OH)]$$

και

$$C_B = (B) - [(H^+) - (^-OH)] \text{ ή } (B) = C_B + [(H^+) - (^-OH)]$$

καί ἄς πάρουμε ἓνα ἄσθενές ὄξύ μέ $C_A = 0,1 \text{ M}$.



$$K_{eq} = \frac{(B) \times (H^+)}{(A) \times (H_2O)}$$

Ἐπειδὴ τὸ διάλυμα εἶναι ὑδατικό ἢ (H_2O) θὰ εἶναι πρακτικά σταθερὴ ($55,5 \text{ M}$) Ἐπομένως:

$$55,5 K_{eq} = K_a = \frac{(B)}{(A)} (H^+)$$

ὅπου: K_a εἶναι ἡ **σταθερὰ διαστάσεως** τοῦ ὀξέος καὶ ἔχομε:

$$(H^+) = K_a \frac{(A)}{(B)} = K_a \frac{C_A - [(H^+) - (OH^-)]}{C_B + [(H^+) - (OH^-)]}$$

Τὸ K_a ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴ θερμοκρασία καὶ ἀπὸ τὴν παρουσία ἄλλων διαλυμένων ἐνώσεων μέσα στοῦ διάλυμα τοῦ ὀξέος Ὑπάρχουν πίνακες πού δίνουν τίς τιμές τῶν K_a τῶν διαφόρων ὀξέων σέ καθαρὰ διαλύματα.

Στὴ βιοχημεία, ἐπειδὴ τὸ περιβάλλον τοῦ ὀργανισμοῦ εἶναι σχετικὰ ὀρισμένο, οἱ τιμές τῶν K ἔχουν διορθωθεῖ γιὰ τίς συνθῆκες τοῦ ὀργανισμοῦ καὶ οἱ νέες τιμές χαρακτηρίζονται ὡς **φαινόμενες σταθερές διαστάσεως** καὶ σημειώνονται ὡς K'_a . Ἐδῶ θὰ χρησιμοποιήσουμε πάντοτε τὰ K'_a πού οἱ τιμές τους ἐπίσης δίνονται σέ πίνακες.

Γιὰ ἓνα διάλυμα ἄσθενοῦς ὀξέος $C_A = 0,1 \text{ M}$ καὶ $C_B = 0$ (δέν προσθέσαμε βάση). Τὸ (OH^-) εἶναι ἀμελητέο μπροστά στὰ (H^+) , γιὰτὶ ἓνα ὄξύ σέ συγκέντρωση $0,1 \text{ M}$ ἢ 10^{-1} M ἔστω καὶ μόνο $0,1\%$ ἂν διασταθεῖ θὰ δώσει:

$$\frac{10^{-1} \times 0,1}{100} = 10^{-4} \text{ M } (H^+).$$

Ἐπομένως τὸ (OH^-) θὰ εἶναι 10^{-10} M

Ἄρα ὁ τύπος γίνεται:

$$(H^+) = K'_a \frac{C_A - (H^+)}{(H^+)}$$

καὶ

$$(H^+)^2 + K'_a (H^+) - K'_a C_A = 0$$

ἢ

$$(H^+) = \frac{-K'_a + \sqrt{K'^2_a + 4 K'_a C_A}}{2}$$

Ἄν ἡ διάσταση τοῦ ὀξέος δέν εἶναι μεγάλη, τότε $C_A \gg (H^+)$ καὶ ὁ τύπος ἀπλοποιεῖται σέ:

$$(H^+) = K'_a \frac{C_A}{(H^+)} \quad \text{ἢ} \quad (H^+)^2 = K'_a C_A$$

$$2 \log (H^+) = \log K'_a + \log C_A$$

$$-\log (H^+) = \frac{-\log K'_a - \log C_A}{2} \quad \eta \quad pH = \frac{pK'_a - \log C_A}{2}$$

Αυτό τον τελευταίο τύπο τον χρησιμοποιούμε για να βρούμε το pH διαλύματος ασθενούς οξέος όταν η (OH^-) είναι άμελητέα και $C_A \gg (H^+)$. Έτσι σέ ένα διάλυμα οξικού οξέος 0,1 M για να βρούμε το pH θα βρούμε πρώτα από πίνακες το $pK'_a = 4,76$ και ύστερα $\log C = \log 10^{-1} = -1$.

$$\text{Έτσι το } pH = \frac{4,76 + 1}{2} = 2,38 + 0,5 = 2,88 \quad \eta \quad (H^+) = 1,32 \times 10^{-3}$$

Αν λύσουμε τη δευτεροβάθμια εξίσωση και θελήσουμε να βρούμε το pH της, δηλαδή αν δεν απαλείψουμε από τον αριθμητή τη (H^+) , θα έχουμε: $(H^+) = 1,31 \times 10^{-3}$ ή $pH = 2,882$. Τό σφάλμα, αν το pH υπολογισθεί με τον πρώτο τρόπο, είναι:

$$\frac{1,32 \times 10^{-3} - 1,31 \times 10^{-3}}{1,31 \times 10^{-3}} \times 100 = \frac{0,01}{1,31} \times 100 = 0,76\%.$$

Τώρα το πώς αυξάνει το σφάλμα όταν ελαττώνουμε τη C_A , και παραλείπουμε τη (H^+) από τον αριθμητή το δείχνει ο Πίνακας 1.7.1.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.7.1.

C_A	pH χωρίς (H^+) στον αριθμητή από την πρωτοβάθμια εξίσωση	(H^+)	pH από τη δευτεροβάθμια εξίσωση	(H^+)	% σφάλμα
10^{-1}	2,88	$1,32 \times 10^{-3}$	2,882	$1,31 \times 10^{-3}$	0,76%
10^{-2}	3,38	$4,17 \times 10^{-4}$	3,39	$4,09 \times 10^{-4}$	2,0 %
10^{-3}	3,88	$1,32 \times 10^{-4}$	3,91	$1,235 \times 10^{-4}$	6,9 %
10^{-4}	4,38	$4,17 \times 10^{-5}$	4,47	$3,39 \times 10^{-5}$	23 %
10^{-5}	4,88	$1,32 \times 10^{-5}$	5,15	$0,71 \times 10^{-5}$	86 %

Με αυτό τον τρόπο πολύ εύκολα μπορούμε να βρούμε το pH όποιοιδήποτε διαλύματος οξικού οξέος.

Δηλαδή ένα διάλυμα οξικού οξέος 0,03 M = 3×10^{-2} M.

καί: $\log C_A = \log 3 + \log 10^{-2} = 0,48 - 2,00 = -1,52$, θα έχει:

$$pH = 2,38 + \frac{1,52}{2} = 3,14$$

Ας πάρουμε τώρα ένα διάλυμα οξικού οξέος με $C_A = 10^{-6}$.

Σύμφωνα με τον παραπάνω τύπο θα υπολογίσουμε ότι το pH είναι ίσο με:

$$2,38 + \frac{0,6}{2} = 5,38.$$

Δηλαδή: $(H^+) = 4,17 \times 10^{-6}$.

Αν χρησιμοποιήσουμε όμως τη δευτεροβάθμια εξίσωση και δεν παραλείψουμε από τον τύπο:

$$(H^+) = K_a \frac{C_A - (H^+)}{(H^+)}$$

τή (H^+) από τον αριθμητή, τότε από τη λύση της βρίσκουμε ότι το $pH = 6,02$, δηλαδή (H^+) = $9,5 \times 10^{-7}$. Τό σφάλμα που κάνομε θά είναι:

$$\frac{4,17 \times 10^{-6} - 0,95 \times 10^{-6}}{0,95 \times 10^{-6}} \times 100 = \frac{322}{0,95} = 339\%.$$

“Αν μάλιστα φθάσαμε σέ συγκεντρώσεις τῆς τάξεως τοῦ 10^{-7} τό σφάλμα γίνεται ἀκόμα μεγαλύτερο. Στήν περίπτωση αὐτή δέν μπορούμε νά ἀγνοήσουμε τήν (OH). Ἐτσι ἂν ἔχομε ἓνα διάλυμα ὀξικοῦ ὀξέος $1,5172 \times 10^{-7} M$ ἡ τιμὴ τοῦ pH ὑπολογισμένη μέ τόν πλήρη τύπο (πραγματική τιμὴ) θά εἶναι 2×10^{-7} ἢ $pH = 6,70$. Ἡ τιμὴ ὑπολογισμένη μέ τὴ δευτεροβάθμια ἐξίσωση θά εἶναι $2,19 \times 10^{-7}$ ἢ $pH = 6,66$, δηλαδή σφάλμα 9,5%. Ἡ τιμὴ μέ τήν πρωτοβάθμια ἐξίσωση θά εἶναι $1,62 \times 10^{-6}$ ἢ $pH = 5,79$, δηλαδή σφάλμα 710%.

Ἐπομένως στήν περίπτωση τοῦ ὀξικοῦ ὀξέος μπορούμε νά χρησιμοποιοῦμε τήν πρωτοβάθμια ἐξίσωση γιά διαλύματα πάνω ἀπὸ $10^{-2} M$ ἢ 10 mM. Τὴ δευτεροβάθμια ἐξίσωση γιά διαλύματα ἀπὸ $10^{-2} M$ ὠς $10^{-6} M$ (10 mM ὠς 1 μM).

1.8 Ἀσθενὴς βάση μέσα στό νερό – Τό pH τῆς.

Τόν ἴδιο ἀκριβῶς τύπο μπορούμε νά χρησιμοποιήσουμε γιά νά ὑπολογίσουμε καί τό pH μιᾶς ασθενοῦς βάσεως. Εἶδαμε ὅτι:

$$(H^+) = K'_a \frac{(A)}{(B)} = K'_a \frac{C_A - [(H^+) - (OH)]}{C_B + [(H^+) - (OH)]}$$

Προσθέτομε στό νερό μιὰ ασθενή βάση B συγκεντρώσεως C_B . Αὐτὴ θά ἀντιδράσει σύμφωνα μέ τήν ἐξίσωση $B + H_2O \rightleftharpoons A + OH^-$:

$$K'_{eq} = \frac{(A)(OH)}{(B)(H_2O)}$$

Θά δώσει δηλαδή OH^- καί τό συζυγές ὀξύ A.

Τό (H_2O) $K'_{eq} = K'_b = \frac{(A)}{(B)} (OH)$ εἶναι ἡ σταθερά διαστάσεως τῆς βάσεως.

Δηλαδή:

$$K'_b = \frac{(A)}{(B)} \times \frac{K_w}{(H^+)} \quad (1)$$

Τό συζυγές ὀξύ A ὅμως δίνει τήν ἀντίδραση $A + H_2O \rightleftharpoons B + H_3O^+$ καί ἡ σταθερά διαστάσεως εἶναι:

$$K'_a = \frac{(B)(H^+)}{(A)} \quad (2)$$

Ἄν πολλαπλασιάσουμε τήν (1) μέ τὴ (2) βρίσκουμε:

$$K'_b \cdot K'_a = \frac{(A)}{(B)} \cdot \frac{K_w}{(H^+)} \cdot \frac{(B)}{(A)} \cdot (H^+) = K_w$$

επομένως $K'_b = \frac{K_w}{K'_a}$. Αντικαθιστώντας στο τύπο (1) το K'_b βρίσκουμε:

$$\frac{K_w}{K'_a} = \frac{(A)}{(B)} \quad \frac{K_w}{(H^+)} \quad \eta \quad (H^+) = K'_a \frac{(A)}{(B)}$$

όπου: K'_a είναι η σταθερά διαστάσεως του συζυγούς όξέος της βάσεως.

Έτσι όταν προσθέσουμε στο νερό μία βάση συγκεντρώσεως C_B , έπειδή $C_A = 0$

$$(\text{δέν προσθέσαμε όξύ}) \quad \eta \quad (H^+) = K'_a \frac{-(H^+) + (OH^-)}{C_B + (H^+) - (OH^-)}$$

Σύμφωνα με όσα είπαμε πριν, η (H^+) σε αυτή την περίπτωση θα είναι άμελητά μπροστά στα (OH^-) για συγκεντρώσεις βάσεως πάνω από $10^{-5} M$

$$\text{Έτσι ο τύπος γίνεται: } (H^+) = K'_a \frac{(OH^-)}{C_B - (OH^-)}$$

$$\text{καί έπειδή } (OH^-) = \frac{K_w}{(H^+)}, \text{ τότε } C_B (H^+)^2 - K_w (H^+) - K'_a K_w = 0.$$

Επίσης για ένα διάλυμα που το $C_B \gg (OH^-)$ (όταν η διάσταση του νερού που προκαλεί η βάση είναι μικρή μπροστά στο C_B) ή (OH^-) μπορεί να άπαλειφθεί.

Έτσι καταλήγουμε στον τύπο:

$$(H^+) = K'_a \frac{(OH^-)}{C_B} = K'_a \frac{K_w / (H^+)}{C_B} = \frac{K'_a K_w}{C_B (H^+)}$$

$$\text{καί } (H^+)^2 = \frac{K'_a K_w}{C_B} \quad 2 \log (H^+) = \log K'_a + \log K_w - \log C_B$$

$$-\log (H^+) = \frac{-\log K'_a - \log K_w + \log C_B}{2}$$

$$\text{Τό } pH = \frac{pK'_a + 14 + \log C_B}{2}$$

Αυτό τον τύπο χρησιμοποιούμε για να βρούμε το pH διαλύματος ασθενούς βάσεως, όταν η (H^+) είναι άμελητά και $C_B \gg (OH^-)$.

Αυτά που είπαμε για την περίπτωση του ασθενούς όξέος ισχύουν και για την ασθενή βάση. Μπορούμε να κάνουμε έναν παρόμοιο πίνακα με εκείνον που κάναμε για το όξικό όξύ παίρνοντας ως βάση την άμμωνία με $pK'_a = 9,25$.

1.9 Τά pH διαλύματος ισχυρού όξέος όταν προσθέτομε ισχυρή βάση – Διαγράμματα καί μελέτη διαγραμμάτων.

Άς πάρουμε τώρα ένα ισχυρό όξύ καί ας δούμε τί συμβαίνει όταν προσθέτομε μία ισχυρή βάση.

Ξαναγυρίζομε στή σχέση $C_A = (H^+) - (OH^-)$ του ισχυρού όξέος καί $C_B = (OH^-) - (H^+)$ τής ισχυρής βάσεως.

Ίσχυρό όξύ στό νερό σημαίνει ότι: $\text{H}^+ \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + ^-\text{Cl}$.

Δηλαδή ή βάση H_2O άντέδρασε καί έδωσε τό συζυγές όξύ H_3O^+ . Ίσχυρή βάση στό νερό σημαίνει ότι:



Δηλαδή τό όξύ H_2O άντέδρασε καί έδωσε τή συζυγή βάση ^-OH .

Όταν σέ διάλυμα ίσχυρού όξέος (HCl) προσθέτομε ίσχυρή βάση (NaOH) τότε γίνεται ή αντίδραση:



ή απλούστερα: $\text{H}^+ + ^-\text{OH} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}.$

Έκείνο δηλαδή πού σχηματίζεται είναι H_2O . Δηλαδή κάθε φορά πού προσθέτομε βάση, ή συγκέντρωση τοῦ όξέος καί έπομένως ή (H^+) , γίνεται $C_A - C_B$ έφόσον τό $C_A - C_B > 10^{-6}$. Διαφορετικά τό $C_A - C_B = (\text{H}^+) - (^-\text{OH})$

$$\eta \quad C_A - C_B = (\text{H}^+) - \frac{K_w}{(\text{H}^+)} \quad \eta \quad (\text{H}^+)^2 - (C_A - C_B)(\text{H}^+) - K_w = 0$$

Όταν εξουδετερωθοῦν όλα τά H^+ τοῦ όξέος $C_A - C_B = 0$ καί $(\text{H}^+) - (^-\text{OH}) = 0$, δηλαδή $(\text{H}^+) = (^-\text{OH}) = 10^{-7}$.

Άν συνεχίσομε νά προσθέτομε βάση από 10^{-7} ως 10^{-8} τότε:

$$C_A - C_B = (\text{H}^+) - (^-\text{OH}).$$

Πέρα από $\text{pH } 10^{-8}$ ή (H^+) είναι άμελητέα καί $C_A - C_B = - (^-\text{OH})$

$$\eta \quad C_A - C_B = - \frac{K_w}{(\text{H}^+)}.$$

$$\text{Τό } \text{pH} = \log (C_B - C_A) + 14$$

Άς πάρομε ένα παράδειγμα $\text{HCl } 1 \text{ M}$ καί άς προσθέσομε NaOH . Έκείνο πού μās ενδιαφέρει είναι νά δοῦμε πώς αλλάζει τό pH καθώς προσθέτομε τή βάση.

Στό άρχικό διάλυμα $\text{pH} = -\log C_A = -\log 1 = -\log 10^0 = 0$, καί θά περιέχει 1 M Cl^- , 1 M H^+ $55,4 - 1 = 54,4 \text{ M H}_2\text{O}$, $10^{-14} \text{ M } ^-\text{OH}$. Προσθέτομε τώρα τόση βάση ώστε $C_B = 10^{-1} \text{ M}$, δηλαδή τό $1/10$ τής C_A . Θά εξουδετερωθεί έπομένως τό $1/10$ τής C_A καί τό διάλυμα θά έχει τώρα $1 \text{ M } ^-\text{Cl}$, $0,9 \text{ M H}^+$, $54,5 \text{ M H}_2\text{O}$, $0,1 \text{ M Na}^+$ καί:

$$\frac{10^{-14} \text{ M}^2}{0,9 \text{ M}} = 1,1 \times 10^{-14} \text{ M } ^-\text{OH}$$

Δηλαδή $\text{pH} = 0,046$.

Άν προσθέσομε τώρα άλλη τόση βάση ώστε $C_B = 2 \times 10^{-1}$, θά έχομε $1 \text{ M } ^-\text{Cl}$, $0,8 \text{ M H}^+$, $54,6 \text{ M H}_2\text{O}$, $0,2 \text{ M Na}^+$ καί:

$$\frac{10^{-14} \text{ M}^2}{0,8 \text{ M}} = 1,25 \times 10^{-14} \text{ M } ^-\text{OH} \text{ δηλαδή } \text{pH} = 0,0969.$$

Άν συνεχίσομε τήν πρόσθεση τής βάσεως ανά 10^{-1} M , θά βροῦμε τίς παρακάτω τιμές (Πίνακας 1.9.1).

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.9.1.

Όγκομέτρηση Ισχυρού όξέος με Ισχυρή βάση.

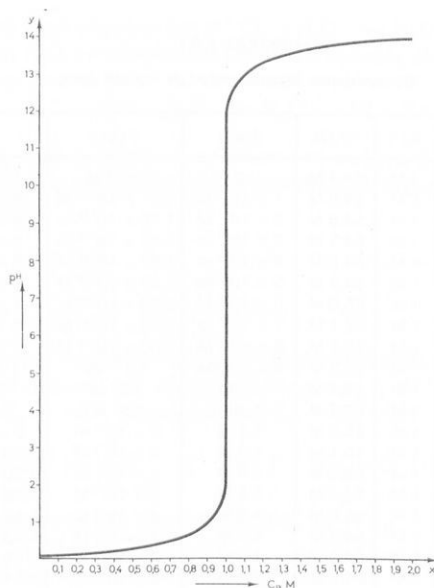
$C_A - C_B$	C_B	(Cl^-)	(H_2O)	(Na^+)	(OH^-)	(H^+)	pH
1 M	0	1 M	54,4 M	0	10^{-14} M	1 M	0
9×10^{-1} M	1×10^{-1} M	1 M	54,5 M	1×10^{-1} M	$1,1 \times 10^{-14}$ M	9×10^{-1} M	0,046
8×10^{-1} M	2×10^{-1} M	1 M	54,6 M	2×10^{-1} M	$1,25 \times 10^{-14}$ M	8×10^{-1} M	0,097
7×10^{-1} M	3×10^{-1} M	1 M	54,7 M	3×10^{-1} M	$1,43 \times 10^{-14}$ M	7×10^{-1} M	0,155
6×10^{-1} M	4×10^{-1} M	1 M	54,8 M	4×10^{-1} M	$1,67 \times 10^{-14}$ M	6×10^{-1} M	0,222
5×10^{-1} M	5×10^{-1} M	1 M	54,9 M	5×10^{-1} M	$2,00 \times 10^{-14}$ M	5×10^{-1} M	0,301
4×10^{-1} M	6×10^{-1} M	1 M	55,0 M	6×10^{-1} M	$2,50 \times 10^{-14}$ M	4×10^{-1} M	0,398
3×10^{-1} M	7×10^{-1} M	1 M	55,1 M	7×10^{-1} M	$3,33 \times 10^{-14}$ M	3×10^{-1} M	0,523
2×10^{-1} M	8×10^{-1} M	1 M	55,2 M	8×10^{-1} M	$5,00 \times 10^{-14}$ M	2×10^{-1} M	0,699
1×10^{-1} M	9×10^{-1} M	1 M	55,3 M	9×10^{-1} M	10^{-13} M	1×10^{-1} M	1,000
0	1 M	1 M	55,4 M	1 M	10^{-7} M	10^{-7} M	7,000
	1,1 M	1 M	55,3 M	1,1 M	10^{-1} M	10^{-13} M	13,000
	1,2 M	1 M	55,2 M	1,2 M	2×10^{-1} M	5×10^{-14} M	13,300
	1,3 M	1 M	55,1 M	1,3 M	3×10^{-1} M	$3,33 \times 10^{-14}$ M	13,470
	1,4 M	1 M	55,0 M	1,4 M	4×10^{-1} M	$2,50 \times 10^{-14}$ M	13,600
	1,5 M	1 M	54,9 M	1,5 M	5×10^{-1} M	$2,00 \times 10^{-14}$ M	13,700
	1,6 M	1 M	54,8 M	1,6 M	6×10^{-1} M	$1,67 \times 10^{-14}$ M	13,780
	1,7 M	1 M	54,7 M	1,7 M	7×10^{-1} M	$1,43 \times 10^{-14}$ M	13,850
	1,8 M	1 M	54,6 M	1,8 M	8×10^{-1} M	$1,25 \times 10^{-14}$ M	13,900
	1,9 M	1 M	54,5 M	1,9 M	9×10^{-1} M	$1,11 \times 10^{-14}$ M	13,960
	2,0 M	1 M	54,4 M	2,0 M	1 M	10^{-14} M	14,000

Ο Πίνακας 1.9.1 μᾶς δίνει ἄρκετές πληροφορίες τίς ὁποῖες ὁμως εὐκολότερα τίς βλέπομε σέ ἓνα διάγραμμα. Οἱ πληροφορίες στό διάγραμμα εἶναι περισσότερες. Ἐδῶ ἔχομε δύο μεγέθη πού τό ἓνα ἐξαρτᾶται ἀπό τό ἄλλο. Δηλαδή τή C_B καί τό pH.

Ὅταν ἀλλάζομε πειραματικά τή C_B ἀλλάζει καί τό pH. Γι' αὐτό ἡ C_B ὀνομάζεται **ἀνεξάρτητη μεταβλητή** x . Τίς τιμές της τίς σημειώνομε στόν ἄξονα τῶν x τοῦ συστήματος τῶν ὀρθογωνίων συντεταγμένων x, y . Ἀντίθετα τό pH πού ἀλλάζει ἐπειδή ἀλλάζει ἡ C_B ὀνομάζεται **ἐξαρτώμενη μεταβλητή** y καί τίς τιμές του τίς σημειώνομε στόν ἄξονα τῶν y . Γιά συντομία σημειώνομε: $pH = f(C_B)$ πού σημαίνει ὅτι τό pH εἶναι συνάρτηση τοῦ C_B .

Ἀπό τό διάγραμμα (σχ. 1.9) βλέπομε ὅτι ὅταν αὐξάνεται ἡ C_B ἀπό 0 σέ 0,9 M, τό pH αὐξάνεται ἀπό 0,046 σέ 1,00. Γιά μιά αὐξηση τῆς C_B ἀπό 0,9 σέ 1,1, τό pH ἀλλάζει ἀπό 1 σέ 13. Στή συνέχεια αὐξάνοντας τό C_B ἀπό 1,1 σέ 2,0 τό pH πάλι αὐξάνεται ἀπό 13 σέ 14.

Ἐπίσης ἔχοντας τό διάγραμμα μποροῦμε γιά ὁποιαδήποτε τιμή τῆς C_B μεταξύ 0 καί 2, νά βροῦμε τήν ἀντίστοιχη τιμή τοῦ pH ἂν τραβήξομε μιά κάθετη γραμμή ἀπό τό σημεῖο τοῦ C_B στόν ἄξονα τῶν x μέχρι νά συναντήσῃ τή γραμμή τοῦ διαγράμματος καί ἀπό τό σημεῖο τοῦ y νά φέρομε μιά ὀριζόντια γραμμή ὡς τόν ἄξονα τῶν y . Ἡ τιμή πού θά διαβάσομε στόν ἄξονα τῶν y θά εἶναι τό pH πού ἀντιστοιχεῖ στό C_B πού θέλομε. Τό ἀκριβῶς ἀντίθετο κάνομε γιά νά βροῦμε πόσο C_B πρέπει νά ἔχομε στό διάλυμα τοῦ 1 M ὁξέος γιά νά ἔχομε ἓνα ὀρισμένο pH. Ἄν ἔχομε στό διάλυμα 1,05 M C_B τό pH θά εἶναι 12,70. Ἀντίθετα γιά νά ἔχομε pH 1,30 πρέπει



•Σχ. 1.9.

Καμπύλη $\text{pH} = f(C_B)$ για ισχυρό όξύ και ισχυρή βάση.

νά έχουμε $0,95 \text{ M } C_B$. Αυτές τις πληροφορίες δέν μπορούμε νά τίς έχουμε από τόν πίνακα. Σημειώνουμε ότι τά διαγράμματα διαβάζονται πιό εύκολα από τούς πίνακες.

1.10 Τά pH διαλύματος ασθενούς οξέος όταν προσθέτουμε ισχυρή βάση.

“Ας δοῦμε τώρα τί γίνεται όταν όγκομετρήσουμε ένα ασθενές όξύ μέ μία ισχυρή βάση.

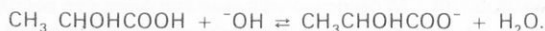
Παίρνομε γιά παράδειγμα τό γαλακτικό όξύ ($\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$) $0,1 \text{ M}$ $\text{p}K'_a = 3,86$ ή $K'_a = 1,38 \times 10^{-4}$. Πάλι από τήν τύπο:

$$[\text{H}^+] = K'_a \frac{C_A - [(\text{H}^+) - (\text{OH}^-)]}{C_B + [(\text{H}^+) - (\text{OH}^-)]}$$

βλέπομε ότι πρίν άρχίσουμε τήν όγκομέτρηση $C_B = 0$ καί ως όξύ πού είναι $(\text{H}^+) \gg (\text{OH}^-)$ καί άν έχουμε $C_A \gg (\text{H}^+)$:

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K'_a - \log C}{2}$$

“Όταν προσθέσουμε ισχυρή βάση π.χ. OH^- , τότε θά γίνει ή αντίδραση:



"Όση βάση OH^- προσθέτουμε τόση συζυγής βάση C_B ($\text{CH}_3\text{CHOHCOO}^-$) δημιουργείται. Επομένως ή συζυγής βάση θά είναι όση OH^- προσθέσαμε σύν εκείνη πού προέρχεται από τή διάσταση του γαλακτικού όξέος:



Αυτή πού προήλθε από τό γαλακτικό όξύ θά είναι ίση μέ τή (H^+) μείον τή $(\text{H}^+) = (\text{OH}^-)$ πού προέρχεται από τό νερό, δηλαδή $(\text{H}^+) - (\text{OH}^-)$.

Επομένως: $(\text{B}) = (\text{C}_B) + [(\text{H}^+) - (\text{OH}^-)]$. Πάλι ως όξινό διάλυμα $(\text{H}^+) \gg (\text{OH}^-)$.

"Αν προβλέπομε ότι $\text{C}_B \gg (\text{H}^+)$ τότε:

$$(\text{H}^+) = K'_a \frac{\text{C}_A - \text{C}_B}{\text{C}_B} \quad \eta \quad \text{pH} = \text{pK}'_a + \log \frac{\text{C}_B}{\text{C}_A - \text{C}_B}$$

"Αν όμως C_B είναι κοντά στό (H^+) τότε:

$$(\text{H}^+) = K'_a \frac{\text{C}_A - \text{C}_B}{\text{C}_B + (\text{H}^+)} \quad \text{καί} \quad (\text{H}^+)^2 + \text{C}_B (\text{H}^+) - K'_a (\text{C}_A - \text{C}_B) = 0$$

καί λύνουμε τή δευτεροβάθμια εξίσωση.

Στή συνθηόστερη περίπτωση τό pH βρίσκεται από τά:

$$\text{pH} = \text{pK}'_a + \log \frac{\text{C}_B}{\text{C}_A - \text{C}_B} \quad \eta \quad \text{γενικά} \quad \text{pH} = \text{pK}'_a + \log \frac{(\text{βάση})}{(\text{όξύ})}$$

όπου βάση καί όξύ είναι συζυγή. (Εξίσωση Henderson - Hasselbach).

"Ετσι κάνοντας τούς ύπολογισμούς γιά ένα διάλυμα γαλακτικού όξέος ή όξικού όξέος ($\text{pK}'_a = 4,76$) ή δισόξινου φωσφορικού καλίου ($\text{pK}'_a = 7,20$) καί NaOH όπως κάναμε καί στήν προηγούμενη όγκομέτρηση μέ τό ύδροχλωρικό όξύ, έχομε τόν Πίνακα 1.10.1 καί τό αντίστοιχο διάγραμμα (σχ. 1.10).

"Από τόν πίνακα καί κυρίως από τά διαγράμματα παρατηρούμε ότι:

1) Στήν άρχή τής όγκομετρήσεως καί μέχρι C_B 20 mM τό pH ανεβαίνει σχετικά άπότομα· από C_B 20 mM μέχρι C_B 90 mM τό pH ανεβαίνει λίγο καί από C_B 90 mM μέχρι C_B 100 mM τό pH ανεβαίνει πολύ άπότομα. Αυτό μπορούμε νά τό έκφράσσομε πίο συγκεκριμένα έχοντας ύπόψη μας ότι ένα μέτρο τής γωνίας πού σχηματίζει μιά γραμμή στό διάγραμμα μέ τόν άξονα τών x είναι ή κλίση τής. "Ετσι όσο ή γραμμή πάει νά γίνει κάθετη στόν άξονα τών x, σχηματίζει μεγάλη γωνία — έχει μεγάλη κλίση, όσο ή γραμμή γίνεται όριζόντια στόν άξονα τών x ή γωνία μικραίνει — έχει μικρή κλίση.

"Ετσι στήν περίπτωση μας λέμε ότι στήν άρχή τής όγκομετρήσεως καί μέχρι C_B 20 mM ή κλίση τής γραμμής είναι σχετικά μεγάλη όταν συγκριθεϊ μέ τό επόμενο τμήμα τής γραμμής τής οποίας ή κλίση είναι πολύ μικρή μέχρι τό C_B 90 mM. "Από κεϊ καί πέρα ή κλίση τής γραμμής γίνεται πολύ μεγάλη μέχρι πού νά προσθέσομε 10 mM C_B περισσότερη από τό όξύ. "Από κεϊ καί πέρα ή κλίση τής γραμμής είναι ή ίδια μέ τήν κλίση πού έχει ένα ίσχυρό όξύ όταν όγκομετρείται μέ μιά ίσχυρή βάση, δηλαδή πολλή μικρή.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.10.1.

Όγκομέτρηση γαλακτικού, όξινο και διασώζονο φωσφορικού καλίου (100 mM)
μέ ισχυρή βάση.

$C_A - C_B$	C_B	Γαλακτικό $pH^{(1)}$	$pH^{(2)}$	Όξινο $pH^{(1)}$	H_2PO_4 $pH^{(1)}$
M 10^{-1}	M 0	2,43	2,438	2,88	4,67
9×10^{-2}	1×10^{-2}	2,91	2,95		6,25
8×10^{-2}	2×10^{-2}	3,25	3,27	4,15	6,59
7×10^{-2}	3×10^{-2}	3,49	3,50	4,39	6,83
6×10^{-2}	4×10^{-2}	3,68	3,69	4,58	7,02
5×10^{-2}	5×10^{-2}	3,86	3,86	4,76	7,20
4×10^{-2}	6×10^{-2}	4,04	4,04	4,94	7,38
3×10^{-2}	7×10^{-2}	4,23	4,23	5,13	7,57
2×10^{-2}	8×10^{-2}	4,46	4,46	5,36	7,80
1×10^{-2}	9×10^{-2}	4,81	4,81	5,71	8,15
$0,9 \times 10^{-2}$	$9,1 \times 10^{-2}$	4,86	4,86	5,76	8,20
$0,8 \times 10^{-2}$	$9,2 \times 10^{-2}$	4,92	4,92	5,82	8,26
$0,7 \times 10^{-2}$	$9,3 \times 10^{-2}$	4,98	4,98	5,88	8,32
$0,6 \times 10^{-2}$	$9,4 \times 10^{-2}$	5,06	5,06	5,96	8,40
$0,5 \times 10^{-2}$	$9,5 \times 10^{-2}$	5,14	5,14	6,04	8,48
$0,4 \times 10^{-2}$	$9,6 \times 10^{-2}$	5,24	5,24	6,14	8,58
$0,3 \times 10^{-2}$	$9,7 \times 10^{-2}$	5,37	5,37	6,27	8,71
$0,2 \times 10^{-2}$	$9,8 \times 10^{-2}$	5,55	5,55	6,45	8,89
$0,1 \times 10^{-2}$	$9,9 \times 10^{-2}$	5,86	5,86	6,76	9,20
0	10^{-1}	8,43	8,43	8,88	9,80

⁽¹⁾ pH υπολογισμένο με την εξίσωση Henderson - Hasselbach.

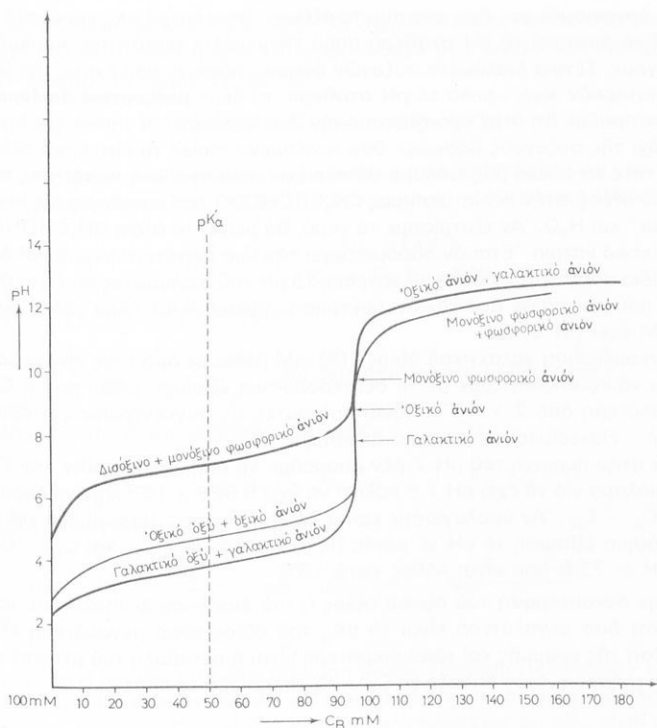
⁽²⁾ pH υπολογισμένο με τη δευτεροβάθμια εξίσωση.

2) Στο σημείο που στο διάλυμά μας υπάρχουν ακριβώς οι ίδιες συγκεντρώσεις βάσεως και όξeos:

α) τό $pH = pK'_a$, δηλαδή τό pK'_a ενός διαλύματος βάσεως και όξeos είναι τό pH όπου οι συγκεντρώσεις τής βάσεως και του όξeos είναι ίσες ή αλλιώς pK'_a είναι τό pH όπου τό μισό από τήν όλική συγκέντρωση του όξeos έχει γίνει ή συζυγής του βάση ή τό μισό τής βάσεως έχει γίνει τό συζυγές όξύ.

β) 'Η κλίση τής γραμμής στό pK'_a είναι μηδέν. Μέ άλλα λόγια, στό σημείο εκείνο ή γραμμή γίνεται παράλληλη μέ τόν άξονα τών x. Δηλαδή όταν ένα διάλυμα συζυγών όξeos - βάσεως βρίσκεται σέ αυτό τό $pH = pK'_a$ τότε τό pH αλλάζει ελάχιστα προσθέτοντας μικρές ποσότητες βάσεως ή όξeos. Αυτή ή ιδιότητα έχει τεράστια σημασία για τούς οργανισμούς.

Στόν Πίνακα 1.10.2 δίνονται τά pH τών διαφόρων ιστών. Άν τά pH αυτά δέν διατηρούνται σταθερά, ό οργανισμός δέν μπορεί νά ζήσει. Π.χ. αν τό pH του αίματος μας φθάσει από 7,40 στό 6,80 ή στό 7,70 δέν μπορούμε νά ζήσουμε όπως όταν ή θερμοκρασία μας από 37° C περάσει τούς 42° C ή κατέβει τούς 30° C.



Σχ. 1.10.

Όγκομέτρηση γαλακτικού όξέος, όξικου όξέος και διισόξινου φωσφορικού καλίου (100 mM) με ίσχυρή βάση.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.10.2.

Τιμές pH που έχουν όρισμένα βιολογικά ύγρά και ίστοι.

Όρος αίματος	7,35 – 7,45
Έγκεφαλονωτιαίο υγρό	7,35 – 7,45
Σάλιο	6,35 – 6,85
Γαστρικό υγρό	≈ 0,9
Παγκρεατικό υγρό	7,5 – 8,0
Έντερικό υγρό	7,0 – 8,0
Χοληφόρος πόρος ήπατος	7,4 – 8,5
Χοληφόρος πόρος χολής	5,4 – 6,9
Ούρα	4,8 – 7,5
Κόπρανα	7,0 – 7,5
Δάκρυα	7,4
Γάλα	6,6 – 6,9
Δέρμα (ένδοκυτταρικά)	6,2 – 7,5
Ήπαρ (παρεγχυματικά κύτταρα)	7,1 – 7,4

“Ετσι ο οργανισμός μας έχει συστήματα όξεων - βάσεων με pK'_a γύρω στο 7 για να μπορεί να διατηρεί το pH σταθερό παρά τις μεγάλες ποσότητες, κυρίως CO_2 που παράγομε. Τέτοια διαλύματα συζυγών όξεων - βάσεων που έχουν την ικανότητα να διατηρούν λίγο - πολύ το pH σταθερό, τα λέμε **ρυθμιστικά διαλύματα**.

γ) Παρατηρούμε ότι όταν προσθέσουμε την ίδια ποσότητα σε moles της ισχυρής βάσεως (όχι της συζυγούς βάσεως), όσα ιονιζόμενα moles του ισχυρού όξεος υπάρχουν, τότε το τελικό μας διάλυμα θα περιέχει πρακτικά ίσες ποσότητες του ανιόντος του όξεος, στην περίπτωση μας $CH_3CHOHCOO^-$ και κατιόντος της ισχυρής βάσεως Na^+ και H_2O . “Αν εξαιτίσουμε το νερό, θα μείνει το άλατι $CH_3CHOHCOO^- Na^+$, γαλακτικό νάτριο. “Ετσι αν πάρουμε τώρα την ίδια ποσότητα νερού και διαλύσουμε την ίδια ποσότητα γαλακτικού νατρίου, το pH του διαλύματος θα είναι το ίδιο με εκείνο που προέκυψε από την όγκομέτρηση, δηλαδή 8,43. “Αρα γαλακτικό νάτριο 0,1 M έχει pH 8,43.

Στήν όγκομέτρηση γαλακτικού όξεος 100 mM βλέπομε από τούς πίνακες ότι το pH πρέπει να το υπολογίζομε με τη δευτεροβάθμια εξίσωση μέχρι που η C_B να είναι μεγαλύτερη από 2×10^{-2} . Πάνω από αυτές τις συγκεντρώσεις ή εξίσωση Henderson - Hasselbach είναι πολύ ακριβής.

Φυσικά στην περιοχή του pH 7 δέν μπορούμε να απαλείφομε ούτε την (OH^-) . Π.χ. ένα διάλυμα για να έχει pH 7,5 πρέπει να έχει $9,998 \times 10^{-3} C_B$ και επομένως $2 \times 10^{-6} C_A - C_B$. “Αν υπολογίσομε και με τη Henderson - Hasselbach και με τη δευτεροβάθμια εξίσωση το pH γι’ αυτές τις συγκεντρώσεις C_B και $C_A - C_B$ θα βρούμε $pH = 7,56$ που είναι λάθος κατά 13%.

“Από την όγκομέτρηση του όξιου όξεος ή του δισόξινου φωσφορικού καλίου βλέπομε ότι όσο μεγαλύτερο είναι το pK'_a του όξεος τόσο μεγαλύτερη είναι ή αρχική κλίση της γραμμής και τόσο μικρότερη είναι ή μεταβολή του pH στο τέλος της όγκομετρήσεως, όταν δηλαδή το $C_A - C_B$ πλησιάζει το μηδέν.

1.11 Τά pH διαλύματος ασθενούς βάσεως όταν προσθέτομε ισχυρό όξύ.

“Όπως όγκομετρήσαμε ασθενές όξύ με ισχυρή βάση, μπορούμε να όγκομετρήσομε ασθενή βάση με ισχυρό όξύ. Π.χ. άμμωνία με HCl.

Πάντοτε θα ξεκινήσομε από τόν ένα, το γενικό τύπο:

$$(H^+) = K'_a \frac{(A)}{(B)} = K'_a \frac{C_A - [(H^+) - (OH^-)]}{C_B + [(H^+) - (OH^-)]}$$

“Εδώ το K'_a είναι το K'_a του συζυγούς όξεος. Το αρχικό διάλυμα, όπως είπαμε για την περίπτωση που έχομε διάλυμα ασθενούς βάσεως, θα έχει:

$$pH = \frac{14 + pK'_a + \log C}{2}$$

$$C_A = 0 \quad OH^- \gg H^+ \quad C_B \gg OH^-$$

“Όταν αρχίζομε την όγκομέτρηση με HCl θα γίνει ή αντίδραση:



καί ὅσα H^+ προσθέτομε τόσα NH_4^+ θά σχηματίζονται. Τό διάλυμά μας θά ἔχει συζυγές ὀξύ (A) = (NH_4^+) ὅσο H^+ προσθέσαμε σύν ἐκεῖνο πού προέρχεται ἀπὸ τὴν ἀντίδραση τῆς ἀμμωνίας μὲ H_2O :



Μέ τοὺς ἴδιους συλλογισμούς πού κάναμε γιὰ τὸ ἀσθενές ὀξύ καί ὅταν τὸ διάλυμα εἶναι ἀλκαλικό καί (^-OH) $\gg$ (H^+) καταλήγομε στὴν ἀντίστοιχη ἐξίσωση:

$$(\text{H}^+) = K'_a \frac{C_A + (^-\text{OH})}{(C_B - C_A) - (^-\text{OH})}$$

Ἄν τὸ $C_B - C_A \gg (^-\text{OH})$ τότε:

$$(\text{H}^+) = K'_a \frac{C_A + (^-\text{OH})}{C_B - C_A} \quad \text{καὶ ἀντικαθιστώντας } (^-\text{OH}) = \frac{K_w}{(\text{H}^+)}$$

καταλήγομε στὴ δευτεροβάθμια ἐξίσωση:

$$(C_B - C_A) (\text{H}^+)^2 - K'_a C_A (\text{H}^+) - K'_a K_w = 0.$$

Ἀλλὰ ἂν τὸ (^-OH) $\ll C_A$ τότε:

$$(\text{H}^+) = K'_a \frac{C_A}{C_B - C_A} \quad \text{καὶ} \quad \text{pH} = \text{p}K'_a + \log \frac{C_B - C_A}{C_A}.$$

Ἄρα ἔχομε ἀκριβῶς τὴν ἴδια ἐξίσωση μὲ τὴν ἐξίσωση Henderson - Hasselbach καί μποροῦμε νά βροῦμε εὐκόλα καί σωστά τὸ pH ὁποιοῦδήποτε διαλύματος πού νά περιέχει διάφορες C_B καί C_A , ἀρκεῖ νά μὴν ξεχάσουμε ὅτι $\text{p}K'_a$ εἶναι τὸ $\text{p}K'_a$ τοῦ συζυγοῦς ὀξέος, νά μὴν παραλείπομε τὰ (^-OH) ὅταν ἡ συγκέντρωσή τους εἶναι μεγαλύτερη ἀπὸ τὸ 1% τοῦ C_A καί τὸ τρίτο καί σπουδαιότερο νά προσέχομε πολὺ τίς ὑποδιαστολές καί τὰ σημεῖα + καί -.

Ὅταν μέσα στοῦ διάλυμα $C_B - C_A = C_A$ τότε $\text{pH} = \text{p}K'_a$. Ὅταν στοῦ διάλυμα προσθέσουμε ἀκριβῶς τὴν ἴδια ποσότητα ἰσχυροῦ ὀξέος, δηλαδή τὴν ποσότητα ἐκείνη πού θά ἐξουδετερώσει ὅλη τὴ βάση, τότε θά ἔχομε ἓνα διάλυμα τοῦ συζυγοῦς ὀξέος. Στὴν περίπτωση τοῦ $\text{NH}_4^+ \text{Cl}$, ὡς ἀσθενές ὀξύ θά ἔχει:

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K'_a - \log C}{2}.$$

Δηλαδή ἓνα διάλυμα 0,1 M $\text{NH}_4^+ \text{Cl}$ θά ἔχει $\text{pH} = 4,63 + 0,5 = 5,13$.

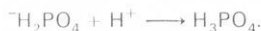
1.12 Περισσότερα ἰονιζόμενα ὕδρογόνα - Ρυθμιστικά διαλύματα - Ἴσοδύναμα βάρη - Κανονικά διαλύματα.

Ἐνα ὀξύ ἢ μιά βάση μπορεῖ νά ἔχει περισσότερο ἀπὸ μιά ἰονιζόμενη ὁμάδα.

Ἀπὸ ὅσα εἶπαμε ὡς τώρα, καταλαβαίνομε ὅτι ὁποιοῦδήποτε μερικά ἰονιζόμενο μόριο συμπεριφέρεται ὡς βάση ἢ ὡς ὀξύ ἀνάλογα μὲ τὸ pH τοῦ διαλύματός του.

Έτσι, ένα διάλυμα οξικού οξέος σε pH 9 βρίσκεται κάτω από τη μορφή της συζυγούς του βάσεως CH_3COO^- και μπορεί να δεχθεί H^+ . Άρα είναι βάση. Αντίθετα η αμμωνία σε pH 3 βρίσκεται κάτω από τη μορφή του συζυγούς της οξέος NH_4^+ . Άρα μπορεί να δώσει H^+ , άρα είναι οξύ.

Έτσι το φωσφορικό οξύ με τρία ιονιζόμενα H^+ και με $\text{pK}_1' = 2,14$, $\text{pK}_2' = 7,20$ και $\text{pK}_3' = 12,4$ σε pH 1 θα βρίσκεται σχεδόν όλο ως H_3PO_4 . Σε pH = 2,14 το μισό θα είναι H_3PO_4 και το άλλο μισό H_2PO_4^- . Σε αυτό το διάλυμα αν προσθέσουμε H^+ τότε θα γίνει:



Δηλαδή το H_2PO_4 θα είναι βάση. Αν προσθέσουμε OH^- τότε θα γίνει η αντίδραση:



και το H_2PO_4 θα είναι οξύ. Σε pH 5 πρακτικά όλο το φωσφορικό οξύ θα βρίσκεται κάτω από τη μορφή H_2PO_4 και σε pH 7,2 το μισό θα είναι ${}^2\text{HPO}_4$ και το άλλο μισό H_2PO_4 . Σε pH 10 όλο θα είναι ${}^2\text{HPO}_4$ και σε pH 12,4 το μισό θα είναι ${}^3\text{PO}_4$ και το μισό ${}^2\text{HPO}_4$.

Όπως βλέπουμε, με φωσφορικό οξύ μπορούμε να κάνουμε διάφορα ρυθμιστικά διαλύματα με pH γύρω στο 2, γύρω στο 7 και γύρω στο 12. Με το οξικό οξύ μπορούμε να κάνουμε ρυθμιστικά διαλύματα γύρω στο pH 5, με το γαλακτικό οξύ γύρω στο 4, ενώ με την αμμωνία γύρω στο 10.

Τα pH, όταν θα έχουν εξουδετερωθεί πλήρως κάθε ένα από τα υδρογόνα οξέος με περισσότερα από ένα ιονιζόμενα H βρέθηκε με ανάλογους υπολογισμούς που κάναμε πριν ότι είναι

$$\text{για το πρώτο: } \frac{\text{pK}_1' + \text{pK}_2'}{2} \text{ δηλ. για το φωσφορικό οξύ σε pH} = \frac{2,14 + 7,20}{2} = 4,67$$

$$\text{για το δεύτερο σε pH} = \frac{\text{pK}_2' + \text{pK}_3'}{2} = 9,8 \text{ και}$$

$$\text{για το τρίτο σε pH} = \frac{14 + \text{pK}_3' + \log C}{2}$$

δηλαδή ένα διάλυμα φωσφορικού οξέος 0,1 M όταν θα έχουν εξουδετερωθεί και τα τρία υδρογόνα του, δηλ. ένα διάλυμα Na_3PO_4 0,1 M θα έχει $\text{pH} = 7 + 6,2 + \log C = 13,2 - 0,5 = 12,7$. Ένα τέτοιο οξύ που το μόριό του μπορεί να δώσει περισσότερα από ένα ιονιζόμενα H ή αλλιώς το γραμμομόριό του μπορεί να δώσει περισσότερα από 6,023 $\times 10^{23}$ (άριθμός Avogadro) ιονιζόμενα H λέγεται **πολυσθενές οξύ**. Αντίστοιχα έχουμε και τις **πολυσθενείς βάσεις**.

Η ποσότητα του οξέος ή της βάσεως που μπορεί να δώσει ή να πάρει έναν αριθμό Avogadro H, λέγεται **ισοδύναμο βάρος** του οξέος ή της βάσεως. Ένα διάλυμα που περιέχει μία τέτοια ποσότητα, δηλαδή ένα ισοδύναμο βάρος στο l λέγεται **κανονικό διάλυμα** και παριστάνεται με το κεφαλαίο N. Έτσι το κανονικό διάλυμα

$$\text{μα του φωσφορικού οξέος} = \frac{1 \text{ mole } \text{H}_3\text{PO}_4}{3} \text{ στο l και γράφεται } 1\text{N } \text{H}_3\text{PO}_4 \text{ και}$$

$1\text{M H}_3\text{PO}_4 = 3\text{N H}_3\text{PO}_4$ ενώ $1\text{M HCl} = 1\text{N HCl}$. Έπομένως όταν όγκομετρούμε φωσφορικό όξύ με ισχυρή βάση για κάθε mole φωσφορικού όξέος, θέλουμε 3 moles NaOH για την πλήρη εξουδετέρωσή του.

Τό ίδιο καί ένα 10^{-4} M διάλυμα $\text{CO}_2 = 2 \times 10^{-4}\text{ N CO}_2$



Έντιστοιχα λέμε: $1\text{M H}_3\text{PO}_4 = 3\text{N}$ σάν όξύ
 $1\text{M NaH}_2\text{PO}_4 = 2\text{N NaH}_2\text{PO}_4$ σάν όξύ αλλά 1N ως βάση

$1\text{M Na}_2\text{HPO}_4 = 1\text{N Na}_2\text{HPO}_4$ ως όξύ, αλλά 2N ως βάση
 καί $1\text{M Na}_3\text{PO}_4 = 3\text{N}$ ως βάση.

Τό $1\text{M H}_2\text{CO}_3 = 2\text{N H}_2\text{CO}_3$ ως όξύ.

Τό $1\text{M NaHCO}_3 = 1\text{N}$ ως όξύ ή ως βάση.

Τό $1\text{M Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{N}$ ως βάση.

1.13 Ρυθμιστική ικανότητα.

Είπαμε ότι στό σημείο του pK'_a των καμπυλών πού είδαμε ως τώρα, ή γραμμή είναι παράλληλη με τόν άξονα των χ . Δεξιά καί άριστερά από αυτό τό σημείο ή γραμμή έχει κάποια κλίση. Παρατηρούμε ότι ή κλίση αυτή είναι μεγαλύτερη για ένα διάλυμα $0,1\text{ M}$ παρά για ένα διάλυμα 1M με τό ίδιο όξύ. Μέ άλλα λόγια τό $0,1\text{ M}$ αλλάζει εύκολότερα pH με την προσθήκη της ίδιας ποσότητας βάσεως. Έπίσης ή κλίση της γραμμής είναι διαφορετική για τά διάφορα όξέα. Έπομένως κάθε διάλυμα χαρακτηρίζεται από τό πόσο εύκολα αλλάζει τό pH του με την προσθήκη βάσεως ή όξέος.

Η ιδιότητα αυτή πού λέγεται **ρυθμιστική ικανότητα**, εκφράζεται ως ή μεταβολή (Δ = διαφορά) πού πρέπει να γίνει στη συγκέντρωση της ισχυρής βάσεως ή του όξέος για να πετύχουμε μεταβολή του pH κατά 1 μονάδα, δηλαδή:

$$\text{ρυθμιστική ικανότητα} = \frac{\Delta(\text{OH}) \text{ ή } \Delta(\text{H}^+)}{\Delta\text{pH}}$$

Όπου έχουμε μεγάλη κλίση της γραμμής, ή ρυθμιστική ικανότητα είναι μικρή. Όπου έχουμε μικρή κλίση της γραμμής, ή ρυθμιστική ικανότητα είναι μεγάλη. Τή μεγαλύτερη ρυθμιστική ικανότητα για τό ίδιο όξύ ή βάση της ίδιας συγκέντρωσης, την έχουμε στό $\text{pH} = \text{pK}'_a$. Μεγαλύτερη ρυθμιστική ικανότητα για τό ίδιο όξύ ή βάση στό ίδιο pH την έχουμε για τό όξύ ή τή βάση με μεγαλύτερη συγκέντρωση. Μεγαλύτερη ρυθμιστική ικανότητα στό pK'_a του όξέος ή της βάσεως έχουμε για τό όξύ ή τή βάση πού είναι ασθενέστερη (έχουν μεγαλύτερο pK'_a).

Προσπαθήστε να δικαιολογήσετε τίς πιό πάνω προτάσεις.

1.14 Μέτρηση του pH — Πεχάμετρο, Δείκτες.

Γιά να μετρήσουμε τό pH ενός διαλύματος, χρησιμοποιούμε τά **πεχάμετρα** (γερ-

μανικά τό pH προφέρεται πέ - χά). Τό ὄργανο αὐτό βασίζεται στό ὅτι δύο διαλύματα μέ διαφορετική (H^+) ἔχουν διαφορά ἡλεκτρικοῦ δυναμικοῦ. Ἐνας γυάλινος σωλήνας τοῦ ὄργανου πού λέγεται **ἡλεκτρόδιο**, περιέχει διάλυμα ὀρισμένης (H^+). Τό ὄργανο ἀνάλογα μέ τή διαφορά δυναμικοῦ κινεῖ μιά βελόνα μπροστά σέ μιά κλίμακα βαθμολογημένη ἀπό 0 ὡς 14. Τό ἡλεκτρόδιο ἐμβαπτίζεται στό διάλυμα τοῦ ἀγνωστου pH. Ἡ βελόνα θά μᾶς δείξει τό pH τοῦ ἀγνωστου διαλύματος.

Παλιότερα, ἀλλά καί σήμερα ἀκόμα, τά πεχάμετρα εἶχαν δύο ἡλεκτρόδια ἀντί γιά ἓνα. Τά πιό σύγχρονα πεχάμετρα δέν ἔχουν βελόνα καί κλίμακα· τό pH δείχνεται σέ αὐτά, ψηφιακά.

Ὁ ἄλλος τρόπος ὁ ὁποῖος εἶναι ἀπλούστερος, λιγότερο ἀκριβής καί πολύ εὐχρηστος εἶναι μέ δείκτες. **Δείκτες** σέ αὐτήν τήν περίπτωση λέμε ὀρισμένες ὀργανικές ἐνώσεις τῶν ὁποίων τό χρῶμα ἀλλάζει ἀνάλογα μέ τό pH. Αὐτό γίνεται γιατί οἱ δείκτες εἶναι ὀργανικά ὀξέα ἢ βάσεις μέ κάποιο χρῶμα καί ἡ συζυγής τους βάση ἢ ὀξύ ἔχει ἄλλο χρῶμα. Γιά παράδειγμα, ἡ ὀργανική ἐνωση φαινολοφθαλεΐνη κάτω ἀπό pH 8,3 εἶναι ἀχρωμη. Πάνω ἀπό pH 10,00 εἶναι κόκκινη.

Ἐπομένως τό συζυγές ὀξύ τῆς φαινολοφθαλεΐνης εἶναι ἀχρωμο, πάνω ἀπό pH 8,3 ἀρχίζει καί σχηματίζεται ἡ βάση καί ἐπομένως τό διάλυμα ροδίζει, σέ pH 10 ἡ φαινολοφθαλεΐνη βρίσκεται ὅλη στή βασική της μορφή πού εἶναι κόκκινη.

Ἐτσι, ὀγκομετρώντας διάλυμα HCl τό ὁποῖο περιέχει καί λίγες σταγόνες διαλύματος φαινολοφθαλεΐνης, μέ NaOH, μόλις τό pH θά ξεπεράσει τό 8,3 τό διάλυμα θά ἀρχίσει νά ροδίζει. Ἀλλά ἓνα διάλυμα HCl θά φθάσει τό pH 8,3 μόλις θά προσθέσουμε τό ἰσοδύναμο τῆς βάσεως. Μέ αὐτό τόν τρόπο ὀγκομετροῦμε ἓνα διάλυμα ἰσχυροῦ ὀξέος ἢ βάσεως. Ἄν ὅμως θέλομε νά ὀγκομετρήσουμε ἓνα διάλυμα ἄμω- νίας τό ὁποῖο, ἄς ποῦμε, ἔχει συγκέντρωση γύρω στό 0,1M, ἐπομένως τό pH τοῦ διαλύματός της ὅταν ἐξουδετερωθεῖ ἐντελῶς θά εἶναι γύρω στό:

$$\frac{9,25}{2} - \frac{\log 0,1}{2} = 4,63 + 0,5 = 5,13,$$

δέν μπορεῖ νά ὀγκομετρηθεῖ μέ δείκτη φαινολοφθαλεΐνης, ἀλλά μέ ἄλλο δείκτη πού νά ἀλλάζει χρῶμα γύρω στό 4. Τέτοιος δείκτης εἶναι τό p - Βενζολοσουλφονικό ὀξύ - ἄζω - διμεθυλανιλίνη (πορτοκαλί τοῦ μεθυλίου) πού ἀπό κίτρινο σέ pH 4,4 γίνεται κόκκινο σέ pH 3,1.

Τό ἡλιοτρόπιο εἶναι πολύ εὐχρηστος δείκτης γιά νά δεῖ κανεῖς ἂν ἓνα διάλυμα εἶναι ὀξινο ἢ ἀλκαλικό. Αὐτός ὁ δείκτης εἶναι κόκκινος κάτω ἀπό pH 5 καί μπλέ πάνω ἀπό pH = 8.

Ὁ Πίνακας 1.14.1 εἶναι ἓνας πίνακας μέ διαφορετικούς δείκτες. Σέ αὐτόν φαίνεται καί ἡ περιοχή τοῦ pH πού ἀλλάζουν χρῶμα.

Πιό εὐχρηστοί εἶναι οἱ δείκτες αὐτοί ὅταν ἔχουν προσροφηθεῖ σέ χαρτί. Στάζομε στό χαρτί μέ δείκτη μιά μικροσταγόνα ἀπό τό διάλυμα πού θέλομε νά δοῦμε τό pH. Τό χρῶμα πού θά πάρει τό χαρτί τό συγκρίνομε μέ μιά χρωματική κλίμακα πού ἡ κάθε της ἀπόχρωση ἀντιστοιχεῖ καί σέ κάποιο pH.

Υπάρχει ὁλόκληρη σειρά ἀπό χαρτιά μέ δείκτες πού μπορεῖ κανεῖς νά δεῖ καί διαφορά 0,2 pH. Π.χ. μπορεῖ νά δεῖ ὅτι ἓνα διάλυμα ἔχει pH 7,2 καί ὄχι 7,0 ἢ 7,4.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.14.1.

Μερικοί από τους πιο συνηθισμένους δείκτες, τα pK'_a τους και η περιοχή του pH που αλλάζουν χρώμα.

Δείκτης	pK'_a	Περιοχή pH	Χρώμα
Μπλέ της θυμόλης	1,7	1,2 - 2,8	Κόκκινο - Κίτρινο
Πορτοκαλί του μεθυλίου	3,5	3,1 - 4,4	Κόκκινο - Κίτρινο
Μπλέ της βρωμοκρεζόλης	4,0	3,0 - 4,6	Κίτρινο - Μπλέ
Πράσινο της βρωμοκρεζόλης	4,7	3,8 - 5,4	Κίτρινο - Μπλέ
Κόκκινο του μεθυλίου	5,1	4,2 - 6,3	Κόκκινο - Κίτρινο
Μπλέ της βρωμοθυμόλης	7,0	6,0 - 7,6	Κίτρινο - Μπλέ
Κόκκινο της φαινόλης	7,9	6,8 - 8,4	Κίτρινο - Κόκκινο
Μπλέ της θυμόλης	8,9	8,0 - 9,6	Κίτρινο - Μπλέ
Φαινολφθαλείνη	9,7	8,3 - 10,0	Άχρωμο - Κόκκινο
Κόκκινο του Κογκό	—	3,0 - 5,2	Μπλέ - Κόκκινο μώβ
Ήλιότροπο	—	5,0 - 8,0	Κόκκινο - Μπλέ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ

ΠΡΩΤΕΪΝΕΣ

2.1 Γενικά.

Τώρα πού γνωρίσαμε τό νερό θά είναι πιά εύκολο νά καταλάβομε τή διάταξη στό χῶρο καί ἐπομένως τόν τρόπο λειτουργίας τῶν κυριότερων περίπλοκων βιομορίων μέσα σέ αὐτό, δηλαδή τῶν πρωτεϊνῶν, τῶν ὑδατανθράκων, τῶν λιπῶν καί τῶν νουκλεϊνικῶν ὁξέων.

Θά ἀρχίσομε μέ τίς πρωτεΐνες, γιατί ὅπως τό λέει καί τό ὄνομα, ὁ ρόλος τους εἶναι πρωταρχικός γιά τή ζωή. Πράγματι εἶναι τά μόρια ἐκεῖνα πού ὄχι μόνο ἐπιτελοῦν τή μεγαλύτερη πολλαπλότητα λειτουργιῶν στόν ὀργανισμό, ἀλλά εἶναι καί δομικά συστατικά ὀρισμένων ἰσθῶν.

2.2 Λειτουργική διάκριση τῶν πρωτεϊνῶν.

Διακρίνονται σέ:

— **Ένζυμα**, οἱ καταλύτες τοῦ ὀργανισμοῦ πού εἶναι καί τά περισσότερα ἀπό τά εἶδη τῶν πρωτεϊνῶν.

— **Δομικές πρωτεΐνες**, ὅπως εἶναι τό κολλαγόνο, οἱ κερατίνες, ἡ ἐλαστίνη.

— **Συσταλτικές πρωτεΐνες**, ὅπως εἶναι οἱ μυοσίνες καί οἱ ἀκτίνες τῶν μυῶν.

— **Πρωτεΐνες μεταφορᾶς**, ὅπως εἶναι ἡ αἰμοσφαιρίνη, ἡ μυοσφαιρίνη, οἱ πρωτεΐνες τοῦ ὅρου τοῦ αἵματος.

— **Γενετικές πρωτεΐνες**, ὅπως εἶναι οἱ νουκλεοπρωτεΐνες, οἱ ἰσθόνες.

— **Ὁρμονικές πρωτεΐνες**, ὅπως εἶναι ἡ ἰνσουλίνη, ἡ γλυκαγόνη.

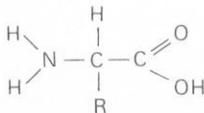
— **Ανοσοπρωτεΐνες**, ὅπως εἶναι οἱ γ - σφαιρίνες τοῦ ὅρου τοῦ αἵματος.

Ὅπως βλέπομε, οἱ λειτουργίες τῶν πρωτεϊνῶν εἶναι καί πολλές καί διάφορες.

Γιά νά καταλάβομε πῶς γίνεται αὐτά τά μόρια νά μποροῦν νά κάνουν τόσες πολλές δουλειές θά πρέπει πρῶτα νά δοῦμε τή δομή τους καί τή διάταξή τους στό νερό, γιατί ἡ λειτουργία τους στόν ὀργανισμό γίνεται μέσα στό νερό.

2.3 Οἱ Δομικές μονάδες τῶν πρωτεϊνῶν — Τά α-ἀμινοξέα.

Ὅπως εἶδαμε στό πρῶτο κεφάλαιο, οἱ δομικές μονάδες ὅλων τῶν πρωτεϊνῶν εἶναι τά ἀμινοξέα τοῦ γενικοῦ τύπου:



Τά αμινοξέα έχουν μία καρβοξυλική ομάδα και μία αμινομονάδα. Έπειδή έχουν την καρβοξυλική ομάδα είναι **όργανικά όξέα**. Σέ ένα οργανικό όξύ ή αρίθμηση των άνθράκων γίνεται μέ δύο τρόπους. Είτε 1,2,3 κλπ. αρχίζοντας από τόν άνθρακα τής καρβοξυλικής ομάδας, είτε α,β,γ κλπ. αρχίζοντας από τόν πρώτο άνθρακα δίπλα στην καρβοξυλική ομάδα.

Έπομένως τά αμινοξέα των πρωτεϊνών, έπειδή όλα έχουν μίαν αμινομάδα στό 2 ή α άνθρακα λέγονται 2 ή α - αμινοξέα. Έχει επικρατήσει νά λέγονται **α - αμινοξέα**.

Η διαφορά των α - αμινοξέων πού συνθέτουν τίς πρωτεΐνες είναι ό τέταρτος υποκαταστάτης του α - άνθρακα, ή ομάδα R.

Στίς πρωτεΐνες έχουν βρεθεί 20 διαφορετικά αμινοξέα και είναι διαφορετικά, γιατί έχουν διαφορετικές πλευρικές αλυσίδες, δηλαδή R ομάδες.

2.4 Η ταξινόμηση των αμινοξέων ανάλογα μέ την πολικότητα τής R ομάδας.

Από τούς διάφορους τρόπους ταξινομήσεως των αμινοξέων διαλέξαμε εκείνον πού τονίζει περισσότερο τό είδος των δεσμών τούς όποιους οι πλευρικές αλυσίδες των αμινοξέων κάνουν μέσα στό νερό. Οι δεσμοί αυτοί είναι τελικά εκείνοι πού θά καθορίσουν τή διάταξη τής πρωτεΐνης μέσα στόν οργανισμό, δηλαδή σέ νερό πού μέ ρυθμιστικά κρατά τό pH του συνήθως γύρω στό 7. Έτσι τά αμινοξέα ταξινομούνται ανάλογα μέ την πολικότητα τής R ομάδας τους άφοϋ ή καρβοξυλική και ή α - αμινική ομάδα είναι κοινή για όλα.

Οι κατηγορίες λοιπόν των αμινοξέων σύμφωνα μέ αυτήν την ταξινόμηση είναι τέσσερις:

- Άμινοξέα μέ μη πολικές ή υδρόφοβες R.
- Άμινοξέα μέ πολικές R, αλλά όχι ιονισμένες.
- Άμινοξέα μέ πολικά άρνητικά φορτισμένα ίόντα R.
- Άμινοξέα μέ πολικά θετικά φορτισμένα ίόντα R.

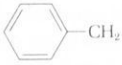
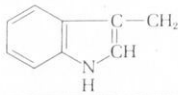
Μήν ξεχνάμε ότι έννοοϋμε φορτισμένα όταν τό pH είναι γύρω στό 7.

2.4.1 Άμινοξέα με μη πολικές ή υδρόφοβες R ομάδες.

Τά άμινοξέα αυτά είναι λιγότερο διαλυτά στο νερό από τά πολικά.

Άμινοξέα	R ομάδες	Συμβολισμός
Άλανίνη	$\text{CH}_3 - \text{C} \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$	Ala
Βαλίνη	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix} - \text{C} \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$	Val
Λευκίνη	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix} - \text{C} \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$	Leu
Ίσολευκίνη	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{C} \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$	Ile
Προλίνη	$\begin{matrix} & \text{H}_2 \\ & \\ \text{H}_2\text{C} & - \text{C} \\ & \\ \text{H}_2\text{C} & - \text{N} - \text{H} \end{matrix} - \text{C} \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{H} \end{matrix}$	Pro

Δύο με άρωματικό δακτύλιο

Φαινυλαλανίνη	 $- \text{C} \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$	Phe
Θρυπτοφάνη	 $- \text{C} \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$	Try

Ένα άμινοξύ που περιέχει S:

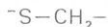
Μεθειονίνη	$\text{CH}_3 - \text{S} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$	Met
------------	--	-----

2.4.2 Άμινοξέα με πολικές ομάδες R, αλλά όχι ιονισμένες.

Σε αυτήν την κατηγορία ανήκουν άμινοξέα που είναι περισσότερο διαλυτά στο νερό, γιατί οι πολικές τους ομάδες R μπορούν να φτιάξουν δεσμούς υδρογόνου με το H_2O .

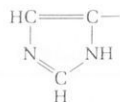
Άμινοξέα	R ομάδες	Συμβολισμός
Γλυκίνη	$H - C \begin{array}{l} \nearrow COOH \\ \searrow NH_2 \end{array}$	Gly
Σερίνη	$HO-CH_2 - C \begin{array}{l} \nearrow COOH \\ \searrow NH_2 \end{array}$	Ser
Θρεονίνη	$\begin{array}{c} OH \\ \\ CH_3 - C - C \begin{array}{l} \nearrow COOH \\ \searrow NH_2 \end{array} \\ \\ H \end{array}$	Thr
Κυστεΐνη	$HS-CH_2 - C \begin{array}{l} \nearrow COOH \\ \searrow NH_2 \end{array}$	Cys
Τυροσίνη	$HO - \text{C}_6\text{H}_4 - CH_2 - C \begin{array}{l} \nearrow COOH \\ \searrow NH_2 \end{array}$	Tyr
Ίστιδίνη	$\begin{array}{c} HC \\ \\ HN^+ \\ \\ C \\ \\ H \end{array} = C - CH_2 - C \begin{array}{l} \nearrow COOH \\ \searrow NH_2 \end{array}$	His
Άσπαραγίνη	$\begin{array}{c} NH_2 \\ \\ C \\ \\ O \end{array} - CH_2 - C \begin{array}{l} \nearrow COOH \\ \searrow NH_2 \end{array}$	Asn
Γλουταμίνη	$\begin{array}{c} NH_2 \\ \\ C \\ \\ O \end{array} - CH_2 - CH_2 - C \begin{array}{l} \nearrow COOH \\ \searrow NH_2 \end{array}$	Gln

Από αυτά τα αμινοξέα η κυστεΐνη έχει την $-SH$ ομάδα με $pK'_a = 8,33$. Επομένως καθώς πλησιάζει το pH προς την τιμή του 8, η κυστεΐνη αρχίζει και ιονίζει την $-SH$ ομάδα της και γίνεται:

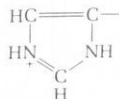


Αντίθετα η ιστιδίνη έχοντας την ομάδα του ιμιδαζολίου

μέ $pK'_a = 5,78$



καθώς ελαττώνεται το pH κάτω από 7 αρχίζει να ιονίζεται προς



Η πολικότητα της σερίνης, θρεονίνης και τυροσίνης οφείλεται στην ομάδα $-OH$, της άσπαργίνης και γλουταμίνης στην ομάδα NH_2 (αμιδική ομάδα) και της κυστεΐνης στην ομάδα $-SH$.



2.4.3 Αμινοξέα με R ομάδες πολικά αρνητικά φορτισμένα ιόντα.

Δύο αμινοξέα ανήκουν σε αυτήν την ομάδα που περιέχουν και μία δεύτερη καρβοξυλομάδα στο μόριό τους. Δηλαδή τό άσπαρτικό και γλουταμικό με $pK'_a = 3,86$ και $4,25$ αντίστοιχα.

Αμινοξέα	R ομάδες	Συμβολισμός
Άσπαρτικό	$\begin{array}{c} \text{O}^- \\ \\ \text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{NH}_2 \end{array} \end{array}$	Asp
Γλουταμικό	$\begin{array}{c} \text{O}^- \\ \\ \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{NH}_2 \end{array} \end{array}$	Glu

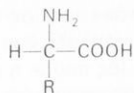
2.4.4 Άμινοξέα με R ομάδες πολικά θετικά φορτισμένα ιόντα.

Άμινοξέα	R ομάδες	Συμβολισμός
Λυσίνη	$\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{COOH})(\text{H})(\text{NH}_2)$	Lys
Άργινίνη	$\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{COOH})(\text{H})(\text{NH}_2)$	Arg

Η λυσίνη έχει μία δεύτερη αμινομάδα με $\text{pK}'_{\alpha} = 10,53$ στην πλευρική αλυσίδα. Έτσι η R ομάδα της είναι θετικά φορτισμένη σε $\text{pH} = 7,0$. Η άργινίνη έχει μία γουανιδιοομάδα με $\text{pK}'_{\alpha} = 12,48$. Καί αυτή είναι θετικά φορτισμένη σε $\text{pH} = 7,0$.

2.5 Στερεοχημεία αμινοξέων - D και L μορφές - Σύγκριση με γλυκεραλδεύδη.

Όλα τα αμινοξέα έχουν, όπως είπαμε, μία αμινομάδα και μία καρβοξυλομάδα συνδεδεμένη με τό α - άτομο άνθρακα. Έτσι ο α - άνθρακας των αμινοξέων έχει 4 διαφορετικούς υποκαταστάτες δηλαδή συνδέεται με 4 διαφορετικές ομάδες ή άτομα.



Τά άτομα άνθρακα πού συνδέονται σε μία αλυσίδα με 4 διαφορετικούς υποκαταστάτες λέμε πώς είναι **ασύμμετρα**. Έτσι ο α - άνθρακας των αμινοξέων είναι ασύμμετρος. Τί σημαίνει όμως αυτό και τί συνέπειες έχει;

Μόρια πού περιέχουν ένα ασύμμετρο άτομο άνθρακα, έχουν την ιδιότητα να στρέφουν τό επίπεδο του πολωμένου φωτός. Κάθε τέτοιο μόριο μπορεί νά υπάρξει σε δύο μορφές και με τέτοια διάταξη των ατόμων στό χώρο πού ή μία νά μήν μπορεί νά ταιριάζει με την άλλη, όπως δέν μπορεί νά ταιριάζει τό δεξί χέρι με τό αριστερό, αλλά νά είναι ή μία κατοπτρικό είδωλο της άλλης. Αυτές οι ενώσεις ονομάζονται **έναντιοίσομερές** ή **έναντιομερές** και τό φαινόμενο ονομάζεται **οπτική ισομέρεια** ή **έναντιοίσομέρεια** ή **έναντιομέρεια**. Στα σύγχρονα βιβλία τά μόρια πού στρέφουν τό επίπεδο του πολωμένου φωτός τά λέμε **χειρομορφικά** (έμφανίζουν τό φαινόμενο της χειρομορφίας). Τέτοια μόρια είναι εκείνα πού δέν ταιριάζουν με τό κατοπτρικό τους είδωλο.

Οι έναντιομερές μορφές μιάς ένωσης (θά τις λέμε έναντιομερή) έχουν όλες τις φυσικές ιδιότητες ίδιες, εκτός από τη φορά πού στρέφουν τό επίπεδο του πολωμένου φωτός. Αν ή μία μορφή στρέφει τό επίπεδο του πολωμένου φωτός π.χ.

κατά 22° δεξιά, ή άλλη θά τό στρέφει κατά 22° αριστερά. Γι' αυτό τό λόγο τά έναντιομερή λέγονται **οπτικοί αντίποδες**.

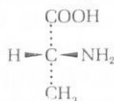
Τά έναντιομερή κατά κανόνα έχουν τίς ίδιες χημικές ιδιότητες. Έξαιρέσεις υπάρχουν όταν τά έναντιομερή, πού, όπως είπαμε, είναι ασύμμετρα μόρια, πρέπει νά αντιδράσουν μέ άλλα ασύμμετρα μόρια. Τότε υπάρχει ή πιθανότητα τό ένα έναντιομερές νά μπορεί νά αντιδράσει μέ τό καινούργιο ασύμμετρο μόριο, ενώ τό άλλο νά μήν μπορεί νά αντιδράσει. Παραδείγματα αὐτοῦ τοῦ φαινομένου θά δοῦμε στό Κεφάλαιο τῶν ἐνζύμων.

Τό πόσο ἀποφασιστικό ρόλο γιά τή λειτουργία τοῦ ὀργανισμοῦ παίζει αὐτό τό φαινόμενο, μπορούμε νά τό καταλάβουμε όταν δοῦμε ὅτι ὅλες οἱ πρωτεΐνες περιέχουν μόνο τή μιά έναντιομερή μορφή τῶν ἀμινοξέων καί καθόλου τήν ἄλλη. Τό ἴδιο καί οἱ πολυσακχαρίτες περιέχουν τή μιά έναντιομερή μορφή τῆς δομικῆς τους μονάδας πού εἶναι ασύμμετρο καί καθόλου τήν ἄλλη. Τό ἰσομοριακό μίγμα τῶν έναντιομερῶν λέγεται **ρακεμικό μίγμα**. Αὐτό δέ στρέφει τό ἐπίπεδο τοῦ πολωμένου φωτός, γιατί ή ἐπίδραση τῆς μιάς μορφῆς ἐξουδετερώνεται ἀπό τήν ἄλλη. Στήν περίπτωση αὕτη λέμε πώς τό ρακεμικό μίγμα εἶναι **οπτικά ἀνενεργό**.

Ἡ ὑπαρξη έναντιομερῶν εἶναι ἀποτέλεσμα τῆς τετραεδρικῆς διατάξεως τοῦ ἀνθρακα. Ὅπως τονίσαμε στό πρῶτο κεφάλαιο, ὁ ἀνθρακας ἔχει «σθένος» τέσσερα. Τά τέσσερα ἠλεκτρόνια τῆς ἐξωτερικῆς ἠλεκτρονιακῆς του στιβάδας μπορεί νά τά μοιράσει μέ τά ἠλεκτρόνια τεσσάρων ἀτόμων καί νά δημιουργηθοῦν τέσσερις ἀπλοί ὁμοιοπολικοί δεσμοί· δυνάμεις δηλαδή πού κρατοῦν τά τέσσερα ἄτομα σέ ὀρισμένες ἀποστάσεις ἀπό τό ἄτομο τοῦ ἀνθρακα. Οἱ δυνάμεις αὐτές, δεσμοί ὅπως τούς εἴπαμε, ἔχουν καί ὀρισμένη κατεύθυνση καί ἐπομένως οἱ γωνίες πού σχηματίζουν μεταξύ τους εἶναι ὀρισμένες. Ἐτσι βρέθηκε πειραματικά ὅτι τά τέσσερα ἄτομα πού συνδέονται μέ τόν ἀνθρακα, πού μοιράζονται δηλαδή μαζί του τά ἠλεκτρόνια τους, κρατῶνται σέ τέτοιες ἀποστάσεις καί σέ τέτοιες θέσεις ὥστε νά σχηματίζουν ἄν τά ἐνώσουμε μέ φανταστικές γραμμές ἕνα κανονικό τετράεδρο.

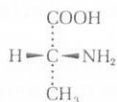
Ἐτσι, μιά ἔνωση τοῦ ἀνθρακα (ἄς πούμε ή ἀλανίνη) μέ τέσσερις ὑποκαταστάτες μπορούμε νά τήν παραστήσουμε προοπτικά ὅπως στό σχῆμα 2.5, ὅπου ὁ ασύμμετρος ἀνθρακας C εἶναι τό κέντρο τοῦ κανονικοῦ τετραέδρου μέ κορυφή τό COOH καί ἔδρα βάσεως τό τρίγωνο (δέ διαγράφεται στό σχῆμα) τήν H, NH₂, CH₃. Ὅπως εἶναι σχεδιασμένο τό τετράεδρο, οἱ δεσμοί C—H καί C—NH₂ ἔχουν φορά πρὸς ἑμᾶς, ἐνῶ οἱ δεσμοί C—COOH καί C—CH₃ ἔχουν φορά ἀντίθετη.

Γιά εὐκολία, τή διάταξη τήν ἀποτυπώνουμε στό χαρτί μέ τόν παρακάτω τύπο:



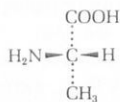
Ἄς μή ξεχνοῦμε ὅτι οἱ ὀριζόντιοι δεσμοί ἔχουν φορά πρὸς ἑμᾶς ἐνῶ οἱ κάθετοι ἔχουν φορά πρὸς τά πίσω.

Ἐχοντας αὐτά ὑπόψη μας μπορούμε νά δοῦμε τά έναντιομερή τῆς ἀλανίνης:

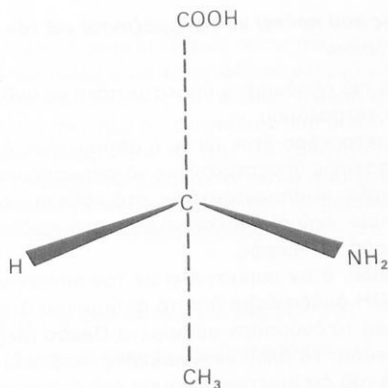


(α)

καί



(β)

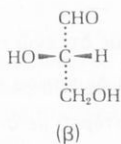
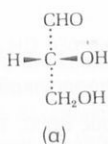


Σχ. 2.5.

Σχηματική παράσταση της αλανίνης όπου ο ασύμμετρος άνθρακας C βρίσκεται στο κέντρο του κανονικού τετράεδρου που έχει κορυφή το COOH και έδρα βάσεως το τρίγωνο (δὲ διαγράφεται στο σχήμα) H, NH₂, CH₃. Οι στικτοί δεσμοί C—COOH και C—CH₃ κατευθύνονται μακριά από τὸν παρατηρητή ενώ οἱ σκιασμένοι δεσμοί C—H και C—NH₂ κατευθύνονται πρὸς τὸν παρατηρητή.

Αὐτά τὰ δύο εἶναι ἀδύνατο νὰ ταιριάζουν τὸ ἓνα πάνω στοῦ ἄλλο ὅπως καὶ νὰ τὰ γυρίσουμε. Οἱ δύο αὐτές ἀλανίνες βρέθηκαν στή φύση. Ἡ μία στρέφει τὸ ἐπίπεδο τοῦ πολωμένου φωτός κατὰ μία γωνία πρὸς τὰ δεξιά, λέγεται **δεξιόστροφη** καὶ παριστάνεται μέ τὸ (+), καὶ ἡ ἄλλη στρέφει τὸ ἐπίπεδο τοῦ πολωμένου φωτός κατὰ τήν ἴδια γωνία, ἀλλά πρὸς τὰ ἀριστερά, λέγεται **ἀριστερόστροφη** καὶ παριστάνεται μέ τὸ (—). Ἡ μία λοιπὸν ἀλανίνη θὰ εἶναι ἡ (+) ἀλανίνη καὶ ἡ ἄλλη ἡ (—) ἀλανίνη. Κάθε ἔνωση πού ἔχει ἀσύμμετρο ἄτομο θὰ ἔχει δύο ἐναντιομερή, τὸ (+) καὶ τὸ (—).

Ἐκεῖνο πού μᾶς ἐνδιαφέρει ὅμως στή Βιοχημεία δέν εἶναι τόσο τὸ ἂν τὸ ἓνα ἐναντιομερές εἶναι (+) ἢ (—) ὅσο τὸ ποιά εἶναι ἡ σχετικὴ θέση τῶν ὑποκαταστατῶν γύρω ἀπὸ τὸ ἀσύμμετρο ἄτομο. Γιά νὰ καθορίσει κανεῖς τὴ σχετικὴ θέση τῶν ὑποκαταστατῶν θὰ πρέπει νὰ ὑπάρχει κάποιο πρότυπο καὶ νὰ ἀκολουθοῦνται ὀρισμένοι κανόνες πού θὰ ἐφαρμόσει γιά νὰ δεῖ τὸ μόριο. Πράγματι γιά τὰ μόρια μέ ἀσύμμετρο ἄνθρακα, ὡς πρότυπο διάλεξαν τὴ γλυκεραλδεύδη πού ἔχει τὸν παρακάτω τύπο:



Ὅπως βλέπομε, εἶναι μία ἔνωση μέ ἓνα ἀσύμμετρο ἄτομο ἄνθρακα, ἄρα μέ τέσσερεις διαφορετικούς ὑποκαταστάτες σέ ἓναν ἄνθρακα.

2.5.1 Βασικοί κανόνες που πρέπει να εφαρμόζονται για τον καθορισμό της D και L μορφής ενός μορίου.

α) Θά παίρνομε τον πιο οξειδωμένο υποκαταστάτη με άνθρακα και θά τον βάζομε στην κορυφή του τετραέδρου.

β) Θά κρατάμε το τετράεδρο έτσι, ώστε ο ασύμμετρος άνθρακας να βρίσκεται στο κέντρο και οι τέσσερις υποκαταστάτες να σχηματίζουν το σχήμα του σταυρού. Με αυτή τη διάταξη, οι υποκαταστάτες στο κάθετο σκέλος του σταυρού θά βρίσκονται προς τα πίσω, ενώ οι υποκαταστάτες στο οριζόντιο σκέλος του σταυρού θά βρίσκονται προς τα εμπρός.

γ) Στη γλυκεραλδεύδη, όταν παρασταθεί με τον παραπάνω τρόπο, το έναντιομερές που έχει την -OH ομάδα δεξιά από το ασύμμετρο άτομο άνθρακα (το α-έναντιομερές στο σχήμα) το ονόμασαν αυθαίρετα **Dextro (δεξιό)** και το παριστάνομε ως D - γλυκεραλδεύδη. Το άλλο έναντιομερές (το β στο σχήμα) που έχει την -OH ομάδα αριστερά του ασύμμετρου ατόμου του άνθρακα το ονόμασαν αυθαίρετα **Levo (αριστερό)** και το παριστάνομε ως L - γλυκεραλδεύδη.

