

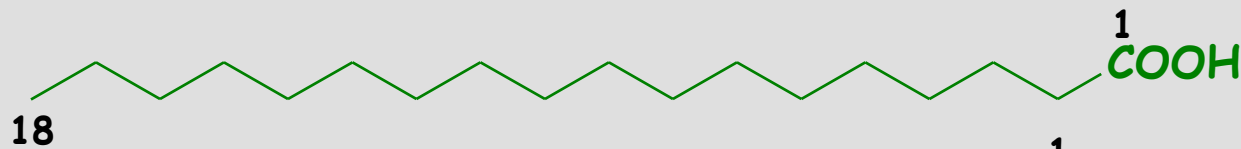
ΛΙΠΟΕΙΔΗ

(Λίπη, Στεροειδή-ορμόνες, Τερπένια-καροτενοειδή, Βιταμίνες και Προσταγλανδίνες)

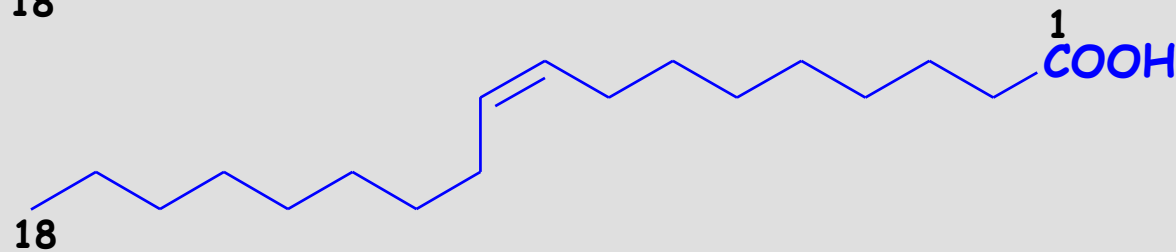
ΛΙΠΑΡΑ ΟΞΕΑ

⇒ Τα **λιπαρά οξέα** είναι φυσικής προέλευσης καρβοξυλικά οξέα με ανθρακαλυσίδες μεγάλου μήκους.

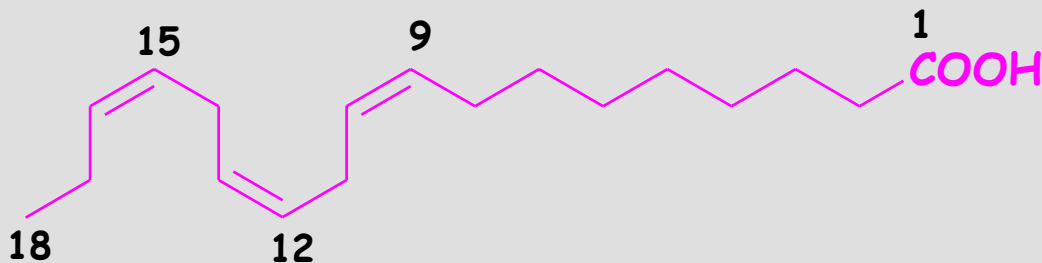
⇒ Διακρίνονται σε **κορεσμένα** και **ακόρεστα**, ενώ όσα διαθέτουν πολλούς διπλούς δεσμούς χαρακτηρίζονται ως **πολυακόρεστα**.



Στεατικό οξύ
(δεκαοκτανοϊκό οξύ)



ελαϊκό οξύ
(δεκαοκτα-9-ενοϊκό οξύ)








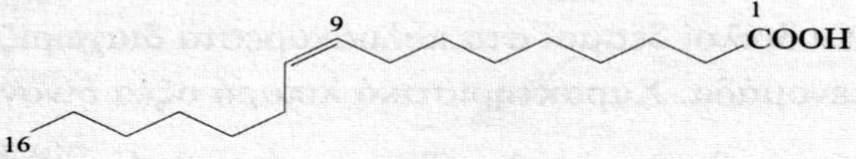
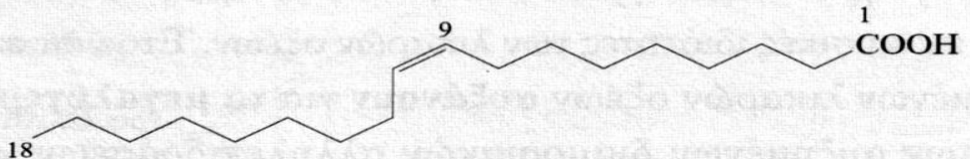
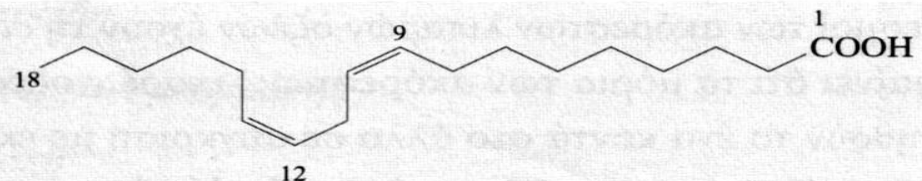
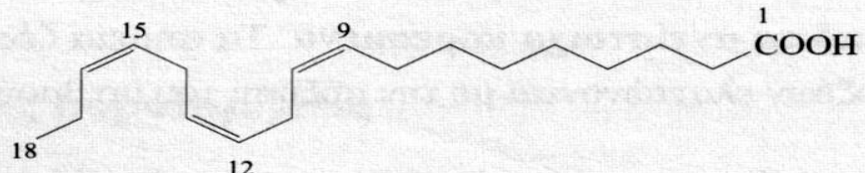
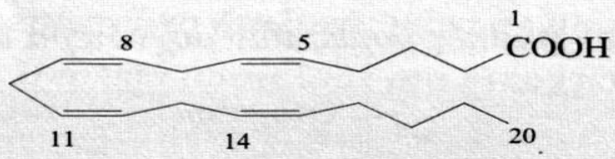
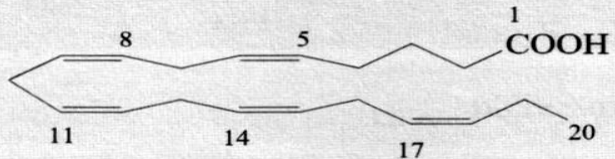
λινολενικό οξύ
(δεκαοκτα-9,12,15-τριενοϊκό οξύ)

Όνοματολογία και χημικές δομές των συχνότερα απαντώμενων λιπαρών οξέων.

Αριθμός ατόμων άνθρακα	Κοινή ονομασία	Όνομασία κατά IUPAC	Χημική δομή	Σημείο τήξεως °C
------------------------------	----------------	---------------------------	-------------	------------------------

Κορεσμένα λιπαρά οξέα

12	λαουρικό οξύ	δωδεκανικό οξύ		44
14	μυριστικό οξύ	δεκατεσσσερανικό οξύ		58
16	παλμιτικό οξύ	δεκαεξανικό οξύ		63
18	στεατικό οξύ	δεκαοκτανικό οξύ		69
20	αραχιδικό οξύ	εικοσανικό οξύ		77

Αριθμός ατόμων άνθρακα	Κοινή ονομασία	Όνομασία κατά IUPAC	Χημική δομή	Σημείο τήξεως °C
Ακόρεστα λιπαρά οξέα				
16	παλμιτελαϊκό οξύ	δεκαεξεν-9-ικό οξύ		0
18	ελαϊκό οξύ	δεκαοκτεν-9-ικό οξύ		13
18	λινελαϊκό οξύ	δεκαοκταδιεν-9,12- ικό οξύ		-5
18	λινολενικό οξύ	δεκαοκτα- τριεν-9,12,15-ικό οξύ		-11
20	αραχιδονικό οξύ	εικοσιτετρα- εν-5,8,11,14-ικό οξύ		-50
20	EPA	εικοσαπεντέν -5,8,11,14,17-ικό οξύ		-50

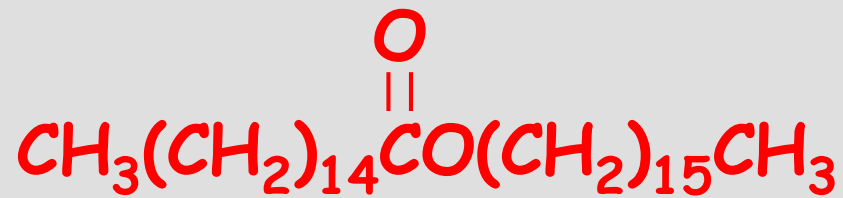
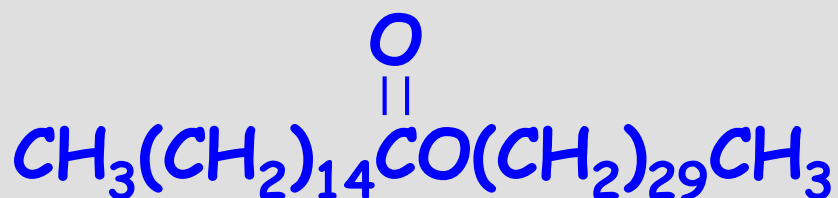
- ⇒ Ένα ιδιαίτερο χαρακτηριστικό των φυσικών λιπαρών οξέων είναι ότι βιοσυντίθενται από το ακετυλοσυνένζυμο Α με αποτέλεσμα να έχουν **άρτιο αριθμό ατόμων C**, ενώ η ανθρακική τους αλυσίδα να **μην διαθέτει διακλαδώσεις**.
- ⇒ Επίσης, οι όλοι διπλοί δεσμοί των φυσικών ακόρεστων λιπαρών οξέων έχουν τη **cis-διάταξη**. Έτσι δεν είναι δυνατή η τοποθέτηση του ενός μορίου δίπλα στο άλλο (όπως συμβαίνει με τα κορεσμένα), με επακόλουθο τα ακόρεστα λιπαρά οξέα να έχουν **μικρότερα σημεία τήξης** από τα αντίστοιχα κορεσμένα.

Κηροί

Οι κηροί είναι εστέρες των φυσικών λιπαρών οξέων με αλκοόλες που έχουν επίσης άρτιο αριθμό ατόμων C.

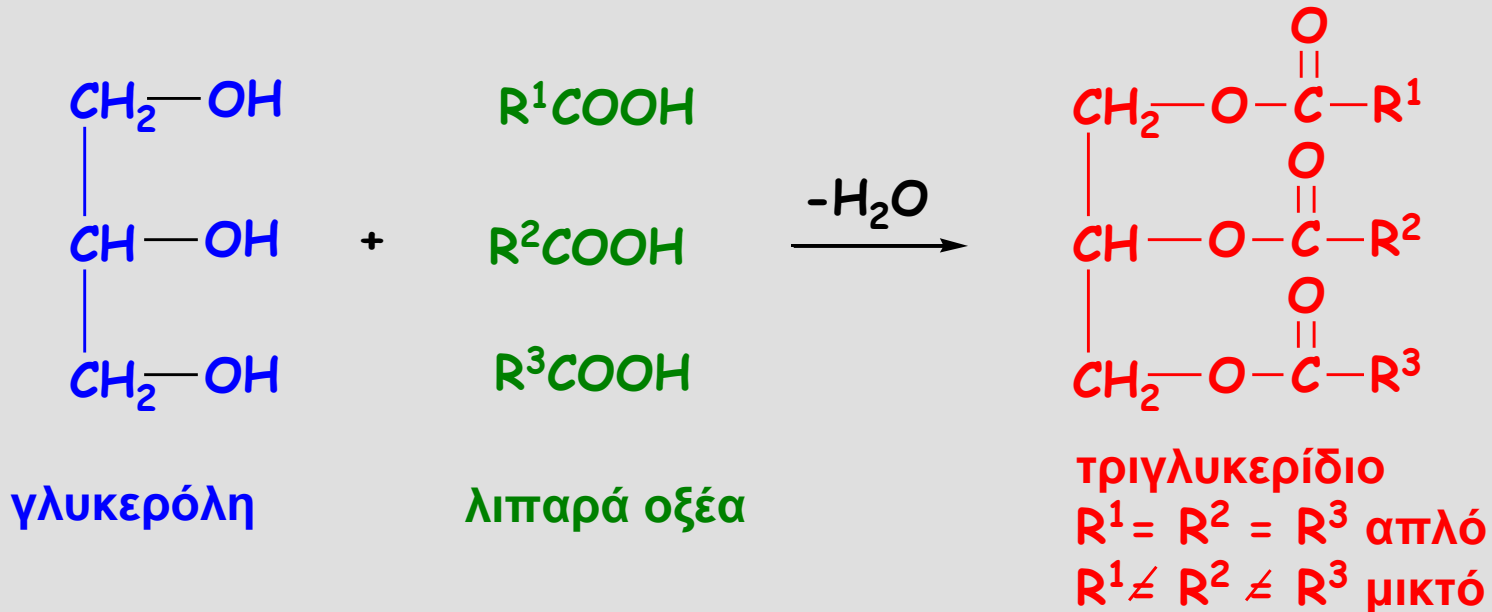
Απαντούν σε μεγάλη συχνότητα σε βιολογικά συστήματα παρέχοντας προστασία στις επιφάνειες των φύλλων, στα φτερά των πουλιών και το δέρμα των σπονδυλωτών.

