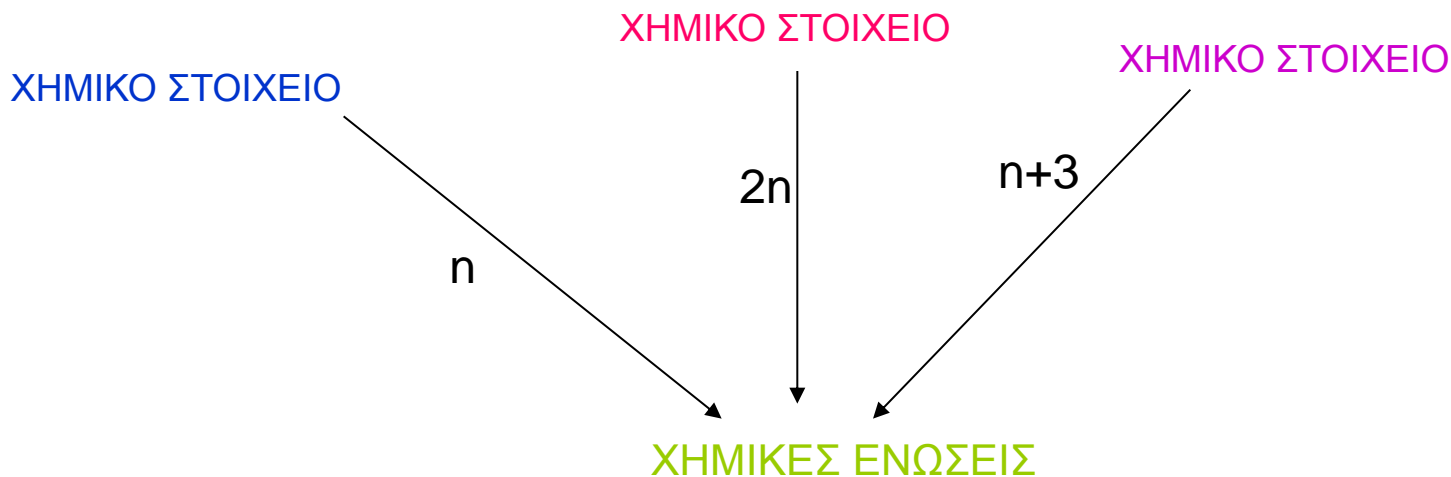


# Προαπαιτούμενες γνώσεις

## ΧΗΜΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

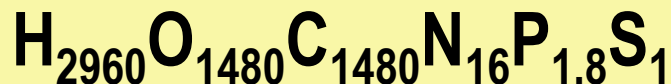
Δεν μπορούν να χωριστούν/διασπαστούν σε απλούστερες ουσίες...

που να είναι σταθερές στη φύση!!



- Σταθερές, ίδιες ιδιότητες κ.τ.λ

Χημικός τύπος της ζωντανής ύλης



... και ιχνοστοιχεία Co, Mg, I<sub>2</sub>, Mn, Zn ...

**Δυνάμεις μεταξύ των μορίων** είναι οι ηλεκτρομαγνητικές δυνάμεις που δρουν μεταξύ των μορίων ή μεταξύ εκτενώς χωριστών περιοχών ενός μακρομορίου.

Αυτές οι δυνάμεις μπορεί να είναι συνεκτικές μεταξύ όμοιων μορίων, για παράδειγμα επιφανειακή τάση ή κολλώδεις μεταξύ ανόμοιων μορίων για παράδειγμα σε τριχοειδή κίνηση.

Ετεροπολικές αλληλεπιδράσεις

Δεσμοί υδρογόνου

Δεσμοί διπόλου- διπόλου

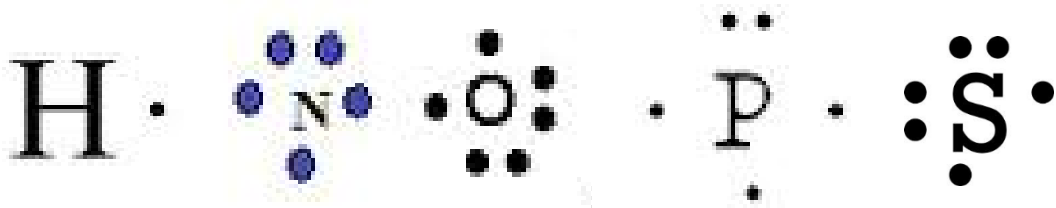
Δυνάμεις London ή δυνάμεις διασποράς (Van der Waals δυνάμεις)

Όλες οι παραπάνω δυνάμεις είναι σημαντικές για φυσικά φαινόμενα όπως: **δραστικότητα (ένζυμα), διαλυτότητα (φάρμακα, τροφές-βιταμίνες)** κτλ

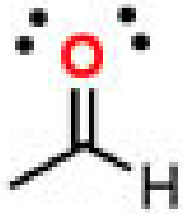
Το σχετικό μέγεθος αυτών των αλληλεπιδράσεων είναι σημαντικό για να καταλάβουμε τις σχετικές επιδράσεις. Σχετικές δυνάμεις για διαφορετικές αλληλεπιδράσεις παρουσιάζονται παρακάτω:

Ομοιοπολικοί δεσμοί>	Δεσμοί υδρογόνου >	Διπόλου- διπόλου Έλξη>	Δυνάμεις Λονδίνου
400 kcal >	12-16 kcal >	2-0.5 kcal >	Λιγότερο από 1 kcal

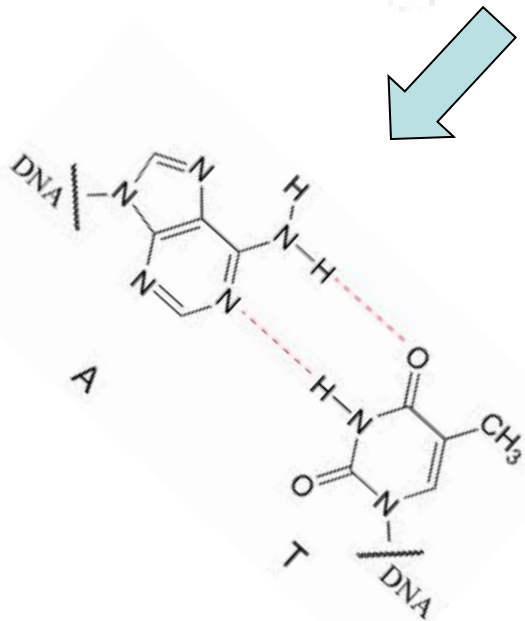
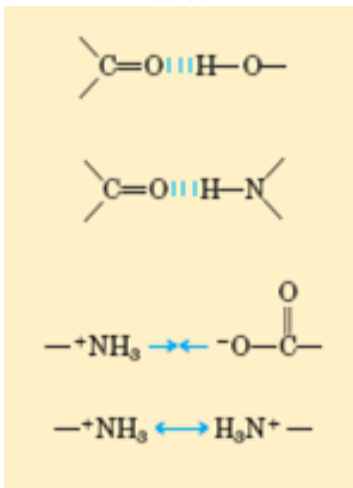
Τύπος δεσμού	Σχετική Δύναμη
Ετεροπολικός	1000
Υδρογόνου	100
Διπόλου- διπόλου	10
Δυνάμεις Λονδίνου	1



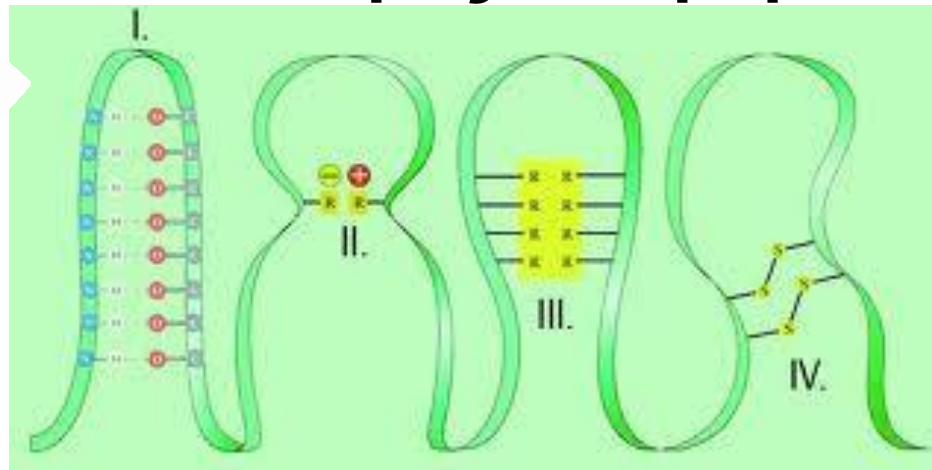
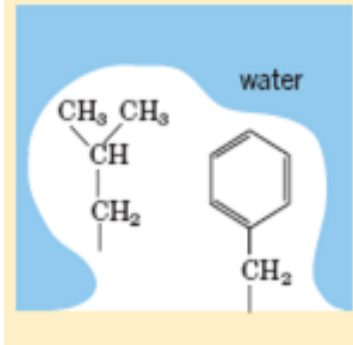
Γνωρίζοντας  
τις ιδιότητες  
των ατόμων



Προβλέπουμε  
τις ιδιότητες  
των ομάδων



Κατανοούμε τις  
ιδιότητες των μορίων



# Προαπαιτούμενες γνώσεις

## Πολικότητα, Ηλεκτραρνητικότητα

- Τι είναι ηλεκτραρνητικότητα?