δ) Κάθε ένωση που έχει ασύμμετρο άτομο άνθρακα την συγκρίνομε με τη γλυκεραλδεύδη. "Αν ο τύπος της, σύμφωνα με τους παραπάνω κανόνες, ταιριάζει με την D - γλυκεραλδεύδη την ονομάζομε της **D στερεοχημικής διατάξεως**. "Αν ταιριάζει με την L - γλυκεραλδεύδη την ονομάζομε της **L στερεοχημικής διατάξεως**. Δεν πρέπει να συγχέονται τα D, L με τα (+), (-). Υπάρχουν ενώσεις δεξιόστροφες, (+), που είναι της D στερεοχημικής διατάξεως και ενώσεις (+) που είναι της L στερεοχημικής διατάξεως. Βέβαια το ίδιο συμβαίνει και με τις αριστερόστροφες (-) ενώσεις.

Με βάση αυτούς τους κανόνες, την αλανίνη την γράφομε όπως την γράψαμε παραπάνω, οπότε η (α) είναι η D - αλανίνη και η (β) είναι η L - αλανίνη.

Στη φύση απαντούν και οι δύο αλανίνες και μάλιστα είναι η D (-) αλανίνη και η L (+) αλανίνη. Στίς πρωτεΐνες όμως απαντούν μόνο τα αμινοξέα της L στερεοχημικής διατάξεως.

2.6 Τα αμινοξέα έχουν και δξινες και βασικές ιδιότητες. Είναι έσωτερικά άλατα ή ε-παμφωστερίζοντα ιόντα.

Μέχρι τώρα τα α - αμινοξέα παριστάνονταν με το γενικό τύπο $R - \underset{\text{NH}_2}{\overset{\text{OH}}{\text{C}}} - \text{COOH}$

Παρατηρήθηκε όμως ότι ενώ π.χ. το προπανικό οξύ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ είναι υγρό στη θερμοκρασία του δωματίου το αμίδιο του προπανικού οξέος

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CONH}_2$ είναι στερεό με σημείο τήξεως τους 80°C . Το 1 - υδροξυπροπανικό οξύ ή γαλακτικό οξύ $\text{CH}_3\underset{\text{OH}}{\overset{\text{OH}}{\text{C}}} - \text{COOH}$ είναι υγρό 1 στη θερμοκρασία του δωματίου, το 1 - αμινοπροπανικό οξύ ή αλανίνη $\text{CH}_3\underset{\text{NH}_2}{\overset{\text{OH}}{\text{C}}} - \text{COOH}$

είναι κρυσταλλικό στερεό με σημείο τήξεως πάνω από 300°C. Γενικά δέ, παρατηρήθηκε ότι όλα τα α-αμινοξέα είναι κρυσταλλικά στερεά με σχετικά ψηλό σημείο τήξεως όταν συγκρίνονταν με ενώσεις των οποίων η δομή είναι λίγο-πολύ όμοια.

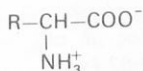
Αυτές οι φυσικές ιδιότητες των α-αμινοξέων που μοιάζουν με φυσικές ιδιότητες ιοντικών ενώσεων, όπως είναι το $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$ οδήγησαν στη σκέψη πώς σε στερεή κατάσταση θα πρέπει να βρίσκονται κάτω από μορφή ιόντων. Πράγματι βρέθηκε ότι τα α-αμινοξέα σε στερεή κατάσταση δε βρίσκονται κάτω από τη μορφή $\text{R}-\text{CH}-\text{COOH}$ αλλά, κάτω από τη μορφή $\text{R}-\text{CH}-\text{COO}^-$. Το αμινοξύ



δηλαδή έχει στο μόριό του ένα θετικό και ένα αρνητικό φορτίο. Τέτοιες ενώσεις

λέγονται **έσωτερικά άλατα** ή **επαμφοτερίζοντα ιόντα**.

Από όσα είπαμε στο κεφάλαιο που αναφερόταν στο νερό και ξέροντας ότι το pK'_a της α-καρβοξυλικής ομάδας των αμινοξέων είναι γύρω στο 2 και το pK'_a της αμινομάδας γύρω στο 9,5, συμπεραίνουμε ότι ένα αμινοξύ σε υδατικό διάλυμα με pH γύρω στο 7, θα βρίσκεται κάτω από τη μορφή:



Αν σε αυτό το διάλυμα προσθέσουμε οξύ μέχρι να φθάσουμε σε $\text{pH} 2$, τότε τα μι-

σά μόρια του αμινοξέος θα είναι κάτω από τη μορφή $\text{R}-\text{CH}-\text{COO}^-$ και τα άλλα μι-



σά κάτω από τη μορφή $\text{R}-\text{CH}-\text{COOH}$. Σε $\text{pH} 1$, πρακτικά, όλα τα μόρια του αμινο-

ξέος θα είναι κάτω από τη μορφή $\text{R}-\text{CH}-\text{COOH}$. Αντίθετα αν στο αρχικό διάλυμα

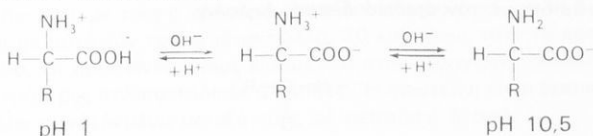
$\text{pH} = 7$ προσθέσουμε αλκάλι μέχρι το $\text{pH} 9,5$ σε αυτό το pH τα μισά μόρια θα είναι

$\text{R}-\text{CH}-\text{COO}^-$ και τα άλλα μισά $\text{R}-\text{CH}-\text{COO}^-$.

Σε $\text{pH} 10,5$, πρακτικά, όλα τα μόρια του αμινοξέος θα είναι: $\text{R}-\text{CH}-\text{COO}^-$.



Έτσι αλλάζοντας το pH έχουμε μία συνεχή μεταβολή του φορτίου του αμινοξέος λόγω της α-καρβοξυλικής και της α-αμινομάδας από ιόν με ένα πλήρες θετικό φορτίο σε $\text{pH} = 1$ σε ηλεκτρικά ουδέτερο και σε συνέχεια σε ιόν με ένα πλήρες αρνητικό φορτίο. Έχουμε δηλαδή την κατάσταση:



“Αν η ομάδα R είναι ιονιζόμενη, τότε θα συμβάλλει και αυτή στο ολικό φορτίο του μορίου του αμινοξέος. Πάντως θα υπάρχει για κάθε αμινοξύ ένα pH, ανάλογα με τα pK'_a όλων των ιονιζομένων ομάδων όπου το μόριο θα είναι ηλεκτρικά ουδέτερο.

Τό pH αυτό για κάθε αμινοξύ τό λέμε **ισοηλεκτρικό σημείο (pI)** του αμινοξέος. “Όταν τό R δέν είναι ιονιζόμενη ομάδα, τότε τό ισοηλεκτρικό σημείο του αμινοξέος είναι:

$$pI = \frac{pK'_{a_1} + pK'_{a_2}}{2}$$

όπου: pK'_{a_1} και pK'_{a_2} είναι τα pK'_a της α- καρβοξυλικής και της α - αμινικής ομάδας. “Αν τό R είναι ιονιζόμενο, τότε τό ισοηλεκτρικό σημείο του αμινοξέος είναι, συνή-
θως, πάλι:

$$pI = \frac{pK'_{a_1} + pK'_{a_2}}{2}$$

όπου: τώρα τα pK'_{a_1} και pK'_{a_2} είναι τα pK'_a των ομάδων με τα πλησιέστερα pK'_a . “Ετσι τό pI του άσπαρτικού όξέος με $pK'_{a_1} = 2,09$ (α - καρβοξύλιο) $pK'_{a_2} = 3,86$ (β - καρβοξύλιο) και $pK'_{a_3} = 9,82$ έχει:

$$pI = \frac{2,09 + 3,86}{2} = 2,97$$

ένω η λυσίνη με $pK'_{a_1} = 2,98$ $pK'_{a_2} = 8,95$ (α - αμινο) και $pK'_{a_3} = 10,53$ (ε - αμινο) έχει:

$$pI = \frac{8,95 + 10,53}{2} = 9,74$$

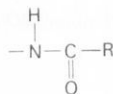
Στό pI τό αμινοξύ με την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου δέν μετακινείται ούτε πρός τό θετικό πόλο ούτε πρός τόν άρνητικό.

2.7 Χαρακτηριστικές αντιδράσεις των αμινοξέων - ό πεπτιδικός δεσμός.

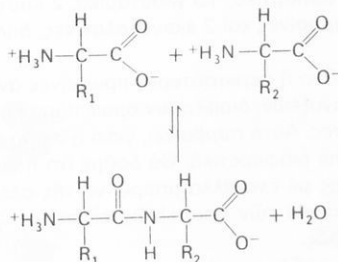
Τά αμινοξέα συμμετέχουν σέ χημικές αντιδράσεις με την α - καρβοξυλομάδα ή την α - αμινομάδα. “Από τίς πιο χαρακτηριστικές αντιδράσεις που χρησιμοποιείται συνήθως για τόν ποσοτικό προσδιορισμό άκόμα και μικρών ποσοτήτων αμινοξέων είναι ή αντίδραση της **νινυδρίνης**.

“Η ελεύθερη α - αμινομάδα όλων των αμινοξέων αντιδρά με τό αντιδραστήριο της νινυδρίνης και δίνει ένα έντονο μώβ χρώμα.

“Η αμινομάδα αντιδρά με ένώσεις που έχουν καρβοξύλιο (όργανικά όξέα) και σχηματίζει άμείδια με τόν **άμιδικό δεσμό**. Δηλαδή:



Τό ίδιο ακριβώς κάνει και η καρβοξυλομάδα. Αντιδρά με ενώσεις που έχουν αμινομάδα και σχηματίζει αμίδια. Έτσι ένα αμινοξύ μπορεί να αντιδράσει με ένα άλλο αμινοξύ και να σχηματίσουν μεταξύ τους έναν αμιδικό δεσμό:



Ο αμιδικός δεσμός που σχηματίζεται μεταξύ του α - καρβοξυλίου του ενός αμινοξέος και της α - αμινομάδας του άλλου λέγεται **πεπτιδικός δεσμός**.

2.8 Πώς ξεχωρίζουμε τα αμινοξέα όταν βρίσκονται σε ένα μίγμα.

Σήμερα, με τις καινούργιες τεχνικές που εφαρμόζονται, μπορούμε να πάρουμε ένα μίγμα αμινοξέων να χωρίσουμε τα αμινοξέα τό ένα από τό άλλο (διαχωρισμός), να βρούμε ποιά αμινοξύ είναι τό καθένα (ανίχνευση) και να προσδιορίσουμε τό ποσόν του κάθε αμινοξέος (ποσοτικός προσδιορισμός). Συνήθως αυτή τή δουλειά τήν κάνουμε γιά να δούμε από ποιά αμινοξέα αποτελείται μιά πρωτεΐνη και σε τί ποσό βρίσκεται τό καθένα.

Οί μέθοδοι τίς όποιες εφαρμόζουμε γιά να επιτύχουμε τά παραπάνω είναι οί:

- Χρωματογραφικές και
- Ήλεκτροφορητικές.

Οί χρωματογραφικές μέθοδοι βασίζονται στό γεγονός ότι τά διάφορα αμινοξέα έχουν διαφορετική διαλυτότητα σε διάφορους διαλύτες ή και στίς διαφορές των pK_a τους και οί ήλεκτροφορητικές μέθοδοι βασίζονται στίς διαφορές των pK_a τους.

2.9 Πολλά αμινοξέα συνδεδεμένα με πεπτιδικό δεσμό σχηματίζουν πρωτεΐνες.

2.9.1 Ή πρωτοταγής δομή τους.

Όπως είδαμε, μιά από τίς χαρακτηριστικές αντιδράσεις των αμινομάδων και καρβοξυλομάδων είναι να σχηματίζουν τόν αμιδικό δεσμό που στην περίπτωση των αμινοξέων λέγεται **πεπτιδικός δεσμός**. Όταν δύο αμινοξέα ένωθούν με τόν πεπτιδικό δεσμό τό προϊόν λέγεται **διπεπτίδιο**. Όμοια σχηματίζονται τριπεπτίδια, τετραπεπτίδια κλπ. με τρία ή τέσσερα αμινοξέα αντίστοιχως. Αν τά αμινοξέα που συνδέονται με αυτό τόν τρόπο είναι πολλά, 20 και πάνω, τότε τό προϊόν λέγεται **πολυπεπτίδιο**. Οί πρωτεΐνες, όπως είδαμε και στην εισαγωγή, αποτελούνται από μία ή περισσότερες πολυπεπτιδικές αλυσίδες. Ή πρωτεΐνη είναι βασικά μιά σειρά από αμινοξέα συνδεδεμένα μεταξύ τους με πεπτιδικό δεσμό.

Είδαμε επίσης ότι σέ όλες τις πρωτεΐνες που έρευνήθηκαν βρέθηκαν 20 διαφορετικά αμινοξέα. Αυτό δεν θα πεί πώς κάθε πρωτεΐνη έχει και τα 20 αμινοξέα. Π.χ. μία πρωτεΐνη με 200 αμινοξέα μπορεί να έχει 40 γλυκίνες, 50 αλανίνες, 20 λευκίνες, 15 ισολευκίνες, 20 άσπαρτικά, 10 γλουταμικά, 2 κυστεΐνες, 5 λυσίνες, 13 σερίνες, 15 άργινίνες, 8 τυροσίνες και 2 φαινυλαλανίνες, δηλαδή μόνο 12 από τα 20 διαφορετικά αμινοξέα.

Επίσης βρέθηκε ότι δύο ή περισσότερες πρωτεΐνες αν και έχουν τόν ίδιο αριθμό και τó ίδιο είδος αμινοξέων, διαφέρουν όμως πάρα πολύ μεταξύ τους στίς φυσικές και χημικές ιδιότητες. Αυτό συμβαίνει, γιατί ή σειρά τών αμινοξέων στήν πολυπεπτιδική αλυσίδα είναι διαφορετική. Θά δούμε ότι ή αντικατάσταση ενός μόνο αμινοξέος μιås πρωτεΐνης με ένα άλλο μπορεί να τής αλλάξει ριζικά τίς ιδιότητές της. Έτσι τα χαρακτηριστικά τών πρωτεϊνών είναι:

- Ό πεπτιδικός δεσμός.
- Ό αριθμός τών αμινοξέων που αποτελούν τήν πολυπεπτιδική αλυσίδα.
- Τó είδος τών αμινοξέων που αποτελούν τήν πολυπεπτιδική αλυσίδα.
- Η σειρά τών αμινοξέων στήν πολυπεπτιδική αλυσίδα.

Αυτά τα χαρακτηριστικά τών πρωτεϊνών λέγονται με δύο λέξεις **πρωτοταγής δομή**, π.χ. ή πρωτοταγής δομή μιås πολυπεπτιδικής αλυσίδας με 133 αμινοξέα θά μάς λέει ότι τó πρώτο (έκείνο με έλεύθερη τήν αμινομάδα) αμινοξύ τής αλυσίδας είναι ή αλανίνη (Ala), τó δεύτερο ή σερίνη (Ser), τó τρίτο ή θρυποφάνη (Try), τó 130 ή λευκίνη (Leu), τó 133 ή γλυκίνη (Gly). Όλα αυτά τα αμινοξέα συνδέονται με πεπτιδικούς δεσμούς.

Ala¹ Ser² Try³..... Leu¹³⁰ Tyr¹³¹ Lys¹³² Gly¹³³

Ό συμβολισμός αυτός τών αμινοξέων χρησιμοποιείται όταν δηλώνομε αμινοξέα που αποτελούν μία πρωτεΐνη.

Καταλαβαίνετε ότι όταν έχετε 20 διαφορετικά πράγματα μπορεί να φτιάξετε ένα τεράστιο αριθμό αλυσίδων που ή μία να διαφέρει από τήν άλλη στή σειρά που έχετε τοποθετήσει αυτά τα πράγματα. Π.χ. αν έχετε δέκα αριθμούς από τó 1 ως τó 10 μπορείτε να φτιάξετε 3.628.800 σειρές που ή μία να διαφέρει από τήν άλλη στή σειρά τών αριθμών· π.χ. ή μία να είναι 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, ή δεύτερη 2, 1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 κ.ο.κ.

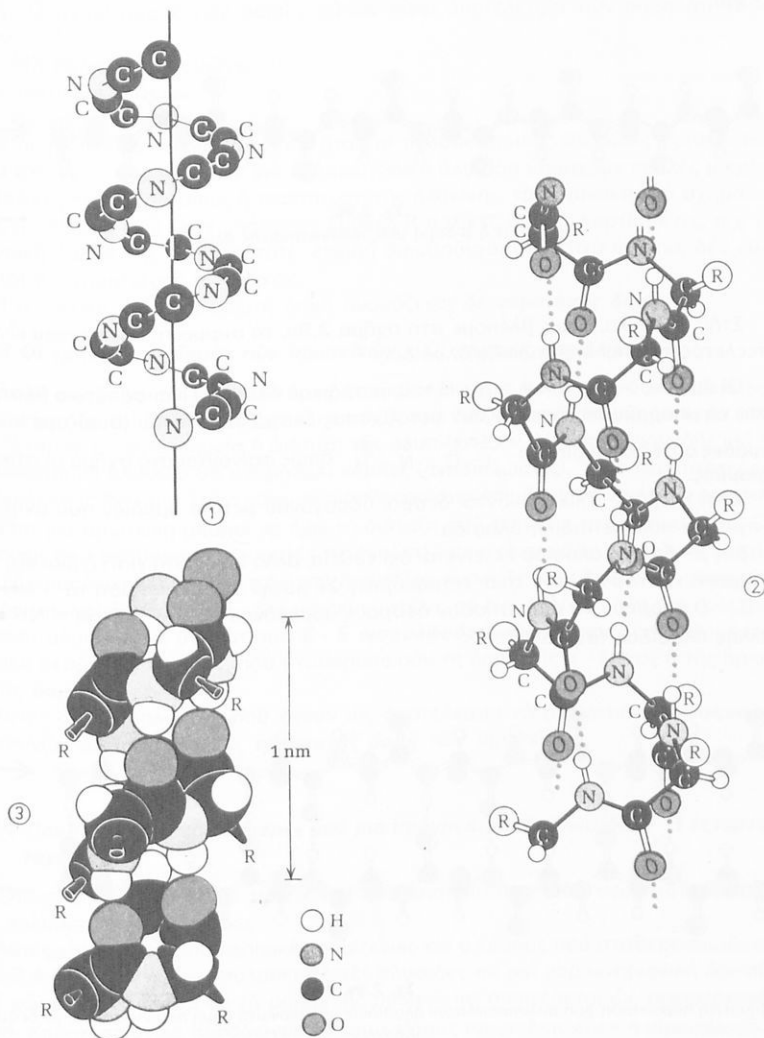
Έτσι τα 20 αυτά αμινοξέα όταν μάλιστα χρησιμοποιούνται περισσότερες από μία φορά, μπορούν να δώσουν έναν πάρα πολύ μεγάλο αριθμό πρωτεϊνών οι οποίες διαφέρουν μεταξύ τους.

Σχετικά σέ πολύ λίγες πρωτεΐνες έχει βρεθεί ή πρωτοταγής δομή.

2.9.2 Οι δευτεροταγείς δομές τών πρωτεϊνών. Η α - έλικα, ή β - δομή.

Οι αλυσίδες τών αμινοξέων μέσα στόν οργανισμό, δηλαδή στό νερό, δεν είναι εύθεις αλλά διπλώνονται και σχηματίζουν διάφορα σχήματα στό χώρο. Τα σχήματα καθορίζονται από τó είδος τών αμινοξέων και τή σειρά τους μέσα στό μόριο τής πρωτεΐνης. Καί είναι τα σχήματα αυτά χαρακτηριστικά γιά κάθε πρωτεΐνη, στήν όποία δίνει τή δυνατότητα να παίζει τó συγκεκριμένο βιολογικό τής ρόλο, π.χ. να είναι ένζυμο ή πρωτεΐνη μεμβράνης ή πρωτεΐνη μεταφοράς κλπ.

Οι αλυσίδες των πρωτεϊνών μέσα στο νερό διαπιστώθηκε, ύστερα από έκτετα-
μένες μελέτες κυρίως με τη μέθοδο της κρυσταλλογραφίας με ακτίνες Χ, ότι βρί-
σκονται με δύο μορφές: την α - έλικα (σχ. 2.9α) και την πριονωτή δομή ή β - δομή.

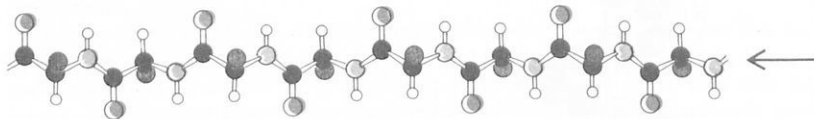


Σχ. 2.9α.

Σχηματική παράσταση α - έλικας όπου φαίνεται η διάταξη της βασικής πολυπεπτιδικής αλυσίδας χω-
ρίς υποκαταστάτες (1), με τους υποκαταστάτες (2) και πώς το μόριο γεμίζει το χώρο όταν χρησιμο-
ποιήσουμε τα μοντέλλα των ατόμων (3).

Δηλαδή σέ μία ολόκληρη σειρά από πρωτεΐνες αναδιπλώνεται ή αλυσίδα τους όπως ένα τραβηγμένο ελατήριο ή καλύτερα όπως οι παλιές σκάλες τής υπηρεσίας.

Σέ μία άλλη σειρά πρωτεϊνών ή αλυσίδα τους παίρνει τό σχήμα πριονιού (σχ. 2.9β).



Σχ. 2.9β.

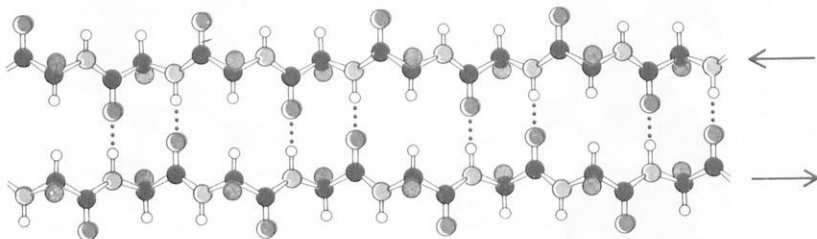
Πριονωτή ή β-δομή μιās πολυπεπτιδικής αλυσίδας.

Στήν α - έλικα, όπως βλέπομε στό σχήμα 2.9α, τό σύρμα του έλατηρίου είναι ό σκελετός τής πολυπεπτιδικής αλυσίδας.

Οί ομάδες $>C=O$ καί $>N-H$ του πεπτιδικού δεσμού είναι σέ τέτοια θέση, ώστε νά μπορούν νά σχηματίζουν μεταξύ τους δεσμό ύδρογόνου (θυμίζομε πώς οι ομάδες αυτές είναι δίπολα $\begin{matrix} \delta+ & \delta- \\ & \diagdown \\ & C=O, \end{matrix}$ $\begin{matrix} \delta- & \delta+ \\ & \diagup \\ & N-H \end{matrix}$ όπως φαίνονται στό σχήμα οι στικτές γραμμές.

Έτσι στήν α - έλικα γίνονται δεσμοί ύδρογόνου μεταξύ ομάδων που ανήκουν στήν ίδια πολυπεπτιδική αλυσίδα.

Στή β - δομή ή αλυσίδα εκτείνεται όχι ευθεία, αλλά πριονωτή γιατί ή διάταξη του άνθρακα καί του άζώτου είναι τετραεδρική. Σέ αυτήν τήν περίπτωση τά $>NH$ καί $>C=O$ μπορούν νά σχηματίσουν δεσμούς ύδρογόνου μέ $>C=O$ καί $>NH$ μιās άλλης αλυσίδας (σχ. 2.9γ).



Σχ. 2.9γ.

Σχηματική παράσταση δύο πολυπεπτιδικών αλυσίδων μέ πριονωτή δομή που ένώνονται μέ δεσμούς ύδρογόνου.

Τό φαινόμενο αυτό, δηλαδή τό ότι μπορούν νά υπάρχουν οι πρωτεΐνες μέ αυτές τίς δύο δομές τής α - έλικας καί πριονωτής εξηγήθηκε ως έξης:

Οί πλευρικές αλυσίδες των άμινοξέων, δηλαδή οι R ομάδες, όπως είδαμε, χωρί-

ζονται σέ μή πολικές, πολικές χωρίς φορτίο, πολικές θετικά ή άρνητικά φορτισμένες. Άνάλογα μέ ποιά άμινοξέα άποτελοϋν μιά πολυπεπτιδική άλυσίδα καί μέ ποιά σειρά εἶναι αὐτά συνδεμένα μεταξύ τους θά σχηματισθεῖ ἡ α - ἔλικα ἢ πριονωτή δομή. Ὁ σχηματισμός τῶν δομῶν αὐτῶν εἶναι άποτέλεσμα τῶν παρακάτω δεσμῶν:

- Μή πολικῶν «δεσμῶν».
- Ἴοντικῶν δεσμῶν.
- Δεσμῶν ὕδρογόνου.

Οἱ δεσμοί αὐτοί αναπτύσσονται ὅταν οἱ πολυπεπτιδικές άλυσίδες βρίσκονται μέσα στό νερό. Π.χ. ὅταν σέ μιά πολυπεπτιδική άλυσίδα ὑπάρχουν πολλές μικρές μή πολικές ὁμάδες R, ὅπως ἡ περίπτωση τῆς αλανίνης, τότε εϋνοεῖται ὁ σχηματισμός α - ἔλικας, ἐνῶ ὅταν ὑπάρχουν ὁμάδες R πολικές θετικά φορτισμένες, π.χ. ἡ πλευρική ὁμάδα τῆς λυσίνης, τότε, ἐπειδή άπωθοϋνται τά θετικά φορτία, δέν εϋνοεῖται ὁ σχηματισμός α - ἔλικας.

Ἡ α - ἔλικα καί ἡ πριονωτή δομή ὀνομάζεται **δευτεροταγῆς δομή**.

2.9.3 Οἱ τριτοταγεῖς δομές τῶν πρωτεϊνῶν - Οἱ κάμψεις τῆς ἔλικας.

Όπως συμβαίνει τίς περισσότερες φορές, ὀλόκληρη ἡ πολυπεπτιδική άλυσίδα δέν σχηματίζει α - ἔλικα. Ὑπάρχουν περιοχές πού δέν εϋνοοϋν τό σχηματισμό ἔλικας. Ἐτσι σέ αὐτά τά σημεία ἡ διάταξη τῆς άλυσίδας δέν θά εἶναι ἑλικοειδής καί ἡ πολυπεπτιδική άλυσίδα θά σχηματίζει καμπές (άναδιπλώσεις). Ὅσο περισσότερες άναδιπλώσεις ἔχει μιά ἔλικα τόσο περισσότερο ἀπό ἐπιμήκης θά γίνεται σφαιρική.

Ἐτσι μιά πρωτεΐνη μπορεῖ νά ἔχει τή διάταξη πού φαίνεται στό σχῆμα 2.9δ. Οἱ δυνάμεις πού σταθεροποιοϋν αὐτές τίς άναδιπλώσεις εἶναι πάλι: μή πολικές δυνάμεις, ὁμοιοπολικοί δεσμοί μεταξύ τοῦ άμινοξέος κυστεΐνης πού ἔχει στήν πλευρική ὁμάδα σουλφυδρυλοομάδα - SH μέ μιά κυστεΐνη σέ ἕνα ἄλλο σημείο τῆς πολυπεπτιδικῆς άλυσίδας μέ σχηματισμό **S - S δισουλφυδρικής γέφυρας** ὅπως λέμε καί φυσικά δεσμοί ὕδρογόνου, πού σταθεροποιοϋν τή δομή τῆς α - ἔλικας ἢ τῆς πριονωτῆς δομῆς.

Αὐτές οἱ άναδιπλώσεις πού ἔχουν ὡς άποτέλεσμα τό σχηματισμό σφαιρικῶν πρωτεϊνῶν αναφέρονται ὡς **τριτοταγῆς δομή** τῶν πρωτεϊνῶν.

2.9.4 Πρωτεΐνες μέ περισσότερες ἀπό μιά πολυπεπτιδικές άλυσίδες - Ἡ τεταρτοταγῆς δομή.

Όπως εἶπαμε, ὑπάρχουν πρωτεΐνες πού άποτελοϋνται ἀπό περισσότερες ἀπό μιά πολυπεπτιδικές άλυσίδες.

Αὐτές εἶναι κυρίως οἱ σφαιρικές πρωτεΐνες καί ὁ τρόπος πού σταθεροποιοϋνται οἱ 2,3,4 ἢ καί παραπάνω πολυπεπτιδικές άλυσίδες σέ μιά χαρακτηριστική διάταξη στό χῶρο γιά νά φτιάξουν τό μόριο τῆς πρωτεΐνης, αναφέρεται ὡς **τεταρτοταγῆς δομή**. Χαρακτηριστικό παράδειγμα τέτοιου εἶδους πρωτεΐνης εἶναι ἡ αἰμοσφαιρίνη πού άποτελεῖται ἀπό 4 πολυπεπτιδικές άλυσίδες (σχ. 2.9ε). Εἶναι καί ἡ μόνη πρωτεΐνη πού εἶναι γνωστή ἡ τριτοταγῆς καί ἡ τεταρτοταγῆς δομή της.

Τίς πρωτεΐνες μέ βάση τή δομή τους τίς διακρίνομε σέ:

- **Ἰνώδεις πρωτεΐνες**. Φτιάχνουν σκληρά ὑλικά, ἀδιάλυτα στό νερό καί άποτε-



Σχ. 2.9δ.

Σχηματική παράσταση της τριτοταγούς δομής μιάς σφαιρικής πρωτεΐνης που αποτελείται από μία πολυπεπτιδική αλυσίδα.



Σχ. 2.9ε.

Σχηματική παράσταση της τεταρτοταγούς δομής μιάς σφαιρικής πρωτεΐνης, που αποτελείται από τέσσερις πολυπεπτιδικές αλυσίδες.

λοϋν βασικά δομικά συστατικά, όπως π.χ. τό κολλαγόνο τοϋ συνδετικού ίστοϋ τῶν ζῶων, οἱ α - κερατίνες πού εἶναι βασικό συστατικό γιά τίς τρίχες, τά κέρατα, τά νύ-
χια κλπ.

— **Σφαιρικές πρωτεΐνες.** Παίζουν τούς πῶ διαφορετικούς λειτουργικούς ρόλους στόν ὀργανισμό. π.χ. ἔνζυμα, πρωτεΐνες μεμβράνης, αἰμοσφαιρίνη κλπ.

Ἡ βασική δομική διαφορά μεταξύ τῶν ἰνῶδων πρωτεϊνῶν καί τῶν σφαιρικών, εἶναι ὅτι οἱ πρῶτες δέν ἔχουν τριτοταγή καί τεταρτοταγή δομή. Δηλαδή οἱ πρῶτες εἶναι ἐπιμήκη μόρια, ἐνῶ οἱ δεύτερες εἶναι ἀναδιπλωμένα μόρια. Αὐτό σημαίνει πῶς στίς ἰνώδεις πρωτεΐνες δέν ἔχομε τόσους πολλούς μή πολικούς «δεσμούς» πού, ὅπως εἶδαμε, εἶναι ἀπό τούς παράγοντες πού σταθεροποιοῦν τήν τριτοταγή καί τεταρτοταγή δομή, ἐνῶ στίς σφαιρικές πρωτεΐνες ὑπάρχουν τέτοιοι «δεσμοί» καί ἐπομένως αὐτές οἱ δομές σταθεροποιοῦνται. Τά ἀποτελέσματα εἶναι ὅτι οἱ σφαιρικές πρωτεΐνες ἔχουν πολύ μεγαλύτερη πλαστικότητα ἀπό τίς ἄλλες καί δυνατότητα νά παίζουν διαφορετικούς ρόλους ἀπό τίς πρωτεΐνες πού ἔχουν ἐπιμήκη (ἰνώδη) δομή, δηλαδή πρωτεΐνες στίς ὁποῖες ἐπικρατοῦν οἱ ὁμοιοπολικοὶ δεσμοί, οἱ ὁποῖοι εἶναι πολύ δύσκαμπτοι.

Ὅπως βλέπομε, οἱ σφαιρικές πρωτεΐνες χαρακτηρίζονται ἀπό ἀδύνατους δεσμούς. Ὁ ἀδύνατος δεσμός εἶναι στοιχεῖο τῆς ὕλης πού ἔχει ζωή ὄχι μόνο στίς πρωτεΐνες, ἀλλά, ὅπως θά δοῦμε, καί στά ἄλλα βιομόρια, δηλαδή τούς πολυσακχαρίτες, τά λιπίδια καί τά νουκλεϊνικά ὀξέα. Ὅσο νεκρώνεται μιά ὕλη τόσο καί περισσότερο χάνει τήν πλαστικότητα, τήν ἱκανότητα τῆς προσαρμογῆς καί τόσο λιγότερους ἀδύνατους δεσμούς ἔχει. Χαρακτηριστικό παράδειγμα νεκρῆς ὕλης εἶναι τά νύχια καί τά κέρατα. Πράγματι καί μετά τό θάνατο αὐτές οἱ πρωτεΐνες εἶναι ἀμετάβλητες, δέν ἔχουν δηλαδή πολλούς ἀδύνατους δεσμούς. Ἡ ζωή πού ξέρομε χαρακτηρίζεται ἀπό μεγάλη ἀστάθεια, ἡ ἔλλειψη ζωῆς ἀπό μεγάλη σταθερότητα.

Ἐπειδή οἱ δευτεροταγεῖς, τριτοταγεῖς καί τεταρτοταγεῖς δομές τῶν σφαιρικών πρωτεϊνῶν καθορίζονται ἀπό τούς ἀδύνατους δεσμούς εἶναι, κατὰ κανόνα, πολύ εὐαίσθητες στίς μεταβολές τοῦ περιβάλλοντος. Ὅπως εἶδαμε, στό νερό, στοῦς 37°C περίπου, 30 μόρια νεροῦ σέ κάποια στιγμή δένονται μεταξύ τους μέ δεσμούς

υδρογόνου. Στους 60°C πολύ λιγότερα μόρια νερού είναι δεμένα μεταξύ τους. Επίσης είδαμε ότι μία ιονιζόμενη ομάδα $\text{AH} = \text{A}^- + \text{H}^+$ με pK'_{a} γύρω στο 7 σε pH 7 θα έχει μισό αρνητικό φορτίο και θα συμβάλλει ανάλογα σε έναν ιοντικό δεσμό. Σε pH 6 θα έχει πρακτικά μηδέν αρνητικό φορτίο και δέ θα συμβάλλει καθόλου σε ιοντικό δεσμό.

Έτσι και οι δομές των πρωτεϊνών που εξαρτώνται από δεσμούς υδρογόνου και από ιοντικούς δεσμούς είναι πολύ ευαίσθητες στις μεταβολές της θερμοκρασίας και του pH. Η εξασφάλιση σταθερής θερμοκρασίας και σταθερού pH μέσα στον οργανισμό, επιτρέπει την κατάλληλη δομή της πρωτεΐνης που έχει ως αποτέλεσμα την λειτουργικότητά της. Τό έχομε ξαναπεί πως η απομάκρυνση από τη φυσιολογική θερμοκρασία και τό φυσιολογικό pH έχει ως αποτέλεσμα τό θάνατο του οργανισμού. Οι πρωτεΐνες έξω από τά στενά όρια της θερμοκρασίας και του pH δέν μπορούν νά λειτουργήσουν, όπως απαιτεί ό ζωντανός οργανισμός.

Τό φαινόμενο αυτό, ή μεταβολή δηλαδή των δομών της πρωτεΐνης, εκτός από την πρωτοταγή δομή, έχει όνομασθεϊ **μετουσίωση** της πρωτεΐνης.

Καθημερινά παραδείγματα μετουσιώσεως πρωτεΐνης μέ θέρμανση ή μέ όξινιση (έλάττωση του pH) ή και μέ τά δύο, είναι τό πήξιμο του αύγου μέ τό βρασμό ή τό «κόψιμο» του αύγολέμονου.

2.10 Οι ιδιότητες των πρωτεϊνών.

Όφείλονται στίς πλευρικές R ομάδες των άμινοξέων που μένουν ελεύθερες όταν σχηματισθεϊ ό πεπτιδικός δεσμός. Οι α - άμινομάδες και α - καρβοξυλομάδες δέν είναι πιά ελεύθερες μία και φτιάξανε τόν πεπτιδικό δεσμό. Σε κάθε πολυπεπτιδική άλυσίδα, υπάρχει μία α - άμινομάδα ελεύθερη, ή οποία άνήκε στο πρώτο άμινοξύ της άλυσίδας και μία α - καρβοξυλομάδα ελεύθερη, ή οποία άνήκει στο τελευταίο άμινοξύ της άλυσίδας.

2.11 Οι πρωτεΐνες όπως και τά άμινοξέα είναι, ανάλογα μέ τό pH, και βάσεις και όξια.

Οι όξινες και οι βασικές ιδιότητες των πρωτεϊνών όφείλονται στίς R - ομάδες των άμινοξέων που αποτελούν τίς πρωτεΐνες. Συνήθως οι σφαιρικές πρωτεΐνες περιέχουν πολλά άμινοξέα που οι R ομάδες τους ιονίζονται, και αυτές οι ομάδες βρίσκονται στο έξωτερικό μέρος της πρωτεΐνης, δηλαδή σε έπαφή μέ τό νερό μία και είναι υδρόφιλες. Παραδείγματα τέτοιων ομάδων υπάρχουν στον πίνακα άμινοξέων. Τά άμινοξέα μέ υδρόφοβες, μή πολικές ομάδες, βρίσκονται στο έσωτερικό μέρος του μορίου της πρωτεΐνης μακριά από τό νερό.

Επομένως, μία πρωτεΐνη μπορεί νά είναι θετικά ή άρνητικά φορτισμένη σε ένα όρισμένο pH, ανάλογα μέ τό αν υπερέχουν θετικά ή άρνητικά φορτισμένες R ομάδες. Επομένως αν έχομε σε ένα διάλυμα όρισμένου pH μία πρωτεΐνη θετικά φορτισμένη, επειδή υπερτερούν βασικές ομάδες R (δηλαδή άμινοξέα: λυσίνη, άργινίνη) και εφαρμόσουμε ηλεκτρικό πεδίο, τότε ή πρωτεΐνη θά μετακινηθεϊ στην κάθοδο (-). Αντίθετα μία πρωτεΐνη μέ άρνητικό φορτίο που όφείλεται σε περισσότερες όξινες R ομάδες (άμινοξέα, άσπαρτικό, γλουταμικό), θά μετακινηθεϊ στην άνοδο. Έδώ επάνω βασίζεται και ό διαχωρισμός των πρωτεϊνών μέ τη μέθοδο που αναφέραμε στα άμινοξέα. Η μέθοδος όνομάζεται **ηλεκτροφόρηση**.

Υπάρχει ένα όρισμένο pH στο οποίο το αλγεβρικό άθροισμα των φορτίων είναι μηδέν. Δηλαδή τα θετικά άναιρουν τα αρνητικά φορτία της πρωτεΐνης και τότε αυτή δεν μετακινείται σε ένα ηλεκτρικό πεδίο. Το pH αυτό λέγεται **ισοηλεκτρικό σημείο** της πρωτεΐνης. Το ισοηλεκτρικό σημείο εξαρτάται και από τα pK_a των R ομάδων.

2.12 Πρωτεϊνικά άλατα.

Αφού οι πρωτεΐνες μπορεί να είναι θετικά φορτισμένες π.χ. σε όξινο pH, δηλαδή $pH = 4$, τότε μπορούν ως κατιόντα να παράγουν άλατι με ένα ανión, π.χ. το τριχλωρικό (CCl_3COO^-) ανión όπως το Na^+Cl^- . Δηλαδή η πρωτεΐνη να παίρνει τη θέση του Na^+ και το ανión να ανήκει στο όξύ που προσθέτομε. Μερικά από αυτά τα άλατα, όπως το (πρωτεΐνη) $^+$ (CCl_3COO^-) $_n$ είναι αδιάλυτα και καταβυθίζονται σε ένα υδατικό διάλυμα. Αυτή ή μέθοδος χρησιμοποιείται πολύ για να απαλλάξομε βιολογικά υγρά, όπως το αίμα, από τις πρωτεΐνες που περιέχουν όταν θέλομε να προσδιορίσομε αμινοξέα ή άλλες ενώσεις που περιέχονται μέσα σε αυτά τα υγρά.

2.13 Προσδιορισμός του ποσού των πρωτεϊνών μέσα σε ένα διάλυμα.

Ένας εύκολος τρόπος για να μετρήσομε τό ποσό της πρωτεΐνης που περιέχεται σε ένα διάλυμα είναι ο τρόπος που βασίζεται στη μέθοδο της φωτομετρίας.

Όταν μία ακτινοβολία με όρισμένο μήκος κύματος περάσει μέσα από ένα διάλυμα, τότε ένα μέρος της ακτινοβολίας θά απορροφηθεί από τό διάλυμα και ένα άλλο θά περάσει από τό διάλυμα χωρίς να απορροφηθεί. Τό ποσό της ακτινοβολίας που θά απορροφηθεί εξαρτάται από τή συγκέντρωση μέσα στο διάλυμα της ενώσεως που απορροφά τό φώς, εφόσον οι άλλες συνθήκες είναι οι ίδιες. Δηλαδή αν έχομε ένα διάλυμα πρωτεΐνης, όσο περισσότερη πρωτεΐνη περιέχει τό διάλυμα τόσο περισσότερη ακτινοβολία θά απορροφηθεί. Από τά 20 αμινοξέα που περιέχονται στις πρωτεΐνες κανένα δεν απορροφά φώς στην όρατή περιοχή. Η τυροσίνη, φαινυλαλανίνη και θρυπτοφάνη απορροφούν υπεριώδη ακτινοβολία και έπειδή όλες οι πρωτεΐνες περιέχουν τυροσίνη, μπορούμε να υπολογίσομε τις πρωτεΐνες που περιέχει ένα διάλυμα μετρώντας τήν τυροσίνη που περιέχει με τήν παραπάνω μέθοδο. Μετρώντας δηλαδή τό ποσοστό της υπεριώδους ακτινοβολίας (280 nm μήκους κύματος) που απορροφά ένα διάλυμα πρωτεΐνης.

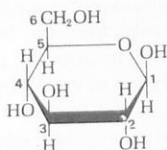
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ

ΥΔΑΤΑΝΘΡΑΚΕΣ (ΣΑΚΧΑΡΑ)

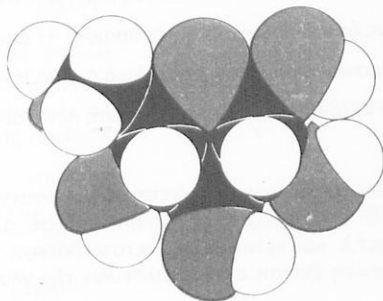
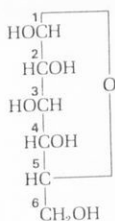
3.1 Ταξινόμηση.

Είδαμε ότι η δομική μονάδα από την οποία αποτελούνται οι κυριότεροι πολυσακχαρίτες του οργανισμού μας είναι οι μονοσακχαρίτες εξόζη που λέγεται **γλυκόζη**.

Ο τύπος της είναι:



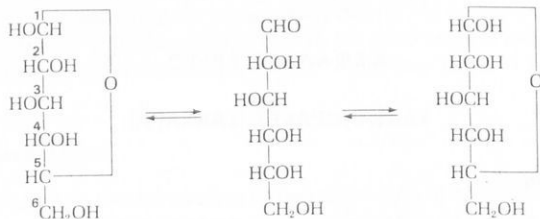
Όπως βλέπομε η ένωση αυτή περιέχει έξι άνθρακες, γι' αυτό λέγεται καί **έξοζη** (σχ. 3.1). Παραστατικά ο τύπος της γράφεται ως εξής:



Σχ. 3.1.

Η β-D-γλυκόζη όπως φαίνεται όταν τη σχηματίσουμε με μοντέλα ατόμων C, O και H.

Ἡ ἔνωση αὐτὴ μέσα στὸ νερὸ μετατρέπεται ὡς ἑξῆς:



Δηλαδή ἀνοίγει ἡ γέφυρα τοῦ ὀξυγόνου καὶ ξανακλείνει ἔτσι, ὥστε ἡ θέση τοῦ —OH στὴ θέση 1 νὰ εἶναι διαφορετικὴ.

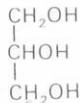
Στοὺς ὀργανισμοὺς ὑπάρχουν μονοσακχαρίτες μέ τρία ὡς ὀκτῶ άτομα ἄνθρακα, ὀλιγοσακχαρίτες (δισακχαρίτες, τρισακχαρίτες κ.τ.λ.) ποὺ εἶναι μόρια μέ δύο ὡς δέκα μονοσακχαρίτες ἐνωμένους μεταξύ τους καί, ὅπως εἶδαμε, πολυσακχαρίτες μέ πολὺ περισσότερους μονοσακχαρίτες ἐνωμένους μεταξύ τους. Οἱ μονοσακχαρίτες τῶν ὀλίγο - καὶ πολυσακχαριτῶν ἔχουν πέντε ἢ ἕξι ἄνθρακες. Σέ ὅλες αὐτές τίς ἐνώσεις ἡ ἀναλογία τῶν ἀτόμων C, H καὶ O εἶναι 1:2:1, δηλαδή ὁ ἐμπειρικός τους τύπος εἶναι $(\text{CH}_2\text{O})_n$. Γι' αὐτὸ καὶ οἱ ἐνώσεις αὐτές λέγονται **ὑδατάνθρακες**. Ὁ ἀπλούστερος ὑδατάνθρακας λοιπόν θά εἶναι μία τριόζη (μέ τρεῖς ἄνθρακες), τοῦ ἐμπειρικοῦ τύπου $(\text{CH}_2\text{O})_3$. Μιά τέτοια ἔνωση βρίσκεται μέ δύο μορφές:



Τό κοινὸ σέ αὐτές τίς ἐνώσεις εἶναι ὁ σκελετός ἀπὸ τρεῖς ἄνθρακες καί οἱ ἀλκολομάδες (C — OH) στοὺς δύο ἀπὸ τοὺς τρεῖς ἄνθρακες. Ἡ διαφορὰ τους συνίσταται στὸ ὅτι ἡ πρώτη ἔχει στὸν ἄνθρακα 1 ἀλδεϋδῆκη ὁμάδα $\text{H}-\text{C}=\text{O}$ καί ἡ δευτέρη στὸν ἄνθρακα 2 τὴν κετονομάδα $\text{C}=\text{O}$. Ἡ πρώτη λέγεται **ἀλδόζη** καί ἡ δευτέρη **κετόζη**.

Ἐτσι ἡ ταξινόμηση τῶν ὑδατανθράκων γίνεται σέ μονοσακχαρίτες, ὀλιγοσακχαρίτες, πολυσακχαρίτες. Οἱ μονοσακχαρίτες διακρίνονται σέ: ἀλδοτριόζες, ἀλδοτετρίζες, ἀλδοπεντόζες, κ.τ.λ. καὶ κετοτριόζες, κετοτετρίζες... κ.τ.λ.

Ὅπως βλέπομε, ἡ πρώτη ἔνωση εἶναι ἡ ἀλδεϋδῆ τῆς γλυκερόλης



καί λέγεται **γλυκεραλδεύδη**, ή δεύτερη είναι διυδροξυπαράγωγο τής άκετόνης



Παρατηρούμε ότι ή γλυκεραλδεύδη έχει άσύμμετρο τόν C_2 καί έπομένως θά ύ-
πάρχουν δύο στερεοϊσομερείς μορφές:

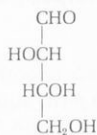
Η D - γλυκεραλδεύδη καί ή L - γλυκεραλδεύδη.

"Όπως έχομε πεί, τό D καί L άναφέρεται στή στερεοχημική διάταξη καί όχι στή
φορά πού στρέφει τό πολωμένο φώς. Η D γλυκεραλδεύδη μάλιστα χρησιμεύει ως
πρότυπο καί μέ βάση αυτήν ορίζονται άν θά είναι D ή L όλες οι άλλες άσύμμετρες
ένώσεις. Στή φύση, κατά κανόνα, οι ύδατάνθρακες είναι τής D στερεοχημικής
διάταξης.

"Ετσι από τήν D γλυκεραλδεύδη θά προέρχονται δύο άλδοτετρόζες:



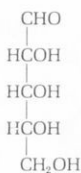
D - Έρυθρόζη



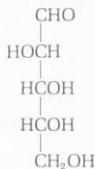
D - Θρεόζη

"Από κάθε άλδοτετρόζη θά προέρχονται δύο άλδοπεντόζες, δηλαδή συνολικά
τέσσερις άλδοπεντόζες.

"Από τήν D έρυθρόζη οι:



D - ριβόζη



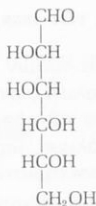
D - άραβινόζη

καί από τή Θρεόζη, ή D - ξυλόζη καί D - λυόζη.

"Όμοια, από τίς τέσσερις άλδοπεντόζες θά προέρχονται όκτώ άλδοεξόζες οι
σπουδαιότερες από τίς όποίες είναι:



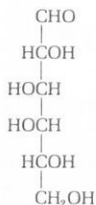
D - γλυκόζη



D - μαννόζη

πού προέρχονται από την D - άραβινόζη

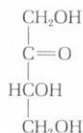
καί ή



D - γαλακτόζη

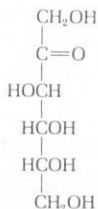
πού προέρχεται από την D - λυξόζη.

Ἡ κετοτριόζη διυδροξυακετόνη δέν ἔχει ἀσύμμετρο ἄτομο ἄνθρακα. Ἡ ἐπόμενη ὅμως κετοτετρόζη ἔχει τόν 3 ἄνθρακα ἀσύμμετρο.



D - ἐρυθρουλόζη.

Ἀντίστοιχα μέ τίς ἀλδόζες οἱ κετόζες θά ἔχουν δύο D - κετοπεντόζες, τήν D - ριβουλόζη καί τήν D - ξυλουλόζη καί τέσσερις κετοεξόζες ἀπό τίς ὁποῖες ἡ σπουδαιότερη εἶναι ἡ



D - φρουκτόζη

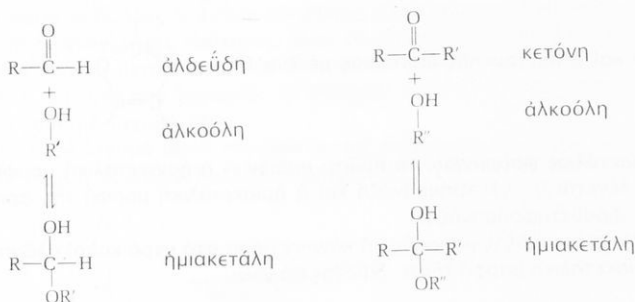
πού προέρχεται ἀπό τήν D - ριβουλόζη.

3.2 Ἰδιότητες τῶν σακχάρων.

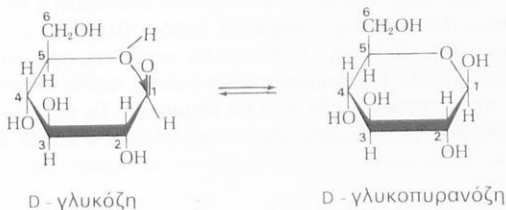
Ἡ παρουσία τῶσων ἀλκοολικῶν ὁμάδων στό μόριο τῶν πολυσακχαριτῶν τίς κάνει πολύ διαλυτές στό νερό.

Ἡ παρουσία τῶν ἀσύμμετρων ἀτόμων ἄνθρακα ἐπιδρά, ὅταν οἱ ἐνώσεις εἶναι σέ ὕδατικό διάλυμα, ὥστε νά στρέφουν τό ἐπίπεδο τοῦ πολωμένου φωτός κατά μία γωνία χαρακτηριστική γιά κάθε ἐνωσι, δηλαδή οἱ ἐνώσεις αὐτές εἶναι ὀπτικά ἐνεργεῖς ἐνώσεις μέ χαρακτηριστική εἰδική στροφική ικανότητα $[\alpha]_D^{25}$.

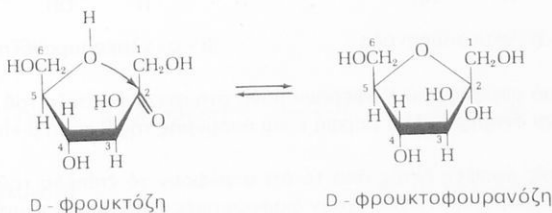
Η παρουσία της αλδεϋδικής ή κετονικής ομάδας τής κάνει να παίρνουν μέρος σε όρισμένες χημικές αντιδράσεις, χαρακτηριστικές γι' αυτές τής ομάδες. Μία από αυτές είναι η αντίδραση της αλδεϋδικής ή κετονικής ομάδας με αλκοόλες για να δώσουν ήμιακετάλες.



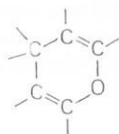
Έχοντας υπόψη μας την τετραεδρική διάταξη του άνθρακα, αν επιχειρήσουμε να φτιάξουμε ένα μοντέλλο αλδοεξόζης ή κετοεξόζης θα δούμε ότι η αλκοολομάδα του άνθρακα 5 μπορεί να έρθει πολύ κοντά στην αλδεϋδική ομάδα του άνθρακα 1 της αλδοεξόζης και η αλκοολομάδα του άνθρακα 5 της κετοεξόζης μπορεί να έρθει πολύ κοντά στην κετονομάδα του άνθρακα 2 της κετοεξόζης. Έτσι αυτές οι ομάδες μέσα στο νερό, όταν βρίσκονται στο ίδιο μόριο, μπορούν να αντιδρούν και να μας δίνουν τής αντίστοιχες ήμιακετάλες:



και

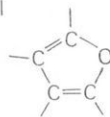


Επειδή ο εξαμελής δακτύλιος μέ ένα O



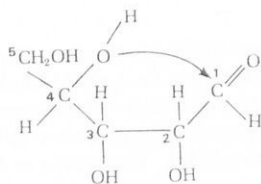
λέγεται **δακτύλιος**

πυρανίου και ο πενταμελής δακτύλιος μέ ένα O

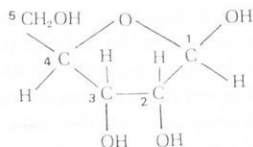


λέγεται **δακτύλιος φουρανίου**, τό πρώτο προϊόν — ή ήμιακεταλική μορφή τής D - γλυκόζης λέγεται D - γλυκοπυρανόζη και ή ήμιακεταλική μορφή τής φρουκτόζης λέγεται D - φρουκτοφουρανόζη.

Δακτύλιο φουρανόζης μπορούν νά κάνουν μέσα στό νερό και οι άλδοπεντόζες. Έτσι ή ήμιακεταλική μορφή τής D - ριβόζης θά γίνει:

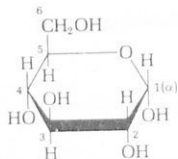


D - ριβόζη

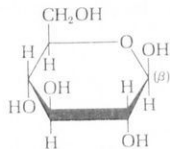


D - ριβοφουρανόζη

Παρατηρούμε τώρα ότι ο άνθρακας πού είχε τήν άλδεϋδική ή τήν κετονική ομάδα είναι ξεχωριστός. Έγινε ασύμμετρος και ή ομάδα -OH πάνω σ' αυτόν έχει διαφορετικές ιδιότητες από μία κοινή αλκοολομάδα, γιατί ένας από τούς άλλους τρείς υποκαταστάτες του είναι O. Είναι ήμιακεταλική ομάδα. Αυτός ο άνθρακας πού είχε τήν άλδεϋδική ή τήν κετονική ομάδα λέγεται **άνομερής**. Ός ασύμμετρος πού είναι, θά μπορεί νά δίνει δύο μορφές πού τίς χαρακτηρίζομε α και β. Δηλαδή:



α - D - γλυκοπυρανόζη



β - D - γλυκοπυρανόζη

Αυτές οι δύο μορφές πού διαφέρουν μόνο στη στερεοδιάταξη του άνομερής άνθρακα λέγονται **άνομερη**. Η α μορφή είναι άνομερης της β και ή β είναι άνομερης της α.

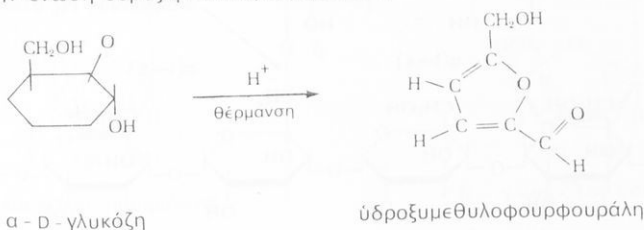
Οι δύο αυτές μορφές εκτός από τό ότι στρέφουν τό επίπεδο του πολωμένου φωτός κατά διαφορετική γωνία, έχουν διαφορετικές φυσικές και χημικές ιδιότητες.

Μέσα στο νερό, όπως είδαμε στην αρχή, ή μία μορφή μετατρέπεται στην άλλη και έτσι ένα διάλυμα γλυκόζης περιέχει και τις δύο μορφές.

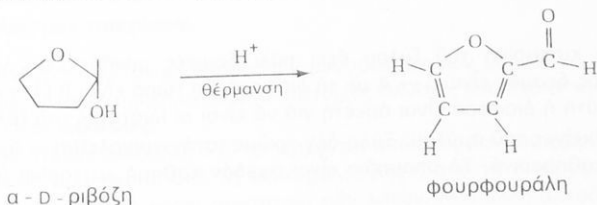
Από τις άλλες χαρακτηριστικές αντιδράσεις των μονοσακχαριτών θα αναφέρουμε τις ισχυρές αναγωγικές τους ιδιότητες σε ισχυρά αλκαλικό περιβάλλον. Οι αναγωγικές αυτές ιδιότητες οφείλονται στην αλδεϋδική ή κετονική ομάδα που περιέχουν. Αν αυτές οι ομάδες δεν είναι ελεύθερες αλλά έχουν δεσμευθεί τότε εξασθενούν και οι αναγωγικές ιδιότητες. Έτσι τα σάκχαρα μπορούν να ανάγουν μία σειρά από κατιόντα μετάλλων όπως είναι ο Ag^+ , Cu^{++} και άλλα.

Μία άλλη ιδιότητα που ξεχωρίζει τα σάκχαρα αν είναι πεντόζη ή εξόζη είναι η αντίδρασή τους με ισχυρά οξέα.

Μία εξόζη σε ισχυρά όξινο περιβάλλον και θέρμανση θα αφυδατωθεί και θα δώσει την ένωση υδροξυμεθυλοφουρφουράλη.



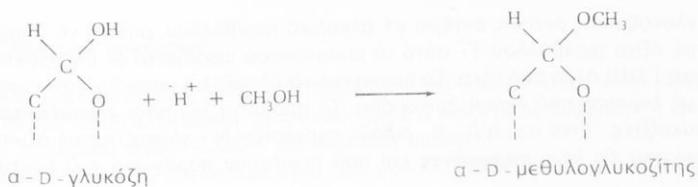
Ένω μία πεντόζη θα δώσει τη φουρφουράλη.



Οι δύο αυτές ενώσεις δίνουν χαρακτηριστικές χρωστικές αντιδράσεις και έτσι μπορεί κανείς να ξεχωρίσει αν σε ένα διάλυμα περιέχεται πεντόζη ή εξόζη.

3.3 Γλυκοζιτικός δεσμός — Ο συνδετικός δεσμός των λίγο και πολυσακχαριτών.

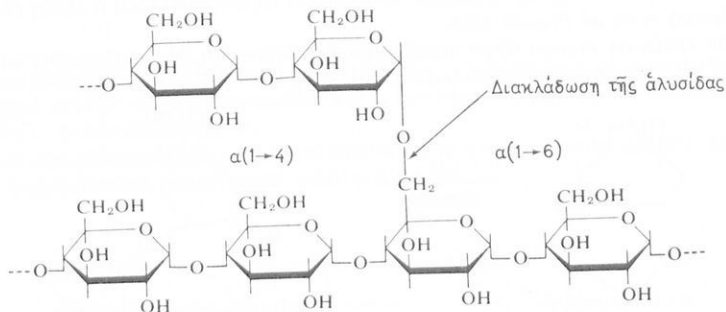
Το ήμιακεταλικό υδροξύλιο αντιδρά με ενώσεις που έχουν αλκοολικές ομάδες και σχηματίζει προϊόντα που λέγονται **γλυκοζίτες** με δεσμό γλυκοζιτικό. Έτσι η γλυκόζη αντιδρά με μεθανόλη σε όξινο περιβάλλον και δίνει το μεθυλογλυκοζίτη:



Μέ τέτοια αντίδραση συνενώνονται οι μονοσακχαρίτες και σχηματίζουν όλιγο- και πολυσακχαρίτες.

Τό ήμιακεταλικό ύδροξύλιο του ενός αντιδρά με τό αλκοολικό ύδροξύλιο του άλλου (συνήθως στή θέση 4 ή στή θέση 6) καί έτσι σχηματίζεται ό γλυκοζιτικός δεσμός μεταξύ δύο μονοσακχαριτών.

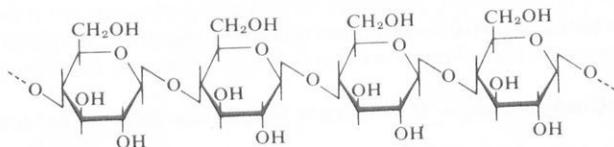
Τό άμυλο των φυτών καί τό γλυκογόνο του όργανισμου έχουν ως δομικές μονάδες τήν D - γλυκόζη πού σχηματίζουν μεταξύ τους α (1 → 4) καί α (1 → 6) γλυκοζιτικούς δεσμούς (σχ. 3.3α).



Σχ. 3.3α.

Τμήμα αλυσίδας άμύλου ή γλυκογόνου όπου φαίνονται οι α (1 → 4) καί α (1 → 6) γλυκοζιτικοί δεσμοί.

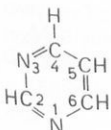
Ενώ ή κυτταρίνη του ξύλου έχει πάλι δομικές μονάδες D - γλυκόζης, ό γλυκοζιτικός δεσμός είναι 1 → 4 με τή διαφορά ότι τώρα είναι β (1 → 4) καί όχι α (1 → 4). Αύτή ή διαφορά είναι άρκετή γιά νά είναι οι ιδιότητες του ξύλου ξεχωριστές από εκείνες του άμύλου. Ξύλο δέν τρώμε (στήν κυριολεξία) — άμυλο τρώμε πολύ καί καθημερινά. Τό μπαμπάκι είναι σχεδόν καθαρή κυτταρίνη (σχ. 3.3β).



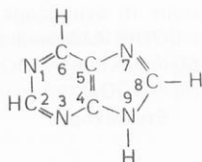
Σχ. 3.3β.

Σχηματική παράσταση κυτταρίνης.

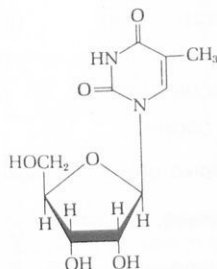
Ό γλυκοζιτικός δεσμός άντέχει σέ άλκαλικό περιβάλλον, μπορεί νά ύδρολυθεί όμως σέ όξινο περιβάλλον. Γι' αυτό τά μπαμπακερά ύφάσματα δέ βλάπτονται από καυστικά (OH) αλλά από όξέα. Τό ήμιακεταλικό ύδροξύλιο μπορεί νά άντιδράσει επίσης με ένώσεις πού έχουν άμινομάδα. Τά προϊόντα λέγονται **γλυκοζυλαμίνες** ή N - γλυκοζίτες. Έτσι π.χ. ή β - D - ριβόζη σχηματίζει N - γλυκοζίτες με άζωτοϋχες ένώσεις πού τίς λένε **πυριμίνες** καί πού περιέχουν παράγωγα του δακτυλίου



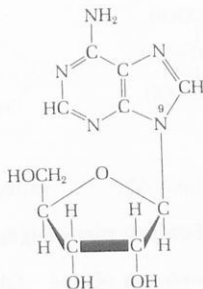
ή τις πουρίνες με παράγωγα του δακτυλίου



καί σχηματίζουν τούς αντίστοιχους N - γλυκοζίτες



ή



N - γλυκοζίτης πυριμιδίνης

N - γλυκοζίτης πουρίνης

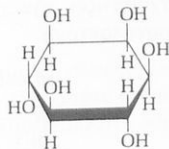
Αυτές τις ενώσεις θα τις συναντήσουμε στά νουκλεϊνικά όξέα.

3.4 Άλκοόλες τών σακχάρων.

Η αλδεϋδική ή η κετονική όμάδα τών μονοσακχαριτών μπορεί νά άναχθεϊ σέ αλκοολομάδα. Έτσι σχηματίζονται οι αντίστοιχες ενώσεις πού έχουν τήν κατάληξη -ολη, γιατί είναι **άλκοόλες**.

Οί σπουδαιότερες άλκοόλες πού προέρχονται από τούς μονοσακχαρίτες, είναι η γλυκερόλη πού προέρχεται από τή γλυκεραλδεϋδή ή από τή διυδροξυακετόνη.

Η γλυκερόλη είναι τό κύριο συστατικό τών λιπών. Μιά άλλη άλκοόλη πού θα συναντήσουμε στά λίπη είναι ή μυοϊνοσιτόλη.



3.5 Όξέα τών σακχάρων.

Άλλα παράγωγα τών μονοσακχαριτών πού θα συναντήσουμε στόν όργανισμό είναι εκείνα πού ό αλδεϋδικός τους άνθρακας ή ό τελευταίος άνθρακας ή και οι δύο έχουν όξειδωθεϊ πρós -COOH καρβοξυλική όμάδα.

Έτσι θα έχουμε τά αντίστοιχα όξέα τών μονοσακχαριτών πού γιά νά τά ξεχωρί-

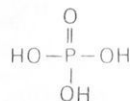
σμε τὰ ὀνομάζομε **ἀλδονικά ὀξέα**, ὅταν μόνο ὁ ἀλδεϋδικὸς ἄνθρακας ἔχει γίνει $-\text{COOH}$, **ἀλδαρικά ὀξέα** ὅταν καὶ ὁ ἀλδεϋδικὸς καὶ ὁ τελευταῖος ἄνθρακας θὰ ἔχει ὀξειδωθεῖ σέ $-\text{COOH}$ καὶ **οὐρονικά ὀξέα** ὅταν μόνο ὁ τελευταῖος ἄνθρακας ἔχει γί-
νει $-\text{COOH}$.

Ἔτσι ἔχομε:



3.6 Ἑστέρες τῶν σακχάρων (ἐσωτερικοί - ἐξωτερικοί).

Γενικά ἓνα ὄξύ μέ $-\text{OH}$ ὁμάδα ὅπως εἶναι τὸ φωσφορικό,

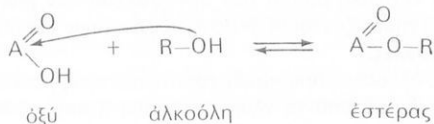


ἢ ὁποιοδήποτε ὀργανικό ὄξύ



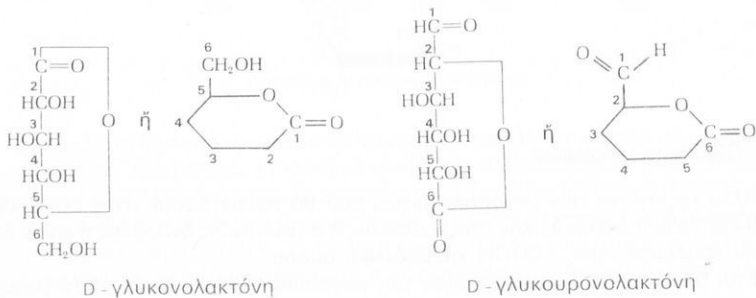
ἀντιδρᾷ μέ ἓνα

ἀλκοολικό ὕδροξύλιο καὶ δίνει τοὺς ἀντίστοιχους ἐστέρες.



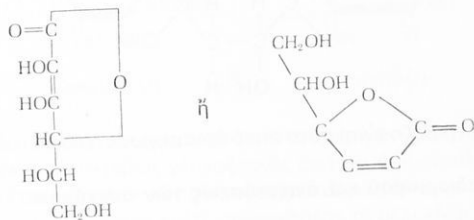
Ὅ,τι εἶπαμε γιὰ τίς ἡμιακετάλες ἰσχύει καὶ ἐδῶ. Ἡ καρβοξυλομάδα 1 ἢ 6 μπορεῖ νά ἀντιδράσει μέ τὴν ἀλκοολομάδα τοῦ ἄνθρακα 5 ἢ 2 ἀντίστοιχα καὶ νά σχηματί-
σει τὸ κυκλικὸ προϊόν πού λέγεται **λακτόνη**.

Ἔτσι τὸ D γλυκονικό ὄξύ σχηματίζει τὴν D - γλυκονολακτόνη καὶ τὸ D -
γλυκουρονικό ὄξύ τὴν D - γλυκουρονολακτόνη.



Μία πολλή σημαντική βιταμίνη είναι η λακτόνη ενός άλδονικού οξέος, η βιταμίνη C ή άσκορβικό οξύ.

Εδῶ, λόγω του διπλού δεσμού, εύνοείται ὁ σχηματισμός πενταμελοῦς δακτυλίου.



άσκορβικό οξύ

Άλλους ἐστέρες τῶν μονοσακχαριτῶν τούς ὁποίους θά συναντήσουμε στούς ὀργανισμούς, εἶναι οἱ ἐστέρες τοῦ φωσφορικοῦ ὀξέος.

Οἱ κυριότεροι ἀπό αὐτούς εἶναι:

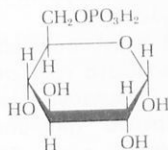
— Ὁ φωσφορικός ἐστέρας τῆς γλυκόζης στή θέση 1 ἢ γλυκόζη - 1 - φωσφορικό ἢ G - 1 - P.

— Ὁ φωσφορικός ἐστέρας τῆς γλυκόζης στή θέση 6 ἢ γλυκόζη - 6 - φωσφορικό ἢ G - 6 - P.

— Ὁ φωσφορικός ἐστέρας τῆς φρουκτόζης στή θέση 6 ἢ φρουκτόζη - 6 - φωσφορικό ἢ F - 6 - P.

— Ὁ διφωσφορικός ἐστέρας τῆς φρουκτόζης στίς θέσεις 1 καί 6 ἢ φρουκτόζη - 1,6 - διφωσφορικό ἢ F - 1,6 - diP.

Γιά παράδειγμα ἄς πάρουμε τό G - 6 - P.



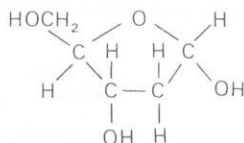
Σέ ἄλλες ἐνώσεις τοῦ ὀργανισμοῦ ἡ ἀλκοολομάδα τῶν μονοσακχαριτῶν μπορεῖ νά ἔχει ἐστεροποιηθεῖ μέ θειικό ὀξύ, ὅποτε σχηματίζονται τά θειικά σάκχαρα πού εἶναι συστατικά τῶν χόνδρων, τοῦ δέρματος καί τοῦ κερατοειδοῦς χειτῶνα τοῦ ματιοῦ.

3.7 Ἄλλα σπουδαία παράγωγα τῶν σακχάρων.

Ἐπίσης ἡ ἀλκοολομάδα στή θέση 2 μπορεῖ νά ἀντικατασταθεῖ ἀπό ἀμινομάδα καί νά ἔχομε τά **ἀμινοσάκχαρα** τά ὁποῖα εἶναι κύριο συστατικό τῶν βλεννῶν.

Ἀπό τά σημαντικότερα ὅμως παράγωγα τῶν σακχάρων εἶναι τά λεγόμενα **δεοξυσάκχαρα** ἢ **δεσοξυσάκχαρα**. Μέ αὐτά ἐννοοῦμε ὅτι ἀπό κάποιον ἀνθρακα λείπει τό ὀξυγόνο καί ἔτσι σχηματίζει μεθυλενο-ὀμάδα $-\text{CH}_2-$ ἢ μέθυλ-ὀμάδα CH_3- . Τό

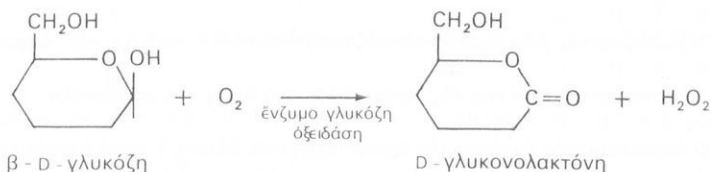
πρό διαδεδομένο στον οργανισμό είναι η 2 - δεσοξυριβόζη



πού όπως και η D - ριβόζη είναι συστατικό όρισμένων νουκλεϊνικών οξέων.

3.8 Τρόποι προσδιορισμού και ανιχνεύσεως των σακχάρων.

Από τους σημαντικότερους μονοσακχαρίτες του οργανισμού είναι η γλυκόζη. Ζητείται πολύ συχνά ο προσδιορισμός της σε βιολογικά παρασκευάσματα. Ο τρόπος που προσδιορίζεται σήμερα βασίζεται στο ότι υπάρχει ένα ειδικό ένζυμο που βρίσκεται σε ορισμένους μύκητες και που καταλύει ειδικά την αντίδραση:



Από το παραγόμενο H₂O₂ που μπορούμε να το προσδιορίσουμε ποσοτικά, υπολογίζουμε τη συγκέντρωση της γλυκόζης.

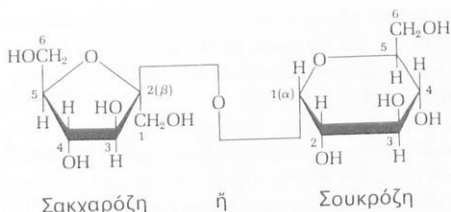
Σε περίπτωση που θέλουμε να ανιχνεύσουμε και να προσδιορίσουμε τους διάφορους μονοσακχαρίτες και τα παράγωγά τους σε ένα βιολογικό παρασκεύασμα, χρησιμοποιούμε τη μέθοδο της χρωματογραφίας σε χαρτί ή σε λεπτή στιβάδα (TLC). Για λεπτομερέστερη έρευνα χρησιμοποιείται η χρωματογραφία με ιοντοανταλλακτικές στήλες. Γι' αυτό το σκοπό οι ουδέτεροι μονοσακχαρίτες μετατρέπονται στα ελαφρώς όξινα σύμπλοκα αλάτα τους με βορικό οξύ.

3.9 Δισακχαρίτες — Η ζάχαρη.

Οι κυριότεροι δισακχαρίτες που βρίσκονται στη φύση είναι: η **ζαχαρόζη** ή **σουκρόζη** ή **κοινή ζάχαρη**, η **μαλτόζη** και η **λακτόζη**.

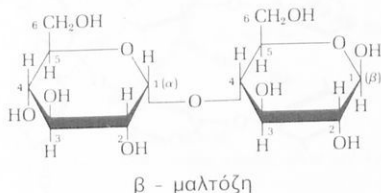
Πλούσια πηγή της ζαχαρόζης είναι το ζαχαροκάλαμο και στη χώρα μας κυρίως τα ζαχαρότευλα.

Το μόριο της ζαχαρόζης αποτελείται από ένα μόριο α - D - γλυκόζης και ένα μόριο β - D - φρουκτόζης. Η σύνδεσή τους κατ' εξαίρεση δέν γίνεται (1 → 4) ή (1 → 6)· αλλά συνδέονται μεταξύ τους δύο άνομερές άνθρακες, δηλαδή σύνδεση (2 → 1) και μάλιστα β της φρουκτόζης με α της γλυκόζης:

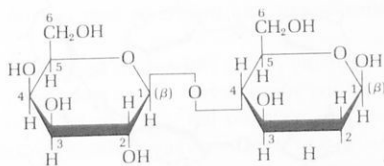


Έτσι η ζαχαρόζη, επειδή δεν έχει ελεύθερο άνομερή άνθρακα δεν είναι αναγωγική. Ο δεσμός δεν είναι ακριβώς γλυκοζιτικός (μεταξύ ήμιακεταλικού OH και άλκοολικού OH) και έτσι υδρολύεται πολύ εύκολα και μας δίνει D - γλυκόζη και D - φρουκτόζη. Σε μίγμα D - γλυκόζης και D - φρουκτόζης το μέλι είναι πολύ πλούσιο.

Τό μόριο της μαλτόζης αποτελείται από δύο μόρια γλυκόζης τα οποία είναι συνδεδεμένα με κανονικό γλυκοζιτικό δεσμό α(1 → 4). Τη μαλτόζη τη βρίσκουμε συνήθως μεταξύ των προϊόντων υδρόλυσως του αμύλου:



Αυτή θα λέγεται **β - μαλτόζη**, γιατί τό ήμιακεταλικό -OH είναι στή β θέση. Έπειδή ο άνομερής της άνθρακας είναι ελεύθερος, ή μαλτόζη θά είναι αναγωγική. Η λακτόζη βρίσκεται αποκλειστικά στό γάλα. Αποτελείται από ένα μόριο γλυκόζης και ένα μόριο γαλακτόζης τα οποία είναι συνδεδεμένα με κανονικό γλυκοζιτικό δεσμό με σύνδεση β(1 → 4). Ο άνομερής άνθρακας της γαλακτόζης έχει κάνει γλυκοζιτικό δεσμό με τόν 4 άνθρακα της γλυκόζης. Και αυτός ο διασχαρίτης, έχοντας ελεύθερο τόν άνομερή άνθρακα της γλυκόζης είναι αναγωγικός.



β - D - γαλακτόζη 1 → 4 β - D - γλυκόζη (λακτόζη)

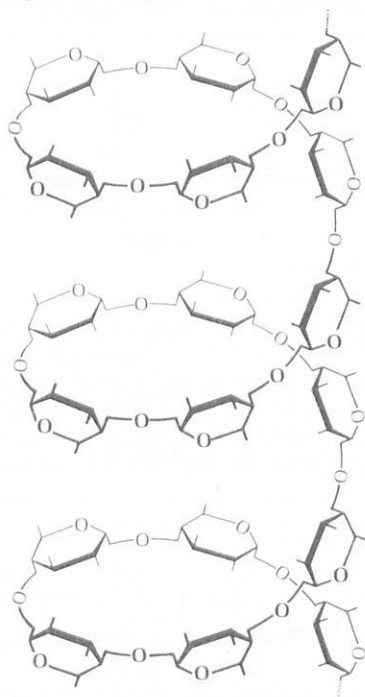
3.10 Πολυσακχαρίτες (Τό ξύλο, τό αλεύρι, τό γλυκογόνο).

Οί πολυπληθέστεροι πολυσακχαρίτες στή φύση είναι ή κυτταρίνη και τό άμυλο

στό φυτικό κόσμο και τό γλυκογόνο στό ζωικό. Ὑπάρχουν ὅμως καί ἄλλοι πολυσακχαρίτες οἱ ὁποῖοι, ἂν καί βρίσκονται σέ μικρές ποσότητες, παίζουν σημαντικό ρόλο ὡς δομικά καί λειτουργικά συστατικά τῶν κυτταρικών καί ἐξωκυτταρικών μεμβρανῶν τοῦ ὀργανισμοῦ, τοῦ συνδετικοῦ ἰστοῦ, τῶν βλεννῶν. Ὅρισμένα ἐνζυμα καί ὀρισμένες ὁρμόνες ἐπίσης περιέχουν στό μόριό τους σάκχαρα.

Τό ἄμυλο (ἀλεῦρι) πού εἶναι ἀπό τίς βασικές τροφές τοῦ ἀνθρώπου, ἀποτελεῖται ἀπό ἓνα μόνο εἶδος μονοσακχαρίτη, τήν D - γλυκόζη. Εἶναι ὁμοπολυσακχαρίτης, σέ ἀντίθεση μέ τοὺς ἑτεροπολυσακχαρίτες τῶν ὁποίων τό μόριο ἀποτελεῖται ἀπό περισσότερους ἀπό ἓνα εἶδος μονοσακχαρίτη.

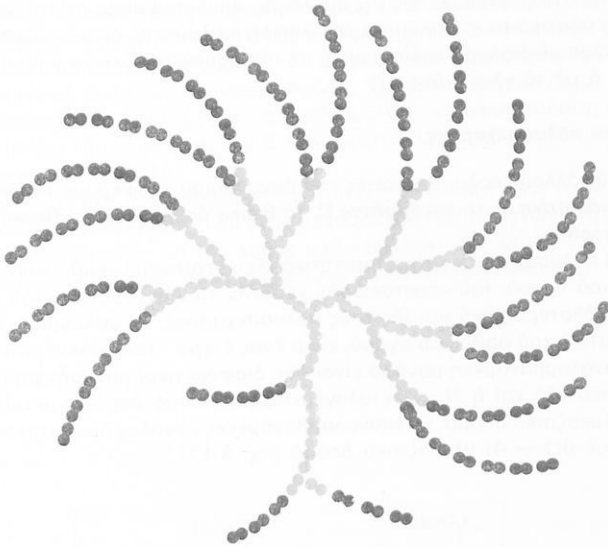
Τό ἄμυλο ἀποτελεῖται ἀπό δύο εἶδη βασικές ἀλυσίδες: Ἡ μία εἶναι ἀλυσίδα μέ συνεχόμενους $\alpha(1 \rightarrow 4)$ γλυκοζιτικούς δεσμούς καί λέγεται ***α - ἄμυλόζη***. Ἡ ἄλλη εἶναι μιᾶ ἀλυσίδα πάλι μέ συνεχόμενους $\alpha(1 \rightarrow 4)$ γλυκοζιτικούς δεσμούς, ἀλλά σέ κάθε 24 - 30 γλυκόζες ἔχει καί μιᾶ διακλάδωση $\alpha(1 \rightarrow 6)$. Αὕτη λέγεται ***ἄμυλοπηκτίνη***. Ἡ ἀλυσίδα τῆς ἄμυλόζης μπορεῖ νά ἀποτελεῖται ἀπό 30 - 3000 γλυκόζες καί μέσα στό νερό σχηματίζει ἑλικά (σχ. 3.10α).



Σχ. 3.10α.

Σχηματική παράσταση ἑλικοειδούς μορφῆς τῆς ἄμυλόζης.

Οἱ ἄμυλοπηκτίνες εἶναι πολύ μεγαλύτερες. Ἀποτελοῦνται ἀκόμᾳ καί ἀπό 500.000 γλυκόζες καί μέσα στό νερό ἔχουν τή μορφή τοῦ σχήματος 3.10β.



Σχ. 3.10β.

Σχηματική παράσταση άμυλοπηκτίνης. Κάθε κύκλος είναι και ένα μόριο γλυκόζης.

Υπάρχουν ένζυμα στο σάλιο και στο πάγκρεας, οι λεγόμενες **α - άμυλάσες** (ύδρο-λάσες), που καταλύουν την υδρόλυση ($1 \rightarrow 4$) γλυκοζιτικών δεσμών σε τυχαίες θέσεις της αλυσίδας. Η υδρόλυση γίνεται ώσπου να γίνει μαλτόζη. Η μαλτόζη δεν μπορεί να υδρολυθεί παρουσία α - άμυλάσης. Έτσι με α - άμυλάση από την άμυλόζη θά πάρουμε μαλτόζη και γλυκόζη. Από την άμυλοπηκτίνη όμως θά πάρουμε μερικές μαλτόζες και γλυκόζες και θά μείνει πολλή μή υδρολυμένη άμυλοπηκτίνη, γιατί οι δεσμοί ($1 \rightarrow 6$) δεν μπορούν να υδρολυθούν παρουσία αυτού του ένζυμου.

Όταν λοιπόν τρώμε μία άμυλώδη τροφή (ψωμί, μακαρόνια, ρύζι, πατάτες) ή υδρόλυση του άμυλου αρχίζει από τό στόμα και συνεχίζεται στο γαστροεντερικό σωλήνα.

Ένα άλλο ένζυμο — μία άλλη υδrolάση ειδική για τους ($1 \rightarrow 6$) γλυκοζιτικούς δεσμούς καταλύει την υδρόλυση αυτών των δεσμών και έτσι μπορεί να υδρολυθεί τελικά και η άμυλοπηκτίνη σε γλυκόζη και μαλτόζη.

Τό γλυκογόνο βρίσκεται αποθηκευμένο κυρίως στο συκώτι των ζώων και σε μικρότερη περιεκτικότητα, στους μύς. Η δομή του μοιάζει με τη δομή της άμυλοπηκτίνης. Αποτελείται μόνο από γλυκόζες συνδεδεμένες με $\alpha(1 \rightarrow 4)$ γλυκοζιτικό δεσμό. Έχει όμως πολύ περισσότερες διακλαδώσεις. Σε κάθε 8 ή 12 γλυκόζες της βασικής αλυσίδας βρίσκεται διακλάδωση με $\alpha(1 \rightarrow 6)$ γλυκοζιτικούς δεσμούς και είναι μόριο πιο συμπαγές από την άμυλοπηκτίνη.

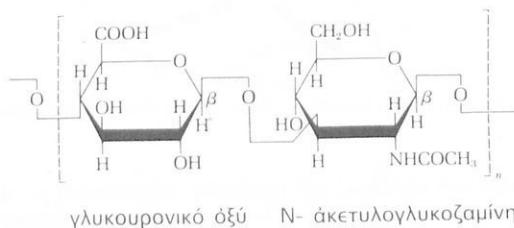
Όπως ή α - άμυλόζη και ή άμυλοπηκτίνη και τό γλυκογόνο υδrolύεται με την καταλυτική δράση των ίδιων υδrolασών.

Χαρακτηριστικές αντιδράσεις της άμυλότητας, άμυλοπηκτικής και του γλυκογόνου είναι ότι τα υδατικά τους διαλύματα (κολλοειδή διαλύματα), δίνουν χαρακτηριστικό έντονο χρώμα με διάλυμα ιωδίου, μπλέ με την άμυλωση, κόκκινο-μώβ με την άμυλοπηκτική ή με το γλυκογόνο.

3.11 Άλλοι πολυσακχαρίτες.

Από τους άλλους πολυσακχαρίτες του οργανισμού αναφέρομε το **ύαλουρονικό όξύ**, τη **χονδροϊτίνη Α**, τη **χονδροϊτίνη C**, τη **θειική δερματάνη**, τη **θειική κερατάνη** και την **ήπαρην**.