Χαρακτηριστικά παραδείγματα κηρών που συναντώνται ως κύρια συστατικά του **κηρού των μελισσών** και του **κηρού spermaceti** δίνονται στο παρακάτω σχήμα:



Τριγλυκερίδια

Ως **τριγλυκερίδια** (ή **τριάκυλογλυκερόλες**) ονομάζουμε τα τριεστερικά παράγωγα της **γλυκερόλης** με **φυσικά λιπαρά οξέα**. Εάν είναι εστεροποιημένο μόνο ένα λιπαρό οξύ, τότε το τριγλυκερίδιο είναι απλό, ενώ εάν έχουν εστεροποιηθεί δυο ή τρία διαφορετικά λιπαρά οξέα το τριγλυκερίδιο ορίζεται ως μικτό.



Τα **τριγλυκερίδια** που είναι σε **στερεή ή ημιστερεή κατάσταση** σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ονομάζονται **λίπη**. Τα λίπη βρίσκονται κυρίως στους ζωικούς οργανισμούς και έχουν το χαρακτηριστικό να αποτελούνται από τριγλυκερίδια που περιέχουν κυρίως κορεσμένα λιπαρά οξέα (ή με ένα διπλό δεσμό).

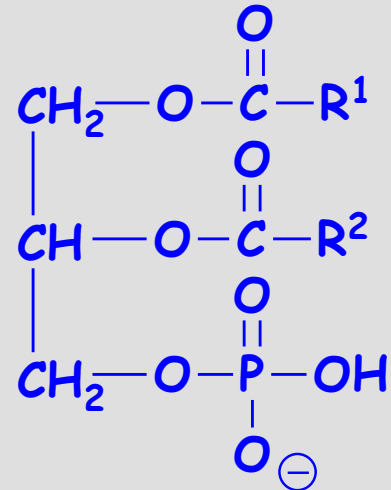
Αντίστοιχα, τα **τριγλυκερίδια** που είναι σε θερμοκρασία δωματίου σε **υγρή μορφή** ονομάζονται **έλαια**. Αυτά βρίσκονται συνήθως σε φυτικά προϊόντα και αποτελούνται τριγλυκερίδια που περιέχουν κυρίως πολυακόρεστα λιπαρά οξέα.

Η καταλυτική υδρογόνωση των ελαίων έχει ως αποτέλεσμα τη μετατροπή τους σε κορεσμένα λίπη (**μαργαρίνες**).

Επιστημονικές-επιδημιολογικές μελέτες έχουν αποδείξει ότι η αυξημένη κατανάλωση κορεσμένων λιπών έχει ως επακόλουθο την ανάπτυξη καρδιαγγειακών νοσημάτων, ενώ αντίθετα η κατανάλωση πολυακόρεστων ελαίων συμβάλλει στην ελάττωση της πιθανότητας εμφάνισης των νοσημάτων αυτών.

Φωσφολιποειδή και Σφιγγολιποειδή

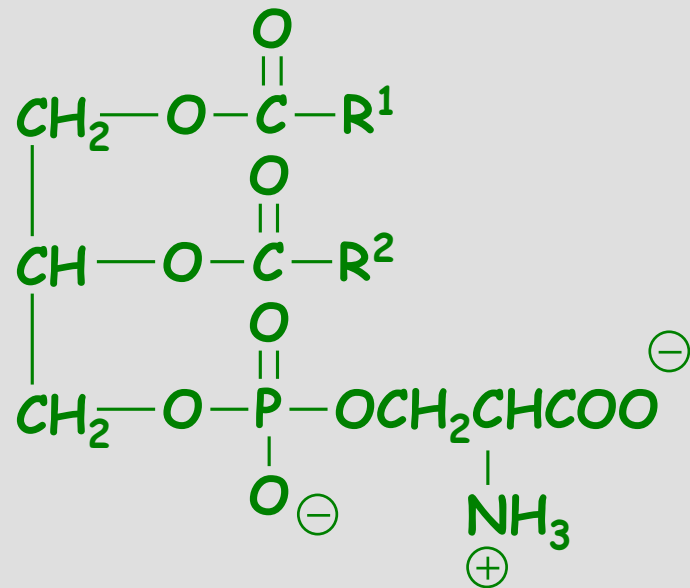
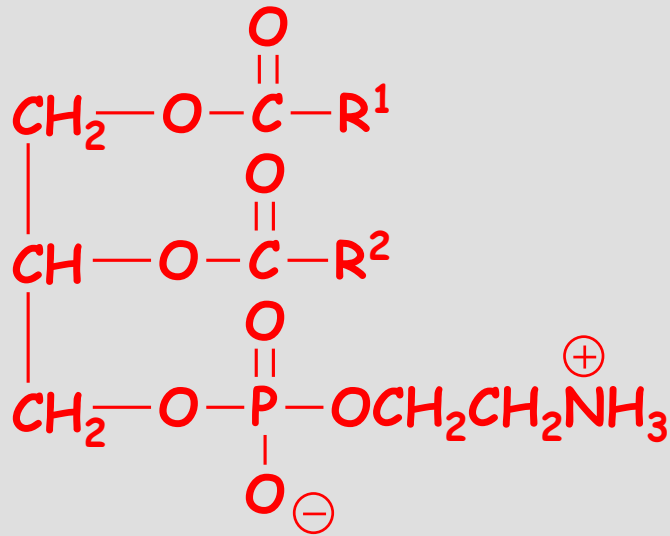
Τα **φωσφολιποειδή** είναι εστερικά παράγωγα της **3-φωσφοακυλο-γλυκερόλης** (**φωσφατιδικού οξέος**) λιπαρά οξέα. Οι ενώσεις αυτές είναι πολύ σημαντικές, αφού αποτελούν τα βασικά συστατικά των κυτταρικών μεμβρανών και ρυθμίζουν την εκλεκτική μεταφορά ιόντων και βιομορίων από και προς το κύτταρο.



Τα επικρατέστερα στη φύση **3-φωσφοακυλογλυκερικά** παράγωγα έχουν εστεροποιημένη και τη φωσφορική ομάδα του φωσφατιδικού οξέος με υδροξυλομάδες των μορίων αιθανολαμίνη, χολίνη και σερίνη.

Από αυτές, τα **αιθανολαμινικά** παράγωγα ονομάζονται **κεφαλίνες** και τα **χολινικά** παράγωγα **λεκιθίνες**.

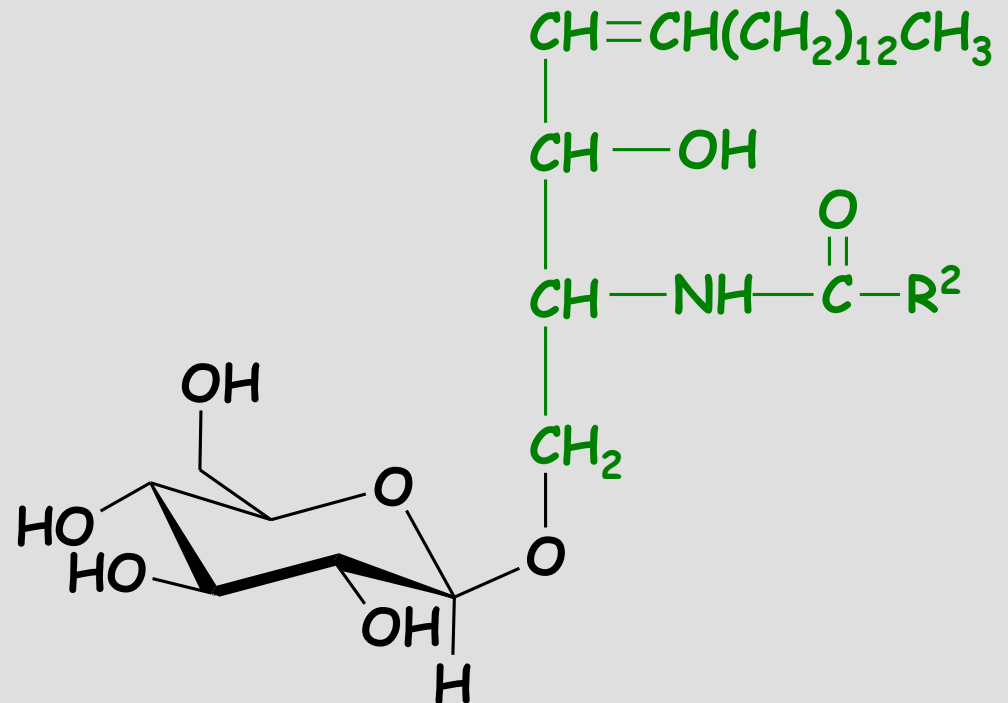
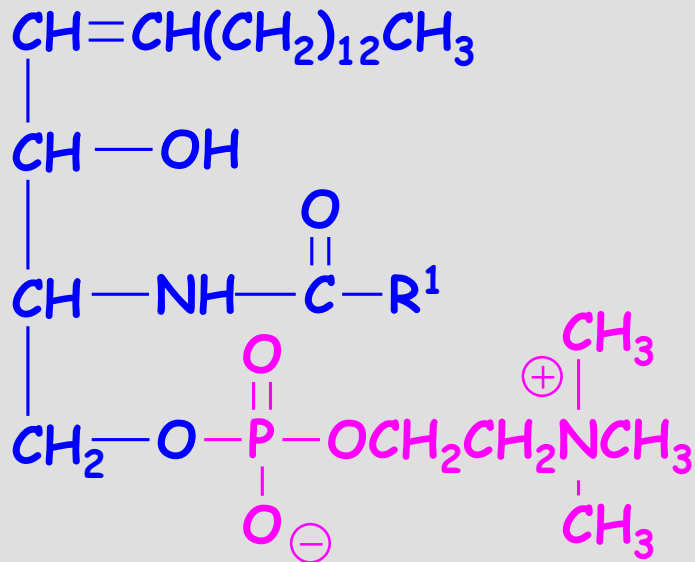
Οι τελευταίες χρησιμοποιούνται ευρέως στα τρόφιμα ως γαλακτοματοποιητικοί παράγοντες.



Τα **σφιγγολιποειδή** απαντώνται στις κυτταρικές μεμβράνες αποτελώντας συστατικά των νευρικών ινών και των θηκών της μυελίνης.