Ηλεκτραρνητικότητα είναι ένα μέτρο της τάσης του ατόμου να έλκει ένα δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων.

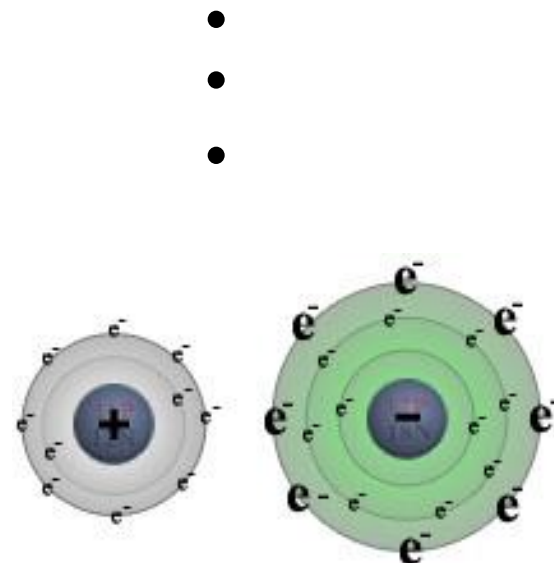
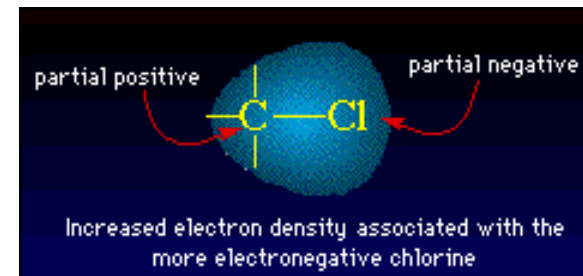
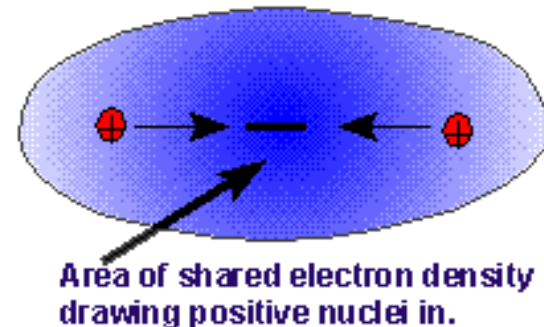
- Επιδράσεις της πόλωσης

το θετικό ιόν, που είναι μικρό και/ή ισχυρά φορτισμένο, θα διαστρέψει το ηλεκτρονικό νέφος του αρνητικού ιόντος.

### Ηλεκτραρνητικότητα στοιχείων (σελ 31 βιβλίο)

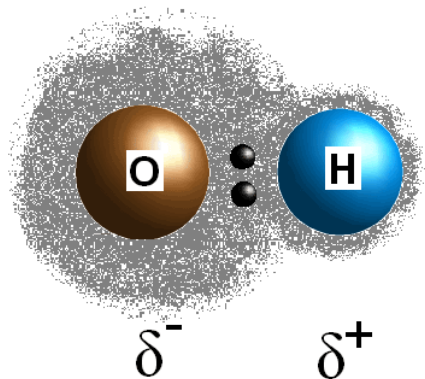
F	4.0	C	2.5
O	3.5	S	2.5
Cl	3.0	H	2.1
N	3.0	Na	0.9
Br	2.8	K	0.8

Μείωση μεγέθους ατόμου → Αύξηση Ενέργειας Ιονισμού → αύξηση ηλεκτραρνητικότητας



# Διαλυτότητα και πολικότητα

Ηλεκτροαρνητικότητα ατόμου  $\Rightarrow$  πολικότητα ομάδας  $\Rightarrow$  πολικότητα μορίου  $\Rightarrow$  διαλυτότητα  
**Αδιάλυτο**  $\leftarrow$  δεσμοί μεταξύ της διαλυμένης ουσίας  $\leftrightarrow$  δεσμοί με τον διαλύτη  $\Rightarrow$  διαλυτότητα

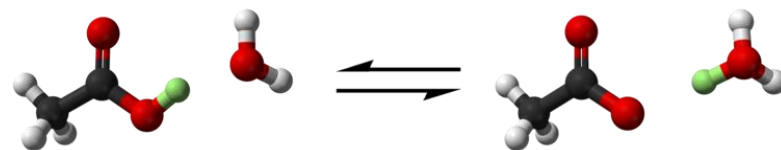


## πολικότητα ομάδων

C-I	C-Br	C-H	C-Cl	N-H	O-H	C-F	F-H	F-Li
0%	3%	4%	11%	19%	39%	43%	60%	60%

Ομάδα	Παράδειγμα	Διαλυτότητα H <sub>2</sub> O (g/100 ml)
alkane	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	0
ether	CH <sub>3</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	8
ketone	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub>	26
amine	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	πολύ
alcohol	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	8
carboxylic	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	πολύ
amino acid	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	πολύ

Η διαλυτότητα και η πολικότητα συνδέονται με την σταθερά διάστασης το  $K_a$  ή  $pK_a$  ( $-\ln K_a$ )



Εφαρμογές σε φάρμακα, τοξικότητα, άλατα HgCl<sub>2</sub>, συσσώρευση DDT, αδαμάντινη δοντιών

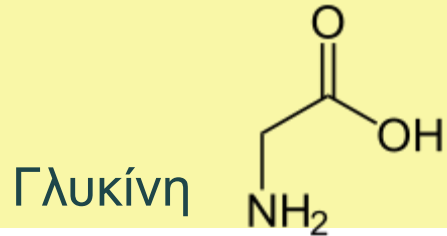
# Παράγοντες που επηρεάζουν την διαλυτότητα

## πολικότητα ομάδας/ομάδων

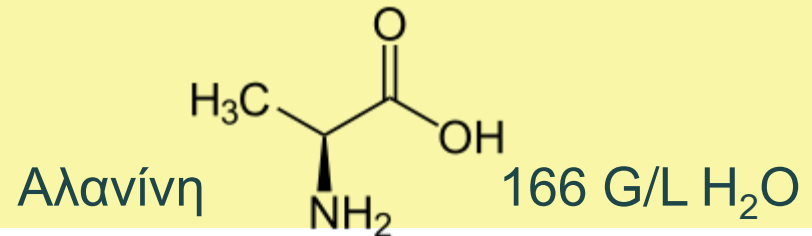
Όσο πιο πολλές και πολικές τόσο πιο διαλυτό το μόριο

## Ποσοστό πολικών και μη πολικών ομάδων

Η αναλογία κρίνει πόσο διαλυτό θα είναι το μόριο



250 G/L H<sub>2</sub>O

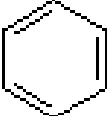


166 G/L H<sub>2</sub>O

Όλα τα παραπάνω ισχύουν για το υδατικό περιβάλλον (κύτταρο, αίμα κτλ)

Το αντίθετο ισχύει για οργανικά περιβάλλοντα (λίπος, λιποκύτταρα, λιπώδες καρποί)

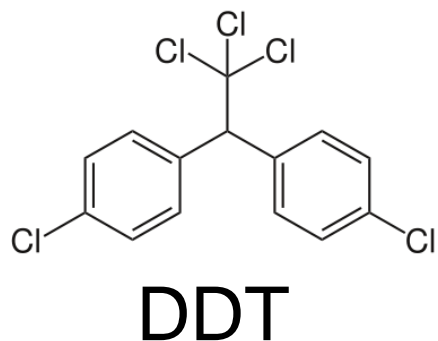
### Πολικά και μη πολικά διαλύματα

Name	Structure	bp, °C	dipole moment	dielectric constant
water	H-OH	100	1.85	80
methanol	CH <sub>3</sub> -OH	68	1.70	33
hexane	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	69	----	2.02
benzene		80	0	2.28

DDT ισχυρά τοξική ένωση που χρησιμοποιήθηκε ως εντομοκτόνο για την καταπολέμηση των κουνουπιών στις ελώδεις περιοχές για περιορισμό της μετάδοσης της ελονοσίας

**Διαλυτότητα** σε νερό 25 µg/L (0,000025 g/L)

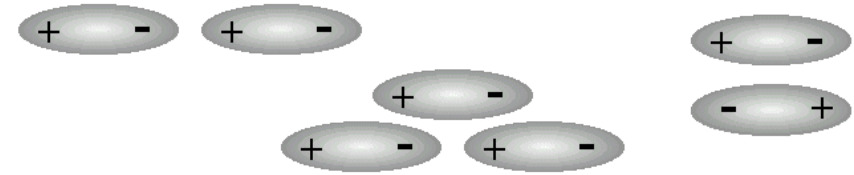
βρέθηκαν ποσότητες DDT στο γάλα (31% λίπος) των Πολικών αρκούδων στο Βόρειο πόλο και στα αυγά των πιγκουίνων στο Ν. πόλο



# Δεσμοί μεταξύ μορίων Van der Waals δυνάμεις

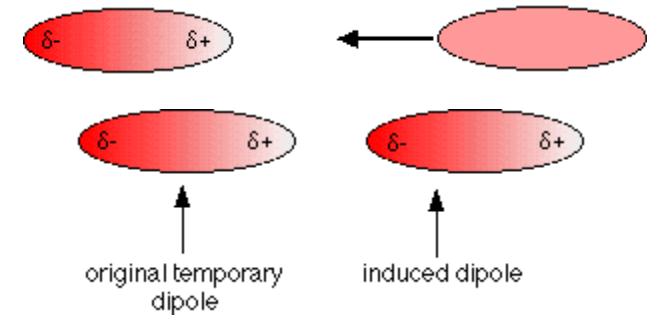
## Αλληλεπιδράσεις διπόλου - διπόλου

Είναι η δύναμη που προκαλείται μεταξύ 2 μορίων με **μόνιμα δίπολα** (Χωροταξικά προσανατολισμένα  $\delta^+$  εντός ενός μορίου).