Αυτοί οι πολυσακχαρίτες είναι συστατικά έξωκυτταρικών μεμβρανών, χόνδρων, του αρθρικού υγρού, του κερατοειδούς χιτώνα, των πνευμόνων, του δέρματος. Ο πολυπληθέστερος από αυτούς τους πολυσακχαρίτες, το ύαλουρονικό όξύ, που είναι συστατικό του αρθρικού υγρού, είναι ένας έτερο - πολυσακχαρίτης. Η δομική του επαναλαμβανόμενη μονάδα είναι δύο διαφορετικοί μονοσακχαρίτες: Το D - γλυκουρονικό όξύ και η N - άκετυλογλυκοζαμίνη συνδεδεμένοι μεταξύ τους με β(1 → 3) γλυκοζιτικό δεσμό. Οι επαναλαμβανόμενες μονάδες όμως συνδέονται μεταξύ τους με β(1 → 4) γλυκοζιτικό δεσμό (σχ. 3.11).



Σχ. 3.11.

Επαναλαμβανόμενη μονάδα ύαλουρονικού όξeos.

Οι χονδροϊτίνες Α και C είναι κύρια δομικά συστατικά των χόνδρων που διαφέρουν από το ύαλουρονικό όξύ στο ότι αντί για N - άκετυλογλυκοζαμίνη έχουν N - άκετυλογαλακτοζαμίνη και περιέχουν έστεροποιημένο θειικό όξύ στις θέσεις 4 και 6 αντίστοιχα της άκετυλογαλακτοζαμίνης.

Ανάλογη σύνταξη έχουν η θειική δερματάνη και η θειική κερατάνη που είναι δομικά συστατικά του δέρματος, του κερατοειδούς χιτώνα και των οστών. Η ήπαρην που έχει παρόμοια σύνταξη βρίσκεται στους πνεύμονες και στα τοιχώματα των αρτηριών. Ο ρόλος της είναι να έμποδίζει την πήξη του αίματος.

Όλοι αυτοί οι πολυσακχαρίτες επειδή περιέχουν δξινη ομάδα, λέγονται και **δξινοί πολυσακχαρίτες**.

Είναι συνήθως συνδεδεμένοι με είδικα πρωτεϊνικά μόρια. Τα σύμπλοκα αυτά μόρια πολυσακχαριτών και πρωτεϊνών λέγονται **βλενωπρωτεΐνες** όπου, κατά βάση, υπερέχουν οι πολυσακχαρίτες.

Υπάρχουν και πρωτεΐνες που περιέχουν ολιγοσακχαρίτες ή πολυσακχαρίτες σε μικρότερο ποσοστό βάρους. Οι ενώσεις αυτές λέγονται **γλυκοπρωτεΐνες** και συνή-

θως άπαντοϋν έξωκυτταρικά. Γλυκοπρωτεΐνες εΐναι όρισμένες όρμόνες (θυρεο-
 τρόπος όρμόνη), τά αντιγόνα Α, Β, Ο τής μεμβράνης τών έρυθρών πού εΐναι υπεύ-
 θυνες γιά τόν καθορισμό τής όμάδας τοϋ αίματος, όρισμένες πρωτεΐνες τοϋ πλά-
 σματος καΐ ειδικά όρισμένες άνοσοσφαιρίνες. Όρισμένα ένζυμα όπως εΐναι ή β -
 γλυκουρονιδάση εΐναι επίσης γλυκοπρωτεΐνες. Ό β - γλυκουρονιδάση εΐναι ένζυ-
 μο πού καταλύει τήν ύδρόλυση τοϋ β - γλυκοζιτικού δεσμοϋ τόν όποιο μπορεί νά
 κάνει τό γλυκουρονικό όξύ.

Συνήθως ό τελικός μονοσακχαρίτης σ΄ αυτές τΐς ένώσεις εΐναι τό Ν - άκετυλο-
 νευραμινικό όξύ (NANA) πού εΐναι ένας μονοσακχαρίτης, παράγωγο τής **μαννόζης**.
 Αυτόν τό μονοσακχαρίτη θά τόν δοϋμε στό κεφάλαιο τών λιπιδίων όπου θά συ-
 ναντήσομε καΐ τΐς ένώσεις σάκχαρο-λιπίδιο, τά γλυκοσφιγγολιπίδια.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ

ΛΙΠΙΔΙΑ

4.1 Γενικά.

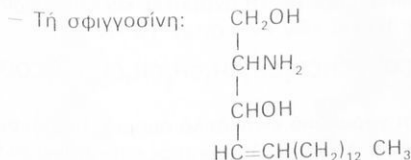
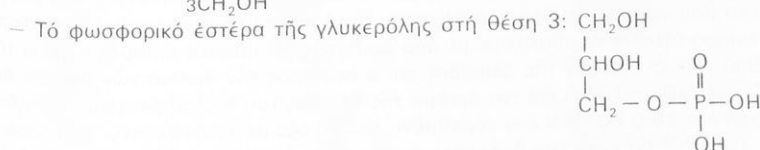
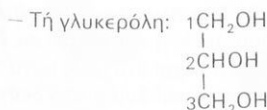
- Ως **λιπίδια** χαρακτηρίζονται οι ενώσεις που έχουν τα εξής κοινά χαρακτηριστικά:
- Δεν διαλύονται στο νερό, αλλά σε μη πολικούς διαλύτες όπως είναι ο κοινός αιθέρας, το βενζόλιο, το χλωροφόρμιο κ.ά.
 - Βρίσκονται στους οργανισμούς, είναι δηλαδή **βιομόρια**. Τα λιπίδια, χημικά, ανήκουν σε διάφορες κατηγορίες οργανικών ενώσεων.

4.2 Ο ρόλος των λιπιδίων στον οργανισμό.

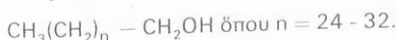
- α) Οι μεμβράνες των κυττάρων οι οποίες παίζουν πολύ σπουδαίο ρόλο στις διάφορες λειτουργίες του οργανισμού (δεν είναι απλές σακκούλες) έχουν για κύριο δομικό συστατικό τα λιπίδια.
- β) Ένα μεγάλο μέρος από τις τροφές, κυρίως τα σάκχαρα αποθηκεύονται ως λιπίδια στις λιπαροθήκες που αποτελούν και τις κύριες αποθήκες ενέργειας του οργανισμού μας. Η ενέργεια πάλι μεταφέρεται με συστατικά λιπιδίων από τις αποθήκες στους ιστούς.
- γ) Είναι συστατικά των προστατευτικών περιβλημάτων ορισμένων οργάνων.
- δ) Είναι συστατικά της επιφάνειας των κυττάρων που είναι υπεύθυνα για το φαινόμενο της άνοσας και της αναγνώρισης των κυττάρων μεταξύ τους αλλά και από τα αντιγόνα.
- ε) Μερικές ορμόνες και βιταμίνες είναι λιπίδια.
- Μερικά λιπίδια σχηματίζουν διαφόρων ειδών ενώσεις με σάκχαρα και λέγονται **γλυκολιπίδια**. Άλλα είναι ενωμένα με πρωτεΐνες και λέγονται **λιποπρωτεΐνες**.

4.3 Η ταξινόμηση των λιπιδίων.

- Χημικά, τα λιπίδια μπορούμε να τα κατατάξουμε σε δύο μεγάλες ομάδες:
- Στά σαπωνοποιήσιμα και
 - Στά μη σαπωνοποιήσιμα.
- Τα σαπωνοποιήσιμα όταν κατεργασθούν με αλκαλι δίνουν σαπούνια, δηλαδή τα άλατα των ανώτερων λιπαρών οξέων του τύπου $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$. Αυτό δεν συμβαίνει με τα μη σαπωνοποιήσιμα.
- Τα σαπωνοποιήσιμα λιπίδια επομένως είναι ενώσεις των ανώτερων λιπαρών οξέων με κάποια από τις παρακάτω αλκοόλες:



— Άνώτερες άλκοόλες:



Έτσι έχομε τέσσερεις ομάδες σαπωνοποιήσιμων λιπιδίων:

— Τίς **άκυλογλυκερόλες** ή **κοινά λίπη** ή **λάδια** όπου τά λιπαρά όξέα είναι έστεροποιημένα μέ τίς άλκοολομάδες τής γλυκερόλης.

— Τά **φωσφογλυκερίδια** όπου πάλι τά λιπαρά όξέα είναι έστεροποιημένα μέ τίς άλκοολομάδες του φωσφορικού έστέρα τής γλυκερόλης.

— Τά **σφιγγολιπίδια** όπου ένα λιπαρό όξύ άκυλιώνει (κάνει άμιδικό δεσμό) μέ τήν άμινομάδα τής σφιγγοσίνης.

— Τά **κεριά** όπου τό λιπαρό όξύ είναι έστεροποιημένο μέ τήν άνώτερη άλκοόλη.

Στά μή σαπωνοποιήσιμα λιπίδια περιλαμβάνονται:

— Έκείνα πού περιέχουν ομάδες **ισοπρενίου** ή είναι **παράγωγα τερπενίου**.

— Έκείνα πού έχουν ως βασική τους δομή τήν ομάδα του **υπερυδροκυκλοπεντανοφαινανθρενίου** καί λέγονται **στεροειδή**.

— Έκείνα πού έχουν ως βασική τους δομή τό **προστανικό όξύ** καί λέγονται **προσταγλανδίνες** ή **προσταδενίνες**.

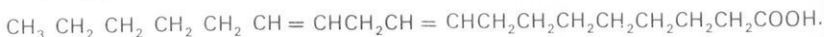
4.4 Τά λιπαρά όξέα των λιπιδίων.

Όπως είπαμε, κοινό χαρακτηριστικό των σαπωνοποιήσιμων λιπιδίων είναι ή ύπαρξη λιπαρών όξέων στο μόριό τους. Έπομένως πρίν από όλα άς δούμε, ποιά είναι αυτά τά λιπαρά όξέα καί ποιές είναι οι ιδιότητές τους.

Τά λιπαρά όξέα είναι **κορεσμένα** καί **άκόρεστα**.

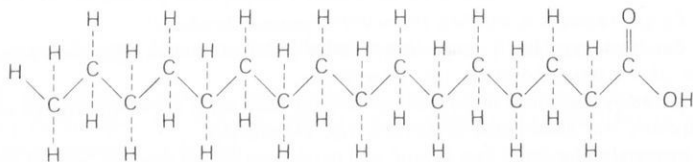
— Τά συνηθέστερα κορεσμένα λιπαρά όξέα αποτελούνται από μίαν άλυσίδα μεθυλένο ομάδων ($-\text{CH}_2-$) πού στο ένα άκρο τους έχουν μιά μεθυλομάδα (CH_3-) καί στο άλλο μίαν καρβοξυλική ομάδα ($-\text{COOH}$). Κατά κανόνα έχουν ζυγούς αριθμούς άνθράκων από 12 μέχρι 20. Έτσι, πέντε είναι τά συνηθέστερα κορεσμένα λιπαρά όξέα καί από αυτά τά πολυπληθέστερα είναι τό παλμτικό μέ 16 άτομα άνθρακα καί τό στεατικό μέ 18 άτομα άνθρακα.

— Τά συνηθέστερα ακόρεστα λιπαρά όξέα έχουν τήν ίδια άλυσίδα τών ανθράκων τών κορεσμένων λιπαρών όξέων, αλλά μέ ένα, δύο, τρείς ή καί τέσσερεις διπλούς δεσμούς καί μέ ζυγούς αριθμούς ανθράκων από 16 μέχρι 20. Από αυτά τά πολυπληθέστερα είναι τό ελαϊκό όξύ μέ 18 άτομα άνθρακα καί ένα διπλό δεσμό μεταξύ 9ου καί 10ου άνθρακα άρχίζοντας τήν άρίθμηση από τό καρβοξυλικό άκρο. Τά λιπαρά όξέα τά συμβολίζουμε μέ δύο αριθμούς. Ο πρώτος αριθμός δείχνει τόν αριθμό τών ανθράκων τής άλυσίδας καί ο δεύτερος τόν αριθμό τών διπλών δεσμών μέ έκθέτη ένα Δ καί τόν αριθμό τής θέσεως τού διπλού δεσμού. Έτσι ένα λιπαρό όξύ 18:0 θά είναι ένα κορεσμένο λιπαρό όξύ μέ 18 άνθρακες. Ένα λιπαρό όξύ 18:2^{Δ^{9,12}} θά είναι ένα ακόρεστο λιπαρό όξύ μέ 18 άνθρακες καί δύο διπλούς δεσμούς μεταξύ τών ανθράκων 9 καί 10 καί τών ανθράκων 12 καί 13:



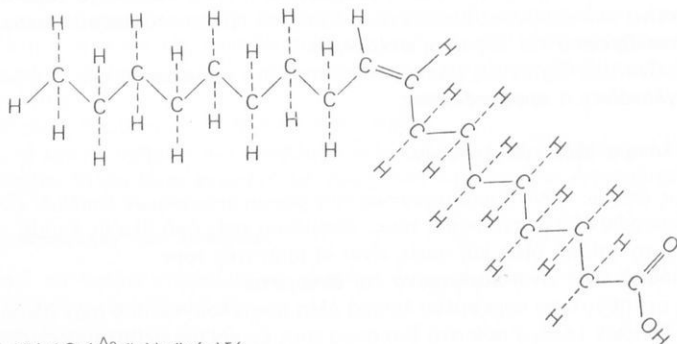
Ξέρουμε από τήν όργανική χημεία ότι γύρω από έναν απλό όμοιοπολικό δεσμό μπορούμε νά έχουμε έλεύθερη περιστροφή, ένω ο διπλός δεσμός καθλώνει τά άτομα πού συμμετέχουν σ' αυτόν σέ μιά συγκεκριμένη θέση.

Έτσι τά κορεσμένα λιπαρά όξέα πού ή άλυσίδα τους έχει μόνο απλούς όμοιοπολικούς δεσμούς μπορούν νά έχουν στό χώρο τήν παρακάτω διάταξη:



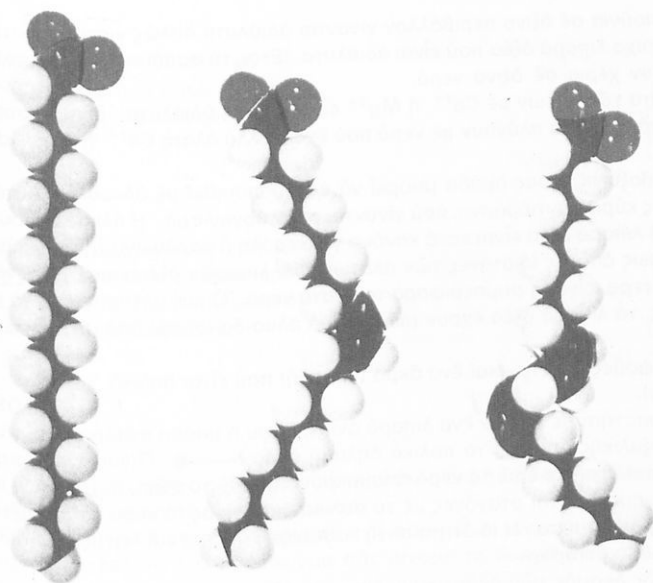
λιπαρό όξύ 16:0 ή παλμικό όξύ

Τά ακόρεστα αναγκάζονται νά σχηματίσουν γωνία καί νά έχουν τήν παρακάτω διάταξη στό χώρο:



λιπαρό όξύ 18:1^{Δ⁹} ή ελαϊκό όξύ

Στό σχήμα 4.4α φαίνεται ή διάταξη στό χώρο τριών λιπαρών όξέων: ενός κορεσμένου, ενός ακόρεστου μέ ένα διπλό δεσμό καί ενός ακόρεστου μέ δύο διπλούς δεσμούς.



Σχ. 4.4α.

Τό στεατικό, ελαϊκό και λινολεϊκό, όξέα όπως φαίνονται όταν τά σχηματίσουμε μέ μοντέλλα ατόμων C, O και H.

Παρακάτω ύπάρχει πίνακας μέ τά συνηθέστερα κορεσμένα καί άκόρεστα λιπαρά όξέα:

14 : 0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	n-Δεκατετρανικό ή μυριστικό
16 : 0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	n-Δεκαεξανικό ή παλμικό
18 : 0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	n-Δεκαοκτανικό ή στεατικό
20 : 0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	n-Εικοσανικό ή άραχιδικό
16 : 1 _{Δ₉}	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	9-n-Δεκαεξενικό ή παλμιτελαϊκό
18 : 1 _{Δ₇}	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	9-n-Δεκαοκτενικό ή ελαϊκό
18 : 2 _{Δ_{9,12}}	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	9,12-n-Δεκαοκταδιενικό ή λινολεϊκό
18 : 3 _{Δ_{9,12,15}}	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	9,12,15-n-Δεκαοκτατριενικό ή λινολενικό
20 : 4 _{Δ_{6,9,11,14}}	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	5,8,11,14-n-Εικοσατετραενικό

4.4.1 Ιδιότητες των λιπαρών όξέων (σαπούνια — άπολικοί «δεσμοί» — έστέρες).

Από τίς ιδιότητές τους θά αναφέρουμε έκείνες πού μās ένδιαφέρουν περισσότερο στή Βιοχημεία. Αυτά τά όξέα είναι πρακτικά άδιάλυτα στό νερό. Τό θεωρητικό τους pK_a είναι γύρω στό 4,8. Σχηματίζουν άλατα μέ Na^+ καί K^+ πού είναι διαλυτά στό νερό (κολλοειδή διαλύματα). Τέτοια είναι τά σαπούνια.

Ψηφιοποιήθηκε από το Ινστιτούτο Εκπαιδευτικής Πολιτικής

Τά σαπούνια σέ ὄξινο περιβάλλον γίνονται ἀδιάλυτα ἀπλῶς γιατί σχηματίζονται τά ἀντίστοιχα λιπαρά ὄξέα πού εἶναι ἀδιάλυτα. Ἔτσι, τά σαπούνια εἶναι ἀκατάλληλα νά πλύνουν χέρια σέ ὄξινο νερό.

Τὰ ἄλατα τῶν ὀξέων μέ Ca^{2+} ἢ Mg^{2+} εἶναι ἐπίσης ἀδιάλυτα. Ἐτσι τὰ σαποῦνα εἶναι ἀκατάλληλα νὰ πλύνουν μέ νερό ποῦ ἔχει πολλὰ ἄλατα Ca^{2+} ἢ Mg^{2+} (σκληρὸ νερό).

¹Η καρβοξυλική τους ομάδα μπορεί να έστεροποιηθεί με αλκοόλες. Αυτή είναι μία από τις κύριες αντιδράσεις που γίνονται στον οργανισμό. Η αλκοόλη που έστεροποιεί τα λιπαρά όξέα είναι κατά κανόνα γλυκερόλη ή παράγωγο της γλυκερόλης.

Μιά όμως από τις ιδιότητες των αλάτων των λιπαρών οξέων πού μας ενδιαφέρει ιδιαίτερα, είναι η συμπεριφορά τους στο νερό. Όπως βλέπομε από το χημικό τύπο τους, τά λιπαρά οξέα έχουν μία μακριά αλυσίδα (ουρά) από μη πολικές ομά-

Ας παραστήσουμε λοιπόν ένα λιπαρό ανιόν, όπου η μαύρη σφαίρα είναι το ανιόν της καρβοξυλικής ομάδας, το πολικό δηλαδή άκρο . Όπως αναφέραμε για το πετρέλαιο έτσι και εδώ το νερό απομακρύνεται από το χώρο μεταξύ των άλυστων και σχηματίζονται σταγόνες με το πολικό άκρο προς το νερό και τη μη πολική αλυσίδα προς τα μέσα. Η ιδιότητα αυτή καθορίζει τη δομή και λειτουργία των μεμβρανών των κυττάρων.

¹⁰ Ο διπλός δεσμός των ακόρεστων λιπαρών οξέων μπορεί να υδρογονωθεί βιομηχανικά με αέριο υδρογόνο παρουσία ενός καταλύτη, ειδικά κατεργασμένης πλατίνης ή νικελίου.

Ελεύθερα λιπαρά οξέα (FFA = free fatty acids) βρίσκονται σε πολύ μικρές ποσότητες στον οργανισμό. Το μεγάλο ποσοστό τους βρίσκεται εστεροποιημένο. Έτσι όταν θέλει κανείς να προσδιορίσει σε ένα βιολογικό παρασκεύασμα το έλκος και το ποσό των λιπαρών οξέων που βρίσκονται ως FFA ή συνδεδεμένα πρέπει πρώτα να κάνει σαπωνοποίηση. Επειδή τα διάφορα είδη των λιπαρών οξέων μοιάζουν πολύ μεταξύ τους, είναι δύσκολο να τα ξεχωρίσει κανείς. Με τη μέθοδο της χρωματογραφίας κατανομής σε αέριο - υγρή φάση (GLC = gas - liquid chromatography) τα διάφορα λιπαρά οξέα ξεχωρίστηκαν και προσδιορίστηκαν χωριστά.

Ἡ μέθοδος αὐτή εἶναι πολὺ εὐαίσθητη. Χρησιμοποιεῖται γιὰ νὰ ξεχωρίσουν μίγματα ἐνώσεων μέ παραπλήσια δομὴ καὶ ιδιότητες.

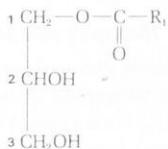
4.5 Σαπωνοποιήσιμα Λιπίδια.

4.5.1 Άκυλογλυκερόλες – (Τριγλυκερίδια - ουδέτερα λίπη).

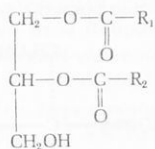
Εἶναι τὰ πολυπληθέστερα στή φύση λιπίδια.

Είναι οι έστερες των λιπαρών οξέων μέ την αλκοόλη γλυκερόλη. Έχουν έπομένως τούς παρακάτω τύπους:

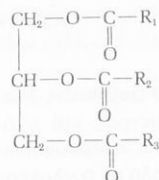
Μονοακυλογλυκερόλη (Παλιότερα τό λέγανε μονογλυκερίδιο) όπου R_1 είναι πλευρική αλυσίδα λιπαρού όξέος.



Διακυλογλυκερόλη (Παλιότερα τό λέγανε διγλυκερίδιο) όπου R_1 μπορεί να είναι το ίδιο ή διαφορετικό από το R_2 .



Τριακυλογλυκερόλη (Παλιότερα τό λέγανε τριγλυκερίδιο ή ούδέτερο λίπος) όπου τα R_1, R_2, R_3 μπορεί να είναι τα ίδια ή διαφορετικά.



Αν τα R_1, R_2, R_3 είναι τα ίδια, τότε το τριγλυκερίδιο ή το **διγλυκερίδιο** λέγεται **άπλο**. Αν είναι διαφορετικά λέγεται **μικτό**.

Τά περισσότερα λίπη που υπάρχουν στη φύση είναι μίγματα άπλων και μικτών τριακυλογλυκερών. Για παράδειγμα σās δίνουμε τό όνομά μιās άπλης καί μιās μικτής τριακυλογλυκερόλης.

Η τριακυλογλυκερόλη με τρία στεατικά όξέα όνομάζεται **τριστεαρυλ-γλυκερόλη**. Η τριακυλογλυκερόλη με στεατικό στή θέση 1, παλμιτικό στή θέση 2 καί λαϊκό στή θέση 3 όνομάζεται **1 στεαρυλ-2 παλμιτυλ- 3 έλαϊλ - γλυκερόλη**.

Όσο πιό κορεσμένα λιπαρά όξέα περιέχει ένα λίπος τόσο μεγαλύτερο σημείο τήξεως έχει. Έτσι στή θερμοκρασία του σώματος τά λίπη με κορεσμένα λιπαρά όξέα είναι στερεά ενώ λίπη με πολλά άκόρεστα λιπαρά όξέα είναι υγρά (λάδια).

Τό άνθρωπινό υποδόριο λίπος έχει σύσταση σε λιπαρά όξέα 3% μυριστικό, 23% παλμιτικό, 6% στεατικό, 5% παλμιτελαϊκό, 50% έλαϊκό, 10% λινολεϊκό.

Τό έλαιόλαδο έχει σύσταση περίπου 70% σε τριελαϊλ-γλυκερόλη με 25% τριστεαρυλ καί τριπαλμιτυλ-γλυκερόλη.

Τά άλλα σπορέλαια έχουν πολύ λιγότερα κορεσμένα καί πολύ περισσότερα άκόρεστα λιπαρά όξέα.

Η κατεργασία των λιπών με άλκαλι (NaOH ή KOH), σαπωνοποίηση, μās δίνει σαπούνια καί γλυκερόλη.

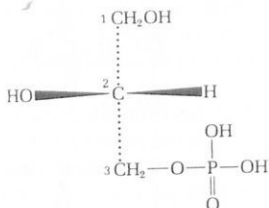
Γιά τήν άνίχνευση καί τόν προσδιορισμό των διαφόρων ειδών τριακυλογλυκερών χρησιμοποιείται ή μέθοδος της χρωματογραφίας κατανομής σε υγρή-υγρή φάση με λεπτή στιβάδα. (TLC — thin layer chromatography — χρωματογραφία λεπτής στιβάδας). Αυτή βασίζεται στή διαφορετική διαλυτότητα που έχουν τά λίπη σε όρισμένο διαλύτη έστω καί αν διαφέρουν λίγο στή δομή τους.

Μέ αυτό τόν τρόπο μπορούν νά άνίχνευθοούν καί νά προσδιορισθοούν πολύ μικρές ποσότητες λιπών. Η μέθοδος TLC χρησιμοποιείται καί γιά τό διαχωρισμό, άνίχνευση καί προσδιορισμό καί άλλων ενώσεων παραπλήσιας δομής.

4.5.2 Τά φωσφογλυκερίδια.

Αυτές οι ενώσεις χαρακτηρίζονται από τό ότι τό μόριό τους περιέχει τήν ομάδα

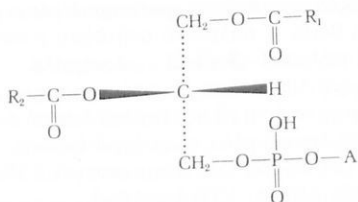
του φωσφορικού έστερα της γλυκερόλης στη θέση 3 ή 3-φωσφογλυκερόλη.



Ο άνθρακας δύο έγινε τώρα ά-σύμμετρος καί στη φύση άπαντά στην L-στεreoχημική διάταξη (πα-ραβολή με D-γλυκεραλδεύδη).

Οί δύο άλκοολομάδες της γλυκερόλης 1 καί 2 είναι έστεροποιημένες με λιπαρά όξέα, R_1 , R_2 ενώ ή —OH όμάδα του φωσφορικού όξέος είναι έστεροποιημένη με μία ένωση A που έχει άλκοολομάδα. Έχομε δηλαδή έδω φωσφοδιεστερικές γέφυ-ρες. Τό φωσφορικό όξύ σχηματίζει με δύο άλκοολομάδες δύο έστερικούς δε-σμούς.

Άρα ό γενικός τύπος των φωσφογλυκεριδίων είναι:



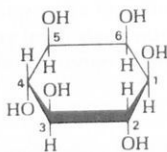
Τά R_1 καί R_2 είναι πλευρικές άλυ-σίδες λιπαρών όξέων. Συνήθως ή R_2 είναι άκόρεστη.

Όταν τό φωσφογλυκερίδιο δέν έχει A, ή ένωση λέγεται **L-φωσφατιδικό όξύ**.

Οί κυριότερες A που βρέθηκαν στα φωσφογλυκερίδια είναι:

Ή αιθανολαμίνη	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	φωσφατιδυλαιθανολαμίνη
Ή χολίνη	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	φωσφατιδυλχολίνη
Ή σερίνη	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{NH}_2$ COOH	φωσφατιδυλσερίνη

Ή ινοσιτόλη



φωσφατιδυλinoσιτόλη (έστερο-ποιημένη στον άνθρακα 3)

Η γλυκερόλη

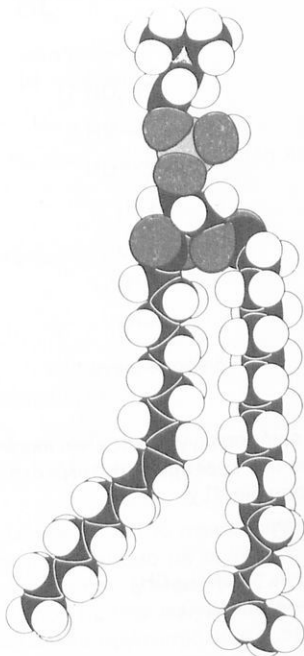


φωσφατιδυλ-γλυκερόλη (έστερο-
ποιημένη στον άνθρακα 3)
ή διφωσφατιδυλ-γλυκερόλη ή
καρδιολιπίνη

(δύο φωσφατιδικά όξέα έστεροποιημένα·
τό ένα μέ τον άνθρακα 1 και τό άλλο
μέ τον άνθρακα 3 της γλυκερόλης)

Τά πολυπληθέστερα φωσφογλυκερίδια στον οργανισμό είναι οι φωσφατιδυλαι-
θανολαμίνες (παλιότερα τίς λέγανε κεφαλίνες) και οι φωσφατιδυλχολίνες (παλιότε-
ρα τίς λέγανε λεκιθίνες).

Υπάρχουν διάφορες φωσφατιδυλ-αιθανολαμίνες, χολίνες κ.λ.π. ανάλογα μέ τά
R₁ και R₂ πού έχουν (σχ. 4.5α).



Σχ. 4.5α.

Μοντέλλο μιās φωσφατιδυλχολίνης.

Όπως βλέπομε από τή διάταξη στό χῶρο, τά μόρια μιās φωσφατιδυλχολίνης και
φωσφατιδυλαιθανολαμίνης αλλά και όλα τά φωσφογλυκερίδια, έχουν ένα πολύ
πολικό άκρο, μία πολική δηλαδή κεφαλή και δύο μακρούς ουρές πού είναι μή πολι-
κές.

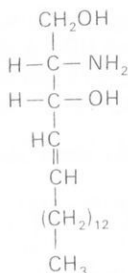
Τό πολύ πολικό άκρο έχει ως αποτέλεσμα τά γλυκερίδια να έχουν κάποια μικρή
διαλυτότητα μέσα στό νερό σε αντίθεση μέ όλα τά άλλα λιπίδια. Σε μεγαλύτερες
συγκεντρώσεις μπορούμε να έχουμε τά φωσφογλυκερίδια σε υδατική φάση ως μικ-
κύλα όπως τά σαπούνια.

Αυτή ή ιδιότητά τους είναι πολύ βασική, όπως είπαμε, για τή σύσταση και λει-

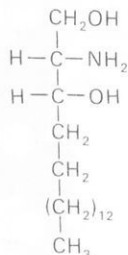
τουργία των μεμβρανών. Τα φωσφογλυκερίδια είναι τα πολυπληθέστερα συστατικά των μεμβρανών. Έδώ πρέπει να τονίσουμε ότι στο pH των κυττάρων του οργανισμού που είναι γύρω στο 7 η φωσφορική ομάδα των φωσφογλυκεριδίων που έχει pK_a 1 ή 2 είναι έντελως ιονισμένη και οι αμινομάδες της κεφαλίνης και χολίνης είναι με τη μορφή $-NH_3^+$ και $-N^+(CH_3)_3$ αντίστοιχα. Έπομένως η πολική κεφαλή αυτών των φωσφογλυκεριδίων είναι ηλεκτροστατικά ουδέτερη.

4.5.3 Τά σφιγγολιπίδια - οι σφιγγομυελίνες και τα γλυκοσφιγγολιπίδια.

Θά δοῦμε τώρα μία άλλη κατηγορία σαπωνοποιήσιμων λιπιδίων που είναι επίσης συστατικά των μεμβρανών. Αυτά είναι τα **σφιγγολιπίδια**. Το κοινό χαρακτηριστικό της κατηγορίας αυτής των λιπιδίων είναι ότι το μόριό τους περιέχει την **σφιγγοσίνη** (μέ δύο $-OH$ και μία $-NH_2$) και το διυδροπαράγωγό της, τη **διυδροσφιγγοσίνη** του τύπου:

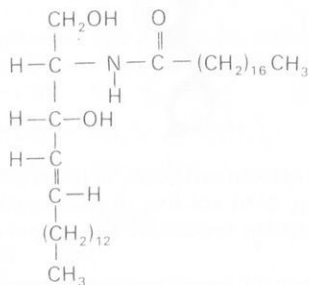


σφιγγοσίνη



διυδροσφιγγοσίνη

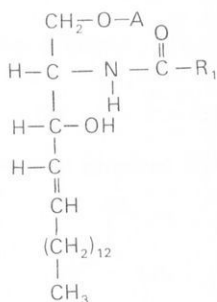
Η αμινομάδα της σφιγγοσίνης ή της διυδροσφιγγοσίνης είναι **άκυλιωμένη**. Σχηματίζει δηλαδή αμιδικό δεσμό με λιπαρό όξύ κορεσμένο ή ακόρεστο με 18 μέχρι 26 άνθρακες. Έτσι σχηματίζονται τα κεραμίδια. Π.χ.



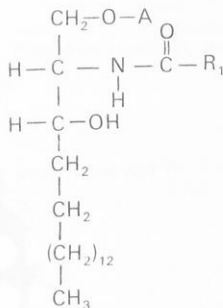
κεραμίδιο

Η 1 $-OH$ ομάδα στα σφιγγολιπίδια είναι έστεροποιημένη με όξινη ομάδα ή σχηματίζει γλυκοζιτικό δεσμό με μόνο, δι, και άνωτερους όλιγοσακχαρίτες.

Έτσι, ένα σφιγγολιπίδιο θά έχει τό γενικό τύπο:



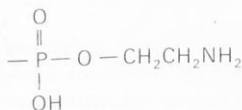
σφιγγολιπίδιο
μέ σφιγγοσίνη



σφιγγολιπίδιο μέ
διυδροσφιγγοσίνη

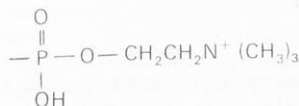
Όπου τό R_1 είναι πλευρική αλυσίδα λιπαρού οξέος καί Α μπορεῖ νά εἶναι:

— φωσφορυλαιθανολαμίνη



ἢ

— φωσφορυλχολίνη



— Μόνο ἢ ὀλιγοσακχαρίτες

Βλέπομε λοιπόν ὅτι καί τά σφιγγολιπίδια ὅπως καί τά φωσφογλυκερίδια ἔχουν μιά πολική κεφαλή καί δύο μή πολικές οὐρές.

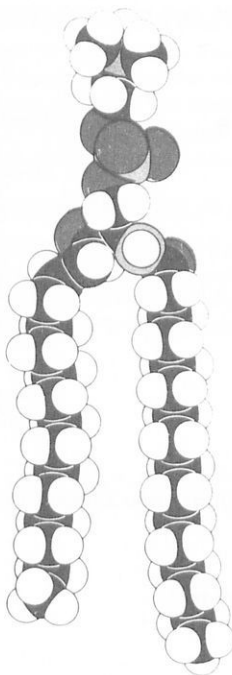
Ἡ πρώτη ὁμάδα πού ἡ κεφαλή της εἶναι συνδεδεμένη μέ ἑστερικό δεσμό, περιέχει ἐνώσεις πού τίς λένε **σφιγγομυελίνες**· εἶναι τά πολυπληθέστερα σφιγγολιπίδια στόν ἀνθρώπινο ὀργανισμό (σχ. 4.5β).

Ἡ δεύτερη ὁμάδα πού ἡ κεφαλή της εἶναι συνδεδεμένη μέ γλυκοζιτικό δεσμό περιέχει ἐνώσεις πού τίς λένε **γλυκοσφιγγολιπίδια**.

Τά γλυκοσφιγγολιπίδια χωρίζονται σέ **οὐδέτερα** καί **ὄξινα**.

Τά οὐδέτερα δέν περιέχουν Ν-άκετυλονευραμινικό ὄξύ (NANA), ἐνῶ τά ὄξινα τό περιέχουν. Ἀπό τά οὐδέτερα γλυκοσφιγγολιπίδια ἐκεῖνα πού ἔχουν μονοσακχαρίτη — γλυκόζη ἢ γαλακτόζη ἢ Ν-άκετυλογλυκοζαμίνη ἢ Ν-άκετυλογαλακτοζαμίνη λέγονται **κερεβροσίδα**.

Τά οὐδέτερα γλυκοσφιγγολιπίδια εἶναι συστατικά τῆς ἐπιφάνειας τῆς μεμβράνης τῶν κυττάρων. Στά ἐρυθροκύτταρα, τά γλυκοσφιγγολιπίδια ἀνάλογα μέ τό σάχαρο



Σχ. 4.5β.

Μοντέλλο μιάς σφιγγομυελίνης.

πού περιέχουν καθορίζουν τις ομάδες του αίματος Α, Β, Ο όπως είπαμε και στο κεφάλαιο των υδατανθράκων.

Τά δξίνα γλυκοσφιγγολιπίδια λέγονται **γαγγλιοσίδια** καί εἶναι τά κύρια λιπίδια τῆς φαιᾶς οὐσίας τοῦ ἐγκεφάλου καί τοῦ φλοιοῦ τοῦ ἐγκεφάλου.

Τά γλυκοσφιγγολιπίδια εἶναι τά κύρια ὑπεύθυνα γιά τίς διάφορες λειτουργίες τῆς μεμβράνης τῶν κυττάρων γιά τίς ὁποῖες θά μιλήσουμε στό τέλος τοῦ κεφαλαίου τῶν λιπιδίων.

4.5.4 Κερίά.

Ἡ τέταρτη ὁμάδα τῶν σαπωνοποιήσιμων λιπιδίων εἶναι τά κερίά. Ἀπαντοῦν σέ φυτά καί ζῶα καί ὁ ρόλος τους εἶναι κυρίως προστατευτικός.

4.6 Μή σαπωνοποιήσιμα λιπίδια.

4.6.1 Τά τερπένια.

Ἄς δοῦμε τώρα τά μή σαπωνοποιήσιμα λιπίδια. Ὅπως εἶδαμε, τά χωρίσαμε σέ τρεῖς μεγάλες κατηγορίες: Τά **τερπένια**, τό **στεροειδή** καί τίς **προσταγλανδίνες**.

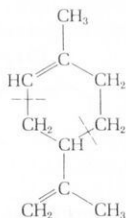
Τά τερπένια εἶναι ἐνώσεις πού γιά βασική τους δομή ἔχουν δύο μονάδες ἰσο-

πρενίου συνδεδεμένες μεταξύ τους. Τό ισοπρένιο είναι ο υδρογονάνθρακας μέ

πέντε άτομα άνθρακα: $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{CH}_2$ Έτσι δύο μονάδες ισοπρενίου θα

είναι είτε $\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}=\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}=\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_2-$

καί τότε λέγεται **γραμμικό τερπένιο** (γραμμικό μονοτερπένιο) ή



κυκλικό μονοτερπένιο.

Όρισμένα τερπένια στή φύση είναι γραμμικά, άλλα είναι κυκλικά καί άλλα μικτά.

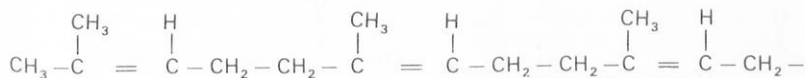
Έδω θα αναφέρομε αυτά κυρίως πού έχουν σημασία γιά τόν ανθρώπινο οργανισμό.

Από τά γραμμικά τερπένια θα αναφέρομε τό **σκουαλένιο**.

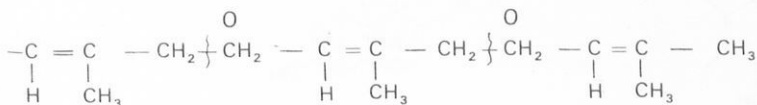
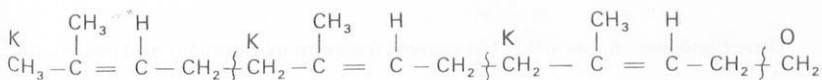
Τό σκουαλένιο συντίθεται στόν ανθρώπινο οργανισμό καί είναι ή πρόδρομη ένωση τής χοληστερόλης, πού θα τή δούμε στή δεύτερη κατηγορία τών μη σαπυνοποιήσιμων λιπιδίων.

Είναι ένα γραμμικό τριτερπένιο, δηλαδή έχει έξι ισοπρενικές μονάδες, δηλαδή τριάντα άτομα άνθρακα.

Η ένωση τών ισοπρενικών ομάδων στίς δύο τριάδες είναι κατά τή φορά κεφαλή-ούρά, δηλαδή ή κεφαλή του επόμενου συνδέεται μέ τήν ούρά του προηγούμενου, δηλαδή:

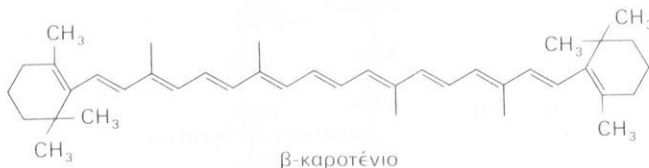


Οί δύο αυτές τριάδες τώρα ενώνονται ούρά - ούρά καί έτσι έχομε τόν τύπο του σκουαλενίου: K = Κεφαλή O = Ούρά.

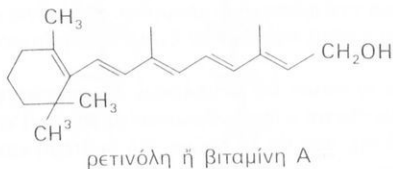


Από τα κυκλικά τερπένια θα αναφέρομε το **β-καροτένιο**, τη **βιταμίνη Α** (ρετινόλη), τη **βιταμίνη Ε**, τη **βιταμίνη Κ** και την **ούμπικινόνη** ή **συνένζυμο Q**. Όλες αυτές οι ενώσεις είναι απαραίτητες για τις διάφορες χημικές αντιδράσεις του οργανισμού (μεταβολισμός). Έτσι το β-καροτένιο που βρίσκεται κυρίως στα καρότα μετατρέπεται στον οργανισμό σε βιταμίνη Α (ρετινόλη). Η ρετινόλη είναι απαραίτητη στις χημικές αντιδράσεις που οδηγούν στην όραση. Το β-καροτένιο αποτελείται από δύο μονάδες. Η κάθε μονάδα έχει ένα κυκλικό και ένα γραμμικό τερπένιο.

Οι δύο μονάδες ενώνονται με τη σειρά ούρά-ούρά. Έτσι το β καροτένιο έχει τον τύπο (συντομευμένο). Δηλαδή:



Η ρετινόλη είναι η αλκοόλη του μισού μορίου του β-καροτένιου. Δηλαδή:

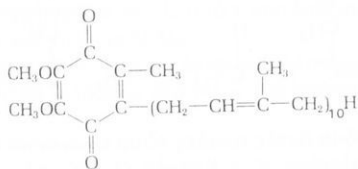


Τα παράγωγα των τερπενίων (ή βιταμίνη Ε, ή βιταμίνη Κ και η ούμπικινόνη ή συνένζυμο Q) έχουν ανάλογους τύπους.

Η ούμπικινόνη ή συνένζυμο Q παίρνει μέρος σε όρισμένες αντιδράσεις οξειδώσεως μέσα στον οργανισμό. Αποτελείται από ένα γραμμικό τερπένιο που στον ανθρώπινο οργανισμό είναι πεντατερπένιο, ενωμένο με ένα παράγωγο της κινόνης.

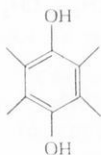


Ο τύπος της είναι:



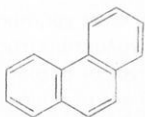
ούμπικινόνη ή συνένζυμο Q

Όταν οξειδώνει, ο δακτύλιος της κινόνης ανάγεται σε δακτύλιο διυδροκινονης.



4.6.2 Τά στεροειδή — χοληστερόλη — στεροειδικές όρμόνες — Βιταμίνες D.

— **Στεροειδή.** Οί ενώσεις αυτές έχουν γιά βασικό δομικό συστατικό τό υπέρυδροκυκλοπεντανοφαινανθρένιο, δηλαδή ένα παράγωγο τοῦ φαινανθρένιου πού εἶ-



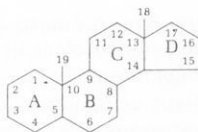
φαινανθρένιο

ναι υπέρυδρο. "Έχει δηλαδή όλους τούς δεσμούς ὑδρογονωμένους. "Έχει ἐπίσης καί ἕνα δακτύλιο κυκλοπεντανίου



"Έτσι, τό δομικό αὐτό συστατικό ἔχει τόν

τύπο:



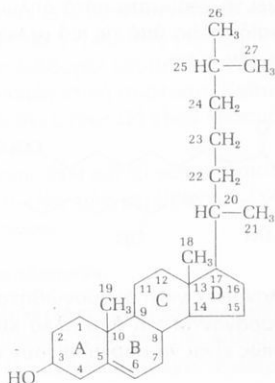
Οί τέσσερεις δακτύλιοι τῆς ἐνώσεως αὐτῆς χαρακτηρίζονται μέ τά γράμματα Α, Β, C, D. Τά διάφορα παράγωγα αὐτῆς τῆς ἐνώσεως διαφέρουν κυρίως στούς ὑποκαταστάτες τῆς θέσεως 3 τοῦ Α δακτυλίου, τῆς θέσεως 11 τοῦ C δακτυλίου καί τῆς θέσεως 17 τοῦ D δακτυλίου. Διπλοί δεσμοί μπορεῖ νά ὑπάρχουν κυρίως στόν Α ἢ Β δακτύλιο.

Ἡ πολυπληθέστερη ἐνωση τῆς κατηγορίας αὐτῆς τῶν λιπιδίων στούς ἀνθρώπινους ἰστούς εἶναι ἡ **χοληστερόλη**.

Εἶναι τό δομικό καί λειτουργικό συστατικό τῶν μεμβρανῶν καί εἶναι συνδεδεμένη μέ ὀρισμένες πρωτεΐνες τοῦ πλάσματος τοῦ αἵματος.

"Έχει μιά ἀλκοολομάδα στή θέση 3, μιά ἀλυσίδα ἀπό ἄνθρακες καί ὑδρογόνα στή θέση 17 καί ἕνα διπλό δεσμό στή θέση 5,6.

Ὁ τύπος τῆς εἶναι:



Πρόδρομες ενώσεις της χοληστερόλης στον οργανισμό είναι το **σκουαλένιο** πού τό είδαμε στό τερπένια καί ή **λανοστερόλη** πού έχει τούς βασικούς δακτύλιους τής χοληστερόλης. Από τή λανοστερόλη προέρχονται καί οι βιταμίνες D.

Παράγωγα τής χοληστερόλης είναι:

1) Τά χολικά όξέα καί άλατα πού είναι χρήσιμα γιά τή διασπορά τών λιπών στό έντερο — τό σχηματισμό δηλαδή γαλακτώματος (emulsions).

2) Όρισμένες όρμόνες όπως είναι οι σεξουαλικές όρμόνες του άρσενικοϋ, οι σεξουαλικές όρμόνες του θηλυκοϋ καί οι όρμόνες του φλοιοϋ τών επινεφριδίων. Αντίθετα μέ τίς άλλες όρμόνες πού ή δράση τους εκδηλώνεται στή μεμβράνη τών κυττάρων, οι στεροειδικές όρμόνες δροϋν στον πυρήνα τών κυττάρων.

4.6.3 Προσταγλανδίνες ή προσταδενίνες.

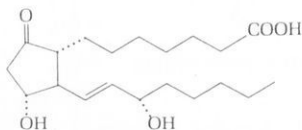
Οι προσταγλανδίνες έχουν γιά βασικό δομικό συστατικό τό προστανοϊκό όξύ πού είναι ένα κυκλικό παράγωγο λιπαροϋ όξέος μέ 20 άτομα άνθρακα. Ό δακτύλιος κλείνει μέ τό σχηματισμό όμοιοπολικοϋ δεσμοϋ μεταξύ τών άνθράκων 8 καί 12 τής άλυσίδας του λιπαροϋ όξέος μέ σχηματισμό ενός πενταμελοϋς δακτυλίου. Έτσι ό βασικός τύπος τών προσταγλανδινών είναι:



Συνήθως έχουν μία άλκοολομάδα στή θέση 15 καί στή θέση 9 ή στίς θέσεις 9 καί 11 καρβονυλομάδα ή άλκοολομάδα. Διπλούς δεσμούς μπορεί νά έχει καί ή πλευρική άλυσίδα.

Ανάλογα μέ τούς υποκαταστάτες καί τούς διπλούς δεσμούς του πενταμελοϋς δακτυλίου χωρίζονται στίς προσταγλανδίνες A, B, E καί F.

Ό αριθμός πού συνοδεϋεί τά γράμματα αυτά δηλώνει τόν αριθμό τών διπλών δεσμών στήν πλευρική άλυσίδα. Μία από τίς πιό μελετημένες προσταγλανδίνες ή PGE₁ ή απλούστερα E₁ έχει τόν τύπο:



Όνομάσθηκαν προσταγλανδίνες γιατί άπομονώθηκαν από τό προστατικό υγρό. Σήμερα όμως ξέρομε ότι παράγονται καί από άλλα κύτταρα.

Ό ρόλος τους φαίνεται πώς είναι νά παρεμβαίνουν καί νά ρυθμίζουν τή δράση όρισμένων όρμονών.

4.7 Λιποπρωτεΐνες — Συστατικά του πλάσματος — Δομικές ενώσεις των μεμβρανών.

Μερικά από τα λιπίδια που αναφέραμε είναι συνδεδεμένα με πρωτεΐνες μέσα στο νερό. Οι δεσμοί αυτοί δεν είναι όμοιοπολικοί. Έτσι έχουμε ενώσεις που τις λέμε **λιποπρωτεΐνες**.

Οι λιποπρωτεΐνες βρίσκονται είτε στο πλάσμα του αίματος ή σαν συστατικά της μεμβράνης των κυττάρων. Οι λιποπρωτεΐνες του πλάσματος του αίματος χωρίζονται σε τέσσερις μεγάλες κατηγορίες ανάλογα με την πυκνότητά τους και την πρωτεϊνική και λιπιδική σύστασή τους. Έτσι διακρίνουμε σε σειρά αυξανόμενης πυκνότητας: Τα **χυλομικρά**, τις **λιποπρωτεΐνες πολύ χαμηλής πυκνότητας** (VLDL - very low density lipoproteins), τις **λιποπρωτεΐνες χαμηλής πυκνότητας** (LDL - low density lipoproteins) και τις **λιποπρωτεΐνες υψηλής πυκνότητας** (HDL-high density lipoproteins).

Αυτές διαφέρουν, όπως είπαμε σε πρωτεϊνική και λιπιδική σύσταση. Έτσι, ενώ τα χυλομικρά έχουν μόνο 1% - 2% του ξηροῦ βάρους (χωρίς νερό) σε πρωτεΐνη, ή πρωτεΐνη των HDL φθάνει τό 45% - 55%. Από τα λιπίδια, τα χυλομικρά έχουν 80% - 95% τριακυλογλυκερόλες, 3% - 6% φωσφολιπίδια και 3% - 7% χοληστερόλη, ενώ οι HDL έχουν 3% τριακυλογλυκερόλες, 30% φωσφολιπίδια και 18% χοληστερόλες. Ενδιάμεσες τιμές έχουν οι άλλες δύο ομάδες.

4.8 Μεμβράνες.

Έπανειλημμένα χρησιμοποίησαμε τη λέξη μεμβράνη σ' αυτό τό κεφάλαιο. Έπανειλημμένα τονίσαμε ότι οι μεμβράνες δεν είναι απλές σακκούλες που περιέχουν τα συστατικά του κυττάρου αλλά παίρνουν μέρος στη λειτουργικότητά του.

Μιλήσαμε πιο πάνω γιά τα κύρια συστατικά των μεμβρανών — τις πρωτεΐνες και τα λιπίδια. Έδώ θά σκιαγραφήσουμε τη δομή των μεμβρανών στο μοριακό επίπεδο που είναι γνωστή μέχρι σήμερα.

Πρώτα - πρώτα πρέπει νά πούμε πώς και μακροσκοπικά υπάρχουν διάφορα είδη μεμβράνες, έξωκυτταρικές, ένδοκυτταρικές και περικυτταρικές.

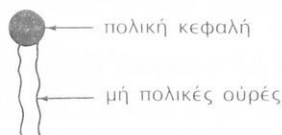
Οι ένδοκυτταρικές, είτε περιβάλλουν όργανίδια του κυττάρου, τόν πυρήνα, τα μιτοχόνδρια, τα λυσοσωμάτια, είτε βρίσκονται στο κύτταρο σά σχηματισμοί όπως είναι τό ένδοπλασματικό δίκτυο ή ή συσκευή Golgi. Έτσι περιμένει κανείς, και αυτό πραγματικά συμβαίνει, οι διάφορες μεμβράνες νά παίζουν και κάποιο διαφορετικό ρόλο και νά έχουν και διαφορετική σύσταση. Καθώς μάλιστα έχουμε και διαφορετικά κύτταρα και οι μεμβράνες τους θά είναι λειτουργικά άρα και δομικά διαφορετικές.

Έτσι κάθε είδος μεμβράνης έχει και τα χαρακτηριστικά της. Η βασική της όμως δομή είναι κοινή γιά όλα τα είδη των μεμβρανών. Γι' αυτήν τη βασική δομή των μεμβρανών θά μιλήσουμε τώρα.

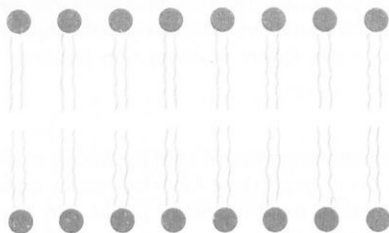
4.8.1 Βασική δομή των μεμβρανών.

Είδαμε ότι τα φωσφογλυκερίδια και τα σφίγγολιπίδια έχουν ένα βασικό κοινό δομικό χαρακτηριστικό. Αποτελούνται από μία πολική - υδρόφιλο κεφαλή και δυο μακρές μή πολικές ουρές (ή καρδιολιπίνη έχει τέσσερις ουρές). Μπορούν λοιπόν

νά παρασταθούν σχηματικά έτσι:



‘Αν θυμηθούμε τα σαπούνια θά δοῦμε πώς μέσα στο νερό ὁ συνδυασμός τῶν ἀπολικῶν δεσμῶν μεταξύ τῶν μή πολικῶν οὐρῶν καί τῶν δεσμῶν ὑδρογόνου μεταξὺ τῆς πολικῆς ὁμάδας τῶν σαποוניῶν καί τοῦ νεροῦ ἔκανε τὰ σαπούνια μέσα στο νερό νά σχηματίζουν μικκύλα — μικρές σφαῖρες μέ ἄκτινα ὅσο ἦταν τὸ μῆκος ἐνὸς λιπαροῦ ὀξέος (10^{-8}cm). Στὰ φωσφογλυκερίδια καί στὰ σφιγγολιπίδια ἔχομε, συγκρινόμενα μέ τὰ σαπούνια, δύο οὐρές μή πολικές καί μία συγκριτικά λίγο-πολύ πιά μεγάλη καί πιά πολικὴ κεφαλή μέ ἥ χωρὶς φορτίο. Σέ αὐτές τίς ἐνώσεις ὁ συνδυασμός τῶν δυνάμεων πού ἐξασκοῦνται μέσα στο νερό ἔχουν ὡς ἀποτέλεσμα τὸν αὐθόρμητο σχηματισμὸ ἐκτεταμένων διπλοστιβάδων μᾶλλον (σχ. 4.8α), παρά μικκύλων πού στο χῶρο φαίνονται ὅπως στο σχῆμα 4.8β.



Σχ. 4.8α.

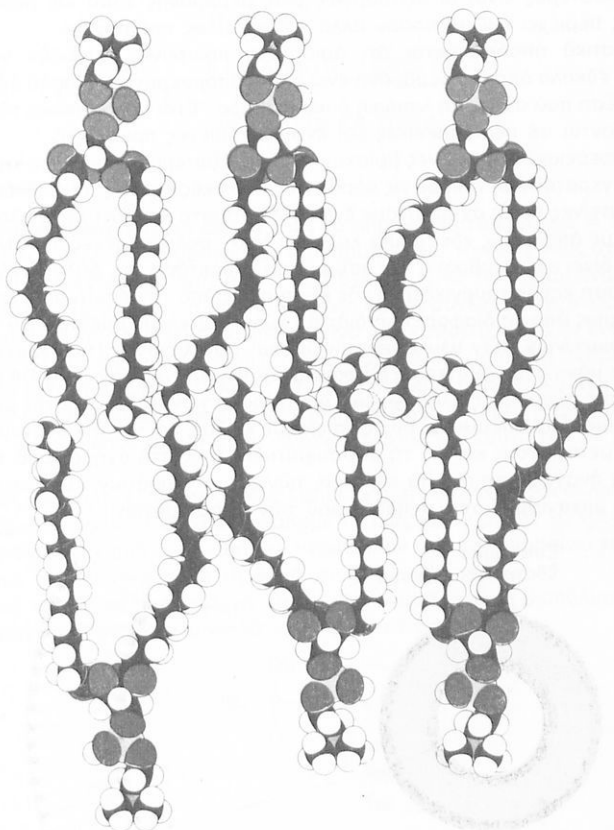
Λιπιδικὴ διπλοστιβάδα.

Ἡ καθοριστικὴ δύναμη γιὰ τὸ σχῆμα τῶν διπλοστιβάδων ὅπως καί γιὰ τὸ σχηματισμὸ τῆς δευτεροταγοῦς καί τῆς τριτοταγοῦς δομῆς τῶν πρωτεϊνῶν εἶναι οἱ ἀπολικές «δυνάμεις». Εἶναι λοιπόν ἡ παρουσία τοῦ νεροῦ καί ἐδῶ πού καθορίζει τὴ δομὴ τῆς διπλοστιβάδας τῶν λιπιδίων. Ἡ διπλοστιβάδα τῶν λιπιδίων εἶναι ἡ βασικὴ δομὴ τῶν μεμβρανῶν.

Πεισθήκατε γιὰ τὴν τεράστια σημασία τοῦ νεροῦ καί δέν εἶναι μόνο γι’ αὐτὰ τὰ μόρια, πρωτεΐνες — λιπίδια καί γι’ αὐτοὺς τοὺς σχηματισμούς — μεμβράνες — σημαντικὸ τὸ H_2O , ἀλλὰ, ὅπως θά δοῦμε πιά κάτω, καί γιὰ τὴν ἄλλη κατηγορία τῶν ἐνώσεων, τὰ νουκλεϊνικά ὀξέα καί γιὰ ἄλλους σχηματισμούς.

Σὰ συνέπεια αὐτῆς τῆς διπλοστιβαδικῆς διατάξεως εἶναι ὅτι μπορούμε νά ἔχομε σχηματισμούς μέ μῆκος μέχρι 10^{-1}cm ἐνῶ τὰ μικκύλα τὸ πολὺ — πολὺ φθάνουν μιά διάμετρο $2 \times 10^{-8}\text{cm}$. Οἱ σχηματισμοὶ αὐτοὶ τώρα, πού ἔχουν ἔκταση, κλείνουν αὐθόρμητα καί σχηματίζουν διαμερίσματα πού μποροῦν νὰ περικλείσουν μιά ὑδατικὴ φάση — ἡ ἐνεργειακὰ (ἐλεύθερη ἐνέργεια) σταθερότερη κατάσταση τοὺς κάνει νά κλείνουν καί νά μὴ μένουν ἀνοικτοί. Μέ αὐτὸ τὸν τρόπο παρασκευάζονται τεχνικά σχηματισμοὶ γιὰ τὴ μελέτη τῶν ιδιοτήτων μιᾶς λιπιδικῆς διπλοστιβάδας ὅ-

που μπορούν να έγκλειστούν διάφορες ενώσεις. Τέτοιοι σχηματισμοί λέγονται **Λιποσώματα** ή **Λιπιδικές κύστεις**. Έτσι ένα λιπόσωμα θα έχει την παρακάτω διάταξη (σχ. 4.8γ):



Σχ. 4.8β.

Μοντέλλο μεμβράνης από φωσφολιπιδική διπλοστιβάδα.

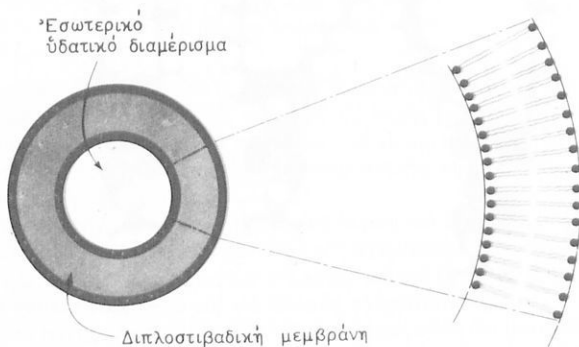
Ἡ παρασκευὴ τῶν λιποσωμάτων ὁδήγησε στὴ διαλεύκανση πολλῶν ιδιοτήτων τῶν μεμβρανῶν.

Οἱ μεμβράνες ὅμως δὲν ἀποτελοῦνται μόνο ἀπὸ λιπίδια. Οἱ πρωτεΐνες εἶναι τὸ δεύτερο συστατικὸ τῶν μεμβρανῶν. Ἡ περιεκτικότητά τῶν πρωτεϊνῶν στὴς μεμβράνες ποικίλλει ἀπὸ 18% στὴ μυελίνη — τὴ μεμβράνη ὁρισμένων νευρικών ἰνῶν — μέχρι 75% στὴν ἐσωτερικὴ μεμβράνη τῶν μιτοχονδρίων. Παρατηρήθηκε ὅτι ὅσο περισσότερες εἶναι οἱ λειτουργίες μιᾶς μεμβράνης τόσο καὶ περισσότερες πρωτεΐνες περιέχει καὶ σέ ποσὸν ἀλλὰ καὶ σέ εἶδος πρωτεϊνῶν.

Πειραματικὰ ἀποδεικνύεται ὅτι ὁρισμένες πρωτεΐνες μποροῦν νὰ ἀπομακρυνθοῦν εὐκόλα ἀπὸ μιὰ μεμβράνη ἐνῶ ἄλλες ἀπομακρύνονται πολὺ δύσκολα καὶ μόνο μέ μέσα πού σπᾶνε τὴ λιπιδική διπλοστιβάδα. Ἔτσι οἱ πρωτεΐνες τῆς μεμβράνης χωρίζονται σέ περιφερειακές καὶ ἐνσωματωμένες πρωτεΐνες.

Οἱ περιφερειακές πρωτεΐνες βρίσκονται στὴν ἐξωτερικὴ ἐπιφάνεια τῆς μεμβράνης καὶ συγκρατοῦνται ἐκεῖ μέ τίς ὑδρόφιλες - πολικές ὁμάδες τους. Οἱ ἐνσωματωμένες πρωτεΐνες ὅμως σχηματίζουν ἓνα ἀναπόσπαστο κομμάτι τῆς διπλοστιβάδας, ἐνωμένες μέ ἀπολικούς «δεσμούς» καὶ εἶναι λίγο - πολὺ χωμένες σ' αὐτήν. Ἡ διάταξη αὐτὴ δίνει στὴ μεμβράνη τὸν ἀσύμμετρο χαρακτήρα της, δηλαδή τὴ διαφορετικὴ σύσταση καὶ λειτουργικότητα τῆς ἐξωτερικῆς ἀπὸ τὴν ἐσωτερικὴ ἐπιφάνεια.

Πέρα ὅμως ἀπὸ τὴ διαφορετικὴ διάταξη τῶν πρωτεϊνῶν βρέθηκε ὅτι τὰ σάκχαρα τῶν πρωτεϊνῶν (τῶν γλυκοπρωτεϊνῶν) καὶ τῶν λιπιδίων (τῶν γλυκολιπιδίων) βρίσκονται μόνο στὴν ἐξωτερικὴ ἐπιφάνεια τῆς μεμβράνης. Ἄν καὶ ἡ ἔρευνα μᾶς ἔχει δώσει ὥς τώρα λίγες πληροφορίες γιὰ τὸ ρόλο τῶν σακχάρων τῆς μεμβράνης, φαίνεται πὺς εἶναι ὑπεύθυνα, ὅπως τὸ εἶπαμε κιόλας, καὶ γιὰ τὴν ἀναγνώριση τῶν κυττάρων μεταξύ τους καὶ γιὰ τὴ συσσωμάτωσή τους στὸ σχηματισμὸ τῶν ἰστῶν καὶ γιὰ τὴν ἀναγνώριση ἀπὸ τὰ κύτταρα, τῶν ξένων σωμάτων, καὶ ἔτσι γιὰ τὴν ἐναρξὴ τοῦ μηχανισμοῦ τοῦ σχηματισμοῦ τῶν ἀντισωμάτων.



Σχ. 4.8γ.

Διάγραμμα λιποσώματος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΕΜΠΤΟ

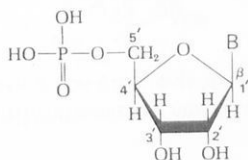
ΝΟΥΚΛΕΪΝΙΚΑ ΟΞΕΑ

5.1 Γενικά.

Τά **νουκλεϊνικά όξέα** τό όνομά τους τό πήραν από τό Nucleus = πυρήνας, γιατί πρωτοβρέθηκαν στόν πυρήνα τών κυττάρων. Ένώ τό έργο τους στόν όργανισμό δέν έχει τή μεγάλη πολλαπλότητα πού έχει τό έργο τών πρωτεϊνών, ή σημασία τους είναι πολύ σημαντική γιά τήν ύπαρξη καί τή συνέχιση τής ύπάρξεως τών όργανισμών. Τά νουκλεϊνικά όξέα είναι εκείνα πού καθορίζουν τό άν ένας όργανισμός είναι ίός ή μικρόβιο ή μπαμπούνη ή τριανταφυλλιά ή μαϊμού ή άνθρωπος. Τά νουκλεϊνικά όξέα συμβάλλουν επίσης στό μηχανισμό συνθέσεως τών πρωτεϊνών μέσα στόν όργανισμό καί καθορίζουν τήν πρωτοταγή δομή τών πρωτεϊνών μέ τέτοιο τρόπο, ώστε ό κάθε όργανισμός νά ξαναφτιαχτεί τόν έαυτό του μέ μεγάλη πιστότητα.

“Όπως βλέπομε, έλάχιστες, αλλά εξαιρετικά σημαντικές είναι οι λειτουργίες τών νουκλεϊνικών όξέων. Για νά καταλάβομε τό πώς λειτουργοϋν τά νουκλεϊνικά όξέα μέσα στόν όργανισμό — σέ ύδατικό περιβάλλον — όπως συμβαίνει καί γιά τά άλλα βιομόρια, πρέπει νά ξέρομε τή δομή τους.

“Όπως είπαμε στήν εισαγωγή, τά νουκλεϊνικά όξέα είναι βιοπολυμερή καί ή βασική έπαναλαμβανόμενη μονάδα τους είναι τό νουκλεοτίδιο:

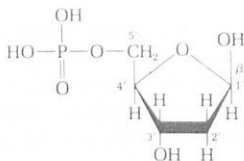


‘Αμέσως βλέπομε πώς ή δομική μονάδα τών νουκλεϊνικών όξέων δέν αποτελείται από μία χημική ένωση, όπως συμβαίνει στά άλλα δύο πολυμερή, αλλά από τρείς διαφορετικές τάξεις χημικών ενώσεων, δηλαδή από:

- Τό **φωσφορικό όξύ**.
- Τό **σάκχαρο (πεντόζη)**.
- Τή **βάση πουρίνης** ή **πυριμιδίνης**.

Τό φωσφορικό όξύ είναι έστερικά δεμένο μέ αλκοολομάδα τής πεντόζης συνήθως στή θέση 5' ή 3'.

Τό σάκχαρο, όπως βλέπομε, είναι μια πεντόζη και συγκεκριμένα ή D - ριβόζη. Τό σάκχαρο επίσης μπορεί νά είναι καί 2' - δεσόξυ - D - ριβόζη.



Έτσι τά νουκλεοτίδια ανάλογα μέ τό σάκχαρο πού περιέχουν χωρίζονται σέ δύο μεγάλες κατηγορίες:

- Τά ριβονουκλεοτίδια καί
- Τά 2' - δεόξυ ή 2' - δεσόξυ - ριβονουκλεοτίδια.

Τά νουκλεϊνικά όξέα αντίστοιχα χωρίζονται σέ δύο μεγάλες κατηγορίες: Στά νουκλεϊνικά όξέα πού περιέχουν μόνο ριβονουκλεοτίδια καί λέγονται **ριβονουκλεϊνικά όξέα** (RNA = ribo - nucleic - acid) καί τά νουκλεϊνικά όξέα πού περιέχουν μόνο 2' - δεσοξυριβονουκλεοτίδια καί λέγονται **δεσοξυριβονουκλεϊνικά όξέα** (DNA = deoxyribo - nucleic - acid).

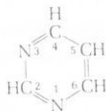
Νουκλεϊνικά όξέα πού νά περιέχουν καί D - ριβόζη καί 2' - δεσόξυ - D - ριβόζη δέν υπάρχουν.

Ο άνθρακας 1', δηλαδή ό άνθρακας πού έχει τό ήμιακεταλικό υδροξύλιο, όπως είπαμε καί στά σάκχαρα, σχηματίζει N - γλυκοζιτη μέ τό Β πού είναι μία βάση πυριμιδίνης ή πουρίνης.

Ο N - γλυκοζιτικός δεσμός στά νουκλεοτίδια είναι πάντοτε β καί ποτέ α διατάξεως.

Πέντε είναι οι πιο σημαντικές βάσεις από τίς βάσεις πού συνήθως βρίσκομε στά νουκλεοτίδια. Τρείς από αυτές είναι παράγωγα πυριμιδίνης καί οι άλλες δύο είναι παράγωγα πουρίνης.

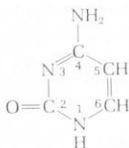
Πυριμιδίνη είναι:



καί ή αρίθμηση των ατόμων της είναι αυτή πού φαίνεται στον παραπάνω τύπο.

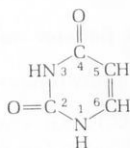
Τά παράγωγα της πυριμιδίνης πού βρίσκονται στά νουκλεϊνικά όξέα είναι:

- Κυτοσίνη του τύπου:



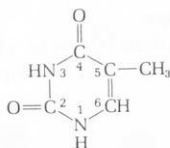
Παριστάνεται μέ τό C (cytosine).

— 'Η ούρακίλη του τύπου:



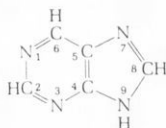
Παριστάνεται μέ τό U (uracil).

— 'Η θυμίνη του τύπου:



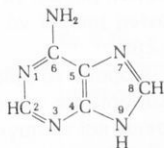
Παριστάνεται μέ τό T (thymine).

'Η πουρίνη μέ τήν αντίστοιχη ἀρίθμηση τῶν ἀτόμων της εἶναι:



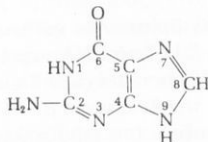
Τά παράγωγα τῆς πουρίνης πού βρίσκονται στά νουκλεϊνικά ὀξέα εἶναι:

— 'Η ἀδεΐνη:



Παριστάνεται μέ τό A (adenine)

— 'Η γουανίνη:



Παριστάνεται μέ τό G (guanine).

'Από τήν ἀρίθμηση τῶν ἀτόμων τῶν βάσεων, βλέπομε ὅτι γιά νά μή συγχέονται

με τούς αριθμούς τῶν ἀτόμων τῶν σακχάρων τονίζουμε τούς αριθμούς τῶν ἀτομῶν τῶν σακχάρων, ὅταν εἶναι ἐνωμένα μέ β - N - γλυκοζιτικό δεσμό μέ τίς βάσεις.

5.2 Χαρακτηριστικές ιδιότητες τῶν βάσεων πού ἀπαντοῦν στά νουκλεοτίδια.

5.2.1 Οἱ βάσεις στά νουκλεοτίδια «πακετάρονται».

Οἱ βάσεις τῶν νουκλεοτιδίων (C,U,T,A,G), εἶναι ἐτεροκυκλικές ἐνώσεις μέ ἀρωματικό χαρακτήρα. Γενικά, ὅταν μία ἐνωση ἔχει ἀρωματικό χαρακτήρα ὅλα τὰ ἀτομα πού τήν ἀποτελοῦν καθώς καί οἱ δεσμοί μέ τούς ὁποίους συνδέονται αὐτά τὰ ἀτομα, βρίσκονται σέ ἓνα ἐπίπεδο. Ἔτσι, οἱ δακτύλιοι τῶν βάσεων εἶναι ἐπίπεδοι.

Ὅπως θά δοῦμε παρακάτω, αὕτη ἡ ιδιότητα εἶναι πολύ σημαντική γιά τή διάταξη τῶν νουκλεϊνικῶν ὁξέων στό χῶρο.

Καθώς τὰ μόρια τῶν βάσεων μέσα στό νερό εἶναι ἐπίπεδα, οἱ βάσεις μποροῦν νά «πακετριστοῦν» ἡ μία πάνω στήν ἄλλη, ἐπειδή δημιουργοῦνται μεταξύ τους μή πολικοί «δεσμοί» (σχ. 5.2α).



Σχ. 5.2α.

Πακετάρισμα βάσεων μέ
τή βοήθεια μή πολικῶν «δεσμῶν»

5.2.2 Οἱ βάσεις στά νουκλεοτίδια μποροῦν νά σχηματίσουν δεσμούς ὑδρογόνου.

Βρέθηκε πειραματικά πῶς ἡ ἀδενίνη μπορεῖ νά δεσμευθεῖ μέ τή θυμίνη μέ δύο δεσμούς ὑδρογόνου, ἐνῶ ἡ γουανίνη μπορεῖ νά δεσμευθεῖ μέ τήν κυτοσίνη μέ τρεῖς δεσμούς ὑδρογόνου (σχ. 5.2β).

Μέ αὐτό τόν τρόπο δύο βάσεις μποροῦν νά βρίσκονται στό ἴδιο ἐπίπεδο. Ἡ δομή καί τό μέγεθος τῶν βάσεων καθορίζουν τόν ἀριθμό δεσμῶν τοῦ ὑδρογόνου πού σχηματίζονται μεταξύ δύο βάσεων καί τό συγκεκριμένο ζευγάρι βάσεων τό ὁποῖο θά εἶναι ἐνωμένο μέ δεσμούς ὑδρογόνου.

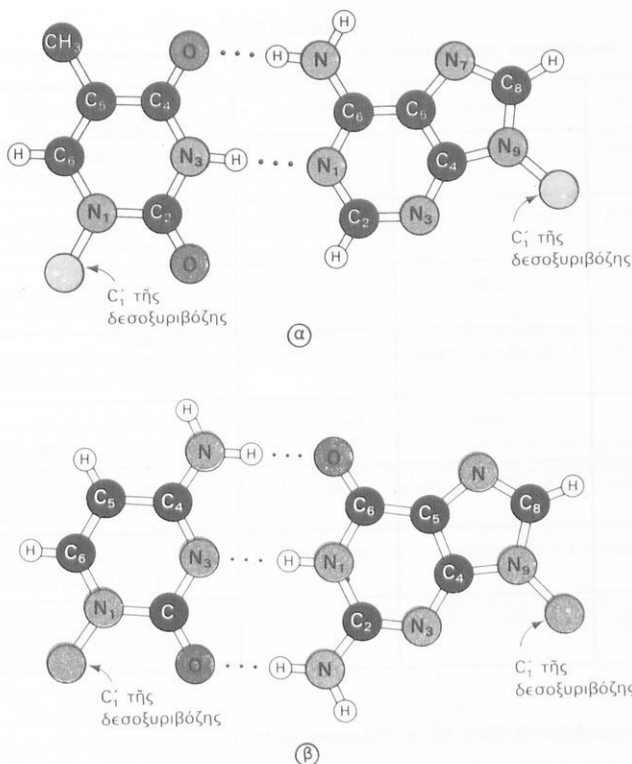
Συνεπῶς οἱ μή πολικοί «δεσμοί» εἶναι ὑπεύθυνοι γιά τό «πακετάρισμα» τῶν βάσεων, ἐνῶ οἱ δεσμοί ὑδρογόνου εἶναι ὑπεύθυνοι γιά τό ζευγάρωμα δύο βάσεων στό ἴδιο ἐπίπεδο.

Οἱ πουρινικές βάσεις A καί G βρίσκονται καί στά RNA καί στά DNA.

Ἀπό τίς πυριμιδινικές βάσεις C,U,T, τὰ RNA περιέχουν C καί U καί τὰ DNA περιέχουν C καί T. Δηλαδή τὰ RNA δέν περιέχουν T ἐνῶ τὰ DNA δέν περιέχουν U.

Τό μόριο πού προκύπτει ἀπό τήν ἐνωση μέ β - N - γλυκοζιτικό δεσμό μιᾶς βάσεως μέ D - ριβόζη ἢ 2 - δεσοξυ - D - ριβόζη λέγεται **νουκλεοσίδιο**. Τό νουκλεοσίδιο εἶναι δηλαδή ἓνα νουκλεοτίδιο χωρίς φωσφορική ρίζα ἢ ἀλλιῶς τό νουκλεοτίδιο εἶναι ἓνας φωσφορικός ἐστέρας ἐνός νουκλεοσιδίου.

Ἔτσι, ἀνάλογα μέ τή βάση καί τήν πεντόζη, θά ὑπάρχουν καί τὰ ἀντίστοιχα



Σχ. 5.2β.

Μοντέλλα ζευγών: (α) άδενίνης - θυμίνης (β) γουανίνης - κυτοσίνης όπου φαίνονται οι δεσμοί υδρογόνου.

νουκλεοσίδια και νουκλεοτίδια. Στόν Πίνακα 5.2.1 δίνονται αυτά που βρίσκονται συνηθέστερα στους οργανισμούς.

Όπως υπάρχουν ελεύθερες δομικές μονάδες των άλλων βιοπολυμερών (μονοσακχαρίτες, αμινοξέα) στους οργανισμούς, έτσι υπάρχουν και ελεύθερα νουκλεοτίδια και νουκλεοσίδια καθώς και παράγωγά τους.

Τά κυριότερα είναι, εκτός από τούς μονοφωσφορικούς έστερες των νουκλεοσιδίων, οι δι και τριφωσφορικοί έστερες που παριστάνονται αντίστοιχα ADP, dADP, GDP κλπ. και ATP, dATP, GTP ... κλπ.

Έπίσης, όπως θα δούμε, μεγάλη σημασία για τίς χημικές αντιδράσεις του οργανισμού έχουν ορισμένες ενώσεις της άδενοσίνης μέ βιταμίνες όπως είναι τά ΝικοτιναμίδοΑδενοΔινουκλεοτίδιο ή NAD, τό φωσφορικό ΝικοτιναμίδοΑδενοΔινουκλεοτίδιο ή NADP και τό ΦλαβινοΑδενοΔινουκλεοτίδιο ή FAD.

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.2.1.*Τά συνηθέστερα νουκλεοσίδια καί νουκλεοτίδια πού βρίσκονται στους οργανισμούς.*

ΒΑΣΗ	Σάκχαρο	Νουκλεοσίδιο	Νουκλεοτίδιο
Άδενίνη	D - ριβόζη	Άδενοσίνη	Άδενοσινομονοφωσφορικό όξύ ή άδενυλικό όξύ AMP
Άδενίνη	2 δεσόξυ - D - ριβόζη	Δεσοξαδενοσίνη	Δεσοξαδενοσινομονοφωσφορικό όξύ ή δεσοξαδενυλικό όξύ dAMP
Γουανίνη	D - ριβόζη	Γουανοσίνη	Γουανοσινομονοφωσφορικό όξύ ή γουανυλικό όξύ GMP
Γουανίνη	2 - δεσόξυ - D - ριβόζη	Δεσοξγουανοσίνη	Δεσοξγουανοσινομονοφωσφορικό όξύ ή δεσοξγουανυλικό όξύ dGMP
Κυτοσίνη	D - ριβόζη	Κυτιδίνη	Κυτιδινομονοφωσφορικό όξύ ή κυτιδυλικό όξύ CMP
Κυτοσίνη	2 - δεσόξυ - D - ριβόζη	Δεσοξκυτιδίνη	Δεσοξκυτιδινομονοφωσφορικό όξύ ή δεσοξκυτιδυλικό όξύ dCMP
Ούρακίλη	D - ριβόζη	Ούριδίνη	Ούριδινομονοφωσφορικό όξύ ή ούριδυλικό όξύ UMP
Θυμίνη	2 - δεσόξυ - D - ριβόζη	Δεσοξθυμιδίνη	Δεσοξθυμιδινομονοφωσφορικό όξύ ή δεσοξθυμιδυλικό όξύ dTMP

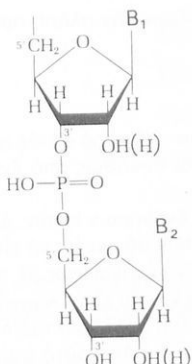
5.3 Τά νουκλεϊνικά όξέα εἶναι πολυνουκλεοτίδια.

Όπως οἱ δομικές μονάδες τῶν πρωτεϊνῶν καί τῶν σακχάρων σχηματίζουν τά διπεπτίδια, τούς διασακχαρίτες, τά τριπεπτίδια, τούς τρισακχαρίτες κλπ., ἔτσι καί οἱ δομικές μονάδες τῶν νουκλεϊνικῶν όξέων σχηματίζουν δινουκλεοτίδια, τρινουκλεοτίδια... πολυνουκλεοτίδια.

Τά νουκλεϊνικά όξέα εἶναι πολυνουκλεοτίδια. Ἡ συνένωση δύο νουκλεοτιδίων γιά τό σχηματισμό ενός δινουκλεοτιδίου γίνεται μέ ἑστεροποίηση τῆς ἐλεύθερης φωσφορικής ρίζας τοῦ ενός νουκλεοτιδίου μέ μία ἀλκοολομάδα τῆς ριβόζης τοῦ ἄλλου νουκλεοτιδίου.

Συνήθως ἕνα νουκλεοτίδιο μέ τή φωσφορική ρίζα στό 5' ἄνθρακα τῆς ριβόζης, δηλαδή ἕνα 5' φωσφορικό νουκλεοσίδιο, σχηματίζει ἑστερικό δεσμό μέ τό 3' ἄνθρακα ενός ἄλλου 5' φωσφορικοῦ νουκλεοσιδίου (σχ. 5.3).

Όπως βλέπομε, τό φωσφορικό όξύ συνδέει σέ ἕνα δινουκλεοτίδιο δύο νουκλεοτίδια μέ δύο ἑστερικούς δεσμούς. Σχηματίζονται δηλαδή φωσφοδιεστερικές γέφυρες ὅπως καί στά φωσφογλυκερίδια. Μέ τή σύνδεση αὐτή μένει ἐλεύθερη μία —OH ὁμάδα τοῦ φωσφορικοῦ όξέος πού ἔχει pK_a περίπου 2. Γι' αὐτό καί οἱ ἐνώσεις αὐτές, δηλαδή τά πολυνουκλεοτίδια χαρακτηρίσθηκαν ὡς νουκλεϊνικά όξέα. Αὐτά, ἐπειδή εἶναι ἀνιόντα σέ pH 7, σχηματίζουν ἄλατα μέ κατιόντα σέ pH 7. Συνήθως τά κατιόντα σέ pH 7 πού συνδέονται μέ ἰοντικό δεσμό μέ τά νουκλεϊνικά



Σχ. 5.3.

Συνένωση νουκλεοτιδίων με φωσφο-
διεστερικό δεσμό.

όξέα είναι πρωτεΐνες που σε αυτό το pH είναι θετικά φορτισμένες και σχηματίζουν τις νουκλεοπρωτεΐνες. Τα νουκλεϊνικά όξέα με αυτή τη μορφή βρίσκονται συνήθως στον ανθρώπινο οργανισμό.

Έτσι, ο πεπτιδικός δεσμός είναι ο χαρακτηριστικός δεσμός των πρωτεϊνών, ο γλυκοζιτικός των πολυσακχαριτών και ο φωσφοδιεστερικός των νουκλεϊνικών όξεων.

Η πρωτοταγής δομή των νουκλεϊνικών όξεων χαρακτηρίζεται από:

- Τό φωσφοδιεστερικό δεσμό.
- Τόν αριθμό των νουκλεοτιδίων.
- Τό είδος των νουκλεοτιδίων και
- Τή σειρά που έχουν τα νουκλεοτίδια στην αλυσίδα.

Όταν λέμε είδος νουκλεοτιδίου εννοούμε πώς τό νουκλεοτίδιο έχει κάποια συγκεκριμένη βάση ανεξάρτητα από τό σάκχαρο που έχει. Είπαμε πώς ένα νουκλεϊνικό όξύ θά έχει όλο D - ριβόζη ή όλο 2 - δεσόξυ - D - ριβόζη. Έτσι σε μία αλυσίδα τό ένα νουκλεοτίδιο θά διαφέρει από τό άλλο μόνο στο είδος τής βάσεως που έχει.

Είπαμε ότι τό έργο των νουκλεϊνικών όξεων δέν έχει τήν πολλαπλότητα του έργου των πρωτεϊνών. Η πολλαπλότητα του έργου των πρωτεϊνών αποδίδεται στον τεράστιο αριθμό των συνδυασμών που μπορούν να δώσουν τα 20 διαφορετικά αμινοξέα. Τα νουκλεϊνικά όξέα όμως αποτελούνται από τέσσερα μόνο είδη νουκλεοτιδίων. (Τά DNA έχουν τις βάσεις A,G,C,T και τά RNA έχουν τις βάσεις A,G,C,U). Όταν έχουμε τέσσερα διαφορετικά πράγματα σε μία τετράδα, μπορούμε να σχηματίσουμε μόνο 24 διαφορετικές σειρές. Φυσικά, ένα νουκλεϊνικό όξύ που έχει γύρω στο ένα εκατομμύριο βάσεις θά μπορεί να υπάρξει σε πολύ περισσότερες διαφορετικές σειρές όχι όμως τόσες που μπορούν να υπάρχουν συνδυάζοντας 20 αμινοξέα στις πρωτεΐνες.

Έχει βρεθεί πειραματικά ότι ο δεσμός με τον οποίο ενώνονται τα νουκλεοτίδια στα νουκλεϊνικά όξέα είναι φωσφοδιεστερικός. Επίσης έχει βρεθεί ο αριθμός και τό είδος των βάσεων που αποτελούν τα νουκλεϊνικά όξέα. Η σειρά όμως των νουκλεοτιδίων σε ένα νουκλεϊνικό όξύ μόνο σε ελάχιστα νουκλεϊνικά όξέα έχει βρεθεί.

Επομένως από ελάχιστα νουκλεϊνικά όξέα γνωρίζομε την πλήρη πρωτοταγή δομή τους.