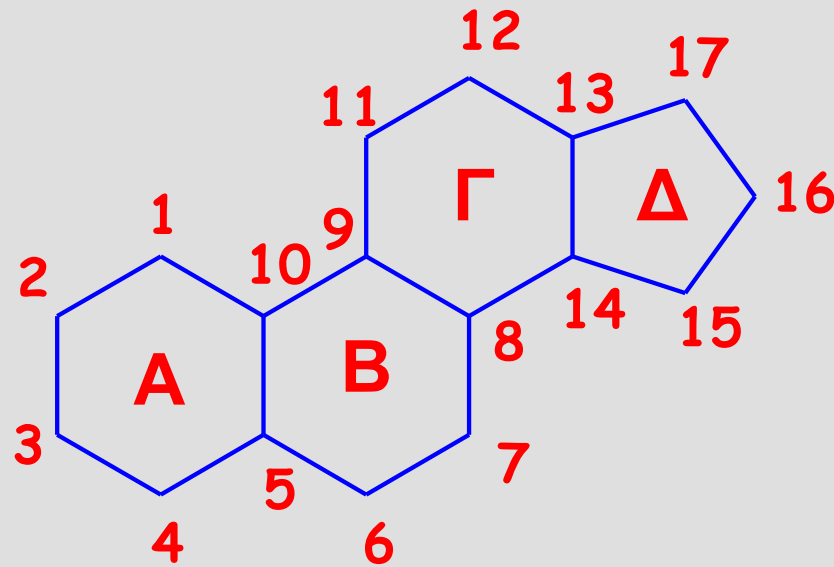
Τα συνηθέστερα μόρια της κατηγορίας αυτής είναι οι **σφιγγομυελίνες**, στις οποίες η πρωτοταγής υδροξυλομάδα του μορίου έχει εστεροποιηθεί με **φωσφορική χολίνη** (πχ το παρακάτω σχήμα) ή με φωσφοαιθανολαμίνη.

Αντίστοιχα, στα **κερεβροζίδια** η υδροξυλομάδα αυτή έχει β-γλυκοζιτικό δεσμό με **ένα μονοσακχαρίτη**.



ΣΤΕΡΟΕΙΔΗ

- ⇒ Τα **στεροειδή** ως φυσικής προέλευσης μη πολικά μόρια κατατάσσονται στα λιποειδή.
- ⇒ Κοινό δομικό χαρακτηριστικό των **στεροειδών** είναι το **στεράνιο**, ένα τετρακυκλικό σύστημα συμπυκνωμένων δακτυλίων (τρεις εξαμελείς και ένας πενταμελής), που ονομάζονται με τα γράμματα Α, Β, Γ και Δ.

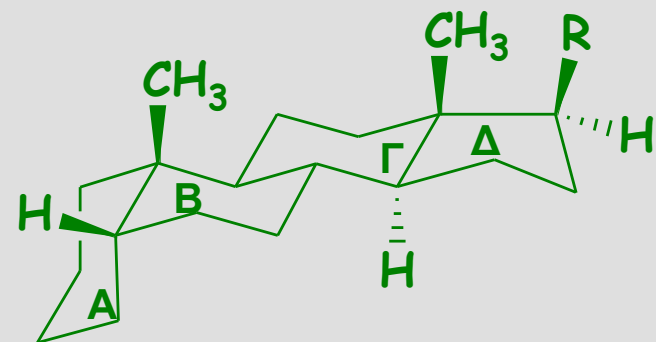
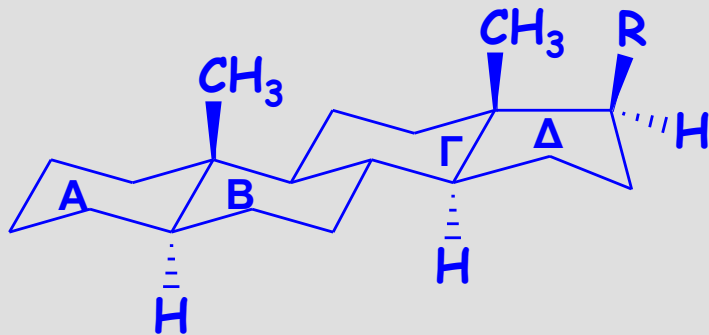
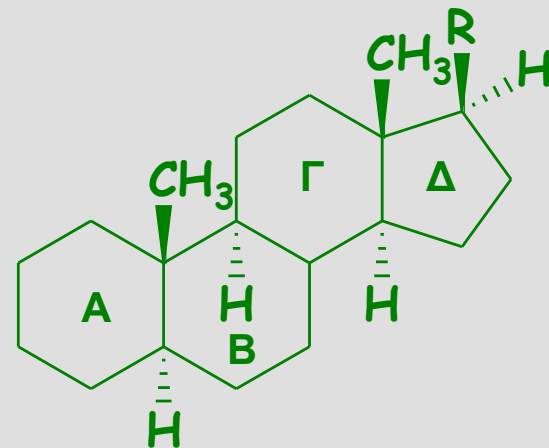
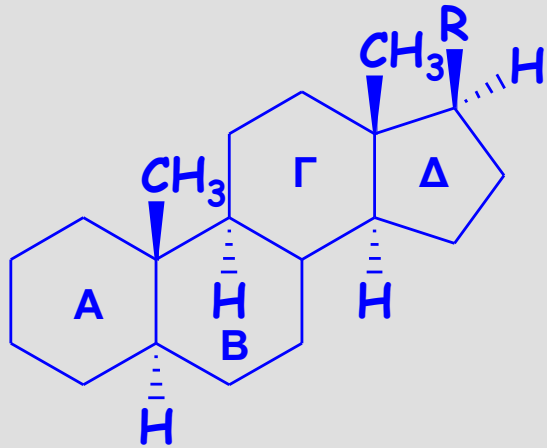


Στεράνιο

Τα **στεροειδή** έχουν την ικανότητα να διαπερνούν τις κυτταρικές μεμβράνες. Έτσι έχουν τη δυνατότητα να μεταφέρουν μηνύματα από τα κύτταρα παραγωγής σε άλλα κύτταρα στόχους, δηλαδή να έχουν **ορμονική δράση**.

Αναλυτικότερα, οι **στεροειδείς ενώσεις** αποτελούν μια από τις χαρακτηριστικότερες κατηγορίες ορμονών. Ένα μόριο της κατηγορίας αυτής βιοσυντίθεται στους αδένες και μέσω της αιματικής οδού μεταφέρεται σε **κύτταρα – στόχους**, όπου παραδίδει ένα μήνυμα που αφορά είτε τη **διέγερση** ή την **αναστολή** της κυτταρικής λειτουργίας που ρυθμίζει η συγκεκριμένη στεροειδής ορμόνη.

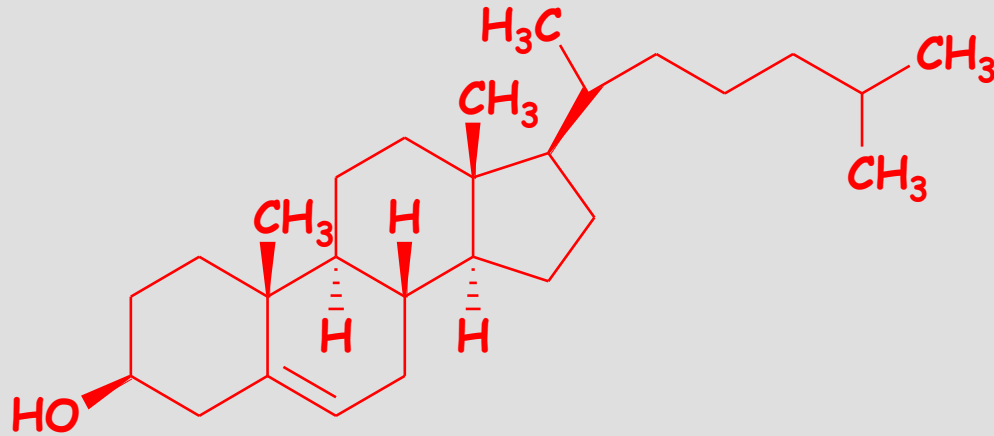
Ένα ακόμα χαρακτηριστικό των στεροειδών ενώσεων είναι ότι οι δακτύλιοι Β, Γ και Δ έχουν μεταξύ τους πάντα *trans*-διάταξη, ενώ οι δακτύλιοι Α και Β απαντώνται και με τις δυο διαμορφώσεις (αν και στα φυσικά στεροειδή υπερισχύει η *trans*-διάταξη).



A, B = *trans* διάταξη

A, B = *cis* διάταξη

Το μόριο της **χοληστερόλης** αποτελεί το πλέον διαδεδομένο στεροειδές και είναι η πρόδρομος ένωση για τη βιοσύνθεση περισσότερων από 100 στεροειδών ενώσεων.



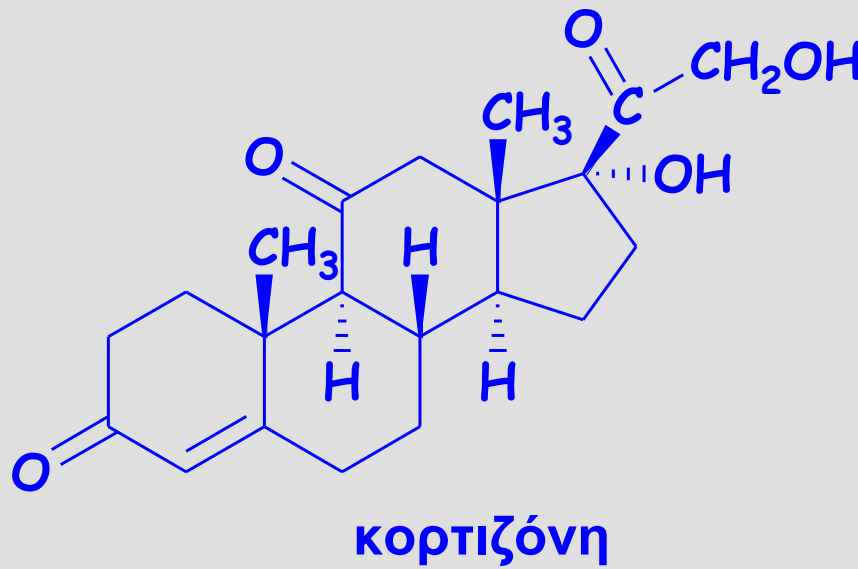
χοληστερόλη

Η **χοληστερόλη** βιοσυντίθεται στο ήπαρ και η υψηλή συγκέντρωσή της στο αίμα έχει ως πιθανό αποτέλεσμα τη συσσώρευσή της στα τοιχώματα των αρτηριών (αθηροσκλήρυνση) με επακόλουθο τον περιορισμό του ομαλού ρυθμού ροής του αίματος και δευτερογενώς τη δημιουργία καρδιαγγειακών παθήσεων.

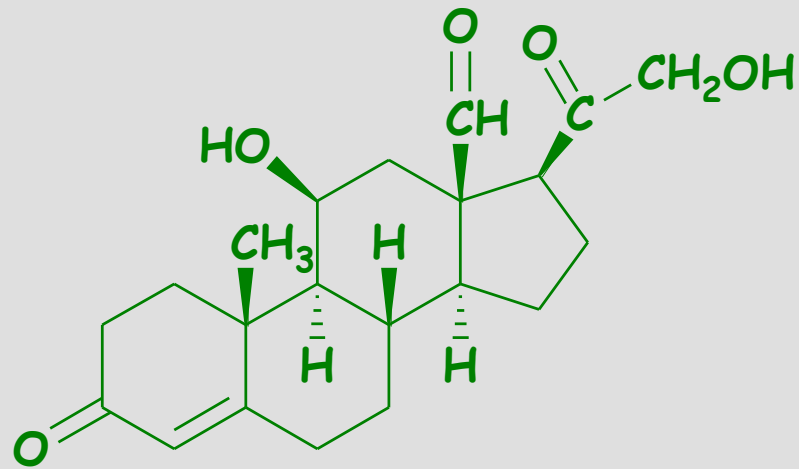
Στεροειδείς ορμόνες: δομή και βιολογικός ρόλος

Οι **στεροειδείς ορμόνες** κατατάσσονται σε:

1. γλυκοκορτικοειδή και φυσικά κορτικοειδή, που βιοσυντίθενται στο φλοιό των επινεφριδίων. Τα γλυκοκορτικοειδή συμμετέχουν στο μεταβολισμό της γλυκόζης, των πρωτεϊνών και των λιπαρών οξέων. Το χαρακτηριστικότερο μόριο της κατηγορίας αυτής είναι η **κορτιζόνη** που διαθέτει σημαντική αντιφλεγμονώδη δράση και χρησιμοποιείται για τη θεραπεία της αρθρίτιδας.