Attractive Dipole-Dipole Interactions

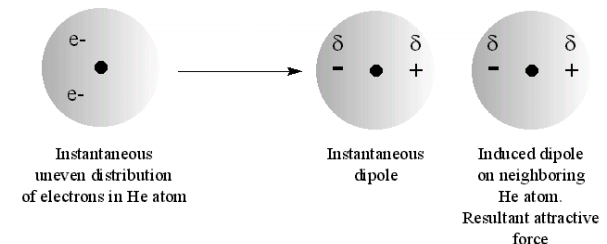
## Δίπολο – Μη πολικό μόριο



## Δυνάμεις London(δυνάμεις διασποράς)

Μη-πολικά μόρια (χωρίς πόλους)

Έλξη μεταξύ προσωρινών προκαλούμενων διπόλων



## Προαπαιτούμενες γνώσεις

Κεφάλαιο 7

Σημαντικές για υδροφοβικά ή λιπόφιλα μόρια (κυτταρικές μεμβράνες)



# Προαπαιτούμενες γνώσεις

Δεσμοί μεταξύ μορίων

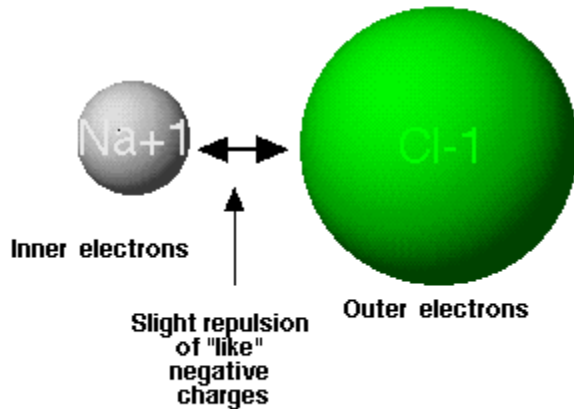
## Ετεροπολικές (ιοντικές) αλληλεπιδράσεις

Αυτές είναι αλληλεπιδράσεις που προκαλούνται μεταξύ φορτισμένων ατόμων (ιόντα). Ίδια φορτία απωθούνται, ενώ αντίθετα έλκονται. Αυτοί οι δεσμοί σχηματίζονται όταν η ηλεκτραρνητικότητα μεταξύ 2 ατόμων είναι αρκετά διαφορετική ώστε το ένα να "κλέψει" ένα ηλεκτρόνιο από το άλλο.

**IONIC BOND**  
**SODIUM CHLORIDE, NaCl**

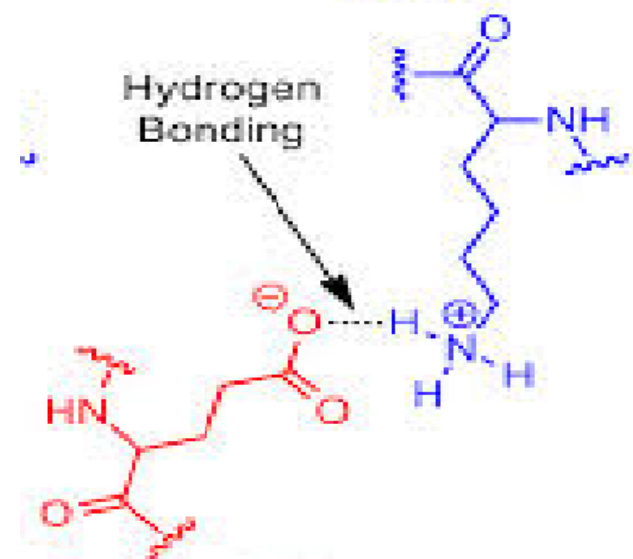
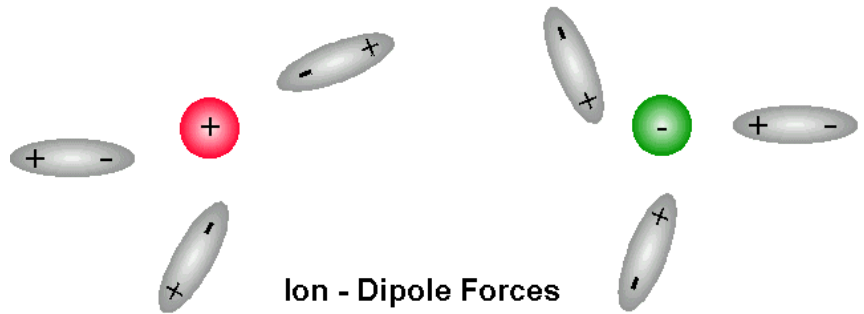


Main Ionic Effect:  
Opposite charges attract



C. Ophardt, c. 2003

Κεφάλαιο 7



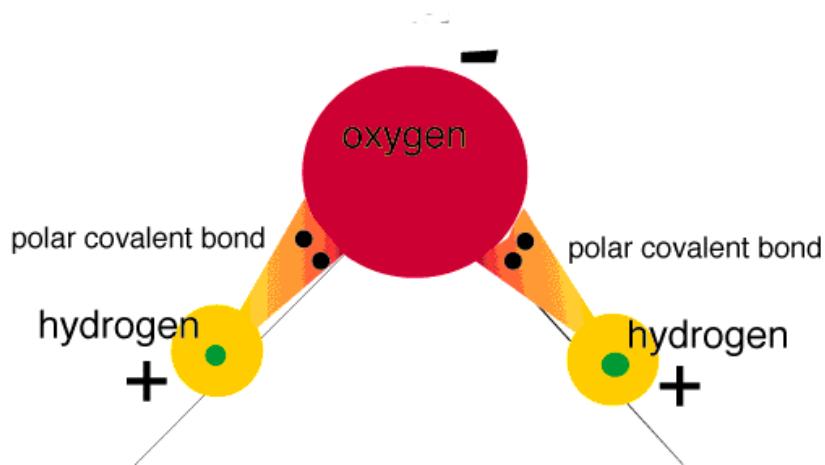
# Δεσμοί μεταξύ μορίων

## Δεσμοί υδρογόνου

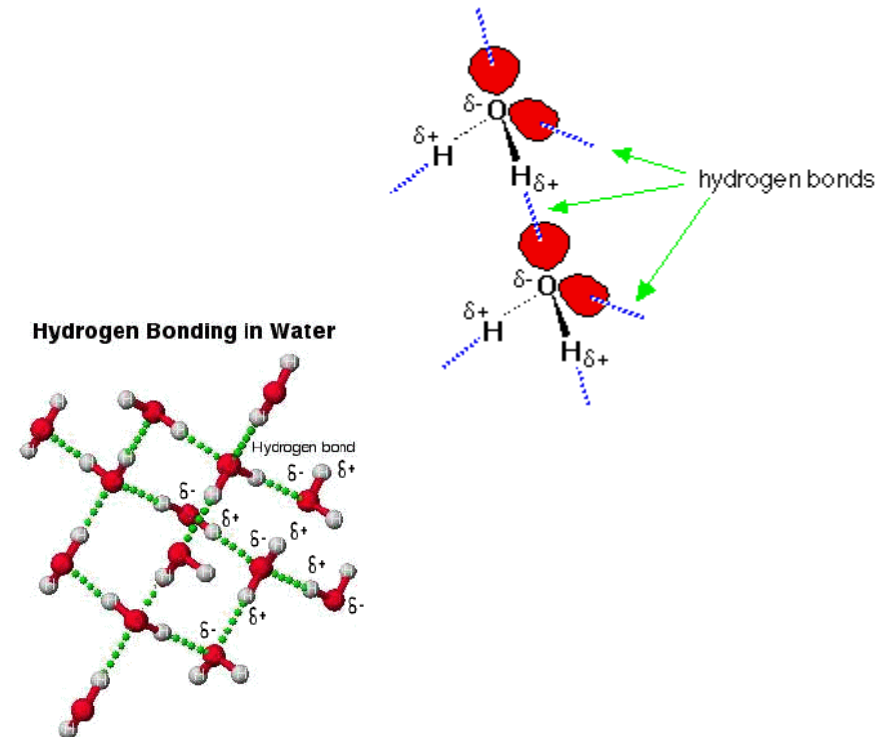
προκαλούνται μεταξύ μορίων που έχουν ένα μόνιμο δίπολο ως αποτέλεσμα σχηματισμού ενός ομοιοπολικού δεσμού του υδρογόνου με το φθόριο, το οξυγόνο ή το άζωτο.