5.4 'Η δευτεροταγής δομή του DNA.

Ας δοῦμε τώρα τή διάταξη πού παίρνουν μέσα στό νερό αυτές οι μακρυές αλυσίδες των νουκλεϊνικών όξέων πού αποτελούνται συνήθως από ένα εκατομμύριο περίπου νουκλεοτίδια.

Από τά πειράματα αποδείχθηκε ότι στά DNA διαφόρων ίστων, αλλά και διαφόρων οργανισμών, συμβαίνει πάντοτε ο άριθμός των άδενινών νά είναι ίσος μέ τόν άριθμό των θυμινών και ο άριθμός των γουανινών νά είναι ίσος μέ τόν άριθμό των κυτοσινών. Δηλαδή, σέ όλα τά DNA όποιαδήποτε και άν είναι ή πηγή τους από τό σπλήνα του βωδιού ή από τό σπέρμα του ή από ένα κολλοβακτηριδιο (E . COLI) ή από τή ζύμη, θά είναι κατά κανόνα, $A = T$ και $G = C$. Από αυτό συμπεραίνομε ότι $A + G = T + C$ και $A + C = G + T$.

Αυτά τά πειράματα όδήγησαν στην υπόθεση ότι στή δομή των DNA θά πρέπει νά ζευγαρώνονται κατά κάποιο τρόπο οι βάσεις. Έπειδή $A = T$ και $G = C$ και έπειδή ή A μπορεί νά δεσμευθεί μέ τήν T μέ δεσμούς ύδρογόνου και ή G μέ τή C, πρέπει οι A και T νά σχηματίζουν ζευγάρια πού τό καθένα βρίσκεται στό ίδιο επίπεδο. Τό ίδιο κάνουν και οι G και C. Αυτές οι υποθέσεις έπιβεβαιώθηκαν εξετάζοντας τό DNA μέ τή μέθοδο τής κρυσταλλογραφίας μέ ακτίνες X.

Μέ αυτή τή μέθοδο βλέπομε τή διάταξη των ατόμων του DNA στό χώρο και καταλήγομε στό συμπέρασμα πώς τό DNA δέν αποτελείται από μιά πολυνουκλεοτιδική αλυσίδα, αλλά από δύο πολυνουκλεοτιδικές αλυσίδες πλεγμένες έτσι, ώστε νά σχηματίζεται μιά διπλή έλικα (σχ. 5.4).

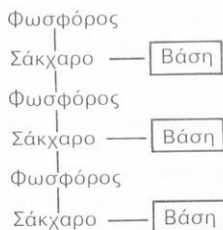


Σχ. 5.4.

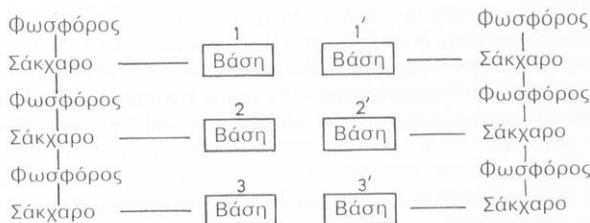
Τμήμα διπλής έλικας του DNA όπου μέ γκρί χρώμα φαίνονται οι παράλληλες βάσεις.

Η διάταξη αυτή τής διπλής έλικας λέγεται **δευτεροταγής δομή του DNA**. Τό κάθε σκέλος τής έλικας είναι μιά πολυνουκλεοτιδική αλυσίδα, τής όποιάς τό σκελετό αποτελούν οι πεντόζες ένωμένες μέ τό φωσφοδιεστερικό δεσμό, ενώ οι βάσεις έξέχουν παράλληλα ή μιά στην άλλη.

Αυτό σχηματικά παριστάνεται ως εξής:



Τό δεύτερο σκέλος τής έλικας βρίσκεται άπέναντι άπό τό πρώτο. Σχηματικά ή διπλή έλικα μπορεί νά παρασταθεί ως έξης:



Όπως είπαμε, τά ζευγάρια τών βάσεων 1 - 1', 2 - 2', 3 - 3' κλπ. είναι πάντοτε πουρίνη - πυριμιδίνη καί συγκεκριμένα A - T, G - C, T - A ή C - G. Τίς βάσεις τού κάθε ζευγαριού τίς λέμε **συμπληρωματικές βάσεις**.

Έτσι, αν ή σειρά τών βάσεων σέ μιά πολυνουκλεοτιδική άλυσίδα είναι: ATCCGAAGTCC..., οι βάσεις αυτές θά έχουν άπέναντί τους τή σειρά TAGGCTTCAGG άπό τήν άλλη πολυνουκλεοτιδική άλυσίδα. Σέ μιά τέτοια δομή τού DNA ή σειρά τών βάσεων τής μιάς πολυνουκλεοτιδικής άλυσίδας καθορίζει άπόλυτα τή σειρά τών βάσεων τής άλλης πολυνουκλεοτιδικής άλυσίδας.

Η δομή αύτή τού DNA σχηματίζεται καί σταθεροποιείται μέ δύο έξίσου σημαντικά είδη δεσμών:

— Μέ τούς ύδρόφοβους μή πολικούς «δεσμούς» πού, όπως είπαμε, έξασκούνται μεταξύ τών παραλλήλων βάσεων (πακεταρισμένων) καί

— Μέ δεσμούς ύδρογόνου πού σχηματίζονται μεταξύ τών βάσεων, οι όποιες βρίσκονται στό ίδιο επίπεδο καί οι όποιες σχηματίζουν ζευγάρια. Οι δεσμοί αύτοί, όπως είπαμε, σχηματίζονται μεταξύ A καί T καί μεταξύ G καί C.

5.5 Η δευτεροταγής δομή τών RNA.

Όπως είπαμε, ή διαφορά τού RNA καί τού DNA είναι ότι τό RNA αντί γιά 2 - δεσόξυ - D - ριβόζη περιέχει D - ριβόζη καί ότι αντί γιά θυμίνη περιέχει ουρακίλη.

Έπίσης πειραματικά αποδείχθηκε ότι γιά τό DNA ισχύει A = T καί G = C. Τό αντίστοιχο δέν ισχύει γιά τό RNA.

Δηλαδή στό RNA ισχύει: A ≠ U καί G ≠ C.

Μέ άλλα λόγια ό άριθμός τών άδενινών στό RNA δέν είναι ίσος μέ τόν άριθμό

τῶν οὐρακιλῶν καί ὁ ἀριθμός τῶν γουανινῶν δέν εἶναι ἴσος μέ τὸν ἀριθμὸ τῶν κυτιδινῶν. Ἀπὸ αὐτὸ συμπεραίνομε, ὅτι τὰ RNA δέν εἶναι δυνατὸν νὰ σχηματίζονται ἀπὸ δύο πολυνουκλεοτιδικές ἀλυσίδες, οἱ ὁποῖες συνδέονται σέ διπλὴ ἑλικά ὅπως συνδέονται στὸ DNA.

Πράγματι βρέθηκε ὅτι τὰ RNA ἀποτελοῦνται ἀπὸ μιά πολυνουκλεοτιδική ἀλυσίδα.

Αὐτὸ συμβαίνει, γιὰ τὸ ὀξυγόνο στὴ 2' θέσι τῆς ριβόζης τοῦ RNA πού λείπει ἀπὸ τὸ DNA, ἐμποδίζει τίς διαδοχικές βάσεις νὰ πάρουν τὴν καταλληλότερη θέσι γιὰ τὸ σχηματισμὸ τοῦ σταθεροτέρου δεσμοῦ ὑδρογόνου.

Ὅμως τμήματα τῆς ἀλυσίδας τῶν RNA μποροῦν νὰ ἀναδιπλωθοῦν καὶ ἔτσι νὰ σχηματίσουν τμηματικά διπλές ἑλικες, τῶν ὁποίων τὰ σκέλη εἶναι τμήματα τῆς ἴδιας ἀλυσίδας.

Ἐκεῖ πού θὰ σχηματισθοῦν διπλές ἑλικες θὰ γίνεi τέτοιο ζευγάρωμα τῶν βάσεων, ὥστε ἀπέναντι στὴν Α νὰ βρίσκεται Ὑ καὶ ἀπέναντι στὴν Γ νὰ βρίσκεται Σ.

Ἐπομένως ἡ δευτεροταγὴς δομὴ τῶν RNA χαρακτηρίζεται ἀπὸ μιά πολυνουκλεοτιδική ἀλυσίδα τῆς ὁποίας ὀρισμένα τμήματα εἶναι μονὴ ἑλικά, ἐνῶ ἄλλα διπλή. Ἡ διπλὴ ἑλικά σχηματίζεται ἀπὸ ἀναδίπλωση τῆς ἴδιας ἀλυσίδας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΚΤΟ

ΚΑΘΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΕΩΣ ΜΙΑΣ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ ΑΠΟ ΤΗΝ ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΚΑΙ ΤΗΝ ΑΤΑΞΙΑ (ΕΝΤΡΟΠΙΑ). ΕΛΕΥΘΕΡΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ.

6.1 Γενικά.

Τίποτα στη φύση δεν γεννιέται από τό μηδέν και τίποτα στη φύση δέ γίνεται μηδέν, είτε αυτό είναι μάζα είτε ενέργεια. Έκείνο που γίνεται είναι μιά συνεχής μεταβολή της μάζας ή της ενέργειας ή και των δύο κάποιου υλικού σώματος με ταυτόχρονη μεταβολή αυτών των ποσών κάποιου άλλου υλικού σώματος, έτσι ώστε η μάζα και η ενέργεια να διατηρείται πάντοτε σταθερή. Αυτά εκφράζονται ως **νόμοι της διατήρησης της μάζας και της ενέργειας**. Σήμερα γνωρίζουμε ότι η μάζα μετατρέπεται σε ενέργεια· εκείνο που είναι σταθερό είναι το άθροισμα της μάζας και της ενέργειας του σύμπαντος. Αυτό, ο μαθηματικός θά τό σημείωνε ως εξής:

$$\sum (E + \rho m) = K$$

Τό $\sum$ συμβολίζει διεθνώς άθροισμα, E = ενέργεια, m = μάζα και K = σταθερός αριθμός, ρ = συντελεστής μετατροπής μάζας σε ενέργεια.

Όταν όμως έχουμε να κάνουμε με χημικές αντιδράσεις, δηλαδή, όπως είπαμε, με μετατοπίσεις ηλεκτρονίων και όχι με σχάσεις ή συντήσεις πυρήνων ατόμων (πυρηνικές αντιδράσεις), τότε η μάζα που μετατρέπεται σε ενέργεια είναι άμελητέα, πρακτικά μηδέν. Σ' αυτές τις περιπτώσεις ισχύουν οι ξεχωριστές σχέσεις: $\sum m$ = σταθερό και $\sum E$ = σταθερό. Αυτό μας διευκολύνει πολύ στους λογαριασμούς, γιατί μπορούμε να ξεετάσουμε ξεχωριστά τις μεταβολές της μάζας και τις μεταβολές της ενέργειας.

Όπως η μάζα μιας χημικής ενώσεως μετατρέπεται σε μάζα μιας άλλης χημικής ενώσεως, έτσι και ένα είδος ενέργειας μπορεί να μετατραπεί σε άλλο είδος ενέργειας.

Η ενέργεια είναι άμεσα δεμένη με τη μάζα. Κάθε μάζα περιέχει όπωσδήποτε ένα ποσό ενέργειας σε όποια μορφή και αν βρίσκεται. Μάζα χωρίς ενέργεια δεν υπάρχει.

Έκείνο που μπορεί να συμβαίνει και μάλιστα συχνά, είναι η διαφορά της μάζας και η διαφορά της ενέργειας να είναι 0. Δηλαδή συμβαίνει $\Delta m = 0$ και $\Delta E = 0$. (Τό Δ διεθνώς σημαίνει διαφορά). "Ένα / νερό στους 25° πάνω στον πάγκο του εργαστηρίου έχει τόση μάζα και τόση ενέργεια όση έχει ένα άλλο / νερό στους 25°C, που βρίσκεται δίπλα. Η διαφορά τους επομένως σε μάζα και σε ενέργεια είναι μηδέν.

Θά δοῦμε πῶς γίνονται οἱ μεταβολές τῆς ἐνέργειας, δηλαδή τὰ **φαινόμενα**. Ἀπὸ ἐνεργειακῆ σκοπιά ὅλα τὰ φαινόμενα μποροῦμε νὰ τὰ κατατάξομε σέ τρεῖς κατηγορίες:

— Σέ ἐκεῖνα πού γίνονται ἀπὸ μόνα τους, τὰ **αὐθόρμητα**. Ὅταν γίνονται, κάπου δίνουν ἐνέργεια.

— Σέ ἐκεῖνα **πού** ὅταν γίνονται **παίρνουν ἀπὸ κάπου ἄλλου ἐνέργεια**.

— Σέ ἐκεῖνα **πού βρίσκονται σέ ἰσορροπία**. Αὐτά ὅση ἐνέργεια δίνουν τόση παίρνουν.

Θά δοῦμε πρῶτα τὰ αὐθόρμητα φαινόμενα καί πότε συμβαίνουν.

Ἄν ἀφήσομε μίαν πέτρα, αὐτὴ ἀσφαλῶς θά πέσει πρὸς τὰ κάτω καί ὄχι πρὸς τὰ ἐπάνω. Ἡ πέτρα λέμε, ἔπεσε αὐθόρμητα. Ἄν στὴ θερμοκρασία τοῦ δωματίου (25°C) ἀφήσομε νερό 50°C, δέν θά ζεσταθεῖ περισσότερο, ἀντίθετα θά κρυώσει.

Στά δύο αὐτά παραδείγματα βλέπομε κάτι κοινό. Ἡ πέτρα πρὶν τὴν ἀφήσομε καί τὸ νερό πρὶν κρυώσει εἶχαν περισσότερη ἐνέργεια ἀπὸ τὴν πεσμένη πέτρα καί τὸ νερό πού κρύωσε. Ἄν δηλαδή στὴν ἀρχὴ εἶχαν ἐνέργεια E_1 καί στὸ τέλος ἐνέργεια E_2 τότε $\Delta E = E_2 - E_1 < 0$. Μποροῦμε νὰ ἀναφέρομε καί ἄλλα πολλὰ παραδείγματα ὅπου σέ μιά αὐθόρμητη μεταβολὴ $\Delta E < 0$. Αὐτὸ δέν εἶναι ἀρκετὸ γιὰ νὰ ποῦμε ὅτι μιά μεταβολὴ θά γίνῃ αὐθόρμητα καί πάντοτε πρὸς τὴν κατεύθυνση τῆς μικρότερης ἐνέργειας. Ὑπάρχει καί ἓνας δεῦτερος παράγοντας πού εἶναι λιγότερο φανερός, ἀλλὰ πού ἔχει μεγάλη σημασία γιὰ τὴ λειτουργία τοῦ ὀργανισμοῦ. Ἄς τὸν δοῦμε μὲ ἓνα παράδειγμα.

Κρατῶ τέσσερις κύβους στὰ χέρια μου ἀριθμημένους ἀπὸ τὸ ἓνα ὡς τὸ τέσσερα καί μὲ αὐτὴ τὴ σειρά

1	2
3	4

. Ἄν τοὺς ἀφήσω νὰ πέσουν ἀπὸ ψηλά στοῦ τραπέζι οἱ τέσσερις κύβοι θά σκορπισθοῦν τυχαῖα π.χ.

3	1
4	2

. Οἱ κύβοι λοιπὸν πέφτοντας στοῦ τραπέζι ἔχασαν καί τὴν ἐνέργεια, λόγω διαφορᾶς ὕψους, ὅπως ἡ πέτρα, ἀλλὰ καί μίαν ἄλλη μορφή ἐνέργειας, τὴν ἐνέργεια λόγω διαφορᾶς συμμετρίας ἢ τάξεως, ἢ ὀργανώσεως. Οἱ κύβοι στὰ χέρια μου ἦταν πιὸ τακτικοί, πιὸ συμμετρικοί, πιὸ ὀργανωμένοι. Γιὰ νὰ βάλω τάξη, γιὰ νὰ ὀργανώσω, χρειάζομαι ἐνέργεια.

Ἐχω τώρα τοὺς ἴδιους κύβους στὰ χέρια μου ἀλλὰ τοὺς δύο τοὺς ἔχω καλὰ κολημένους - ἄς ποῦμε:

1	2
3	4

. Ἄν τοὺς ἀφήσω νὰ πέσουν ἀπὸ τὸ ἴδιο ὕψος, θά σκορπισθοῦν π.χ.

3	1
4	2

. Τώρα θά χάσουν τὴν ἴδια ἐνέργεια λόγω διαφορᾶς ὕψους ἀλλὰ λιγότερη ἐνέργεια λόγω διαφορᾶς ὀργανώσεως. Θά χρειασθῶ λιγότερη ἐνέργεια γιὰ νὰ τοὺς τακτοποιήσω.

Ἄν κολλήσω τοὺς τρεῖς κύβους, θά χάσουν ἀκόμα λιγότερη ἐνέργεια λόγω διαφορᾶς ὀργανώσεως. Ἄν κολλήσω καί τοὺς τέσσερις κύβους, δέ θά χάσουν καθόλου ἐνέργεια λόγω διαφορᾶς ὀργανώσεως.

Ὅπως βλέπομε, ὑπάρχουν διαβαθμίσεις ὀργανώσεως - τάξεως, ἢ ἀντίστροφα ὑπάρχουν διαβαθμίσεις ἀταξίας καί αὐτές οἱ διαβαθμίσεις ἀταξίας μποροῦν νὰ μετρηθοῦν σέ μονάδες ἐνέργειας.

Τήν ενέργεια πού έχει μιά μάζα λόγω άταξίας σέ κάποια όρισμένη απόλυτη θερμοκρασία T , τήν παριστάνομε μέ TS .

Τόν όρο S τόν λέμε **έντροπία** καί εἶναι ἴση μέ:

$$\frac{TS}{T}$$

Δηλαδή έντροπία εἶναι ἡ ενέργεια μιᾶς μάζας πού ὀφείλεται στήν ἔκταση τῆς ἀταξίας ἀνά βαθμό απόλυτης θερμοκρασίας. Ἐπομένως ὅταν ἓνα φαινόμενο πηγαίνει ἀπό μεγαλύτερη ὀργάνωση (τάξη) ἢ πού εἶναι τό ἴδιο, ἀπό μικρότερη ἀταξία (S_1) σέ μεγαλύτερη ἀποδιοργάνωση (ἀταξία) (S_2) θά ἔχει διαφορά έντροπίας $S_2 - S_1 = \Delta S > 0$.

Ἐδῶ πρέπει νά τονίσουμε ὅτι, γενικά, ὅταν βάζομε τό σημεῖο Δ , ἐννοοῦμε τή διαφορά: τελική κατάσταση μείον τήν ἀρχική. Ἔτσι ὅταν μιλοῦσαμε γιά ενέργεια λόγω διαφορᾶς ὕψους, ἡ τελική κατάσταση E_2 ἦταν μικρότερη ἀπό τήν ἀρχική E_1 . Ἐπομένως: $\Delta E = E_2 - E_1 < 0$. Κατά τήν ἴδια ἐννοια ὅταν μιλοῦσαμε γιά ενέργεια λόγω διαφορᾶς ὀργάνωσης (τάξεως), πάλι ἡ διαφορά ἐνέργειας θά ἦταν ἀρνητική. Δέ μιᾶς ὅμως γιά τάξη, ἀλλά γιά τό ἀντίθετο, τήν ἀταξία. Ἐπομένως ἡ διαφορά $TS_2 - TS_1 = T\Delta S$ θά εἶναι θετική.

Ἄρα ὅταν ἓνα φαινόμενο γίνεται σέ σταθερή θερμοκρασία αὐθόρμητα, πηγαίνει ἀπό μικρότερη ἀταξία σέ μεγαλύτερη ἀταξία. Δηλαδή: $\Delta S > 0$.

Ἄς ἔρθουμε τώρα καί σέ χημικές ἀντιδράσεις π.χ.:



Περισσότερη έντροπία θά ἔχουν τά $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (δύο μόρια) καί λιγότερη τά H_2CO_3 (1 μόριο) $\Delta S > 0$ ἢ μίαν ἄλλη $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2$ (7 μόρια) $\rightleftharpoons 6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ (12 μόρια) $\Delta S > 0$.

Αὐτές οἱ ἀντιδράσεις δέν ἔχουν μόνο διαφορές ἐνέργειας λόγω διαφορᾶς ἀταξίας, ἀλλά καί διαφορές ἐνέργειας λόγω καινούργιας κατανομῆς τῶν ἠλεκτρονίων τους μεταξύ τῶν ἀτόμων.

Μιά μάζα H_2CO_3 σέ νερό ἔχει ἓνα ποσό ἐνέργειας λόγω τῶν διαφόρων κινήσεων τῶν μορίων τῆς μάζας, ἀλλά καί τῶν διαφόρων κινήσεων καί θέσεων τῶν πυρήνων καί τῶν ἠλεκτρονίων τῶν ἀτόμων τῆς. Ὅταν τό H_2CO_3 γίνει $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, τά καινούργια μόρια δέν ἔχουν μόνο ἄλλο βαθμό ἀταξίας, ἀλλά καί ἄλλες κινήσεις μορίων, πυρήνων καί ἠλεκτρονίων τῶν ἀτόμων τους, δηλαδή ἄλλο ποσό ἐνέργειας λόγω κινήσεων καί θέσεων τῶν ἠλεκτρονίων καί τῶν πυρήνων.

Ὅπως βλέπομε λοιπόν, δέν εἶναι ἓνας ὁ παράγοντας πού ὀδηγεῖ σέ αὐθόρμητα φαινόμενα. Εἶναι δύο. Ὁ ἓνας, εἶναι ἡ ὀλική ἐνέργεια σέ ὅλες τῆς τίς μορφές πού ἔχει μιά μάζα καί ὁ ἄλλος εἶναι ἡ μορφή ἐκείνη τῆς ἐνέργειας πού ὀφείλεται στήν ἀταξία τῆς μάζας.

Ἀπό ὅλες αὐτές τίς μορφές τῆς ἐνέργειας, ἡ μορφή ἐκείνη πού ὀφείλεται στήν ἀταξία τῆς μάζας, ἀποδείχθηκε ὅτι δέν μπορεῖ νά μετατραπεῖ σέ ἄλλη μορφή ἐνέργειας. Ἐπομένως ἡ διαφορά ὀλική ἐνέργεια (E) μείον ἐνέργεια ἀταξίας (TS) θά εἶναι οἱ μορφές τῆς ἐνέργειας πού μπορεῖ νά μετατραποῦν σέ ἄλλες μορφές ἐνέργειας. Ἡ διαφορά αὕτη $E - TS$ πού μπορεῖ νά μετατραπεῖ σέ ἄλλη μορφή ἐνέργειας παριστάνεται μέ τό γράμμα A καί λέγεται **μέγιστο ἔργο** πού περιέχει μιά μάζα.

Πολλές μεταβολές, χημικές αντιδράσεις, γίνονται όπως και στον οργανισμό μας, κάτω από σταθερή θερμοκρασία και κάτω από σταθερή πίεση. Κάτω από σταθερή πίεση η ολική ενέργεια μιάς μάζας λέγεται **ένθαλπία** ή **θερμικό περιεχόμενο** και παριστάνεται διεθνώς με το γράμμα H . Έπομένως σε αυτές τις περιπτώσεις, τις ισόθερμες (σταθερή θερμοκρασία) και ισόβαρες (σταθερή πίεση) αντί για E θα έχουμε H και $H - TS$ θα είναι ίσο τώρα με εκείνο που λέμε **ελεύθερη ενέργεια**, την οποία παριστάνουμε με το γράμμα G .

Οι τιμές του S μπορούν να μετρηθούν, ενώ οι τιμές του G και του H δεν μετρούνται. Εκείνο που μπορεί να μετρηθεί είναι η διαφορά ΔH και ΔG . Όταν λοιπόν γίνεται κάποια μεταβολή ενέργειας σε μιά μάζα από την αρχική κατάσταση G_1 , H_1 , S_1 , T κάτω από σταθερή πίεση στην τελική κατάσταση G_2 , H_2 , S_2 , T θα ισχύει $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

Μιά αυθόρμητη αντίδραση θα γίνει όταν το μέρος εκείνο της ενέργειας που μπορεί να μετατραπεί σε άλλη μορφή ενέργειας οδηγείται από μεγαλύτερη τιμή G_1 σε μικρότερη τιμή G_2 , δηλαδή $\Delta G < 0$. Για να είναι το $\Delta G < 0$ θα πρέπει ο συνδυασμός $\Delta H - T\Delta S$ να είναι αρνητικός και όχι μόνο το ΔH αρνητικό (από μεγαλύτερη σε μικρότερη ολική ενέργεια) ή μόνο το $T\Delta S$ θετικό (από μικρότερη σε μεγαλύτερη άταξία). Όταν $\Delta H = T\Delta S$ τότε $\Delta G = 0$. Σε αυτή την περίπτωση βρισκόμαστε στην κατάσταση της ισορροπίας.

Η συγκέντρωση των αντιδρώντων σε μιά χημική αντίδραση στην κατάσταση ισορροπίας δεν αλλάζει με το χρόνο. Δεν αλλάζει επίσης και η συγκέντρωση των προϊόντων. Δηλαδή γίνεται τέτοια ενεργειακή μετατροπή, ώστε όσα προϊόντα σχηματίζονται στη μονάδα του χρόνου άλλα τόσα προϊόντα γίνονται αντιδρώντα στη ίδια μονάδα του χρόνου. Σε αυτή την κατάσταση G αντιδρώντων = G προϊόντων.

Έτσι από ενεργειακή σκοπιά θα έχουμε τριών ειδών αντιδράσεις:

— 'Αντιδράσεις με $\Delta G < 0$. Τέτοιες αντιδράσεις γίνονται αυθόρμητα και ένα ποσό ενέργειας ΔG ελευθερώνεται και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για κάποιαν άλλη μετατροπή που χρειάζεται ενέργεια.

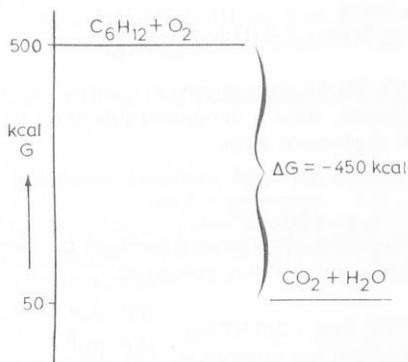
— 'Αντιδράσεις με $\Delta G = 0$. Τέτοιες αντιδράσεις βρίσκονται κιάλας σε ισορροπία και επομένως δεν έχουμε καμιά μεταβολή των συγκεντρώσεων των ενώσεων που παίρνουν μέρος στην αντίδραση. Όση ενέργεια ελευθερώνεται, άλλη τόση και παίρνεται.

— 'Αντιδράσεις με $\Delta G > 0$. Τέτοιες αντιδράσεις δε γίνονται αυθόρμητα. Για να γίνουν πρέπει να πάρουν από κάπου ένα ποσό ενέργειας που να υπερβαίνει το ΔG . Άλλιως, αν έχουμε μιάν αντίδραση $A + B \longrightarrow \Gamma + \Delta$ με $\Delta G > 0$, τότε η αντίδραση $\Gamma + \Delta \longrightarrow A + B$ θα έχει $\Delta G < 0$ και αυτή θα γίνει αυθόρμητα.

6.2 Υπολογισμός της μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας και της έντροπίας. Μέτρηση της μεταβολής της ένθαλπίας.

Όπως είπαμε και προηγουμένως, η ενέργεια είναι άμεσα συνδεδεμένη με τη μάζα. Περισσότερη μάζα λοιπόν θα έχει περισσότερη ενέργεια είτε αυτή είναι ολική και κάτω από σταθερή πίεση (ένθαλπια H) είτε είναι ελεύθερη G είτε είναι, λόγω άταξίας, TS . Είναι λοιπόν λογικό να υπάρχει σχέση μεταξύ ενέργειας και μάζας και επομένως σχέση μεταξύ της μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας που μας ενδιαφέρει και της μάζας.

Ἄς δοῦμε παραστατικά μιάν αντίδραση. Μέσα σέ νερό προσθέτομε γλυκόζη $C_6H_{12}O_6$, O_2 , CO_2 σέ ὀρισμένες συγκεντρώσεις καί πρόκειται νά γίνηι ἡ αντίδραση $C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \longrightarrow 6CO_2 + 6H_2O$. Τή στιγμή πού προσθέσαμε αὐτές τίς ενώσεις στό νερό, ἄς ποῦμε πῶς ἡ γλυκόζη καί τό ὀξυγόνο ἔχουν ὑποθετικά (γιατί δέν μποροῦν νά μετρηθοῦν) $G = 500$ kcal καί τά CO_2 καί H_2O ἔχουν $G = 50$ kcal. Ἡ διαφορά τους θά εἶναι $\Delta G = -450$ kcal. Παραστατικά αὐτά φαίνονται στό σχῆμα 6.2.



Σχ. 6.2.

Σχηματική ἀπεικόνιση τῆς διαφορᾶς ἐλεύθερης ἐνέργειας ἀντιδρώντων καί προϊόντων τῆς ἀντιδράσεως $C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O$.

Ἐπειδὴ τό $\Delta G = 50 \text{ kcal} - 500 \text{ kcal} = -450 \text{ kcal}$ θά μπορεῖ νά ἀντιδράσουν τὰ $C_6H_{12}O_6$ μέ τό O_2 καί νά δώσουν $CO_2 + H_2O$.

Καθὼς θά ἀντιδρῶν, θά ἐλαττώνεται ἡ μάζα τῶν $C_6H_{12}O_6 + O_2$ ἄρα ταυτόχρονα θά ἐλαττώνεται καί ἡ ἐλεύθερη ἐνέργειά τους, ἐνῶ ἀντίθετα θά αὐξάνεται ἡ μάζα τῶν $CO_2 + H_2O$ ἄρα καί ἡ ἐλεύθερη ἐνέργειά τους μέχρι πού νά φθάσουν στήν κατάσταση τῆς ἰσορροπίας. Στήν κατάσταση τῆς ἰσορροπίας θά ὑπάρχει τόση μάζα $C_6H_{12}O_6$, O_2 , CO_2 καί H_2O ὥστε ἡ ἐλεύθερη ἐνέργεια τῶν $C_6H_{12}O_6$ καί O_2 νά εἶναι ἴση μέ τήν ἐλεύθερη ἐνέργεια τῶν CO_2 καί H_2O καί ἄρα $\Delta G = 0$. Σέ αὐτό τό σημεῖο ὅσα $C_6H_{12}O_6$ καί O_2 ἀντιδρῶν ἄλλα τόσα θά σχηματίζονται ἀπό CO_2 καί H_2O . Λογικό λοιπόν εἶναι τό ΔG μιᾶς ἀντιδράσεως νά συνδέεται μέ τίς συγκεντρώσεις τῶν ἐνώσεων πού παίρνουν μέρος σ' αὐτήν.

Ἔχει βρεθεῖ καί μέ πειραματικά δεδομένα, ἀλλά καί μέ μαθηματικούς ὑπολογισμούς ὅτι ἡ ΔG συνδέεται μέ τίς συγκεντρώσεις τῶν ἐνώσεων πού παίρνουν μέρος σέ μιάν ἀντίδραση $\alpha A + \beta B \longrightarrow \gamma \Gamma + \delta \Delta$ μέ τόν τύπο:

$$\Delta G = \text{σταθερά} + 2,3 RT \log \frac{(\Gamma)^\gamma (\Delta)^\delta}{(A)^\alpha (B)^\beta}$$

ὅπου: R ἡ σταθερά τῶν ἰδανικῶν ἀερίων $= 1,987 \text{ cal mol}^{-1} \text{ deg}^{-1}$, T ἡ ἀπόλυτη θερμοκρασία καί (A) , (B) , (Γ) , (Δ) εἶναι οἱ συγκεντρώσεις τῶν ἐνώσεων πού παίρνουν μέρος σ' αὐτήν τήν ἀντίδραση κάποια στιγμή πού ἡ ἀντίδραση δέ βρίσκεται σέ ἰσορροπία.

"Αν $\Delta G < 0$, τότε η αντίδραση θα γίνεται κατά τη φορά που είναι γραμμένη.
 "Αν $\Delta G > 0$ τότε:

$$\Delta G = \text{σταθερά} + 2,3 RT \log \frac{(A)^{\alpha} (B)^{\beta}}{(\Gamma)^{\gamma} (\Delta)^{\delta}}$$

Θά είναι < 0 και η αντίδραση θα γίνεται κατά τη φορά $\gamma\Gamma + \delta\Delta \longrightarrow \alpha A + \beta B$.

"Αν $\Delta G = 0$ τότε:

$$0 = \text{σταθερά} + 2,3 RT \log \frac{(\Gamma)^{\gamma} (\Delta)^{\delta}}{(A)^{\alpha} (B)^{\beta}}$$

και τώρα τά (A), (B), (Γ), (Δ) θά είναι οι συγκεντρώσεις των ενώσεων που παίρνουν μέρος στην αντίδραση, όταν η αντίδραση βρίσκεται σε ισορροπία.

Μόνο σ' αυτήν την περίπτωση είναι:

$$\frac{(\Gamma)^{\gamma} (\Delta)^{\delta}}{(A)^{\alpha} (B)^{\beta}} = K_{eq},$$

δηλαδή τη σταθερά ισορροπίας. Επομένως η σταθερά της εξισώσεως είναι ίση με $- 2,3 RT \log K_{eq}$. Επομένως ο τύπος γράφεται:

$$\Delta G = - 2,3 RT \log K_{eq} + 2,3 RT \log \frac{(\Gamma)^{\gamma} (\Delta)^{\delta}}{(A)^{\alpha} (B)^{\beta}}$$

Τό $- 2,3 RT \log K_{eq}$ τό αντικαθιστούμε με ένα γράμμα ΔG° που τό λέμε **πρότυπη** (standard) **ελεύθερη ενέργεια της αντιδράσεως**.

"Ετσι ο τύπος καταλήγει στον:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + 2,3 RT \log \frac{(\Gamma)^{\gamma} (\Delta)^{\delta}}{(A)^{\alpha} (B)^{\beta}}$$

Παρατηρούμε πώς, όταν τά (Γ) = (Δ) = (Α) = (Β) = 1, τότε έπειδή $\log 1 = 0$, $\Delta G = \Delta G^{\circ}$, δηλαδή η πρότυπη ελεύθερη ενέργεια μιās αντιδράσεως θά είναι ή διαφορά της ελεύθερης ενέργειας που θά έχουν τά αντιδρώντα και τά προϊόντα όταν οι συγκεντρώσεις τους είναι 1Μ. Αυτή ή ΔG° είναι χαρακτηριστική γιά κάθε αντίδραση και δίνεται σε σχετικούς πίνακες.

Εδώ, όπως και γιά τό pH, γιά τίς συνθήκες του οργανισμού και επί πλέον γιά pH = 7, ή σταθερά ΔG° έχει μία διορθωμένη τιμή $\Delta G'^{\circ}$ και έτσι στα βιβλία Βιοχημείας στά όποια δίνονται οι διάφορες σταθερές των βιοχημικών αντιδράσεων θά βρούμε τίς τιμές των $\Delta G'$. Αντίστοιχα οι τιμές ΔG που θά βρούμε θά είναι οι $\Delta G'$. Μετρώντας με αυτό τον τρόπο τίς συγκεντρώσεις των ενώσεων που παίρνουν μέρος σε μιάν αντίδραση, μπορούμε νά υπολογίσουμε εκείνη τη στιγμή τό $\Delta G'$ της αντίδρασεως. Στην περίπτωση μας αν τό διάλυμά μας έχει $1 \times 10^{-7} M$ γλυκόζη, $2 \times 10^{-3} M$ O_2 , $1 \times 10^{-6} M$ CO_2 τό $\Delta G'$ της αντιδράσεως τό βρίσκουμε ως εξής:

Βρίσκουμε πρώτα τό $\Delta G'^{\circ}$ από τούς πίνακες = $- 686,000 \text{ cal/mole}$. Άρα $\Delta G' = - 686,000 \text{ cal mole}^{-1} + 2,3 \times 1,987 \text{ cal mole}^{-1} \text{ deg}^{-1} \times 298 \text{ deg} \times$

$$\log \frac{(1 \times 10^{-6})^6}{(1 \times 10^{-7}) (2 \times 10^{-3})^6}$$

$$\Delta G' = - 686,000 \text{ cal mole}^{-1} + 1362 \text{ cal mole}^{-1} \times \log 1,5625 \times 10^{-13} =$$

$- 686,000 \text{ cal mole}^{-1} - 17.447 \text{ cal mole}^{-1} = - 703.447 \text{ cal mole}^{-1}$ ή $\Delta G' = - 703,447 \text{ kcal mole}^{-1}$.

Τό ΔH της αντίδρασεως τό μετροῦμε μέ ὄργανα τά ὁποῖα ὀνομάζονται **θερμιδό-μετρα**. Ἐτσι ἂν ἡ προηγούμενη αντίδραση γίνει στό θερμιδόμετρο στούς 25°C καί βροῦμε μιά ἔκλυση θερμότητας $\Delta H' = - 690.454 \text{ cal mole}^{-1}$ τότε ἀπό τόν τύπο $\Delta G' = \Delta H' - T\Delta S'$ βρίσκομε: $- 703.447 + 690.454 = - T\Delta S' = - 12.993$ $T\Delta S' = 12.993 \text{ cal mole}^{-1}$ καί $\Delta S = 12.993/298 = 43,6 \text{ cal mole}^{-1} \text{ deg}^{-1}$.

Τίς ἀντιδράσεις πού ἔχουν ἀρνητικό ΔH τίς λέμε **ἐξώθερμες**. Τίς ἀντιδράσεις πού ἔχουν ἀρνητικό $\Delta G'$ τίς λέμε **ἐξεργονικές**. Ἐπομένως μιά ἐξεργονική ἀντίδραση θά γίνει αὐθόρμητα.

Ἀντιδράσεις μέ θετικό $\Delta H'$ τίς λέμε **ἐνδόθερμες** καί ἀντιδράσεις μέ θετικό ΔG τίς λέμε **ἐνδεργονικές**.

6.3 Μετατροπή τῆς ἐλεύθερης ἐνέργειας σέ ἄλλες μορφές ἐνέργειας.

Ὅπως εἴπαμε, ἡ ἐλεύθερη ἐνέργεια εἶναι μορφή ἐνέργειας πού μπορεῖ νά μετατραπεῖ σέ ἄλλη μορφή ἐνέργειας. Μέσα στόν ὁργανισμό μας αὐτή μπορεῖ νά μετατραπεῖ στίς παρακάτω κύριες μορφές:

α) Σέ θερμότητα.

Ἐτσι μποροῦμε καί κρατᾶμε τή θερμοκρασία μας σταθερή στούς 37°C ἐνῶ τό περιβάλλον μας, κατὰ κανόνα ἔχει θερμοκρασία μικρότερη ἀπό 37°C (Ἐξαίρεση ἀποτελεῖ ἡ ὑπερβολικά ζεστή μέρα τοῦ καλοκαιριοῦ ἢ ὅταν κάνομε ἕνα ζεστό μπάνιο).

Ἡ θερμότητα δέν μπορεῖ νά μετατραπεῖ ποσοτικά (ὅλη) σέ ἄλλη μορφή ἐνέργειας. Ἐνα μέρος της εἶναι $T\Delta S = \Delta H - \Delta G$.

β) Σέ μηχανικό ἔργο.

Αὐτό ἐκδηλώνεται μέ τίς διάφορες κινήσεις πού κάνει ὁ ὁργανισμός μας. Δέν κινούνται μόνο τά χέρια καί τά πόδια, ἀλλά καί ἡ καρδιά, τό στομάχι, τά ἔντερα, τό αἷμα στίς φλέβες καί τίς ἀρτηρίες.

γ) Στό λεγόμενο ὁσμωτικό ἔργο ἢ ἔργο μεταφορᾶς.

Ὅπως θά δοῦμε, μερικές ἐνώσεις μέσα στά κύτταρα κρατοῦνται σέ πολύ μεγαλύτερη συγκέντρωση ἀπό τό περιβάλλον τους. Π.χ. τό K^{+} μέσα στά ἐρυθρά αἰμοσφαίρια ἔχει συγκέντρωση περίπου $0,1 \text{ M}$, ἐνῶ στό πλάσμα τοῦ αἵματος ἡ συγκέντρωσή του εἶναι $0,005 \text{ M}$, δηλαδή 20 φορές λιγότερο. Γιά νά κρατηθεῖ αὐτή ἡ διαφορά πού εἶναι σημαντική γιά τή λειτουργία τοῦ κυττάρου, πρέπει νά καταναλώνεται ἐνέργεια γιά νά μεταφέρει K^{+} ἀπό τό πλάσμα μέσα στά ἐρυθρά.

δ) Σέ χημικό ἔργο.

Στόν ὁργανισμό μας χρειαζόμαστε νά συνθέσουμε ἐνώσεις πού ἔχουν μεγαλύτερη ἐλεύθερη ἐνέργεια ἀπό τίς πρόδρομές τους, ἐπομένως χρειαζόμαστε ἐλεύθερη ἐνέργεια γιά τή σύνθεσή τους. Π.χ. τά βιοπολυμερή ἔχουν πολύ μεγαλύτερη ἐλεύθερη ἐνέργεια ἀπό τίς πρόδρομες ἐνώσεις τους, μονοσacχαρίτες, ἀμινοξέα, νου-

κλεοτίδια. Έτσι, ελεύθερη ενέργεια (χημική) που προέρχεται από αντιδράσεις με $\Delta G' < 0$ χρησιμοποιείται για να γίνουν αντιδράσεις με $\Delta G' > 0$.

6.4 Μελέτη της ταχύτητας μίας αντιδράσεως. Κινητική.

Εκείνο που είδαμε ως τώρα, είναι πώς μπορούμε να προσδιορίσουμε αν θα γίνει ή όχι μία αντίδραση. Να ξεκαθαρίσουμε. Όταν λέμε να γίνει μία αντίδραση, εννοούμε ότι αυθόρμητα θα αυξάνονται οι συγκεντρώσεις των προϊόντων με ταυτόχρονη έλαττωση των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων. Αυτό είναι ένα βασικό ερώτημα του κλάδου της επιστήμης που λέγεται **Θερμοδυναμική** και που εκφράστηκε με τα δύο θερμοδυναμικά αξιώματα:

- $\sum E = \text{σταθερό}$ και
- Αυθόρμητη μεταβολή σέ σύστημα με σταθερή θερμοκρασία και πίεση γίνεται όταν $\Delta G < 0$.

Πρέπει τώρα να διευκρινίσουμε τό πόσο γρήγορα γίνεται μία αντίδραση.

Οι πέντε αισθήσεις μας, ή ικανότητα να κινιόμαστε, να μιλάμε, να περπατάμε, να σκεφτόμαστε, όλες γενικά οι έκδηλώσεις που χαρακτηρίζουν τόν οργανισμό μας, είναι αποτελέσματα χημικών αντιδράσεων που γίνονται με κάποια όρισμένη ταχύτητα. Αυτή ή ταχύτητα των αντιδράσεων ανάλογα με τις εξωτερικές και έσωτερικές συνθήκες αλλάζει. Η αλλαγή γίνεται βέβαια μέσα σέ όρισμένα όρια.

Η υπερβολική αύξηση ή υπερβολική έλάττωση των ταχυτήτων των αντιδράσεων που γίνονται στόν οργανισμό οδηγούν στό θάνατο. Ένα ζωντανό παράδειγμα είναι ή αύξηση των ταχυτήτων των αντιδράσεων που είναι υπεύθυνες για τήν παροχή θερμότητας. Η θερμοκρασία μας ανεβαίνει πάνω από 42°C και έπέρχεται ό θάνατος.

Η Θερμοδυναμική τίς μεταβολές τίς βλέπει στατικά. Δέν εξετάζει ή Θερμοδυναμική τί έγινε μεταξύ H_1 και H_2 ή G_1 και G_2 ή S_1 και S_2 ούτε πόσο γρήγορα έγινε.

Μέ τή Θερμοδυναμική εκείνο που μελετάμε είναι πόσο άλλαξε π.χ. τό H, τό G, τό S.

Η Κινητική μελετά τό πώς και τό πόσο γρήγορα έγινε ή μεταβολή.

Άς δούμε τόν οργανισμό μας από τή σκοπιά τής Θερμοδυναμικής και τής Κινητικής. Για να λειτουργούμε, να κινιόμαστε, να σκεφτόμαστε, να μιλάμε, να αισθανόμαστε θα πεί πώς συνεχώς βρισκόμαστε σέ κατάσταση $\Delta G' < 0$ ως σύνολο. Έτσι μόνο μπορούμε και αποδίδουμε συνεχώς τόση ενέργεια. $\Delta G' = 0$ θα πεί θάνατος ή πίο σωστά μετά θάνατο. Τό $\Delta G'$ τό κρατάμε συνεχώς άρνητικό, αναπληρώνοντας τά αντιδρώντα των αντιδράσεων μέ τό φαγητό. Μέ τό θάνατο σταματάμε να τρώμε και τά αντιδρώντα των αντιδράσεων άρχίζουν να ελαττώνονται, ένw αντίθετα αυξάνονται τά προϊόντα ως τό $\Delta G' = 0$. Οι οργανισμοί πρέπει να είναι λοιπόν πολύ άνισόρροποι (μακριά από τήν ίσορροπία) άν θέλουν να ζούν. Είδαμε στό πρώτο κεφάλαιο ότι τά βασικά, τά πολυπληθέστερα μόρια του οργανισμού μας, εκτός από τό νερό, είναι τά άποκαλυμμένα που αποτελούνται από χιλιάδες, έκατομμύρια και δισεκατομμύρια άκόμα άτομα, στερεά συνδεδεμένα μεταξύ τους και μάλιστα μέ μία τελείως καθορισμένη δομή, και, μέ ένα πολύ μεγάλο βαθμό οργανώσεως, τάξεως. Αντίθετα λοιπόν μέ τή φυσική τάση που είναι ή άταξία, έμεις κρατούμαστε σέ μεγάλη τάξη. Έχουμε πολύ μικρή τιμή S, έντροπίας. Για να κρατάμε αυτή τή μικρή τιμή S χρειαζόμαστε πάλι ενέργεια. Ο οργανισμός δέν είναι κάτι στατι-

κό. Τά βιοπολυμερή συνεχώς αποικοδομούνται στις δομικές τους μονάδες, τούς μονοσακχαρίτες, τὰ ἀμινοξέα, τὰ νουκλεοτίδια καί συνεχώς οίκοδομούνται πολυσακχαρίτες, πρωτεΐνες, νουκλεϊνικά όξέα. Συνεχώς λοιπόν πρέπει νά μπαίνει τάξη στόν όργανισμό. Τήν ένέργεια πού χρειαζόμασθε γιά νά μπει τάξη τήν παίρνομε πάλι από τίς τροφές.

Γιά νά λειτουργεί κανονικά ό όργανισμός, οί ταχύτητες τών χημικών αντιδράσεων πού γίνονται σέ αυτόν πρέπει νά κρατούνται μέσα σέ όρισμένα όρια καί νά αύξομειώνονται μέσα σέ αυτά, ανάλογα μέ τίς ανάγκες του καί τίς συνθήκες του περιβάλλοντος. Πρέπει δηλαδή οί ταχύτητες νά ελέγχονται καί νά ρυθμίζονται καί νά μπορούν νά προσαρμόζονται.

Χαρακτηριστικά λοιπόν τής ύλης πού έχει ζωή είναι:

- Διατήρηση σέ κατάσταση μακριά από τήν ίσορροπία.
- Πολύ μικρή έντροπία - μεγάλη όργάνωση.
- Ίκανότητα προσαρμογής.

Είδαμε τὰ δύο πρῶτα χαρακτηριστικά. "Ας δούμε τό τρίτο, τήν ικανότητα προσαρμογής.

Ή ικανότητα προσαρμογής είναι άποτέλεσμα τής ρυθμίσεως τών ταχυτήτων τών αντιδράσεων.

Μέ ένα παράδειγμα άς δούμε πώς όρίζεται ή ταχύτητα μιās αντιδράσεως:

Μιλήσαμε κιόλας γιά τήν ίσορροπία κάποιας αντιδράσεως. Παίρνοντας γιά παράδειγμα τήν αντίδραση $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ αύτή θά βρίσκεται σέ ίσορροπία όταν, όσα H_2CO_3 σχηματίζουν H_2O καί CO_2 σέ κάποιο χρονικό διάστημα, άλλα τόσα σχηματίζονται από H_2O καί CO_2 στό ίδιο χρονικό διάστημα. Αύτή ή αντίδραση γίνεται στούς πνεύμονες καί έτσιμπορούμε καί έκπνέομε CO_2 .

Τό πόσο γρήγορα ελαττώνεται ή (H_2CO_3) τό λέμε ταχύτητα u_1 τής αντιδράσεως $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$, όταν δηλαδή απομακρύνομε συνεχώς τό CO_2 . Άλλά όσο γρήγορα ελαττώνεται ή (H_2CO_3) τόσο γρήγορα αύξάνεται ή (CO_2) πού απομακρύνεται. Γι' αυτό ταχύτητα αύτής τής αντιδράσεως λέμε καί τό πόσο γρήγορα αύξάνεται ή (CO_2).

Τό πόσο γρήγορα ελαττώνεται ή (CO_2) ή τό πόσο γρήγορα αύξάνεται ή (H_2CO_3) τό λέμε ταχύτητα u_{-1} τής αντιδράσεως $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$, όταν απομακρύνομε συνεχώς τό H_2CO_3 .

Ταχύτητα τής αντιδράσεως $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ αύτής δηλαδή πού συμβαίνει όταν δέν απομακρύνεται τό CO_2 λέμε τήν $u_1 - u_{-1} = 0$.

Στήν ίσορροπία όπως είδαμε $u_1 = u_{-1}$ άρα $u = u_1 - u_{-1} = 0$. Έτσι στήν ίσορροπία έχομε:

$$\text{Θερμοδυναμικά } \Delta G' = 0.$$

$$\text{Κινητικά } u = 0$$

Παρατηρήθηκε πειραματικά ότι, γενικά, σέ μιάν αντίδραση τής μορφής όπως είναι ή διάσπαση του H_2CO_3 , δηλαδή $\text{A} \rightarrow \text{B} + \Gamma$ είναι ότι $u_1 = k_1 (\text{A})$ πράγμα πού σημαίνει ότι ή u_1 είναι άνάλογη μέ τήν (A). Παρατηρήθηκε ότι $u_{-1} = k_{-1} (\text{B}) (\Gamma)$, δηλαδή ή ταχύτητα u_{-1} είναι άνάλογη μέ τή (B) καί άνάλογη μέ τή (Γ).

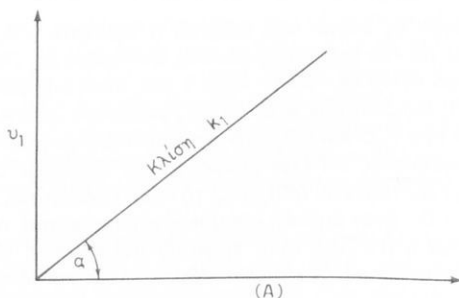
Στήν πρώτη περίπτωση λέμε ότι έχομε αντίδραση πρώτης τάξεως. Δηλαδή ή ταχύτητα είναι άνάλογη μέ τή συγκέντρωση μιās ένώσεως στήν πρώτη έκθετική δύναμη. Στή δεύτερη περίπτωση λέμε ότι έχομε αντίδραση δεύτερης τάξεως. Ή τα-

χύτητα έδω είναι ανάλογη με τις συγκεντρώσεις που το άθροισμα των εκθετών τους είναι 2.

Μιά αντίδραση με τη μορφή $2A \longrightarrow B + \Gamma$ όπως είναι η αντίδραση π.χ.: $2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2$ θα μπορούσε καί αυτή να είναι δευτέρης τάξεως, αν $v_1 = k(A)(A) = k(A)^2$.

Λέμε ότι θα μπορούσε να είναι, γιατί από την εξίσωση δεν καταλαβαίνουμε πάντοτε την τάξη της αντίδρασης. Π.χ. στην περίπτωση $H_2O + CO_2 \longrightarrow H_2CO_3$, έπειδή η συγκέντρωση του νερού πρακτικά δεν αλλάζει, η ταχύτητα εξαρτάται μόνο από τη (CO_2) . Έτσι αν καί φαίνεται ότι είναι δευτέρης τάξεως, πειραματικά είναι μηδενικής ως προς το νερό. Έπομένως θα είναι: $v_{-1} = k_{-1}(CO_2)$, δηλαδή πρώτης τάξεως.

Μηδενικής τάξεως θα πούμε μιάν αντίδραση όταν η ταχύτητά της δεν μεταβάλλεται με μεταβολές της συγκεντρώσεως του αντιδρώντος αλλά είναι σταθερή. Μόνο πειραματικά μπορούμε να βρούμε την τάξη μιās αντίδρασης. Έτσι, σέ μιάν αντίδραση πρώτης τάξεως $v_1 = k_1(A)$ ή σχέση ταχύτητας προς συγκέντρωση είναι γραμμική καί παριστάνεται διαγραμματικά όπως στο σχήμα 6.4.



Σχ. 6.4.

Εξάρτηση της ταχύτητας μιās αντίδρασης πρώτης τάξεως από τη συγκέντρωση του αντιδρώντος.

Μιά τέτοια σχέση είναι με τη μορφή $\beta y = \alpha x + \gamma$. Σέ αυτήν την περίπτωση $\alpha = k_1$, $\beta = 1$, $\gamma = 0$. Σέ κάθε τέτοια σχέση η γραμμή θα τέμνει τόν άξονα των x στο σημείο $\gamma = 0$, δηλαδή $0 = \alpha x + \gamma$, $-\gamma = \alpha x$ καί $x = -\gamma/\alpha$. Τόν άξονα των y στο σημείο $x = 0$, δηλαδή $\beta y = \gamma$ καί $y = \gamma/\beta$ καί θα έχει κλίση:

$$\epsilon\phi\alpha = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} = \frac{\frac{\gamma}{\beta} - 0}{0 - -\frac{\gamma}{\alpha}} = \frac{\frac{\gamma}{\beta}}{\frac{\gamma}{\alpha}} = \frac{\alpha}{\beta}$$

Έπομένως η γραμμή μας θα έχει:

$$\text{Τομή } x = -\frac{\gamma}{\alpha} = \frac{0}{k_1} = 0$$

$$\text{Τομή } \gamma = \frac{\gamma}{\beta} = \frac{0}{1} = 0$$

$$\text{Κλίση} = \frac{\alpha}{\beta} = \frac{k_1}{1} = k_1$$

Τή σταθερά k_1 της αντίδρασεως που εξαρτάται από τη θερμοκρασία τη λέμε **σταθερά ταχύτητας** ή **ειδική σταθερά ταχύτητας** της αντίδρασεως.

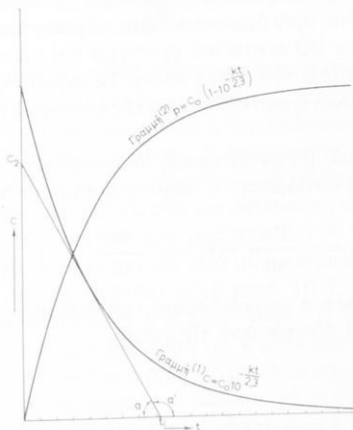
Σέ μιάν αντίδραση μηδενικής τάξεως ή γραμμή θά είναι παράλληλη πρός τόν άξονα τῶν x καί θά τέμνει τόν άξονα τῶν γ στήν τιμή $\gamma = k_1$.

6.5 Ὑπολογισμός τῆς ταχύτητας τῆς αντίδρασεως.

Γιά νά βροῦμε τήν ταχύτητα μιᾶς αντίδρασεως πρέπει νά ξέρομε πῶς ἀλλάζει ή συγκέντρωση τῆς ἐνώσεως που παίρνει μέρος στήν ἀντίδραση μέ τό χρόνο. Δηλαδή πόσο γρήγορα ἀλλάζει ή συγκέντρωση. Ἀπό τή μαθηματική ἀνάλυση, ἀλλά καί ἀπό πειραματικά δεδομένα βρέθηκε ὅτι ή συγκέντρωση c σέ κάθε στιγμή δίνεται ἀπό τή σχέση:

$$c = c_0 \times 10^{-\frac{k_1 t}{2,3}}$$

ὅπου: c εἶναι ή συγκέντρωση σέ κάθε στιγμή, c_0 ή συγκέντρωση σέ χρόνο 0, δηλαδή μόλις ἀρχίζομε τήν ἀντίδραση καί k_1 ή σταθερά ταχύτητας. Αὕτη λέγεται **έκθετική συνάρτηση**, γιατί ὁ ἕνας άγνωστος (τό t) βρίσκεται ὡς ἐκθέτης. Μιά τέτοια συνάρτηση παριστάνεται πάντοτε μέ μία γραμμή, ὅπως φαίνεται στό διάγραμμα τοῦ σχήματος 6.5.



Σχ. 6.5.

Καμπύλες που δείχνουν τή μεταβολή του αντιδρώντος μέ τό χρόνο (γραμμή 1) καί τή μεταβολή του προϊόντος μέ τό χρόνο (γραμμή 2).

Βλέπουμε ότι ο εκθέτης για $t = 0$ γίνεται μηδέν και έπειδή $10^0 = 1$ $c = c_0$. Από κεϊ και πέρα η συγκέντρωση συνεχώς ελαττώνεται, άρα και η ταχύτητα θα ελαττώνεται συνεχώς. Κάθε λοιπόν χρονική στιγμή θα υπάρχει και διαφορετική ταχύτητα. Η κλίση της εφαπτομένης της γραμμής σε κάθε σημείο της θα μας δίνει την ταχύτητα.

Αυτό μαθηματικά εκφράζεται με $\frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta c}{\Delta t}$ όταν τό Δt τείνει στο μηδέν,

γιατί όταν Δt τείνει στο μηδέν, τότε θα έχουμε ένα σημείο πάνω στη γραμμή άρα μιά εφαπτομένη. Η κλίση της εφαπτομένης είναι η εφαπτομένη της γωνίας που κάνει με τον άξονα των x , δηλαδή η εφα' = - εφα = - $\Delta c / \Delta t$ όταν τό Δt τείνει στο μηδέν. Αυτό τό σημειώνουμε - dc/dt .

Πάντοτε, όταν βλέπουμε την έκφραση dy/dx θα έννοούμε τή μεταβολή πού παθαίνει τό y όταν η μεταβολή του x είναι ελάχιστη, δηλαδή Δx τείνει στο μηδέν. Τό ίδιο θα πούμε και όταν μιλούμε για τό πόσο γρήγορα αυξάνεται τό προϊόν. Τώρα ή

σχέση θα είναι $p = c_0 - c = c_0 - c_0 \times 10^{-\frac{kt}{2.3}} = c_0 \left(1 - 10^{-\frac{kt}{2.3}} \right)$

Η ταχύτητα λοιπόν θα είναι:

$$u = -\frac{dc}{dt} = \frac{dp}{dt} = -\epsilon\phi\alpha = -\frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = \frac{c_2 - 0}{0 - t_1} = \frac{c_2}{t_1}$$

Έτσι, μετρώντας τή συγκέντρωση σε διάφορους χρόνους, μπορούμε νά γράψουμε τήν καμπύλη. Παίρνοντας τήν εφαπτομένη της καμπύλης σε οποιοδήποτε σημείο, μας δείνει τήν ταχύτητα της αντίδρασεως εκείνη τή χρονική στιγμή. Η εφαπτομένη στην αρχή της αντιδράσεως θα μας δώσει τήν αρχική ταχύτητα. Τήν ταχύτητα δηλαδή σε χρόνο 0 και σε συγκέντρωση c_0 .

Υπάρχουν περιπτώσεις πού θέλομε νά μάθουμε τή συγκέντρωση πού είχε ή ένωση μας σε κάποιο χρόνο, πρίν αρχίσουμε τίσ μετρήσεις, π.χ. 30 λεπτά πρίν. Μετατοπίζομε τόν άξονα των y 30 λεπτά πιο άριστερά και προεκτείνομε τήν καμπύλη μας μέχρι πού νά συναντήσει τόν άξονα των y . Τό σημείο της τομής της καμπύλης με τόν άξονα των y , θα είναι ή συγκέντρωση της ένωσης πού αντιδρούσε πρίν από 30 λεπτά.

Όταν λοιπόν έχουμε μιά, μή αντιστρεπτή (από προϊόντα δέ σχηματίζονται αντιδρώντα) πρώτης τάξεως αντίδραση, ή ταχύτητα της αντίδρασεως είναι:

$$u_1 = -\frac{dc}{dt} = k_1 c = \frac{dp}{dt}$$

Σε μιά τέτοια αντίδραση ή συγκέντρωση του αντιδρώντος είναι έκθετική συνάρτηση του χρόνου και δίνεται από τή σχέση:

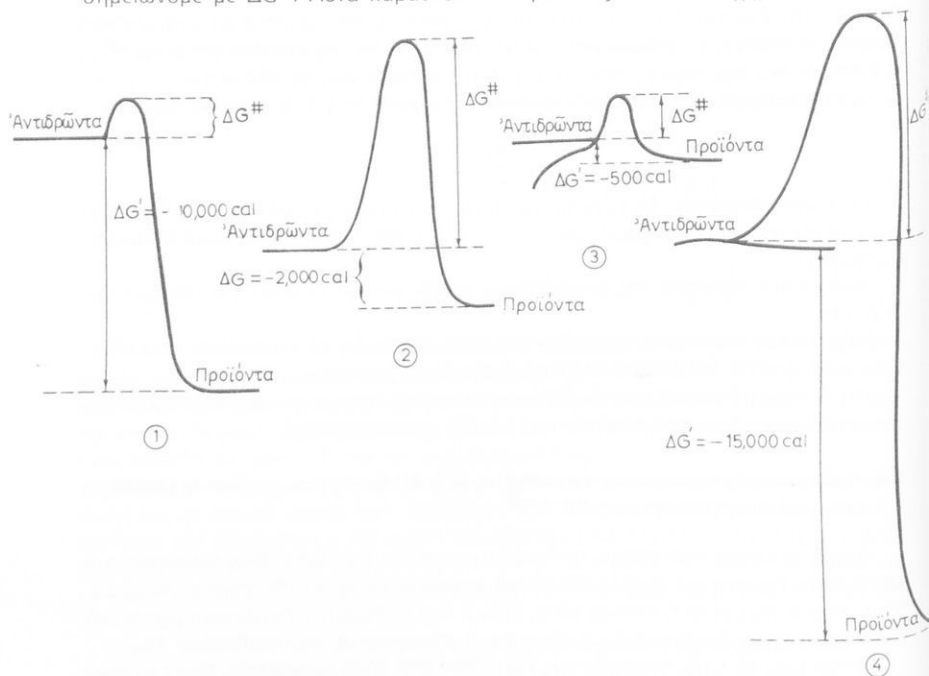
$$c = f(t) \quad c = c_0 \times 10^{-\frac{k_1 t}{2.3}}$$

ή ή συγκέντρωση του προϊόντος θα είναι:

αυτής της μεταβολής δέν περιέχει παράγοντα πού νά εξαρτᾶται ἀπό τή θερμοκρασία.

Τά φαινόμενα αὐτά ἐξηγήθηκαν καί ἀποδείχθηκαν ὡς ἓνα σημεῖο πειραματικά ὡς ἐξῆς:

Μιά αὐθόρμητη χημική ἀντίδραση γιά νά γίνει, δηλαδή γιά νά πέσουν τά ἀντιδρώντα σέ χαμηλότερη ἐλεύθερη ἐνέργεια, πρῶτα πρέπει νά ἀνεβοῦν σέ ψηλότερη ἐλεύθερη ἐνέργεια καί μετὰ νά πέσουν σέ ἐνέργεια χαμηλότερη ἀπό τήν ἀρχική. Τήν ἐνέργεια, τό φράγμα τῆς ἐνέργειας ὅπως λέγεται, πού πρέπει νά προσλάβουν τά ἀντιδρώντα πρὶν ἀντιδράσουν τή λέμε **ἐνέργεια ἐνεργοποίησης** καί τή σημειώνομε μέ $\Delta G^\ddagger$. Αὐτά παραστατικά παρουσιάζονται στό σχῆμα 6.6.



Σχ. 6.6.

Παραστατική ἀπεικόνιση τῆς ἐνεργειακῆς πορείας τεσσάρων διαφορετικῶν ἀντιδράσεων.

Ἔχομε τέσσερις ἀντιδράσεις:

1η $\Delta G' = -10,000 \text{ cal}$

2η $\Delta G' = -2,000 \text{ cal}$

3η $\Delta G' = -500 \text{ cal}$

4η $\Delta G' = -15,000 \text{ cal}$

Δέν μποροῦμε νά ποῦμε ὅτι ἡ ἀντίδραση μέ τό μεγαλύτερο ἀρνητικό $\Delta G'$ θά γίνε καί γρηγορότερα. Αὐτό εἶναι λάθος. Τά ἀντιδρώντα στήν 1 καί 3 πρέπει νά ἀνεβοῦν σέ μικρότερη ἐλεύθερη ἐνέργεια πρὶν ἀντιδράσουν. Ἐνῶ τά ἀντιδρώντα τῆς 2 καί 4 πρέπει νά ἀνεβοῦν σέ πολύ ψηλότερη ἐνέργεια πρὶν μπορέσουν νά ἀντι-

δράσουν. Έπομένως τα αντιδρώντα των 2 και 4 θα αντιδράσουν πολύ αργότερα. Η ταχύτητα της αντίδρασης θα είναι πολύ μικρότερη.

Έκείνο που καθορίζει την ταχύτητα της αντίδρασης έφ'όσον οι συγκεντρώσεις είναι οι ίδιες, είναι το k . Άρα στις αντιδράσεις 2 και 4 το k θα είναι πολύ μικρότερο από τα k των 1 και 3.

Από τη στιγμή που τα αντιδρώντα προσλάβουν και ξεπεράσουν το φράγμα ενέργειας ή αντίδραση γίνεται άκαριαία. Ο χρόνος που χρειάζεται για να γίνει η αντίδραση είναι ο χρόνος που χρειάζονται τα αντιδρώντα να προσλάβουν την ενέργεια ενεργοποίησης. Το $\Delta G^\ddagger$ και το k έχουν λοιπόν άμεση σχέση και μάλιστα τέτοια ώστε για μεγάλο $\Delta G^\ddagger$ να έχουμε μικρό k . Πράγματι, η μαθηματική ανάλυση μ'ας έδωσε τη σχέση

$$k = \text{σταθερά} \times 10^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{2,3RT}}$$

$$k = 9,66 \times 10^{12} \times 10^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{1,34 \times 10^3}} \text{ sec}^{-1}$$

Για τούς 20°C.

Συμπέρασμα: Το $\Delta G^\ddagger$ μ'ας αντίδρασης θα μ'ας δείχνει πόση ελεύθερη ενέργεια θα ελευθερωθεί από μίαν αντίδραση. Το $\Delta G^\ddagger$ μ'ας αντίδρασης θα μ'ας δείχνει πόσο γρήγορα θα γίνει η αντίδραση.

6.7 Καταλύτες - Έλάττωση του $\Delta G^\ddagger$.

Αναπτύξαμε όλα αυτά, γιατί γνωρίζοντάς τα θα μπορούσαμε να εξηγήσουμε τώρα πώς οι χιλιάδες αυθόρμητες αντιδράσεις γίνονται στον οργανισμό. Αν αυτές προσπαθήσουμε να τις μιμηθούμε στο εργαστήριο σε θερμοκρασία των 37°C που έχει ο οργανισμός, ξεκινώντας από αντιδρώντα, πρακτικά δεν θα παίρναμε προϊόντα.

Είπαμε πριν ότι η αντίδραση $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ γίνεται στους πνεύμονες σε 37°C εκατομμύρια φορές γρηγορότερα από ό,τι γίνεται στο εργαστήριο με την ίδια θερμοκρασία.

Ένα άλλο παράδειγμα: Άς πάρουμε ένα διάλυμα γλυκόζης και άς διοχετεύσουμε O_2 στους 37°C. Σε καμία περίπτωση δέ θα πάρουμε CO_2 . Καί όμως αυτή η αντίδραση μπορεί να γίνει μέσα στα κύτταρα του οργανισμού σε λεπτά. Αυτά τα φαινόμενα θα εξηγήσουμε τώρα.

Από παλιά είχαν προσέξει πώς ορισμένες αντιδράσεις επιταχύνονται πάρα πολύ αν προσθέσει κανείς σχετικά μικρές ποσότητες ορισμένων ενώσεων, άσχετων με τα αντιδρώντα και τα προϊόντα. Επίσης είδαν ότι οι ενώσεις αυτές δέ φαίνονταν να παθαίνουν καμιά μεταβολή. Π.χ. παρατήρησαν ότι αν έπαιρναν ένα διάλυμα άμυλου (από τούς κυριότερους φυτικούς πολυσακχαρίτες) και πρόσθεταν λίγα H^+ , πολύ γρήγορα τό άμυλο ύδρολυόταν στη δομική του μονάδα, τη γλυκόζη. Χωρίς αυτά ύδρόλυση δέ γινόταν.

Είδαν ότι τό μίγμα H_2 και O_2 για να κάνει νερό άρκοϋσε να προσθέσουν ένα κομμάτι είδικά κατεργασμένης (πορώδους) πλατίνας και η αντίδραση γινόταν άκαριαία. Τό κομμετάκι της πλατίνας έμενε άνέπαφο.

Ακόμα, τὸ ὑπεροξειδίου τοῦ H_2O_2 (ὀξυζενέ) σέ διάλυμα ἔμενε γιὰ πολὺ διάστημα σταθερὸ. Ἄν πρόσθεταν λίγο ἄλκαλι (OH^-) τότε πολὺ γρήγορα γινόταν ἀντίδραση $2\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$. Τὸ ἴδιο γινόταν καὶ ἂν πρόσθεταν πορῶδη πλατίνη. Τίς ἐνώσεις πού σέ μικρὲς σχετικὰ ποσότητες αὐξαναν τὴν ταχύτητα μιᾶς ἀντιδράσεως καὶ πού τελικὰ βρίσκονταν ἀνέπαφες μεταξύ τῶν προϊόντων τῆς τίς ὀνόμασαν **καταλύτες**.

Ἡ ἐκτεταμένη μελέτη τοῦ τρόπου πού ἐνεργοῦν οἱ καταλύτες ἔδειξε ὅτι ἐλαττώνουν τὴν ἀπαιτούμενη ἐλεύθερη ἐνέργεια ἐνεργοποιήσεως.

Γιὰ νὰ γίνει ἡ ἀντίδραση χρειάζεται λιγότερη ἐλεύθερη ἐνέργεια ἐνεργοποιήσεως ἄρα τὸ k_1 εἶναι μεγαλύτερο καὶ ἐπομένως μεγαλύτερη εἶναι καὶ ἡ ταχύτητα.

Ἄς πάρουμε γιὰ παράδειγμα τὴν ἀντίδραση τοῦ H_2O_2 . Ἐνῶ στοὺς 20°C ἡ ἀντίδραση χωρὶς καταλύτη ἔχει $\Delta G^\ddagger$ 18.000 cal mole⁻¹, ὅταν προστεθεῖ ἡ πορῶδης πλατίνη τὸ $\Delta G^\ddagger$ γίνεται 13.000 cal mole⁻¹ καὶ ἂν προστεθοῦν λίγα ἐρυθρὰ αἷμοσφαίρια ἡ $\Delta G^\ddagger$ γίνεται 7000 cal mole⁻¹. Αὐτὸ σημαίνει ὅτι τὸ k_1 στὴ μὴ καταλυομένη ἀντίδραση ἦταν $2,29 \times 10^{-1} \text{ sec}^{-1}$. Τὸ k_1 μὲ τὴν πλατίνη ἔγινε $1,23 \times 10^3 \text{ sec}^{-1} \approx 5400$ φορές γρηγορότερη, ἐνῶ μὲ τὰ ἐρυθρὰ ἔγινε $3,67 \times 10^7 \text{ sec}^{-1}$ 160 ἑκατομμύρια φορές γρηγορότερη.

Ὅταν βάζουμε ὀξυζενέ σέ κάποια πληγή πού ἔχει αἷμα, ἀφρίζει ἀμέσως, γιατί τὸ ὀξυγόνο βγαίνει ταχύτατα.

Γενικά σέ μιὰ ἐκθετική συνάρτηση οἱ μεγάλες διαφορές στὸ x ἀντιπροσωπεύουν μικρὲς διαφορές στὸ y . Στὸ παράδειγμά μας ἂν ἐλαττώσουμε τὸ $y = \Delta G^\ddagger$ περίπου 28% θὰ παρατηρήσουμε αὐξηση τοῦ $x = k$ κατὰ 5400 φορές. Ἄν ἐλαττώσουμε τὸ $\Delta G^\ddagger$ περίπου 61% τὸ k θὰ αὐξηθεῖ περίπου 160 ἑκατομμύρια φορές.

Ὁ ὀργανισμός μας λοιπὸν ἔχει καταλύτες καὶ μάλιστα πολὺ δραστικούς, ἱκανοὺς νὰ αὐξήσουν ἑκατομμύρια φορές τὴν ταχύτητα μιᾶς ἀντιδράσεως.

Ἄς ξαναγυρίσουμε τώρα στὴν ἀντίδραση $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Μέχρι τώρα ἀναπτύξαμε τὴν ταχύτητα u_1 , δηλαδή τὴν ταχύτητα τῆς ἀντιδράσεως πού δίνει προϊόντα $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ καὶ εἶπαμε ὅτι:

$$u_1 = -\frac{d(\text{H}_2\text{CO}_3)}{dt} = \frac{d(\text{CO}_2)}{dt} = k_1(\text{H}_2\text{CO}_3) \text{ ὅταν ἀπομακρύνουμε τὰ προϊόντα.}$$

Ἄν δέν ἀπομακρύνουμε τὰ προϊόντα, ὅταν σχηματισθοῦν ἔστω καὶ λίγα $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ τότε θὰ γίνεται καὶ ἡ ἀντίδραση:



$$\text{μὲ ταχύτητα } u_{-1} = -\frac{d(\text{CO}_2)}{dt} = \frac{d(\text{H}_2\text{CO}_3)}{dt} = k_{-1}(\text{CO}_2).$$

Κάθε στιγμή τότε ἡ ταχύτητα τῆς ἀντιδράσεως θὰ εἶναι:

$$u_1 - u_{-1} = -\frac{d(\text{H}_2\text{CO}_3)}{dt} = \frac{d(\text{CO}_2)}{dt} = k_1(\text{H}_2\text{CO}_3) - k_{-1}(\text{CO}_2).$$

Στὴν ἰσορροπία $u_1 = u_{-1}$ καὶ ἐπομένως:

$$k_1(\text{H}_2\text{CO}_3) = k_{-1}(\text{CO}_2) \quad \text{καὶ} \quad \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{(\text{CO}_2)}{(\text{H}_2\text{CO}_3)} = K_{\text{eq}}$$

‘Ο λόγος λοιπόν των σταθερών ταχύτητας των αντίθετων αντιδράσεων μάς δίνει τη σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης.

‘Αν άρχίσουμε την αντίδραση με καθαρό διάλυμα H_2CO_3 με γνωστή συγκεντρώση και μετρήσουμε σε τακτά χρονικά διαστήματα το H_2CO_3 και το CO_2 , θα δοϋμε ότι σιγά - σιγά θα ελαττώνεται το H_2CO_3 και θα αυξάνεται το CO_2 μέχρι να πάψουν οι αύξομοιώσεις, όποτε η αντίδρασή μας θα βρίσκεται σε ισορροπία και:

$$\frac{(\text{CO}_2)}{(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \text{K}_{\text{eq.}}$$

‘Ας άρχίσουμε πάλι την αντίδραση, αλλά αυτή τη φορά με CO_2 της ίδιας συγκεντρώσεως και χωρίς H_2CO_3 . Παρακολουθώντας πάλι τις συγκεντρώσεις του CO_2 και H_2CO_3 θα δοϋμε αντίστοιχες αύξομειώσεις μέχρι να φθάσουν πάλι στην ισορροπία όπου:

$$\frac{(\text{CO}_2)}{(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \text{K}_{\text{eq.}}$$

‘Αρχίζουμε την αντίδραση με άλλες συγκεντρώσεις ή με μίγματα H_2CO_3 και CO_2 . Θα παρατηρήσουμε πώς θα γίνονται πάντοτε αύξομειώσεις στις συγκεντρώσεις με-

χρι πού:

$$\frac{(\text{CO}_2)}{(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \text{K}_{\text{eq.}}$$

Τα πειράματα αυτά πρέπει να γίνονται πάντα στην ίδια θερμοκρασία.

‘Ας επαναλάβουμε τα ίδια πειράματα και με καταλύτη. Θα παρατηρήσουμε ότι οι αύξομειώσεις των συγκεντρώσεων θα γίνουν πολύ γρηγορότερα, αλλά πάντοτε

θα σταματοϋν όταν:

$$\frac{(\text{CO}_2)}{(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \text{K}_{\text{eq.}}$$

Συμπέρασμα: ‘Ο καταλύτης δέν έπηρεάζει το σημείο της ισορροπίας. ‘Οπως είδαμε: $\text{K}_{\text{eq}} = k_1/k_{-1}$.

‘Επίσης είδαμε πώς ο καταλύτης αυξάνει τό k_1 . ‘Αρα ο καταλύτης θα αυξάνει και τό k_{-1} κατά τόν ίδιο άκριβώς παράγοντα. ‘Επομένως όσες φορές αυξάνεται η ταχύτητα u_1 με τόν καταλύτη, άλλες τόσες αυξάνεται και η ταχύτητα u_{-1} της άκριβώς αντίθετης αντίδρασης.

‘Αρα ο καταλύτης έπιδρά, ώστε η αντίδραση να φθάσει τό σημείο της ισορροπίας γρηγορότερα.

‘Ας γυρίσουμε τώρα στό παράδειγμα πού άναφέραμε γιά τή διάσπαση του H_2O_2 και άς δοϋμε τί παρατηρήθηκε.

α) Γιά τή μή καταλυόμενη αντίδραση:

‘Η ταχύτητα άκολουθήσε τόν νόμο:

$$u = - \frac{d(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt} = k_1(\text{H}_2\text{O}_2)$$

δηλαδή: γιά ένα διάλυμα $10^{-3} \text{ M } \text{H}_2\text{O}_2$ η άρχική ταχύτητα ήταν:

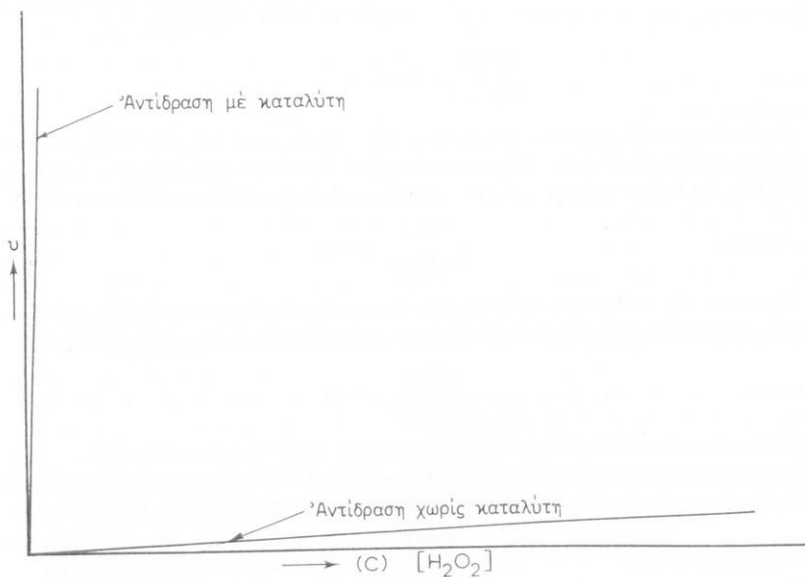
$$u = 2,29 \times 10^{-1} \times 10^{-3} = 2,29 \times 10^{-4} \text{ M sec}^{-1}$$

Γιά την ίδια αντίδραση με πορώδη πλατίνα η ταχύτητα ήταν:

$$u = 1,23 \times 10^3 \times 10^{-3} = 1,23 \text{ M sec}^{-1}$$

Δηλαδή όσο αυξανόταν η συγκέντρωση του H_2O_2 τόσο αυξανόταν και η ταχύτητα.

Αυτά φαίνονται στο διάγραμμα του σχήματος 6.7.



Σχ. 6.7.

Μεταβολή της ταχύτητας της αντίδρασης $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ με τη συγκέντρωση του H_2O_2 με ή χωρίς καταλύτη. Στην πραγματικότητα οι διαφορές της κλίσεως θα είναι ακόμα μεγαλύτερες.

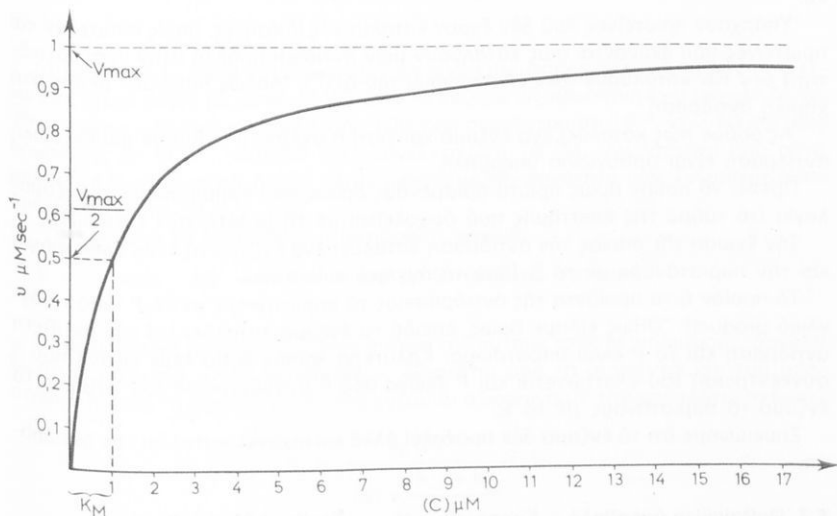
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΒΔΟΜΟ

ENZYMATA

ΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΤΟΥ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΥ

7.1 Γενικά.

Όταν στο παραπάνω πείραμα προσθέσαμε τόν καταλύτη πού βρίσκεται μέσα στα έρυθρά αίμοσφαίρια, παρατηρήσαμε ότι ή σχέση $u = f(c)$ δέν ήταν πιά εύθεια, αλλά μία όρθογώνια ύπερβολική καμπύλη (σχ. 7.1).



Σχ. 7.1.

$u = f(c)$ σε μία ένζυτική αντίδραση.

Παρατηρούμε ότι, όταν μετρούμε την ταχύτητα της αντίδρασης χρησιμοποιώντας συνεχώς αυξανόμενες συγκεντρώσεις της ένωσης πού αντιδρά, ή ταχύτητα δέν αυξάνεται έτσι, ώστε ή $u = f(c)$ νά είναι εύθεια, αλλά όρθογώνια ύπερβολή. Βλέπομε δηλαδή ότι ενώ ή κλίση της γραμμής μέ πολύ μικρές συγκεντρώσεις, είναι πολύ μεγάλη, δηλαδή έχομε άποτομη αύξηση της ταχύτητας μέ μικρές

αυξήσεις της συγκεντρώσεως, ή κλίση της γραμμής με μεγάλες συγκεντρώσεις μικραίνει μέχρι που τελικά τείνει προς τό μηδέν. Με μεγαλύτερες συγκεντρώσεις c ή ταχύτητα ελάχιστα αλλάζει.

Είδαμε λοιπόν πως οι καταλύτες που βρίσκονται στον οργανισμό είναι δραστηκότεροι και προκαλούν φαινόμενα που δεν προκαλούνται από τους καταλύτες που βρίσκονται στον ανόργανο κόσμο.

Πολύς καιρός και έκτεταμένες έρευνες έγιναν πριν διαλευκανθεί τό φαινόμενο και καταλήξουν ότι ή πληθώρα των καταλυτών που βρίσκονται στους οργανισμούς δεν είναι τίποτε τό μαγικό και τό μυστηριώδες, όπως πίστευαν, αλλά είναι χημικές ενώσεις. Αυτές τίς ενώσεις που έχουν καταλυτικές ιδιότητες και λαμβάνονται από ζωντανούς οργανισμούς ό Wilhelm F. Kühne πρότεινε τό 1876 νά λέγονται **ένζυμα** (μέσα στη ζύμη), γιατί πολλές μελέτες είχαν γίνει μέ τους καταλύτες της ζύμης. 'Αργότερα διαπιστώθηκε πως όλοι σχεδόν οι καταλύτες των ζωντανών οργανισμών (οι βιοκαταλύτες) είναι πρωτεΐνες. Σήμερα ένζυμα λέμε τίς χημικές ενώσεις που έχουν τίς παρακάτω ιδιότητες:

— Είναι πρωτεΐνες.

— Είναι καταλύτες.

— Ένεργοποιούν την ένωση που της καταλύουν την αντίδραση κατά τρόπο είδικό.

Υπάρχουν πρωτεΐνες που δεν έχουν καταλυτικές ιδιότητες, όπως υπάρχουν και πρωτεΐνες που φαίνονται πως καταλύουν μιάν αντίδραση, αλλά στην πραγματικότητα δεν την καταλύουν (δεν ελαττώνουν την $\Delta G^\#$). 'Απλώς παίρνουν μέρος στην χημική αντίδραση.

Ας δούμε πως καταλύει ένα ένζυμο και γιατί ή σχέση: $u = f(c)$ σε μιá ένzymική αντίδραση είναι όρθογώνια υπερβολή.

Πρέπει νά πούμε όμως πρώτα όρισμένους όρους που χρησιμοποιεί ή Ένzymολογία (τό τμήμα της επιστήμης που ασχολείται μέ τή μελέτη των ένζύμων).

Τήν ένωση της οποίας την αντίδραση καταλύει ένα ένζυμο τή λέμε **υπόστρωμα** και την παριστάνομε μέ τό S (από τό αγγλικό substrate).

Τό προϊόν ή τά προϊόντα της αντιδράσεως τά παριστάνομε μέ τό P (από τό αγγλικό product). Όπως είδαμε όμως, επειδή τό ένζυμο καταλύει και την αντίθετη αντίδραση και τό P είναι υπόστρωμα. Καλύτερα λοιπόν S θά λέμε εκείνο που ή συγκέντρωσή του ελαττώνεται και P εκείνο που ή συγκέντρωσή του αυξάνει. Τό ένζυμο τό παριστάνομε μέ τό E.