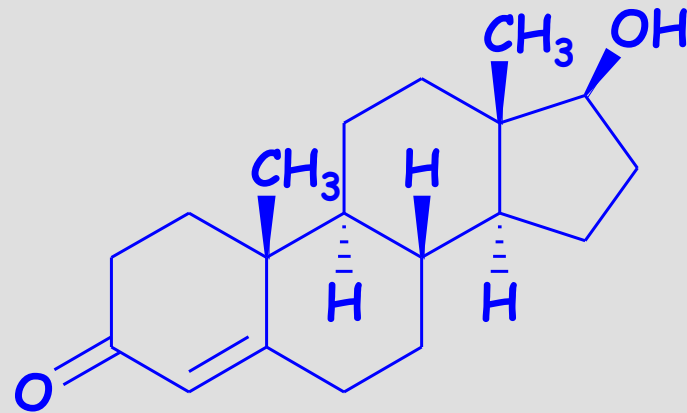
Το χαρακτηριστικότερο φυσικό κορτικοειδές είναι η **αλδοστερόνη** που παίζει σημαντικό ρόλο στη ρύθμιση της ισορροπίας Καλίου-Νατρίου και της πίεσης του αίματος.



αλδοστερόνη

2. Ορμόνες φύλου (σεξουαλικές ορμόνες), που χωρίζονται σε αυτές των αρρένων και των θηλέων και βασικά είναι υπεύθυνες για την ανάπτυξη των δευτερογενών χαρακτηριστικών εκάστου φύλου.

Οι ορμόνες των αρρένων (ανδρογόνα) βιοσυντίθενται στους όρχεις και επιπρόσθετα συμμετέχουν στην ανάπτυξη των μυών. Η **ΤΕΣΤΟΣΤΕΡΟΝΗ** είναι το χαρακτηριστικότερο μόριο της κατηγορίας αυτής.

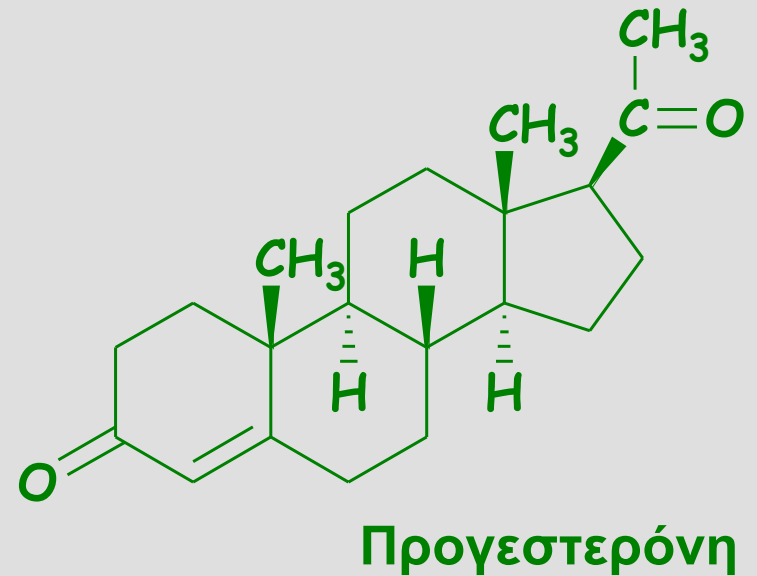
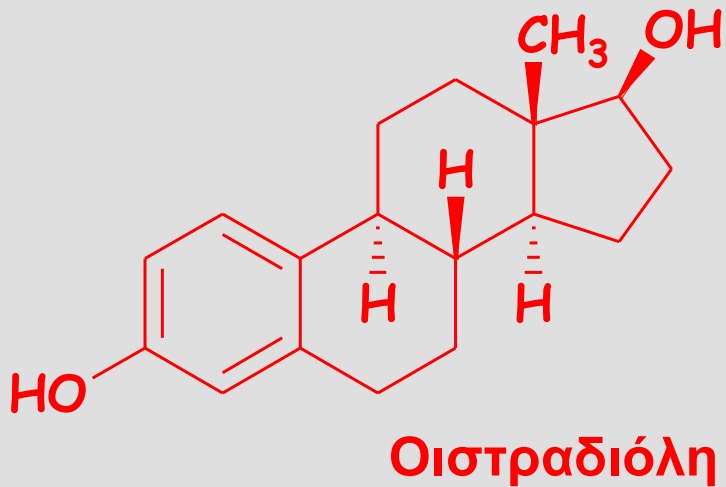


Τεστοστερόνη

Οι ορμόνες των θηλέων είναι:

α. τα **οιστρογόνα** που βιοσυντίθενται στις ωοθήκες. Η **οιστραδιόλη** είναι το χαρακτηριστικότερο μόριο της κατηγορίας αυτής και είναι, μεταξύ άλλων, υπεύθυνη για τη ρύθμιση του κύκλου της εμμήνου ρύσης, και

β. οι **προγεστίνες** που βιοσυντίθενται στο ωχρό σωματίο, με χαρακτηριστικότερη την **προγεστερόνη**, που είναι απαραίτητη για τη διατήρηση της εγκυμοσύνης.



Συνθετικά στεροειδή

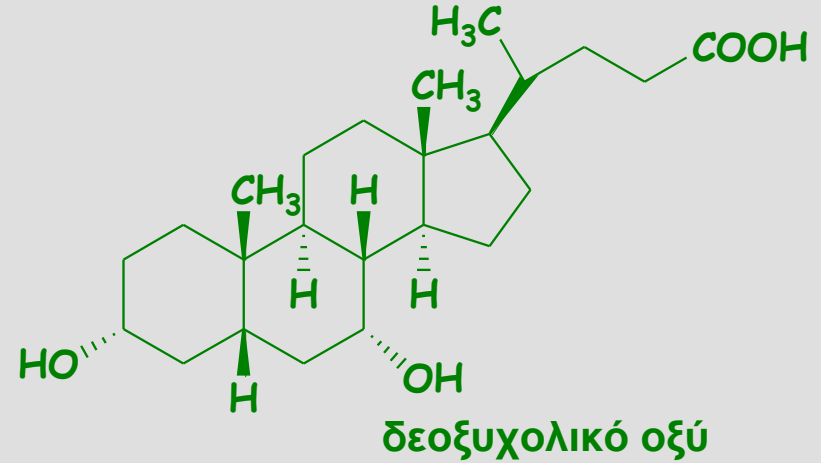
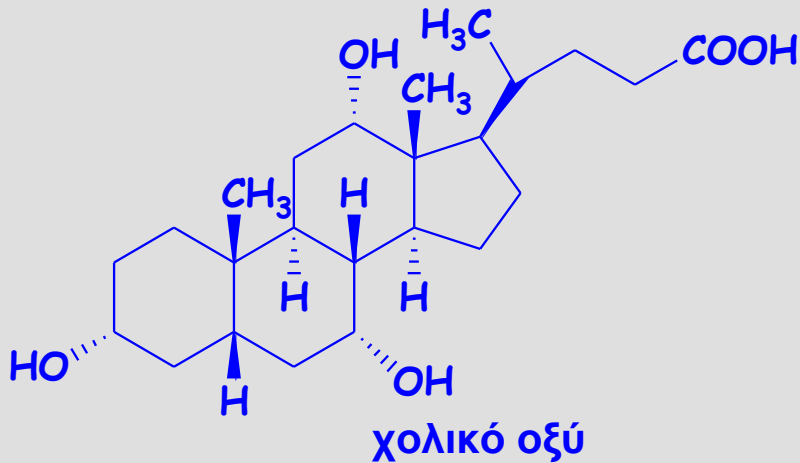
Οι **στεροειδείς ορμόνες** ρυθμίζουν ένα ευρύ φάσμα φυσιολογικών λειτουργιών που επηρεάζουν την εμφάνιση ή όχι ποικίλων νοσημάτων των οργανισμών. Έτσι υπάρχει σημαντικότατο επιστημονικό και εμπορικό ενδιαφέρον για την ανάπτυξη συνθετικών στεροειδών ως φαρμάκων με στόχο την καταπολέμηση με διάφορων δυσλειτουργιών και παθήσεων που σχετίζονται με τη δράση τους. Στο πλαίσιο αυτό έχουν συντεθεί αρκετά δραστικά μόρια που χρησιμοποιούνται ως:

- A. φάρμακα
- B. αναβολικά
- Γ. αντισυλληπτικά

Χολικά οξέα

Τα **χολικά οξέα** βιοσυντίθενται από τη χοληστερόλη στο ήπαρ και εκκρίνονται στο λεπτό έντερο δρώντας ως γαλακτοματοποιητές, δηλαδή διευκολύνουν τη διάσπαση των ελαίων και λιπών με τη δράση υδατοδιαλυτών ενζύμων.

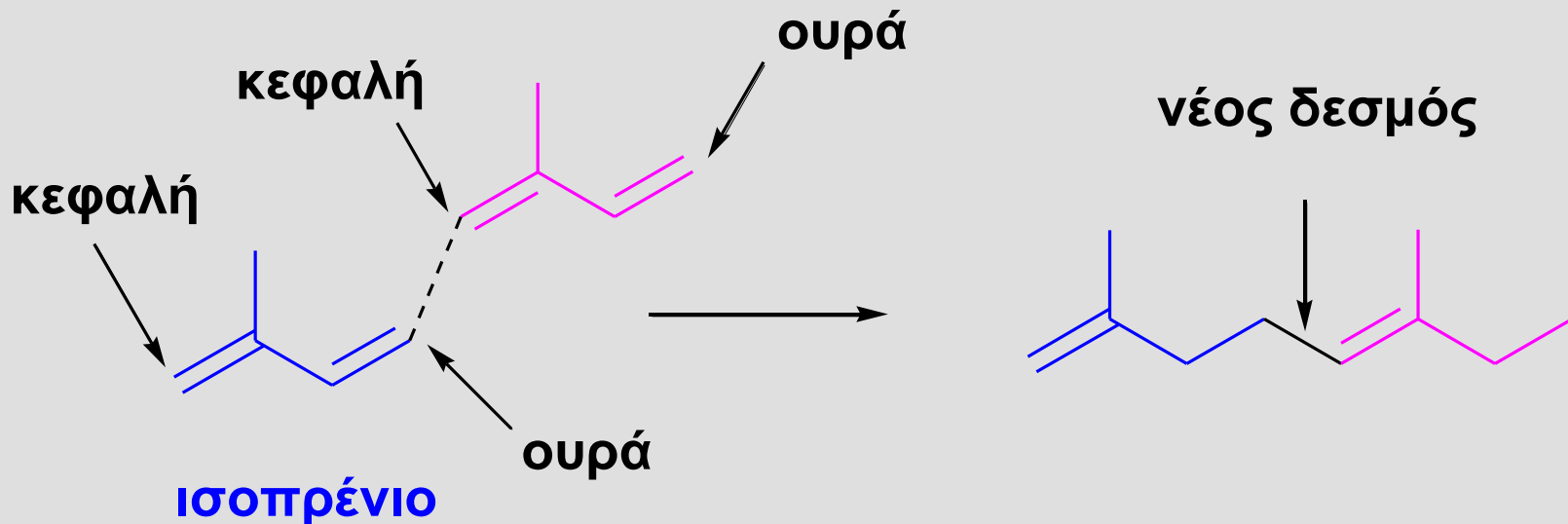
Τα χαρακτηριστικότερα μόρια της κατηγορίας αυτής είναι το **χολικό** και το **δεοξυχολικό οξύ**.