Δεσμοί υδρογόνου δημιουργούνται σε:

νερό ( $\text{H}_2\text{O}$ ) αμμωνία ( $\text{NH}_3$ ) υδροφθόριο ( $\text{HF}$ ) υπεροξειδίο του υδρογόνου ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) αλκοόλες (alcohols) όπως η μεθανόλη ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), καρβοξυλικά οξέα όπως η αιθανόλη, το οξικό οξύ ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) και μεταξύ οργανικών αμινών όπως η μεθαναμίνη (μεθυλαμίνη,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ).



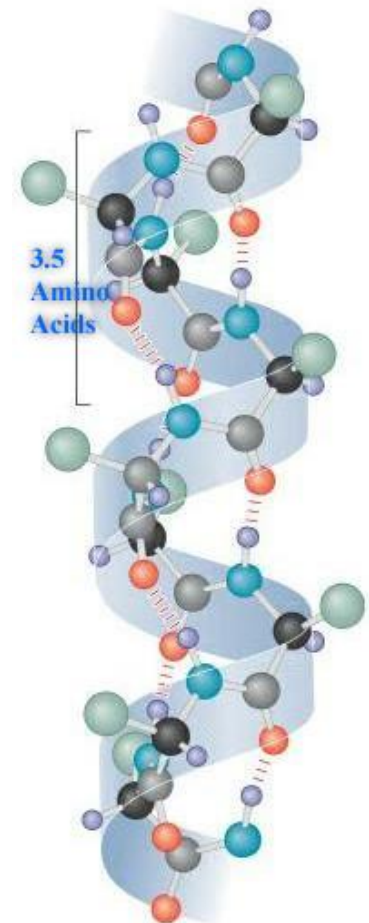
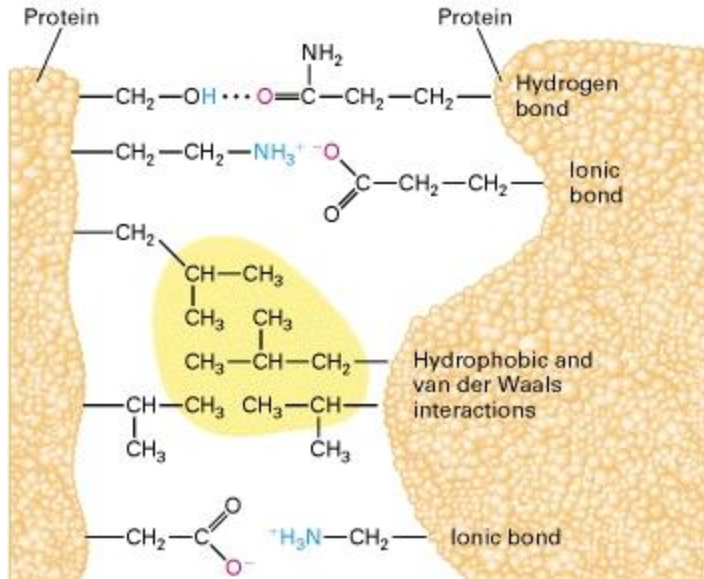
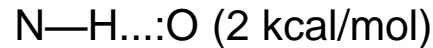
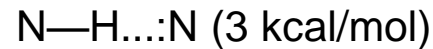
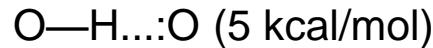
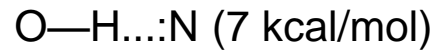
## Προαπαιτούμενες γνώσεις



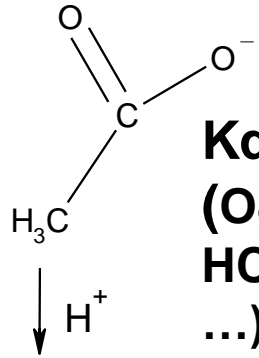
© Ophardt, e. 2003

# Ισχύς δεσμών υδρογόνου

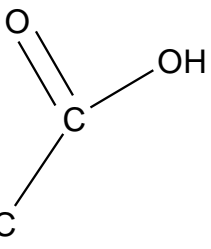
Οι δεσμοί υδρογόνου μπορούν να ποικίλουν σε ισχύ από πολύ αδύναμες ( $1-2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) μέχρι υπερβολικά ισχυρές ( $40 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), Τόσο ισχυρές ώστε να είναι δυσδιάκριτες από έναν ομοιοπολικό δεσμό, όπως στο ιόν  $\text{HF}_2^-$ . Κάποια παραδείγματα:



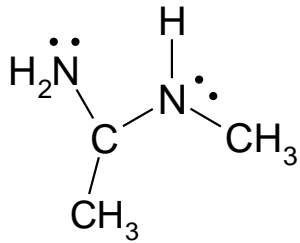
# Σημαντικές ομάδες και δεσμοί στην Χημεία της Ζωής



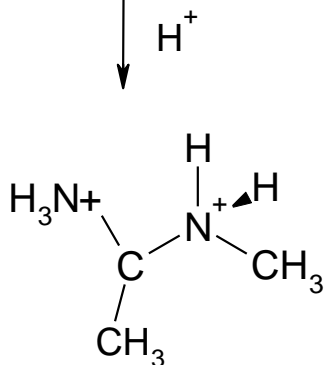
**Καρβοξυλικό ανιόν**  
(Οξικό ανιόν,  
 $\text{HCO}_3^{-2}$  όξινοανθρακικό,  
...)



**Καρβοξυλικό οξύ**  
(Οξικό οξύ,  
 $\text{H}_2\text{CO}_3^{-2}$  ανθρακικό οξύ,  
...)



**Αμινομάδες**  
( $\text{NH}_3$ , βάσεις DNA,  
αμινο-οξέα,...)



**Αμινομάδες**  
( $\text{NH}_3$ , βάσεις DNA,  
αμινο-οξέα,...)

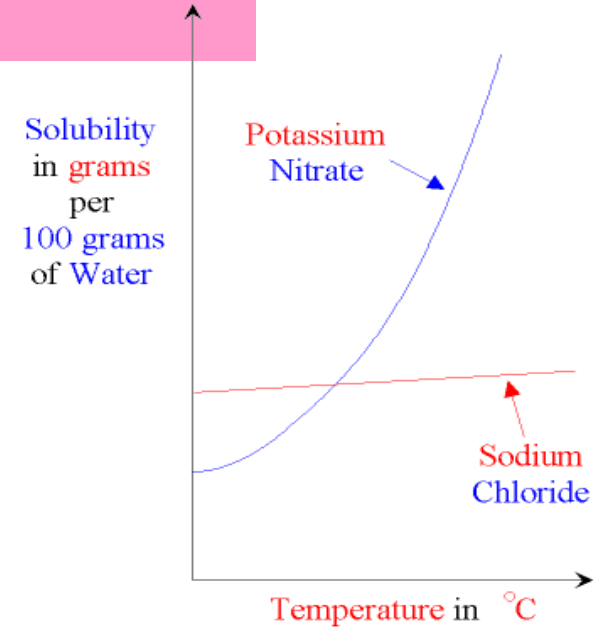
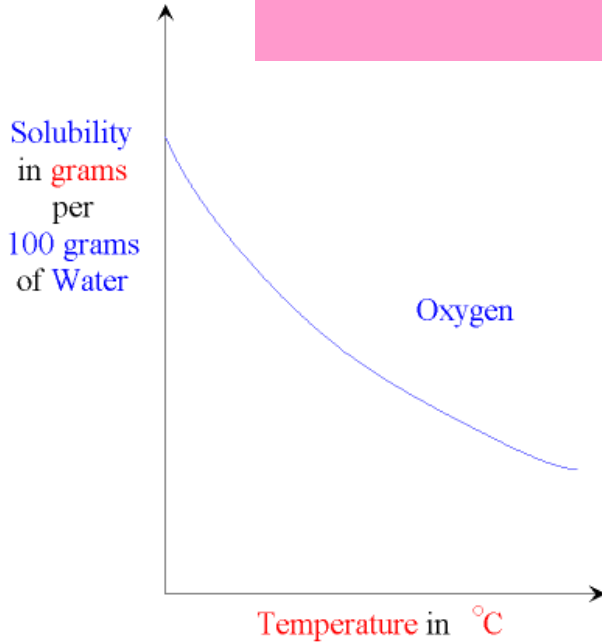
**ΠΙΝΑΚΑΣ 3.1** Τυπικές τιμές  $pK_a$  ιοντιζόμενων ομάδων στις πρωτεΐνες.

Ομάδα	Οξύ	$\rightleftharpoons$	Βάση	Τυπικό $pK_a^*$
Τελική $\alpha$ -καρβοξυλομάδα		$\rightleftharpoons$		3,1
Ασπαραγινικό οξύ Γλουταμινικό οξύ		$\rightleftharpoons$		4,1
Ιστιδίνη		$\rightleftharpoons$		6,0
Τελική $\alpha$ -αμινομάδα		$\rightleftharpoons$		8,0
Κυστεΐνη		$\rightleftharpoons$		8,3
Τυροσίνη		$\rightleftharpoons$		10,9
Λυσίνη		$\rightleftharpoons$		10,8
Αργινίνη		$\rightleftharpoons$		12,5

\* Οι τιμές  $pK_a$  εξαρτώνται από τη θερμοκρασία, την ιοντική ισχύ και το μικροπεριβάλλον της ιοντιζόμενης ομάδας.