Σημειώνομε ότι τό ένζυμο δεν προκαλεί αλλά επιταχύνει, καταλύει την αντίδραση.

7.2 Όρθογώνια υπερβολή — Κορεσμός — $V_{\max}$, Σταθερά Michaelis, K_M .

Ας δούμε τή σχέση $u = f(S)$ σε μιá ένzymική αντίδραση. Είδαμε ότι πειραματικά αποδείχθηκε πως αυτή ή σχέση ενώ γιά πολύ μικρές συγκεντρώσεις υποστρώματος είναι πρακτικά πρώτης τάξεως ως προς S, δηλαδή $u = K(S)$, καθώς αυξάνεται ή συγκέντρωση, ή τάξη ελαττώνεται, γίνεται δηλαδή π.χ. 9×10^{-1} , 8×10^{-1} , ..., 10^{-1} ... 10^{-3} κ.τ.λ. σχεδόν μηδενικής τάξεως ως προς S, δηλαδή $u = K$ ανεξάρτητη από τή συγκέντρωση του S.

Αυτό τό φαινόμενο εξηγείται από τό ότι μιá τέτοια συμπεριφορά ταιριάζει μέ

μιάν αντίδραση που γίνεται ως εξής:



Δηλαδή τό υπόστρωμα αντίδρα με τό ένζυμο, σχηματίζει ένα σύμπλοκο, μιάν ένωση ES, που ξαναδίνει τό ένζυμο E καί τό προϊόν P. Τό ένζυμο τώρα είναι πάλι ελεύθερο νά αντίδράσει με S.

Γιά τήν πιό εύκολη μελέτη αυτής τής αντίδράσεως καί γιά τή μέτρηση τών ταχυτήτων τών ένζυμικών αντιδράσεων παραδεχόμεσθε ότι:

α) Θά μετρούμε τήν αρχική ταχύτητα τής αντίδράσεως u_0 όταν δέν θά έχει προλάβει νά σχηματισθεί P. Όπως είδαμε, ή u_0 είναι ή έφαπτομένη τής γωνίας που σχηματίζει ή έφαπτομένη τής καμπύλης $c = f(t)$ στο σημείο $t = 0$.

Έτσι αποφεύγομε τούς υπολογισμούς τής αντίδράσεως:



β) Τό $S \gg E$. Αυτό συμβαίνει τίς περισσότερες φορές, γιατί συνήθως τό S είναι ένα μικρό μόριο με μικρό M.W., ενώ τό ένζυμο ως πρωτεΐνη έχει μεγάλο M.W. Έτσι 10 mg μιās ένωσης με M.W. 100 έχει συγκέντρωση 10^{-4} , ενώ 10 mg μιās πρωτεΐνης με M.W. 100.000 έχει συγκέντρωση 10^{-7} M. Άνεξάρτητα από αυτό μπορεί τό S νά είναι πρωτεΐνη. Όταν μετρούμε τήν ταχύτητα μιās ένζυμικής αντίδράσεως πρέπει τό $S \gg E$.

Όστερα από τά παραπάνω ή αντίδραση γίνεται:



Η μαθηματική ανάλυση έχοντας υπόψη της αυτούς τούς περιορισμούς, απέδειξε ότι ή ταχύτητα u τής αντίδράσεως εξαρτάται από τή συγκέντρωση του υποστρώματος καί τή συγκέντρωση του ένζυμου σύμφωνα με τήν παρακάτω σχέση:

$$u_0 = \frac{k_2 (S)}{(S) + \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}} (E_0)$$

Έδω u_0 είναι ή αρχική ταχύτητα καί (E_0) είναι ή ολική συγκέντρωση του ένζυμου. Από αυτή τή σχέση βλέπομε πώς, όταν έχομε σταθερή θερμοκρασία, δηλαδή k_1 , k_{-1} , k_2 σταθερά καί σταθερή συγκέντρωση υποστρώματος (S), ή αρχική ταχύτητα μιās ένζυμικής αντίδράσεως είναι ανάλογη με τήν (E_0).

Άν κρατούμε σταθερή τή (E_0) τότε τό $\frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$ καί τό $k_2 (E_0)$ είναι σταθερά.

Αυτά αντικαθιστούμε με τό $\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} = K_M$ καί $k_2 (E_0) = V_{\max}$. Τό K_M λέγεται

σταθερά Michaelis καί τό $V_{\max}$ λέγεται **μέγιστη ταχύτητα**. Ὁ τύπος τελικά παίρνει τή μορφή:

$$u_0 = \frac{V_{\max} (S)}{(S) + K_M}$$

Ἡ σχέση αὕτη παριστάνεται μέ μιάν ὀρθογώνια ὑπερβολή.

Ἀπό αὐτό τόν τύπο βλέπομε ὅτι:

α) Ὄταν $(S) = 0$ $u_0 = 0$

β) Ὄταν $(S) \gg K_M$ $u_0 = V_{\max}$

γ) Ὄταν $(S) = K_M$ $u_0 = \frac{V_{\max}}{2}$

δ) Ὄταν $(S) \ll K_M$ $u_0 = \frac{V_{\max}}{K_M} (S)$

Ἀπό τήν πρώτη παρατήρηση διαπιστώνομε ὅτι ὅταν δέν ἔχομε ὑπόστρωμα, δέν ἔχομε ταχύτητα.

Ἀπό τή δεύτερη ὅτι ὅταν ἡ (S) εἶναι μεγαλύτερη ἀπό τή σταθερά K_M , δέκα φορές μεγαλύτερη καί πάνω, τότε ἡ ταχύτητα εἶναι σταθερή καί ἀνεξάρτητη ἀπό τήν (S) , δηλαδή ἡ ἀντίδραση πού γίνεται εἶναι μηδενικῆς τάξεως. Ἐπομένως ὑπάρχουν συγκεντρώσεις τοῦ ὑποστρώματος πού πέρα ἀπό αὐτές εἶναι ἀδύνατο νά ξεπεράσουμε μιάν ὀρισμένη ταχύτητα $u = V_{\max}$. Τήν ταχύτητα αὕτη πού γιά ὀρισμένη συγκέντρωση ἐνζύμου εἶναι ἀδύνατο νά ξεπερασθεῖ ὅσο ὑπόστρωμα καί ἂν βάλουμε, τή λέμε **μέγιστη ταχύτητα**.

Ἀπό τήν τρίτη διαπιστώνομε ὅτι σέ ὅλες τίς ἐνζυμικές ἀντιδράσεις πού ἀκολουθοῦν τή σχέση πού εἶπαμε, ἡ συγκέντρωση τοῦ ὑποστρώματος πού θά μᾶς δώσει τό μισό τῆς μέγιστης ταχύτητας, $\frac{V_{\max}}{2}$, εἶναι ἴση μέ τή σταθερά K_M .

Τέλος ἀπό τήν τέταρτη παρατήρηση διαπιστώνομε ὅτι ὅταν ἡ $(S) \ll K_M$, δέκα φορές μικρότερη καί κάτω, ἡ ταχύτητα εἶναι ἀνάλογη μέ τή (S) , δηλαδή ἡ ἀντίδραση εἶναι πρώτης τάξεως.

7.3 Ὑπολογισμός τοῦ $V_{\max}$ καί K_M — Ἐξίσωση Lineweaver - Burk.

Ἄν μετρήσουμε τήν ταχύτητα σέ διάφορες (S) , μπορούμε νά προσδιορίσουμε τά $V_{\max}$ καί K_M τῆς ἐνζυμικῆς ἀντιδράσεως. Αὐτό γίνεται εὐκολότερα ἂν μετασχηματισθεῖ ἡ ἐξίσωση τῶν Michaelis - Menten. Ἄν ἀντιστρέψομε καί τούς δύο ὁρους τῆς ἐξίσωσως, παίρνομε τήν ἐξίσωση τῶν Lineweaver - Burk:

$$\frac{1}{u_0} = \frac{K_M}{V_{\max}} \frac{1}{(S)} + \frac{1}{V_{\max}}$$

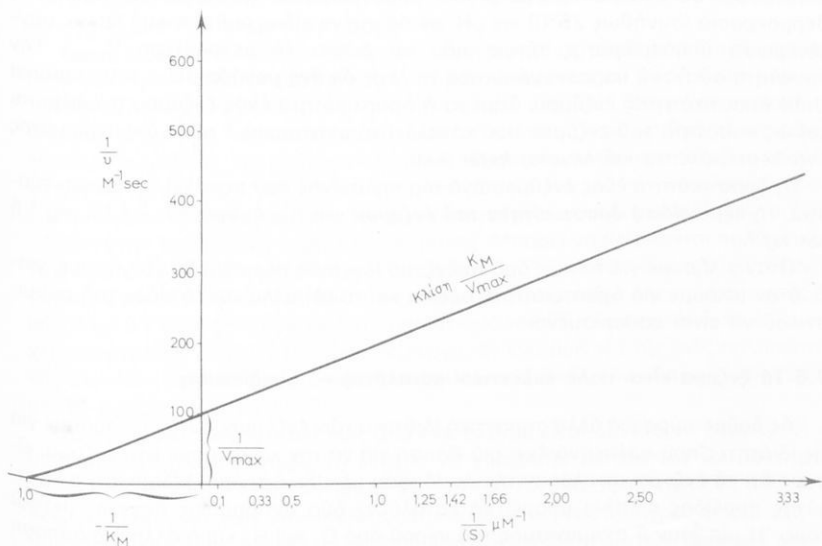
Αὕτη ἡ ἐξίσωση διαγραμματικά παριστάνεται μέ εὐθεία $by = ax + \gamma$ ὅπου

$$y = \frac{1}{u_0} \quad x = \frac{1}{(S)} \quad \text{κλίση} = \frac{\alpha}{\beta} = \frac{K_M}{V_{\max}}, \quad \text{τομή μέ τόν ἄξονα τῶν}$$

$$y = \frac{a}{y} = \frac{1}{V_{\max}} \quad \text{καί τομή μέ τόν άξονα τών } x = -\frac{1}{K_M}.$$

Μιά τέτοια εϋθεία φαίνεται στό σχήμα 7.3. Έτσι μετροϋμε τήν άρχική ταχύτητα μέ διάφορες (S). Υπολογίζομε τά $\frac{1}{u_0}$ καί $\frac{1}{(S)}$ καί γράφομε τήν εϋθεία γραμμή.

Η τομή τής γραμμής μέ τόν άξονα τών y θά είναι τό $\frac{1}{V_{\max}}$ καί ή τομή τής γραμμής μέ τόν άξονα τών x θά είναι τό $-\frac{1}{K_M}$.



Σχ. 7.3.

Διαγραμματική παράσταση τής εξίσωσης Lineweaver - Burk: $\frac{1}{u} = f\left(\frac{1}{S}\right)$.

Τίς περισσότερες φορές οί αντιδράσεις στόν οργανισμό μας δέν είναι τοϋ άπλου τύπου $A \rightarrow B$, όπως είδαμε τή διάσπαση τοϋ H_2CO_3 ή τοϋ H_2O_2 , αλλά τοϋ τύπου $A + B \rightleftharpoons \Gamma + \Delta$ ή καί $A + B + \Gamma \rightleftharpoons \Delta + E$. Αϋτές τίς αντιδράσεις όμως μπορούμε νά τίς μελετήσομε στό έργαστήριο κινητικά όπως καί αϋτές πού περιγράψαμε.

Σέ αϋτές τίς περιπτώσεις αλλάζομε τή συγκέντρωση ενός μόνο υποστρώματος. Τά άλλα υποστρώματα τά κρατοϋμε σταθερά καί σέ μεγάλες συγκεντρώσεις. Έτσι ή ταχύτητα εξαρτάται από τή συγκέντρωση ενός υποστρώματος καί είναι μηδενικής τάξεως ως πρός τά άλλα.

7.4 'Ανίχνευση καί μέτρηση του ένζυμου — Μενάδες ένζυμου.

Μιλήσαμε γιά τή μεγάλη σημασία πού ἔχει ἡ ταχύτητα τῶν ἀντιδράσεων μέσα στόν ὄργανισμó. Εἶπαμε στό προηγούμενο κεφάλαιο ὅτι ἡ ταχύτητα τῶν ἀντιδράσεων ἐξαρτᾶται ἀπό τήν ποσότητα τοῦ ένζυμου πού διαθέτομε. "Αρα θά πρέπει νά ἔχομε κάποια μοάδα μετρήσεως τῶν ένζυμων.

"Αν ἦταν εὐκόλο νά ἀπομονωθεῖ ἓνα ένζυμο δέ θά εἶχαμε κανένα πρόβλημα. Τώρα ὁμως, ἐπειδὴ εἶναι ἐξαιρετικά δύσκολο τό ένζυμο νά ἀπαλλαγεῖ κυρίως ἀπό ἄλλες πρωτεΐνες, γιά νά μετροῦν τά ένζυμα χρησιμοποίησαν σά μέτρο τή δραστικότητα του. "Ὡς δραστικότητα ένζυμου ἀπό ἓνα παρασκεύασμα, πού τίς περισσότερες φορές δέν εἶναι καθαρό ένζυμο, ὀρίσθηκε ἡ ποσότητα ἐκείνη πού μπορεῖ νά μετατρέψει σέ ἓνα λεπτό ἓνα mole ὑποστρώματος σέ προϊόν σέ ὀρισμένη θερμοκρασία (συνήθως 25°C) καί pH, σέ ὀρισμένο εἶδος ρυθμιστικοῦ καί σέ συγκέντρωση ὑποστρώματος τέτοια πού νά δώσει τή μεγαλύτερη $V_{\max}$. Τήν ποσότητα αὐτή τοῦ παρασκευάσματος τή λέμε **διεθνή μονάδα** (IU = International Unit) δραστικότητας ένζυμου. Σήμερα ἡ δραστικότητα ενός ένζυμου ἀναφέρεται καί ὡς ποσότητα τοῦ ένζυμου πού καταλύει τή μετατροπή 1 mole ὑποστρώματος ἀνά δευτερόλεπτο καί λέγεται **katal** (kat).

Τή δραστικότητα ενός ένζυμου ἀνά mg πρωτεΐνης πού περιέχει τό παρασκεύασμα, τή λέμε **εἰδική δραστικότητα τοῦ ένζυμου** καί τήν ἐκφράζομε σέ IU mg^{-1} ἢ kat kg^{-1} .

"Όταν μιλήσαμε γιά τό πῶς δρᾷ τό ένζυμο (ἐνεργός περιοχή) θά ἐξηγήσαμε, γιατί, ὅταν μιλοῦμε γιά δραστικότητα, πρέπει καί τό pH ἀλλά καί τό εἶδος τοῦ ρυθμιστικοῦ νά εἶναι καθορισμένα.

7.5 Τά ένζυμα εἶναι πολὺ ἐκλεκτικοί καταλύτες — 'Εξειδίκευση.

"Ας δοῦμε τώρα μία ἄλλη σημαντική ιδιότητα τῶν ένζυμων. "Όταν μιλοῦσαμε γιά τίς ιδιότητες πού πρέπει νά ἔχει μία ἔνωση γιά νά τήν κατατάξομε στά ένζυμα, εἶπαμε ὅτι τά ένζυμα καταλύουν τήν ἀντίδραση μέ εἰδικό τρόπο. Εἶδαμε ὅτι ὁ καταλύτης πορώδης πλατίνη μπορεῖ νά καταλύσει δύο ἀντιδράσεις ἄσχετες μεταξύ τους. "Η μία ἦταν ὁ σχηματισμός τοῦ νεροῦ ἀπό O_2 καί H_2 καί ἡ ἄλλη ἡ διάσπαση τοῦ H_2O_2 σέ O_2 καί νερό. Τήν πορώδη πλατίνη ὡς καταλύτη μπορεῖ κανεῖς νά τή συναντήσῃ καί σέ ἄλλες ἀντιδράσεις, ἀκόμα πιό ἄσχετες μεταξύ τους. Τά ένζυμα ὡς καταλύτες ξεχωρίζουν. Οἱ ἀντιδράσεις πού καταλύει ἓνα ένζυμο εἶναι, κατὰ κανόνα, πολὺ περιορισμένες. "Ενα ένζυμο λοιπόν εἶναι λίγο - πολὺ εἰδικό γιά μίαν ἀντίδραση. Τό ένζυμο λέμε παρουσιάζει τό φαινόμενο τῆς ἐξειδικεύσεως. "Όσο λιγότερες ἀντιδράσεις καταλύει τόσο μεγαλύτερο βαθμó ἐξειδικεύσεως λέμε πῶς ἔχει.

"Ετσι τό ένζυμο **οὐρέαση** (οὐρία — ὕδρολάση) πού καταλύει τήν ὕδρόλυση τῆς οὐρίας $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NH}_3 + \text{CO}_2$ ἔχει μεγάλο βαθμó ἐξειδικεύσεως, γιατί καταλύει μόνο αὐτή τήν ἀντίδραση. Αὐτή εἶναι μία ἀκραία περίπτωση. Σέ ἄλλες περιπτώσεις ἓνα ένζυμο μπορεῖ νά καταλύσει περισσότερες ἀντιδράσεις, ἀλλά οἱ ἀντιδράσεις αὐτές θά ἔχουν κάτι κοινó. Π.χ. ἓνα ένζυμο μπορεῖ νά καταλύσει τήν ὕδρόλυση διαφόρων πρωτεϊνῶν στά ἀμινοξέα τους. "Εδῶ τό ένζυμο δέν ξεχωρίζει πρωτεΐνες, ἀλλά εἶναι εἰδικό γιά τό δεσμό πού τοῦ καταλύει τήν ὕδρόλυση. Τόν πεπτιδικό δηλαδή δεσμό. Σέ ἄλλες περιπτώσεις τό ένζυμο εἶναι εἰδικό γιά μίαν ὁμάδα

πού βρίσκεται στις ενώσεις. "Ετσι ένα ένζυμο μπορεί να καταλύσει την οξείδωση μιάς αλκοολομάδας ανεξάρτητα από την ένωση που τη φέρει.

Μεγάλο βαθμό εξειδικεύσεως έχουν τα ένζυμα που ενώ καταλύουν την αντίδραση ενός στερεοϊσομερούς, δέν καταλύουν την αντίδραση του άλλου στερεοϊσομερούς. Π.χ. το ένζυμο που καταλύει την οξείδωση του L - γλουταμικού δέν καταλύει την οξείδωση του D - γλουταμικού.

Πάντως, γενικά, τα ένζυμα παρουσιάζουν κάποιο μεγάλο ή μικρό βαθμό εξειδικεύσεως κάτι που δέν παρατηρείται στους ανόργανους καταλύτες.

7.6 Τά άμινοξέα που παίρνουν μέρος στην καθαυτό κατάλυση — 'Ενεργός περιοχή.

Τό ένζυμο ως πρωτεΐνη που είναι, έχει τις τρεις χαρακτηριστικές δομές του και αρκετά έχουν και τεταρτοταγή δομή.

"Όπως είδαμε, τα υποστρώματά τους είναι συνήθως μικρά μόρια που σχηματίζουν μιά λίγο - πολύ άσταθή ένωση: τό ES. 'Επομένως τά μικρά αυτά μόρια θά πρέπει να αντιδρούν με κάποια μικρή περιοχή του ενζύμου. Μιά μικρή περιοχή του ενζύμου μπορεί να περιλαμβάνει μιά, δυό ή έστω ένα μικρό άριθμό πλευρικών άλυσιδων άμινοξέων. Θά υπάρχουν λοιπόν έλάχιστα άμινοξέα που θά είναι υπεύθυνα για τό σχηματισμό του ES και έπομένως υπεύθυνα για την καταλυτική δράση του ενζύμου. Τά άμινοξέα αυτά δέν είναι άπαραίτητο πάντοτε να βρίσκονται δίπλα - δίπλα στην πρωτοταγή δομή της πρωτεΐνης. Μπορεί να βρίσκονται πολύ μακριά τό ένα από τό άλλο, αλλά να έχουν πλησιάσει πολύ κοντά λόγω της τριτοταγούς δομής. "Ετσι δέν θά είναι καθόλου περίεργο αν τά άμινοξέα της πρωτοταγούς δομής 6 και 93 είναι υπεύθυνα για τό σχηματισμό του ES. 'Επίσης, όταν τό ένζυμο έχει τεταρτοταγή δομή δέ θά είναι περίεργο, αν ένα άμινοξύ της μιάς πολυπεπτιδικής άλυσίδας και ένα άμινοξύ μιάς άλλης πολυπεπτιδικής άλυσίδας είναι υπεύθυνα για τό σχηματισμό του ES.

Αποδείχθηκε πειραματικά πώς από ένα ένζυμο είναι δυνατό να ύδρολύσει κανείς αρκετά άμινοξέα, χωρίς τό ένζυμο να χάσει την καταλυτική του ιδιότητα ή μπορεί να την χάσει λίγο. 'Αντίθετα αν από ένα ένζυμο αφαιρεθεί ένα μόνο συγκεκριμένο άμινοξύ, τότε χάνει τελείως την καταλυτική του ιδιότητα. 'Η περιοχή των άμινοξέων που είναι υπεύθυνα για την καταλυτική ιδιότητα των ενζύμων λέγεται **ένεργος περιοχή** του ενζύμου. "Όλα τά άλλα άμινοξέα του ενζύμου κρατούν τά άμινοξέα της ένεργούς περιοχής στις κατάλληλες θέσεις και άποστάσεις οι όποιες εύνοουν την κατάλυση. Οι ένεργείς περιοχές των ενζύμων είναι μάλλον στην έξωτερική έπιφάνειά τους. 'Επομένως κατά κανόνα θά πρέπει να αποτελούνται από πολικές ομάδες (ύδροφιλες). "Ετσι άμινοξέα ένεργούς περιοχής πρέπει να έχουν τις ομάδες — COOH (άσπαρτικό, γλουταμικό), — OH (σερίνη, θρεονίνη, τυροσίνη),

— SH (κυστεΐνη), NH (λυσίνη, άργινίνη, ιστιδίνη).

'Αποτέλεσμα αυτής της δομής της ένεργούς περιοχής του ενζύμου είναι ή δραστηριότητα του ενζύμου να έπηρεάζεται λίγο - πολύ από τό pH που βρίσκεται τό ένζυμο και από την παρουσία ή όχι όρισμένων ιόντων μετάλλων.

Τό pH θά έπηρεάσει τη διάσταση όλων αυτών των ομάδων που άναφέραμε εκτός από τη σερίνη και θρεονίνη, σε H^+ . "Ετσι μιά ένεργός περιοχή που έχει π.χ. — SH (κυστεΐνη) με pK 8,33 και είναι δραστική όταν τό — SH βρίσκεται κάτω

άπο τη μορφή SH και όχι S^- , σε pH 7,5 και πάνω που αρχίζει να γίνεται S^- , θα αρχίσει να χάνει τη δραστικότητα της.

Ορισμένα ιόντα μετάλλων, συνήθως Ca^{2+} , Mg^{2+} αντιδρώντας με τις πλευρικές αλυσίδες των αμινοξέων της ενεργού περιοχής μπορεί να τα φέρουν σε τέτοια θέση που να κάνουν την ενεργό περιοχή δραστικότερη. Μερικές φορές μάλιστα χωρίς τα ιόντα αυτά το ένζυμο είναι πρακτικά άνεργο. Τέτοια ιόντα μετάλλων που αυξάνουν τη δραστικότητα του ενζύμου λέγονται **ένεργοποιητές**. Αντίθετα, ορισμένα ιόντα βαριών μετάλλων (Ag^+ , Hg^{2+} , Pb^{2+}) αντιδρούν με την ενεργό περιοχή, αλλάζουν τελείως τη δομή και καθιστούν το ένζυμο τελείως άνεργο. Τέτοια μέταλλα λέγονται **δηλητήρια** ενζύμων.

7.7 Αναστολείς των ενζύμων.

Εκτός από τα ιόντα μετάλλων υπάρχουν και άλλες ενώσεις που μπορούν να αυξήσουν ή να ελαττώσουν τη δραστικότητα των ενζύμων. Εκείνους που αυξάνουν τη δραστικότητα τους λέμε **ένεργοποιητές**. Εκείνους που ελαττώνουν τη δραστικότητα τους λέμε **αναστολείς**.

Από τους αναστολείς υπάρχουν εκείνοι που κάνουν ομοιοπολικούς δεσμούς με το ένζυμο, με αποτέλεσμα να αλλάξει μόνιμα ή δομή της ενεργού περιοχής. Τέτοιους αναστολείς τους λέμε **μη αντιστρεπτούς αναστολείς**. Π.χ. τα κυανιοϋχα CN^- και το CO σχηματίζουν σύμπλοκα με τα ένζυμα της αναπνοής και δέν τα επιτρέπουν να καταλύσουν την οξείδωση των κυτοχρωμάτων από το οξυγόνο. Έτσι παθαίνει κανείς ασφυξία.

Υπάρχουν και αναστολείς που δεσμεύονται με το ένζυμο, αλλά όχι με ομοιοπολικούς δεσμούς και δίνουν ένα ενδιάμεσο EI (I — inhibitor — αναστολέας) που δε μπορεί να δώσει $E + P$. Τέτοιους αναστολείς τους λέμε **αντιστρεπτούς αναστολείς**, γιατί λίγο — πολύ εύκολα μπορούμε να τους απομακρύνουμε από το ένζυμο.

Οι κυριότεροι από τους αντιστρεπτούς αναστολείς στήν ευθεία που μας δίνεται από το διάγραμμα των Lineweaver — Burk επηρεάζουν την τομή ($1/V_{max}$) στον άξονα των γ ή και την κλίση της ευθείας (K_M/V_{max}).

Αν επηρεάζουν μόνο την κλίση χωρίς να επηρεάζουν την τομή, δηλαδή αν επηρεάζουν μόνο το K_M , λέγονται **ανταγωνιστικοί αναστολείς**. Αν επηρεάζουν την τομή και την κλίση, δηλαδή επηρεάζουν το V_{max} , λέγονται **μη ανταγωνιστικοί αναστολείς**.

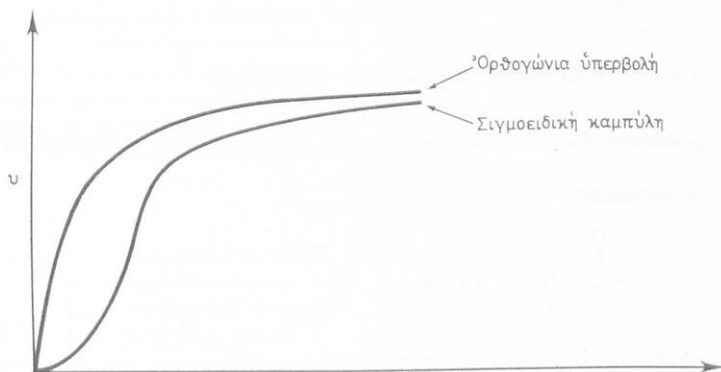
7.8 Ισοένζυμα — έχουν διαφορετικό K_M .

Υπάρχουν ένζυμα που ενώ καταλύουν την ίδια αντίδραση, την καταλύουν με διαφορετικό K_M . Τέτοια ένζυμα τα λέμε **ισοένζυμα**. Στα κύτταρα που υπάρχει το ισοένζυμο με μικρότερο K_M , οι μικρές μεταβολές της (S) θα έχουν ως αποτέλεσμα μεγαλύτερες μεταβολές της ταχύτητας της αντίδρασης παρά στα κύτταρα που έχουν το ισοένζυμο με μεγαλύτερο K_M . Προϋπόθεση φυσικά είναι ή (S) να βρίσκεται στη περιοχή ή κάτω από την τιμή του K_M .

7.9 Πολύ ευαίσθητα ένζυμα — Ρυθμιστικά ένζυμα.

Υπάρχουν ένζυμα συνήθως με τεταρτοταγή δομή, δηλαδή πρωτεΐνες με περισ-

σότερες από μία πολυπεπτιδική αλυσίδα που τό υπόστρωμα ή καί ένας ένεργοποιητής τά κάνουν δραστικότερα, δηλαδή τά ένζυμα αυτά κάνουν τήν κινητική τής αντίδράσεως νά μήν ακολουθεί τήν όρθογώνια ύπερβολή των Michaelis - Menten, αλλά μιá σιγμοειδική καμπύλη (σχ. 7.9).



Σχ. 7.9.

Κινητική ένζυμου μέ σχέση $v = f(c)$ σιγμοειδική.

Δηλαδή μέ μικρές (S) έχομε μικρή κλίση τής καμπύλης (τό ένζυμο έχει μικρή εύαισθησία στις μεταβολές τής (S). Καθώς αύξάνει ή (S) ή κλίση αύξάνει απότομα [τό ένζυμο έχει μεγάλη εύαισθησία στις μεταβολές του (S)]. 'Η παρουσία λοιπόν του υποστρώματος ή καί ενός ένεργοποιητή μεταθέτει τήν καμπύλη στο διάγραμμα πρós τά άριστερά, δηλαδή τό ένζυμο χρειάζεται τώρα μικρότερη (S) γιά τήν ίδια αύξηση τής ταχύτητας.

Τέτοια ένζυμα παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στή ρύθμιση τής ταχύτητας των χημικών αντιδράσεων, γιατί μικρές μεταβολές τής συγκεντρώσεως του υποστρώματος ή καί ενός ένεργοποιητή, μπορούν νά αλλάξουν αισθητά τήν ταχύτητα τής αντίδράσεως. Τέτοια ένζυμα θά τά ονομάσομε **ρυθμιστικά** ένζυμα. Γι' αυτά θά μιλήσομε στο μεταβολισμό.

7.10 Οι αντιδράσεις του οργανισμού ταξινομούνται σέ έξη μεγάλες κατηγορίες, τό ίδιο καί τά ένζυμα.

Τίς αντιδράσεις στον οργανισμό μας μπορούμε νά τίς ταξινομήσομε σέ έξη μεγάλες κατηγορίες που καταλύονται από τίς έξη μεγάλες κατηγορίες ενζύμων.

α) **Όξειδώσεις ή αναγωγές** που είναι καί οι περισσότερες.

Ένζυμα **όξειδοορεδουκτάσες**. Π.χ. μιá $\text{C} = \text{O}$ καρβονυλομάδα όξειδώνεται πρós $\text{C}(\text{OH})_2$ καρβοξυλομάδα ή μιá κετονομάδα $\text{C} = \text{O}$ ανάγεται πρós αλκοολομάδα $\text{C} - \text{OH}$.

β) **Μεταφορές ομάδων από ένα μόριο στο άλλο.**

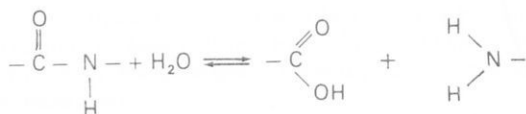
Ένζυμα **τρανσφεράσες** (από το transfer = μεταφέρω).



Από το μόριο 1 η αμινομάδα μεταφέρθηκε στο μόριο 2.

γ) **Υδρολύσεις:** Ένας όμοιοπολικός δεσμός διασπάται αφού αντιδράσει με το νερό.

Ένζυμα **υδρολάσες**.



δ) **Λύσεις:** Ένας όμοιοπολικός δεσμός διασπάται χωρίς την παρέμβαση του νερού.

Ένζυμα **λυάσες**.



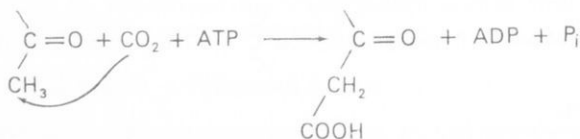
ε) **Ίσομεριώσεις:** Μία ένωση της L - στερεοχημικής διατάξεως ισομεριώνεται σε ένωση της D - στερεοχημικής διατάξεως.

Ένζυμα **ισομεράσες**.



στ) **Συνθέσεις:** Σχηματίζεται ένας νέος όμοιοπολικός δεσμός από δύο μόρια με ταυτόχρονη διάσπαση του ATP σε ADP και φωσφορικό οξύ (Pi).

Ένζυμα **λιγκάσες** (από το ligare = δένω).



7.11 Λίγα είδη μορίων παίρνουν μέρος σε πολλές αντιδράσεις — Συνένζυμα.

“Ας δούμε τώρα μερικά παραδείγματα από αυτές τις αντιδράσεις που αναφέραμε και άς πάρουμε τις οξειδώσεις και τις αναγωγές.

‘Οξείδωση είναι η μεταφορά ηλεκτρονίων από ένα μόριο στο άλλο. **‘Αναγωγή** είναι το αντίθετο φαινόμενο. Δηλαδή το πάρισμο ηλεκτρονίων στο μόριο από ένα άλλο. Έπομένως για να γίνει οξείδωση ή αναγωγή ενός μορίου ή μιας ομάδας ενός μορίου πρέπει να υπάρχει ένα άλλο μόριο ή άλλη ομάδα μορίου που να πάρει ή να δώσει τα ηλεκτρόνια.

“Ετσι σε μία οξείδωση ή αναγωγή θα έχουμε πάντοτε:



Τό O_1 = οξειδωμένη ένωση 1.

A_1 = άνηγγμένη ένωση 1.

O_2 = οξειδωμένη ένωση 2.

A_2 = άνηγγμένη ένωση 2.

“Εκείνο που παρατηρήθηκε στους οργανισμούς είναι ότι χιλιάδες άνηγγμένες ενώσεις A δέν μπορούν να δώσουν τα ηλεκτρόνια τους σε οποιαδήποτε οξειδωμένη ένωση O αλλά σε τρία ή τέσσερα είδη μορίων. “Ετσι παρατηρήθηκε πως όλες οι οξειδώσεις του οργανισμού θα είναι του τύπου:



Τό ίδιο και οι οξειδωμένες ενώσεις δέν μπορούν να πάρουν ηλεκτρόνια από οποιαδήποτε άνηγγμένη ένωση, αλλά από τρία ή τέσσερα είδη μορίων. “Ετσι όλες οι άναγωγές του οργανισμού θα είναι του τύπου:



“Ετσι ενώ τα A και O μπορεί να είναι οποιαδήποτε ένωση του οργανισμού που οξειδώνεται ή ανάγεται, τα Σ είναι λίγα είδη μορίων που είναι κοινά στις οξειδώσεις και τις άναγωγές.

“Όπως βλέπομε λοιπόν, ένας δότης ηλεκτρονίων στον οργανισμό μπορεί να δώσει τα ηλεκτρόνια του σε πολλές ενώσεις του οργανισμού. Τό ίδιο ένας δέκτης ή ηλεκτρονίων μπορεί να δεχθεί ηλεκτρόνια από πολλές ενώσεις του οργανισμού.

Τά συνηθέστερα κοινά οξειδωτικά του οργανισμού είναι τά NAD , $NADP$, FAD , κυτοχρώματα (Fe^{3+}) και τό O_2 .

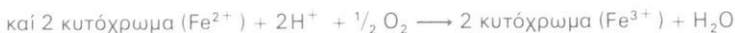
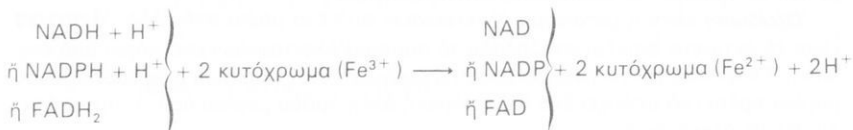
Τά συνηθέστερα κοινά άναγωγικά είναι τά $NADH$, $NADPH$, $FADH_2$ και κυτοχρώματα (Fe^{2+}).

Πρός τό παρόν θα άρκεσθούμε να ονομάζομε αυτές τις χημικές ενώσεις NAD , $NADP$, FAD . Θα δούμε άργότερα τί είναι και από πού προέρχονται. Αυτές οι οξειδωτικές και άναγωγικές ενώσεις, εκτός από τό οξειδωτικό O_2 έχουν ένα κοινό χαρακτηριστικό.

Μέσα στον οργανισμό όταν οξειδώνουν άλλες ενώσεις τά NAD , $NADP$, FAD και κυτοχρώματα (Fe^{3+}) γίνονται $NADH$, $NADPH$, $FADH_2$ και κυτοχρώματα

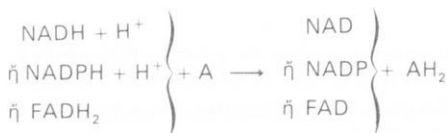
(Fe^{2+}). Μόλις σχηματισθούν αυτές οι άνηγμένες μορφές οξειδώνονται πάλι στις όξειδωμένες μορφές.

Συνήθως η όξειδωση αυτή γίνεται σύμφωνα με την αντίδραση:



Τό O_2 παρέχεται πάντοτε με την αναπνοή από τον αέρα.

Τά NADH , NADPH και FADH_2 όμως μπορούν να οξειδωθούν και ανάγοντας άλλες ενώσεις του οργανισμού

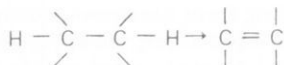


Με αυτό τον τρόπο τα NAD , NADP , FAD και κυτοχρώματα (Fe^{3+}) αναπαράγονται συνεχώς και ξαναχρησιμοποιούνται για τις όξειδωτικές αντιδράσεις του οργανισμού. Έπομένως αφού ξανασχηματίζονται, πολύ μικρές ποσότητες (καταλυτικές ποσότητες) φθάνουν για να όξειδώσουν μεγάλες ποσότητες αναγωγικών υποστρωμάτων.

Γενικά, ενώσεις του οργανισμού που έχουν ομάδα με όξυγόνο όπως είναι η αλ-

κοολομάδα $-\text{OH}$, ή καρβονυλομάδα $\text{C}=\text{O}$, ή αλδεϋδική ομάδα $\text{H}-\text{C}=\text{O}$, όξειδώνονται με NAD , ή NADP .

Ενώσεις του οργανισμού που όξειδώνονται προς διπλό δεσμό:



χρησιμοποιούν ως όξειδωτικό τό FAD . Τά κυτοχρώματα (Fe^{3+}) γενικά, όξειδώνουν τα NADH , NADPH , FADH_2 . Τό O_2 συνήθως όξειδώνει τά κυτοχρώματα (Fe^{2+}).

Αυτές τις ενώσεις που χρειάζονται σε πολύ μικρές ποσότητες για τις ένζυμικές αντιδράσεις, γιατί αναπαράγονται στον οργανισμό, τις όνόμασαν **συνένζυμα**. Τά συνένζυμα λοιπόν είναι υποστρώματα που άρκοουν σε καταλυτικές ποσότητες, αναπαράγονται με άλλες αντιδράσεις, δέν είναι καταλύτες, γιατί δέν ενεργοποιούν τό υπόστρωμα, και κατά κανόνα δέν είναι πρωτεΐνες.

Τά ένζυμα έχουν πολύ μικρό βαθμό εξειδικεύσεως ως προς τά συνένζυμα σε σύγκριση με τά άλλα υποστρώματα. Πολλά ένζυμα μπορούν να καταλύσουν αντιδράσεις που σε αυτές παίρνει μέρος ένα συνένζυμο.

Όπως συμβαίνει με τις αντιδράσεις όξειδώσεως και άναγωγής, έτσι και στά άλ-

λα πεντε είδη αντιδράσεων που γίνονται στον οργανισμό μπορεί να παίρνουν μέρος συνένζυμα.

Έτσι σε πολλές αντιδράσεις μεταφοράς του οργανισμού γίνεται μεταφορά μιάς



πολλές ενώσεις είναι οι δέκτες των φωσφορικών ριζών, αλλά λίγοι οι δότες. Από αυτούς ο σπουδαιότερος δότης φωσφορικών ριζών είναι το ATP (τριφωσφορικός έστερας της άδενοσίνης) που όταν δώσει τη μιά φωσφορική ρίζα γίνεται ADP (διφωσφορικός έστερας της άδενοσίνης).

Μέσα στον οργανισμό το ATP ξαναγίνεται από ADP και φωσφορικό όξύ που το σημειώνουμε για συντομία P_i . Έτσι το ATP παίρνει μέρος σε πολλές αντιδράσεις διάφορα υποστρώματα και αρκεί σε καταλυτικές ποσότητες. Είναι συνένζυμο.

Όταν θά μιλήσουμε για το μεταβολισμό, δηλαδή για τις χημικές αντιδράσεις που γίνονται στον οργανισμό, θά έπισημαίνουμε κάθε φορά και ποιο είναι το συνένζυμο σε κάθε αντίδραση.

Έκείνο που θά θέλαμε να αναφέρουμε από τώρα είναι ότι τά περισσότερα συνένζυμα είναι βιταμίνες ή παράγωγα των βιταμινών.

Βιταμίνες ονομάζονται οργανικές ενώσεις εκτός από πρωτεΐνες, λίπη, υδατάνθρακες και νουκλεϊνικά όξέα που πρέπει να υπάρχουν μέσα στις τροφές σε ελάχιστες ποσότητες για να μπορεί ο οργανισμός να αναπτύσσεται και να ζει υγιεινά.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΟΓΔΟΟ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΟ ΜΕΤΑΒΟΛΙΣΜΟ

8.1 Γενικά.

Όταν λέμε **μεταβολισμό** έννοούμε τό σύνολο τῶν μεταβολῶν, ἐνεργειακῶν καί ὑλικῶν, πού ὑφίστανται οἱ χημικές ἐνώσεις μέσα στόν ὄργανισμό. Όταν μελετᾶμε τό μεταβολισμό ἑνός ὄργανισμοῦ, μελετᾶμε:

- Τίς χημικές ἀντιδράσεις πού συμβαίνουν σ' αὐτόν.

- Τήν ἐνέργεια πού ἐλευθερώνεται ἢ ἀπορροφᾶται στίς χημικές ἀντιδράσεις καί

- τίς μετατροπές ἐνέργειας ἀπό μιά μορφή σέ ἄλλη.

Τό μεταβολισμό μόνο τῆς ὕλης τόν ὀνομάζουμε **διάμεσο μεταβολισμό**.

Τό μεταβολισμό τῆς ἐνέργειας τόν ὀνομάζουμε **βιοενεργητική**.

Όταν μιά ἔνωση στό διάμεσο μεταβολισμό μετατρέπεται σέ ἀπλούστερη, λέμε ὅτι ἡ ἔνωση καταβολίζεται καί μελετᾶμε τόν **καταβολισμό** τῆς.

Όταν ἀπό ἀπλούστερες ἐνώσεις σχηματίζονται πολυπλοκότερες, τότε λέμε ὅτι οἱ ἐνώσεις ἀναβολίζονται καί μελετᾶμε τόν **ἀναβολισμό** τους.

Ὡς παράδειγμα μπορούμε νά ἀναφέρουμε ὅτι μιά πρωτεΐνη καταβολίζεται στά α - ἀμινοξέα τῆς ἢ γλυκόζη ἢ ὁποία ἀναβολίζεται σέ γλυκογόνο.

8.2 Οἱ τροφές.

Ὅπως εἶπαμε, κάθε ποσό ὕλης (μάζα) περιέχει καί ἕνα ποσό ἐνέργειας. Τό μεγαλύτερο ποσό ἐνέργειας πού χρειάζεται ὁ ἀνθρώπινος ὄργανισμός γιά νά λειτουργήσει τό παίρνει ἀπό τήν ἐνέργεια πού βρίσκεται στίς χημικές ἐνώσεις. Ἄλλοι ὄργανισμοί, ὅπως π.χ. ὀρισμένα φυτά ἢ βακτήρια, ἕνα μεγάλο ποσό ἐνέργειας πού χρειάζονται γιά νά λειτουργήσουν τό παίρνουν ἀπό τίς ἀκτινοβολίες, ὅπως εἶναι π.χ. τό φῶς. Ὁ ἀνθρώπινος ὄργανισμός χρησιμοποιεῖ τή φωτεινή ἀκτινοβολία γιά νά δεῖ καί τόν ἤχο γιά νά ἀκούσει. Γιά ἄλλες ὁμως λειτουργίες, ὅπως εἶναι ἡ κίνηση, ἡ ἀνάπτυξη κτλ. μεταβολίζει ὀρισμένες μορφές ὕλης ἀπό τίς ὁποῖες παίρνει καί τήν ὕλη καί τήν ἐνέργεια πού περιέχουν.

Ἔτσι, ὁ ἀνθρώπος δέν μπορεῖ π.χ. νά χρησιμοποιήσει τήν ἐνέργεια πού περιέχεται στό ξύλο. Τό ξύλο ἀποτελεῖται κυρίως ἀπό κυτταρίνη ἢ ὁποία, ὅπως εἶδαμε, μέ τήν καταλυτική δράση ἑνός ἐνζύμου - μιᾶς ὑδρολάσης - μπορεῖ νά ὑδρολυθεῖ σέ γλυκόζη. Ὁ ἀνθρώπος δέν ἔχει αὐτό τό ἐνζύμο καί ἔτσι δέν μπορεῖ νά χρησιμοποιήσει τήν κυτταρίνη γιά τίς ὑλικές καί ἐνεργειακές ἀνάγκες του. Ὅρισμένα ζῶα

πού έχουν αυτό τό ένζυμο μποροῦν καί πράγματι χρησιμοποιοῦν ὕλες πού ἔχουν κυτταρίνη, ὅπως εἶναι τό ξύλο, τό βαμβάκι, τό χαρτί. Ἀντίθετα, ὁ ἄνθρωπος ἔχει τό ένζυμο πού καταλύνει τήν ὑδρόλυση ενός παρόμοιου πολυσακχαρίτη, τοῦ ἀμύλου, καί ἔτσι μπορεῖ νά τό χρησιμοποιήσῃ. Ὑπάρχουν λοιπόν ὁρισμένες χημικές ἐνώσεις πού οἱ διάφοροι ὀργανισμοί μποροῦν νά τίς χρησιμοποιήσουν γιά τίς ὑλικές καί ἐνεργειακές ἀνάγκες τους. Τίς χημικές ἐνώσεις αὐτές τίς ὀνομάζομε **τροφές τοῦ ὀργανισμοῦ**.

Οἱ βασικές τροφές τοῦ ἀνθρώπου εἶναι οἱ πρωτεΐνες, τά λιπίδια, οἱ ὕδατάνθρακες, οἱ βιταμίνες, τά ἀνόργανα ἄλατα καί τό νερό. Δηλαδή οἱ ἐνώσεις ἀπό τίς ὁποῖες ἀποτελεῖται ὁ ἀνθρώπινος ὀργανισμός. Τό εἶδος ὅμως τῶν πρωτεϊνῶν, τῶν λιπιδίων καί τῶν ὕδατανθράκων πού βρίσκονται στίς τροφές, δέν εἶναι τό ἴδιο μέ ἐκεῖνο ἀπό τό ὁποῖο ἀποτελεῖται ὁ ἀνθρώπινος ὀργανισμός. Οἱ δομικές μονάδες καί οἱ δεσμοί πού τίς ἐνώνουν εἶναι οἱ ἴδιοι. Ἡ σειρά ὅμως πού συνδέονται οἱ δομικές μονάδες εἶναι διαφορετική.

Π.χ. ὁ πολυσακχαρίτης πού τρῶμε περισσότερο εἶναι τό ἄμυλο, ἐνῶ ὁ πολυσακχαρίτης πού ἔχομε στόν ὀργανισμό μας εἶναι τό γλυκογόνο· οἱ πρωτεΐνες πού τρῶμε, κατά κανόνα, δέν ἔχουν τήν ἴδια πρωτοταγή δομή μέ τίς πρωτεΐνες πού ἔχομε στόν ὀργανισμό μας· τό ἐλαιόλαδο ἢ τά λίπη πού τρῶμε δέν ἔχουν τήν ἴδια δομή μέ τά λίπη τοῦ ὀργανισμοῦ μας.

Συμπεραίνομε λοιπόν πώς οἱ τροφές πού τρῶμε θά πρέπει πρῶτα νά ὑδρολυθοῦν στίς δομικές τους μονάδες καί ὁ ὀργανισμός μας κατόπιν νά συνθέσῃ ἀπό αὐτές τίς δικές του πρωτεΐνες, τοὺς δικούς του ὕδατάνθρακες καί τά δικά του λίπη.

8.3 Οἱ ὀργανισμοί χαρακτηρίζονται ἀπό δυναμικό ἰσοζύγιο.

Τή ζωή ενός ὀργανισμοῦ μποροῦμε νά τή χωρίσομε στά ἐξῆς στάδια:

- Πρῶτο στάδιο, ἀπό τή γέννησή του ὡς τήν ἐνηλικίωσή του.
- Δεύτερο στάδιο, ἀπό τήν ἐνηλικίωσή του ὡς τήν ἀρχή τῶν γερατειῶν του.
- Τρίτο στάδιο, ἀπό τή ἀρχή τῶν γερατειῶν του ὡς τό θάνατο.

Ὑπάρχει καί ἓνα τέταρτο στάδιο πού εἶναι πολύ σημαντικό γιά τή ζωὴ τοῦ ὀργανισμοῦ. Εἶναι τό στάδιο ἀπό τή γονιμοποίηση ὡς τή γέννηση. Γι' αὐτό τό στάδιο ὁμως, τοὐλάχιστον γιά τόν ἄνθρωπο, πολύ λίγα ἔχουν βρεθεῖ ὡς τώρα σέ μοριακό ἐπίπεδο.

Στό πρῶτο στάδιο ὁ ὀργανισμός μακροσκοπικά (ὅπως τόν βλέπομε μέ γυμνό μάτι) ἀναπτύσσεται καί ἐξελίσσεται.

Στό δεύτερο στάδιο ὁ ὀργανισμός μένει λίγο - πολύ σταθερός.

Στό τρίτο ὁ ὀργανισμός φθείρεται.

Μιλᾶμε βέβαια γιά ἓναν ὀργανισμό πού ζεῖ κάτω ἀπό ἰδανικές ὁσον ἀφορᾷ τήν ὑγεία συνθῆκες καί πού ὁ θάνατός του ἔρχεται φυσιολογικά.

Καί γιά τά τρία στάδια ὁ ὀργανισμός γιά νά λειτουργήσῃ χρειάζεται ὕλη καί ἐνέργεια, τήν ὁποία μέ τίς τροφές καί τήν ἀναπνοή παίρνει ἀπό τό περιβάλλον, ἐνῶ μέ τήν ἐκπονή, ἐφίδρωση, οὔρηση, ἀφόδευση δίνει στό περιβάλλον. Δηλαδή ὁ ὀργανισμός εἶναι ἓνα σύστημα πού ἀνταλλάσσει ὕλη καί ἐνέργεια.

Ὅταν σ' ἓνα τέτοιο σύστημα ἡ ποσότητα ὕλης καί ἐνέργειας πού λαμβάνεται ἀπό τό περιβάλλον εἶναι ἴδια μέ τήν ποσότητα πού δίνεται, τότε τό σύστημα ὅπως καταλαβαίνομε, ἔχει σταθερή περιεκτικότητα σέ ὕλη καί ἐνέργεια. Λέμε τότε ὅτι τό σύστημα βρίσκεται σέ **δυναμικό ἰσοζύγιο**.

Ψηφιοποιήθηκε ἀπό το Ἰνστιτούτο Ἑκπαιδευτικῆς Πολιτικῆς

Όταν τό σύστημα παίρνει περισσότερη ύλη καί ἐνέργεια ἀπό ἐκείνη πού δίνει, τότε τό σύστημα βρίσκεται σέ **θετικό ἰσοζύγιο**. Όταν συμβαίνει τό ἀντίθετο, τότε τό σύστημα βρίσκεται σέ **ἀρνητικό ἰσοζύγιο**.

Στό πρῶτο στάδιο τῆς ζωῆς οἱ ὁργανισμοί βρίσκονται σέ θετικό ἰσοζύγιο. Σ' αὐτό τό στάδιο οἱ τροφές πού παίρνει ὁ ὁργανισμός χρησιμοποιοῦνται ὄχι μόνο γιά νά ἀναπληρώσουν τήν ὕλη καί τήν ἐνέργεια πού δίνει ὁ ὁργανισμός στό περιβάλλον, ἀλλά καί γιά νά συνθέσουν νέα ὕλη. Τό ἀποτέλεσμα εἶναι ὅτι ὁ ὁργανισμός ἀναπτύσσεται καί ἐξελίσσεται.

Στό δεύτερο στάδιο τῆς ζωῆς οἱ ὁργανισμοί βρίσκονται σέ δυναμικό ἰσοζύγιο. Σ' αὐτό τό στάδιο οἱ τροφές πού παίρνει ὁ ὁργανισμός χρησιμοποιοῦνται μόνο γιά νά ἀναπληρώσουν τήν ὕλη καί τήν ἐνέργεια πού δίνει ὁ ὁργανισμός στό περιβάλλον.

Στό τρίτο στάδιο τῆς ζωῆς οἱ ὁργανισμοί βρίσκονται σέ ἀρνητικό ἰσοζύγιο. Σ' αὐτό τό στάδιο ἡ ὕλη καί ἡ ἐνέργεια πού δίνει ὁ ὁργανισμός στό περιβάλλον εἶναι περισσότερη ἀπό ἐκείνη πού παίρνει μέ τίς τροφές.

Αὐτά συμβαίνουν στούς ὁργανισμούς πού ζοῦν φυσιολογικά. Πολλές ἀρρώστειες, χαρακτηρίζονται ἀπό διαταραχές τοῦ ἰσοζυγίου σέ ὅλα τά στάδια τῆς ζωῆς.

8.4 Ἡ τύχη τῶν τροφῶν στόν ἀνθρώπινο ὁργανισμό.

Οἱ πολυσακχαρίτες, τά λιπίδια καί οἱ πρωτεΐνες τῶν τροφῶν, ὅπως ἀναφέραμε, γιά νά χρησιμοποιηθοῦν ἀπό τόν ὁργανισμό πρέπει νά ὑδρολυθοῦν στίς δομικές τους μονάδες. Οἱ ὑδρολύσεις γίνονται στό πεπτικό σύστημα (ἀρχίζουν ἀπό τό στόμα καί καταλήγουν στό ἔντερο). Ἔτσι, τό πεπτικό σύστημα εἶναι ὁ χώρος ἐπαφῆς τῶν τροφῶν μέ τόν ὁργανισμό. Μέσα σ' αὐτό ἐκκρίνονται τά ἀπαραίτητα ἔνζυμα πού θά καταλύσουν τήν ὑδρόλυση τῶν πολυσακχαριτῶν καί ὀλιγοσακχαριτῶν σέ μονοσακχαρίτες, τῶν πρωτεϊνῶν σέ α - ἀμινοξέα καί τῶν λιπῶν σέ γλυκερόλη, λιπαρά ὀξέα, μονογλυκερίδια ἢ διγλυκερίδια. Μόνο μέ τή μορφή αὐτή οἱ ἐνώσεις πού ἀναφέραμε μποροῦν νά ἀπορροφηθοῦν, κυρίως ἀπό τό ἔντερο, καί νά περάσουν μέσα στά κύτταρα τοῦ ὁργανισμοῦ. Ἐκεῖ οἱ δομικές μονάδες τῶν βιοπολυμερῶν καί τῶν λιπιδίων θά ὑποστοῦν δύο βασικές μετατροπές: θά ἀναβολισθοῦν καί θά καταβολισθοῦν. Ἀνάλογα μέ τήν ἐνεργειακή καί ὕλική κατάσταση πού βρίσκεται ὁ ὁργανισμός θά ὑπερισχύσει ἡ ταχύτητα ἀναβολισμοῦ ἢ ἡ ταχύτητα καταβολισμοῦ.

Κατά τόν ἀναβολισμό οἱ δομικές μονάδες τοῦ βιοπολυμεροῦς ἢ τοῦ λιπιδίου θά καταλήξουν σέ βιοπολυμερές ἢ λιπίδιο, ἐνῶ κατά τόν καταβολισμό σέ ἀπλούστερες ἐνώσεις.

Οἱ μονοσακχαρίτες, ἡ γλυκερόλη καί τά λιπαρά ὀξέα πού εἶναι οἱ δομικές μονάδες τῶν ὕδατανθράκων καί λιπιδίων, θά καταλήξουν σέ CO_2 καί H_2O καί τά α - ἀμινοξέα πού εἶναι οἱ δομικές μονάδες τῶν πρωτεϊνῶν σέ CO_2 , H_2O καί οὐρία πού ἔχει τόν τύπο:



Οἱ ἀναβολισμοί καί οἱ καταβολισμοί κατὰ κανόνα δέν ἀποτελοῦνται ἀπό μία χημική ἀντίδραση, ἀλλά ἀπό σειρά χημικῶν ἀντιδράσεων πού ἡ μία ἀκολουθεῖ τήν

άλλη. Οι αντιδράσεις αυτές μπορεί να διακλαδίζονται. Έτσι, η γλυκόζη για να καταβολισθεί σε πυροσταφυλικό όξύ με τον τύπο CH_3COCOOH , πρέπει να περάσει διαδοχικά από έννέα χημικές αντιδράσεις.

Μιά τέτοια διαδοχική σειρά χημικών αντιδράσεων στην οποία μία ένωση αναβολίζεται ή καταβολίζεται, λέγεται **μεταβολική οδός**. Επομένως ο διάμεσος μεταβολισμός αποτελείται από αναβολικές και καταβολικές οδούς. Σε μία καταβολική οδό από την ένωση που μετατρέπεται σε απλούστερες (με λιγότερα άτομα) ενώσεις, ελευθερώνεται ένα μέρος της ενέργειας που περιέχει, ενώ για να γίνει μία αναβολική οδός, η ένωση που αναβολίζεται πρέπει να πάρει ενέργεια για να σχηματίσει ένωση με περισσότερα άτομα.

Επομένως η ενέργεια που χρειάζεται ο οργανισμός μας για να λειτουργήσει, δηλαδή κυρίως για να παράγει θερμότητα, μηχανικό και όσμωτικό έργο, αλλά και για τις αναβολικές οδούς, λαμβάνεται από τις καταβολικές οδούς. Η μετατροπή αυτή της ενέργειας των καταβολικών οδών σε θερμότητα, μηχανικό έργο κλπ. δέ γίνεται άπευθείας, αλλά, τις περισσότερες φορές, με την παρεμβολή ενός και μόνο μορίου, του τριφωσφορικού έστερα της άδενοσίνης, του ATP. Δηλαδή η ελεύθερη ενέργεια που ελευθερώνεται από τον καταβολισμό χρησιμοποιείται πρώτα για τη σύνθεση του ATP από το διφωσφορικό έστερα της άδενοσίνης (ADP) και το φωσφορικό όξύ (Pi) σύμφωνα με την αντίδραση:



Όταν υδrolυθεί το ATP σύμφωνα με την αντίδραση $\text{ATP} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{ADP} + \text{P}_i$ ελευθερώνει ελεύθερη ενέργεια. Μόνο η ελεύθερη ενέργεια που ελευθερώνεται κατά την υδρόλυση του ATP μπορεί να μετατραπεί άπευθείας σε μηχανικό, όσμωτικό ή αναβολικό έργο.

Έτσι, η ενέργεια που ελευθερώνεται από τις καταβολικές οδούς μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μηχανικό, όσμωτικό ή αναβολικό έργο μόνο αν δίνεται για να σχηματισθεί ένδιάμεσα τό ATP. Για να χρησιμοποιηθεί η ενέργεια που ελευθερώνεται από μία χημική αντίδραση σε μία άλλη αντίδραση, πρέπει οι αντιδράσεις να είναι ζευγαρωμένες. **Ζευγαρωμένες** λέμε δύο αντιδράσεις όταν ένα από τά προϊόντα της μίας είναι αντιδρών της άλλης. Η αντίδραση $\text{ADP} + \text{P}_i \longrightarrow \text{ATP} + \text{H}_2\text{O}$ είναι ζευγαρωμένη με πολλές αντιδράσεις του οργανισμού από τις όποιες ελευθερώνεται ενέργεια. Επίσης πολλές αντιδράσεις του οργανισμού που χρειάζονται ενέργεια, είναι ζευγαρωμένες με την αντίδραση $\text{ATP} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{ADP} + \text{P}_i$.

Όπως βλέπομε τό ATP είναι τό νόμισμα του οργανισμού. Όπως στίς σύγχρονες κοινωνίες όταν προσφέρουμε πνευματική ή χειρωνακτική εργασία κατά κανόνα δεχόμαστε χρήματα και όταν μās προσφέρονται αυτά τά έργα κατά κανόνα δίνουμε χρήματα, έτσι και η ανταλλαγή ενέργειας, μέσα στον οργανισμό γίνεται κατά κανόνα μέσω του ATP.

Κατά την υδρόλυση του ATP ελευθερώνεται ελεύθερη ενέργεια που ίσodυνα μεϊ με 7000 cal για κάθε mole ATP.

Αυτό σημαίνει ότι τό ένα mole του ATP έχει 7000 cal περισσότερες από τό άθροισμα ενός mole ADP και ενός mole H_2O . Αυτό είναι σχετικά ένα μεγάλο ποσό ελεύθερης ενέργειας γι' αυτό τό ATP τό λέμε μόριο ύψηλης ενέργειας.

Τό μεναλύτερο ποσό της ελεύθερης ενέργειας ελευθερώνεται κατά τις αντιδρά-

σεις του καταβολισμού, στίς όποιες τά διάφορα ύποστρώματα όξειδώνονται. Αντί-θετα, στίς αντιδράσεις του αναβολισμού τά διάφορα ύποστρώματα ανάγονται καί έχουμε απορρόφηση ενέργειας.

Οί περισσότερες αντιδράσεις του καταβολισμού κατά τίς όποιες όξειδώνονται τά ύποστρώματα είναι κοινές γιά όλες σχεδόν τίς ενώσεις πού καταβολίζονται. Αύ-τές οί αντιδράσεις γίνονται μέσα στά μιτοχόνδρια τών κυττάρων καί είναι ζευγα-ρωμένες μέ τήν αντίδραση σχηματισμού του ATP.

Έτσι, ό καταβολισμός σέ γενικές γραμμές μπορεί νά χωρισθεί σέ τρία στάδια:

α) Στο **πρώτο στάδιο**, πού είναι ξεχωριστό γιά κάθε ένωση, οί δομικές μονάδες τών βιοπολυμερών καί τών λιπιδίων διασπώνται σέ ενώσεις μέ λιγότερα άτομα άν-θρακα, συνήθως σέ μιά ρίζα όξικου όξέος CH_3CO . Η ρίζα έχει δύο άτομα άνθρακα καί είναι συνδεδεμένη μέ ένα συνένζυμο πού λέγεται **συνένζυμο Α** καί παριστάνε-ται διεθνώς ως CoA (Coenzyme A). Η ένωση τής ρίζας του όξικου όξέος καί του CoA λέγεται **άκετυλοσυνένζυμο Α**. Γιά συντομία γράφεται άκετυλοCoA.

β) Στο **δεύτερο στάδιο**, τό όποιο είναι κοινό γιά όλες τίς ενώσεις πού καταβολί-ζονται σέ άκετυλοCoA, γίνεται μιά σειρά από όξειδώσεις.

Κατά τίς όξειδώσεις σχηματίζεται CO_2 καί μεταφέρονται τά ύδρογόνα μέ ήλε-κτρόνια στά συνένζυμα NAD καί FAD. Έτσι, σχηματίζονται τά άνηγμένα συνένζυ-μα NADH, καί FADH_2 . Αυτό τό στάδιο γίνεται μέσα στά μιτοχόνδρια τών κυττά-ρων. Η μεταβολική αυτή όδός κατά τήν όποία σχηματίζεται CO_2 καί μεταφέρονται ύδρογόνα στά NAD καί FAD λέγεται **κύκλος του Krebs**.

γ) Στο **τρίτο στάδιο** τά NADH καί FADH_2 μέ μιά σειρά από ζευγαρωμένες αντι-δράσεις όξειδώνονται από τό όξυγόνο καί σχηματίζεται νερό. Η μεταβολική αυτή όδός λέγεται **άλυσίδα μεταφοράς ήλεκτρονίων** ή **άναπνευστική άλυσίδα**. Οί αντι-δράσεις τής άναπνευστικής άλυσίδας είναι ζευγαρωμένες μέ τήν αντίδραση σχη-ματισμού του ATP από ADP καί Pi. Γι' αυτό ό συνδυασμός τής όξειδώσεως τών NADH ή FADH_2 από τό όξυγόνο μέ σύγχρονο σχηματισμό ATP, γίνεται στό μιτο-χόνδριο καί λέγεται **όξειδωτική φωσφορυλίωση**.

Η τύχη τών τροφών στόν οργανισμό παριστάνεται όπως στό σχήμα 8.4.

Από τό σχήμα παρατηρούμε ότι οί περισσότερες ενώσεις τών τροφών στό πρώτο στάδιο καταλήγουν σέ άκετυλοCoA. Σ' αυτό τό στάδιο οί μεταβολικές όδοί πού άκολουθούν οί ενώσεις είναι διαφορετικές γιά τήν κάθε ένωση. Άφού όμως καταλήξουν σέ άκετυλοCoA άκολουθούν μιά κοινή μεταβολική όδό.

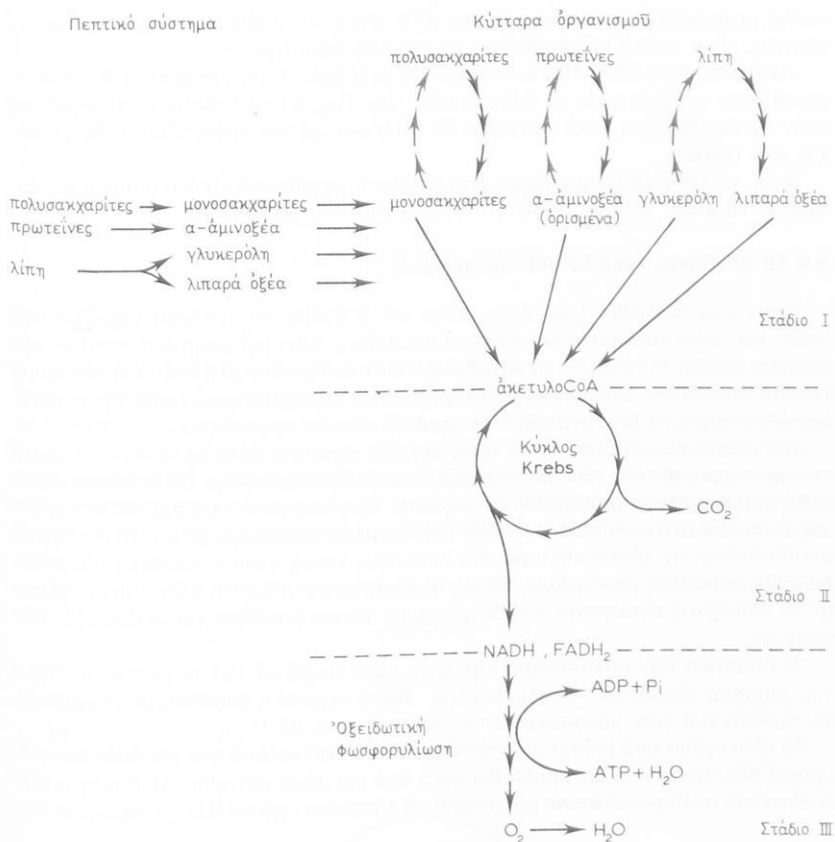
Η όδός αυτή χωρίζεται σέ δύο στάδια (στάδιο II, III).

Στό δεύτερο στάδιο (κύκλος του Krebs) τό άκετυλοCoA προκαλεί τήν παραγωγή CO_2 καί τών NADH καί FADH_2 , ενώ στό τρίτο στάδιο (όξειδωτική φωσφορυλίωση) τό NADH καί FADH_2 όξειδώνονται από τό όξυγόνο καί συγχρόνως παράγεται ATP.

Πρώτα λοιπόν θά εξετάσουμε τά δύο κοινά στάδια καί ύστερα θά άσχοληθούμε μέ τίς ξεχωριστές μεταβολικές όδούς μέ τίς όποιες ή κάθε δομική μονάδα καταβο-λίζεται ή άναβολίζεται.

8.5 Κατανομή τών μεταβολικών όδών στους διάφορους ιστούς.

Πρίν προχωρήσουμε στην εξέταση τών διαφορετικών σταδίων του μεταβολι-



Σχ. 8.4.

Σχηματική παράσταση της τύχης των τροφών στον όργανισμό. Τα κόκκινα βέλη δείχνουν τις αναβολικές και τα μαύρα τις καταβολικές οδούς. Οι πολυσακχαρίτες, οι πρωτεΐνες και τα λίπη που μπαίνουν στο πεπτικό σύστημα, είναι διαφορετικά από εκείνα που βρίσκονται μέσα στα κύτταρα του οργανισμού.

σμού, θα πρέπει να τονίσουμε ότι το γενικό σχήμα του μεταβολισμού που δώσαμε δεν αφορά όλα τα είδη των κυττάρων. Π.χ. υπάρχουν κύτταρα που δεν έχουν μιτοχόνδρια, όπως είναι τα έρυθροκύτταρα του αίματος. Σ' αυτά δεν συμβαίνει ο κύκλος του Krebs και η οξειδωτική φωσφορυλίωση. Τό απαιτούμενο ATP σχηματίζεται με άλλες αντιδράσεις. Υπάρχουν κύτταρα με πολύ λίγα μιτοχόνδρια, όπως είναι τα κύτταρα του λευκού μυϊκού ιστού (τό άσπρο κρέας) και γενικά ιστών που χρειάζονται την ενέργεια σε μικρές δόσεις και για μεγάλο χρονικό διάστημα. Σ' αυτά τα κύτταρα η ενέργεια από την οξειδωτική φωσφορυλίωση παρέχεται με μικρή ταχύτητα. Αντίθετα, τα κύτταρα των ιστών που χρειάζονται άμεση και πολλή ενέργεια, όπως είναι το ήπαρ, η καρδιά, ο έρυθρος σκελετικός μύς (τό μαύρο κρέας) έχουν

πολλά μιτοχόνδρια. Ἡ παραγωγή τοῦ ATP, ὅταν αὐτά τὰ κύτταρα χρειάζονται ἐνέργεια, εἶναι πολλή καί παρέχεται μέ μεγάλη ταχύτητα.

Ἀνάλογα μέ τό εἶδος τῶν κυττάρων μία μεταβολική ὁδός μπορεῖ σέ ἓνα κύτταρο νά εἶναι ταχύτερη καί σέ ἄλλο βραδύτερη. Π.χ. ὁ καταβολισμός τῆς γλυκόζης στόν ἐγκέφαλο εἶναι πολύ γρήγορος σέ σύγκριση μέ τόν καταβολισμό τῆς γλυκόζης στό συκώτι.

Ἔτσι, τό κάθε εἶδος κυττάρων ἔχει ιδιαίτερη μεταβολική εἰκόνα ἢ ὁποία καί καθορίζει τό εἶδος καί τήν ποσότητα τοῦ ἔργου πού θά παράγει.

8.6 Οἱ ἀποθήκες τροφῶν τοῦ ὁργανισμοῦ.

Ὅταν ἓνα παμφάγο ζῶο, ὅπως εἶναι καί ὁ ἄνθρωπος, δηλαδή ἓνα ζῶο πού τρώει καί πολυσακχαρίτες καί λίπη καί πρωτεΐνες, φάει μία μικτή ἀπό αὐτά τὰ συστατικά τροφή, τό πρῶτο πού καταβολίζεται στόν ὁργανισμό εἶναι τό περίσσειμα τῶν α - ἀμινοξέων. Δηλαδή τὰ α - ἀμινοξέα πού θά περισσέψουν ἀπό τήν κατακάλωσή τους γιά τή βιοσύνθεση τῶν πρωτεϊνῶν τοῦ ὁργανισμοῦ.

Τό περίσσειμα ἀπό τίς ἄλλες τρεῖς δομικές μονάδες, δηλαδή τὰ περισσεύματα τῶν μονοσακχαριτῶν, τῶν λιπαρῶν ὁξέων καί τῆς γλυκερόλης, θά ἀποθηκευθοῦν στόν ὁργανισμό ὡς γλυκογόνο καί ὡς λίπη. Τό γλυκογόνο, πού βρίσκεται κυρίως στό ἥπαρ καί στό μυϊκό ἱστό, εἶναι ἡ ἀποθήκη τῶν μονοσακχαριτῶν· τό λίπος πού ἀποθηκεύεται σέ εἰδικά κύτταρα τοῦ λιπώδους ἱστοῦ, εἶναι ἡ ἀποθήκη τῶν λιπαρῶν ὁξέων καί τῆς γλυκερόλης. Αὐτές οἱ ἀποθήκες γεμίζουν ἢ ἀδειάζουν ἀνάλογα μέ τή διαιτητική κατάσταση τοῦ ὁργανισμοῦ. Τέτοια ἀποθήκη γιά τὰ ἀμινοξέα δέν ὑπάρχει.

Ἡ ἀποθήκη τῶν μονοσακχαριτῶν εἶναι πολύ μικρή σέ σχέση μέ τήν ἀποθήκη τῶν λιπαρῶν ὁξέων καί τῆς γλυκερόλης. Ἀφοῦ γεμίσει ἡ ἀποθήκη μέ γλυκογόνο, τό περίσσειμα τῶν μονοσακχαριτῶν μετατρέπεται σέ λίπος.

Τό γλυκογόνο πού βρίσκεται στόν ὁργανισμό ὕστερα ἀπό ἓνα πλούσιο φαγητό, μπορεῖ ὅλο σχεδόν νά καταβολισθεῖ μετά ἀπό μία μέρα νηστείας. Ἡ ἀποθήκη τῶν λιπῶν εἶναι πολύ μεγαλύτερη καί μπορεῖ νά ἐπαρκέσει γιά πολλές μέρες νηστείας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΝΑΤΟ

Ο ΚΥΚΛΟΣ ΤΟΥ KREBS

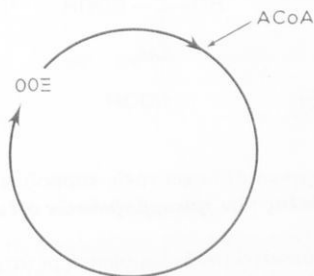
9.1 Γενικά.

"Όπως βλέπομε στο σχήμα 8.4, οι πολυσακχαρίτες, τὰ λίπη καί ὀρισμένα ἀμινοξέα ἀπό τίς πρωτεΐνες τοῦ ὀργανισμοῦ, μέ διαφορετική γιά τό καθένα μεταβολική ὁδό, καταλήγουν στό ἀκετυλοCoA. Τό ἀκετυλοCoA στή συνέχεια ἀκολουθεῖ μιά μεταβολική ὁδό μέσα στά μιτοχόνδρια τῶν κυττάρων πού εἶναι γιά δύο λόγους διαφορετική ἀπό τίς ἄλλες μεταβολικές ὁδοῦς. Πρῶτα γιατί εἶναι κοινή μεταβολική ὁδός πολλῶν χημικῶν ἐνώσεων τοῦ ὀργανισμοῦ καί ὕστερα γιατί ἕνα ἀπό τὰ δύο ἀρχικά ἀντιδρῶντα τῆς μεταβολικῆς αὐτῆς ὁδοῦ εἶναι ἕνα ἀπό τὰ τελικά της προϊόντα.

Τὰ δύο ἀρχικά ἀντιδρῶντα εἶναι τό ἀκετυλοCoA (ACoA) καί τό ὀξαλοξικό (OΞ).



"Ένα ἀπό τὰ τελικά προϊόντα εἶναι τό OΞ.



Σχ. 9.1.

Σχηματική παράσταση τῆς μεταβολικῆς ὁδοῦ πού ἀκολουθεῖ τό ἀκετυλοCoA (ACoA) μέσα στό μιτοχόνδριο, ὅταν ἀντιδρᾷ μέ τό ὀξαλοξικό (OΞ).

Σχηματικά παριστάνεται στό σχήμα 9.1. Γι' αὐτό τό λόγο ἡ μεταβολική αὐτή ὁδός ὀνομάσθηκε **κύκλος**. Ἐπειδή τή μελέτησε (βρῆκε τίς ἐνδιάμεσες ἀντιδράσεις τῆς) ὁ Hans Krebs ὀνομάσθηκε **Κύκλος τοῦ Krebs**.

Επειδή τό $\text{OO}\Xi$ σχηματίζεται πάλι καί οἱ πιά μικρές ἀκόμα ποσότητες (καταλυτικές ποσότητες) $\text{OO}\Xi$ εἶναι ἀρκετές γιά νά ἀντιδράσουν μέ ἀπειρες ποσότητες ACoA . Ἄν προσθέσουμε ὅλες τίς χημικές ἀντιδράσεις πού γίνονται στόν κύκλο θά καταλήξουμε στήν ὁλική ἀντίδραση:



Τό προϊόν ὀξαλοξικό τό σημειώνουμε μέ κόκκινο γιά νά δείξουμε ὅτι δέν ἔχει τούς ἴδιους ἀνθράκες μέ τό ὀξαλοξικό πού ἀντέδρασε.

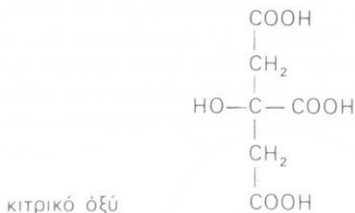
Ἀπό τή γενική αὐτή ἀντίδραση πού εἶναι ἀποτέλεσμα τῶν διαδοχικῶν ἀντιδράσεων τοῦ κύκλου, παρατηροῦμε ὅτι τό ἀκετύλιο τοῦ ACoA πού ἔχει δύο ἄτομα ἀνθράκα, ἀντιδρᾷ μέ τό ὀξαλοξικό πού ἔχει τέσσερα ἄτομα ἀνθράκα, καί καταλήγει σέ ἕνα καινούριο ὀξαλοξικό καί σέ δύο μόρια CO_2 πού ἔχουν δύο ἄτομα ἀνθράκα. Δηλαδή στόν κύκλο μπαίνουν δύο ἄτομα ἀνθράκα σέ μιά ἔνωση (ACoA) καί βγαίνουν δύο ἄτομα ἀνθράκα σέ ἄλλη ἔνωση (CO_2).

Ἐπίσης πέντε ὑδρογόνα ἀπό τό ἀκετύλιο, τό $\text{OO}\Xi$ καί τό νερό μεταφέρονται στά NAD^+ καί FAD καί σχηματίζουν τρία NADH καί ἕνα FADH_2 . Συγχρόνως σχηματίζεται ἕνα GTP ἀπό GDP καί P_i .

9.2 Οἱ ἀντιδράσεις τοῦ κύκλου τοῦ Krebs.

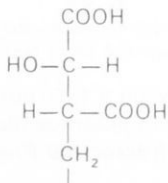
Ἀρχικά τό ACoA ἀντιδρᾷ μέ τό $\text{OO}\Xi$, σχηματίζεται τό κιτρικό ὀξύ ἀπό τό ἀκετύλιο τοῦ ACoA καί ἀπό τό $\text{OO}\Xi$, καί ἐλευθερώνεται τό συνένζυμο $\text{A}(\text{CoA})$.

Ὁ τύπος τοῦ κιτρικοῦ ὀξέος εἶναι:



Ὅπως βλέπουμε, τό κιτρικό ὀξύ ἔχει τρεῖς καρβοξυλικές ὁμάδες. Γι' αὐτό ὁ κύκλος ὀνομάσθηκε καί **κύκλος** τῶν **τρικαρβοξυλικῶν ὀξέων** ἢ **κύκλος** τοῦ **κιτρικοῦ ὀξέος**.

Τό κιτρικό ὀξύ, ἀφοῦ ὑποστῇ μιά ἐνδομοριακή μετατροπή καί δώσει τό ἰσοκιτρικό ὀξύ τοῦ ὁποίου ὁ τύπος εἶναι:



όξειδώνεται σέ α- κετογλουταρικό:

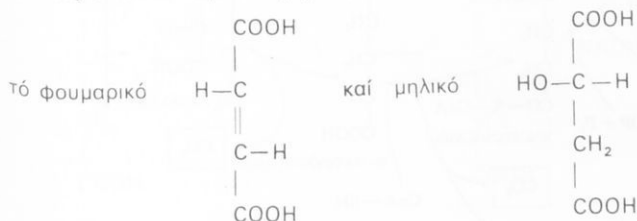


Στή μετατροπή αυτή χάνεται ο πρώτος άνθρακας ως CO_2 και δύο υδρογόνα, από τα οποία το ένα ανάγει NAD^+ και σχηματίζεται το πρώτο NADH και το άλλο μετατρέπεται σέ πρωτόνιο (H^+), δηλαδή όξόνιο (H_3O^+).

Στήν επόμενη αντίδραση το α - κετογλουταρικό χάνει το δεύτερο άνθρακα ως CO_2 και άλλα δύο υδρογόνα από τα οποία το ένα πάλι ανάγει το NAD^+ πρὸς NADH και το άλλο μετατρέπεται σέ πρωτόνιο. Έτσι σχηματίζεται το ηλεκτρικό όξύ:



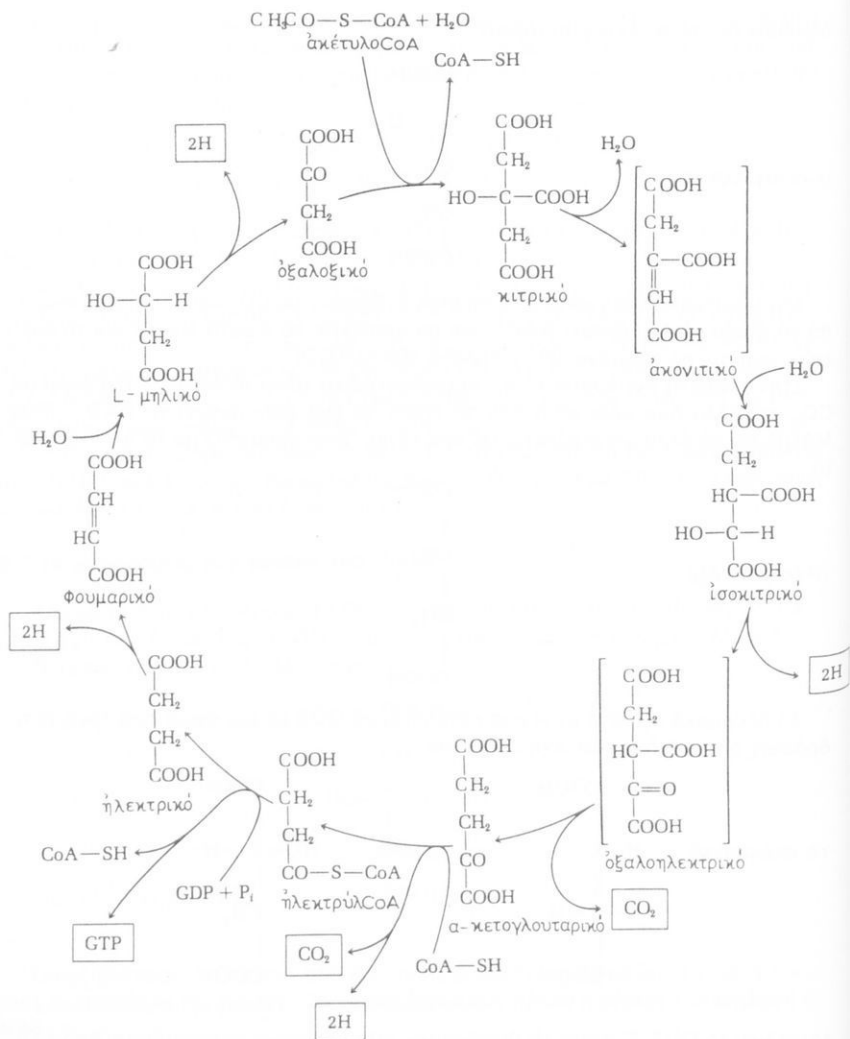
Τό ηλεκτρικό όξύ στή συνέχεια καταλήγει σέ OOE μέ μιά σειρά από τρείς αντιδράσεις όπου ενδιάμεσα σχηματίζονται



και τελικά τό OOE . Σ' αυτές τίς αντιδράσεις δύο υδρογόνα μεταφέρονται από τό ηλεκτρικό στό FAD και σχηματίζεται τό FADH_2 και δύο υδρογόνα από τό μηλικό μεταφέρονται, τό ένα στό NAD^+ και σχηματίζεται τό τρίτο NADH και το άλλο γίνεται πρωτόνιο.

Στό σχήμα 9.2 φαίνονται τά ενδιάμεσα του κύκλου Krebs, τά στάδια και σέ ποιὰ ελευθερώνονται τά υδρογόνα και τό CO_2 .

Από τόν κύκλο βλέπομε ότι εκείνο πού έμμεσα καταβολίζεται έντελώς είναι ένα ακετύλιο πρὸς CO_2 . Πραγματικά, δέν έχομε καθαρή σύνθεση OOE , γιατί όσο καταναλίσκομε άλλο τόσο συνθέτομε.



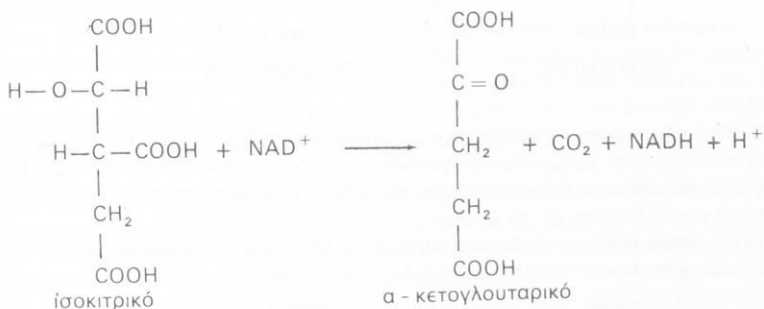
$\Sigma\chi$. 9.2.

Ο κύκλος Krebs με τὰ ἐνδιάμεσα ὑποστρώματα. Φαίνονται τὰ στάδια πού ἐλευθερώνονται CO₂ καί ὑδρογόνα.

9.3 Οι όξειδοεδουκτάσεις του κύκλου του Krebs.