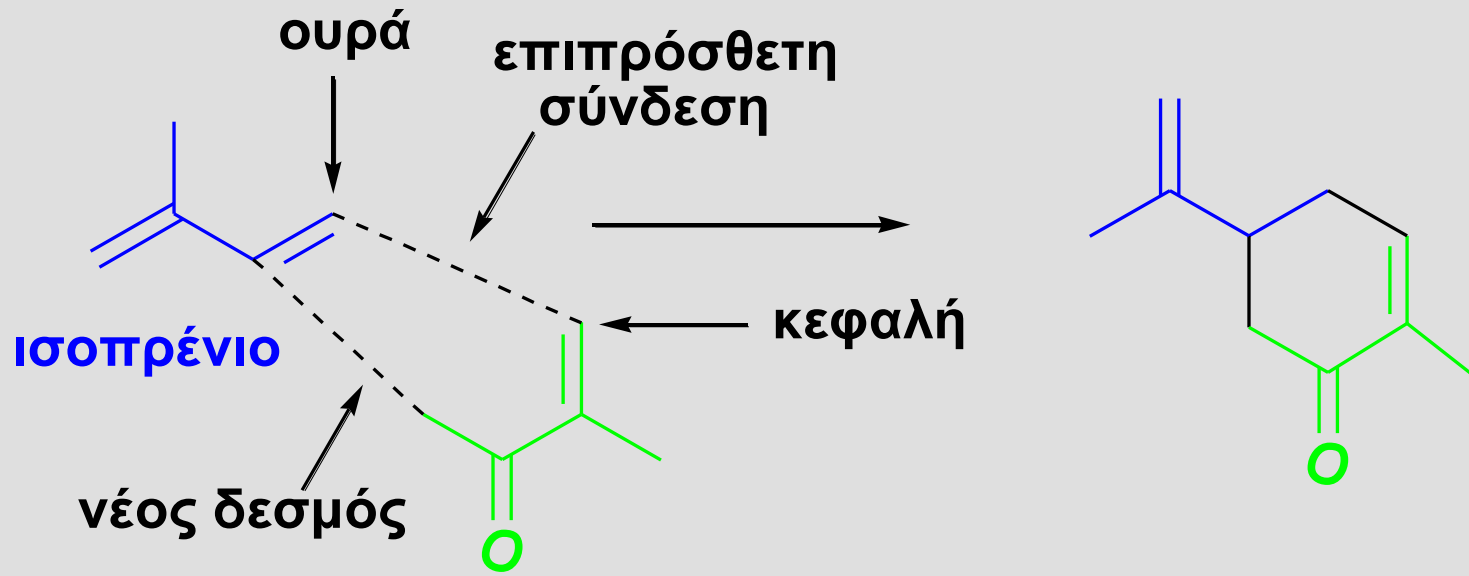
ΤΕΡΠΕΝΙΑ –ΚΑΡΟΤΕΝΟΕΙΔΗ ΒΙΤΑΜΙΝΕΣ & ΠΡΟΣΤΑΓΛΑΝΔΙΝΕΣ

- ⇒ Τα **τερπένια** είναι μια φυσικής προέλευσης ετερογενής ομάδα λιποειδών που αριθμεί περισσότερα από 20.000 μόρια.
- ⇒ Κοινό χαρακτηριστικό των **τερπενίων** είναι ότι το μόριο τους είναι πολλαπλάσιο της πενταμελούς δομικής μονάδας του **ισοπρενίου** (2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο)

Για παράδειγμα, δυο μόρια **ισοπρενίου** είναι δυνατόν να ενωθούν (κεφαλή με ουρά) μέσω ενός απλού δεσμού, δίνοντας ένα τερπένιο με 10 άτομα C.



Αντίστοιχα είναι δυνατόν να συντεθούν κυκλικά τερπένια (με πενταμελή ή εξαμελή δακτύλιο). Στην περίπτωση αυτή υπάρχουν και επιπρόσθετες συνδέσεις μεταξύ των μονάδων που συνθέτουν το τερπένιο.



Τα τερπένια είναι φυσικά προϊόντα που παίζουν σημαντικό βιολογικό ρόλο σε όλους τους φυτικούς και ζωϊκούς οργανισμούς. Ταξινομούνται ανάλογα με τον αριθμό ατόμων C που περιέχουν σε:

-μονοτερπένια, που έχουν 10 άτομα C (αποτελούνται από δυο μονάδες ισοπρενίου). Είναι γνωστά ως τα μόρια που προσδίδουν άρωμα και γεύση στα φυτά.

-σεσκιτερπένια, που έχουν 15 άτομα C (αποτελούνται από τρεις μονάδες ισοπρενίου). Είναι γνωστά ως συστατικά των αιθερίων ελαίων.

-διτερπένια, με 20 άτομα C (αποτελούνται από τέσσερις μονάδες ισοπρενίου).

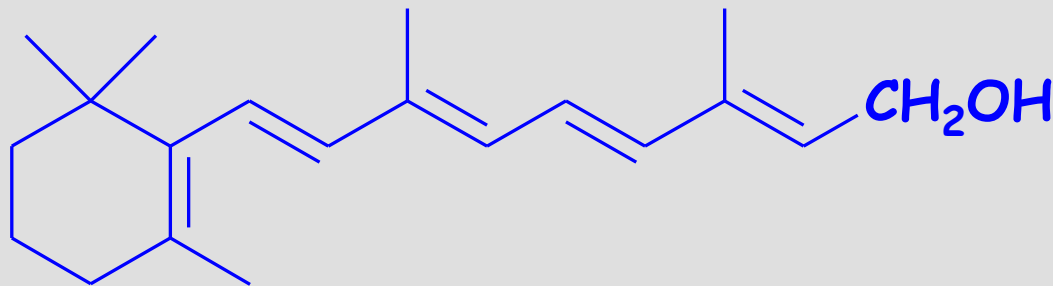
Με την ίδια λογική υπάρχουν τα σεσιτερπένια (25 άτομα C), τα τριτεπένια (30 άτομα C) και τα τετρατερπένια (40 άτομα C).

Βιταμίνες

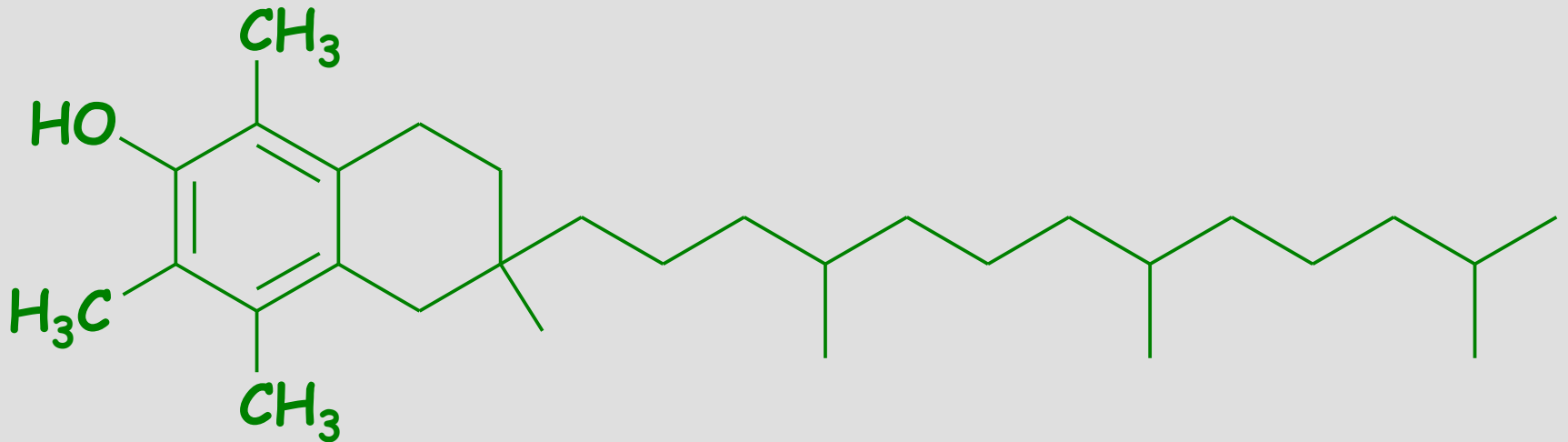
Οι **βιταμίνες** είναι μόρια που η παρουσία τους, σε μικρές ποσότητες, είναι απαραίτητη για τη καλή λειτουργία των οργανισμών. Διαφέρουν από τις ορμόνες στο γεγονός ότι ο οργανισμός δεν έχει τη δυνατότητα να τις βιοσυνθέσει και ως εκ τούτου πρέπει να τις προσλαμβάνει από τις τροφές (είτε αυτούσιες ή σε μορφή προδρόμου ένωσης, δηλαδή προβιταμίνης).

Οι **βιταμίνες** ταξινομούνται σε υδατοδιαλυτές και λιποδιαλυτές. Από αυτές στα λιποειδή συμπεριλαμβάνονται οι λιποδιαλυτές **A, D, E & K**.

Η **βιταμίνη A** είναι γνωστή ως **ρετινόλη** και παίζει σημαντικό ρόλο στη διαδικασία της όρασης



Η **βιταμίνη E** είναι γνωστή ως ***α*-τοκοφερόλη** και έχει σημαντική αντιοξειδωτική δράση με αποτέλεσμα να προστατεύει τις βιολογικές μεμβράνες από οξείδωση. Επίσης χρησιμοποιείται ευρέως ως πρόσθετο τροφίμων, αφού προστατεύει τα λίπη και έλαια που περιέχουν από το οξειδωτικό τάγγισμα. Τέλος, πιστεύεται ότι καθυστερεί τη διαδικασία της γήρανσης.

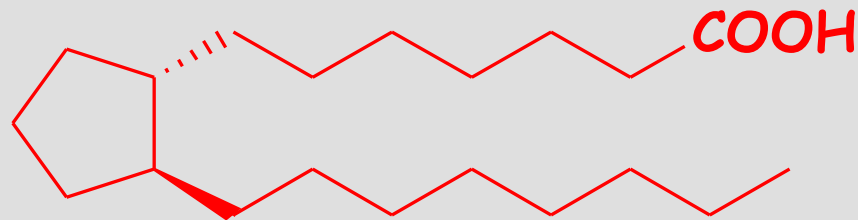


Προσταγλανδίνες

Οι **προσταγλανδίνες** είναι μόρια που ρυθμίζουν πολλές φυσιολογικές λειτουργίες των οργανισμών, όπως την πίεση και την πήξη του αίματος, τις φλεγμονές, το βιολογικός κύκλος του ύπνου κλπ.

Τα μόρια αυτά βιοσυντίθενται από το αραχιδονικό οξύ, το οποίο με τη σειρά του προέρχεται από το λινολεϊκό οξύ. Όμως ο οργανισμός των θηλαστικών δεν έχει τη δυνατότητα να βιοσυνθέσει το λινολεϊκό οξύ με αποτέλεσμα το μόριο αυτό να πρέπει απαραίτητα να λαμβάνεται δια της διατροφικής οδού.

Δομικά, τα μόρια των **προσταγλανδινών** περιέχουν ένα βασικό σκελετό από 20 άτομα C. Αυτός αποτελείται από έναν πενταμελή δακτύλιο που έχει ως υποκαταστάτες μια επταμελή αλυσίδα με καρβοξυλικό οξύ στην απόληξή της και μια οκταμελή ανθρακαλυσίδα.

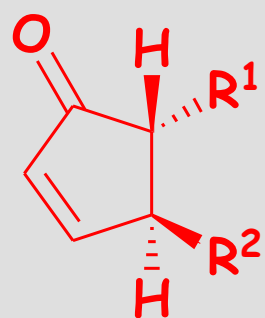


βασική δομή προσταγλανδίνης

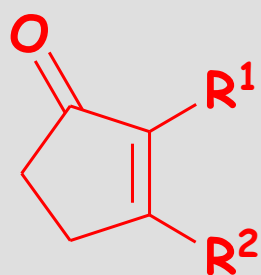
Οι διαφορές των διαφόρων **προσταγλανδινών** αφορούν στην παρουσία διαφορετικών λειτουργικών ομάδων στον πενταμελή δακτύλιο και στον αριθμό των διπλών δεσμών των πλευρικών αλυσίδων.