# Διαλυτότητα

Διαλυτότητα είναι το ποσό της διαλυμένης ουσίας που μπορεί να διαλυθεί σε ένα συγκεκριμένο διαλύτη κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες.



Οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν την διαλυτότητα είναι:

- Η φύση της διαλυμένης ουσίας και του διαλύτη
- Θερμοκρασία
- Πίεση

Το ποσοστό του οξυγόνου στον αέρα παραμένει ουσιαστικά σταθερό με το ύψος κατά 21% επάνω μέχρι 21.330 μ, αλλά η πίεση αέρα (και επομένως ο αριθμός μορίων οξυγόνου) μειώνεται καθώς το ύψος αυξάνεται (ο εισπνεόμενος αέρας έχει λιγότερα μόρια στον ίδιο όγκο άρα λιγότερα **περνούν στο αίμα**)

# Χημική ισορροπία



$$U_1 = k_1[A]^a[B]^b$$

$$U_2 = k_2[C]^c[D]^d$$

$$\text{Σταθερά ισορροπίας } K_c = k_1/k_2$$

**Έκφραση της Σταθεράς Ισορροπίας**  
για την αντίδραση



Εκφράζεται με την σταθερά ισορροπίας

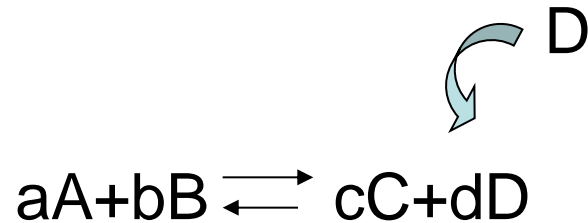
$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Εξαρτάται μόνο από την θερμοκρασία

# Χημική ισορροπία

## Αρχή του Le Chatelier (αρχή της φυγής προ της βίας)

Όταν σε ένα υλικό σύστημα, που βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας αλλάξουμε έναν από τους παράγοντες, που επηρεάζουν την ισορροπία του, τότε το σύστημα μετατοπίζει τη θέση ισορροπίας του προς εκείνη την κατεύθυνση, προς την οποία αντισταθμίζεται το αποτέλεσμα της αλλαγής των εξωτερικών συνθηκών ή προς την οποία εξουδετερώνεται η εξωτερικώς επιβαλλόμενη αλλαγή.

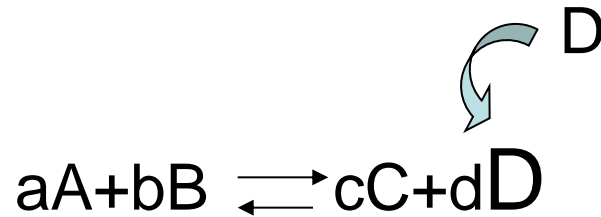



$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \frac{5 \cdot 4}{2 \cdot 1} = 10$$


# Χημική ισορροπία

## Αρχή του Le Chatelier

Όταν σε ένα υλικό σύστημα, που βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας αλλάξουμε έναν από τους παράγοντες, που επηρεάζουν την ισορροπία του, τότε το σύστημα μετατοπίζει τη θέση ισορροπίας του προς εκείνη την κατεύθυνση, προς την οποία αντισταθμίζεται το αποτέλεσμα της αλλαγής των εξωτερικών συνθηκών ή προς την οποία εξουδετερώνεται η εξωτερικώς επιβαλλόμενη αλλαγή.

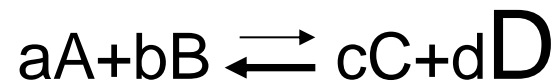


σταθερά

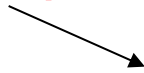
$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \frac{5^4}{2^1} = 10$$
$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \frac{5^4 \cdot 6}{2^1} = \frac{30}{2} = 15 \neq 10$$




# Χημική ισορροπία Αρχή του Le Chatelier



σταθερά

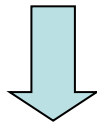
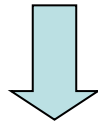
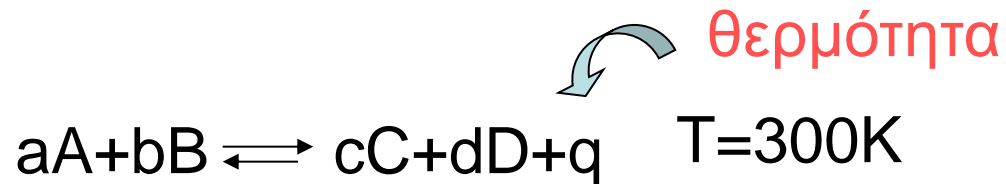


$$K_c = [C]^c [D]^d / [A]^a [B]^b = 30/3 = 10$$

# Χημική ισορροπία Αρχή του Le Chatelier γενικά

Εξώθερμες: αντιδρώντα  $\leftrightarrow$  προϊόντα + θερμότητα  
Ενδόθερμες: αντιδρώντα + θερμότητα  $\leftrightarrow$  προϊόντα

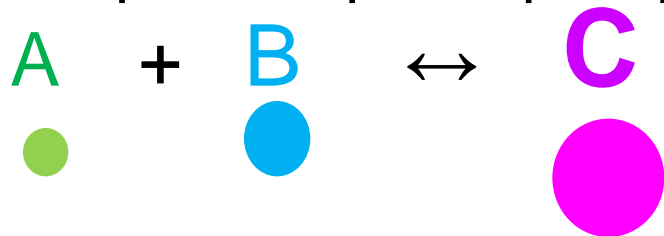
$$K_c = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$



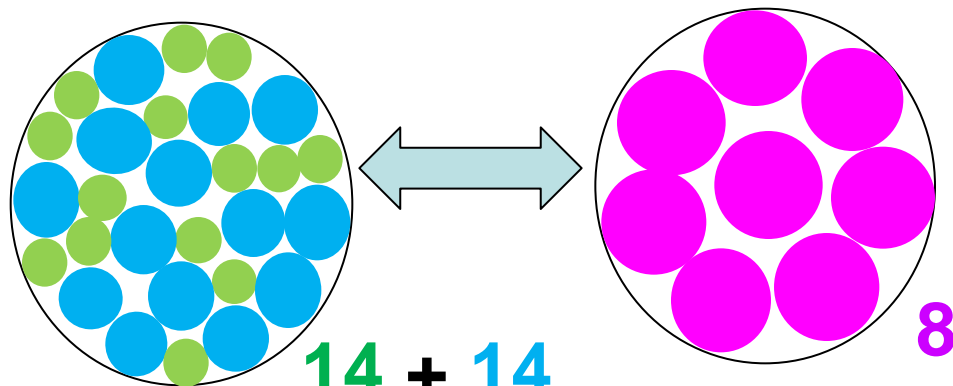
Αλλαγές της  $K_c$  λόγω διαφορετικής  $T$

# Προϊόντα και αντιδρώντα σαν ποσά ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Περίπτωση αντίδρασης με

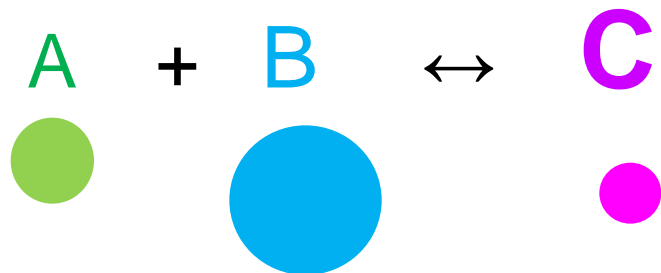


χαμηλής ενεργειακής στάθμης αντιδρώντα και υψηλής προϊόντα

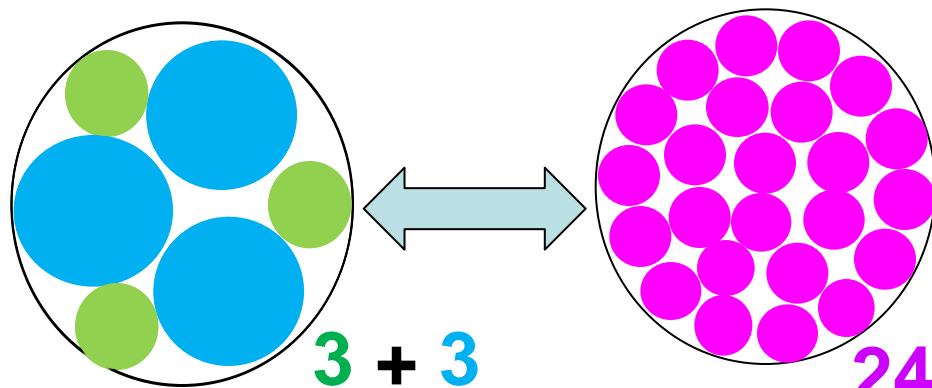


$$K = \frac{8}{14 \times 14} = 0,041$$

Περίπτωση αντίδρασης με

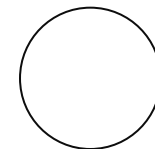


υψηλής ενεργειακής στάθμης αντιδρώντα και χαμηλής προϊόντα



$$K = \frac{24}{3 \times 3} = 2,67$$

Ποσό ενέργειας ανάλογο της διαμέτρου της σφαίρας



**Τα αντιδρώντα και τα προϊόντα στο τέλος την αντίδρασης ΠΡΕΠΕΙ να έχουν την ίδια ποσότητα Ενέργειας**

# Ελεύθερη ενέργεια του Gibbs (G)

$$\Delta G = G \text{ προϊόντων} - G \text{ αντιδρώντων}$$

$$G = H - T \cdot S$$

$$H \text{ προϊόντων} - H \text{ αντιδρώντων} - T(S \text{ προϊόντων} - S \text{ αντιδρώντων}) = \Delta H - T\Delta S$$