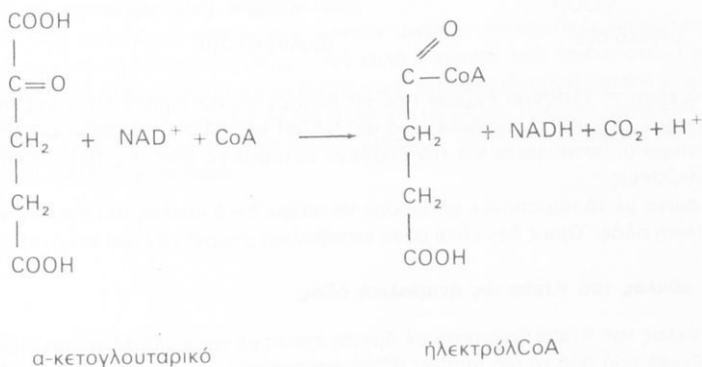
Όπως βλέπομε στο σχήμα 9.2, στον κύκλο του Krebs έχουμε τέσσερεις οξειδα-

ναγωγικές αντιδράσεις που καταλύονται από τις αντίστοιχες οξειδοοδουκτάσες. Στη βιβλιογραφία, όπως συμβαίνει καί με πολλά άλλα ένζυμα, συνηθίζεται ακόμα οι οξειδοοδουκτάσες να αναφέρονται με την παλιά τους ονομασία. Έπειδή αυτά τα ένζυμα καταλύουν αφυδρογονώσεις, είχαν ονομασθεί δεϋδρογονάσες (από το λατινικό de = από). Έτσι, η πρώτη δεϋδρογονάση που συναντάμε είναι η ισοκιτρική δεϋδρογονάση που καταλύει την αντίδραση:



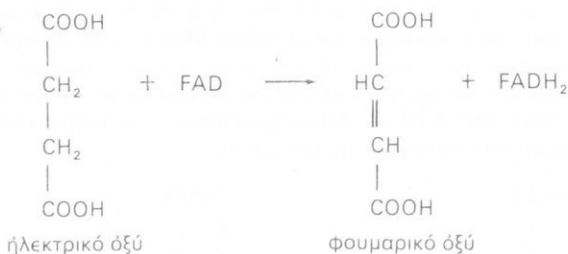
Έδω έχουμε μία οξειδωτική αποκαρβοξυλίωση, δηλαδή μία αντίδραση στην οποία μαζί με την αφυδρογόνωση (οξειδωση) γίνεται καί η αποκαρβοξυλίωση.

Η επόμενη οξειδωτική αντίδραση καταλύεται από την α - κετογλουταρική δεϋδρογονάση:



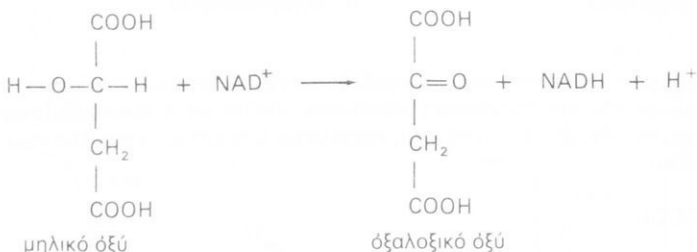
Καί αυτή είναι μία οξειδωτική αποκαρβοξυλίωση της οποίας ο μηχανισμός καταλύσεως είναι τελείως διαφορετικός από τον προηγούμενο. Το ένζυμο που την καταλύει δεν είναι ένα, αλλά σύμπλεγμα ενζύμων που διαδοχικά μετατρέπουν το α - κετογλουταρικό σε ηλεκτρώλCoA. Αυτό με ένα άλλο ένζυμο, μία λιγκάση, γίνεται ηλεκτρικό καί συγχρόνως σχηματίζεται GTP από GDP καί Pi.

Η τρίτη οξειδωτική αντίδραση είναι η αφυδρογόνωση του ηλεκτρικού όξέος με το ένζυμο ηλεκτρική δεϋδρογονάση:



Σ' αυτή την περίπτωση ο δέκτης των υδρογόνων είναι το FAD και όχι το NAD. Κατά κανόνα, όταν έχουμε αφυδρογονώσεις με σχηματισμό διπλού δεσμού ο δέκτης των υδρογόνων (τό συνένζυμο) είναι FAD που είναι στερεά (όμοιοπολικός δεσμός) συνδεδεμένο με το ένζυμο.

Ἡ τελευταία ὀξειδωτική αντίδραση τοῦ κύκλου εἶναι ἡ ἀφυδρογόνωση τοῦ μηλικοῦ πού καταλύεται ἀπὸ τὴ μηλική δεϋδρογονάση:



Αυτά είναι τα τέσσερα ένζυμα που καταλύουν τις αντιδράσεις εκείνες που θα μας δώσουν CO_2 και H συνδεδεμένα ως NADH και FADH_2 . Δηλαδή θα μας δώσουν έτοιμα υποστρώματα για την επόμενη μεταβολική οδό της οξειδωτικής φωσφορυλίωσης.

Σύμφωνα μέ τά παραπάνω, μπορούμε νά πούμε ότι ό κύκλος τοῦ Krebs εἶναι μιά καταβολική οδός. Όμως δέν εἶναι μόνο καταβολική, μπορεῖ νά εἶναι καί ἀναβολική.

9.4 Ὁ κύκλος τοῦ Krebs ὡς ἀναβολικὴ ὁδός.

Ο κύκλος του Krebs βρίσκεται σε άμεση σχέση με το περιβάλλον του. Δεν είναι ένα τούννελ που από τη μία μπαίνει AcCoA και από την άλλη βγαίνει CO_2 και H^+ . Κάθε ενδιάμεσός του παίρνει μέρος και σε άλλες αντιδράσεις. Έτσι υπάρχουν ενώσεις που καταβολίζονται σε ένα από τα ενδιάμεσα του κύκλου του Krebs. Τέτοιες ενώσεις είναι κυρίως μερικά αμινοξέα που μπορούν να καταλήξουν σε ένα από τα ενδιάμεσα του κύκλου.

Πρέπει να σημειωθεί πώς όταν μια ένωση καταλήξει σε ηλεκτρικό CoA ή σε οποιαδήποτε άλλη ένωση μεταξύ ηλεκτρικού CoA και οξαλοξικού δεν μπορεί να καταβολισθεί σε απλούστερη ένωση, δεν καταβολίζεται στον κύκλο του Krebs. Αν καταλήξει σε ενδιάμεσο υπόστρωμα πριν από το ηλεκτρικό CoA, τότε το πολύ-πολύ θύ

χάσει ένα ή δύο άνθρακες ως CO_2 , γιατί κανένα από τα ενδιάμεσα υποστρώματα του κύκλου δεν γίνονται έντελως CO_2 . Μπορούμε να πούμε ότι μία ένωση καταβολίζεται έντελως μόνο όταν καταλήξει σε ACoA .

Από τα ενδιάμεσα του κύκλου του Krebs μπορεί να αρχίσει και ο αναβολισμός ορισμένων ενώσεων. Π.χ. η βιοσύνθεση του μορίου της αίμης που θα δούμε στο επόμενο κεφάλαιο, αρχίζει από το ηλεκτρώλ CoA . Αμινοξέα συντίθενται από ακετογλουταρικό και όξαλοξικό. Οι βάσεις των πυριμιδινών που είναι συστατικό των νουκλεϊνικών όξέων συντίθενται από όξαλοξικό.

Έτσι, άφου ο κύκλος του Krebs δεν είναι απομονωμένος και τα ενδιάμεσα του χρησιμοποιούνται συνεχώς για βιοσυνθέσεις, θα πρέπει να υπάρχουν αντιδράσεις που να αναπληρώνουν αυτά τα ενδιάμεσα, γιατί αλλιώς θα εξαντλούνταν και δεν θα μπορούσε να γίνει όξαλοξικό, με συνέπεια να μην μπορεί να ένωθεί με ACoA για να δώσει τελικά τα απαραίτητα NADH και FADH_2 για την αναπνοή των κυττάρων.

Τα ενδιάμεσα, όπως είδαμε, μπορούν να παραχθούν από αμινοξέα, αλλά οι ποσότητες παραγωγής τους δεν είναι αρκετές για να λειτουργήσει ο κύκλος του Krebs. Αυτό κυρίως για τις περιπτώσεις που ο οργανισμός αναπτύσσεται. Σ' αυτές τις περιπτώσεις οι βιοσυνθέσεις - αναβολισμοί υπερέχουν των καταβολισμών.

Για να αντιμετωπίσει αυτές τις καταστάσεις ο οργανισμός διαθέτει ένα μηχανισμό που μπορεί να αναπληρώνει αποτελεσματικά το όξαλοξικό που χάνεται για βιοσυνθέσεις. Αυτός ο μηχανισμός είναι κυρίως η αντίδραση σχηματισμού όξαλοξικού από πυροσταφυλικό:



Η αντίδραση αυτή γίνεται κυρίως στο ήπαρ και καταλύεται από μία λιγκάση που ονομάζεται **πυροσταφυλική καρβοξυλάση**.

Έτσι, ενώ στην αρχή είπαμε πως αρκούν μικρές - καταλυτικές ποσότητες των ενδιάμεσων για να λειτουργεί θεωρητικά καλά ο κύκλος του Krebs, στην πραγματικότητα έπειδή απομακρύνονται τα ενδιάμεσα, για να λειτουργεί καλά ο κύκλος θα πρέπει να τροφοδοτείται και με ACoA αλλά και με O_2 . Η κύρια πηγή του πυροσταφυλικού που θα δώσει τό O_2 είναι η γλυκόζη. Τό πώς γίνεται αυτό θα τό δούμε στο Δωδέκατο Κεφάλαιο.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ

ΟΙ ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΟΞΕΙΔΩΣΕΙΣ

10.1 Γενικά.

Όπως είδαμε στον κύκλο του Krebs, τα διάφορα υποστρώματα οξειδώνονται και δίνουν τα υδρογόνα και τα ηλεκτρόνια τους στο NAD^+ και στο FAD .

Έτσι σχηματίζονται τα NADH και FADH_2 .

Όπως είπαμε, τα συνένζυμα αυτά με μία σειρά από ζευγαρωμένες αντιδράσεις, οξειδώνονται από το οξυγόνο στη μεταβολική οδό που λέγεται **άναπνευστική αλυσίδα** ή **άλυσίδα μεταφοράς ηλεκτρονίων**.

Ως ζευγαρωμένες αντιδράσεις, το προϊόν της μιάς θα είναι αντιδρών της επόμενης. Έτσι μία οξειδοοικοδόμηση θα καταλύσει την οξείδωση του NADH προς NAD^+ . Το οξειδωτικό θα είναι το CoQ κατά την αντίδραση:

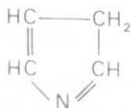


Τό ίδιο θα πάθει και το FADH_2 .

Από εδώ μέχρι το οξυγόνο παρεμβάλλονται άλλες τέσσερις ζευγαρωμένες αντιδράσεις στις οποίες ως οξειδωτικά χρησιμοποιούνται τα λεγόμενα **κυτοχρώματα**.

10.2 Τά κυτοχρώματα.

Τα κυτοχρώματα είναι πρωτεΐνες που είναι συνδεδεμένες με ένα οργανικό μόριο, **την αΐμη**. Η αΐμη είναι ένα σύμπλοκο μόριο που αποτελείται από έναν τετραπυρρολικό δακτύλιο και ένα άτομο σιδήρου. Το πυρρόλιο είναι μία ετεροκυκλική ένωση με άρωματικό χαρακτήρα του τύπου:

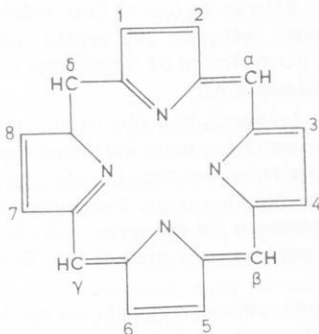


Στο μόριο του πυρρολίου οι διπλοί δεσμοί δεν έχουν μία καθορισμένη θέση και το μόριο είναι επίπεδο. Τέσσερα τέτοια μόρια συνδέονται μεταξύ τους με $=\text{CH}-$ (μεθίλιο) ομάδες και σχηματίζουν ένα επίπεδο τετραπυρρολικό δακτύλιο που λέγεται **πορφίνη**. Σχηματικά το μόριο αυτό φαίνεται στο σχήμα 10.2.

Στά άτομα άνθρακα 1 ως 8 μπορεί να υπάρχουν υποκαταστάτες, οπότε σχηματίζονται διάφορα παράγωγα που λέγονται **πορφυρίνες**. Οι πορφυρίνες βρίσκονται και στο ζωικό και στο φυτικό κόσμο.

Οι πορφυρίνες μπορούν να σχηματίσουν σύμπλοκα με σίδηρο, μαγνήσιο, ψευδάργυρο, νικέλιο, κοβάλτιο και χαλκό. Τό μέταλλο προσδένεται με τὰ τέσσερα ἄζωτα τῶν πυρρολίων καί βρίσκεται στοῦ ἴδιου ἐπίπεδο μέ αὐτά. Οἱ πορφυρίνες μέ δι-σθενή σίδηρο λέγονται **αἷμες**.

Οἱ αἷμες εἶναι συστατικά τῶν αἰμοσφαιρινῶν, τῆς μυοσφαιρίνης καί τῶν κυτο-χρωμάτων.

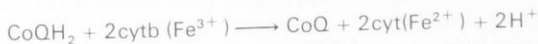


Σχ. 10.2

Μόριο πορφίνης μέ τήν ἀρίθμηση τῶν ἀνθράκων τῆς. Οἱ θέσεις τῶν διπλῶν δεσμῶν δέν εἶναι καθο-ρισμένη καί τό μόριο εἶναι ἐπίπεδο.

Στά κυτοχρώματα ἡ αἷμη εἶναι προσδεμένη μέ τήν πρωτεΐνη ἔτσι, ὥστε ὁ σίδη-ρος νά μπορεῖ νά ὀξειδώνεται σέ Fe^{3+} καί νά ἀνάγεται πάλι σέ Fe^{2+} . Στήν ιδιότητα αὕτη στηρίζεται ὁ ρόλος τῶν κυτοχρωμάτων στήν ἀναπνευστική ἄλυσίδα.

Τά κυτοχρώματα διαφέρουν μεταξύ τους στήν πρωτεΐνη καί στήν αἷμη. Ἐτσι ἔ-χομε τὰ κυτοχρώματα (Cyt) b, c_1 , c, a, a_3 . Ἡ ἀντίδραση τους μέ τό CoQH_2 θά εἶναι:



Ἀφοῦ παρεμβληθοῦν καί οἱ ὑπόλοιπες ἀντιδράσεις μέ τὰ κυτοχρώματα, ἡ τελική ἀντίδραση θά εἶναι:



10.3 Ἡ ἀπόδοση τῆς ἀναπνευστικῆς ἄλυσίδας.

Ἀποτέλεσμα τῆς ἀναπνευστικῆς ἄλυσίδας εἶναι νά ἐλευθερωθεῖ ἐλεύθερη ἐ-νέργεια ἀπό τό NADH ἴση μέ 52.340 cal γιά κάθε mole NADH πού ὀξειδώνεται καί 40.351 cal γιά κάθε mole FADH_2 πού ὀξειδώνεται. Αὐτό γίνεταί στήν πορεία πού τὰ ὑδρογόνα μέ τὰ ἠλεκτρόνια μεταφέρονται σταδιακά ἀπό τό NADH ἢ τό FADH_2 στό O_2 καί σχηματίζεται νερό.

Μέ αὕτή τή διαδοχική σειρά ἀντιδράσεων τῆς ἀναπνευστικῆς ἄλυσίδας μπορεῖ σταδιακά νά ἐλευθερώνεται ἓνα πολύ μεγάλο ποσό ἐνέργειας ἀπό τὰ NADH καί FADH_2 .

Αυτό γίνεται, γιατί δέν υπάρχουν ένζυμα πού νά έλαττώνουν τήν ενέργεια ένεργοποίησης τής αντίδράσεως π.χ.:



δηλαδή τής άπευθείας όξειδώσεως του NADH από τό O₂, ή άλλης αντίδράσεως πού τό όξειδωτικό νά είναι άλλο εκτός από τό CoQ, ένδιάμεσο τής αναπνευστικής άλυσίδας. Σέ κάθε μετατροπή ενέργειας, ένα μεγάλο ποσό από τήν ενέργεια πού έλευθερώνεται μονομιάς, μετατρέπεται σέ θερμότητα, ή όποία δέν μπορεί νά μετατραπεί ποσοτικά σέ ώφέλιμο έργο.

Έτσι ένα ποσοστό τής ενέργειας πού έλευθερώνεται χάνεται.

Όσο πιό άργά έλευθερώνεται ένα ποσό ενέργειας τόσο λιγότερη ενέργεια μετατρέπεται σέ θερμότητα καί έπομένως τόσο μεγαλύτερο κέρδος ενέργειας έχομε.

Η τεράστια καταστρεπτική ενέργεια πού έλευθερώνεται από μιά άτομική βόμβα είναι ένα πολύ μικρό ποσοστό τής ενέργειας πού έλευθερώνεται από τή διάσπαση ή τή σύντηξη των πυρήνων των ατόμων της. Ένα μεγάλο ποσοστό ενέργειας είναι θερμότητα.

Έτσι, μέ τή σταδιακή άπελευθέρωση χημικής ενέργειας από τήν αναπνευστική άλυσίδα, ένα σχετικά μεγάλο ποσοστό είναι δυνατό νά μετατρέπεται σέ άλλη μορφή χημικής ενέργειας. Μιά τέτοια μετατροπή, όπως γνωρίζομε, μπορεί νά γίνει μόνο μέ ζευγαρωμένες αντίδράσεις.

Πράγματι, κατά μήκος τής αναπνευστικής άλυσίδας διακλαδίζονται ζευγαρωμένες αντίδράσεις πού από ADP καί Pi σχηματίζεται ATP. Ένα mole ATP έχει 7000 cal περισσότερες από τό άθροισμα ενός mole ADP καί ενός mole Pi.

Κατά τή λειτουργία τής αναπνευστικής άλυσίδας γιά κάθε mole NADH πού όξειδώνεται, παράγονται τρία moles ATP. Αυτό σημαίνει ότι $3 \times 7000 = 21.000$ cal από τις 52.340 cal, δηλαδή τό 40% από τήν ενέργεια πού έλευθερώνεται, μετατρέπεται σέ χημική ενέργεια του ATP. Τό υπόλοιπο είναι θερμότητα.

Η άπόδοση λοιπόν τής αναπνευστικής άλυσίδας ενεργειακά είναι 40%. Ός μηχανή πού μετατρέπει μιά μορφή ενέργειας σέ άλλη ώφέλιμη ενέργεια, είναι πολύ καλύτερη από ένα αυτοκίνητο.

Η ενέργεια πού βρίσκεται στά ATP μπορεί νά δοθεί γιά μηχανικό ή γιά όσμωτικό έργο ή γιά τις αναβολικές εκείνες αντίδράσεις πού είναι ζευγαρωμένες μέ τήν αντίδραση μέ τήν όποία διασπάται τό ATP σέ ADP καί Pi.

Η κούραση είναι άποτέλεσμα εξαντλήσεως του ATP. Όταν παράγομε μηχανικό έργο, όταν π.χ. τρέχομε ή πηδάμε καί γενικά όταν εξασκούμαστε έντονα, ό οργανισμός μας ζητά περισσότερο O₂ γιά νά όξειδώσει περισσότερο NADH καί έπομένως νά συνθέσει περισσότερο ATP, αλλά καί γιά νά άποδώσει περισσότερη θερμότητα. Αυτός είναι ό λόγος πού μετά από έντονη κίνηση κουραζόμαστε καί ζεσταινόμαστε. Όταν φθάσομε στό σημείο νά καταναλώνομε περισσότερο ATP από εκείνο πού παράγομε, τό ATP εξαντλείται, δηλαδή δέν έχομε άλλη ενέργεια ή όποία μπορεί νά μετατραπεί σέ μηχανικό έργο.

10.4 Οι άναστολείς τής όξειδωτικής φωσφορυλίωσης.

Όλες οι αντίδράσεις γιά τις όποιες μιλήσαμε ως τώρα καταλύονται από ένζυμα. Θά δοϋμε γενικά ότι ελάχιστες είναι οι αντίδράσεις του οργανισμού πού δέ χρειά-

ζεται νά καταλυθούν. Ἡ δραστικότητα τῶν ἐνζύμων πού καταλύουν τίς ἀντιδράσεις μπορεῖ νά ἀνασταλεῖ ἀπὸ ὀρισμένες ἐνώσεις παροδικὰ ἢ μόνιμα. Ὅπως ἤδη ἔ-
 χομε ἀναφέρει, οἱ ἐνώσεις πού ἀναστέλλουν παροδικὰ εἶναι οἱ **ἀντιστρεπτοὶ ἀνα-**
στολεῖς. Τέτοιοι ἀναστολεῖς γιὰ τὴν ἀναπνευστικὴ ἀλυσίδα εἶναι ὀρισμένα ἀντιβιο-
 τικά.

Οἱ ἐνώσεις πού ἀναστέλλουν μόνιμα εἶναι οἱ **μὴ ἀντιστρεπτοὶ ἀναστολεῖς**.

Τέτοιοι ἀναστολεῖς γιὰ τὴν ἀναπνευστικὴ ἀλυσίδα εἶναι τὸ ὕδροκυάνιο (HCN)
 καὶ τὸ μονοξείδιο τοῦ ἄνθρακα (CO). Ὄταν εἰσπνέομε τέτοια ἀέρια, πεθαίνομε ἀ-
 καριαῖα ἀπὸ ἀσφυξία, γιὰτὶ διακόπτεται ἡ ροὴ τῶν ἡλεκτρονίων ἀπὸ τὸ NADH καὶ
 τὸ FADH_2 στὸ O_2 .

Υπάρχουν ἐνώσεις πού ἐμποδίζουν τὴ χημικὴ ἐνέργεια, ἡ ὁποία ἐλευθερώνεται
 ἀπὸ τὴν ἀναπνευστικὴ ἀλυσίδα, νά χρησιμοποιηθεῖ γιὰ τὸ σχηματισμὸ τοῦ ATP . Οἱ
 ἐνώσεις αὐτές ἀποδεσμεύουν τὴ σύνδεση τῶν ζευγαρωμένων καθὼς εἶπαμε ἀντι-
 δράσεων. Γι' αὐτὸ λέγονται **ἀποδεσμευτές**. Τέτοια ἔνωση εἶναι ἡ δινιτροφαινόλη, ἡ
 ὁποία ἀποδεσμεύει τὴν ὀξειδωτικὴ φωσφορυλίωση. Ὄταν ὁ ὀργανισμὸς δεχθεῖ
 μιὰ τέτοια ἔνωση, λειτουργεῖ πρὸ γρήγορα ἢ ἀναπνευστικὴ ἀλυσίδα, ὀξειδώνεται
 NADH ἀπὸ τὸ ὀξυγόνο ἀλλὰ δέν σχηματίζεται ATP . Σ' αὐτὴ τὴν περίπτωσι δέν ἔ-
 χομε μόνον ἐξασθένισι τοῦ ὀργανισμοῦ, ἀλλὰ καὶ αὔξησι τῆς θερμοκρασίας του,
 γιὰτὶ τὸ ποσοῦ τῆς ἐνέργειας πού ἐλευθερώνεται καὶ δέν μπορεῖ νά χρησιμοποιηθεῖ
 γιὰ τὸ σχηματισμὸ τοῦ ATP μετατρέπεται σέ θερμότητα.

10.5 Ἐξωμιτοχονδριακὲς βιολογικὲς ὀξειδώσεις.

Ὡς τώρα μιλήσαμε γιὰ ὀξειδώσεις πού γίνονται στὸ μιτοχόνδριο. Ὅμως τὰ κύτ-
 ταρα μποροῦν νά ὀξειδώσουν ὑποστρώματα καὶ στὸ κυτοσόλιο. Τὸ κυτοσόλιο εἶ-
 ναι τὸ κυτταρόπλασμα χωρὶς τὰ μιτοχόνδρια. Ἰδιαίτερα τὰ μικροσώματα περιέχουν
 μιὰ δικιά τους ἀναπνευστικὴ ἀλυσίδα κατὰ τίς ἀντιδράσεις τῆς ὁποίας ὀξειδώνεται
 τὸ συνένζυμο NADPH .

Ἔτσι, ἐκτός ἀπὸ τὸ μιτοχόνδριο γίνονται ἀφυδρογονώσεις ὑποστρωμάτων καὶ
 στὸ κυτοσόλιο. Τὰ ὑδρογόνα αὐτὰ μεταβιβάζονται στὸ NADP καὶ σχηματίζεται
 NADPH .

Ὄταν θά κάνομε λόγὸ γιὰ τὸν καταβολισμὸ κάθε ἐνώσεως, θά ἀναφέρομε σέ
 ποιεῖς περιπτώσεις γίνεται μικροσωματικὴ ὀξείδωσι.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΝΔΕΚΑΤΟ

Η ΜΕΤΑΦΟΡΑ

11.1 Γενικά.

Μέχρι τώρα είπαμε πώς οι δομικές μονάδες των βιοπολυμερών και των λιπών περνούν από τό έντερο στά κύτταρα του οργανισμού. Είπαμε πώς τό άκετυλοCoA πού βρίσκεται στά μιτοχόνδρια άκολουθώντας τόν κύκλο του Krebs καί τήν όξειδωτική φωσφορυλίωση συναντά τό O₂.

Βλέπομε λοιπόν ότι οι ένώσεις αυτές θά πρέπει νά μεταφερθοϋν κατά κάποιο τρόπο από τό έντερο καί από τούς πνεύμονες (τό O₂) μέσα στά κύτταρα, καί μάλιστα μέσα στά μιτοχόνδρια τών κυττάρων. Έκεϊ υπάρχουν τά αντίστοιχα ένζυμα πού θά καταλύσουν τήν αντίδρασή τους. Καί δέν εΐναι μόνο αυτές οι ένώσεις πού πρέπει νά μεταφερθοϋν, εΐναι καί τό νερό καί τά άλατα πού καί παραλαμβάνει καί αποβάλλει. Άρα καί αυτά μεταφέρονται κάπως μέσα καί έξω από τόν οργανισμό.

Στόν οργανισμό μας λοιπόν γίνονται μεταφορές μέ διάφορα μέσα καί μέ διάφορες ταχύτητες. Οι μεταφορές αυτές εΐναι τόσο καλά ρυθμισμένες, ώστε καί ή πιο οργανωμένη υπηρεσία τροχίας θά τίς ζηλευε.

Ή μεταφορά μπορεί νά γίνει από ιστό σέ ιστό, όπως ή μεταφορά του O₂ από τούς πνεύμονες στους άλλους ιστούς (έγκέφαλο, συκώτι, καρδιά κλπ.) καί ή μεταφορά τών προϊόντων διασπάσεως τών βιοπολυμερών, τών λιπιδίων, τών αλάτων, του νερού καί τών βιταμινών από τό έντερο στους άλλους ιστούς. Επίσης μεταφέρονται προϊόντα κυττάρων ενός ιστού σέ έναν άλλον ιστό π.χ. από τό συκώτι στόν έγκέφαλο ή στους μύς. Οι μεταφορές αυτές γίνονται μέ ένα κύριο συγκοινωνιακό δίκτυο, τό **άγγειακό σύστημα** καί ένα δευτερεύον, τό **λεμφικό σύστημα**.

Τό άγγειακό σύστημα περιέχει τό αίμα πού κυκλοφορεί μέ τή βοήθεια τής ρυθμιζόμενης άντλίας (καρδιά). Τό λεμφικό σύστημα περιέχει τή λέμφο πού κυκλοφορεί μέ τίς συστολές τών τοιχωμάτων τών άγγείων του συστήματος. Τά δύο συστήματα έπικοινωνούν μεταξύ τους.

Τό όξυγόνο μεταφέρεται μέ τό αίμα από τούς πνεύμονες. Όλες οι άλλες ένώσεις, εκτός από τό μεγαλύτερο μέρος τών λιπιδίων πού πρώτα περνούν από τή λέμφο καί έπειτα διοχετεύονται στό αίμα από τό μείζονα θωρακικό πόρο, μεταφέρονται από τό έντερο μέ τό αίμα.

Μεταφορά μπορεί νά γίνει καί διά μέσου μεμβρανών. Π.χ. τό όξυγόνο πρέπει νά μεταφερθεί από τήν έξωτερική έπιφάνεια τών κυττάρων τών βρόγχων μέσα στά κύτταρά του. Πρέπει δηλαδή νά διασχίσει τή μεμβράνη τών κυττάρων. Τά διασπασμένα συστατικά τών τροφών, τά άλατα, τό νερό, οι βιταμίνες πρέπει νά διασχί-

$\frac{20}{0,31} \approx 65$ φορές περισσότερο οξυγόνο. Αυτό συμβαίνει γιατί μία πρωτεΐνη που βρίσκεται μέσα στα έρυθρά αιμοσφαίρια έχει την ικανότητα να προσδένει το οξυγόνο. Άλλες πρωτεΐνες που βρίσκονται στο αίμα δεν έχουν αυτή την ικανότητα.

Τό πόσο σπουδαίο γιά τή ζωή τῶν ἀεροβίων ὀργανισμῶν εἶναι τὸ οξυγόνο, φαίνεται ἀμέσως ἀπὸ τὸ γεγονὸς ὅτι ἂν λείπει ἔστω καὶ γιά λίγα λεπτὰ, ἐπέρχεται ὁ θάνατος.

Ἡ διαλεύκανση τῆς δομῆς τῆς πρωτεΐνης πού λέγεται **αἰμοσφαιρίνη**, ἔδωσε τὴν ἀπάντησή στὰ ἐρωτήματα: Μὲ ποιοὺ τρόπο προσδένεται τὸ οξυγόνο στὸ αἷμα τῶν πνευμόνων καὶ μὲ ποιοὺ τρόπο ἐλευθερώνεται τὸ οξυγόνο ἀπὸ τὸ αἷμα στοὺς ἄλλους ἰστούς. Ἡ ἀνάλυση τῆς πρωτο - δευτερο - τρίτο - τεταρτοταγοῦς δομῆς τῆς αἰμοσφαιρίνης ἔδειξε ὅτι τὸ μόριό της ἀποτελεῖται ἀπὸ τέσσερις πολυπεπτιδικές ἀλυσίδες οἱ ὁποῖες εἶναι μὲ τέτοιο τρόπο συνδυασμένες καὶ ἀναδιπλωμένες, ὥστε νὰ σχηματίζεται ἓνα καλὰ πακεταρισμένο μόριο πού παίρνει τὸ σχῆμα πλατυσμένης σφαίρας (ἐλλειψοειδὲς ἐκ περιστροφῆς).

Οἱ τέσσερις πολυπεπτιδικές ἀλυσίδες εἶναι ἀνά δύο ὅμοιες καὶ τίς ὀνομάζουμε **ἀλυσίδες α** καὶ **β**. Ἡ κύρια αἰμοσφαιρίνη τοῦ ἐνῆλικα ἀνθρώπου λέγεται **αἰμοσφαιρίνη Α (HbA)** καὶ ἀποτελεῖται ἀπὸ δύο πολυπεπτιδικές ἀλυσίδες α καὶ δύο πολυπεπτιδικές ἀλυσίδες β καὶ παριστάνεται $HbA = \alpha_2\beta_2$.

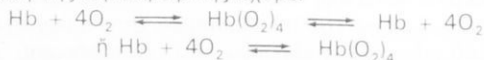
Κάθε πολυπεπτιδικὴ ἀλυσίδα εἶναι ἐνωμένη μὲ μίᾳ αἰμῇ. Ἡ τριτοταγὴς δομὴ τῆς ἀλυσίδας εἶναι τέτοια ὥστε ἐκεῖ πού βρίσκεται ἡ αἷμη, ὁ σίδηρος νὰ μπορεῖ νὰ συγκρατεῖται στὴ δισθενή του μορφή (Fe^{2+}) καὶ νὰ μὴν ὀξειδώνεται εὐκολὰ σὲ Fe^{3+} ὅπως συμβαίνει στὰ κυτοχρώματα. Οἱ α καὶ β ἀλυσίδες συνδέονται μεταξὺ τους μὲ ἰοντικούς δεσμούς καὶ δεσμούς ὑδρογόνου καὶ σχηματίζουν δύο ζευγάρια αβ. Κάθε ἀλυσίδα μπορεῖ νὰ ἐνωθεῖ μὲ ἓνα μόριο οξυγόνου (O_2). Τὸ O_2 προσδένεται μὲ τὸ Fe^{2+} τῆς αἷμης. Ὃταν προσδεθεῖ ἓνα μόριο O_2 μὲ ἓνα Fe^{2+} τότε ἡ χωροδιάταξη τῆς αἰμοσφαιρίνης ἀλλάζει καὶ τὸ ἐπόμενο μόριο O_2 προσδένεται μὲ μεγαλύτερη εὐκολία. Τὸ φαινόμενο αὐτὸ λέγεται **φαινόμενο θετικῆς συνεργατικότητας**. Στὴν περίπτωση τῆς θετικῆς συνεργατικότητας ἡ πρόσδεση ἑνὸς μορίου διευκολύνει τὴν πρόσδεση τοῦ ἐπομένου. Ἄν ἡ πρόσδεση ἑνὸς μορίου δυσχεραίνει τὴν πρόσδεση τοῦ ἐπομένου, τότε λέμε πῶς ἔχομε **ἀρνητικὴν συνεργατικότητα**. Τὸ φαινόμενο τῆς θετικῆς συνεργατικότητας μπορούμε νὰ τὸ παραστήσουμε διαγραμματικὰ ὅπως στὸ σχῆμα 11.2.

Ἡ περίπτωση εἶναι ἀνάλογη μὲ τὴν περίπτωση μιᾶς ἐνζυμικῆς ἀντιδράσεως κατὰ τὴν ὁποία τὸ ὑπόστρωμα ἐνεργοποιεῖ τὸ ἐνζυμο.

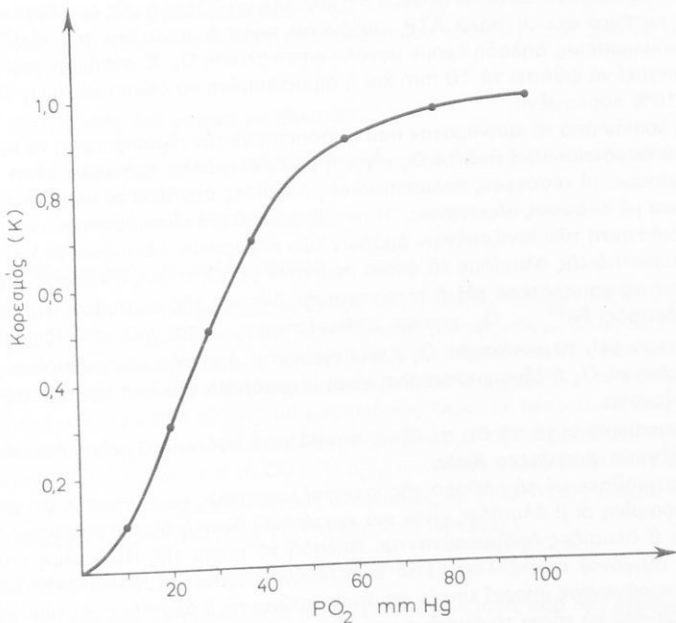
Σὲ μίᾳ ἐνζυματικῇ ἀντίδραση ἔχομε:



Στὴν περίπτωση τῆς αἰμοσφαιρίνης ἔχομε:



Ἀμέσως βλέπομε ὅτι καὶ στίς δύο περιπτώσεις γίνεται πρόσδεση τοῦ ὑποστρώματος (S ἢ O_2) μὲ τὴν πρωτεΐνη (E ἢ Hb). Ὃταν ἡ πρωτεΐνη εἶναι ἐνζυμο, τότε τὸ ὑπόστρωμα μετατρέπεται σὲ ἄλλη ἐνωση, στὸ προϊόν. Ὃταν ἡ πρωτεΐνη εἶναι ἡ Hb , τότε τὸ ὑπόστρωμα ἐλευθερώνεται. Καὶ στίς δύο περιπτώσεις ἔχομε τὸ φαινόμενο τοῦ κορεσμοῦ, δηλαδή πέρα ἀπὸ μίᾳ συγκέντρωσις ὑποστρώματος δέν μπορεῖ νὰ αὐξηθεῖ ἡ ταχύτητα τῆς ἀντιδράσεως. Στὴν περίπτωση τοῦ κορεσμοῦ, ἡ ταχύτητα



Σχ. 11.2.

Συνάρτηση $K = f(p_{O_2})$ για την αιμοσφαιρίνη όπου K είναι το ποσοστό κορεσμού της αιμοσφαιρίνης με O_2 και p_{O_2} είναι η μερική πίεση του O_2 .

Θά είναι k_3 ($E_{\delta\lambda}$) γιατί (ES) θά είναι πρακτικά ($E_{\delta\lambda}$). Στην περίπτωση του μή κορεσμού ή ταχύτητα θά είναι k_3 (ES) όπου τώρα ή (ES) θά είναι κάποιο ποσοστό της ($E_{\delta\lambda}$). Έτσι αν ή (ES) είναι τό 30% της ($E_{\delta\lambda}$) τότε ή ταχύτητα θά είναι 30% της μέγιστης ταχύτητας. Όταν πρόκειται για την Hb, μπορούμε νά μετρήσουμε την ($Hb_{\delta\lambda}$) = ($E_{\delta\lambda}$) και την $[Hb(O_2)_4] = (ES)$ και νά εκφράσουμε την (O_2) = (S) ως p_{O_2} . Γι' αυτό ή σχέση πού είδαμε στά ένζυμα $u = f(S)$ μπορεί νά γίνει ποσοστό κορεσμού $= K = f(p_{O_2})$.

Από τό διάγραμμα βλέπουμε ότι εκεί πού υπάρχουν μικρές ή πολύ μεγάλες p_{O_2} έχουμε μικρή κλίση της καμπύλης, πράγμα πού σημαίνει ότι οι μικρές μεταβολές της p_{O_2} μεγαλώνουν λίγο τό K της Hb. Σέ ένδιάμεσες p_{O_2} , ή κλίση της καμπύλης μεγαλώνει και μικρές αύξησεις της p_{O_2} αύξάνουν περισσότερο τό K της Hb.

Έτσι καθώς τό αίμα εισέρχεται στά τριχοειδή των πνευμόνων, βρίσκεται σέ περιβάλλον με p_{O_2} 100 mm και ή Hb είναι σχεδόν 100% κορεσμένη. Όταν τό αίμα φθάσει π.χ. στά τριχοειδή του μυϊκού ιστού βρίσκεται σέ περιβάλλον με χαμηλότερη p_{O_2} και έτσι χάνει ένα ποσοστό O_2 ανάλογα με τό πόση p_{O_2} βρίσκεται στους μύς. Όταν ο μύς είναι αδρανής, ή p_{O_2} είναι περίπου 40 mm και επομένως ή Hb θά

δώσει τόσο οξυγόνο ώστε να μείνει 75% κορεσμένη. "Όταν ο μύς δρᾷ έντονα, τότε έπειδή καταναλίσκεται πολύ ATP, αύξάνεται πολύ ή ταχύτητα της οξειδωτικής φωσφορυλίωσης, δηλαδή έχομε μεγάλη κατανάλωση O₂. Σ' αυτή την περιπτωση ή pO₂ μπορεί να φθάσει τά 10 mm καί ή αίμοσφαιρίνη να δώσει τόσο O₂ ώστε να μείνει 10% κορεσμένη.

"Ένα λοιπόν από τά «μηνύματα» πού «είδοποιούν» τήν αίμοσφαιρίνη να προσδεθεί ή να αποδεσμευθεί από τό O₂ είναι ή pO₂. "Ένα άλλο «μήνυμα» είναι τό pH. "Όπως είπαμε, οι τέσσερεις πολυπεπτιδικές αλυσίδες συνδέονται μέ ιοντικούς δεσμούς καί μέ δεσμούς ύδρογόνου. "Η μεταβολή του pH είναι δυνατόν να έπηρεάσει τή διάσταση των ιονιζομένων ομάδων των πλευρικών αλυσίδων στά άμινοξέα της πολυπεπτιδικής αλυσίδας τά όποια παίρνουν μέρος στους ιοντικούς δεσμούς. Πράγματι σέ χαμηλότερο pH ή τεταρτοταγής διάταξη της αίμοσφαιρίνης αλλάζει καί ο δεσμός Fe²⁺ — O₂ γίνεται ασθενέστερος. "Έτσι γιά τήν ίδια pO₂ σέ χαμηλότερο pH, περισσότερο O₂ έλευθερώνεται από τήν αίμοσφαιρίνη. "Η αίμοσφαιρίνη μέ O₂ ή όξυαιμοσφαιρίνη είναι ισχυρότερο όξύ από τήν αίμοσφαιρίνη χωρίς οξυγόνο.

Τό φαινόμενο αυτό, τό ότι σέ όξινο περιβάλλον λιγότερο O₂ είναι προσδεμένο μέ Hb λέγεται **φαινόμενο Bohr**.

Παρατηρήθηκε μέ τή μέθοδο της κρυσταλλογραφίας μέ ακτίνες X ότι στήν όξυαιμοσφαιρίνη οι β αλυσίδες είναι πίο κοντά ένῳ όταν ή όξυαιμοσφαιρίνη χάσει τό O₂ οι β αλυσίδες απομακρύνονται. Δηλαδή τό μόριο της Hb καθώς εισπνέει (παίρνει οξυγόνο) συστέλλεται ένῳ όταν έκπνέει (χάνει οξυγόνο) διαστέλλεται. "Όποιος παράγοντας μπορεί λοιπόν να απομακρύνει τίς β αλυσίδες της αίμοσφαιρίνης τήν βοηθά να χάσει τό οξυγόνο της. "Ένας τέτοιος παράγοντας είναι τό 2,3 διφωσφογλυκερικό.

"Έτσι, πρός τό παρόν ξέρομε τρείς παράγοντες πού είναι «μηνύματα» γιά τήν αίμοσφαιρίνη πού τήν «είδοποιούν» να προσδεθεί μέ τό O₂ ή να έλευθερωθεί από αυτό. Αυτά είναι ή pO₂, τό pH καί ή [2,3 διφωσφογλυκερικού]. "Η μεταβολή αυτών των παραγόντων έπηρεάζει τή χωροδιάταξη της αίμοσφαιρίνης. Στους πνεύμονες ή pO₂ καί τό pH είναι μεγαλύτερα, γιατί O₂ εισπνέεται μέ τόν άέρα καί CO₂ έκπνέεται. Στους ιστούς ή pO₂ καί τό pH είναι μικρότερα γιατί O₂ καταναλίσκεται κυρίως στήν οξειδωτική φωσφορυλίωση καί CO₂ καί άλλα όξέα παράγονται. "Η [2,3 διφωσφογλυκερικού] παίζει κυρίως ρόλο εκεί πού ή pO₂ είναι χαμηλή όποτε καί περισσότερο O₂ έλευθερώνεται από τήν αίμοσφαιρίνη από εκείνο πού προβλέπεται άν λάβομε ύπόψη μας μόνο τήν pO₂.

"Η μεταφορά του άλλου άερίου, του CO₂, πού παράγεται σέ μεγάλες ποσότητες στους ιστούς στόν κύκλο του Krebs, γίνεται μέ ένα τελείως διαφορετικό τρόπο. Μόνο ένα μικρό ποσοστό συνδέεται μέ άμινομάδες της αίμοσφαιρίνης.

Τό μεγαλύτερο ποσοστό ακολουθεί τήν αντίδραση:



"Η ύπαρξη του ένζυμου άνθρακική άνυδράση (μία λύση) έπιτρέπει τόν πολύ γρήγορο σχηματισμό του H₂CO₃, πού στό pH 7,30 βρίσκεται κυρίως κάτω από τή μορφή HCO₃⁻. Τό HCO₃⁻ είναι ευδιάλυτο στό νερό καί έτσι μεταφέρεται από τούς ιστούς στους πνεύμονες. Στους ιστούς ή pCO₂ είναι περίπου 50 mm στήλης Hg

όποτε εύνοείται ο σχηματισμός του HCO_3^- . Η PCO_2 του κυψελιδικού αέρα είναι 40 mm στήλης Hg, όποτε εύνοείται η απελευθέρωση του CO_2 σύμφωνα με την παραπάνω αντίδραση.

11.3 Μεταφορές διά μέσου μεμβρανών.

Οι μεταφορές διά μέσου μεμβρανών γίνονται βασικά με δύο τρόπους:

- Με άπλη διάχυση.
- Με διευκολυνόμενη μεταφορά.

11.3.1 Μεταφορές με άπλη διάχυση.

Με άπλη διάχυση μεταφέρονται ενώσεις που δεν εμποδίζονται από τις μεμβράνες. Έκείνο που θα καθορίσει την ταχύτητα της μεταφοράς με άπλη διάχυση, είναι η διαφορά της συγκεντρώσεως της ένωσης που διαχέεται στις δύο πλευρές της μεμβράνης. Π.χ. όταν το φλεβικό αίμα περνά από τα τριχοειδή των πνευμόνων, το PO_2 είναι μικρότερο από το PO_2 του κυψελιδικού αέρα. Γι' αυτό το O_2 διαχέεται από τις κυψελίδες στα τριχοειδή με ταχύτητα ανάλογη με τη διαφορά του PO_2 των δύο διαμερισμάτων. Το ίδιο και το CO_2 . Η PCO_2 στο κυψελιδικό αέρα είναι μικρότερη από την PCO_2 των τριχοειδών στους πνεύμονες και έτσι το CO_2 διαχέεται προς τις κυψελίδες με ταχύτητα ανάλογη με τη διαφορά των PCO_2 .

11.3.2 Μεταφορές με διευκολυνόμενη μεταφορά.

Με διευκολυνόμενη μεταφορά μεταφέρονται ενώσεις που δεν μπορούν να περάσουν εύκολα ή και καθόλου από τους πόρους που έχει η μεμβράνη. Σ' αυτή την περίπτωση η μεταφορά από τη μία μεριά της μεμβράνης στην άλλη πραγματοποιείται με ένα μεταφορέα. Ο μεταφορέας είναι πρωτεΐνη της μεμβράνης. Η πρωτεΐνη - μεταφορέας προσδένει ειδικά τη μεταφερόμενη ένωση και με τρόπο ο οποίος δεν έχει ακόμα διαλευκανθεί, την μεταφέρει από τη μία μεριά της μεμβράνης στην άλλη. Έχει διατυπωθεί η άποψη ότι οι πρωτεΐνες αυτές κινούνται μέσα στη μεμβράνη έτσι ώστε να εκθέτουν την περιοχή προσδέσεως τότε από τη μία πλευρά της μεμβράνης και τότε από την άλλη. Έδω πάλι, έχουμε μία πρωτεΐνη που προσδένει ένα υπόστρωμα σε μία περιοχή και το ελευθερώνει σε μία άλλη.

Μία τέτοια μεταφορά θα έχει τρία χαρακτηριστικά τα οποία παρατηρούμε και στα ένζυμα και στην αιμοσφαιρίνη:

α) Η πρωτεΐνη είναι ειδική για να μεταφέρει λίγα είδη μορίων. Καμιά φορά έχει μεγάλο βαθμό εξειδικεύσεως και μεταφέρει μόνο ένα είδος μορίου.

β) Η δύναμη του δεσμού της πρωτεΐνης με το υπόστρωμα και η ταχύτητα μεταφοράς μπορεί να είναι μεγαλύτερες ή μικρότερες, ανάλογα με τη σύσταση του περιβάλλοντος και της παρουσίας ορισμένων ενώσεων. Αυτό γίνεται με μεταβολή της χωροδιατάξεως της πρωτεΐνης.

γ) Η ταχύτητα μεταφοράς δέ μπορεί να ξεπεράσει μία μέγιστη τιμή για ορισμένη συγκέντρωση πρωτεΐνης. Δηλαδή παρουσιάζει το φαινόμενο του κορεσμού. Ός παράδειγμα διευκολυνόμενης μεταφοράς έχουμε τη μεταφορά της γλυκόζης από τα τριχοειδή του μυϊκού ιστού στα κύτταρα. Η μεταφορά ακολουθεί τα εξής στάδια:

— Η γλυκόζη προσδένεται μέ την πρωτεΐνη - μεταφορέα στην έξωτερική επιφάνεια του κυττάρου καί σχηματίζει σύμπλοκο (γλυκόζη - πρωτεΐνη).

— Τό σύμπλοκο κατά κάποιο τρόπο μεταφέρει τή γλυκόζη από την έξωτερική στην έσωτερική επιφάνεια της μεμβράνης.

— Τό σύμπλοκο έλευθερώνει τή γλυκόζη στό έσωτερικό του κυττάρου.

Κάθε ένα από αυτά τά στάδια μπορεί νά άντιστραφεϊ.

Στό μυικό ίστό γιά τή μεταφορά της γλυκόζης είναι απαραίτητη ή παρουσία μιās ορμόνης, της **ίνσουλίνης**. Η παρουσία της ίνσουλίνης θά προκαλέσει εκείνη τή χωροδιάταξη της πρωτεΐνης - μεταφορέα πού θά είναι κατάλληλη γιά νά προσδέσει τή γλυκόζη καί νά τή μεταφέρει στό έσωτερικό του μυικού κυττάρου.

Η διευκολυνόμενη μεταφορά της γλυκόζης στό μυικό κύτταρο γίνεται από μεγαλύτερες συγκεντρώσεις γλυκόζης στό αίμα πρós μικρότερες συγκεντρώσεις στό μυικό κύτταρο. Είναι δηλαδή ένα αυθόρμητο φαινόμενο πού δέν χρειάζεται έλευθερη ενέργεια γιά νά γίνει. Υπάρχουν περιπτώσεις πού γίνεται μεταφορά μιās ένωσης από ένα τόπο μέ μικρότερη συγκέντρωση αυτής της ένωσης σέ τόπο μέ μεγαλύτερη συγκέντρωση. Τέτοια μεταφορά δέν είναι αυθόρμητη. Γιά νά γίνει, χρειάζεται έλευθερη ενέργεια. Τή μεταφορά αυτή την όνομάζομε **ένεργή μεταφορά**.

Παράδειγμα ένεργους μεταφοράς είναι ή μεταφορά της γλυκόζης από τό σωλήνα του έντέρου στό έσωτερικό του κυττάρου του έντέρου. Ακόμα καί όταν ή συγκέντρωση της γλυκόζης στό σωλήνα του έντέρου είναι μικρότερη από τή συγκέντρωσή της στό έσωτερικό του κυττάρου, αυτή μεταφέρεται μέ τό μηχανισμό της ένεργους μεταφοράς.

Ένα άλλο παράδειγμα ένεργους μεταφοράς είναι ή μεταφορά του Na^+ από τό έσωτερικό των κυττάρων όπου βρίσκεται σέ μικρότερη συγκέντρωση στό αίμα, όπου βρίσκεται σέ μεγαλύτερη συγκέντρωση καί ή μεταφορά του K^+ από τό αίμα όπου βρίσκεται σέ μικρότερη συγκέντρωση μέσα στά κύτταρα, όπου βρίσκεται σέ μεγαλύτερη συγκέντρωση. Μερικές ένεργεις μεταφορές χρησιμοποιούν την έλευθερη ενέργεια πού έλευθερώνεται από την ύδρόλυση του ATP πρós ADP καί P_i .

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΩΔΕΚΑΤΟ

ΜΕΤΑΒΟΛΙΣΜΟΣ ΥΔΑΤΑΝΘΡΑΚΩΝ

12.1 Ἡ ἀπορρόφηση τῶν ὑδατανθράκων τῆς τροφῆς.

Οἱ κύριοι ὑδατάνθρακες τῶν τροφῶν εἶναι:

— Ὁ πολυσακχαρίτης ἄμυλο (ἀλεῦρι).

— Οἱ δισακχαρίτες σακχαρόζη ἢ σουκρόζη πού εἶναι ἡ ζάχαρη καί ἡ λακτόζη ἢ γαλακτοσάκχαρο. Ἡ κύρια πηγή τῶν ὑδατανθράκων γιά τά βρέφη εἶναι ἡ λακτόζη.

Οἱ ὑδατάνθρακες αὐτοί μέσα στόν ἔντερικό σωλήνα ὑδρολύονται σέ μονοσακχαρίτες. Τό ἄμυλο δίνει τελικά γλυκόζη, ἡ ζάχαρη γλυκόζη καί φρουκτόζη καί ἡ λακτόζη γλυκόζη καί γαλακτόζη. Μόνο μέ τή μορφή τῶν μονοσακχαριτῶν οἱ ὑδατάνθρακες διασχίζουν τό ἔντερικό τοίχωμα καί περνοῦν στήν πυλαία φλέβα.

Ὁ πρῶτος ἰστός πού συναντᾷ κάθε ἔνωση ἡ ὁποία μπαίνει στήν πυλαία φλέβα, εἶναι τό συκώτι.

12.2 Ἡ τύχη τῆς γλυκόζης τῆς πυλαίας φλέβας.

Ἐνα μέρος ἀπό τή γλυκόζη τοῦ αἵματος πού βρίσκεται στήν πυλαία φλέβα καί περνᾷ ἀπό τό συκώτι, θά περάσει μέσα στά ἡπατικά κύτταρα μέ τό μηχανισμό τῆς διευκολυνόμενης μεταφορᾶς. Αὐτό δέν συμβαίνει πάντοτε.

Ἐξαρτᾶται ἀπό τή συγκέντρωση τῆς γλυκόζης μέσα στό αἷμα.

Ἄν ἡ συγκέντρωση τῆς γλυκόζης στό αἷμα εἶναι λίγο περισσότερη ἀπό 5mM, τότε ἡ γλυκόζη πού θά περάσει μέσα στά κύτταρα εἶναι περισσότερη ἀπό ἐκείνη πού βγαίνει ἀπό τά κύτταρα στό αἷμα.

Ἐτσι, τό αἷμα βγαίνοντας ἀπό τό συκώτι στήν ἡπατική φλέβα θά ἔχει γλυκόζη 5 mM.

Ἄν ἡ συγκέντρωση τῆς γλυκόζης στό αἷμα τοῦ συκωτιοῦ εἶναι πολύ περισσότερη ἀπό 5 mM, τότε μπορεῖ τό συκώτι νά μὴν ἀπορροφήσει ὅλη τήν περισσότερη ἀπό 5 mM γλυκόζη. Τότε ἡ ἡπατική φλέβα παρόλη τήν ἀπορρόφηση πού ἔκανε τό συκώτι θά ἔχει περισσότερο ἀπό 5 mM γλυκόζη.

Πάντως θά ἔχει συγκέντρωση χαμηλότερη ἀπό ἐκείνη πού ἔρχεται στό συκώτι. Αὐτό συμβαίνει ὅταν φᾶμε ἕνα γεῦμα πλούσιο σέ ὑδατάνθρακες π.χ. πολλά γλυκά. Τό αἷμα πού βγαίνει στήν ἡπατική φλέβα μπορεῖ νά ἔχει μέχρι 7,5 mM γλυκόζη. Θά δοῦμε ὅτι ἡ αὔξηση αὐτή εἶναι παροδική καί ὅτι σέ δύο ὥρες ἡ γλυκόζη ἐπανερχεται σέ 5 mM.

Ἄν ἡ συγκέντρωση τῆς γλυκόζης στό αἷμα τοῦ συκωτιοῦ εἶναι λίγο μικρότερη

από 5 mM, τότε η γλυκόζη που βγαίνει από τα κύτταρα του συκωτιού στο αίμα είναι περισσότερο από εκείνη που μπαίνει στα κύτταρα. Έτσι, η ηπατική φλέβα έχει 5 mM γλυκόζη.

Αν η συγκέντρωση της γλυκόζης στο αίμα του συκωτιού είναι πολλή μικρότερη από 5 mM, τότε παρόλο που βγαίνει περισσότερη γλυκόζη από τα κύτταρα του συκωτιού, μπορεί να μην είναι αρκετή και η συγκέντρωση της γλυκόζης στην ηπατική φλέβα να μη φθάσει τα 5 mM. Αυτό συμβαίνει όταν κάνουμε νηστεία.

Όπως βλέπομε, το συκώτι είναι κατά κάποιο τρόπο ο ρυθμιστής της συγκέντρωσης της γλυκόζης στο αίμα. Με το να έλευθερώνει ή να απορροφά γλυκόζη έχει πάντα την τάση να κρατήσει σταθερή τη συγκέντρωση της γλυκόζης στην κυκλοφορία.

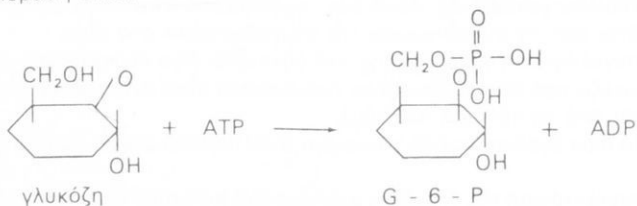
Αυτό το φαινόμενο ονομάζεται **ομοιόσταση**. Το συκώτι λοιπόν είναι ένας από τους κυριότερους παράγοντες της ομοιοστάσεως της γλυκόζης. Το αίμα που βγαίνει από το συκώτι περνά από όλους τους άλλους ιστούς. Η γλυκόζη του αίματος καθώς περνά από κάθε ιστό μπαίνει στα κύτταρα του ιστού με κάποιο από τους μηχανισμούς μεταφοράς λιγότερο ή περισσότερο εύκολα. Π.χ. η γλυκόζη περνά πολύ εύκολα στα κύτταρα του έγκεφάλου ενώ για να μπορέσει να περάσει στα κύτταρα του σκελετικού μυός χρειάζεται να κυκλοφορεί στο αίμα και η ορμόνη ινσουλίνη. Αν η συγκέντρωση της ινσουλίνης ελαττωθεί, τότε η γλυκόζη πρακτικά δεν μπορεί να διασχίσει την κυτταρική μεμβράνη του σκελετικού μυός.

12.3 Η τύχη της γλυκόζης μέσα στα ηπατικά κύτταρα.

12.3.1 Η φωσφορυλίωση της γλυκόζης.

Η γλυκόζη μόλις βρεθεί μέσα στα ηπατικά κύτταρα, συναντά στο κυτοσόλιο δύο ένζυμα, την έξοκινάση και τη γλυκοκινάση. Και τα δύο αυτά ένζυμα καταλύουν το σχηματισμό του φωσφορικού έστερα της γλυκόζης σε θέση 6 που λέγεται και γλυκόζη - 6 - φωσφορικό (G - 6 - P).

Η αντίδραση είναι:

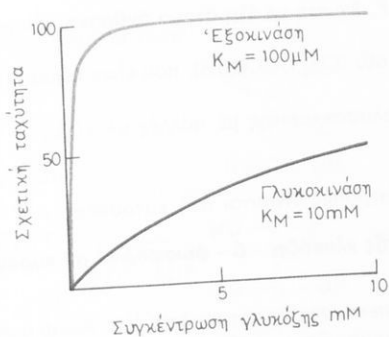


— Η γλυκοκινάση καταλύει τη φωσφορυλίωση της γλυκόζης ενώ η έξοκινάση καταλύει τη φωσφορυλίωση και της φρουκτόζης και της γαλακτόζης.

Επίσης η γλυκοκινάση έχει K_M για τη γλυκόζη 2000 φορές μεγαλύτερο από την K_M της έξοκινάσης για τη γλυκόζη. Αυτό φαίνεται στο διάγραμμα του σχήματος 12.3α.

Όπως βλέπομε από το διάγραμμα, η ταχύτητα της αντιδράσεως για την ίδια συγκέντρωση γλυκόζης είναι πολύ μεγαλύτερη με την έξοκινάση παρά με τη γλυκοκινάση.

Μιά άλλη διαφορά μεταξύ έξοκινάσης και γλυκοκινάσης είναι ότι η έξοκινάση ά-



Σχ. 12.3α.

Οι καμπύλες $v = f(\text{γλυκόζη})$ με εξοκινάση και γλυκοκινάση.

ναστέλλεται όταν η συγκέντρωση του προϊόντος $G - 6 - P$ αύξηθεί, ενώ η γλυκοκινάση δεν αναστέλλεται. Έτσι στο συκώτι, όταν έχουμε κανονικές συγκεντρώσεις γλυκόζης, (5 mM), τότε με την εξοκινάση η γλυκόζη γρήγορα μετατρέπεται σε $G - 6 - P$. Όταν η συγκέντρωση της $G - 6 - P$ αύξηθεί πολύ — στις περιπτώσεις που έχουμε πολλή γλυκόζη —, τότε αναστέλλεται η εξοκινάση. Και τότε ακόμα το συκώτι συνεχίζει να απορροφά γλυκόζη, γιατί σε μεγάλες συγκεντρώσεις γλυκόζης η γλυκοκινάση μπορεί γρήγορα να την απομακρύνει σχηματίζοντας $G - 6 - P$.

Έτσι βλέπουμε πώς το συκώτι έχει μηχανισμό που του επιτρέπει να απορροφά γλυκόζη ακόμα και όταν αύξηθεί η συγκέντρωσή της γλυκόζης.

12.3.2 Ο μεταβολισμός της γλυκόζης - 6 - φωσφορικό στο συκώτι.

Το συκώτι έχει τέτοια ένζυμα που καταλύουν τη μετατροπή της $G - 6 - P$ σε τέσσερις διαφορετικές κατευθύνσεις.

Αυτό φαίνεται παραστατικά στο σχήμα 12.3β.



Σχ. 12.3β.

Σχηματική παράσταση της τύχης της γλυκόζης - 6 - Φωσφορικό ($G - 6 - P$) στο συκώτι.

Δηλαδή η $G - 6 - P$, ένωση με έξι άτομα άνθρακα, μπορεί να μετατραπεί στο συγκώτι σέ:

- Πυροσταφυλικό όξύ ($CH_3 COCOOH$), πού είναι ένωση με τρία άτομα άνθρακα.
 - Γλυκογόνο, ό πολυσακχαρίτης με πολλές γλυκόζες.
 - Πεντόζες.
 - Γλυκόζη.
- Όλες αυτές οι μετατροπές γίνονται στο κυτοσόλιο.

12.3.3 Η μετατροπή της γλυκόζης - 6 - φωσφορικό σέ πυροσταφυλικό — Η γλυκόλυση.

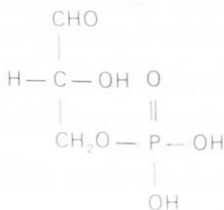
Η $G - 6 - P$ μετατρέπεται σέ πυροσταφυλικό όξύ. Αφού η μετατροπή αυτή γίνεται από ένα περιπλοκότερο μόριο με έξι άτομα άνθρακα σέ απλούστερο μόριο με τρία άτομα άνθρακα, είναι καταβολισμός. Για να καταλήξει η $G - 6 - P$ σέ πυροσταφυλικό όξύ γίνονται όκτώ αντιδράσεις. Η σειρά αυτή των αντιδράσεων μαζί με την αντίδραση της έξοκινάσης λέγεται **γλυκόλυση**.

Επομένως η γλυκόλυση είναι η μεταβολική όδός κατά την όποία η γλυκόζη καταβολίζεται σέ πυροσταφυλικό.

Τή γλυκόλυση μπορούμε να τή χωρίσμε σέ δύο στάδια:

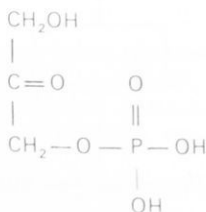
Στό πρώτο στάδιο πού αρχίζει με τή φωσφορυλίωση της γλυκόζης τό μόριο της γλυκόζης με άλλες τρεις αντιδράσεις διασπάται σέ φωσφορικούς έστερες δύο τριοζών:

Στό φωσφορικό έστέρα της γλυκεραλδεύδης σέ θέση 3



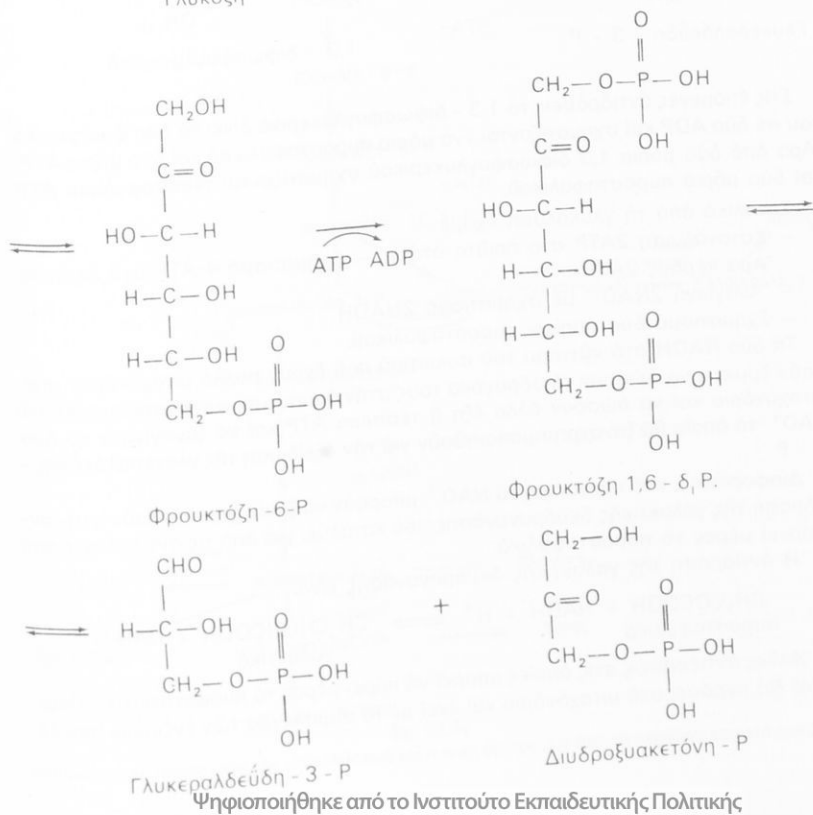
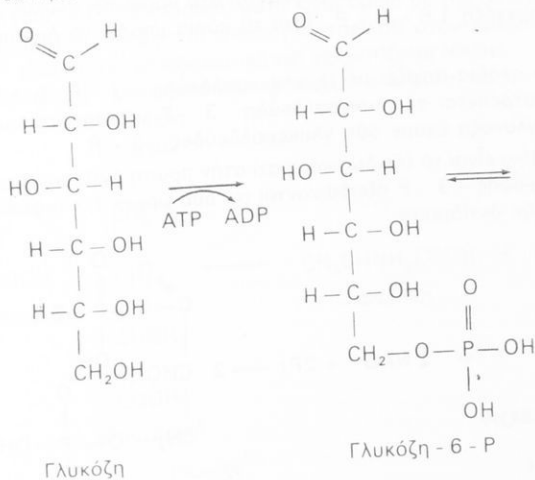
γλυκεραλδεύδη - 3 - P

καί στό φωσφορικό έστέρα της διυδροξυακετόνης.



διυδροξυακετόνη - P

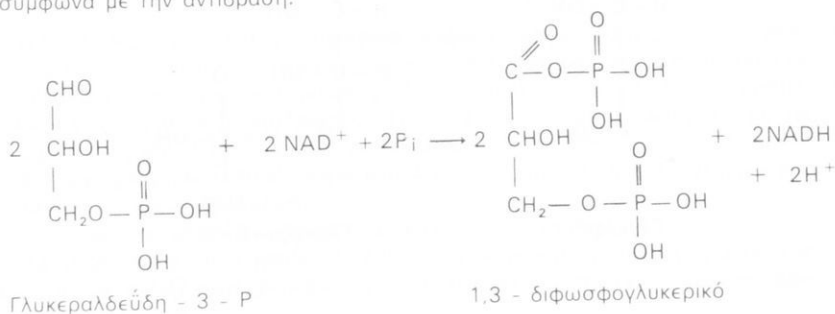
Η πορεία του πρώτου σταδίου είναι:



“Όπως βλέπομε στο πρώτο στάδιο καταναλώνονται δύο μόρια ATP. Μέ αυτό τὸν τρόπο ἐνέργεια ἀπὸ τὸ ATP μεταφέρεται στὸ μόριο τῆς γλυκόζης καὶ τὸ μετατρέπεται σὲ φρουκτόζη 1,6 - δι - P. Ἐτσι τὸ μόριο μπορεῖ νὰ διασπασθεῖ σὲ δύο τριόζες.

Τὸ δεύτερο στάδιο ἀρχίζει μέ τῇ γλυκεραλδεύδῃ - 3 - P. Ἡ διϋδροξυακετόνη - 3 - P μετατρέπεται σὲ γλυκεραλδεύδῃ - 3 - P καὶ ἔτσι μποροῦμε νὰ ποῦμε πὼς ἀπὸ μία γλυκόζη ἔχομε δύο γλυκεραλδεύδες - 3 - P.

Αὐτὸ τὸ στάδιο εἶναι τὸ ὀξειδωτικό, γιατί στήν πρώτη ἀντίδρασή του τὰ δύο μόρια γλυκεραλδεύδης - 3 - P ὀξειδώνονται σὲ δύο μόρια 1,3 διφωσφογλυκερικό σύμφωνα μέ τήν ἀντίδραση:



Στὶς ἐπόμενες ἀντιδράσεις τὸ 1,3 - διφωσφογλυκερικό δίνει τὰ δύο φωσφορικά του σὲ δύο ADP καὶ σχηματίζονται ἓνα μόριο πυροσταφυλικὸ καὶ δύο μόρια ATP. Ἄρα ἀπὸ δύο μόρια 1,3 διφωσφογλυκερικοῦ σχηματίζονται τέσσερα μόρια ATP καὶ δύο μόρια πυροσταφυλικῷ.

Συνολικά ἀπὸ τῇ γλυκόλυσῃ ἔχομε:

- Κατανάλωσῃ 2ATP στὸ πρώτο στάδιο — σχηματισμὸ 4 ATP στὸ δεύτερο.
- Ἄρα κέρδος 2ATP.
- Ἀναγωγὴ 2NAD⁺ μέ σχηματισμὸ 2NADH.
- Σχηματισμὸ δύο μορίων πυροσταφυλικῷ.

Τὰ δύο NADH στὰ κύτταρα τοῦ συκωτιοῦ ποὺ ἔχουν πολλὰ μιτοχόνδρια, μποροῦν ἔμμεσα νὰ δώσουν τὰ ὑδρογόνα τους στήν ἀναπνευστικὴ ἀλυσίδα μέσα στὸ μιτοχόνδριο καὶ νὰ δώσουν ἄλλα ἑξῆ ἢ τέσσερα ATP καὶ νὰ ξαναγίνουν τὰ δύο NAD⁺ τὰ ὁποῖα θὰ ξαναχρησιμοποιηθοῦν γιὰ τήν ὀξείδωσῃ τῆς γλυκεραλδεύδης - 3 - P.

Διαφορετικά, στὸ κυττὸσὸλιό τὰ NAD⁺ μποροῦν νὰ ξανασχηματισθοῦν στήν ἀντίδραση τῆς γαλακτικῆς δεϋδρογονάσης ποὺ καταλύει μιά ἀπὸ τίς ἀντιδράσεις ποὺ παίρνει μέρος τὸ πυροσταφυλικό.

Ἡ ἀντίδραση τῆς γαλακτικῆς δεϋδρογονάσης εἶναι:

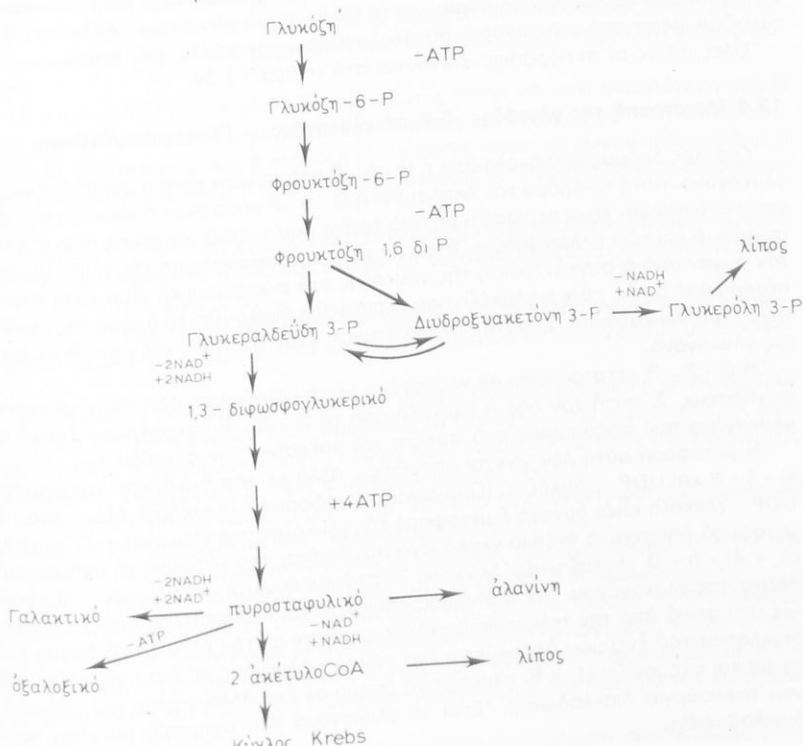
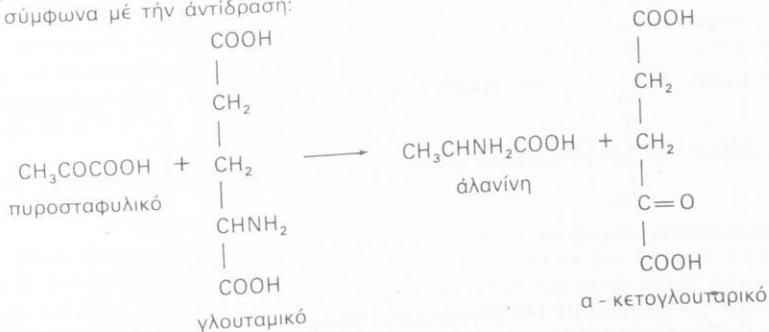


Ἄλλες ἀντιδράσεις στὶς ὁποῖες μπορεῖ νὰ πάρει μέρος τὸ πυροσταφυλικό εἶναι:

α) Νὰ περάσει στὸ μιτοχόνδριο καὶ ἐκεῖ μέ τὸ σύμπλεγμα τῶν ἐνζύμων ποὺ λέ-

γεται πυροσταφυλική δεϋδρογονάση, νά πάθει οξειδωτική αποκαρβοξυλίωση καί νά δώσει άκέτυλοCoA. Ἡ αντίδραση αὐτή εἶναι ὁμοία μέ τήν αντίδραση τῆς ὀξειδωτικῆς αποκαρβοξυλίωσης τοῦ α-κετογλουταρικοῦ στόν κύκλο τοῦ Krebs. Σ' αὐτή τό NAD^+ εἶναι τό τελικό ὀξειδωτικό καί σχηματίζεται NADH .

β) Νά ἀντιδράσει μέ γλουταμικό ὅξύ καί νά δώσει ἀλανίνη καί α - κετογλουταρικό σύμφωνα μέ τήν ἀντίδραση:

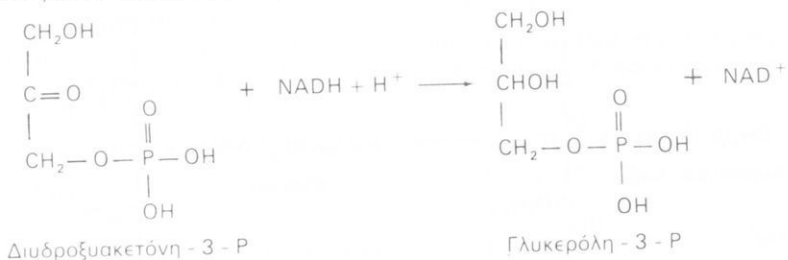


Σχ. 12.3γ.

Διαγραμματική παράσταση τῆς γλυκολύσεως καί ἡ τύχη ὁρισμένων ἀπό τά προϊόντα τῆς στό σκύτῳ.

γ) Νά σχηματίσει οξαλοξικό με CO_2 και με κατανάλωση ενός ATP. Τήν αντίδραση αυτή την είδαμε ως την αντίδραση που αναπληρώνει το οξαλοξικό στον κύκλο του Krebs.

Από τα άλλα σημαντικά προϊόντα που ξεκινούν από τα ένδιάμεσα της γλυκολύσεως είναι ο φωσφορικός εστέρας της γλυκερόλης σε θέση 3 ή γλυκερόλη - 3 - P που γίνεται σύμφωνα με την αντίδραση.



Όπως θά δούμε στο μεταβολισμό των λιπών, το άκετυλοCoA και η γλυκερόλη - 3 - P μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη βιοσύνθεση των λιπών. Άλλωως το άκετυλοCoA μέσα στο μιτοχόνδριο θά ακολουθήσει τον κύκλο του Krebs.

Όλες αυτές οι αντιδράσεις φαίνονται στο σχήμα 12.3γ.

12.4 Μετατροπή της γλυκόζης -6-P σε γλυκογόνο — Γλυκογονοσύνθεση.

Ο άλλος δρόμος που ακολουθεί η G - 6 - P στο συκώτι είναι ο αναβολισμός σε γλυκογόνο. Αυτό το δρόμο τον ακολουθεί η G - 6 - P μόνο όταν η γλυκόζη που έρχεται στο συκώτι είναι περισσότερη από εκείνη που χρειάζεται για τις ανάγκες του συκωτιού και των άλλων ιστών. Έτσι, αν μετά την κατανάλωση της γλυκόζης από τον οργανισμό ή συγκέντρωση της γλυκόζης στο περιφερειακό αίμα είναι περισσότερη από 5mM, τότε η γλυκόζη που περισσεύει ακολουθεί το δρόμο της συνθέσεως του γλυκογόνου. Σ' αυτή την περίπτωση λέμε ότι η γλυκόζη αποθηκεύεται ως γλυκογόνο.

Η G - 6 - P μετατρέπεται σε γλυκογόνο με τη μεταβολική οδό της γλυκογονοσυνθέσεως. Σ' αυτή την οδό η γλυκόζη από τη G - 6 - P μεταφέρεται τελικά σε γλυκογόνο που προϋπάρχει στο συκώτι και μακραίνει την αλυσίδα του.

Η μεταφορά αυτή δεν γίνεται απευθείας, αλλά με τον ένδιάμεσο σχηματισμό G - 1 - P και UDP - γλυκόζης. (Ουριδίνιο-διφωσφορικό — γλυκόζη). Μόνο από την UDP - γλυκόζη είναι δυνατή η μεταφορά της γλυκόζης στο γλυκογόνο. Γι' αυτή τη μεταφορά υπάρχει το ένζυμο γλυκογόνο συνθετάση που καταλύει το σχηματισμό (1 → 4) - α - D γλυκοζιτικών δεσμών. Έτσι επιμηκύνεται μία αλυσίδα του προϋπάρχοντος γλυκογόνου. Αν η αλυσίδα επιμηκύνεται περισσότερο από 11 γλυκόζες στη σειρά από την τελευταία διακλάδωση, τότε με την καταλυτική δράση του διακλαδωτικού ενζύμου υδρολύεται ένα κομμάτι αλυσίδας με έπτά γλυκόζες στη σειρά και σχηματίζει (1 → 6) γλυκοζιτικό δεσμό σε ένα άλλο σημείο του γλυκογόνου (καινούργια διακλάδωση). Έτσι το γλυκογόνο που σχηματίζεται είναι πολύ διακλαδωμένο.

12.5 Μετατροπή του γλυκογόνου σε γλυκόζη. - 6 - P — Γλυκογονόλυση.

“Όταν η γλυκόζη στο αίμα πέσει κάτω από 5 mM, τότε εφόσον υπάρχει αρκετό γλυκογόνο στο συκώτι οι άκραιοι (1 → 4) γλυκοζιτικοί δεσμοί του διασπώνται με την καταλυτική δράση της φωσφορυλάσης από το φωσφορικό οξύ (φωσφορόλυση). Όταν οι γλυκόζες αποσπασθούν και μείνουν 3 ή 4 ως τη διακλάδωση, τότε με την καταλυτική δράση δύο ενζύμων γίνεται μεταφο-ά των κλάδων του γλυκογόνου και φωσφορόλυση των (1 → 6) γλυκοζιτικών δεσμών. Έτσι φωσφορολύεται το γλυκογόνο σε G - 1 - P που με την καταλυτική δράση μιās ισομεράσης μετατρέπεται σε G - 6 - P.

12.6 Η γλυκογονοσύνθεση και γλυκογονόλυση παράγοντες της ομοιοστάσεως της γλυκόζης.

“Όπως είδαμε προηγουμένως, η γλυκογονοσύνθεση και γλυκογονόλυση γίνονται με δύο διαφορετικές μεταβολικές οδούς που καταλύονται από διαφορετικά ένζυμα. Καί όμως το αρχικό αντιδρών της μιās είναι τελικό προϊόν της άλλης. Αυτό είναι ένα συνηθισμένο φαινόμενο με τις περισσότερες από τις μεταβολικές οδούς.

Τά σπουδαιότερα ένζυμα που παίρνουν μέρος σε αυτές τις οδούς, είναι η γλυκογονοσυνθετάση για τη γλυκογονοσύνθεση και η φωσφορυλάση για τη γλυκογονόλυση.

Σε περιπτώσεις που η γλυκόζη του αίματος τείνει να γίνει χαμηλότερη από 5 mM, τότε αναστέλλεται η γλυκογονοσυνθετάση και ενεργοποιείται η φωσφορυλάση. Σε περιπτώσεις που η γλυκόζη του αίματος τείνει να γίνει ψηλότερη από 5 mM, τότε ενεργοποιείται η γλυκογονοσυνθετάση και αναστέλλεται η φωσφορυλάση.

Η αναστολή του ενός ενζύμου με ταυτόχρονη ενεργοποίηση του άλλου γίνεται με ένα χαρακτηριστικό τρόπο που συμβαίνει και σε άλλα τέτοια ζευγάρια ενζύμων.

Ο τρόπος αυτός είναι ο εξής:

Τά ένζυμα βρίσκονται κάτω από δύο μορφές: Τη φωσφορυλιωμένη και μη φωσφορυλιωμένη. Το ένζυμο (μία σερίνη του) σχηματίζει έστερικό δεσμό με φωσφορικό οξύ.

Σε μερικά ένζυμα η φωσφορυλιωμένη μορφή είναι ενεργός και η μη φωσφορυλιωμένη ανενεργός ενώ σε άλλα συμβαίνει το αντίθετο. Στην περίπτωση της φωσφορυλάσης, η φωσφορυλιωμένη μορφή είναι ενεργός ενώ στην περίπτωση της συνθετάσης ενεργός είναι η μη φωσφορυλιωμένη μορφή.

Η μετατροπή αυτή των ενζύμων εξαρτάται από τη συγκέντρωση των ορμονών ινσουλίνης και γλυκαγόννης που εκκρίνονται από το πάγκρεας.

“Όταν έχουμε έκκριση ινσουλίνης από το πάγκρεας που είναι αποτέλεσμα της παρουσίας και αρκετής γλυκόζης στο αίμα, τότε ευνόειται η αποφωσφορυλίωση της συνθετάσης και επομένως η ενεργοποίησή της, με αποτέλεσμα τη βιοσύνθεση του γλυκογόνου. Όταν έχουμε έκκριση γλυκαγόννης από το πάγκρεας, και αυτό συμβαίνει όταν ελαττώνεται η γλυκόζη στο αίμα, τότε ευνόειται η φωσφορυλίωση της φωσφορυλάσης και επομένως η ενεργοποίησή της, με αποτέλεσμα τόν καταβολισμό του γλυκογόνου.

Η φωσφορόλυση του γλυκογόνου δέ φθάνει στο σημείο εξαντλήσεως όλου

του γλυκογόνου από το συκώτι. 'Ακόμα και μετά από παρατεταμένη νηστεία το συκώτι κρατά μικρά ποσά γλυκογόνου.

Τό ίδιο και η σύνθεση του γλυκογόνου δεν είναι άπεριοριστη. "Όταν συντεθεί μία όρισμένη ποσότητα γλυκογόνου πού είναι περίπου τό 1/10 από τό βάρος του συκωτιού δέ σχηματίζεται περισσότερο γλυκογόνο. "Αν έχει μείνει περισσότερη από 5 mM γλυκόζη, τότε αυτή μετατρέπεται σε λίπος.

Αυτή η ευαίσθητη ρύθμιση της βιοσυνθέσεως και καταβολισμού του γλυκογόνου είναι ένας από τους τρόπους πού τό συκώτι μπορεί μέ αυτό τό ζευγάρι τών ενζύμων νά διατηρήσει σταθερή τή συγκέντρωση της γλυκόζης στό αίμα.

'Αφού τό γλυκογόνο καταλήξει σε G - 6 - P, ή G - 6 - P στό συκώτι υδρολύεται μέ τήν καταλυτική δράση της φωσφατάσης της G - 6 - P πρὸς γλυκόζη και φωσφορικό όξύ. "Ετσι έλευθερώνεται γλυκόζη και βγαίνει από τό συκώτι στό αίμα.

12.7 Μετατροπή του πυροσταφυλικού σε γλυκόζη — 'Η γλυκονογένεση.

Τό ποσό του γλυκογόνου πού μπορεί νά σχηματισθεί στό συκώτι δεν είναι σε όρισμένες περιπτώσεις αρκετό γιά νά διατηρήσει τή συγκέντρωση της γλυκόζης στό αίμα σταθερή. "Ενας τρόπος μέ τόν όποιο τό συκώτι διατηρεί σταθερή τή συγκέντρωση της γλυκόζης στό αίμα είναι ή μεταβολική όδός της γλυκονογένεσεως. Σε αυτή τήν όδό από πυροσταφυλικό σχηματίζεται γλυκόζη. Φυσικά, τό πυροσταφυλικό δέν πρέπει νά είναι εκείνο πού σχηματίζεται από γλυκόζη, γιατί τότε δέ θά είχαμε κανένα κέρδος σε γλυκόζη. "Όση γλυκόζη θά καταβλιζόταν σε πυροσταφυλικό τόση γλυκόζη θά αναβλιζόταν από πυροσταφυλικό.

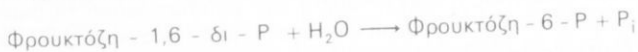
Τό πυροσταφυλικό πού μετατρέπεται σε γλυκόζη στό συκώτι προέρχεται είτε από όρισμένα άμινοξέα, όπως θά δούμε στό μεταβολισμό τών πρωτεϊνών, είτε από γλυκερόλη από τόν καταβολισμό τών λιπών ή από γαλακτικό πού προέρχεται από τό σκελετικό μύ.