Τα μόρια αυτά συμβολίζονται ως PGX με το τρίτο γράμμα X να αντανακλά τη διαφορά στη λειτουργική ομάδα του δακτυλίου.

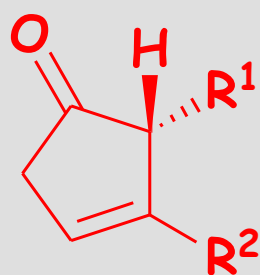
Όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα, οι **PGA, PGB και PGC** περιέχουν μια καρβονυλομάδα και ένα διπλό δεσμό σε διαφορετική θέση, ενώ αντίστοιχα οι **PGD και PGE** είναι β-υδροξυκετόνες και η **PGF** μια 1,3-διόλη.



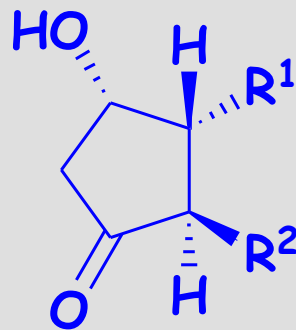
PGA



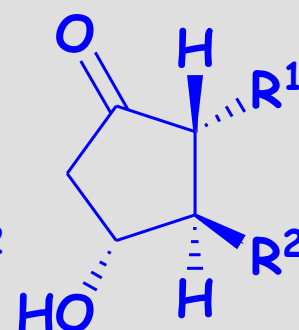
PGB



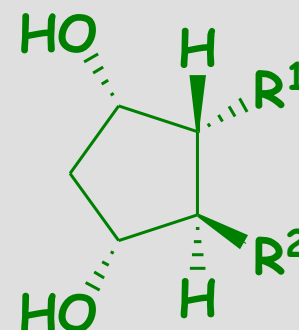
PGC



PGD



PGE

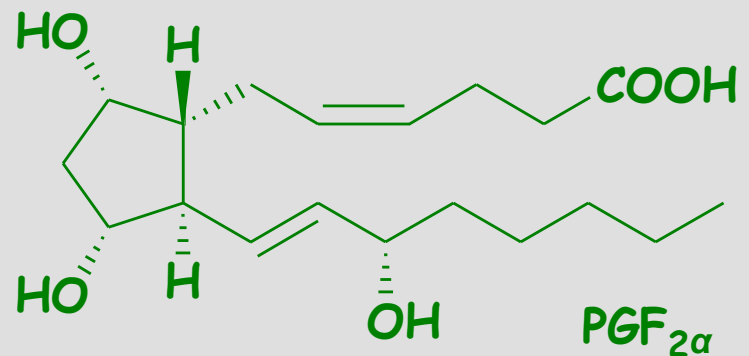
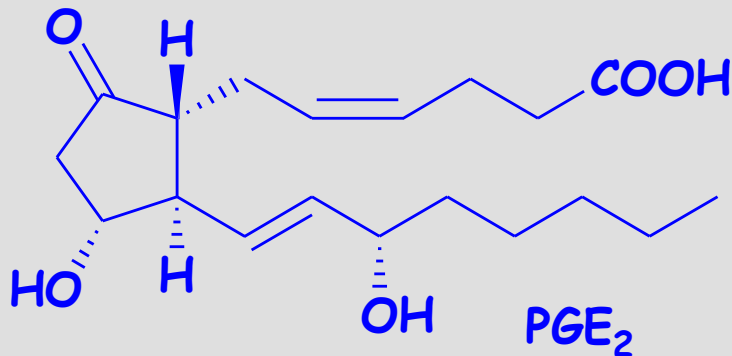


PGF

Οι **προσταγλανδίνες** που διαφέρουν στον αριθμό των διπλών δεσμών συμβολίζονται ως PGX_i με το σύμβολο i να δηλώνει τον αριθμό των διπλών δεσμών. Επίσης ο αριθμός i συνοδεύεται και από το γράμμα α ή β για να υποδηλώσει εάν οι ομάδες OH είναι προς την ίδια ή την αντίθετη πλευρά του δακτυλίου αντίστοιχα.

Για παράδειγμα, το **PGE_2** της πρώτης προσταγλανδίνης δηλώνει ότι είναι μια **β -υδοξυκετόνη με δυο διπλούς δεσμούς**.

Αντίστοιχα το δεύτερο μόριο έχει ως σύμβολο **$PGF_{2\alpha}$** , άρα είναι μια **1,3-διόλη** της οποίας οι **δυο υδροξυλομάδες είναι προς την ίδια πλευρά του δακτυλίου**.



ΥΠΟΔΕΙΓΜΑΤΙΚΗ ΕΠΙΛΥΣΗ ΑΣΚΗΣΕΩΝ (1-8)

ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 5

ΛΙΠΟΕΙΔΗ

**(Λίπη, Στεροειδή-ορμόνες, Τερπένια-
καροτενοειδή, Βιταμίνες και Προσταγλανδίνες)**

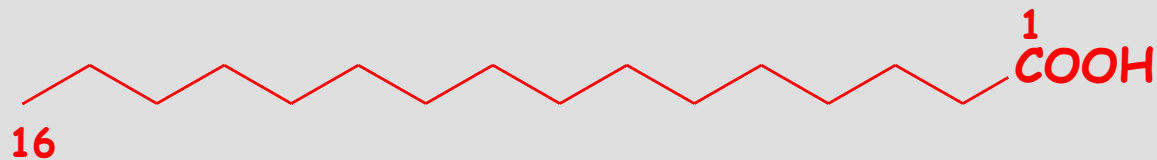
Άσκηση 5-1

Εξηγήστε τη διαφορά των σημείων τήξης των παρακάτω λιπαρών οξέων:

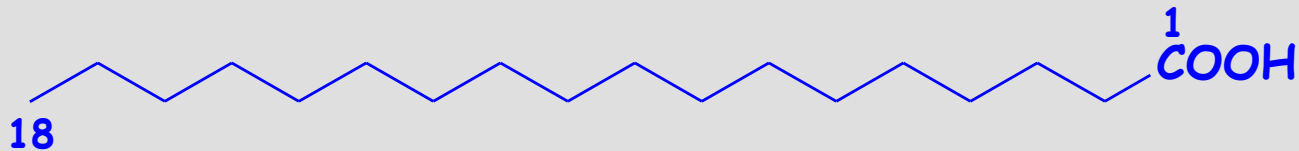
1. Παλμιτικό οξύ (63°C),
2. Στεατικό οξύ (69°C), και
3. Ελαϊκό οξύ (13°C).

Απάντηση 5-1

Το παλμιτικό και το στεατικό είναι κορεσμένα λιπαρά οξέα με 16 και 18 άτομα C, αντίστοιχα. Το μεγαλύτερο μοριακό βάρος συνεπάγεται μεγαλύτερο σημείο τήξεως και κατά συνέπεια το **στεατικό οξύ** έχει μεγαλύτερο σημείο τήξης (69°C) από το **παλμιτικό** (63°C).

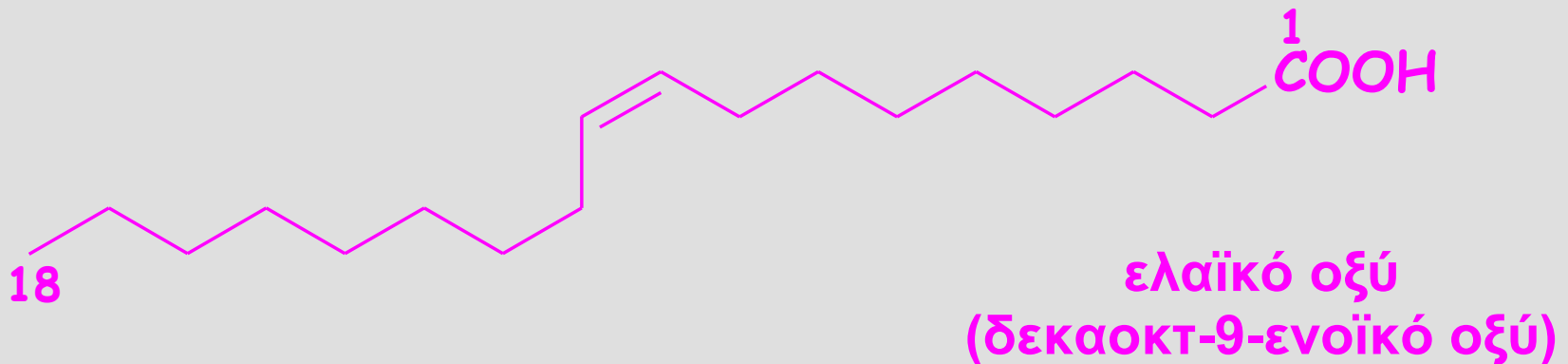


Παλμιτικό οξύ
(δεκαεξανοϊκό οξύ)



Στεατικό οξύ
(δεκαοκτανοϊκό οξύ)

Το **ελαϊκό οξύ** (**δεκαοκτ-9-ενοϊκό οξύ**) παρά το γεγονός ότι περιέχει 18 άτομα άνθρακα είναι ακόρεστο με *cis*-διάταξη στο διπλό του δεσμό. Έτσι, τα μόρια του οξέος αυτού δεν μπορούν να διαταχθούν το ένα κοντά το άλλο (σε σύγκριση με τα αντίστοιχα κορεσμένα λιπαρά οξέα) με αποτέλεσμα να έχει σημαντικά χαμηλότερο σημείο τήξης σε σχέση με το αντίστοιχο κορεσμένο λιπαρό οξύ (**στεατικό**) των ακόρεστων λιπαρών οξέων. Στη συγκεκριμένη περίπτωση το ελαϊκό οξύ είναι υγρό (σημειώστε ότι το στεατικό και παλμιτικό που δεν περιέχουν διπλούς δεσμούς είναι στερεά σε κανονικές συνθήκες).



Άσκηση 5-2

Ποια είναι η κατανομή των παρακάτω μορίων στην κυτταρική μεμβράνη;

- α) Χοληστερόλη**
- β) Σφιγγολιποειδή**
- γ) Γλυκοπρωτεΐνες**
- δ) Φωσφολιποειδή**

Απάντηση 5-2

Τα **φωσφολιποειδή** της κυτταρικής μεμβράνης δημιουργούν μια κλειστή διπλοστιβάδα με το υδρόφιλο μέρος τους (πολικές κεφαλές) να κατανέμεται εξωτερικά της διπλοστιβάδας, δηλαδή στον εξωκυττάριο χώρο και το κυτταροδιάλυμα. Αντίθετα, το μη-πολικό τμήμα (υδρόφοβη ουρά) των μορίων κατανέμεται στο εσωτερικό της μεμβράνης.

Άλλα συστατικά των μεμβρανών είναι τα **σφιγγολιποειδή** και η **χοληστερόλη**. Η τελευταία εντοπίζεται, λόγω του υδρόφοβου χαρακτήρα της, βυθισμένη μέσα στο υδρόφοβο τμήμα της κυτταρικής μεμβράνης. Τα **σφιγγολιποειδή** παρουσιάζουν παρόμοια κατανομή με εκείνη των **φωσφολιποειδών**, ενώ η **γλυκοπρωτεΐνη** μπορεί να κατανέμεται με διαφορετικούς τρόπους στη μεμβράνη ανάλογα με τη συγγένεια του πρωτεϊνικού μέρους της με αυτή.