Αλλαγή ή $\Delta G$ Προϊόντα $\rightarrow$ αντιδρώντα	Συμβάντα
-	Η αντίδραση είναι αυθόρμητη, θα γίνει από μόνη της
0	Η αντίδραση είναι σε ισορροπία, καθόλου αλλαγές
+	Η αντίδραση δεν θα γίνει

Με άλλα λόγια:

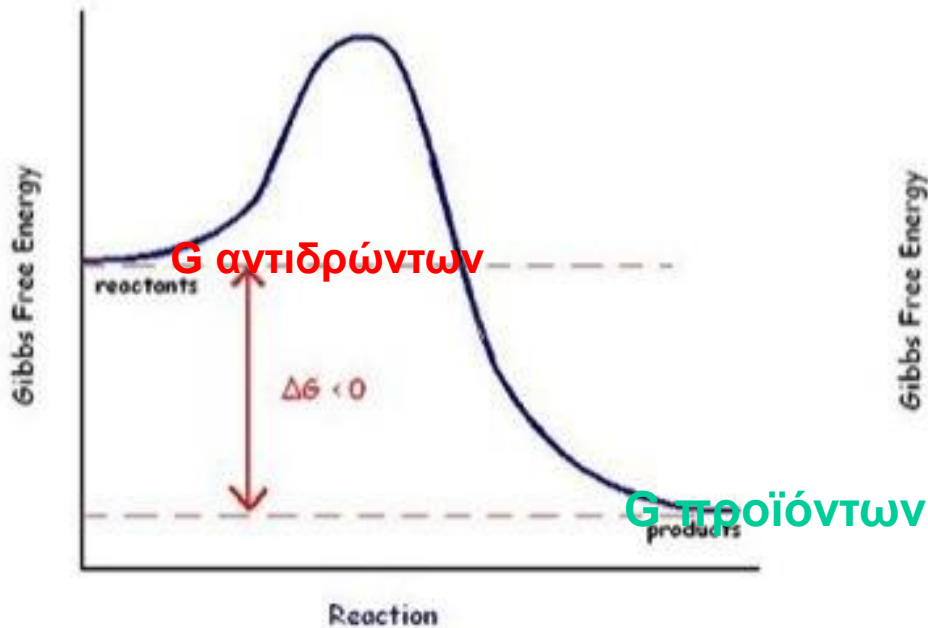
όταν η **ενέργεια** (όχι η συγκέντρωση) των προϊόντων και των αντιδρώντων γίνει ίση τότε σταματάνε να γίνονται αλλαγές και επέρχεται ισορροπία

$K_c = [C] [D] / [A] [B]$  είναι σε ισορροπία

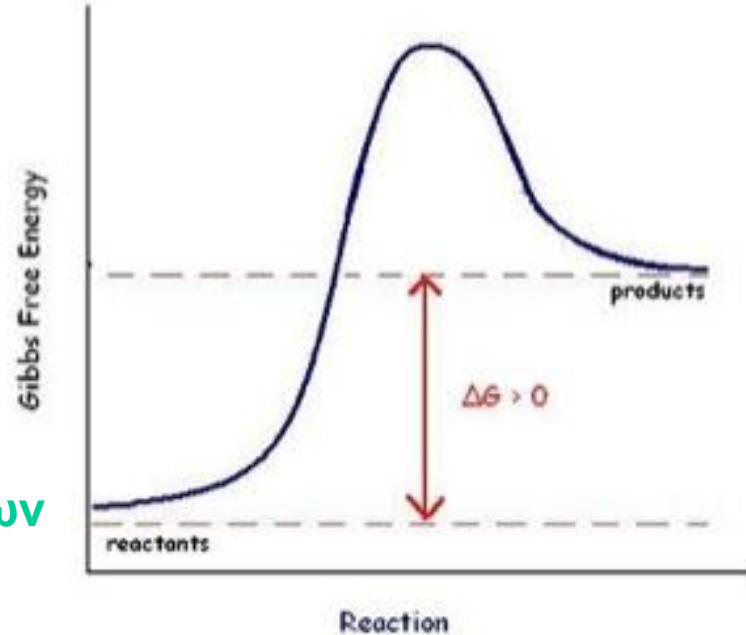
τί θα συμβεί στο **G** προϊόντων όταν αυξηθεί η ποσότητα του D;

# εξώεργη και ενδόεργη χημική αντίδραση

Exergonic Reaction:  $\Delta G < 0$   
-Reaction is spontaneous.



Endergonic Reaction:  $\Delta G > 0$   
-Reaction is not spontaneous.



Η σχέση  $\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln (K)$

συνδέει την  $\Delta G^\circ$  με την  $K$  και την  $\Delta G$

Η  $\Delta G^\circ$  είναι η τιμή της  $\Delta G$  όταν οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και των προϊόντων είναι **1M**

και

είναι ένδειξη προς **ποια** κατεύθυνση θα πάει η αντίδραση

$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$  το  $Q$  δεν είναι το  $K$

αλλά μια οποιαδήποτε αναλογία αντιδρώντων προϊόντων

Όλα όσα ισχύουν από την αρχή του Αρχή του Le Chatelier εξηγούνται και ποσοτικά με την εξίσωση  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  (αλλά δεν είχατε το υπόβαθρο). Από εδώ και στο εξής ειδικά στην **βιοχημεία** όλες η αντιδράσεις θα αναλύονται με τις τιμές της  $\Delta G^\circ$ .

$$K_c = [C] [D] / [A] [B] \quad K_c = 10^3$$

ή

$$\Delta G^\circ = -0,00831 \times 298 \times \ln(1000) = -2,473 \times 6,9 = \mathbf{-4,65}$$

Μια αντίδραση μπορεί να γίνει αυθόρμητα μόνον εάν η  $\Delta G$  είναι αρνητική

Ο γενικός τύπος είναι ο ακόλουθος:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[\Gamma][\Delta]}{[A][B]} \quad \text{Στην ισορροπία } \Delta G = 0$$

$$0 = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[\Gamma][\Delta]}{[A][B]} \Rightarrow \Delta G^0 = -R T \ln K$$

$$K = \frac{[\Gamma][\Delta]}{[A][B]}$$

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{[\Gamma][\Delta]}{[A][B]}$$

Η εξίσωση εφαρμόζεται  
και σε περίπτωσης  
μακριά από την  
ισορροπία



Άλλα εσωτερικά του κυττάρου τυπικές  
συγκεντρώσεις είναι  $[\text{ATP}]=10\text{mM}$ ,  $[\text{ADP}]=1\text{mM}$  και  
 $[\text{P}_i]=10\text{mM}$ . Κάτω από αυτές τις συνθήκες ισχύει

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{[\text{ADP}][\text{P}_i]}{[\text{ATP}]}$$

$$\Delta G = -7,3 \text{ kcal/mol} + 1,4 \log [10^{-3}] 10^{-2} / [10^{-2}]$$

$$\Delta G = -7,3 \text{ kcal/mol} + 1,4(-3)$$

$$\Delta G = -11,3 \text{ kcal/mol}$$



$\Delta G$  αντίδρασης ισομερείωσης φωσφορικής διυδροξυακετόνης (DHAP) σε 3-P-γλυκεραλδεΐδη (GAP)

$$K'_{eq} = 0,0475 \quad \Delta G^{\circ} = -2,303 \cdot RT \log_{10} K'_{eq} = +1,8 \text{ kcal/mol}$$

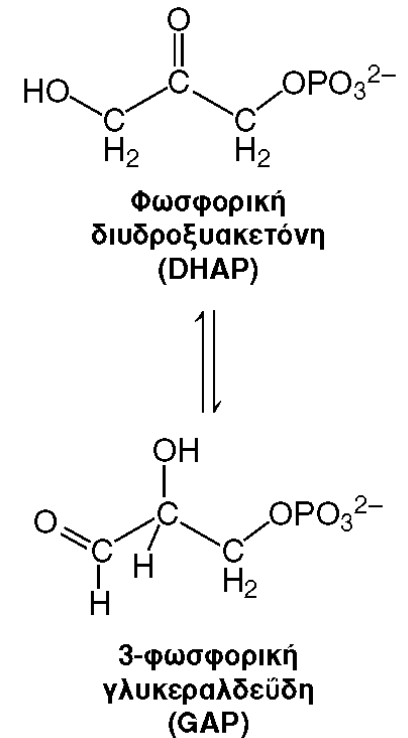
Κάτω από τις συνθήκες αυτές η αντίδραση είναι ενδόεργη.