Οι περισσότερες - εκτός από τρεις - αντιδράσεις της γλυκονογένεσεως είναι κοινές μέ τή γλυκόλυση. Οι τρεις διαφορετικές αντιδράσεις είναι οι εξής:

α) 'Η αντίδραση μετατροπής της G - 6 - P σε γλυκόζη πού γίνεται μέ τή γλυκόζη - 6 - P φωσφατάση. Αυτή είναι διαφορετική και δεν είναι ή αντίστροφη της αντίδράσεως πού καταλύεται από τήν έξοκινάση πού είναι αντίδραση της γλυκολύσεως. Οι δύο αυτές αντιδράσεις είναι:

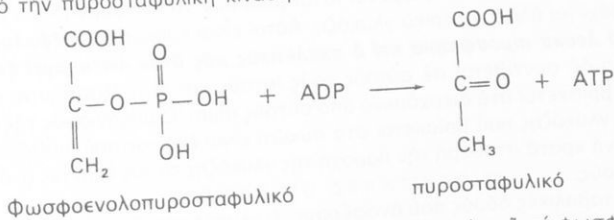


β) 'Η αντίδραση μετατροπής της φρουκτόζης - 1,6 - δι - P σε φρουκτόζη - 6 - P. Και αυτή δεν είναι ή αντίστροφη της αντιδράσεως πού από φρουκτόζη - 6 - P σχηματίζεται φρουκτόζη - 1,6 - δι - P:



γ) 'Η τελευταία αντίδραση της γλυκολύσεως είναι ή μετατροπή του φωσφοενο-

λοπυροσταφυλικού σε πυροσταφυλικό σύμφωνα με την αντίδραση που καταλύεται από την πυροσταφυλική κινάση.



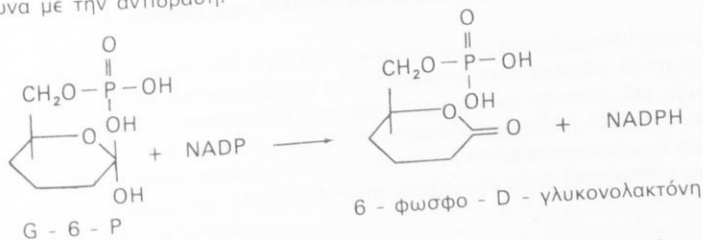
Στή γλυκονογένεση ή μετατροπή του πυροσταφυλικού σε φωσφοενολοπυροσταφυλικό γίνεται με δύο αντιδράσεις: Η πρώτη αντίδραση είναι εκείνη που catalύεται από την πυροσταφυλική καρβοξυλάση και σχηματίζεται οξαλοξικό και που την αναφέραμε στον κύκλο του Krebs. Στή δεύτερη αντίδραση το οξαλοξικό μετατρέπεται σε φωσφοενολοπυροσταφυλικό με κατανάλωση ενός μορίου GTP (γουανυσίνιο τριφωσφορικού).

Με την οδό της γλυκονογένεσης το σукώτι μπορεί να αναπληρώσει τη γλυκόζη που λείπει όταν δεν είναι αρκετό το γλυκογόνο.

12.8 Η μετατροπή της G - 6 - P σε πεντόζες — Τό παρακύκλωμα των πεντοζών.

Μία άλλη μεταβολική οδός που ακολουθεί η G - 6 - P στο σукώτι είναι η μετατροπή της σε φωσφορικούς εστέρες πεντοζών. Αυτοί τελικά είτε θα χρησιμοποιηθούν ως δομικές μονάδες των νουκλεϊνικών οξέων ή μπορούν να καταλήξουν πάλι σε φωσφορικούς εστέρες των εξοζών και να μπουν στην οδό της γλυκολύσεως. Κατά τη μεταβολική αυτή οδό γίνεται οξείδωση της G - 6 - P και — εκτός από τις πεντόζες — έχουμε αναγωγή του NADP με παραγωγή του NADPH. Τό NADPH είναι απαραίτητο κυρίως για τη βιοσύνθεση των λιπών.

Η οξείδωση της G - 6 - P καταλύεται από το ένζυμο G - 6 - P δεϋδρογονάση σύμφωνα με την αντίδραση:



Τελικά η 6 - φωσφο - D - γλυκονολακτόνη με μία σειρά από αντιδράσεις υφίσταται οξειδωτική αποκαρβοξυλίωση με σχηματισμό ακόμα ενός μορίου NADPH και ενός μορίου ριβόζης - 5 - P.

12.9 Η τύχη της γλυκόζης στους άλλους ιστούς.

Είδαμε ως τώρα πώς μετασχηματίζεται η γλυκόζη στο σукώτι και πώς με μερι-

κούξ από τούς μεταβολικούς δρόμους που ακολουθεί, εξασφαλίζεται ή σταθερή συγκέντρωσή της στο αίμα. Όρισμένοι ιστοί μπορούν να λειτουργήσουν μόνο όταν τούς παρέχεται όλικά ή μερικά γλυκόζη. Αυτοί είναι κυρίως **ο έγκεφαλος, τὰ έρυθρά καί τὰ λευκά αίμοσφαίρια καί ο σκελετικός μύς όταν λειτουργεί έντονα.**

Η γλυκόζη δέ συντίθεται σέ αυτούς τούς ιστούς καί έτσι εξαρτώνται από τή γλυκόζη που βρίσκεται στο διερχόμενο από αυτούς αίμα. Ο μηχανισμός τής όμοιοστάσεως τής γλυκόζης που βρίσκεται στο συκώτι είναι εκείνος που διαθέτει ο όργανισμός γιά νά κρατά σταθερή τήν παροχή τής γλυκόζης στους έχοντες ανάγκη από αυτήν ιστούς.

Από τίς μεταβολικές όδοús που αναφέραμε, ή γλυκόλυση, δηλαδή ή μετατροπή τής γλυκόζης σέ πυροσταφυλικό καί γαλακτικό, γίνεται σέ όλους τούς ιστούς.

Στά κύτταρα που δέν υπάρχουν μιτοχόνδρια όπως είναι τὰ έρυθροκύτταρα, δέ γίνεται μετατροπή του πυροσταφυλικού σέ άκέτυλο CoA καί έτσι έχομε πολύ έντονη γλυκόλυση. Μόνο μέ τή γλυκόλυση τὰ κύτταρα αυτά συνθέτουν ATP, γιατί λείπει από αυτά ο κύκλος του Krebs καί ή όξειδωτική φωσφορυλίωση.

Η γλυκογονοσύνθεση συμβαίνει σέ όλους τούς έξωηπατικούς ιστούς κυρίως στο σκελετικό μύ. Στο σκελετικό μύ τό γλυκογόνο μπορεί νά φθάσει τό 1% από τό βάρος του σέ σύγκριση μέ τό συκώτι που μπορεί νά φθάσει τό 10% από τό βάρος του. Έπειδή όμως οί μύς είναι 17 φορές περισσότεροι σέ μάζα από τό συκώτι, περισσότερο γλυκογόνο θά βρίσκεται στους μύς παρά στο συκώτι.

Τό γλυκογόνο όμως των μυών δέν μπορεί νά δώσει άπευθείας γλυκόζη στο αίμα καί νά συμβάλλει έτσι άμεσα στην όμοιόσταση τής γλυκόζης. Αυτό συμβαίνει, γιατί οί μύς δέν έχουν τό ένζυμο G - 6 - P φωσφατάση που θά καταλύσει τήν όδρόλυση τής G - 6 - P σέ γλυκόζη.

Η γλυκονεογένεση έξωηπατικά γίνεται κυρίως στους νεφρούς. Τό παρακύκλωμα των πεντοζών έξωηπατικά γίνεται κυρίως στο λιπώδη ιστό καί στα έρυθρά αίμοσφαίρια. Στο λιπώδη ιστό παρέχει τό άπαιτούμενο NADPH γιά τή βιοσύνθεση των λιπών. Στα έρυθρά αίμοσφαίρια τό παρεχόμενο NADPH είναι από τούς παράγοντες που κρατούν τήν άκεραιότητα τής μεμβράνης καί συμβάλλουν στή διατήρηση του σιδήρου τής αίμοσφαιρίνης στή δισθενή του μορφή.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΤΡΙΤΟ

ΜΕΤΑΒΟΛΙΣΜΟΣ ΛΙΠΙΔΙΩΝ

13.1 Λιπίδια τροφῶν — Ἀπορρόφηση ἀπὸ τὸ ἔντερο.

Ἀπὸ τὸ σύνολο τῆς ἐνέργειας πού χρειάζεται ὁ ἀνθρώπινος �ργανισμός καί πού τὸ παίρνει μὲ τὶς τροφές θά ἀρκοῦσε τὸ 1% νά βρίσκεται σέ λιπίδια.

Ἀκόμα καί αὐτὴ τὴν ποσότητα δέν θά τῇ χρειαζόταν ἂν εἶχε τὸ μηχανισμό γιὰ νά συνθέσει τὸ λινολεϊκό ὀξύ. Τὸ λινολεϊκό ὀξύ εἶναι ἀπαραίτητο, γιατί ἀπὸ αὐτὸ μπορεῖ ὁ �ργανισμός νά συνθέσει τὶς **προσταγλανδίνες** πού συμμετέχουν στὸ μηχανισμό δράσεως ὀρισμένων ὁρμονῶν.

Γενικά λέμε ἀπαραίτητες τὶς ἐνώσεις (λιπίδια κλπ.) ἐκεῖνες πού χρειάζεται νά πά-
ρει μὲ τὴν τροφή ὁ �ργανισμός καί δέν τὶς συνθέτει καθόλου ἢ τὶς συνθέτει σέ πο-
λὺ μικρές ποσότητες.

Π.χ. ἐνῶ τὰ ἄλλα λιπαρά ὀξέα μπορεῖ νά τὰ συνθέσει ὁ �ργανισμός, τὸ λινολεϊκό ὀξύ δέν μπορεῖ νά τὸ συνθέσει. Τὸ λινολεϊκό ὀξύ εἶναι ἀπαραίτητο λιπαρὸ ὀξύ γιὰ τὸν ἀνθρώπινον �ργανισμό.

Παρόλες τὶς μικρές ἀνάγκες σέ λιπίδια, ὁ ἄνθρωπος σήμερα καταναλίσκει τρο-
φές πού περιέχουν ἀπὸ 20% μέχρι 40% ἀπὸ τὶς θερμίδες πού χρειάζεται ὡς λιπί-
δια. Τὰ περισσότερα ἀπὸ αὐτὰ εἶναι τριακυλογλυκερόλες ἢ οὐδέτερα λίπη μὲ μι-
κρές ποσότητες φωσφογλυκερῶν ἐστεροποιημένης χοληστερόλης καί χοληστε-
ρόλης.

Τὰ λιπίδια τῶν τροφῶν πού εἶναι ἀδιάλυτα στὸ νερό, ὅταν περνοῦν ἀπὸ τὸ δω-
δεκαδάκτυλο, γαλακτωματοποιοῦνται μὲ τὴ βοήθεια τῶν χολικῶν ἀλάτων, φω-
σφατιδυλχολίνης καί χοληστερόλης πού προέρχονται ἀπὸ τὴ χολή. Μὲ αὐτὸ τὸν
τρόπο εἶναι δυνατὴ ἡ διασπορά τους μέσα στὴν ὑδατικὴ φάση. Ὅταν τὰ λιπίδια
βρίσκονται σέ διασπορά, πολὺ πιὸ εὐκόλα μπορεῖ νά ἐπιδράσουν πάνω σέ αὐτὰ τὰ
ἐνζυμα πού καταλύουν τὴν ὑδρόλυσή τους. Τὰ ἐνζυμα αὐτὰ ἐκκρίνονται ἀπὸ τὸ
ἐνζυμα σὲ τὸ δωδεκαδάκτυλο.

Τὰ προϊόντα τῆς ὑδρολύσεως εἶναι:

- Ἀπὸ τὰ λίπη: λιπαρά ὀξέα καί μονοακυλογλυκερόλες.
- Ἀπὸ τὶς φωσφογλυκερόλες: λιπαρά ὀξέα καί 1 - ἄκυλο - λυσοφωσφογλυκε-
ρόλης.

— Ἀπὸ τοὺς ἐστέρες τῆς χοληστερόλης: λιπαρά ὀξέα καί χοληστερόλη.

Τὰ προϊόντα αὐτὰ μὲ ἀπλὴ διάχυση περνοῦν τὴ μεμβράνη τῶν κυττάρων τοῦ ἐν-
τερικοῦ βλεννογόνου καί μπαίνουν μέσα στὰ κύτταρα. Μέσα σ' αὐτὰ τὰ κύτταρα ὑ-

πάρχουν τὰ ένζυμα πού θά καταλύσουν τόν έπανασχηματισμό τών τριγλυκεριδίων καί τών έστέρων τής χοληστερόλης. Τά τριγλυκερίδια καί οι έστέρες τής χοληστερόλης συνδέονται μέ πρωτεΐνες. Βγαίνουν από τά κύτταρα στή λέμφο ως λιποπρωτεΐνες πού λέγονται **χυλομικρά** καί στή συνέχεια από τό μείζονα θωρακικό πόρο περνούν στού φλεβικό αίμα καί μεταφέρονται στούς ιστούς.

Στήν έξωτερική έπιφάνεια τών κυττάρων τών ιστών, κυρίως τοῦ ήπατος καί τοῦ λιπώδους ιστοῦ, ύδρολύονται τά λίπη μέ τήν καταλυτική δράση μιᾶς ύδρολάσης πού λέγεται **λιποπρωτεϊνική λιπάση**, σέ γλυκερόλη καί λιπαρά όξέα τά όποια μπορούν νά περάσουν τήν κυτταρική μεμβράνη πολλών ιστών καί νά εϊσέλθουν έτσι στά κύτταρα.

Μέσα στά κύτταρα τά έλεύθερα λιπαρά όξέα μπορούν νά ακολουθήσουν δύο δρόμους:

- Νά καταβολισθοῦν σέ άκετυλοCoA.
- Νά ξανασχηματίσουν λιπίδια (βιοσύνθεση).

13.2 Καταβολισμός λιπαρῶν όξέων.

Όταν τά λιπαρά όξέα περάσουν τήν κυτταρική μεμβράνη, θά βρεθοῦν στού **κυτοσόλιο** (τό κυτταρόπλασμα χωρίς τά μιτοχόνδρια). Γιά νά καταβολισθοῦν όμως, όπως συμβαίνει μέ τούς περισσότερους καταβολισμούς, πρέπει νά μποῦν στού μιτοχόνδριο. Μέσα στού μιτοχόνδριο υπάρχουν τά ένζυμα πού θά καταλύσουν τόν καταβολισμό τών λιπαρῶν όξέων.

Μέσα στού κυτοσόλιο ὑπάρχει ένα ένζυμο πού καταλύει τή μετατροπή τών λιπαρῶν όξέων σέ άκυλοπαράγωγα τοῦ CoA μέ ταυτόχρονη κατανάλωση ATP σύμφωνα μέ τήν αντίδραση:



καί $\text{AMP} + \text{ATP} \longrightarrow 2\text{ADP}$
δηλαδή συνολικά



Αυτό τό στάδιο λέγεται **ένεργοποίηση τών λιπαρῶν όξέων**, γιατί τά CoA παράγωγά τους εϊναι ένώσεις μέ σχετικά μεγάλο ένεργειακό περιεχόμενο. Παρατηρούμε ότι τό RCOCoa μοιάζει μέ τό άκετυλοCoA.

Τά RCOCoa δέν μπορούν νά περάσουν τή μιτοχονδριακή μεμβράνη. Τό άκύλιό τους μεταφέρεται σέ μιάν άλλη ένωση, τήν **καρνιτίνη** καί σχηματίζεται μιá άκυλοκαρνιτίνη. Η άκυλοκαρνιτίνη μπορεί νά περάσει τή μιτοχονδριακή μεμβράνη καί μέσα στού μιτοχόνδριο νά ξανασχηματισθεϊ τό RCOCoa .

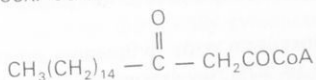
Αυτός εϊναι ό τρόπος μέ τόν όποιο τά λιπαρά όξέα περνούν μέσα στού μιτοχόνδριο.

Έκεϊ τά RCOCoa μέ μιá σειρά από αντιδράσεις πού οι περισσότερες εϊναι όξειδωτικές, καταλήγουν σέ άκετυλοCoA.

Η σειρά αύτή τών αντιδράσεων λέγεται β - όξείδωση τών λιπαρῶν όξέων.

Τό όνομα αύτό τό πήρε από τό γεγονός ότι στίς αντιδράσεις τοῦ καταβολισμού τών λιπαρῶν όξέων όξειδώνεται ό β άνθρακας πού, όπως εϊπαμε, εϊναι ό δεύτερος άνθρακας μετά τό καρβοξύλιο.

Έτσι το $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCOA}$ (στεατοϋλ. CoA) θά δώσει ένα κετοπαράγωγο, το β - κετοστεατοϋλ. CoA:



Στήν οξειδωση αυτή που γίνεται σέ τρία στάδια, θά πάρει μέρος ένα FAD καί ένα NAD που θά σχηματίσουν αντίστοιχα ένα FADH_2 καί ένα NADH. Στή συνέχεια τά κετοπαράγωγα θά αντιδράσουν μέ CoA καί θά αποχωρισθεί ένα μόριο άκετυλο CoA. Ταυτόχρονα σχηματίζεται τό CoA - παράγωγο του επόμενου λιπαρού όξος CoA. Ταυτόχρονα λιγότερους, δηλαδή τό δεκαεξονοϋλ CoA. Στή συνέχεια τό μέ δύο άνθρακες λιγότερους, δηλαδή τό δεκαεξονοϋλ CoA. Πάλι θά ά- δεκαεξονοϋλCoA θά περάσει από τήν ίδια άκριβώς σειρά αντιδράσεων. Πάλι θά αποχωρισθεί ένα άκετυλCoA, θά μείνει τό δεκατετρανοϋλ CoA για νά σχηματισθεί άλλο ένα FADH_2 καί άλλο ένα NADH κ.ο.κ.

Μέ αυτή τή διαδοχική σειρά των αντιδράσεων τό άρχικό λιπαρό όξύ θά καταλήξει σέ άκετυλοCoA. Από ένα λιπαρό όξύ μέ 18 άνθρακες θά σχηματισθούν 9 CH_3COCOA , 8 FADH_2 καί 8 NADH.

Τά 9 CH_3COCOA όταν εισέλθουν στον κύκλο του Krebs θά δώσουν $3 \times 9 = 27$ NADH καί $1 \times 9 = 9$ FADH_2 . Δηλαδή από τό παλμιτικό όξύ θά σχηματισθούν 35 NADH καί 17 (9 + 8) FADH_2 . Αυτά στήν οξειδωτική φωσφορυλίωση θά δώσουν $3 \times 35 = 105$ ATP από τό NADH καί $2 \times 17 = 34$ ATP από τό FADH_2 . Για τήν οξειδωση όμως ενός CH_3COCOA στον κύκλο του Krebs σχηματίζεται καί ένα GTR που στή συνέχεια θά δώσει ένα ATP σύμφωνα μέ τήν αντίδραση:



Έτσι θά έχομε ακόμα ένα ATP για κάθε CH_3COCOA , δηλαδή συνολικά ακόμα 9 ATP. Άλλά για τό σχηματισμό του άκυλο CoA καταναλίσκονται 2 ATP. Τελικά, από τήν οξειδωση ενός μορίου παλμιτικού όξος έχομε σχηματισμό $105 + 34 + 9 - 2 = 146$ μορίων ATP. Για σύγκριση θυμίζομε ότι από τήν οξειδωση ενός μορίου γλυκόζης μέ έξη άνθρακες έχομε σχηματισμό 38 μορίων ATP καί από τρεις γλυκόζες - δεκαοκτώ άνθρακες - έχομε σχηματισμό 114 μορίων ATP. Έτσι βλέπομε πως τά λίπη είναι μόρια που μέ τόν καταβολισμό τους μπορούν νά δώσουν πολλή ενέργεια σέ μορφή ATP.

Η ολική ενέργεια που εκλύεται από τή μετατροπή 1 g λίπους σέ $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ είναι 9 kcal, ενώ από 1 g σακχάρου εκλύονται μόνο 4 kcal όταν αυτό μετατρέπεται σέ $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Στήν αρχή του κεφαλαίου είπαμε πως μόνο 1% από τήν ενέργεια που βρίσκεται στις τροφές είναι απαραίτητο νά βρίσκεται σέ λιπίδια. Αυτό γίνεται γιατί ένα μέρος από τή γλυκόζη μέσα στον οργανισμό αποθηκεύεται ως γλυκογόνο, ενώ ένα άλλο μετατρέπεται καί αποθηκεύεται ως λίπος. Τό αποτέλεσμα αυτής τής μετατροπής είναι ότι ενώ ή μάζα του γλυκογόνου που χρειάζεται για νά σχηματισθεί (μέ τό καταβολισμό του) 1 mole ATP, είναι περίπου 13 g, ή μάζα του λίπους που χρειάζεται για 1 mole ATP είναι περίπου 2,4 g. Αυτό θά πεί πως ένας ενήλικας των 70 kg που φυσιολογικά έχει περίπου 7,7 kg λίπος, αν αντί για λίπος είχε γλυκογόνο θά είχε βάρος 40 kg περισσότερο.

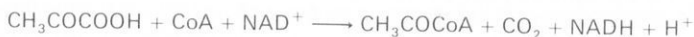
Αυτό συμβαίνει γιατί τό γλυκογόνο μέ πολλές — OH ομάδες είναι πολύ υδρόφιλο καί κρατά στο μόριο του πολύ νερό. Αντίθετα τό λίπος μέ τίς μή πολικές ομάδες καί αδιάλυτο είναι καί διώχνει τό νερό μεταξύ τών μορίων του καταλαμβάνοντας έτσι μικρότερο χώρο.

Έτσι ή ένεργεια αποθηκεύεται στον ανθρώπινο οργανισμό κυρίως ως λίπος. Σημειώνουμε ότι πάνω από τό 50% τών ενεργειακών μας αναγκών προέρχεται από τό αποθηκευμένο λίπος. Μέ τό γλυκογόνο πού αποθηκεύουμε, ζήτημα είναι αν μπορούμε νά καλύψουμε τίς ενεργειακές μας ανάγκες γιά περισσότερο από μία μέρα. Μέ τό λίπος πού αποθηκεύουμε μπορούμε νά καλύψουμε τίς ενεργειακές μας ανάγκες περισσότερο από μήνα.

Στήν έπόμενη παράγραφο θά δούμε τή μεταβολική όδό πού είναι υπεύθυνη γιά τήν αποθήκευση τής ένεργειας στά λίπη. Η όδός αυτή είναι ή βιοσύνθεση τών λιπών.

13.3 Η βιοσύνθεση τών λιπών.

Τά λίπη αποτελούνται από τίς δύο βασικές δομικές ομάδες: Τά **λιπαρά όξέα** καί τή **γλυκερόλη**. Θά δούμε πρώτα πώς συντίθενται τά λιπαρά όξέα, από τά όποια τό μεγαλύτερο μέρος, όπως είπαμε, δέν προέρχεται από τά λιπαρά όξέα τής τροφής, αλλά από τή γλυκόζη. Η γλυκόζη, όπως γνωρίζουμε, στό ήπαρ καταλήγει σέ πυροσταφυλικό πού, μέ μία περίπλοκη αντίδραση πού καταλύεται από ένα σύμπλεγμα ένζυμων, γίνεται άκετυλοSCoA σύμφωνα μέ τήν αντίδραση:



Τό σύμπλεγμα τών ένζυμων λέγεται **πυροσταφυλική δεϋδρογονάση** καί καταλύει μία όξειδωτική αποκαρβοξυλίωση. Η αντίδραση αυτή άκολουθεί τόν ίδιο μηχανισμό πού άκολουθεί καί ή α - κετογλουταρική δεϋδρογονάση.

Από τό άκετυλοCoA άρχίζει ή βιοσύνθεση τών λιπαρών όξέων.

Πρέπει νά σημειωθεί πώς ή πυροσταφυλική δεϋδρογονάση βρίσκεται μόνο μέσα στό μιτοχόνδριο καί ότι τό άκετυλοCoA δέν μπορεί νά βγει από τό μιτοχόνδριο. Όμως, όλα τά άλλα ένζυμα τής μεταβολικής όδοϋ τής βιοσυνθέσεως τών λιπαρών όξέων βρίσκονται στό κυτοσόλιο.

Τό άκετυλοCoA καταλήγει στό κυτοσόλιο ως έξης: Αντιδρά μέ τό όξαλοξικό όξύ καί δίνει κιτρικό όξύ, τό όποιο μπορεί νά περάσει από τό μιτοχόνδριο στό κυτοσόλιο. Έκεϊ υπάρχει τό ένζυμο κιτρική λιάση πού καταλύει τή διάσπαση τοϋ κιτρικού σέ άκετυλοCoA καί όξαλοξικό μέ ταυτόχρονη διάσπαση τοϋ ATP σέ ADP καί P_i.

Στό κυτοσόλιο τό άκετυλοCoA μέ μία σειρά από αντιδράσεις πού έχουν ως αποτέλεσμα τήν προσθήκη διαδοχικά ενός άκετυλίου καί μέ αναγωγές, καταλήγει σέ άκυλοCoA, σύμφωνα μέ τή γενική αντίδραση:



Η γενική αυτή αντίδραση (βιοσύνθεση) κατά τήν όποια τό άκετυλοCoA καταλήγει σέ άκυλοCoA, είναι διαφορετική από τήν αντίστροφη αντίδραση (καταβολισμό) κατά τήν όποια τό άκυλοCoA καταλήγει σέ άκετυλοCoA.

Οί βασικές διαφορές τους είναι:

— Η βιοσύνθεση γίνεται στο κυτοσόλιο, ενώ ο καταβολισμός στο μιτοχόνδριο.

— Η βιοσύνθεση καταλύεται από ένα σύμπλεγμα ενζύμων που είναι στερεά συνδεδεμένα μεταξύ τους και έτσι, ώστε κάθε ενδιάμεσο υπόστρωμα να μην αποχωρίζεται από το σύμπλεγμα αν δεν καταλήξει σε άκυλοCoA.

Το σύμπλεγμα αυτό των ενζύμων λέγεται **συνθεάση** των λιπαρών οξέων. Το φαινόμενο αυτό δεν παρατηρείται στον καταβολισμό.

— Το συνένζυμο - δότης των υδρογόνων για τις αναγωγές στη βιοσύνθεση είναι το NADPH που γίνεται NADP^+ , ενώ στον καταβολισμό για την οξείδωση είναι το NAD^+ και το FAD που γίνονται NADH και FADH_2 αντίστοιχα.

— Η βιοσύνθεση δεν μπορεί να γίνει χωρίς καταλυτικές ποσότητες CO_2 και η ό-
μδα που συνδέεται για να μεγαλώσει η αλυσίδα, δεν είναι πραγματικά το άκετυ-
λοCoA, αλλά το καρβοξυλιωμένο παράγωγό του, μηλονυλοCoA, το οποίο παράγε-
ται σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



άκετυλοCoA

μηλόνυλοCoA

Επομένως στη βιοσύνθεση έχουμε κατανάλωση ATP ενώ στον καταβολισμό πα-
ραγωγή ATP. Με βάση αυτά που έχουμε αναφέρει, η γενική σύνθεση του στεα-
τοϋλCoA παριστάνεται με την αντίδραση:

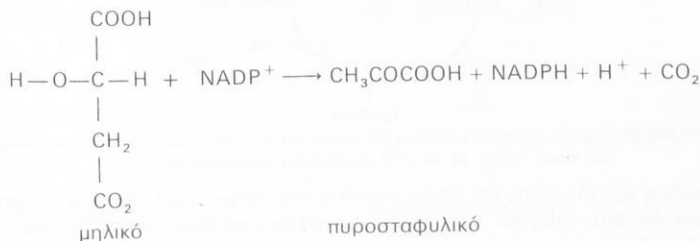


Για να συντεθεί επομένως ένα στεατοϋλCoA χρειάζονται:

— 9 ATP που θα καταναλωθούν στην αντίδραση της κεντρικής λυσής για να δώ-
σει 9 άκετυλοCoA στο κυτοσόλιο και

— 8 ATP για την παραπάνω αντίδραση. Σύνολο 17 ATP.

Στον καταβολισμό ενός στεατοϋλCoA σε CO_2 και H_2O σχηματίζονται 148 ATP.
Το NADPH που χρειάζεται για τη βιοσύνθεση των λιπαρών οξέων σχηματίζεται
κυρίως στο παρακύκλωμα των πεντοζών, το οποίο στους ιστούς που γίνεται η βιο-
σύνθεση των λιπαρών οξέων (ήπαρ, λιπώδης ιστός), είναι πολύ δραστικό. Το NA-
DPH σχηματίζεται επίσης από την αντίδραση που καταλύεται από την NADP - μη-
λική δεϋδρογονάση που λέγεται και **μηλικό ένζυμο**:



Έτσι συντίθενται τα άκυλοCoA. Η παραπέρα σύνθεση των λιπών αρχίζει με
την αντίδραση:



Τό φωσφατιδικό οξύ τελικά υδρολύεται πρὸς διακυλογλυκερόλη, πού μέ ἓνα ἀκόμα ἄκυλοCoA δίνει τριακυλογλυκερόλη (λίπος).

Ὁ φωσφορικός ἐστέρας τῆς γλυκερόλης πού χρειάζεται γιὰ τή βιοσύνθεση τῶν λιπῶν, προέρχεται ἀπὸ τό φωσφορικό ἐστέρα τῆς διυδροξυακετόνης, ὁ ὁποῖος εἶναι προϊόν τῆς γλυκολύσεως.

Τά ἄκυλοCoA πού προέρχονται ἀπὸ τὰ λίπη τῶν τροφῶν ἢ ἀπὸ τή γλυκόζη (κυρίως), ἀντιδρῶν μέ τό φωσφορικό ἐστέρα τῆς γλυκερόλης (προϊόν τοῦ καταβολισμοῦ τῆς γλυκόζης) καί ὁδηγοῦν στή βιοσύνθεση τῶν λιπῶν. Ἡ βιοσύνθεση τῶν λιπῶν γίνεται στό ἥπαρ καί στό λιπώδη ἰστό.

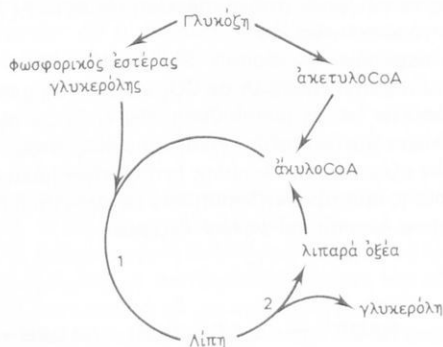
Ὅπως βλέπομε καί τὰ δύο συστατικά τῶν λιπῶν προέρχονται ἀπὸ τή γλυκόζη.

13.4 Ἡ σχέση τῆς γλυκόζης καί τῶν λιπῶν.

Τά ἀποθηκευμένα στίς λιπαροθῆκες (λιπώδης ἰστός) λίπη μέ τήν καταλυτική δράση διαφόρων ὑδρολασῶν (λιπασῶν) πού εἶναι ἐνδοκυτταρικές, υδρολύονται σέ λιπαρά ὀξέα καί γλυκερόλη.

Βρέθηκε πειραματικά ὅτι αὐτές οἱ λιπάσες δέν εἶναι πάντοτε δραστικές. Γίνονται δραστικές μόνο ὅταν ὁ ὀργανισμός δέν ἔχει ἄλλη πηγή ἐνέργειας π.χ. γλυκογόνο.

Οἱ λιπάσες, ὅπως ἀκριβῶς συμβαίνει καί μέ τή φωσφορυλάση τοῦ γλυκογόνου, βρίσκονται κάτω ἀπὸ δύο μορφές: Τὴν **ἀνενεργή** καί τὴν **ἐνεργή**. Ἡ ἔλλειψη ἐνέργειας κινητοποιεῖ μηχανισμούς στὸν ὀργανισμό (νευρικούς, ὁρμονικούς) πού μετατρέπουν τὴν ἀνενεργή λιπάση σέ ἐνεργή καί ἔτσι ἔχομε ὑδρόλυση τῶν λιπῶν, ἐλευθέρωση λιπαρῶν ὀξέων καί μεταφορά τους στοὺς ἰστούς ὅπου θά καταβλησθοῦν καί θά δώσουν τὴν ἐνέργεια πού χρειάζεται. Μὲ αὐτὸ τὸν τρόπο τὰ λίπη εἶναι δυνατό νά ἀποθηκευθοῦν γιὰ νά χρησιμοποιηθοῦν μόνο ὅταν τὰ ἔχει ἀνάγκη ὁ ὀργανισμός.



Σχ. 13.4.

Σχηματική παράσταση τῆς σχέσεως γλυκόζης καί λιπῶν. Μὲ τό 1 σημειώνονται οἱ ἀντιδράσεις σχηματισμοῦ λιπῶν, μέ τό 2 οἱ ἀντιδράσεις ὑδρόλύσεώς τους.

Ἡ σχέση τῆς γλυκόζης καί λιπῶν φαίνεται στό σχῆμα 13.4. Ἀπὸ τό σχῆμα σημειώνομε ὅτι ὅταν ὑπάρχει περίσσειμα ἐνέργειας ἀπὸ ἄλλες πηγές (τροφές, γλυκογόνο), οἱ ἀντιδράσεις 1 εἶναι δραστικές ἐνῶ οἱ 2 δέν εἶναι. Ὅταν ὑπάρχει ἔλλειψη ἐνέργειας ἀπὸ ἄλλες πηγές συμβαίνει τό ἀντίθετο: Οἱ ἀντιδράσεις 1 δέν εἶναι δραστικές ἐνῶ οἱ ἀντιδράσεις 2 εἶναι.

13.5 Τά κετονοσώματα.

Σέ ὀρισμένες περιπτώσεις, ὅπως εἶναι ἡ μακρόχρονη μυϊκή ἄσκηση ἢ ἡ νηστεία, οἱ ἀνάγκες τοῦ ὀργανισμοῦ σέ ἐνέργεια αὐξάνονται πολύ.

Σ' αὐτές τίς περιπτώσεις τὰ λιπαρά ὀξέα στοῦ ἥπαρ καταβολίζονται τόσο γρήγορα ὥστε τὸ ἀκετυλοCoA πού σχηματίζεται δέν βρίσκει τὴν κατάλληλη ποσότητα ὀξαλοξικοῦ γιὰ νὰ εἰσέλθει στὸν κύκλο τοῦ Krebs. Τὸ ὀξαλοξικό μάλιστα σ' αὐτές τίς καταστάσεις ἐλαττώνεται ἄρκετά γιὰ δυὸ λόγους:

α) Γιατί μέ τὴν μακρόχρονη μυϊκή ἄσκηση ἢ τὴ νηστεία ὅλο σχεδόν τὸ γλυκογόνο καταναλίσκεται καί ἡ γλυκόλυση ἐπομένως ἔχει πολύ μικρή ταχύτητα, μέ ἀποτέλεσμα νὰ σχηματίζεται πολὺ λίγο πυροσταφυλικό. Ὅπως εἶπαμε στὸν κύκλο τοῦ Krebs, τὸ πυροσταφυλικό εἶναι ἐκεῖνο πού μέ τὴν πυροσταφυλική καρβοξυλάση ἀναπληρώνει τὸ ὀξαλοξικό στοῦ ἥπαρ.

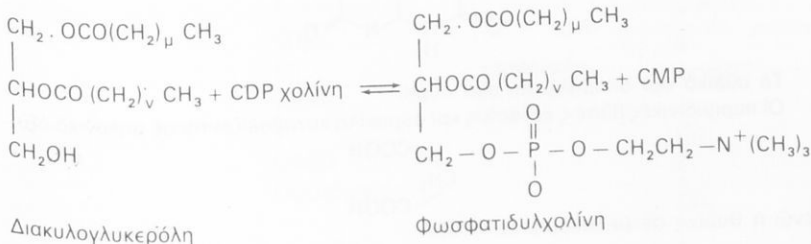
β) Γιατί ἡ γλυκονογένεση ἔχει μεγάλη ταχύτητα. Αὐτὸ σημαίνει μεγάλη κατανάλωση ὀξαλοξικοῦ. Ἐπομένως τὸ ἀκετυλοCoA αὐξάνει τὴ συγκέντρωσή του στοῦ ἥπαρ καί ἀκολουθεῖ τὴ μεταβολικὴ ὁδὸ σχηματισμοῦ κετονοσωμάτων. Σ' αὐτὴ τὴν ὁδὸ τὸ ἀκετυλοCoA σχηματίζει ἀκετοξικό ὀξύ ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOH}$). Τὸ ἀκετοξικό ὀξύ εἴτε ἀνάγεται σέ D - β - ὕδροξυ βουτυρικό ὀξύ, $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{COOH}$ (τὸ περισσότερο) εἴτε ἀποκαρβοξυλώνεται σέ ἀκετόνη, CH_3COCH_3 . Οἱ ἐνώσεις αὐτές, δηλαδή τὸ ἀκετοξικό ὀξύ, τὸ D - β - ὕδροξυβουτυρικό ὀξύ καί ἡ ἀκετόνη λέγονται **κετονοσώματα**.

Τὰ κετονοσώματα δέν μποροῦν νὰ χρησιμοποιηθοῦν ἀπὸ τὸ ἥπαρ, ἀλλὰ μεταφέρονται μέ τὸ αἷμα σέ ἄλλους ἰστούς.

Οἱ ἰστοὶ αὐτοὶ εἶναι κυρίως ἡ καρδιά καί οἱ σκελετικοὶ μῦς. Ὁ ἐγκέφαλος ἐπίσης μπορεῖ νὰ χρησιμοποιεῖ τὰ κετονοσώματα στίς περιπτώσεις πού αὐξάνεται ἡ συγκέντρωσή τους στοῦ αἵμα. Μέ αὐτὸ τὸν τρόπο ἐξοικονομεῖται γλυκόζη, τῆς ὁποίας ἡ μόνη πηγὴ κατὰ τὴ μακρόχρονη νηστεία εἶναι ἡ γλυκονογένεση.

13.6 Βιοσύνθεση τῶν ἄλλων λιπιδίων.

Θὰ ἀναφέρομε τὴ βιοσύνθεση τῶν σπουδαιότερων, πού εἶναι τὰ γλυκεροφωσφατίδια καί ἡ χοληστερόλη. Τὰ γλυκεροφωσφατίδια συντίθενται στὸν ἄνθρωπο ἀπὸ τίς διακυλογλυκερόλες καί παράγωγα τοῦ CDP, πού εἶναι διφωσφορικός ἐστέρας τῆς κυτοσίνης, μέ χολίνη ἢ αἰθανολαμίνη. Δηλαδή:



Ἡ χοληστερόλη συντίθεται ἀπὸ ἀκετυλοCoA μόνο μέ τὸν ἐνδιάμεσο σχηματισμὸ σκουαλενίου. Γιὰ τὴ σύνθεσή της χρειάζονται NADPH.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΤΕΤΑΡΤΟ

ΜΕΤΑΒΟΛΙΣΜΟΣ ΝΟΥΚΛΕΪΝΙΚΩΝ ΟΞΕΩΝ

14.1 Τά νουκλεϊνικά όξέα τών τροφών καί ή άπορρόφησή τους από τόν οργανισμό.

Η ποσότητα τών νουκλεϊνικών όξέων πού παίρνομε μέ τίς τροφές, είνai σχετικá μικρή.

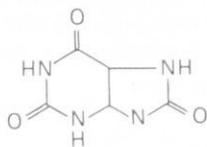
Μερικές μόνο τροφές είνai πλούσιες σέ νουκλεϊνικά όξέα (συκώτι, νεφρά, σαρδέλλες καί άντζουγες).

Άλλωστε τά νουκλεϊνικά όξέα δέν είνai άπαραίτητα γιά τόν άνθρώπινο οργανισμό. Αυτό σημαίνει πώς συντίθενται μέσα στόν οργανισμό σέ όσες ποσότητες χρειάζονται. Πραγματικά από τίς δομικές μονάδες τους τά φωσφορικά, λαμβάνονται μέ τίς τροφές, **οί πεντόζες** συντίθενται στόν οργανισμό σέ ίκανοποιητικές ποσότητες από τή γλυκόζη μέ τό παρακύκλωμα τών πεντοζών καί **τά παράγωγα τών πουρινικών καί πυριμιδινικών βάσεων** συντίθεται στόν οργανισμό όπως θά δούμε πιό κάτω.

Τά νουκλεϊνικά όξέα πού λαμβάνονται μέ τίς τροφές ύδρολύονται στόν έντερικό σωλήνα στίς δομικές τους μονάδες καί έτσι άπορροφώνται από τόν οργανισμό.

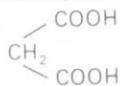
14.2 Ο καταβολισμός τών βάσεων τών νουκλεϊνικών όξέων.

Μέσα στά κύτταρα του άνθρώπου οι πουρινικές βάσεις καταλήγουν σέ ούρικό όξύ:

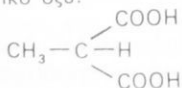


Τό ούρικό όξύ άποβάλλεται στά ούρα.

Οι πυριμιδινικές βάσεις κυτοσίνη καί ούρακίλη καταβολίζονται σέ μηλονικό όξύ:



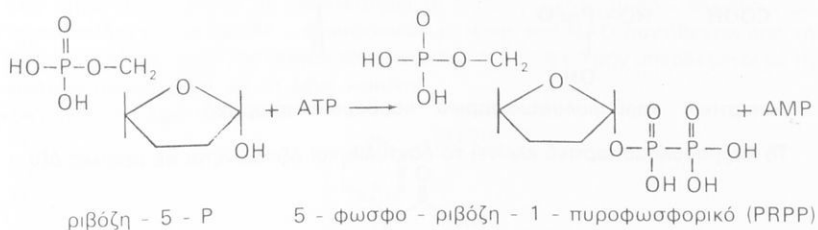
ένώ ή θυμίνη σέ μεθυλομηλονικό όξύ:



Τό μηλονικό όξύ μπορεί νά μετατραπεί σέ μηλονυλCoA πού εἶναι ἐνδιάμεσο τῆς βιοσυνθέσεως τῶν λιπῶν. Τό μεθυλομηλονικό όξύ καταλήγει σέ ἠλεκτρικό όξύ πού εἶναι ἐνδιάμεσο τοῦ κύκλου τοῦ Krebs.

14.3 Ἡ βιοσύνθεση τῶν νουκλεοτιδίων.

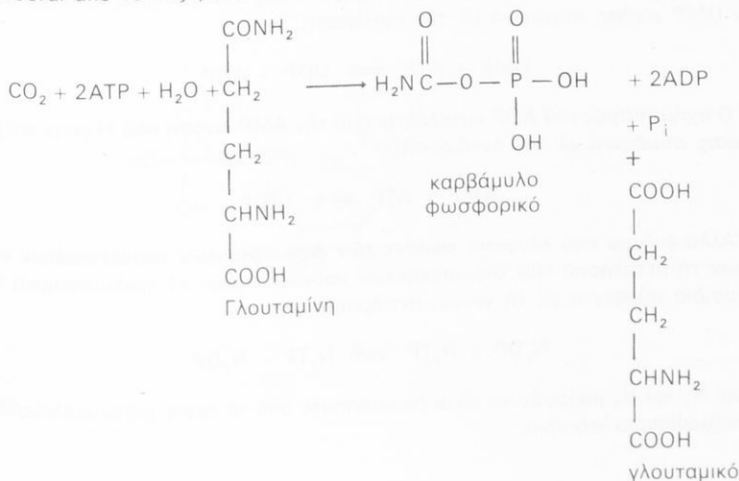
Ἡ βιοσύνθεση τῶν νουκλεοτιδίων μέ πουρινικές βάσεις ἀρχίζει μέ τό φωσφορικό ἐστέρα τῆς ριβόζης σέ θέση 5 ἢ ριβόζη - 5 - P. Ἡ ριβόζη - 5 - P ἀντιδρᾷ μέ τό ATP σύμφωνα μέ τήν ἀντίδραση:



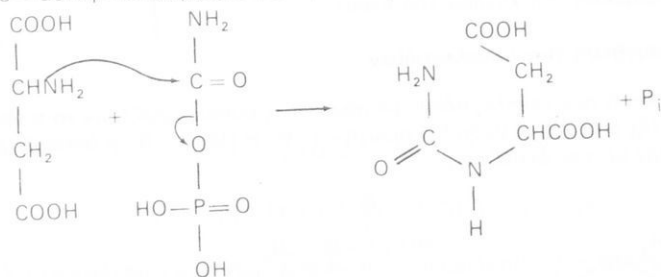
Ἀπό τό 5 - φωσφοριβόζη - 1 πυροφωσφορικό (PRPP) ἀρχίζει μέ διαδοχική σειρά ἀντιδράσεων τό κτίσιμο τοῦ μορίου τῶν πουρινικῶν νουκλεοτιδίων. Στή βιοσύνθεση αὐτή τά μόρια τῶν ἀμινοξέων γλουταμίνη, γλυκίνη καί ἀσπαρτικό καθῶς καί τά CO₂ προσφέρουν τά ἄτομά τους γιά τό σχηματισμό τῆς πουρινικῆς βάσεως. Τό ἀποτέλεσμα τῆς βιοσυνθέσεως εἶναι νά σχηματισθοῦν οἱ μονοφωσφορικοί ἐστέρες τῆς γουανοσίνης καί τῆς ἀδενοσίνης GMP καί AMP.

Στή βιοσύνθεση τῶν νουκλεοτιδίων μέ πυριμιδινικές βάσεις ἀρχίζει πρῶτα ὁ σχηματισμός τῆς βάσεως καί ἔπειτα ἀντιδρᾷ ἡ βάση μέ τό PRPP. Ἔτσι σχηματίζεται κατ' ἀρχήν ὁ μονοφωσφορικός ἐστέρας τῆς οὐριδίνης (UMP). Ἀπό τό UMP σχηματίζονται τά CMP καί TMP.

Γιά τό σχηματισμό τῆς πυριμιδινικῆς βάσεως γίνεται ἡ παρακάτω ἀντίδραση πού καταλύεται ἀπό τό ἐνζυμο συνθετάση τοῦ καρβαμυλοφωσφορικοῦ.

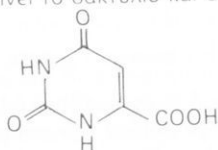


Τό καρβάμυλο - φωσφορικό αντιδρά με άσπαρτικό όξύ καί σχηματίζει τό καρβαμυλο-άσπαρτικό σύμφωνα μέ τήν αντίδραση:



άσπαρτικό καρβαμυλοφωσφορικό καρβαμυλοάσπαρτικό

Τό καρβαμυλοάσπαρτικό κλείνει τό δακτύλιο καί όξειδώνεται σέ όροτικό όξύ:



Τό όροτικό όξύ αντιδρά μέ τή ριβόζη - 5 - πυροφωσφορικό καί μέ άποκαρβοξυλίωση καταλήγει σέ UMP.

Τά δεσοξυπαράγωγα τών πυριμιδινικών νουκλεοτιδίων γίνονται μέ είδική άναγωγή τοῦ CDP όποτε σχηματίζεται τό δεσοξυ CDP ή dCDP. Άπό τό dCDP παράγεται τό dUMP καί άπό τό dUMP τό dTMP. Κατά άνάλογο τρόπο παράγονται καί τά δεσοξυπαράγωγα τών πουρινικών νουκλεοτιδίων: Τά ADP καί GDP άνάγονται άντίστοιχα σέ dADP καί dGDP.

Τά μονοφωσφορικά νουκλεοσίδια μποροῦν νά μετατραποῦν σέ διφωσφορικά νουκλεοσίδια μέ τήν καταλυτική δράση μιās κινάσης. Ό δότης τοῦ φωσφορικοῦ όξέος εἶναι τό ATP. Παράδειγμα εἶναι ό σχηματισμός τοῦ UDP πού καταλύεται άπό τήν UMP κινάση σύμφωνα μέ τήν αντίδραση:



Ό σχηματισμός τοῦ ADP καταλύεται άπό τήν AMP κινάση πού λέγεται καί **μυοκινάση**, σύμφωνα μέ τήν αντίδραση:



Άλλα ένζυμα πού λέγονται **κινάσες τών διφωσφορικών νουκλεοσιδίων** καταλύουν τή μετατροπή τών διφωσφορικών νουκλεοσιδίων σέ τριφωσφορικά νουκλεοσίδια σύμφωνα μέ τή γενική αντίδραση:



όπου: N_1 καί N_2 μποροῦν νά εἶναι όποιαδήποτε άπό τά πέντε ριβονουκλεοσίδια ή δεσοξυριβονουκλεοσίδια.

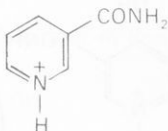
14.4 Συνένζυμα πού περιέχουν νουκλεοτίδια.

Μέχρι τώρα αναφέραμε σέ πολλές μεταβολικές οδούς τά συνένζυμα NAD, NADP, FAD καί συνένζυμο A(CoA). Είπαμε πώς εἶναι ἐνώσεις πού χρειάζονται σέ πολύ μικρές (καταλυτικές) συγκεντρώσεις, γιατί συνεχῶς ἀναπαράγονται καί ἔτσι μποροῦν νά ξαναχρησιμοποιηθοῦν.

Τά NAD, NADP καί FAD εἶναι φορεῖς ὑδρογόνων ἐνῶ τό CoA εἶναι φορέας ἀκυλίου.

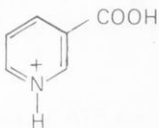
Οἱ ἐνώσεις αὐτές συντίθενται ἀπό τίς βιταμίνες πού παίρνομε μέ τίς τροφές ἀφού ὁμως ἀντιδράσουν μέ νουκλεοτίδια. Τό NAD = νικοτινάμιδο - ἀδενίνο - δι-νουκλεοτίδιο καί τό NADP = φωσφορικός ἐστέρας τοῦ NAD συντίθενται ἀπό τή βιταμίνη **νιασίνη** (πρίν τήν ἔλεγαν **νικοτιναμίδιο**, ἀλλά γιά νά μήν μπερδεύεται μέ τή **νικοτίνη** ἀποφάσισαν νά τή λένε νιασίνη).

Ἡ νιασίνη ἔχει τόν τύπο:

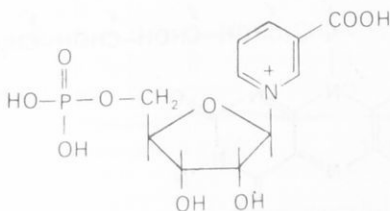


Ἡ σύνθεση τοῦ NAD γίνεται στό ἥπαρ καί στά ἐρυθρά αἰμοσφαίρια πού ἔχουν τά ἀπαιτούμενα ἐνζυμα.

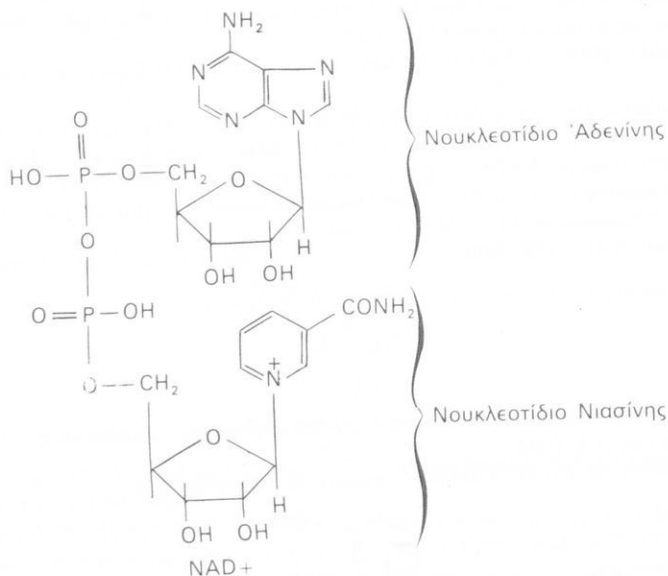
Ἡ νιασίνη πρέπει νά ὑδρολυθεῖ πρῶτα σέ νικοτινικό ὅξύ:



Τό νικοτινικό ὅξύ θά ἀντιδράσει μέ τό PRPP (5 - φωσφο - ριβόζη - 1 - πυροφωσφορικό) γιά νά σχηματισθεῖ τό νουκλεοτίδιο τοῦ νικοτινικοῦ ὁξέος:

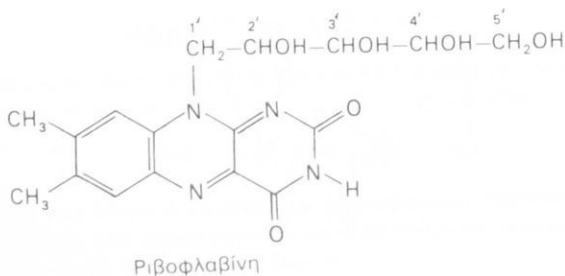


Στή συνέχεια αυτό θα αντιδράσει με ATP και γλουταμίνη που θα δώσει την αμινο ομάδα στο καρβοξύλιο, για να συντεθεί το NAD:

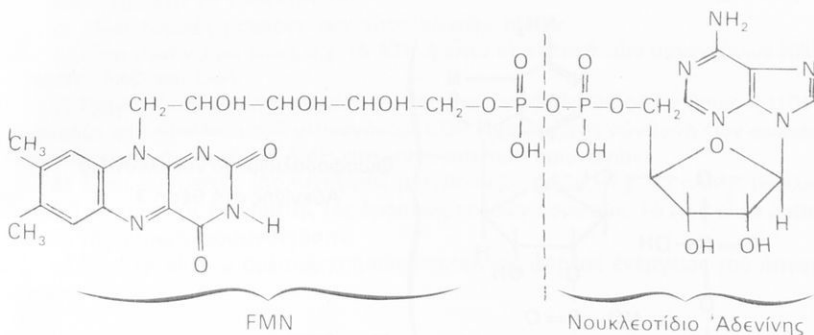


Τό NADP σχηματίζεται από τό NAD με ATP καί φωσφορυλιώνεται τό 2' ύδροξύλιο τής άδενοσίνης του NAD.

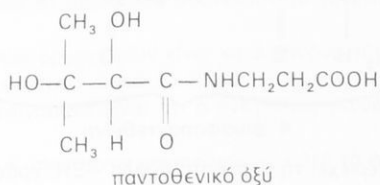
Τό FAD = Φλαβίνο - Άδενίνο - δινουκλεοτίδιο συντίθεται από τή βιταμίνη **ριβοφλαβίνη**:



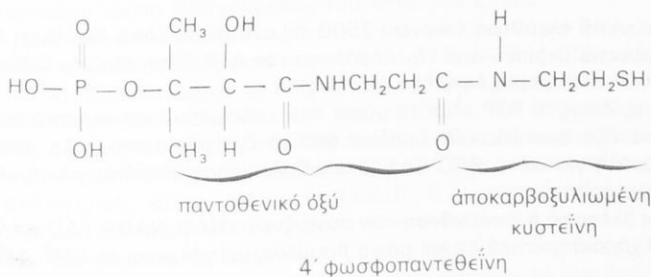
Ή έστεροποίηση του 5' άνθρακα τής ριβόζης με φωσφορικό όξύ γίνεται με ATP καί δίνει τό συνένζυμο Φλαβίνο - Μονο - Νουκλεοτίδιο (FMN). Με τήν καταλυτική δράση ενός άλλου ένζυμου τό FMN αντιδρά με ένα άλλο ATP καί σχηματίζεται τό FAD:



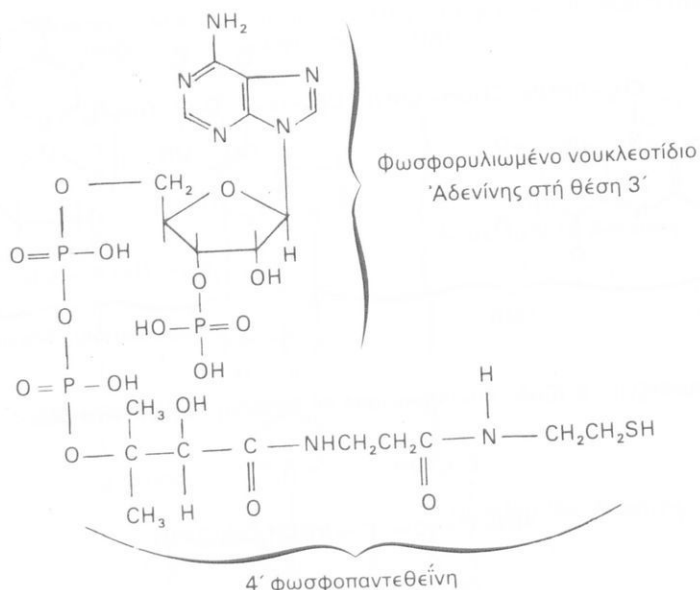
Τό συνένζυμο Α (CoA) συντίθεται από τή βιταμίνη **παντοθενικό όξύ**:



Ἡ βιταμίνη αὐτή ἀντιδρᾷ ἀρχικά μέ ATP καί τό ἀμινοξύ κυστεΐνη, πού ἀφοῦ συνδεθεῖ, ἀποκαρβοξυλιώνεται καί σχηματίζεται ἡ 4' - φωσφοπαντεθεΐνη:



Ἡ 4' φωσφοπαντεθεΐνη ἀντιδρᾷ μέ ATP καί δίνει τό συνένζυμο Α:



Τό CoA έπειδή περιέχει τή μερκάπτο ομάδα $-SH$, γράφεται συχνά $CoASH$. Ἡ $-SH$ ομάδα εἶναι ἐκείνη πού συνδέεται μέ τό ἀκύλιο ὅταν τό μεταφέρει. Π.χ. στό ἀκετυλοCoA σχηματίζεται ὁ δεσμός $-S-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-CH_3$. Ὅταν ὑδρολυθεῖ τό ἀκετυλοCoA σέ ὀξικό ὅξύ καί CoA σύμφωνα μέ τήν ἀντίδραση:



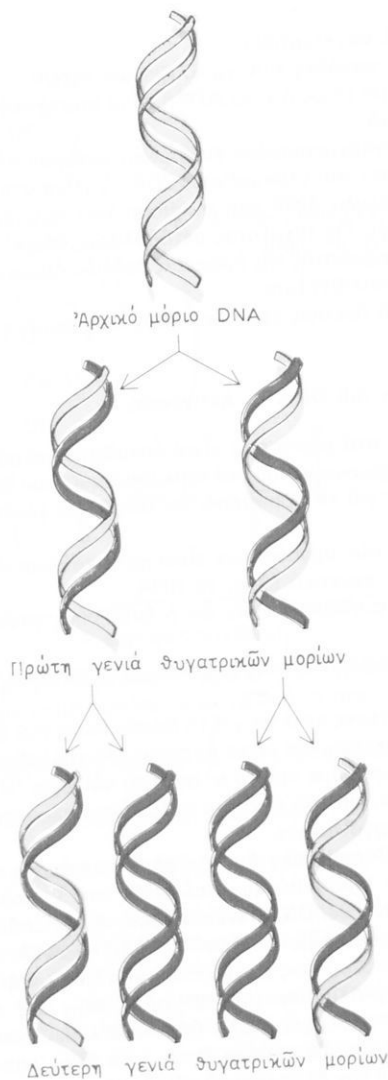
ἐλευθερώνεται ἐλεύθερη ἐνέργεια 7500 cal ἀνά mole. Τόση ἐλεύθερη ἐνέργεια ἐλευθερώνεται περίπου ἀπό τήν ὑδρόλυση τοῦ ATP. Ἔτσι τό CH_3COCoA ὅπως καί τό ATP εἶναι μόριο ὑψηλῆς ἐνέργειας.

Ἐπίσης, ὅπως τό ATP εἶναι τό μόριο πού χρησιμοποιεῖται περισσότερο γιά τή μεταφορά τῶν φωσφορικῶν ομάδων ἀπό τό ἓνα μόριο στό ἄλλο, ἔτσι καί τό CH_3COCoA ἢ γενικά τό $RCOCoA$ (ἀκυλοCoA) χρησιμοποιεῖται γιά τή μεταφορά τῶν ἀκυλο ομάδων.

Ὅπως βλέπομε, ἡ βιοσύνθεση τῶν συνένζυμων NAD, NADP, FAD καί CoA ἔχει τό κοινό χαρακτηριστικό ὅτι σέ μόριο βιταμίνης μεταφέρεται τό AMP τμήμα ἐνός ATP.

14.5 Ὁ ρόλος τῶν νουκλεοτιδίων στόν ὀργανισμό.

Τά νουκλεοτίδια εἶναι σημαντικά συστατικά τοῦ ὀργανισμοῦ καί παίρνουν μέρος σχεδόν σέ ὅλες τίς μεταβολικές ὁδοῦς.



Σχ. 14.6α.

Ήμισυντηρητική σύνθεση του DNA.

Θενται με τη συνεχή διαδοχική προσθήκη ενός νουκλεοτιδίου στο άλλο μέχρι που να τελειώσει η αλυσίδα, αλλά αρχικά σχηματίζονται ξεχωριστά κομμάτια της αλυσίδας που αποτελούνται από μερικές βάσεις.

Τα κομμάτια αυτά ενώνονται μεταξύ τους με φωσφοδιεστερικό δεσμό και σχηματίζουν ολόκληρη τη νέα αλυσίδα του DNA.

Έτσι ο μηχανισμός της συνθέσεως του DNA γίνεται εξαιρετικά περίπλοκος και χρειάζεται διάφορα ένζυμα. Έπειδή σχηματίζεται νέα αλυσίδα που είναι συμπληρωματική της παλιάς, συμπεραίνεται ότι η παλιά αλυσίδα χρησιμοποιείται ως καλούπι για τη σύνθεση της νέας. Αν σχηματικά παραστήσουμε το DNA_π.

ως

$$\begin{array}{ccccccccccccccc} \text{A} & - & \text{A} & - & \text{T} & - & \text{G} & - & \text{T} & - & \text{C} & - & \text{A} & - & \text{G} & - & \text{T} & - & \text{T} & - & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{G} & - & \text{A} & - & \text{A} & - & \text{A} & - & \text{T} \\ \text{T} & - & \text{T} & - & \text{A} & - & \text{C} & - & \text{A} & - & \text{G} & - & \text{T} & - & \text{C} & - & \text{A} & - & \text{A} & - & \text{G} & - & \text{G} & - & \text{C} & - & \text{T} & - & \text{T} & - & \text{T} & - & \text{A} \end{array}$$

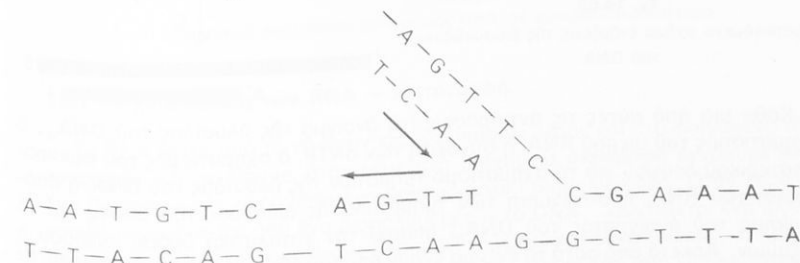
τά DNA_N θα είναι

$$\begin{array}{ccccccccccccccc} \text{A} & - & \text{A} & - & \text{T} & - & \text{G} & - & \text{T} & - & \text{C} & - & \text{A} & - & \text{G} & - & \text{T} & - & \text{T} & - & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{G} & - & \text{A} & - & \text{A} & - & \text{A} & - & \text{T} \\ \text{T} & - & \text{T} & - & \text{A} & - & \text{C} & - & \text{A} & - & \text{G} & - & \text{T} & - & \text{C} & - & \text{A} & - & \text{A} & - & \text{G} & - & \text{G} & - & \text{C} & - & \text{T} & - & \text{T} & - & \text{T} & - & \text{A} \end{array}$$

καί

$$\begin{array}{ccccccccccccccc} \text{A} & - & \text{A} & - & \text{T} & - & \text{G} & - & \text{T} & - & \text{C} & - & \text{A} & - & \text{G} & - & \text{T} & - & \text{T} & - & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{G} & - & \text{A} & - & \text{A} & - & \text{A} & - & \text{T} \\ \text{T} & - & \text{T} & - & \text{A} & - & \text{C} & - & \text{A} & - & \text{G} & - & \text{T} & - & \text{C} & - & \text{A} & - & \text{A} & - & \text{G} & - & \text{G} & - & \text{C} & - & \text{T} & - & \text{T} & - & \text{T} & - & \text{A} \end{array}$$

(Μέ τα κόκκινα γράμματα είναι η νέα αλυσίδα που έγινε από dNTP). Για να γίνει αυτό η έλικα του DNA_π θα πρέπει να ανοίγει π.χ.:



Αφού ανοίξει η έλικα του DNA_π αρχίζουν και προσθέτονται ένα-ένα τα νουκλεοτίδια έτσι ώστε οι βάσεις τους να είναι συμπληρωματικές με τις βάσεις του DNA_π. Η πρόσθεση έχει αποδειχθεί ότι γίνεται κατά τη φορά που δείχνουν τα βέλη.

Ταυτόχρονα τα νουκλεοτίδια πρέπει να ενωθούν έτσι, ώστε να σχηματισθεί μεταξύ τους ο φωσφοδιαστερικός δεσμός.

Βρέθηκε ότι τα υποστρώματα για τη σύνθεση είναι τα 5' dNTP και ο φωσφοδιαστερικός δεσμός γίνεται μεταξύ του 5' άνθρακα του ενός νουκλεοτιδίου και του 3' άνθρακα του άλλου. Αυτό σημαίνει πως το φωσφορικό στή θέση 5' του δεύτερου νουκλεοτιδίου αντιδρά με την αλκοολομάδα στή θέση 3' του πρώτου νουκλεοτιδίου και έλευθερώνεται πυροφωσφορικό (PPi). Η σύνθεση, λέμε, γίνεται κατά τη φορά 5' → 3'.

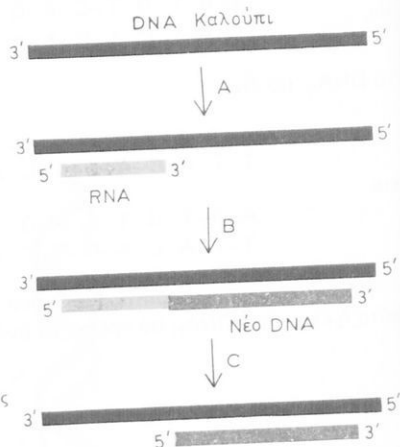
Για τη σύνθεση του DNA απαραίτητα πρέπει να υπάρχει κάποιο αρχικό μικρό πολυνουκλεοτίδιο (περίπου εκατό νουκλεοτίδια). Σ' αυτό το μικρό πολυνουκλεοτίδιο, που για το E. coli είναι RNA αρχίζουν και συνδέονται ένα - ένα τα dNMP.

Όταν αντιγραφεί ένα μεγάλο μέρος της αλυσίδας του DNA, τότε αποχωρίζεται το αρχικό RNA. Το RNA συντίθεται από NTP με καλούπι το ίδιο DNA_π. Έτσι η



έναρξη της βιοσυνθέσεως του DNA μπορεί να παρασταθεί σχηματικά με το πιο κάτω προτεινόμενο σχήμα 14.6β.

Αφού αποχωρισθεί το RNA, ολοκληρώνεται η αντιγραφή του DNA και τα διάφορα κομμάτια του νέου DNA καθώς και το σημείο του παλιού DNA_π που άνοιξε για να αρχίσει η σύνθεση, συνδέονται και έτσι αποτελούν το DNA_N, πιστό αντίγραφο του DNA_π.



Σχ. 14.6β.

Προτεινόμενο σχήμα ένάρξεως της βιοσυνθέσεως του DNA.

Κάθε μία από αυτές τις αντιδράσεις (τό άνοιγμα της αλυσίδας του DNA_π, ο σχηματισμός του μικρού RNA, ή σύνδεση των dNTP, ο σχηματισμός του φωσφοδιεστερικού δεσμού για το σχηματισμό τμημάτων της αλυσίδας του DNA_N και το σπάση του RNA, ή συνένωση των τμημάτων της αλυσίδας του DNA_N και το κλείσιμο του ανοίγματος του DNA_π) απαιτεί την καταλυτική δράση ενζύμων ή ενζύμων. Άρκετά από αυτά τα ένζυμα έχουν απομονωθεί και χαρακτηρισθεί όχι όμως όλα. Πολλά ακόμα έχουν να γίνουν στο πεδίο αυτό της έρευνας.

Ένα από τα χαρακτηριστικά στα εуκαρυωτικά κύτταρα είναι ότι τα DNA είναι πολύ μεγάλα. Το μ.β. τους είναι γύρω στα 50 δισεκατομμύρια και κάθε χρωμόσωμα φαίνεται ότι αποτελείται από ένα μόριο DNA.

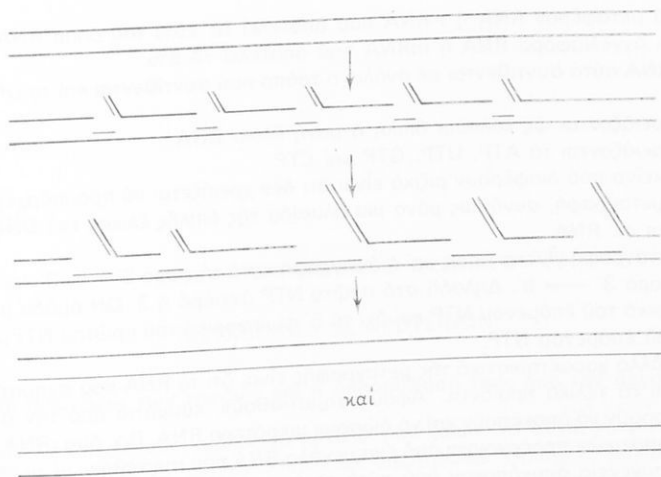
Ένα άλλο είναι ότι μερικά τμήματά τους επαναλαμβάνονται πολλές φορές στο μόριο των DNA.

Επίσης ότι τα DNA των εуκαρυωτικών κυττάρων είναι συνδεδεμένα με σχετικά μικρές (μ.β. 10.000 — 20.000) βασικές πρωτεΐνες (περιέχουν πολλές λυσίνες ή αργινίνες) που λέγονται **ιστόνες**. Ο συνδυασμός αυτός DNA-πρωτεϊνών παρουσιάζεται ως ίνα, η οποία ονομάζεται **χρωματίνη**.

Η αντιγραφή του DNA των εуκαρυωτικών κυττάρων γίνεται ημισυντηρητικά. Το DNA_π όμως ανοίγει σε πολλά σημεία σε αντίθεση με τα προκαρυωτικά κύτταρα που ανοίγει σε ένα συγκεκριμένο σημείο.

Μελέτες που έγιναν με ένα μεγάλο χρωμόσωμα κάποιας μύγας που έχει 62 εκατομμύρια ζευγάρια βάσεων και μήκος 2,1 cm, έδειξαν ότι η αλυσίδα αυτού του DNA σπάει σε 6000 περίπου μεριές από όπου αρχίζει η αντιγραφή. Έτσι, η ολική αντιγραφή του DNA γίνεται σε 3 λεπτά.

Ο τρόπος αυτός της αντιγραφής παριστάνεται σχηματικά στο σχήμα 14.6γ.



Σχ. 14.6γ.

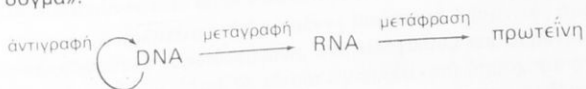
Σχηματική παράσταση αντίγραφης DNA σε εύκαρυωτικά κύτταρα.

14.7 Η βιοσύνθεση των RNA — Μεταγραφή.

Τό DNA εκτός από τό νά αντιγράφεται παίρνει μέρος καί στο φαινόμενο τής **μεταγραφής**. Όπως είδαμε, όταν λέμε στή Βιοχημεία **αντίγραφή** έννοοῦμε ὅτι ἀπό ἕνα βιοπολυμερές παράγεται ἕνα πανομοιότυπο βιοπολυμερές. Όταν λέμε μεταγραφή έννοοῦμε ὅτι ἀπό ἕνα βιοπολυμερές — τό DNA — συντίθεται ἕνα ἄλλο βιοπολυμερές (RNA) μέ τούς ἴδιους δεσμούς, τούς φωσφοδιεστερικούς. Ἡ πρωτοταγομένη δομή τοῦ RNA ὅμως δέν εἶναι ἡ ἴδια, ἀλλά καθορίζεται ἀπό τή πρωτοταγή δομή τοῦ DNA.

Ὁ ὅρος αὐτός χρησιμοποιήθηκε γιά νά διακρίνομε τή μεταγραφή ἀπό τή μετάφραση. Κατά τή μετάφραση, ἕνα βιοπολυμερές — τό RNA — καθορίζει μέ τήν πρωτοταγή του δομή τή σύνθεση ἑνός ἄλλου βιοπολυμεροῦς — μιᾶς πρωτεΐνης πού δέν ἔχει τούς ἴδιους, ἀλλά διαφορετικούς δεσμούς, τούς πεπτιδικούς — ἀπό τό RNA.

Ἔτσι ἡ πορεία τής βιοσυνθέσεως τῶν πρωτεϊνῶν ἀκολουθεῖ τό λεγόμενο «κεντρικό δόγμα».



Καί ἐδῶ οἱ περισσότερες πληροφορίες μᾶς ἔρχονται ἀπό πειράματα πού ἔγιναν μέ τό *E. coli*.

Τά κύτταρα περιέχουν τρία βασικά εἶδη RNA:

— Τό ριβοσωμιακό RNA ἢ rRNA πού ἀποτελεῖ τό 80% τοῦ ὅλου RNA τοῦ κυττάρου.

- Τό μεταφέρον RNA ή t-RNA πού αποτελεί τό 15% τοῦ ὅλου RNA καί
- τό ἀγγελιαφόρο RNA ή mRNA πού αποτελεί τό 5%.

Τά RNA αὐτά συντίθενται μέ ἀνάλογο τρόπο πού συντίθενται καί τά DNA. Δηλαδή:

- Χρειάζονται ὡς καλούπι διπλή ἢ μονή ἑλικά DNA.
- Χρειάζονται τά ATP, UTP, GTP καί CTP.

Σέ ἐκεῖνο πού διαφέρουν ριζικά εἶναι ὅτι δέν χρειάζεται νά προϋπάρχει RNA.

Στή μεταγραφή, συνήθως μόνο μία ἀλυσίδα τῆς διπλῆς ἑλίκας τοῦ DNA μεταγράφεται σέ RNA.

Ἡ μεταγραφή γίνεται ὅπως καί ἡ ἀντιγραφὴ κατὰ τή φορά $5' \longrightarrow 3'$ καί ὄχι κατὰ τή φορά $3' \longrightarrow 5'$. Δηλαδή στό πρῶτο NTP ἀντιδρᾷ ἡ $3'$ OH ὁμάδα μέ τό $5'$ φωσφορικό τοῦ ἐπόμενου NTP καί ὄχι τό $5'$ φωσφορικό τοῦ πρώτου NTP μέ τό $3'$ - OH τοῦ ἐπόμενου NTP.

Ἐνα ἄλλο χαρακτηριστικό τῆς μεταγραφῆς εἶναι ὅτι τά RNA πού σχηματίζονται δέν εἶναι τά τελικά προϊόντα. Ἀφοῦ σχηματισθοῦν, κομμάτια ἀπό τήν ἀλυσίδα τους μποροῦν νά ἀποκοποῦν καί νά δώσουν μικρότερα RNA. Π.χ. δύο rRNA κυττάρων θηλαστικῶν προέρχονται ἀπό ἕνα μεγάλο RNA πού συντέθηκε μέ μεταγραφὴ καί σέ συνέχεια ἀποκόπηκαν ἀπό αὐτό τά δύο rRNA.

ΜΕΤΑΒΟΛΙΣΜΟΣ ΠΡΩΤΕΪΝΩΝ

Πρωτεΐνες περιέχουν κυρίως τα κρέατα των ζώων, τα αυγά, το γάλα και τα προϊόντα τους, αλλά και μερικά όσπρια και δημητριακά. Όρισμένα μάλιστα όπως είναι η σόγια, φυτό κυρίως ασιατικών χωρών, είναι πολύ πλούσια σε πρωτεΐνες. Στο κεφάλαιο για τις πρωτεΐνες είδαμε ότι ο ρόλος τους στον οργανισμό είναι πολλαπλός.

Τό κύριο καί βασικό παράγωγο τῶν α - ἀμινοξέων εἶναι οἱ διάφορες πρωτεΐνες — δομικές καί λειτουργικές — τοῦ ὀργανισμοῦ.

— δομικές και λειτουργικές — του οργανισμού.
Εκτός από τις πρωτεΐνες, παράγωγα των α-άμινοξέων είναι ορισμένες σημαντικές ενώσεις του οργανισμού όπως είναι π.χ. οι **πορφυρίνες** που είναι συστατικά της αιμης, ή **χολίνη** και **αϊθανολαμίνη** που είναι συστατικά των νουκλεϊνικών όξεων. Επίσης **ο-πουρίνες** και **πυριμιδίνες** που είναι συστατικά των νουκλεϊνικών όξεων. Επίσης εϊρισμένες ορμόνες, ή **κρεατίνη** και ορισμένες βιολογικά δραστικές άμίνες, όπως εϊ-
ναι οι **νευροδιαβιβαστές νορεπινεφρίνη, άκετυλοχολίνη** και **σεροτονίνη**, εϊναι πα-
νά οι **α-άμινοξέα** που υπάρχουν στίς πρωτεΐνες
ράγωγα των α-άμινοξέων. Από τά εϊκοσι άμινοξέα που υπάρχουν στίς πρωτεΐνες
τά δώδεκα μπορούν νά συντεθοϋν μέσα στά κύτταρα του ένήλικα ανθρώπου.
Επομένως δέν τοϋ εϊναι άπαραίτητα. Τά άλλα όκτώ καί συγκεκριμένα ή λευκίνη, ή-
σολευκίνη, βαλίνη, λυσίνη, μεθειονίνη, θρεονίνη, φαινυλαλανίνη καί θρυπτοφάνη
εϊναι άπαραίτητα, γιατί εϊτε δέν συντίθενται καθόλου ή συντίθενται σέ ποσότjτες
πού δέν εϊναι άρκτές. Στά παιδιά εϊναι άπαραίτητα επί πλέον τά άμινοξέα άργινίνη
καί ιστιδίνη. Επομένως τά άμινοξέα αυτά πρέπει νά περιέχονται στίς πρωτεΐνες

πού τρώμε. Τα κρέατα γενικά έχουν πρωτεΐνες με όλα τα απαραίτητα αμινοξέα. Όμως η ζελατίνη του κρέατος δεν περιέχει τη θρυπτοφάνη που είναι απαραίτητα αμινοξέα για τον οργανισμό. Οι πρωτεΐνες που περιέχουν όλα τα απαραίτητα αμινοξέα λέμε ότι είναι πρωτεΐνες υψηλής βιολογικής αξίας. Οι πρωτεΐνες των φυτών είναι χαμηλής βιολογικής αξίας αν και ο συνδυασμός όρισμένων από αυτά μπορεί να έχουν πρωτεΐνες με υψηλή βιολογική αξία.

15.2 Κοινές αντιδράσεις των α - αμινοξέων.

Όλα τα α - αμινοξέα, με ελάχιστες εξαιρέσεις, όταν πρόκειται να καταβολισθούν ή και να μετατραπούν σε άλλες ενώσεις εκτός από τις πρωτεΐνες, παίρνουν μέρος σε όρισμένες χαρακτηριστικές αντιδράσεις, τις οποίες δεν έχουμε συναντήσει ως τώρα. Οι αντιδράσεις αυτές είναι κυρίως:

- Η **τρανσαμίνωση** και
- ή **απαμίνωση**.

15.2.1 Η τρανσαμίνωση.

Κατά την τρανσαμίνωση ένα α - αμινοξύ αντιδρά με ένα α - κετονοξύ. Το α - αμινοξύ γίνεται α - κετονοξύ και το α - κετονοξύ γίνεται α - αμινοξύ σύμφωνα με την αντίδραση:



Οι αντιδράσεις αυτές καταλύονται από τα ένζυμα αμινοτρανσφεράσες, ή τρανσαμινάσες. Στα ένζυμα αυτά είναι συνδεδεμένο το συνένζυμο φωσφορικός έστερας της πυριδοξάλης (PLP = Pyridoxal Phosphate). Ο PLP είναι παράγωγο της βιταμίνης Β₆. Κατά την τρανσαμίνωση ή αλδεϋδική ομάδα του PLP μετατρέπεται σε αμινομάδα και σχηματίζεται ο φωσφορικός έστερας της πυριδοξαμίνης (PMP) που στη συνέχεια ξαναγίνεται PLP. Οι πιο δραστικές αμινοτρανσφεράσες που βρίσκονται στα κύτταρα του οργανισμού είναι αυτές που καταλύουν τη μεταφορά της α - αμινομάδας ενός α - αμινοξέος στο α - κετογλουταρικό όξύ σύμφωνα με την αντίδραση:



και αυτές που μεταφέρουν την αμινομάδα στο πυροσταφυλικό όξύ σύμφωνα με την αντίδραση:

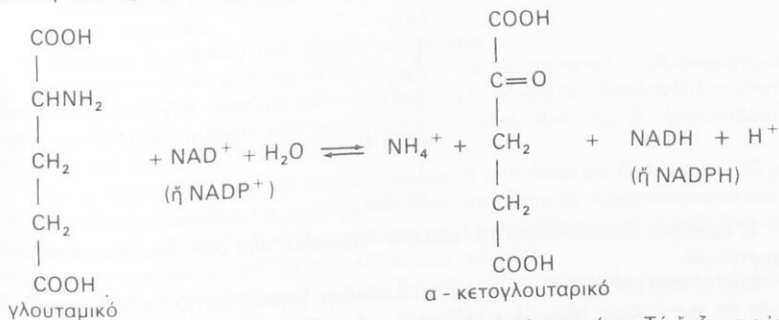


Τελικά η σχηματιζόμενη αλανίνη αντιδρά στην πρώτη αντίδραση και δίνει την αμινομάδα της στο α - κετογλουταρικό σχηματίζοντας γλουταμικό.

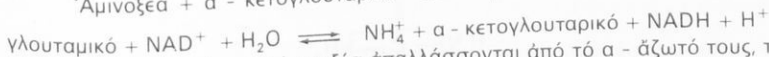
Έτσι, η πρώτη αντίδραση μετατροπής των περισσοτέρων αμινοξέων είναι η τρανσαμίνωσή τους με α - κετογλουταρικό ή πυροσταφυλικό για να δώσουν την αμινομάδα τους τελικά προς σχηματισμό του γλουταμικού όξους.

15.2.2 Άπαμίνωση.

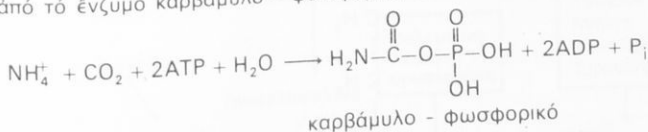
Ἡ πῶς σημαντικὴ ἀπαμίνωση α - ἀμινοξέων εἶναι ἡ ὀξειδωτικὴ ἀπαμίνωση τοῦ γλουταμικοῦ ὀξέος πού γίνεται σύμφωνα μέ τήν ἀντίδραση:



Τό ἔνζυμο πού τήν καταλύει εἶναι ἡ γλουταμική δεϋδρογονάση. Τό ἔνζυμο αὐτό εἶναι πολύ δραστικό στό ἥπαρ καί θεωρεῖται ὡς τό κεντρικό ἔνζυμο τοῦ καταβολισμοῦ τῶν περισσοτέρων ἀμινοξέων σύμφωνα μέ τίς ἀντιδράσεις:



Μέ αὐτόν τόν τρόπο τὰ ἀμινοξέα ἀπαλλάσσονται ἀπό τό α - ἄζωτό τους, τό ὁποῖο μετατρέπεται σέ ἀμμωνία καί μένει ἡ ἀλυσίδα τῶν ἀνθράκων τους. Ἡ ἀμμωνία στό ἥπαρ τοῦ ἀνθρώπου λαμβάνει μέρος ἀμέσως στήν ἀντίδραση πού καταλύεται ἀπό τό ἔνζυμο καρβαμυλο - φωσφορική συνθετάση:



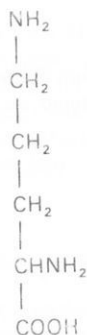
Τό καρβάμυλο - φωσφορικό ἐκτός ἀπό τή μεταβολική ὁδὸ συνθέσεως τῶν πυριμιδινῶν τήν ὁποία εἶδαμε, ἀκολουθεῖ καί μιά ἄλλη ὁδὸ στό ἥπαρ, πού ὁδηγεῖ στή σύνθεση τῆς οὐρίας.

15.3 Ὁ κύκλος τῆς οὐρίας — κατάληξη τοῦ α - ἄζωτου τῶν ἀμινοξέων.

Ὅπως ἀκριβῶς τό ἀκετυλοCoA, στὸν κύκλο τοῦ Krebs ἀκολουθεῖ μιά κυκλικὴ μεταβολικὴ ὁδὸ μέ ἀποτέλεσμα τό σχηματισμὸ CO₂, NADH καί FADH₂, ἔτσι καί τό καρβάμυλο - φωσφορικό ἀκολουθεῖ μιά κυκλικὴ μεταβολικὴ ὁδὸ, ἀποτέλεσμα τῆς ὁποίας εἶναι ὁ σχηματισμὸς τῆς οὐρίας:



Σ' αὐτὴν τή μεταβολικὴ ὁδὸ τό καρβάμυλο φωσφορικό ἀντιδρᾷ μέ τό α - ἀμινοξέο **ὀρνιθίνη**:

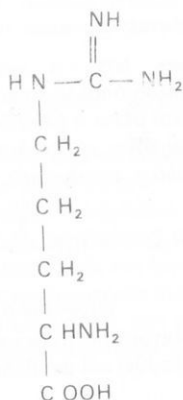


Ἡ ὀρνιθίνη εἶναι ἓνα ἀπὸ τὰ πολλὰ α - ἀμινοξέα πού δέν εἶναι συστατικά τῶν πρωτεϊνῶν.

Ἐπειτα ἀπὸ μιά διαδόχικὴ σειρὰ ἀντιδράσεων ξανασχηματίζεται ἡ ὀρνιθίνη ἡ ὁποία θά ἀντιδράσῃ πάλι μὲ καρβύμυλο - φωσφορικό κ.ο.κ.

Χαρακτηριστικά σημεῖα αὐτοῦ τοῦ κύκλου:

α) Ἐνα μόριο ἀσπαρτικού προσφέρει τὴν α - ἀμινομάδα του καὶ σχηματίζεται τὸ α - ἀμινοξύ ἀργινίνη:



β) Ἡ ἀργινίνη μὲ τὴν καταλυτικὴ δράση τοῦ ἐνζύμου ἀργινάση (ὕδρολάση) ὑδρολύεται σὲ οὐρία καὶ ὀρνιθίνη.