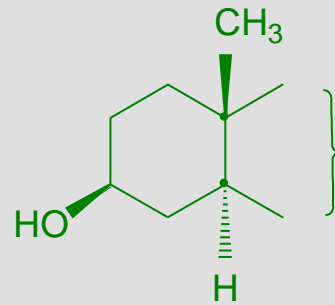
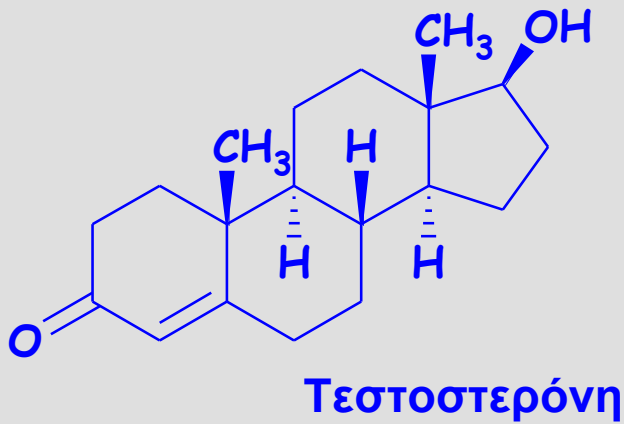
Σ' όλες όμως τις περιπτώσεις το υδατανθρακικό μέρος της **γλυκοπρωτεΐνης** εντοπίζεται στον εξωκυττάριο χώρο.

Άσκηση 5-3

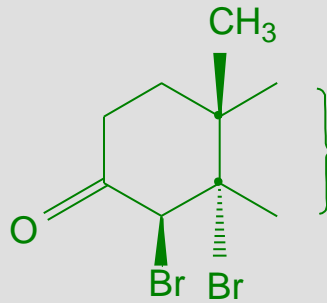
Δώστε τα προϊόντα αντιδράσεων της **τεστοστερόνης** με τα ακόλουθα αντιδραστήρια, λαμβάνοντας υπόψη σας ότι η γωνιακή μεθυλομάδα μεταξύ των δακτυλίων A και B παρεμποδίζει τη προσέγγιση αντιδραστηρίων από τη πάνω πλευρά των δύο αυτών δακτυλίων :

1. H_2 , Pd/C,
2. Br_2 και
3. $\text{H}_2\text{O}/\text{π. H}_2\text{SO}_4$

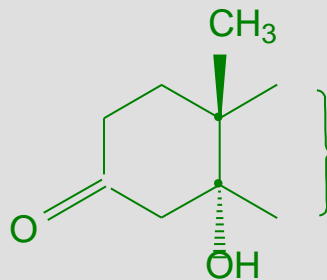
Απάντηση 5-4



(αναγωγή καρβonyλομάδας και διπλού δεσμού)



(άντι προσθήκη Br-Br στο διπλό δεσμό)



(προθήκη νερού στο διπλό δεσμό)

Άσκηση 5-4

Ποιες είναι οι σημαντικότερες διαφορές στη δομή και τη λειτουργικότητα μεταξύ των μορίων-μελών για κάθε ένα από τα παρακάτω ζευγάρια μορίων :

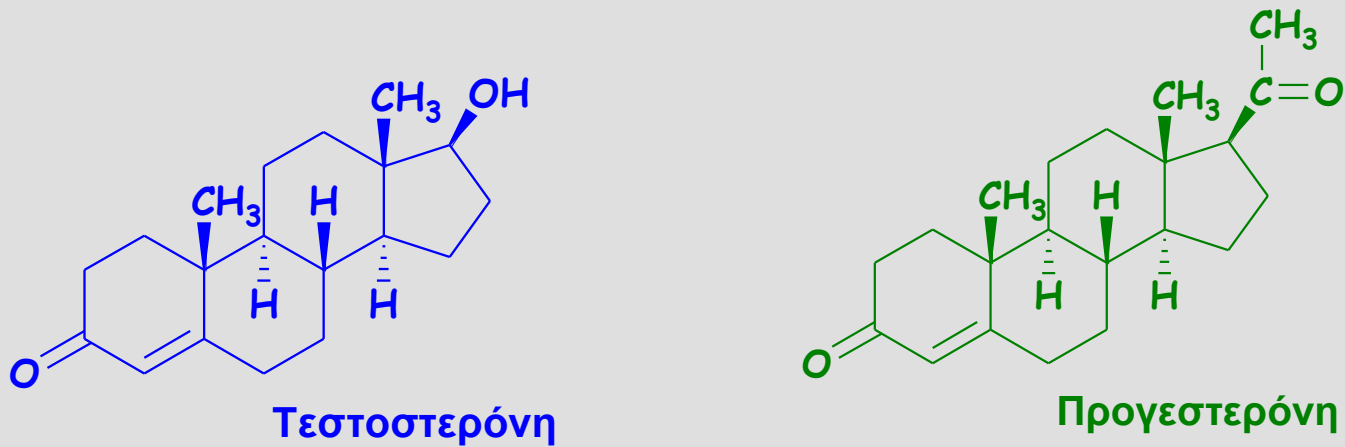
- α. Τεστοστερόνη και προγεστερόνη
- β. Λυκοπένιο και β-καροτένιο

Απάντηση 5-4α

ΤΕΣΤΟΣΤΕΡΟΝΗ - ΠΡΟΓΕΣΤΡΟΝΗ

Η **τεστοστερόνη** και η **προγεστερόνη** διαφέρουν δομικά μόνο στον C-17. Η πρώτη περιέχει $-OH$, ενώ προγεστερόνη φέρει μια ακετυλομάδα. Οι δακτύλιοι Α, Β, Γ και Δ των δύο αυτών ορμονών είναι κατά τα άλλα πανομοιότυποι όσον αφορά τους υποκαταστάτες τους.

Η **τεστοστερόνη** ανήκει στα ανδρογόνα, ενώ η **προγεστερόνη** στις προγεστίνες και είναι σημαντική για τη διατήρηση της εγκυμοσύνης στις γυναίκες.



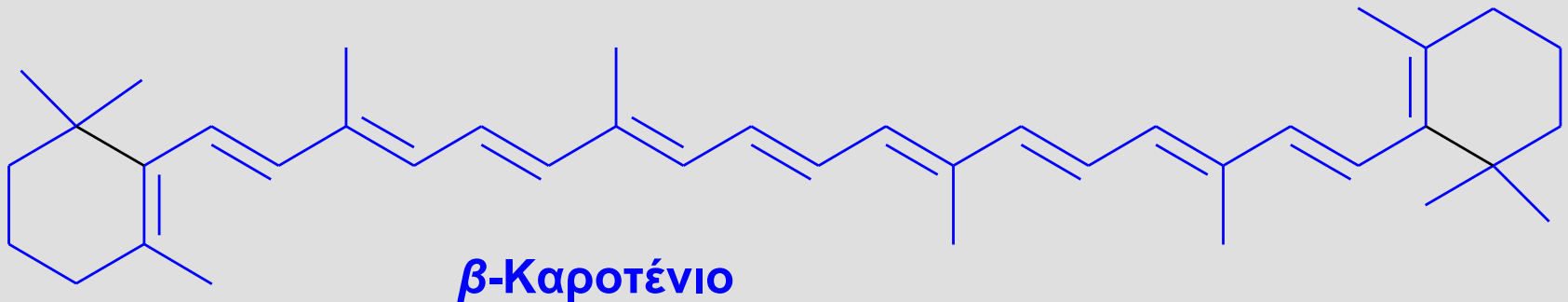
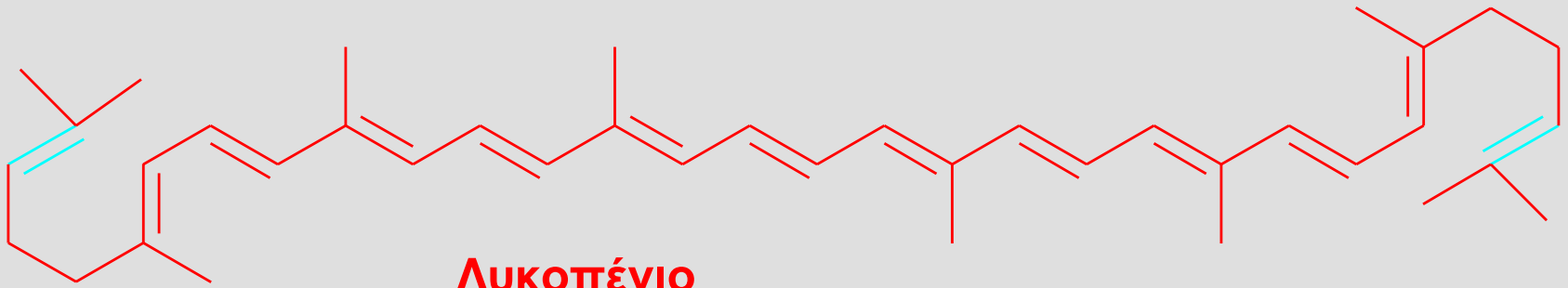
Απάντηση 5-4β

ΛΥΚΟΠΕΝΙΟ και **β-ΚΑΡΟΤΕΝΙΟ**

Και τα δύο ανήκουν στα καροτενοειδή. Έχουν τον ίδιο ανθρακικό σκελετό καθώς και την ίδια συζυγία διπλών δεσμών. Διαφέρουν στο γεγονός ότι:

Το **λυκοπένιο** περιέχει δύο επιπλέον διπλούς δεσμούς και κατά συνέπεια δίνει και διαφορετικές αποχρώσεις.

Το **β-καροτένιο** περιέχει στις άκρες του δύο εξαμελείς δακτύλιους.



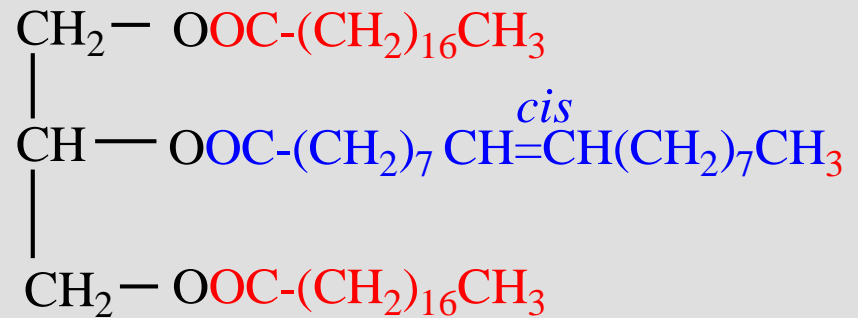
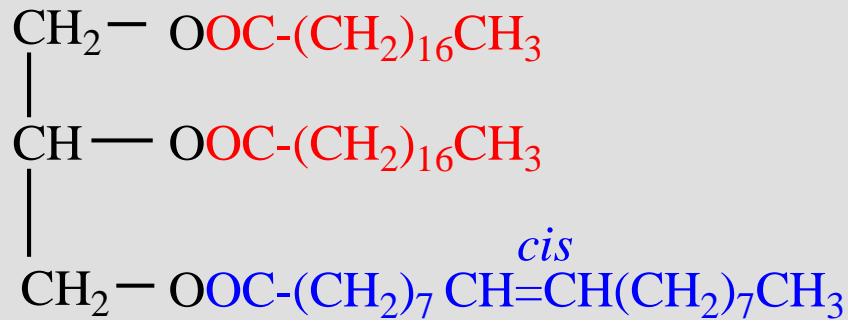
Άσκηση 5-5

Δώστε τη δομή του λιποειδούς το οποίο με σαπωνοποίηση ακολουθούμενη από οξύνιση δίνει δύο οξέα, το ελαϊκό οξύ και το στεατικό οξύ σε αναλογία 1:2.

Απάντηση 5-5

Πρόκειται για τριγλυκερίδιο που περιέχει εστεροποιημένα δύο μόρια **στεατικού οξέος** και ένα μόριο **ελαϊκού οξέος**.

Άρα, υπάρχουν οι ακόλουθες δύο πιθανές δομές για το τριγλυκερίδιο.