Άρα η DHAP δεν μετατρέπεται αυθόρμητα σε GAP

Αλλά

όταν η αρχική συγκέντρωση της DHAP είναι  $2 \times 10^{-4} \text{ M}$  και η αρχική συγκέντρωση της GAP είναι  $3 \times 10^{-6} \text{ M}$ . Τοποθετώντας τις τιμές αυτές στην εξίσωση  $\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln [GAP]/[DHAP]$

$$\text{έχουμε } \Delta G = -2,303 RT \log_{10} K'_{eq} \text{ kcal/mol} = -0,69 \text{ kcal/mol}$$

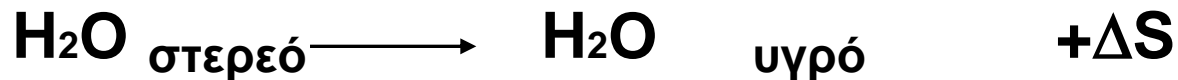
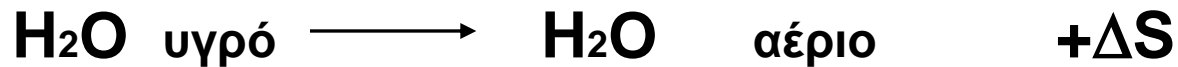


$\Delta G$  μιας αντίδρασης θα είναι μεγαλύτερη, μικρότερη ή ίδια με τη  $\Delta G^{\circ}$  εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και των προϊόντων

# Εντροπία

Είναι ένα μέτρο σύγκρισης της αταξίας ενός συστήματος

Υψηλά επίπεδα εντροπίας σημαίνουν άτακτες καταστάσεις, αμηλά επίπεδα εντροπίας χαρακτηρίζουν ομαλές καταστάσεις



Μια αντίδραση με  $+\Delta S$  μπορεί να γίνει αυθόρμητα ακόμα και εάν το  $\Delta H$  είναι θετικό (ενδόθερμη)

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Η φύση (οργανισμοί) έχουν εκμεταλλευτεί αυτές τις «αντιδράσεις» (ενδόθερμες) και συγκεκριμένα την  $\text{H}_2\text{O} \text{ υγρό} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} \text{ αέριο}$

για να απάγουν θερμότητα (εφίδρωση)

# Ισορροπία in vivo

Παράδειγμα

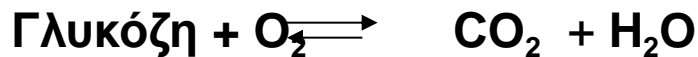


Όχι και όμως μπορεί να γίνει !

Εάν αφαιρούμε συνεχώς ATP η αντίδραση θα πηγαίνει προς τα δεξιά ( $\Delta G$ )

Επίσης εάν την συνδυάσουμε με κάποια άλλη αντίδραση που έχει  $\Delta G^2 < < 0$

Τότε το ολικό  $\Delta G^3 < 0$

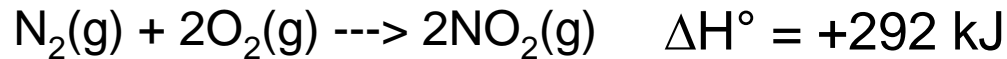


Πρέπει όμως οι δύο αντιδράσεις να έχουν ανά κοινό μόριο αντιδρών η προϊόν

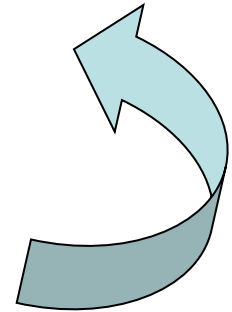
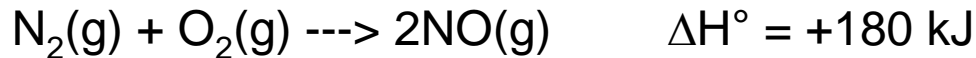
πόσο καιρό θα πάρει η αντίδραση προς τα δεξιά για να ολοκληρωθεί;

# Νόμος του Hess

Ο νόμος του Hess δηλώνει ότι η θερμότητα που αποδίδεται ή απορροφάται σε μία χημική αντίδραση είναι η ίδια είτε αυτή γίνεται σε ένα είτε σε περισσότερα στάδια.



Χρησιμοποιώντας τις παρακάτω 2 αντιδράσεις:



Τα παραπάνω ισχύουν και για τα  $\Delta G$  (πρόσθεση αντιστάσεων)

Εφαρμογή στην Βιολογική Χημεία



$$\text{Στους } 25^\circ\text{C} \quad K = [\text{B}]/[\text{A}] = 10^{-\Delta G_0 / 1,36} = 1,15 \times 10^{-3}$$

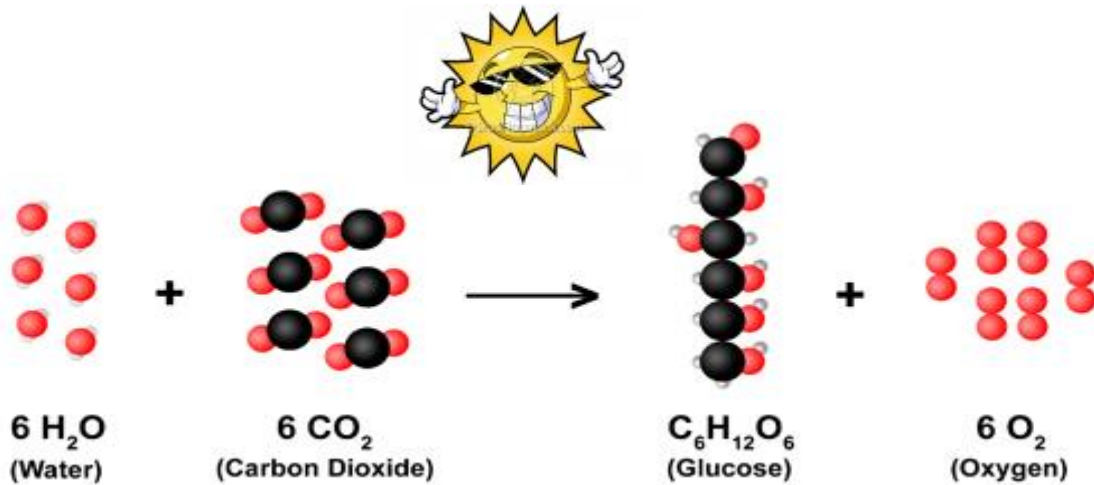
Εάν η αντίδραση  $\text{A} \leftrightarrow \text{B}$  (συζευχθεί με ATP) +  $\text{ATP} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{ADP} + \text{P}_i$   $\Delta G_0' = -7,3 \text{ kcal/mol}$



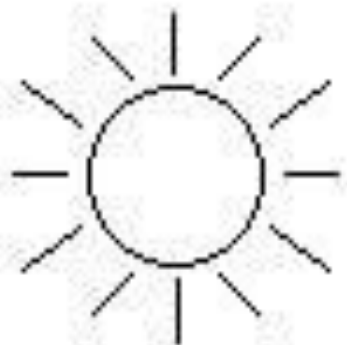
$$K = \frac{[\text{B}][\text{P}_i][\text{ADP}]}{[\text{A}][\text{ATP}]} = 10^{-(\Delta G_0'')/1,36} = 2,67 \times 10^2$$

η αναλογία  $[\text{P}_i][\text{ADP}]/[\text{ATP}]$  στο κύτταρο διατηρείται στα  $500 \text{ M}^{-1}$   
Οπότε η αναλογία  $[\text{B}]/[\text{A}] = 1,34 \times 10^5$  από  $1,15 \times 10^{-3}$  πριν

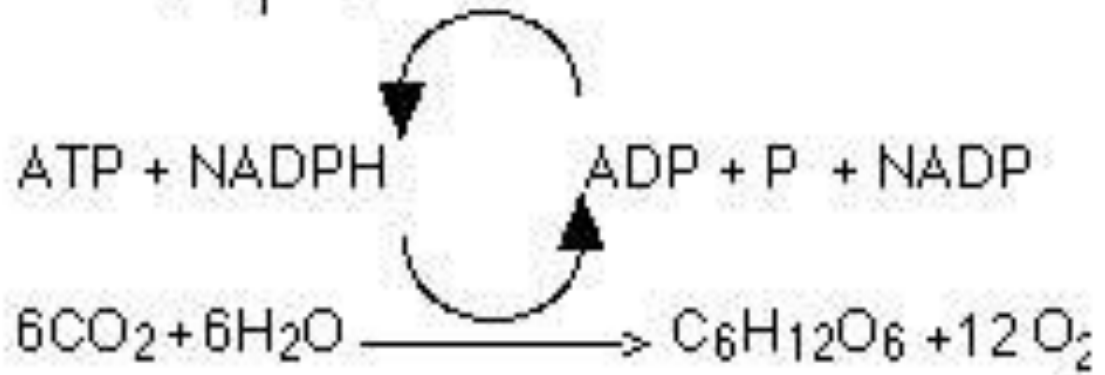
# Παράδειγμα αντίδρασης με $\Delta G > 0$