γ) Γιά κάθε μόριο οὐρίας πού σχηματίζεται στὸν κύκλο, καταναλίσκονται δύο μόρια ATP.

Ἡ οὐρία εἶναι ἡ κατάληξη τοῦ α - ἀμινοαζώτου τῶν α - ἀμινοξέων, ἀποβάλλεται μὲ τὰ οὔρα καὶ εἶναι τὸ πολυπληθέστερο ἀζωτοῦχο συστατικὸ τῶν οὔρων. Ἄν μετρήσουμε τὸ ἀζωτο τῶν οὔρων, θά ἔχομε μίαν ἔνδειξη τοῦ πόσα ἀμινοξέα καταβολίσθηκαν καὶ ἐπομένως πόσες πρωτεΐνες καταβολίσθηκαν.

15.4 Ὁ καταβολισμὸς τῆς ἀνθρακικῆς ἀλυσίδας τῶν α - ἀμινοξέων.

Ἀφοῦ τὰ περισσότερα ἀμινοξέα ἀπαλλαγοῦν ἀπὸ τὴν α - ἀμινομάδα τους μὲ τὴν

τρανσαμίνωση καί τήν ὀξειδωτική ἀπαμίνωση, ἡ ἀνθρακική ἀλυσίδα πού μένει ἀκολουθεῖ διαφορετική γιά τό κάθε ἀμινοξύ καταβολική ὁδó.

Ἐτσι τά ἀμινοξέα καταλήγουν σέ:

- ἈκετυλοCoA ἢ ἀκετοακέτυλοCoA
- Πυροσταφυλικό.

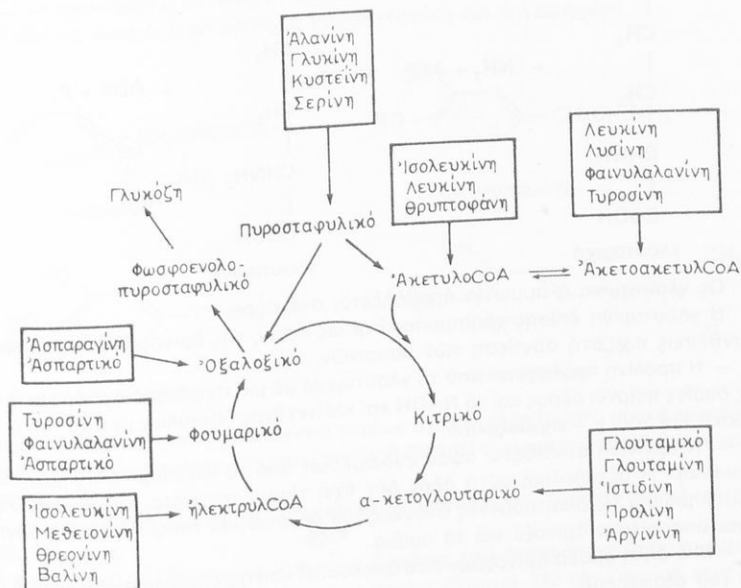
— Διάφορα ἐνδιάμεσα τοῦ κύκλου τοῦ Krebs.

Ἐκεῖνα πού καταλήγουν σέ ἀκετυλοCoA ἢ καί ἀκετοακέτυλοCoA ὀνομάζονται **κετογονικά ἀμινοξέα**, γιατί μιά ἀπό τίς μεταβολικές ὁδοῦς πού ἀκολουθεῖ τό ἀκετυλοCoA εἶναι ἡ βιοσύνθεση τῶν κετονοσωμάτων (ἀκετοξικό ὄξύ, β - ὑδροξυβουτυρικό ὄξύ καί ἀκετόνη).

Ἐκεῖνα πού καταλήγουν σέ πυροσταφυλικό ἢ στά διάφορα ἐνδιάμεσα τοῦ κύκλου τοῦ Krebs ὀνομάζονται **γλυκογονικά**, γιατί στό ἥπαρ τό πυροσταφυλικό καί τά ἐνδιάμεσα τοῦ κύκλου τοῦ Krebs μποροῦν νά ἀκολουθήσουν τή μεταβολική ὁδó τῆς γλυκονογενέσεως καί νά καταλήξουν σέ γλυκόζη.

Σημειώνεται ὅτι, ἀπό τό ἀκετυλοCoA ἢ ἀκετοακέτυλοCoA δέν μπορεῖ νά παραχθεῖ νέα γλυκόζη.

Οἱ ἀνθρακες τῶν ἀμινοξέων: ἰσολευκίνη, λυσίνη, φαινυλαλανίνη, τυροσίνη καί θρυπτοφάνη καταλήγουν καί σέ ἀκετυλοCoA ἢ ἀκετοακέτυλοCoA καί σέ ἐνδιάμεσο τοῦ κύκλου τοῦ Krebs. Ἐπομένως αὐτά τά ἀμινοξέα εἶναι καί κετογονικά καί γλυκογονικά.



Σχ. 15.4.

Κατάληξη τῶν ἀνθράκων τῶν εἴκοσι α - ἀμινοξέων τῶν πρωτεϊνῶν.

Από τα είκοσι α - αμινοξέα των πρωτεϊνών μόνο οι άνθρακες της λευκίνης καταλήγουν σε άκετυλοCoA και άκετοξικό όξύ. Η λευκίνη είναι το μόνο πλήρες κετογονικό αμινοξύ. Όλα τα άλλα 14 α - αμινοξέα είναι γλυκογονικά.

Εκείνο από τα γλυκογονικά αμινοξέα που συμβάλλει περισσότερο στη σύνθεση της γλυκόζης είναι η αλανίνη.

Στό σχήμα 15.4 φαίνεται η κατάληξη των ανθράκων των είκοσι α - αμινοξέων.

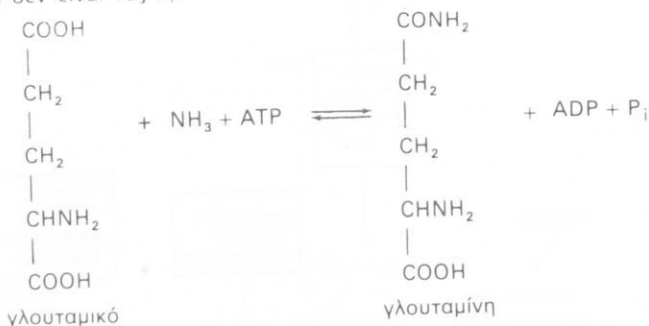
15.5 Η βιοσύνθεση των μη απαραίτητων α - αμινοξέων.

Τα α - αμινοξέα που βιοσυντίθενται στον ανθρώπινο οργανισμό, μπορούμε να τα κατατάξουμε σε πέντε ομάδες. Η κάθε ομάδα ακολουθεί μία κοινή βιοσυνθετική οδό.

— Μία είναι η ομάδα του α - κετογλουταρικού. Από αυτό και από την άμμωνία μπορεί να σχηματισθεί το γλουταμικό με τη γλουταμική δεϋδρογόνωση.

Από το γλουταμικό προέρχονται: η γλουταμίνη, η προλίνη και η αργινίνη.

— Η γλουταμίνη εκτός του ότι είναι συστατικό των πρωτεϊνών είναι και το μόριο που μεταφέρει την άμμωνία. Η ελεύθερη άμμωνία στον ανθρώπινο οργανισμό σε αυξημένες συγκεντρώσεις είναι τοξική. Έτσι, με τη δράση της γλουταμινικής συνθετάσης μπορεί να αντιδράσει με το γλουταμικό και να σχηματίσει γλουταμίνη ή οποια δέν είναι τοξική:



Ός γλουταμίνη ή άμμωνία αποβάλλεται στα ούρα.

Η γλουταμίνη επίσης χρησιμοποιείται ως δότης της αμινομάδας σε διάφορες συνθέσεις π.χ. στη σύνθεση των πουρινών.

— Η προλίνη προέρχεται από το γλουταμικό με μία σειρά από αντιδράσεις κατά τις οποίες παίρνει μέρος και το NADH και κλείνει ένας δακτύλιος μεταξύ του α - άνθρακα και του γ - καρβοξυλίου.

— Η αργινίνη συντίθεται αφού ενδιάμεσως από το γλουταμικό σχηματισθεί η όρνιθίνη. Η μεταβολική αυτή οδός δέν έχει τέτοια ταχύτητα στα παιδιά, γι' αυτό συμπληρώσει τις απαιτούμενες ανάγκες του οργανισμού τους. Γι' αυτό η αργινίνη είναι απαραίτητο αμινοξύ για τα παιδιά.

— Μία άλλη ομάδα αμινοξέων που ακολουθεί κοινή μεταβολική οδό είναι η ομάδα του οξαλοξικού.

Από το οξαλοξικό, με τρανσαμίνωση με γλουταμικό, σχηματίζεται το άσπαρτικό και αυτό με μία αντίδραση ανάλογη με την αντίδραση της γλουταμινικής συνθετάσης σχηματίζει την άσπαργίνη.

— Η επόμενη είναι η ομάδα του φωσφορικού έστερα του γλυκερικού όξέος σέ θέση 3 πού είναι ένδιάμεσο τής γλυκολύσεως.

Από αυτό συντίθεται ή σερίνη, ή γλυκίνη καί ή κυστεΐνη.

— Τέλος, από τό πυροσταφυλικό, μέ τρανσαμίνωση μέ γλουταμικό, σχηματίζεται ή άλανίνη καί από φαινυλαλανίνη μέ ύδροξυλίωση σχηματίζεται ή **τυροσίνη**.

Όπως βλέπομε όλα τά μή άπαραίτητα άμινοξέα έκτός από τήν τυροσίνη, μπορούν νά συνθέσουν τήν άνθρακική άλυσίδα τους άπό τήν άλυσίδα τών άνθράκων τής γλυκόζης, γιατί όλα τά ύποστρώματα άπό όπου άρχίζει ή σύνθεσή τους μπορούν νά προέλθουν άπό γλυκόζη.

15.6 Σημαντικά παράγωγα τών άμινοξέων.

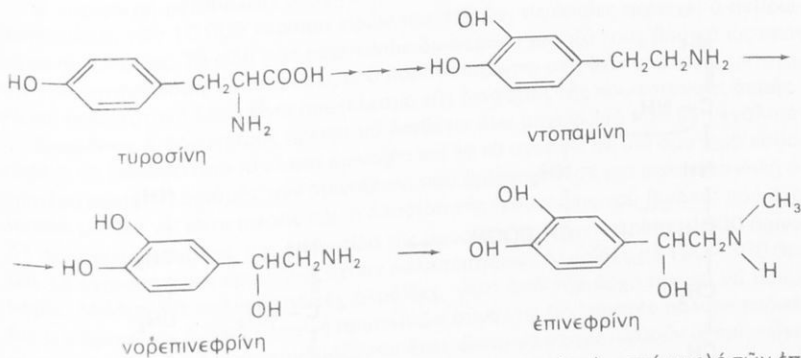
Από τά σημαντικότερα παράγωγα τών άμινοξέων είναι ό τετραπυρρολικός δακτύλιος τής αίμης.

Η σύνθεσή του άρχίζει άπό τήν άντίδραση του ήλεκτρυλCoA μέ τή γλυκίνη. Έτσι, τά άζωτα τής αίμης προέρχονται άπό τή γλυκίνη καί οι άνθρακες άπό τή γλυκίνη καί τό ήλεκτρικό όξύ.

Από άμινοξέα επίσης προέρχονται οι άμίνες:

α) Η **άκετυλοχολίνη**, γιά τή σύνθεση τής όποίας συμμετέχουν τά άμινοξέα σερίνη καί μεθειονίνη καθώς καί τό άκετυλοCoA.

β) Οι **κατεχολαμίνες**, οι όποιες προέρχονται άπό τήν τυροσίνη. Οι κυριότερες κατεχολαμίνες είναι ή έπινεφρίνη, ή νορεπινεφρίνη καί ή ντοπαμίνη.

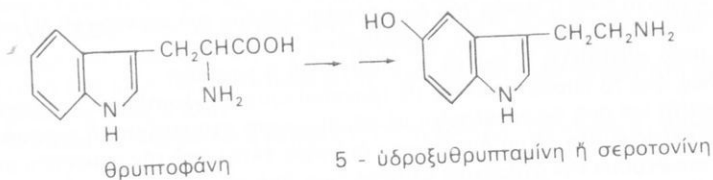


Οι κατεχολαμίνες αυτές συντίθενται κυρίως στόν έγκέφαλο, στό μυελό τών έπινεφριδίων καί στίς άπολήξεις τών νευρικών ίνών του συμπαθητικού νευρικού συστήματος.

Η νορεπινεφρίνη είναι ή νευροδιαβιβαστική ένωση του συμπαθητικού νευρικού συστήματος.

Η έπινεφρίνη καί νορεπινεφρίνη είναι όρμόνες πού έκκρίνονται άπό τό μυελό τών έπινεφριδίων κυρίως σέ περιπτώσεις άγχους (Stress). Μέ τήν έκκρισή τους έπηρεάζονται διάφορες λειτουργίες, όπως ή καρδιακή άπόδοση αίματος, ή ροή του αίματος καί ό μεταβολισμός τών κυττάρων.

γ) Η σεροτονίνη ή όποία προέρχεται άπό τή θρυπτοφάνη:



Συντίθεται στο κεντρικό νευρικό σύστημα όπου δρα ως νευροδιαβιβαστική ένωση ή επηρεάζει τη μετάδοση των μηνυμάτων στις νευρικές ίνες.

δ) Το γ - αμινοβουτυρικό οξύ (GABA) το οποίο προέρχεται από το γλουταμικό οξύ με αποκαρβοξυλίωση του α - άνθρακα.

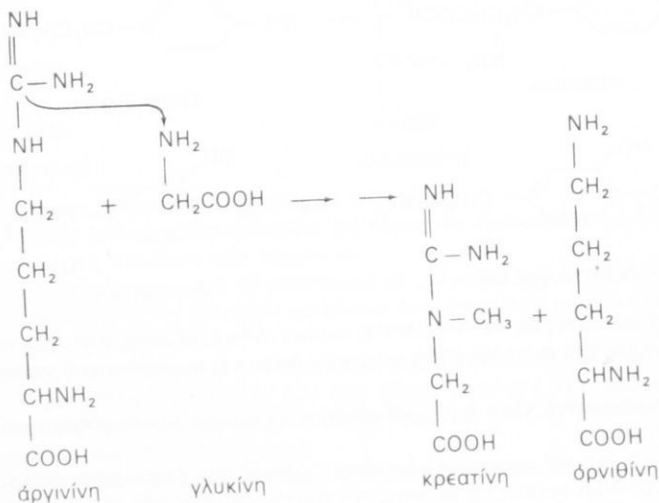
Σχηματίζεται σε μεγάλες ποσότητες στον εγκέφαλο και φαίνεται πως είναι αναστολέας της νευροδιαβίβασης.

ε) Η ισταμίνη ή οποία προέρχεται από την ιστιδίνη. Συντίθενται στα ιστιοκύτταρα και ελευθερώνεται από αυτά σε περιπτώσεις αναφυλαξίας ή αλλεργιών.

στ) Οι πολυαμίνες, πουτρεσκίνη, σπερμιδίνη και σπερμίνη προέρχονται από την όρνιθίνη.

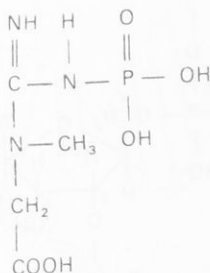
Η σπερμιδίνη και σπερμίνη φαίνεται πως συμμετέχουν στον καθορισμό της δομής του DNA και βρίσκονται σε μεγάλη συγκέντρωση στο σπέρμα.

ζ) Η κρεατίνη προέρχεται από άργινίνη και γλυκίνη με συμμετοχή και της μεθειονίνης:



Όταν ο σκελετικός μύς ήρεμεϊ, τότε σχεδόν όλη η κρεατίνη φωσφορυλιώνεται με ATP και σχηματίζεται η φωσφοκρεατίνη:

Ψηφιοποιήθηκε από το Ινστιτούτο Εκπαιδευτικής Πολιτικής



Ἡ φωσφοκρεατίνη σέ περιπτώσεις ανάγκης, δηλαδή ὅταν πάει νά ἐξαντληθεῖ τό ATP, φωσφορυλιώνει τό ADP μέ τή δράση τῆς κρεατίνης φωσφοκινάσης:



Ἡ φωσφοκρεατίνη πού βρίσκεται στούς μῦς εἶναι ἀρκετή γιά νά δώσει τό ἀπαιτούμενο γιά 2 - 3 δευτερόλεπτα μυκῆς συστολῆς. Αὐτός ὁ χρόνος εἶναι ἀρκετός γιά νά προλάβει νά συντεθεῖ νέο ATP μέ τήν ὀξειδωτική φωσφορυλίωση.

15.7 Ὁ μηχανισμός τῆς πρωτεῖνοςυνθέσεως — Ἡ μετάφραση.

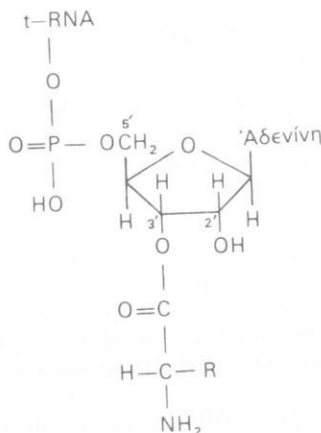
Ἡ κυριότερη μεταβολική ὁδός τῶν α - ἀμινοξέων εἶναι ἐκεῖνη πού ὁδηγεῖ στή βιοσύνθεση τῶν 10.000 περίπου εἰδῶν πρωτεῖνῶν, τίς ὁποῖες περιέχει ὁ ἀνθρώπινος ὀργανισμός. Τά εἶδη τῶν πρωτεῖνῶν διαφέρουν μεταξύ τους βασικά ὡς πρὸς τήν πρωτοταγή δομή. Οἱ διαφορές πού παρουσιάζονται στή δευτεροταγή, τριτοταγή καί τεταρτοταγή δομή εἶναι ἀποτέλεσμα τῆς διαφορᾶς τῆς πρωτοταγοῦς δομῆς.

Ἐπομένως ὁ ὀργανισμός πρέπει νά διαθέτει ἓνα μηχανισμό πού μέ μεγάλη ἀκρίβεια νά διαλέγει ἀπό τά εἴκοσι ἀμινοξέα καί νά τά συνδέει σέ μιά αὐστηρά καθορισμένη σειρά. Ὁ ἀριθμός τῶν ἀμινοξέων, πού βρίσκονται σέ μιά πολυπεπτιδική ἀλυσίδα μπορεῖ νά εἶναι μικρός π.χ. ἡ ἀλυσίδα τῆς ἰνσουλίνης τοῦ βωδίου πού ἔχει 51 ἀμινοξέα ἢ μεγάλος, π.χ. ἡ ἀλυσίδα τῆς μυοσίνης πού ἔχει περίπου 1800 ἀμινοξέα. Οἱ περισσότερες πρωτεΐνες ἔχουν πολυπεπτιδικές ἀλυσίδες, γιατί ἀπό τήν ἀρχή πρέπει νά ποῦμε νοξέα. Μιλάμε γιά πολυπεπτιδικές ἀλυσίδες, γιατί ἀπό τήν ἀρχή πρέπει νά ποῦμε ὅτι ὁ μηχανισμός βιοσυνθέσεως πρωτεῖνῶν συνθέτει ξεχωριστές πολυπεπτιδικές ἀλυσίδες οἱ ὁποῖες ἔπειτα συνδυάζονται ἔτσι, ὥστε νά σχηματισθοῦν οἱ πρωτεΐνες πού ἔχουν τεταρτοταγή δομή. Π.χ. ἡ ἀλβουμίνη τοῦ ὁροῦ τοῦ αἵματος μέ μ.β. 69.000 ἔχει τέσσερις πολυπεπτιδικές ἀλυσίδες. Ἡ γλουταμική δεϋδρογονάση μέ μ.β. 1.000.000 ἀποτελεῖται ἀπό 40 πολυπεπτιδικές ἀλυσίδες περίπου.

15.7.1 Βασικά στάδια πρωτεῖνοςυνθέσεως.

Τά βασικά στάδια τῆς πρωτεῖνοςυνθέσεως εἶναι τά ἀκόλουθα:

α) Τό ἀμινοξύ μέ τήν καταλυτική δράση εἰδικῆς συνθετάσης ἀντιδρᾷ μέ τό συγκεκριμένο t - RNA καί σχηματίζεται ὁ ἐστέρας τοῦ ἀμινοξέος μέ τήν ἐλεύθερη ἀλκοολομάδα τοῦ 3' ἄκρου τοῦ t - RNA. Ἐτσι σχηματίζεται τό ἀμινοακυλο - t - RNA:



“Αμινοακυλο - t - RNA

Η σύνθεση αυτή απαιτεί την κατανάλωση δύο μορίων ATP.

Γιά κάθε αμινοξύ υπάρχει τουλάχιστον μία αμινοακυλο - t - RNA συνθετάση.

Τά t - RNA είναι σχετικά μικρά πολυνουκλεοτίδια μέ 73 - 93 νουκλεοτίδια. Περίπου τά μισά νουκλεοτίδια του t - RNA σχηματίζουν διπλή έλικα. Μιά από τίς περιοχές τής αλυσίδας πού δέν σχηματίζει διπλή έλικα καί πού λέγεται **άντικωδική θηλεία**, περιέχει τρία στή σειρά νουκλεοτίδια πού λέγονται **άντικωδική μονάδα**. Αυτά κυρίως χαρακτηρίζουν τό είδικό t - RNA (σχ. 15.7α).

β) Αφού σχηματισθούν τά αμινοακυλο - t - RNA, θά αρχίσει ή πρωτεϊνοσύνθεση στα ριβοσώματα.

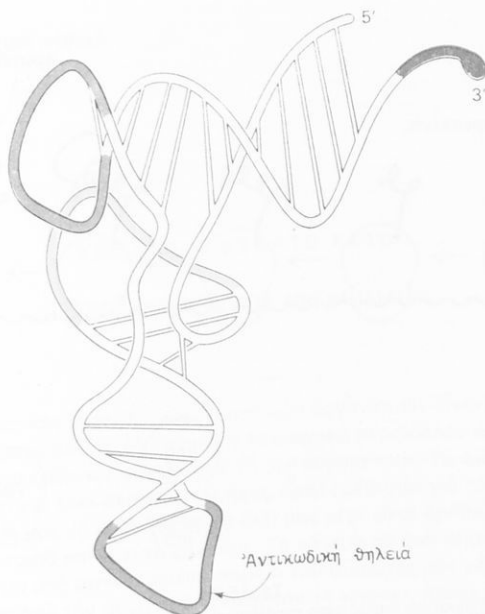
Τά ριβοσώματα βρίσκονται στό κυτοσόλιο καί είναι συμπλέγματα πρωτεϊνών καί r - RNA. Αποτελούνται βασικά από δύο τμήματα, ένα μεγάλο καί ένα μικρότερο.

Ορισμένα από τά **ριβοσώματα** προσδέονται σέ ένα μόριο m - RNA καί δημιουργούνται τά **πολυριβοσώματα** (σχ. 15.7β).

Η τριάδα των διαδοχικών βάσεων τής αντικωδικής μονάδας του αμινοακυλο - t - RNA μπορεί νά συνδεθεί μόνο μέ την τριάδα του m - RNA ή όποία έχει στή σειρά τίς συμπληρωματικές βάσεις τής αντικωδικής μονάδας. Δηλαδή, άν ή αντικωδική μονάδα του t - RNA είναι CGU, θά ένωθεί μέ τή θέση εκείνη του m - RNA πού έχει τριάδα GCA. Η τριάδα του m - RNA λέγεται κωδική μονάδα. Μέ αυτόν τον τρόπο τό συγκεκριμένο t - RNA μέ αντικωδική μονάδα π.χ. CGU πού είναι είδικό καί φέρνει μαζί του τό συγκεκριμένο αμινοξύ, π.χ. αλανίνη, θά προσδεθεί μέ τή συγκεκριμένη θέση του m - RNA μέ τριάδα GCA επάνω στό ριβόσωμα.

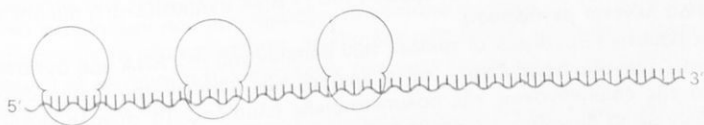
Στή συνέχεια θά έλθει τό αμινοακυλο - t - RNA μέ αντικωδική μονάδα συμπληρωματική τής επόμενης κωδικής μονάδας του m - RNA. Δηλαδή, άν ή επόμενη κωδική μονάδα είναι CUG, τότε θά προσδεθεί τό αμινοακυλο - t - RNA μέ αντικωδική μονάδα GAC πού θά έχει τό αμινοξύ λευκίνη.

Μετά την πρόσδεση του δεύτερου t - RNA, τό αμινοξύ από τό πρώτο t - RNA (άλανίνη) μεταφέρεται καί σχηματίζει πεπτιδικό δεσμό μεταξύ τής καρβοξυλομάδας τής αλανίνης καί τής αμινομάδας του δεύτερου (λευκίνη).



Σχ. 15.7α.

Σχηματική παράσταση ενός t - RNA. Διακρίνεται η αντικωδική θηλεία με την αντικωδική μονάδα.



Σχ. 15.7β.

Σχηματική παράσταση προσδέσεως των ριβοσωμάτων σε μία αλυσίδα m - RNA. Οι κάθετες γραμμές παριστάνουν τις βάσεις.

Έτσι τώρα το δεύτερο t - RNA έχει το διπεπτίδιο αλανυλ - λευκίνη. Ταυτόχρονα το t - RNA που έδωσε την αλανίνη απομακρύνεται από το ριβόσωμα. Με τον ίδιο τρόπο συνεχίζεται η επιμήκυνση της πολυπεπτιδικής αλυσίδας.

Τήν έναρξη και τον τερματισμό της πολυπεπτιδικής αλυσίδας επάνω στο m - RNA καθορίζουν συγκεκριμένες τριάδες νουκλεοτιδίων.

Όταν τελειώσει η σύνθεση της πολυπεπτιδικής αλυσίδας, αποχωρίζεται από το ριβόσωμα και το ριβόσωμα ελευθερώνεται από το m - RNA και χωρίζεται στις δύο του μονάδες (σχ. 15.7γ).

Από την παραπάνω σκιαγράφηση του μηχανισμού της πρωτεϊνσυνθέσεως παρατηρούμε ότι μία τριάδα βάσεων του m - RNA καθορίζει μέσω του t - RNA τη θέση του αμινοξέος στην πολυπεπτιδική αλυσίδα. Είναι όπως μία γλώσσα ή όποια

Η ΠΡΟΣΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΥ

Ψηφιοποιήθηκε από το Ινστιτούτο Εκπαιδευτικής Πολιτικής

νων κυττάρων με τα οποία γίνεται η σύναψη. Με αυτό τον τρόπο μεταφέρεται το έρέθισμα - μήνυμα από τον ένα ιστό στον άλλο. Η μεταβίβαση του μηνύματος γίνεται με τις νευρικές ίνες οι οποίες διακόπτονται μόνο στις συνάψεις, πού η διαδρομή τους είναι ελάχιστη.

Η μεταβίβαση αυτών των μηνυμάτων είναι πολύ γρήγορη. Γίνεται σε κλάσματα του δευτερόλεπτου.

Γιά να γίνει η επικοινωνία των κυττάρων με το όρμονικό σύστημα, αρκοῦν σχετικά μικρές ποσότητες ενώσεων, οι **ὁρμόνες** να ἔκκριθουν από τους ἔνδοκρινες αδένες στο αίμα. Με το αίμα στη συνέχεια μεταφέρονται στον ιστό - στόχο. Εκεί οι ὁρμόνες θα αντιδράσουν με τους ειδικούς γιά κάθε ὁρμόνη ὑποδοχείς πού ἔχουν οι μεμβράνες των κυττάρων τοῦ ἰστού. Η ὁρμόνη μερικές φορές περνά τήν κυτταρική μεμβράνη καί ἑνώνεται με ειδικές πρωτεΐνες τοῦ κυτταροπλάσματος οι οποίες λέγονται ἑπίσης **ὑποδοχείς**. Η πρόσδεση των ὁρμονών με τους ειδικούς ὑποδοχείς είναι το έρέθισμα γιά να προκληθεῖ ἡ προσαρμογή - ρύθμιση κάποιας ἢ κάποιων μεταβολικῶν ὁδῶν.

Ἐχομε λοιπόν καί ἐδῶ μεταβίβαση μηνυμάτων από τόν ἕναν ιστό στόν ἄλλο διαμέσου ὁμως τοῦ αἵματος. Η μεταβίβαση αὐτή διαρκεῖ πολύ περισσότερο χρόνο από τήν ἠλεκτρική μεταβίβαση τοῦ ἐρεθίσματος διαμέσου των νευρικών ἰνῶν.

Ἐδῶ θά ἀσχοληθοῦμε πρῶτα μέ τή μεταβίβαση των μηνυμάτων με ὁρμόνες καί ὕστερα μέ τόν τρόπο ρυθμίσεως των μεταβολικῶν ὁδῶν.

ΟΙ ΟΡΜΟΝΕΣ

16.2 Γενικά.

Χημικά οι ὁρμόνες ἀνήκουν σέ μιά ἀπό τίς πάρα κάτω κατηγορίες ἐνώσεων:

- Πρωτεΐνες, πεπτιδία.
- Στεροειδή.
- Παράγωγα ἀμινοξέων.

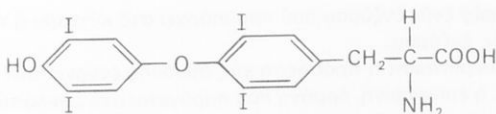
Λειτουργικά χωρίζονται σέ:

- Ὅρμονες πού ρυθμίζουν τή δραστικότητα ἢ τή συγκέντρωση των ἐνζύμων στα κύτταρα - στόχους.
- Ὅρμονες πού ρυθμίζουν τή σύνθεση καί ἔκκριση μιᾶς ἄλλης ὁρμόνης.
- Ὅρμονες πού προκαλοῦν τήν ἔκκριση μεταβολιτῶν ἀπό τὰ κύτταρα στόχους.

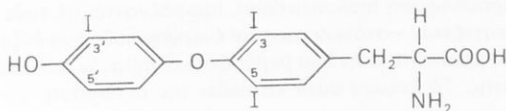
16.3 Ἡ ρύθμιση τῆς ἑκκρίσεως ὁρμονῶν ἀπό τοὺς ἀδένες.

Ἡ ἔκκριση μιᾶς ὁρμόνης ἀπό τόν ἀδένα παραγωγῆς της ρυθμίζεται κυρίως ἀπό τή συγκέντρωσή της στό αἷμα ἢ ἀπό τή συγκέντρωση μιᾶς ἐνώσεως πού ἔκκριθηκε ἀπό τὰ κύτταρα - στόχους τῆς ὁρμόνης. Μπορεῖ ὁμως ἡ ἔκκριση μιᾶς ὁρμόνης ἀπό ἕναν ἀδένα νά ρυθμίζει τήν ἔκκριση μιᾶς δεύτερης ὁρμόνης ἀπό ἕναν ἄλλο ἀδένα. Ἡ συγκέντρωση τῆς δεύτερης αὐτῆς ὁρμόνης ρυθμίζει τή σύνθεση καί ἔκκριση τῆς πρώτης ὁρμόνης. Μερικές φορές ἐνώσεις πού δέν εἶναι ὁρμόνες μποροῦν καί ρυθμίζουν τήν ἔκκριση μιᾶς ὁρμόνης. Θά δοῦμε μερικά παραδείγματα ρυθμίσεως τῆς ἑκκρίσεως των ὁρμονῶν με τοὺς τρόπους πού ἀναφέραμε.

Ἡ **ὑπεροειδῆς ἀδένας** παράγει καί ἑκκρίνει τίς ὁρμόνες **θυροξίνη** ἡ ὁποία συμβολίζεται με τὸ T_4 καί ἔχει τόν τύπο:



καί τήν **3,5,3' - τριιωδοθυρονίνη** ἡ ὁποία συμβολίζεται μέ τό T_3 καί ἔχει τόν τύπο.



“Ὅπως βλέπομε, οἱ ὁρμόνες αὐτές εἶναι παράγωγα τοῦ ἀμινοξέος τυροσίνη. Ἡ ἔκκριση αὐτῶν τῶν ὁρμονῶν ρυθμίζεται ἀπό τή συγκέντρωση τῆς θυρεότροπης ὁρμόνης (TSH = Thyroid Stimulating Hormone). Ἡ ὁρμόνη αὕτη εἶναι πρωτεΐνη πού παράγεται καί ἐκκρίνεται ἀπό τήν ἀδενουπόφωση.

“Ὅταν στό αἷμα ἔχομε αὐξημένες συγκεντρώσεις T_4 καί T_3 , τότε ἀναστέλλεται ἡ ἔκκριση τῆς TSH. “Ετσι, ἐλαττώνεται ἡ συγκέντρωση τῆς TSH. Ἡ ἐλάττωση τῆς TSH ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα τήν ἀναστολή τῆς ἔκκρισews τῶν T_4 καί T_3 . “Ὅταν ἐλαττωθοῦν οἱ συγκεντρώσεις τῶν T_4 καί T_3 , διεγείρεται ἡ ἔκκριση τῆς TSH πού στή συνέχεια διεγείρει τήν ἔκκριση τῶν T_4 καί T_3 . “Ετσι ἡ συγκέντρωση στό αἷμα τῶν T_4 καί T_3 ρυθμίζει ἑμμεσα τήν ἔκκριση τῶν ὁρμονῶν αὐτῶν ἀπό τόν ἀδένα πού τίς παράγει.

Οἱ παραθυρεοειδεῖς ἀδένες παράγουν καί ἐκκρίνουν τήν παραθυρεοειδική ὁρμόνη πού εἶναι ἓνα πολypeπτίδιο. Ἡ ὁρμόνη αὕτη προκαλεῖ ἀπελευθέρωση ἀσβεστίου ἀπό τά ὅστα στό αἷμα. Ἡ αὐξηση τῆς συγκεντρώσεως τοῦ ἀσβεστίου στό αἷμα ἀναστέλλει τήν ἔκκριση τῆς παραθυρεοειδικῆς ὁρμόνης ἀπό τόν παραθυροειδή ἀδένα.

Ἡ **ἀδενουπόφωση** παράγει καί ἐκκρίνει τήν ἀδρενοκορτικοτρόπη ὁρμόνη (ACTH = Adrenal Cortico Tropic Hormone) πού εἶναι ἓνα πολypeπτίδιο.

Ἡ ACTH διεγείρει τήν παραγωγή καί ἔκκριση τῶν γλυκοκορτικοειδῶν ὁρμονῶν ἀπό τό φλοιό τῶν ἐπινεφριδίων. Οἱ γλυκοκορτικοειδεῖς ὁρμόνες εἶναι στεροειδή παράγωγα τῆς χοληστερόλης. Ἡ αὐξηση τῆς συγκεντρώσεως τῶν γλυκοκορτικοειδῶν στό αἷμα ἀναστέλλει τήν ἔκκριση τῆς ACTH.

Τό **πάγκρεας** παράγει καί ἐκκρίνει τήν ἰνσουλίνη πού εἶναι μιά ὁρμόνη - πρωτεΐνη. Ἡ αὐξημένη συγκέντρωση γλυκόζης ἢ ἀμινοξέων στό αἷμα διεγείρει τήν ἔκκριση τῆς ἰνσουλίνης ἀπό τό πάγκρεας. “Ὅταν οἱ συγκεντρώσεις αὐτῶν τῶν ἐνώσεων ἐλαττωθοῦν, ἡ ἔκκριση τῆς ἰνσουλίνης ἀναστέλλεται.

16.4 Ἡ πρόσδεση τῶν ὁρμονῶν μέ τούς ὑποδοχεῖς.

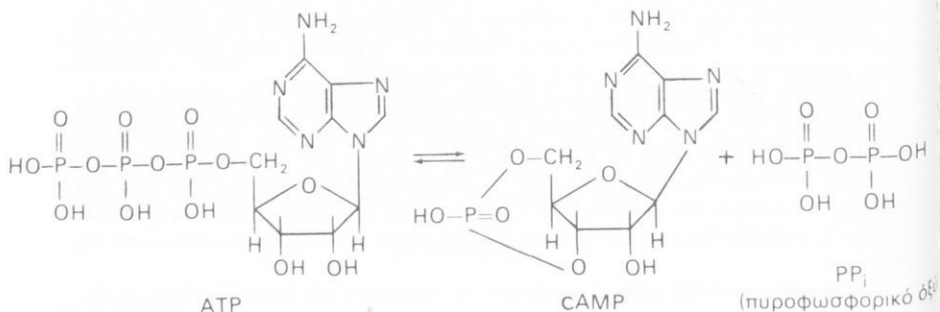
Οἱ ὁρμόνες ὅπως εἶδαμε, προσδένονται μέ τούς ὑποδοχεῖς. Οἱ ὑποδοχεῖς εἶναι ὀρισμένα συστατικά τῆς ἐξωτερικῆς ἐπιφάνειας τῶν κυττάρων ἢ εἶναι εἰδικές πρωτεΐνες τοῦ κυτοσολίου.

Τό σύμπλοκο σχηματίζεται ὅπως ἀκριβῶς στήν περίπτωση τῆς ἐνζυμικῆς καταλύσεως καί στήν περίπτωση τῆς μεταφορᾶς.

Ἡ πρόσδεση τῶν ὁρμονῶν μέ τούς ὑποδοχεῖς ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα τήν **ἐνεργο-**

ποίηση ή **άναστολή** ενός ένζυμου που προϋπάρχει στο κύτταρο ή την έπαγωγή της συνθέσεως ενός ένζυμου.

Στήν πρώτη περίπτωση ή πρόσδεση της ορμόνης ενεργοποιεί ένα ένζυμο της μεμβράνης. Π.χ. ή έπινεφρίνη, ορμόνη που παράγεται στο μυελό των έπινεφριδίων (παράγωγο τυροσίνης), ή γλυκαγόνη που παράγεται στο πάγκρεας (πολυπεπτίδιο) ή TSH, ή ACTH, ή αντιδιουρητική ορμόνη (ADH = Anti Diuretic Hormone) που παράγεται στή νευροϋπόφυση (πολυπεπτίδιο), προσδέονται μέ τους υποδοχείς της μεμβράνης των κυττάρων - στόχων τους καί ενεργοποιούν ένα ένζυμο, τήν άδενυλική κυκλάση που βρίσκειται στήν ίδια μεμβράνη καί πιθανόν πολύ κοντά στόν υποδοχέα της ορμόνης. Τό ένζυμο αυτό καταλύει τήν αντίδραση:



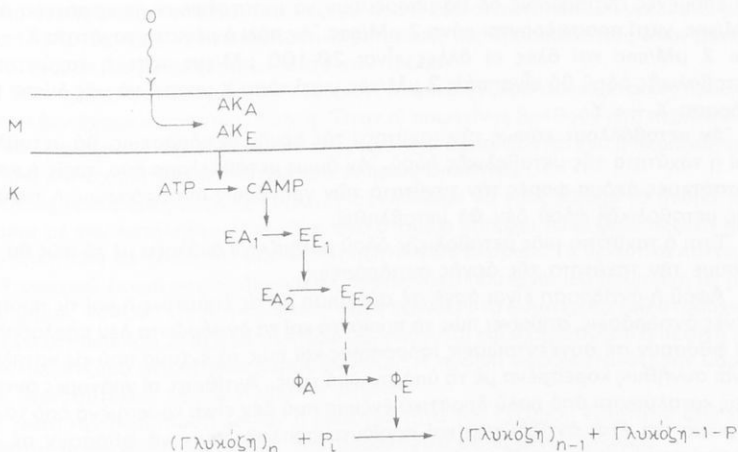
Τό κυκλικό 3', 5' AMP (cAMP) είναι ενεργοποιητής ενός ένζυμου του κυτοσολίου τό οποίο μέ αλληλοδιαδοχή ενεργοποιεί άλλα ένζυμα. Τελικά τά ένζυμα αυτά καταλύουν τή φωσφορόλυση π.χ. του γλυκογόνου σέ γλυκόζη - 1 - P.

Τά παραπάνω φαίνονται στό σχήμα 16.4.

Σέ άλλα κύτταρα τό cAMP μπορεί μέ παρόμοια σειρά αντιδράσεων νά ενεργοποιήσει τελικά τό ένζυμο που καταλύει τή λιπόλυση.

Όπως βλέπομε, οι ορμόνες είναι οι άγγελιαφόροι ενός μηνύματος. Τό cAMP είναι ένας δευτερεύοντας άγγελιαφόρος που μεταφέρει τό μήνυμα της ορμόνης σέ κάποια μεταβολική οδό.

Ο τρόπος αυτός της ενεργοποίησης από τίς ορμόνες συγκριτικά μέ τόν τρόπο της ένζυμικής έπαγωγής είναι σχετικά γρήγορος. Μέ τό μηχανισμό αυτό, τό κύτταρο ένισχύει τό μήνυμα που δέχεται. Γι' αυτό ή ποσότητα της ορμόνης που χρειάζεται για νά προκαλέσει κάποια ρύθμιση δέν είναι μεγάλη. Π.χ. αν ένα μόριο ορμόνης προσδεθεί μέ έναν υποδοχέα, ο υποδοχέας θά ενεργοποιήσει ένα μόριο άδενυλικής κυκλάσης. Η ενεργοποίηση της άδενυλικής κυκλάσης έχει ως αποτέλεσμα νά σχηματισθούν π.χ. 100 μόρια cAMP/sec. Τά 100 μόρια cAMP ενεργοποιούν 100 μόρια του επόμενου ένζυμου κ.ο.κ. Τελικά μέ ένα μόριο ίνσουλίνης μπορεί νά υδρολυθούν 10⁸ μόρια γλυκογόνου τό δευτερόλεπτο. Στή δεύτερη περίπτωση (έπαγωγή) ή ορμόνη προσδέεται μέ μία είδική πρωτεΐνη του κυτοσολίου καί μεταφέρεται στόν πυρήνα. Εκεί έπεμβαίνει στό μηχανισμό της συνθέσεως του ένζυμου είτε στό στάδιο της μεταγραφής ή στό στάδιο της μεταφράσεως. Οι ορμόνες



Σχ. 16.4.

Σχηματική παράσταση δράσεως ορμόνης στη μεμβράνη. Ο = ορμόνη. Υ = υποδοχέας. Μ = μεμβράνη. Κ = κυττασόλιο. AK_A = 'Αδενυλική κυκλάση άνεργής. AK_E = 'Αδενυλική κυκλάση ενεργής. E_A = ένζυμο άνεργές. $E_{E1,2}$ = ένζυμο ενεργές. Φ_A = φωσφορυλάση άνεργής. Φ_E = φωσφορυλάση ενεργής.

πού λειτουργούν με αυτό τον τρόπο είναι οι στερεοειδικές ορμόνες που εκκρίνονται από το φλοιό των επινεφριδίων, τις ωοθηκές και τους όρχεις.

Μέχρι σήμερα αυτές είναι οι βασικές πληροφορίες για την πρόσδεση και τη δράση των ορμονών. Στη συνέχεια θα δούμε με ποιούς τρόπους οι μεταβολικές δόοι προσαρμόζονται στα μηνύματα που δέχονται.

Η ΡΥΘΜΙΣΗ ΤΩΝ ΜΕΤΑΒΟΛΙΚΩΝ ΟΔΩΝ

16.5 Γενικά.

"Όπως είδαμε, η μεταβολική οδός είναι μία συνέχεια από ζευγαρωμένες χημικές αντιδράσεις. Π.χ. ξεκινάμε από ένα υπόστρωμα Α και καταλήγουμε σε ένα προϊόν Υ με μία σειρά από αντιδράσεις:



'Εκείνο που μās ενδιαφέρει είναι τό πόσο γρήγορα τό Α μετατρέπεται σε Υ. Δηλαδή ποιά είναι ή ροή του Α μέσα από αυτή τή μεταβολική οδό. "Αν από όλες αυτές τīs αντιδράσεις υπάρξει τουλάχιστον μία πολύ βραδύτερη από τīs άλλες, τότε ή ταχύτητα αυτής τής αντιδράσεως θά καθορίσει καί τήν ταχύτητα τής μεταβολικής οδοῦ.

"Αν π.χ. ή μέγιστη ταχύτητα τής $A \rightarrow B$ σε αυτή τή μεταβολική οδό είναι $2 \mu\text{M}/\text{sec}$ καί όλες οι άλλες είναι $20\text{--}100 \mu\text{M}/\text{sec}$, τότε ή ταχύτητα τής μεταβολικής οδοῦ θά είναι $2 \mu\text{M}/\text{sec}$, γιατί τόσο υπόστρωμα Β μπορεί νά μās δώσει ή αντίδραση $A \rightarrow B$.

Οι επόμενες αντιδράσεις δέ θα μπορέσουν να μετατρέψουν περισσότερα από 2 $\mu\text{M/sec}$, γιατί προσφέρονται μόνο 2 $\mu\text{M/sec}$. "Αν πάλι η μέγιστη ταχύτητα $X \rightarrow Y$ είναι 2 $\mu\text{M/sec}$ και όλες οι άλλες είναι 20-100 $\mu\text{M/sec}$ τότε η ταχύτητα της μεταβολικής οδού θα είναι πάλι 2 $\mu\text{M/sec}$ γιατί τόσο Y μπορεί να μας δώσει η αντίδραση $X \rightarrow Y$.

"Αν μεταβάλλουμε κάπως την ταχύτητα της άργης αντιδράσεως, θα μεταβληθεί και η ταχύτητα της μεταβολικής οδού. "Αν όμως μεταβάλλουμε δύο, τρεις ή και περισσότερες ακόμα φορές την ταχύτητα των γρήγορων αντιδράσεων, η ταχύτητα της μεταβολικής οδού δέν θα μεταβληθεί.

"Ετσι η ταχύτητα μιās μεταβολικής οδού ρυθμίζεται ανάλογα με τό πώς θα ρυθμίσουμε την ταχύτητα της άργης αντιδράσεως.

"Αφού η αντίδραση είναι άργη σε σύγκριση με τις επόμενες ή και τις προηγούμενες αντιδράσεις, σημαίνει πώς τά προϊόντα και τά αντιδρώντα δέν προλαβαίνουν να φθάσουν σε συγκεντρώσεις ισορροπίας και πώς τά ένζυμα πού τις καταλύουν είναι συνήθως κορεσμένα με τό υπόστρωμά τους. "Αντίθετα, οι γρήγορες αντιδράσεις καταλύονται από πολύ δραστικά ένζυμα πού δέν είναι κορεσμένα από τό υπόστρωμα και έτσι αντιδρώντα και προϊόντα προλαβαίνουν να φθάσουν σε συγκεντρώσεις ισορροπίας. "Ενας λοιπόν τρόπος με τόν όποιο ελέγχομε αν κάποια αντίδραση μιās μεταβολικής οδού είναι άργη και επομένως μπορεί να ρυθμίζεται είναι να μετράμε τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και των προϊόντων της αντίδράσεως στον ιστό πού μας ενδιαφέρει η μεταβολική οδός. "Από τις συγκεντρώσεις πού μετράμε, υπολογίζομε τό λόγο του γινομένου των προϊόντων με τό γινόμενο των αντιδρώντων. Δηλαδή σε μιá αντίδραση $A + B \rightleftharpoons \Gamma + \Delta$, υπολογίζομε

$\text{τό } P = \frac{(\Gamma)(\Delta)}{(A)(B)}$. "Ο λόγος αυτός λέγεται **Λόγος δράσεως μαζών**. "Αν τό P είναι τό ίδιο

ή κοντά στη Κeq, δηλαδή στη σταθερά ισορροπίας, τότε η αντίδραση θα πρέπει να είναι γρήγορη και στην ισορροπία. "Αν τό P είναι μακριά (10 φορές και περισσότερο) από την Κeq, τότε η αντίδραση θα πρέπει να είναι άργη και μακριά από την ισορροπία.

"Η ταχύτητα μιās ένzymικής αντίδράσεως μπορεί να αλλάξει, αν αλλάξει η δραστικότητα ή η συγκέντρωση του ένζυμου πού την καταλύει. "Όταν τό ένζυμο δέν είναι κορεσμένο από τό υπόστρωμά του, τότε η ταχύτητα της αντίδράσεως μπορεί να αλλάξει, αν αλλάξουν οι συγκεντρώσεις των υποστρωμάτων της (αντιδρώντα, προϊόντα).

16.6 Ρύθμιση της ταχύτητας της μεταβολικής οδού από τή δραστικότητα του ένζυμου.

"Η δραστικότητα ενός ένζυμου μπορεί να μεταβληθεί αν μεταβληθεί η πρωτοταγής και η τριτο - τεταρτοταγής δομή του ένζυμου.

16.6.1 Μεταβολή της πρωτοταγούς δομής.

Μπορεί να οφείλεται:

α) Στη μεταβολή πού μπορεί να έχει γίνει στο υπεύθυνο γιά τή σύνθεση του ένζυμου γονίδιο. Σε αυτή την περίπτωση ο οργανισμός θα συνθέτει ένα ένζυμο πού θα έχει διαφορετική πρωτοταγή δομή. Τό αποτέλεσμα της μεταβολής της πρωτο-

ταγούς δομής μπορεί να είναι ένα ένζυμο που η δραστηριότητά του κυμαίνεται από 0 ως 100%. Σε αυτή την περίπτωση η μεταβολή της δραστηριότητας είναι μόνιμη και το ένζυμο δέ ρυθμίζεται με αυτό τον τρόπο.

β) Στόν τρόπο συνθέσεως των ενζύμων. Μερικά ένζυμα συντίθεται ως πρωτεΐνες που δεν έχουν καταλυτική δράση. Όταν οι πρωτεΐνες βρεθούν στο περιβάλλον που θα έξασκήσουν την καταλυτική τους ιδιότητα υδρολύονται ένα ή περισσότερα πεπτιδία και σχηματίζεται ένα ένζυμο πλήρως δραστικό.

Τέτοιες πρόδρομες μορφές ενζύμων συνηθίζουμε να τους δίνουμε το όνομα του ενζύμου με την κατάληξη - γόνο. Π.χ. στο στομάχι υπάρχει το ένζυμο πεψίνη (μιά υδρολάση) που καταλύει την υδρόλυση πεπτιδικών δεσμών. Τα έκκριτικά κύτταρα του στομαχίου εκκρίνουν το άνεργές πεψινογόνο που είναι μία πρωτεΐνη με μοριακό βάρος 40400. Όταν η πρωτεΐνη αυτή έξέλθει στο έσωτερικό του στομαχίου που έχει pH περίπου 2, μερικά πεπτιδία υδρολύονται και σχηματίζεται η πεψίνη (υδρολυτικό ένζυμο με μοριακό βάρος 32700). Η πεψίνη τώρα καταλύει την υδρόλυση περισσοτέρου πεψινογόνου σε πεψίνη.

Σε αυτή την περίπτωση λοιπόν η δραστηριότητα του ενζύμου εξαρτάται από την ποσότητα πρόδρομης πρωτεΐνης που υδρολύεται σε ένεργές ένζυμο.

16.6.2 Η μεταβολή της τριτοταγούς ή τεταρτοταγούς δομής.

Μπορεί να γίνει όταν το ένζυμο σχηματίσει ένα σύμπλοκο με μεταβολίτη που προσδένεται στο ένζυμο με μη όμοιοπολικούς δεσμούς ή όταν το ένζυμο σχηματίσει όμοιοπολική ένωση με μεταβολίτη.

α) Ο σχηματισμός συμπλόκου του ενζύμου με μεταβολίτη.

Αυτός συνεπάγεται την αλλαγή της δραστηριότητας του ενζύμου και είναι ο συνηθέστερος τρόπος ρυθμίσεως μεταβολικής οδού στον ανθρώπινο οργανισμό.

Στην περίπτωση αυτή, μία ένωση προσδένεται με μη όμοιοπολικούς δεσμούς με το ένζυμο, χωρίς η αντίδραση να καταλύεται από ένζυμο. Με την πρόσδεση του μεταβολίτη το ένζυμο αλλάζει τριτοταγή ή / και τεταρτοταγή δομή. Η νέα δομή του ενζύμου έχει τώρα διαφορετική δραστηριότητα. Το μεταβολίτη ή γενικά την ένωση που σχηματίζει σύμπλοκο με το ένζυμο και του αλλάζει τη δραστηριότητα τη λέμε **έπηρεαστή**. Ένας έπηρεαστής όταν αυξάνει τη δραστηριότητα ενός ενζύμου λέγεται **ένεργοποιητής** και όταν ελαττώνει τη δραστηριότητα του ενζύμου λέγεται **άναστολέας**.

Έπηρεαστές ενός ενζύμου μπορεί να είναι τελικά προϊόντα της μεταβολικής οδού της οποίας το ένζυμο καταλύει μιά αντίδρασή της.

Έτσι, στη σειρά των αντιδράσεων $A \rightarrow B \rightarrow \dots \rightarrow X \rightarrow Y$ ή ένωση Y μπορεί να σχηματίσει σύμπλοκο με το ένζυμο της $A \rightarrow B$ και να αναστείλλει τη δραστηριότητά του. Αν η ταχύτητα της αντίδρασης $A \rightarrow B$ καθορίζει την ταχύτητα της μεταβολικής οδού, τότε η συγκέντρωση του Y θα έπηρεάσει την ταχύτητα της μεταβολικής οδού. Αυτή την άναστολή τη λέμε **άνατροφοδοτική** (feed back) **άναστολή**.

Παράδειγμα μιάς τέτοιας άναστολής είναι η άναστολή της πυροσταφυλικής κινάσης του συκωτιού από την αλανίνη. Η αλανίνη είναι προϊόν της μεταβολικής οδού γλυκόζη $\rightarrow$ $\rightarrow$ φωσφοενολοπυροσταφυλικό $\rightarrow$ πυροσταφυλικό $\rightarrow$ αλανίνη. Η πυροσταφυλική κινάση καταλύει μιά από τις άργές αντιδράσεις της γλυκολύσεως

καί είναι επομένως η αντίδραση που μπορεί να καθορίζει την ταχύτητα της γλυκολύσεως. Οι συγκεντρώσεις της γλυκόζης και του πυροσταφυλικού εξαρτώνται και από τη διαφορά των ταχυτήτων της γλυκολύσεως και της γλυκονογενέσεως. Η αναστολή της πυροσταφυλικής κινάσης ελαττώνει την ταχύτητα της γλυκολύσεως και επομένως η διαφορά των ταχυτήτων των δύο μεταβολικών οδών μεταβάλλεται σέ όφελος της γλυκονογενέσεως.

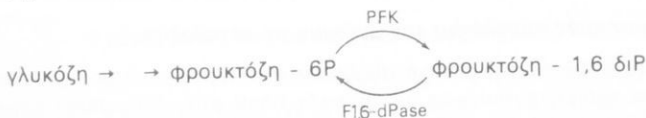
Με την αύξηση της συγκεντρώσεως της αλανίνης στο συκώτι, η αλανίνη αναστέλλει τη μετατροπή του φωσφοενολοπυροσταφυλικού σέ πυροσταφυλικό και έτσι ευνοείται ο έπανασχηματισμός της γλυκόζης από φωσφοενολοπυροσταφυλικό.

Μπορεί ο έπηρεαστής να μὴν είναι προϊόν της μεταβολικής οδοῦ που η ταχύτητα της έπηρεάζεται, αλλά μιὰς άλλης μεταβολικής οδοῦ που η ταχύτητα ενός τέτοιου έπηρεαστή είναι τό AMP.

Τό AMP ένεργοποιεί τή φωσφοφρουκτοκινάση (PFK) και αναστέλλει τή φρουκτόζη - 1,6 - διφωσφάση (F1,6-dPase). Τά ένζυμα αυτά είναι ένζυμα δύο μεταβολικών οδών, της γλυκολύσεως και της γλυκονογενέσεως σύμφωνα μέ τίς αντίδρασεις:



Όπως βλέπομε, αν ένα προϊόν της κάθε μιὰς αντίδρασεως είναι και τό ένα ύπόστρωμα της άλλης, οι δύο αυτές αντιδράσεις είναι τελείως διαφορετικές. Ο τρόπος που τίς σημειώνουμε είναι:



Καί οι δύο αντιδράσεις είναι άργες, επομένως η μιὰ μπορεί να καθορίζει την ταχύτητα της γλυκολύσεως και η άλλη την ταχύτητα της γλυκονογενέσεως. Τό AMP μέ τό να ένεργοποιεί τήν PFK και να αναστέλλει τή F - 1,6 dPase ευνοεί πολύ περισσότερο τή γλυκόλυση παρά αν ένεργοποιούσε μόνο τή PFK και δέν έπηρέαζε τή F - 1,6 dPase. Αν η συκέντρωση του AMP ελαττωθεί θά εύνοηθεϊ πολύ περισσότερο η γλυκονογένεση παρά αν τό AMP άνέστελλε τή F - 1,6 dPase και δέν έπηρέαζε καθόλου τήν PFK.

Η ρύθμιση της δραστικότητας του ένζυμου μέ έπηρεαστές γίνεται γρήγορα σέ σύγκριση μέ τή ρύθμιση της ταχύτητας συνθέσεως του ένζυμου που θά δοῦμε παρακάτω. Γι' αυτό και αυτός ο τρόπος ρυθμίσεως του μεταβολισμού λέγεται **λεπτή ρύθμιση**.

β) Ο σχηματισμός ενώσεως ένζυμου και μεταβολίτη μέ όμοιοπολικό δεσμό.

Αυτός έπηρεάζει τή δραστικότητα του ένζυμου. Π.χ. η φωσφορυλάση του γλυκογόνου στο μυικό ιστό είναι δραστική, όταν σχηματισθεϊ έστερικός δεσμός μεταξύ της άλκοολομάδας μιὰς πλευρικής αλυσίδας σερίνης του ένζυμου και φωσφορικού όξος. Η μή φωσφορυλιωμένη φωσφορυλάση που δέν είναι δραστική, λέγεται φωσφορυλάση b. Η φωσφορυλιωμένη φωσφορυλάση που είναι δραστική λέ-

γεται φωσφορυλάση a. Ἡ φωσφορυλίωση αὐτὴ γίνεται μὲ τὴν καταλυτικὴ δράση ἑνὸς ἐνζύμου, μὴς κινάσης, σύμφωνα μὲ τὴν ἀντίδραση:



Ἡ φωσφορυλάση a μπορεῖ νὰ μετατραπεῖ στὴ φωσφορυλάση b μὲ τὴν καταλυτικὴ δράση τοῦ ἐνζύμου φωσφορυλάση - φωσφατάση σύμφωνα μὲ τὴν ἀντίδραση.



Στὴν ἰσορροπία πάνω ἀπὸ 99% τῶν ὑποστρωμάτων καὶ στίς δύο ἀντιδράσεις εἶναι προϊόντα.

Τίς δύο αὐτές ἀντιδράσεις μπορούμε νὰ τίς παραστήσουμε ὡς ἑξῆς:



Ἔτσι, ὅταν ἐνεργοποιῶμε τὴν κινάση καὶ ἀναστέλλομε τὴ φωσφατάση, ἔχομε πρακτικὰ (πάνω ἀπὸ 99%) ὅλο τὸ ἐνζυμο φωσφορυλάση ἐνεργοποιημένο στὴ μορφή a. Ἀντίθετα, ὅταν ἀναστέλλομε τὴν κινάση καὶ ἐνεργοποιῶμε τὴ φωσφατάση, θὰ ἔχομε ὅλο τὸ ἐνζυμο στὴ μορφή b, δηλαδή σέ ἀνενεργὴ μορφή. Στὴν πρώτη περίπτωση θὰ γίνεται γλυκογονόλυση, στὴ δεύτερη περίπτωση δὲ θὰ γίνεται.

Μὲ αὐτὸ τὸν τρόπο ἡ ρύθμιση γίνεται ὅπως μὲ διακόπτη: Ἡ ὅλο τὸ ἐνζυμο δραστικό ἢ ὅλο τὸ ἐνζυμο μὴ δραστικό.

Ἐπηρεαστὴς τῆς κινάσης εἶναι τὸ cAMP. Τὸ cAMP ἐνεργοποιεῖ τὴν κινάση. Ἔτσι μικρὲς μεταβολές τῆς συγκεντρώσεως τοῦ cAMP μποροῦν νὰ ἀλλάξουν ἀποτομα τὴν κατάσταση ἀπὸ πάρα πολὺ γρήγορη γλυκογονόλυση σέ πολὺ ἀργή.

16.7 Ἀλλοστερικά ἐνζυμα.

Τὰ ἐνζυμα πού καταλύουν τίς ἀργές ἀντιδράσεις οἱ ὁποῖες καθορίζουν τὴν ταχύτητα μιᾶς μεταβολικῆς ὁδοῦ, εἶναι τὰ **ἀλλοστερικά ἐνζυμα**. Ἡ δραστικότητα αὐτῶν τῶν ἐνζύμων ρυθμίζεται ἀπὸ τοὺς ἐπηρεαστές.

Ὀνομάσθηκαν ἀλλοστερικά, γιατί ἐκτός ἀπὸ τὴν ἐνεργὴ περιοχὴ (τὴν καταλυτικὴ περιοχὴ) ὅπου προσδένεται τὸ ὑπόστρωμα, τὰ ἐνζυμα αὐτὰ ἔχουν καὶ μιὰ ἄλλη περιοχὴ (τὴ ρυθμιστικὴ περιοχὴ) ὅπου προσδένεται ὁ ἐπηρεαστής. Τὰ ἀλλοστερικά ἐνζυμα ἔχουν συνήθως τεταρτοταγὴ δομὴ, δηλαδή ἀποτελοῦνται ἀπὸ περισσότερες ἀπὸ μιὰ πολυπεπτιδικές ἀλυσίδες.

Τὰ ἀλλοστερικά ἐνζυμα, ὅταν ὁ ἐπηρεαστής προσδένεται, ἀλλάζουν τριτοταγὴ ἢ τεταρτοταγὴ δομὴ ἢ καὶ τὰ δύο.

Πρέπει νὰ ἀναφέρομε ὅτι ἡ ρύθμιση μιᾶς μεταβολικῆς ὁδοῦ μπορεῖ νὰ γίνει καὶ

στήν αντίδραση μεταφοράς ενός μεταβολίτη από τό ένα διαμέρισμα τοῦ κυττάρου στοῦ ἄλλο. Καί ἡ μεταφορά εἶναι μιά αντίδραση κατά τήν ὁποία σχηματίζεται σύμπλοκο καί στή συνέχεια ἀπελευθερώνεται ὁ μεταβολίτης σέ ἄλλο διαμέρισμα τοῦ κυττάρου. Αὐτές οἱ ἀντιδράσεις ὅπωςδῆποτε ἔχουν κάποια ταχύτητα ἡ ὁποία ἂν εἶναι μικρή σέ σύγκριση μέ τίς ταχύτητες τῶν ἄλλων ἀντιδράσεων τῆς μεταβολικῆς ὁδοῦ, μπορεῖ νά καθορίζει τήν ταχύτητά της.

16.8 Ρύθμιση τῆς μεταβολικῆς ὁδοῦ ἀπό τή συγκέντρωση τοῦ δραστικοῦ ἐνζύμου.

“Ενας ἄλλος τρόπος μέ τόν ὁποῖο μπορεῖ νά ρυθμισθεῖ μιά μεταβολική ὁδός εἶναι ἡ μεταβολή τῆς συγκεντρώσεως τοῦ ἐνζύμου τῆς ἀργῆς ἀντιδράσεως. Ὅσο μεγαλύτερη εἶναι ἡ συγκέντρωση τοῦ ἐνζύμου τόσο περισσότερη δραστικότητα θά ἔχομε καί ἐπομένως τόσο μεγαλύτερη ταχύτητα τῆς ἀντιδράσεως.

Γιά νά ἔχομε αὐξηση τῆς συγκεντρώσεως τοῦ ἐνζύμου, θά πρέπει νά ἀλλάξουν οἱ ταχύτητες ἀναβολισμοῦ τοῦ ἐνζύμου (A) ἡ καταβολισμοῦ τοῦ ἐνζύμου (K) ἡ καί τῶν δύο ἔτσι, ὥστε ἡ $A - K$ νά αὐξηθεῖ.

Π.χ. ἂν σέ πειραματόζωα δώσουμε τροφή πλούσια σέ ὑδατάνθρακες γιά μερικές μέρες καί ἀναλύσαμε τό συκῶτι γιά τό ἐνζυμο φωσφοενολοπυροσταφυλική καρβοξυκινάση, τό ἐνζυμο τῆς γλυκονεογενέσεως πού καταλύει τήν ἀργή ἀντίδραση:



θά βροῦμε ἐλαττωμένη δραστικότητα τοῦ ἐνζύμου. Ἡ ἐλαττωμένη δραστικότητα τοῦ ἐνζύμου σέ αὐτή τήν περίπτωση ὀφείλεται στήν ἐλάττωση τῆς διαφοράς $A-K$.

Γιά νά ἐπαναφερθεῖ τό ἐνζυμο στήν προηγούμενη συγκέντρωση, θά πρέπει τό πειραματόζωο νά περάσει μερικές μέρες χωρίς ὑδατάνθρακες. Γιά νά ἐλαττωθεῖ ἡ συγκέντρωση τοῦ ἐνζύμου χρειάζεται τό πειραματόζωο νά τρέφεται γιά μερικές μέρες μέ τροφή πλούσια σέ ὑδατάνθρακες. Ἡ προσαρμογή λοιπόν τῆς ταχύτητας τῆς μεταβολικῆς ὁδοῦ χρειάζεται κάποιο χρόνο (δέν εἶναι ἄμεση). Ὁ τρόπος αὗτός τῆς ρυθμίσεως τοῦ ἐνζύμου, πού ἐξαρτᾶται ἀπό τό $A-K$, λέγεται **ἄδρῃ ρύθμιση**.

Στόν ἄνθρωπο δέν ἔχουν βρεθεῖ πολλά παραδείγματα τέτοιας ρυθμίσεως.

16.9 Ρύθμιση ἀπό τή συγκέντρωση τῶν ὑποστρωμάτων.

Στή μεταβολική ὁδό $A \rightarrow B \rightarrow \Gamma \rightarrow \rightarrow X \rightarrow Y$ πού βρίσκεται σέ δυναμικό ἰσοζύγιο, εἶναι δυνατό νά αὐξηθεῖ ἡ ροή τοῦ A πρὸς τό Y ἂν αὐξήσουμε τή συγκέντρωση τοῦ A ὑπό τήν προϋπόθεση ὅτι κανένα ἀπό τά ἐνζυμα τῆς μεταβολικῆς ὁδοῦ δέν εἶναι κορεσμένο μέ τό ὑπόστρωμά του. “Αν ἕνα ἀπό τά ἐνζυμα εἶναι κορεσμένο, τότε ὅσο καί νά αὐξήσουμε τή συγκέντρωση τοῦ A, ἡ ταχύτητα τῆς μεταβολικῆς ὁδοῦ δέν μπορεῖ νά αὐξηθεῖ.

Λίγες εἶναι οἱ περιπτώσεις πού μιά μεταβολική ὁδός στόν ἀνθρώπινο ὀργανισμό ρυθμίζεται μέ αὐτό τόν τρόπο. Π.χ. ἡ συγκέντρωση τῶν ἐλευθέρων λιπαρῶν ὁξέων στό αἷμα καθορίζει τήν ταχύτητα καταβολισμοῦ τους στά κύτταρα πού καταβολίζουν λιπαρά ὁξέα.

Τό ἴδιο συμβαίνει καί ὅταν ἀπομακρύνουμε ἕνα προϊόν. Ἡ ροή τῶν ὑποστρωμάτων πρὸς τό προϊόν θά πρέπει νά αὐξηθεῖ. Αὐτό θά συμβεῖ ἂν κανένα ἀπό τά ἐνζυ-

μα της μεταβολικής οδού δέν είναι κορεσμένο μέ τό υπόστρωμα. Καί σέ αὐτή τήν περίπτωση, ἐλάχιστα παραδείγματα ἔχουν βρεθεῖ στόν ἀνθρώπινο ὀργανισμό. Π.χ. ἡ μετατροπή τοῦ πυροσταφυλικοῦ σέ γαλακτικό μπορεῖ νά αὐξηθεῖ, ὅταν αὐξηθεῖ ἡ ταχύτητα κυκλοφορίας τοῦ αἵματος. Μέ αὐτόν τόν τρόπο ἀπομακρύνεται γρηγορότερα τό γαλακτικό καί ἡ ταχύτητα μετατροπῆς πυροσταφυλικοῦ σέ γαλακτικό μέσα στά κύτταρα, αὐξάνει.

Πρέπει νά σημειώσουμε ὅτι μερικές φορές τό υπόστρωμα ἢ τό προϊόν εἶναι, σέ μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, ἐπηρεαστής τοῦ ἐνζύμου. Ἐτσι, μπορεῖ ὅταν αὐξήσουμε τή συγκέντρωση τοῦ υποστρώματος πέρα ἀπό τή συγκέντρωση κορεσμοῦ ἢ καί πρὶν ἀπό αὐτή, ἡ ταχύτητα τῆς ἀντιδράσεως νά ἐλαττωθεῖ.

Π.χ. στήν ἀντίδραση τῆς γλυκολύσεως:



Τό ATP, πού εἶναι υπόστρωμα τῆς ἀντιδράσεως, σέ λίγο αὐξημένες συγκεντρώσεις, ἀναστέλλει τή δραστικότητα τοῦ ἐνζύμου PFK.

Ἀντίθετα, ἡ φρουκτόζη-1,6-διP εἶναι ἐνεργοποιητής τῆς PFK.

Ἐπίσης στήν ἀντίδραση τῆς γλυκολύσεως πού καταλύεται ἀπό τήν ἐξοκινάση (HK).



Τό προϊόν γλυκόζη - 6 P πάνω ἀπό μιά συγκέντρωση ἀναστέλλει τή δραστικότητα τῆς HK.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

Είσαγωγή

0.1	Τά μόρια της ύλης που έχει ζωή	1
0.2	Βασική σύσταση του ανθρώπινου σώματος	1
0.3	Δομικά χαρακτηριστικά των ενώσεων των ζωντανών οργανισμών	1
0.4	Η ένωση των ατόμων για το σχηματισμό βιοπολυμερών - Είδη δεσμών	3
0.5	Η διάταξη των βιοπολυμερών στο χώρο	3
0.6	Οι δομικές μονάδες των βιοπολυμερών	6

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ

Νερό (H_2O)

Τό μικροσκοπικό μόριο μέ την τεράστια σημασία για τή ζωή

1.1	Γενικά	9
1.2	Ίοντικός δεσμός στο νερό - Διηλεκτρική σταθερά	9
1.3	Τό νερό αίτία του λεγόμενου άπολικού «δεσμού»	9
1.4	Τά μόρια του νερού είναι δεμένα μεταξύ τους - Ό δεσμός ύδρογόνου	10
1.5	Τό νερό είναι καί βάση καί όξύ - Τό pH	12
1.6	Ίσχυρό όξύ ή ίσχυρή βάση στο νερό - Τό pH τους	15
1.7	Άσθενές όξύ μέσα στο νερό, τό pH του καί τό pKa του	17
1.8	Άσθενής βάση μέσα στο νερό - Τό pH της	20
1.9	Τά pH διαλύματος ίσχυρού όξέος όταν προσθέτομε ίσχυρή βάση - Διαγράμματα καί μελέτη διαγραμμάτων	21
1.10	Τά pH διαλύματος άσθενούς όξέος όταν προσθέτομε ίσχυρή βάση	24
1.11	Τά pH διαλύματος άσθενούς βάσεως όταν προσθέτομε ίσχυρό όξύ	28
1.12	Περισσότερα ιονιζόμενα όδρογόνα - Ρυθμιστικά διαλύματα - Ίσοδύναμα βάρη - Κανονικά διαλύματα	29
1.13	Ρυθμιστική ικανότητα	31
1.14	Μέτρηση του pH - Πεχάμετρο - Δείκτες	31

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ

Πρωτεΐνες

2.1	Γενικά	34
2.2	Λειτουργική διάκριση των πρωτεϊνών	34
2.3	Οί Δομικές μονάδες των πρωτεϊνών - Τά α-άμινοξέα	34
2.4	Η ταξινόμηση των άμινοξέων ανάλογα μέ την πολικότητα της R ομάδος	35
2.4.1	Άμινοξέα μέ μη πολικές ή ύδροφοβες R ομάδες	36
2.4.2	Άμινοξέα μέ πολικές ομάδες R, αλλά όχι ιονισμένες	37

2.4.3	Άμινοξέα με R ομάδες πολικά άρνητικά φορτισμένα ιόντα	38
2.4.4	Άμινοξέα με R ομάδες πολικά θετικά φορτισμένα ιόντα	39
2.5	Στερεοχημεία άμινοξέων - D και L μορφές - Σύγκριση με γλυκεραλδεύδη	39
2.5.1	Βασικοί κανόνες που πρέπει να εφαρμόζονται για τον καθορισμό της D και L μορφής ενός μορίου	42
2.6	Τά άμινοξέα έχουν και δξινες και βασικές ιδιότητες. Είναι έσωτερικά άλατα ή έμφωφωτερίζονται ιόντα	42
2.7	Χαρακτηριστικές αντίδράσεις των άμινοξέων - ο πεπτιδικός δεσμός	44
2.8	Πώς ξεχωρίζουμε τά άμινοξέα όταν βρίσκονται σέ ένα μίγμα	45
2.9	Πολλά άμινοξέα συνδεδεμένα με πεπτιδικό δεσμό σχηματίζουν πρωτεΐνες	45
2.9.1	Η πρωτοταγής δομή τους	46
2.9.2	Οι δευτεροταγείς δομές των πρωτεϊνών - Η α - Ελικα, ή β - δομή	49
2.9.3	Οι τριτοταγείς δομές των πρωτεϊνών - Οι κάμψεις της Ελικας	49
2.9.4	Πρωτεΐνες με περισσότερες από μία πολυπεπτιδικές άλυσίδες. Η τεταρτοταγής δομή	49
2.10	Οι ιδιότητες των πρωτεϊνών	51
2.11	Οι πρωτεΐνες όπως και τά άμινοξέα είναι, ανάλογα με τό pH, και βάσεις και δξέα	51
2.12	Πρωτεϊνικά άλατα	52
2.13	Προσδιορισμός του ποσού των πρωτεϊνών μέσα σέ ένα διάλυμα	52

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ

Υδατάνθρακες (Σάκχαρα)

3.1	Ταξινόμηση	53
3.2	Ιδιότητες των σακχάρων	56
3.3	Γλυκοζιτικός δεσμός - Ο συνδετικός δεσμός των όλιγο και πολυσακχαριτών	59
3.4	Άλκοολες των σακχάρων	61
3.5	Όξέα των σακχάρων	61
3.6	Εστέρες των σακχάρων (έσωτερικοί - έξωτερικοί)	62
3.7	Άλλα σπουδαία παράγωγα των σακχάρων	63
3.8	Τρόποι προσδιορισμού και άνιχνεύσεως των σακχάρων	64
3.9	Δισακχαρίτες - Η ζάχαρη	64
3.10	Πολυσακχαρίτες (Τό ξύλο, τό άλεύρι, τό γλυκογόνο)	65
3.11	Άλλοι πολυσακχαρίτες	68

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ

Λιπίδια

4.1	Γενικά	70
4.2	Ο ρόλος των λιπιδίων στόν οργανισμό	70
4.3	Η ταξινόμηση των λιπιδίων	70
4.4	Τά λιπαρά δξέα των λιπιδίων	71
4.4.1	Ιδιότητες των λιπαρών δξέων (σαπούνια - άπολικοί «δεσμοί»-έστέρες)	73
4.5	Σαπωνοποίηση λιπίδια	74
4.5.1	Άκυλογλυκερόλες - (Τριγλυκερίδια - ούδέτερα λίπη)	74
4.5.2	Τά φωσφογλυκερίδια	75
4.5.3	Τά σφιγγολιπίδια - οι σφιγγομυελίνες και τά γλυκοσφιγγολιπίδια	78
4.5.4	Κερίά	80
4.6	Μή σαπωνοποίηση λιπίδια	80
4.6.1	Τά τερπένια	80
4.6.2	Τά στεροειδή - χοληστερόλη - στεροειδικές όρμόνες - Βιταμίνες D	83
4.6.3	Προσταγλανδίνες ή προσταδενίνες	84
4.7	Λιποπρωτεΐνες - Συστατικά του πλάσματος - Δομικές ένώσεις των μεμβρανών	85
4.8	Μεμβράνες	85
4.8.1	Βασική δομή των μεμβρανών	85

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΕΜΠΤΟ

Νουκλεϊνικά όζεα

5.1 Γενικά	89
5.2 Χαρακτηριστικές ιδιότητες των βάσεων που άπαντούν στα νουκλεοτίδια	92
5.2.1 Οί βάσεις στα νουκλεοτίδια «πακετάρονται»	92
5.2.2 Οί βάσεις στα νουκλεοτίδια μπορούν να σχηματίσουν δεσμούς υδρογόνου	92
5.3 Τα νουκλεϊνικά όζεα είναι πολυνουκλεοτίδια	94
5.4 Ή δευτεροταγής δομή του DNA	96
5.5 Ή δευτεροταγής δομή των RNA	97

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΚΤΟ

Καθορισμός της κατευθύνσεως μιās μετατροπής από την ενέργεια καί την άταξια (έντροπια). Ήλευθερη ενέργεια.

6.1 Γενικά	99
6.2 Ήπολογισμός της μεταβολής της έλευθερης ενέργειας και της έντροπιας. Μέτρηση της μεταβολής της ένθαλπιας	102
6.3 Μετατροπή της έλευθερης ενέργειας σε άλλες μορφές ενέργειας	105
6.4 Μελέτη της ταχύτητας μιās αντιδράσεως. Κινητική	106
6.5 Ήπολογισμός της ταχύτητας της αντιδράσεως	109
6.6 Καθοριστικός παράγοντας της ταχύτητας μιās αντιδράσεως είναι ή έλευθερη ενέργεια ενεργοποίησης. Τό $\Delta G^\#$	111
6.7 Καταλύτες - Ήλάττωση του $\Delta G^\#$	113

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΒΔΟΜΟ

Ένζυμα

Οί καταλύτες του όργανισμού

7.1 Γενικά	117
7.2 Όρθογώνια ύπερβολή - Κορεσμός - $V_{\max}$, Σταθερά Michaelis, K_M	118
7.3 Ήπολογισμός του $V_{\max}$ και K_M - Ήξίσωση Lineweaver - Burk	120
7.4 Άνίχνευση και μέτρηση του ένζυμου - Μονάδες ένζυμου	122
7.5 Τα ένζυμα είναι πολύ έκλεκτικοί καταλύτες - Ήξειδίκευση	122
7.6 Τα άμινοξέα που παίρνουν μέρος στην καθαυτό κατάλυση - Ήνεργός περιοχή	123
7.7 Άναστολεις των ένζυμων	124
7.8 Ήσοένζυμα - Έχουν διαφορετικό K_M	124
7.9 Πολύ εδαισθήτα ένζυμα - Ρυθμιστικά ένζυμα	124
7.10 Οί αντιδράσεις του όργανισμού ταξινομούνται σε έξη μεγάλες κατηγορίες, τό ίδιο και τά ένζυμα	125
7.11 Λίγα είδη μορίων παίρνουν μέρος σε πολλές αντιδράσεις. Συνένζυμα	127

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΟΓΔΟΟ

Είσαγωγή στο μεταβολισμό

8.1 Γενικά	130
8.2 Οί τροφές	130
8.3 Οί όργανισμοί χαρακτηρίζονται από δυναμικό ίσοζύγιο	131
8.4 Ή τύχη των τροφών στον ανθρώπινο όργανισμό	132
8.5 Κατανομή των μεταβολικών όδών στους διάφορους ίστους	134
8.6 Οί άποθήκες τροφών του όργανισμού	136

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΝΑΤΟ

Ὁ κύκλος τοῦ Krebs

9.1 Γενικά	137
9.2 Οἱ ἀντιδράσεις τοῦ κύκλου τοῦ Krebs	138
9.3 Οἱ ὀξειδοοξειδωτικές τοῦ κύκλου τοῦ Krebs	140
9.4 Ὁ κύκλος τοῦ Krebs ὡς ἀναβολικὴ δόξ	142

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ

Οἱ βιολογικὲς ὀξειδώσεις

10.1 Γενικά	144
10.2 Τὰ κυτοχρώματα	144
10.3 Ἡ ἀπόδοση τῆς ἀναπνευστικῆς ἁλυσίδας	145
10.4 Οἱ ἀναστολὲς τῆς ὀξειδωτικῆς φωσφορυλίωσης	146
10.5 Ἐξωμιτοχονδριακὲς βιολογικὲς ὀξειδώσεις	147

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΝΔΕΚΑΤΟ

Ἡ μεταφορά

11.1 Γενικά	148
11.2 Μεταφορὲς μὲ τὸ αἷμα καὶ τὴ λέμφο	149
11.3 Μεταφορὲς διὰ μέσου μεμβρανῶν	153
11.3.1 Μεταφορὲς μὲ ἀπλὴ διάχυση	153
11.3.2 Μεταφορὲς μὲ διευκολυνόμενη μεταφορά	153

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΩΔΕΚΑΤΟ

Μεταβολισμὸς ὕδατανθράκων

12.1 Ἡ ἀπορρόφηση τῶν ὕδατανθράκων τῆς τροφῆς	155
12.2 Ἡ τύχη τῆς γλυκόζης τῆς πυλαίας φλέβας	155
12.3 Ἡ τύχη τῆς γλυκόζης μέσα στὰ ἥπατικά κύτταρα	156
12.3.1 Ἡ φωσφορυλίωση τῆς γλυκόζης	156
12.3.2 Ὁ μεταβολισμὸς τῆς γλυκόζης - 6 - φωσφορικό στό σуккώτι	157
12.3.3 Ἡ μετατροπὴ τῆς γλυκόζης - 6 - φωσφορικό σὲ πυροσταφυλικό - Ἡ γλυκόλυση	158
12.4 Μετατροπὴ τῆς γλυκόζης - 6 - Ρ σὲ γλυκογόνο - Γλυκογονοσύνθεση	162
12.5 Μετατροπὴ τοῦ γλυκογόνου σὲ γλυκόζη - 6 - Ρ Γλυκογονόλυση	163
12.6 Ἡ γλυκογονοσύνθεση καὶ γλυκογονόλυση παράγοντας τῆς ὁμοιοστάσεως τῆς γλυκόζης	163
12.7 Μετατροπὴ τοῦ πυροσταφυλικοῦ σὲ γλυκόζη - Ἡ γλυκογονογένεση	164
12.8 Ἡ μετατροπὴ τῆς G - 6 - Ρ σὲ πεντόζες - Τὸ παρακύκλωμα τῶν πεντοζῶν	165
12.9 Ἡ τύχη τῆς γλυκόζης στοὺς ἄλλους ἰστούς	165

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΤΡΙΤΟ

Μεταβολισμὸς λιπιδίων

13.1 Λιπίδια τροφῶν - Ἀπορρόφηση ἀπὸ τὸ ἔντερο	167
13.2 Καταβολισμὸς λιπαρῶν ὀξέων	168
13.3 Ἡ βιοσύνθεση τῶν λιπῶν	170
13.4 Ἡ σχέση τῆς γλυκόζης καὶ τῶν λιπῶν	172

13.5 Τά κετονοσώματα	173
13.6 Βιοσύνθεση τών άλλων λιπιδίων	173

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΤΕΤΑΡΤΟ

Μεταβολισμός Νουκλεϊνικών όξεών

14.1 Τά νουκλεϊνικά όξεά τών τροφών καί ή άπορρόφησή τους από τόν όργανισμό	174
14.2 Ό καταβολισμός τών βάσεων τών νουκλεϊνικών όξεών	174
14.3 Ή βιοσύνθεση τών νουκλεοτιδίων	175
14.4 Συνένζυμα πού περιέχουν νουκλεοτίδια	177
14.5 Ό ρόλος τών νουκλεοτιδίων στόν όργανισμό	180
14.6 Ή βιοσύνθεση του DNA - Άντιγραφή	181
14.7 Ή βιοσύνθεση τών RNA - Μεταγραφή	185

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΠΕΜΠΤΟ

Μεταβολισμός πρωτεϊνών

15.1 Οί πρωτεΐνες τών τροφών καί ή άπορρόφησή τους από τόν όργανισμό	187
15.2 Κοινές αντιδράσεις τών α - άμινοξεών	188
15.2.1 Ή τρανσαμίνωση	188
15.2.2 Άπαμίνωση	189
15.3 Ό κύκλος της ούρίας - κατάληξη του α - άζώτου τών άμινοξεών	189
15.4 Ό καταβολισμός της άνθρακικής άλυσίδας τών α - άμινοξεών	190
15.5 Ή βιοσύνθεση τών μή άπαραίτητων α - άμινοξεών	192
15.6 Σημαντικά παράγωγα τών άμινοξεών	193
15.7 Ό μηχανισμός της πρωτεϊνοσυνθέσεως - Ή μετάφραση	195
15.7.1 Βασικά στάδια πρωτεϊνοσυνθέσεως	195

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΕΚΤΟ

Ή προσαρμογή του όργανισμού

16.1 Γενικά	199
Οί όρμόνες	
16.2 Γενικά	200
16.3 Ή ρύθμιση της έκκρίσεως όρμονών από τους άδένες	200
16.4 Ή πρόσδεση τών όρμονών μέ τούς υποδοχείς	201
16.5 Γενικά	203
16.6 Ρύθμιση της ταχύτητας της μεταβολικής όδου από τη δραστικότητα του ένζυμου	204
16.6.1 Μεταβολή της πρωτοταγούς δομής	204
16.6.2 Ή μεταβολή της τριτοταγούς ή τεταρτοταγούς δομής	205
16.7 Άλλοστερικά ένζυμα	207
16.8 Ρύθμιση της μεταβολικής όδου από τη συγκέντρωση του δραστικού ένζυμου	208
16.9 Ρύθμιση από τη συγκέντρωση τών ύποστρωμάτων	208



0020558282

ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΒΟΥΛΗΣ

COPYRIGHT ΙΔΡΥΜΑΤΟΣ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ