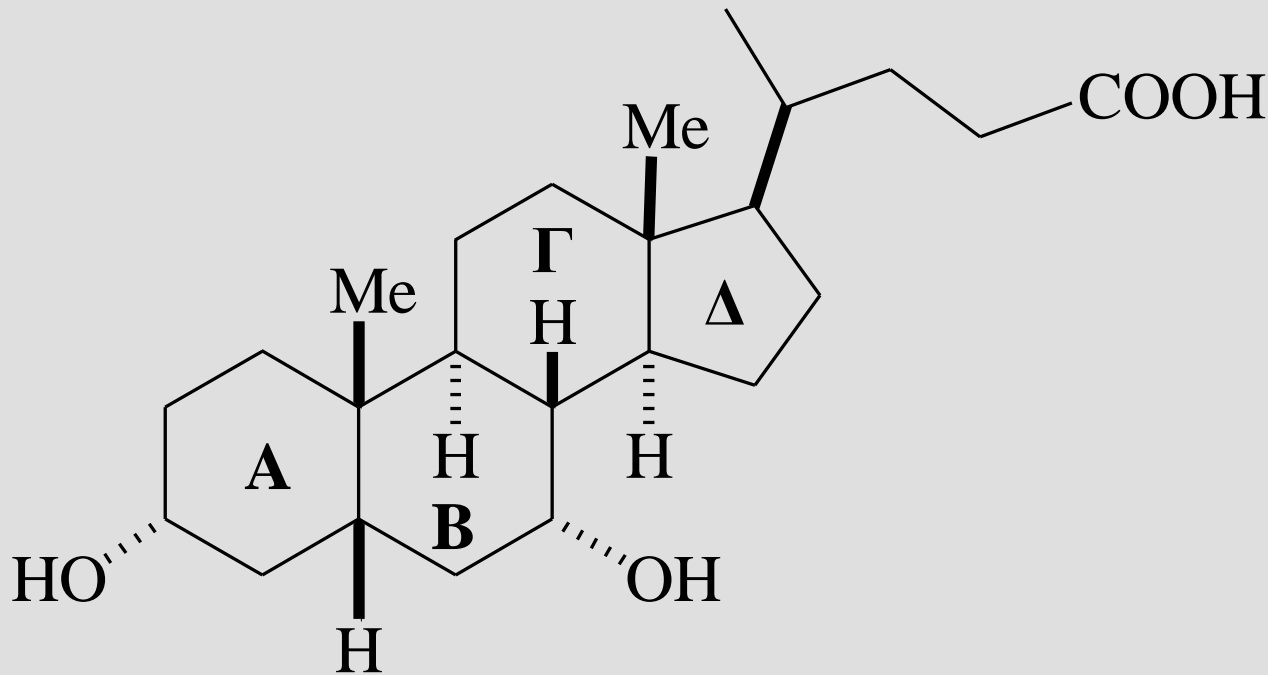


Άσκηση 5-6

Σχεδιάστε την επίπεδη δομή του δεοξυχολικού οξέος υποδεικνύοντας (με διακεκομμένες ή παχιές γραμμές) τη στερεοχημική διάταξη των ατόμων H (μόνον στα άτομα C που είναι κοινά μεταξύ δύο δακτυλίων) και των υποκαταστατών. Στη συνέχεια, μετατρέψτε την εν λόγω δομή σε πλήρη στερεοχημική δομή (ανάκλιντρα για κυκλοεξανικούς δακτυλίους και φάκελος για τον κυκλοπεντανικό δακτύλιο) και τοποθετήστε τους ανωτέρω υποκαταστάτες και άτομα H στη κατάλληλη αξονική ή ισημερινή θέση (όχι διακεκομμένες ή παχιές γραμμές). Περιγράψτε τέλος τη στερεοχημική διάταξη (cis/trans) των δακτυλίων Α, Β, των Β, Γ και των Γ, Δ.

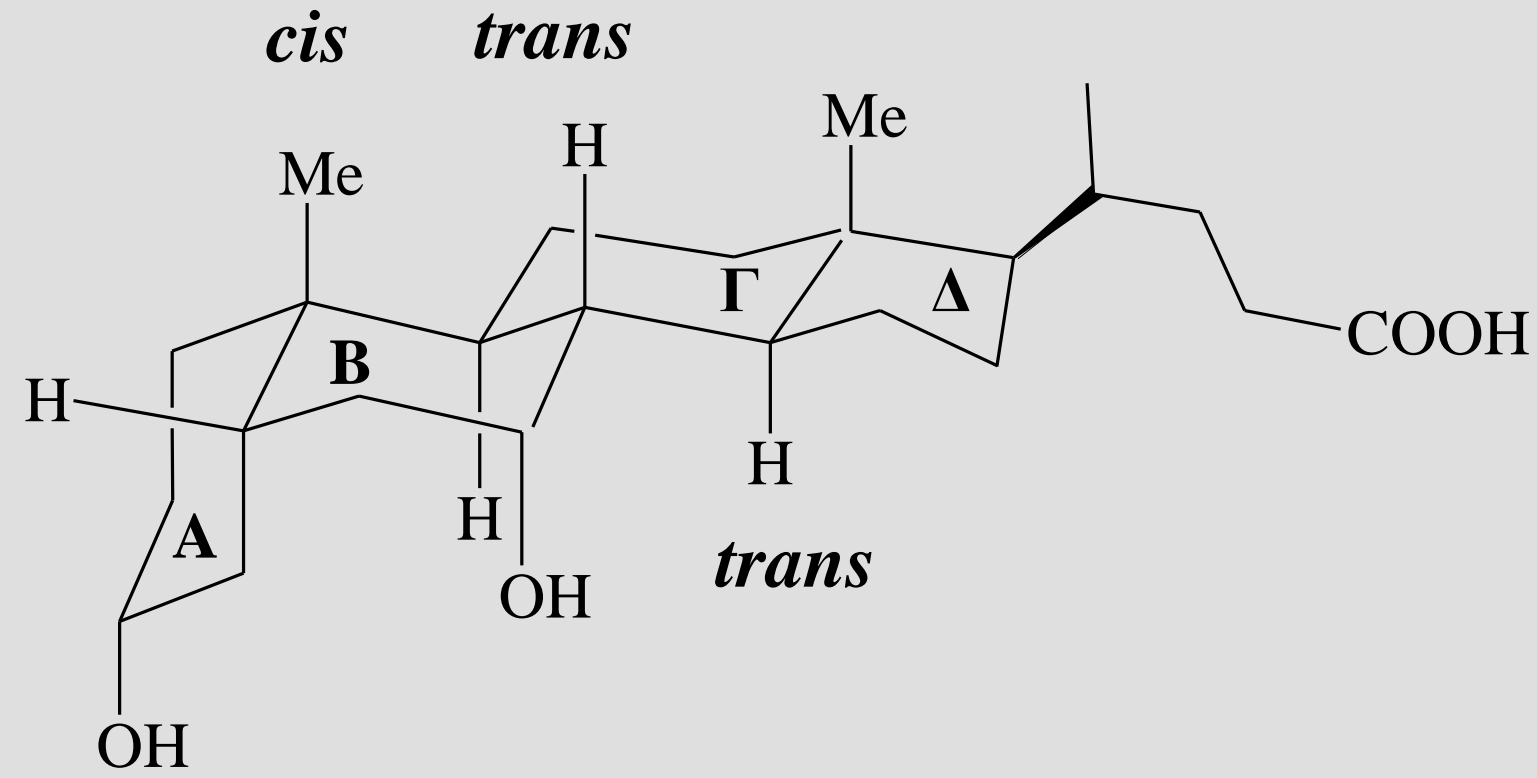
Απάντηση 5-6

Η πρώτη δομή αναφέρεται στην επίπεδη δομή του δεοξυχολικού οξέος. Σε αυτήν υποδεικνύεται (με διακεκομμένες ή παχιές γραμμές) η στερεοχημική διάταξη των ατόμων H των υποκαταστατών που είναι κοινά μεταξύ των δύο δακτυλίων. Επίσης υποδεικνύεται και η στερεοχημεία των δυο υποκαταστατών.



Η δεύτερη δομή περιέχει την πλήρη στεreoχημική διάταξη των δακτυλίων του μορίου του δεοξυχολικού οξέος υποδεικνύοντας την:

- 1. αξονική ή ισημερινή διεύθυνση των υποκαταστατών, και
- 2. διάταξη των δακτυλίων. Συγκεκριμένα, οι δακτύλιοι A-B έχουν την *cis* διάταξη, ενώ οι δακτύλιοι B-Γ και Γ-Δ έχουν την *trans* διάταξη.



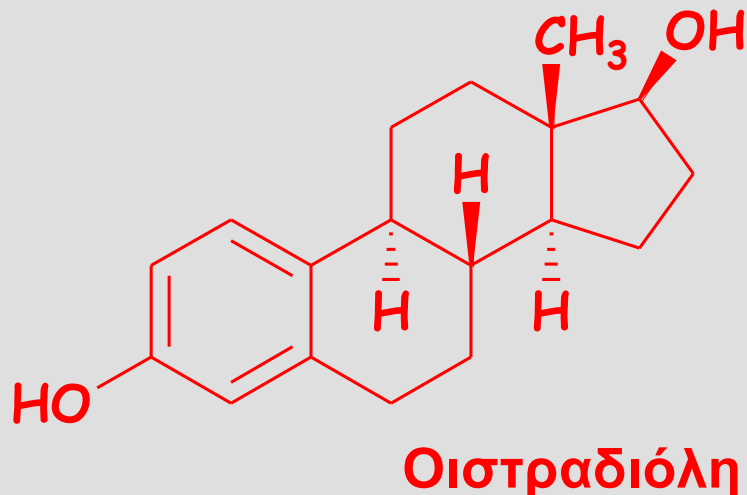
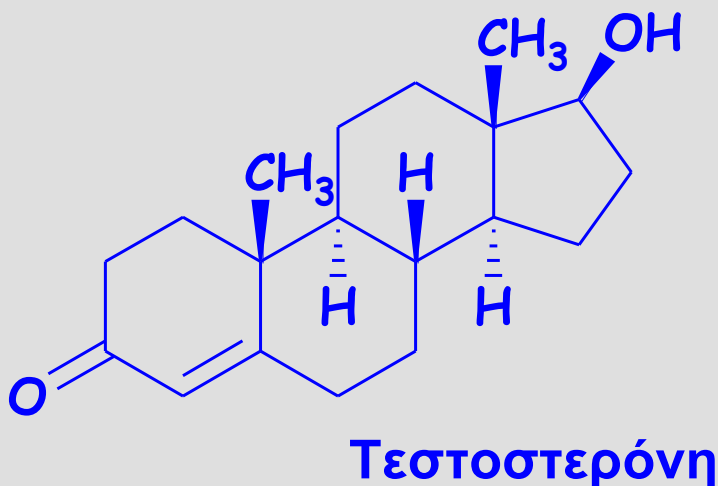
Άσκηση 5-7

Ποιες είναι οι δομικές και λειτουργικές διαφορές των στεροειδών ορμονών **τεστοστερόνη** και **οιστραδιόλη**;

Απάντηση 5-7

Η **τεστοστερόνη** έχει μια καρβονυλομάδα στον Α δακτύλιο με έναν αλλυλικό διπλό δεσμό. Αντίθετα, η **οιστραδιόλη** έχει τον δακτύλιο Α αρωματικό και ως εκ τούτου στερείται και της μεθυλομάδας στον C-10. Επίσης στη θέση C-3 του Α δακτυλίου περιέχει -OH. Δομικά, το υπόλοιπο τμήμα των μορίων είναι πανομοιότυπο.

Λειτουργικά η **τεστοστερόνη** ανήκει στα ανδρογόνα, ενώ η **οιστραδιόλη** στα οιστρογόνα και ως εκ τούτου συμμετέχουν στην ανάπτυξη των χαρακτηριστικών των δύο αντιθέτων φύλων.



Άσκηση 5-8

Υπολογίστε τις μονάδες ισοπρενίου στις ενώσεις **β -καροτένιο**, **γερανιόλη** και **σκουαλένιο**.

Απάντηση 5-8

Το **σκουαλένιο** όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα αποτελείται από **6 μονάδες ισοπρενίου**, οπότε ανήκει στα τριτερπένια.

Το **β -καροτένιο** περιέχει **8 μονάδες ισοπρενίου**, προέρχεται από το σκουαλένιο και ανήκει στα τετρατερπένια.

Η **γερανιόλη** αποτελείται από **2 μονάδες ισοπρενίου** και συνεπώς ανήκει στα μονοτερπένια.