Ο εξωγενής παράγοντας μπορεί να είναι και **ακτινοβολία**



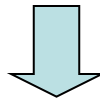
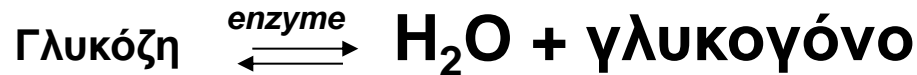
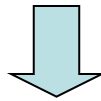
Η οποία όμως πρέπει να συνδεθεί κάπως (αντιδρώντα προϊόντα) με την αντίδραση μας η οποία αδυνατεί να γίνει λόγω  $\Delta G > 0$



# Ισορροπία *in vivo*

## Κάποιοι κανόνες όπως *in vitro*

Σωματική  
άσκηση

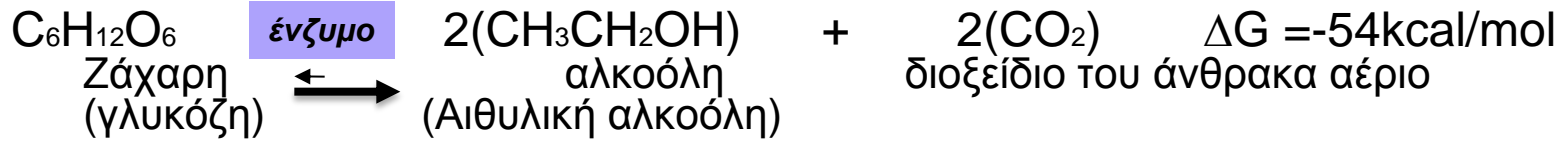


Δεν έχουμε αναφέρει ακόμα τίποτα σχετικά με το χρόνο



# Ζύμωση της γλυκόζης

Χημεία ↔ Βιοχημεία ↔ Βιολογία



Θα γίνει η αντίδραση από μόνη της; **Ναι αλλά σε έτη**

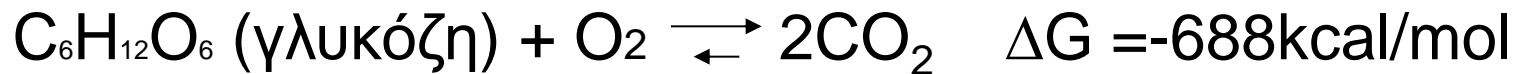
Η ικανότητα των κυττάρων που είναι υπεύθυνα για τη ζύμωση και να μετατρέψουν τη ζάχαρη σε διοξείδιο του άνθρακα και αλκοόλη εξαρτάται από τα ένζυμα.

Πράγματι η αλκοόλη καταστρέφει τα ένζυμα και σκοτώνει τα κύτταρα που είναι υπεύθυνα για τη ζύμωση όταν φτάνει υψηλές συγκεντρώσεις.

Αυτό συμβαίνει σε διαφορετικά επίπεδα για διαφορετικά είδη των κυττάρων αυτών. Η μαγιά της μπίρας δεν μπορεί να αντισταθεί παραπάνω από 5 με 6% βαθμούς οινοπνεύματος.

Η μαγιά του κρασιού είναι περισσότερο ανθεκτική σε μία κλίμακα του 10-15%.

Ειδικά καλλιεργημένα είδη των κυττάρων που είναι υπεύθυνα για τη ζύμωση με το κατάλληλο περιβάλλον μπορούν να αντέξουν το αλκοόλ μέχρι και επίπεδα κοντά στο 21%.



**Το CO<sub>2</sub> εκτοπίζει το O<sub>2</sub> και έτσι δεν προχωρά η αντίδραση**

# Θερμίδες-Απόδοση

Θερμίδα (η ενέργεια που παίρνουμε από τις αντιδράσεις υπό την μορφή θερμότητας)  
Είναι η ενέργεια που απαιτείται για να αυξηθεί η θερμοκρασία μάζας ύδατος ίσης μ' ένα γραμμάριο σε πίεση μίας ατμόσφαιρας κατά ένα βαθμό Κελσίου.

Μία μονάδα παραγόμενης ενέργειας που δύναται να προμηθευτεί από τρόφιμα και απελευθερώνεται με την οξείδωση από το σώμα, ισούται με το ποσό της ενέργειας που απαιτείται για να αυξηθεί η θερμοκρασία ενός κιλού νερού κατά 1°C σε πίεση μίας ατμόσφαιρας. Επίσης ονομάζεται διαιτολογική θερμίδα (nutritionist's calorie). Ακόμη λέγονται kilocalorie, kilogram calorie, large calorie.

**Υδατάνθρακες = 4 kcal/g**

**Πρωτεΐνες = 4 kcal/g**

**Λίπη και έλαια = 9 kcal/g**



## Διαλύματα

Όνομασία	Σύμβολο	Εξήγηση	Μονάδες
Molarity	<b>M</b>	<u>Moles διαλυμένης ουσίας</u> Λίτρα διαλύματος	Mol / L (ή M)
Molality	<b>m</b>	<u>Moles διαλυμένης ουσίας</u> χιλιόγραμμα διαλύματος	Mol/kg (ή m)
Normal	<b>N*</b>	<u>Γραμμοισοδύναμο</u> Λίτρα διαλύματος Εξαρτάται από την αντίδραση Παράδειγμα: $2\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + 2\text{Fe}^{2+}$ 1 γραμ/μο $\text{Fe}^{3+}$ για 2 γραμ/μα $\text{Sn}^{2+}$	Ιόντα / L ή ηλεκτρόνια / L ή $\text{H}^+$ / L
Formal	<b>F</b>	<u>Moles ουσίας</u> Λίτρα διαλύματος Παράδειγμα: 1.0 F διάλυμα $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ είναι 2.0 M $(\text{NO}_3)^{1-}$ ή 1.0 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ .	Ιόντα / L ή ομάδες / L
Mass percentage	<b>%</b> ή <b>‰</b>	<u>Μάζα ή όγκος διαλυνης ουσίας</u> x 100 μάζα ή όγκος διαλύματος ή <u>Μάζα ή όγκος διαλυνης ουσίας</u> x 1000 μάζα ή όγκος διαλύματος	g/g ή g/L ή ml/L
Part per million	<b>ppm</b>	<u>Χιλιόγραμμα διαλυμένης ουσίας</u> Κιλά διαλύματος	mg/Kg

\* δεν χρησιμοποιείται πια, μόνο σε παλιές δημοσιεύσεις

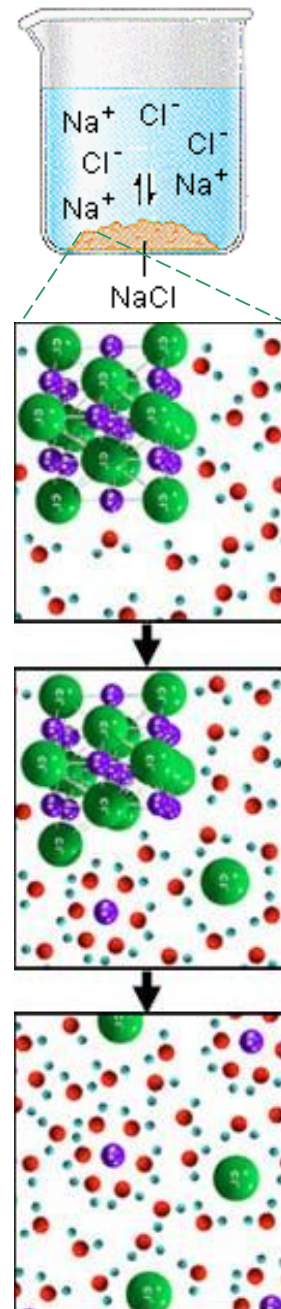
# Διαλύματα

**Διαλυμένη ουσία** – Η ουσία που διαλύεται για να σχηματιστεί ένα διάλυμα

**Διαλύτης** – Η ουσία στην οποία διαλύεται μία διαλυμένη ουσία

**Διάλυμα** – Ένας συνδυασμός μίας ή περισσότερων διαλυμένων ουσιών διαλυμένες σε έναν διαλύτη

(διαλυμένη ουσία + διαλύτης = διάλυμα)



## Παραδείγματα διαλυμάτων

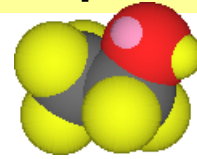
Δ/η ουσία	Διαλύτης	Διάλυμα
NaCl(s)	H <sub>2</sub> O(l)	NaCl(aq)
H <sub>2</sub> (g)	Pt(s)	H <sub>2</sub> /Pt(s)
Hg(l)	Na(s)	Na/Hg(s)
οινόπνευμα	νερό	κρασί

# Διαλύματα Κολλοειδή - Αιωρήματα

Ένα μίγμα ύδατος  $H_2O$



και αιθανόλης



$CH_3CH_2OH$  είναι ομοιογενές

Τα μεμονωμένα μόρια  $H_2O$  και  $CH_3CH_2OH$  διαδίδονται ομοιόμορφα σε όλο το διάλυμα.

Ένα μίγμα ύδατος και χλωριούχου νατρίου είναι ομοιογενές. Τα μόρια στο μίγμα είναι μόρια  $H_2O$  και των ενυδατωμένων κατιόντων νατρίου,  $Na^+$ , και των ανιόντων χλωριδίου,  $Cl^-$ .

-Το υγρό είναι διαφανές

-μπορείτε να δείτε μέσω αυτού

-το μίγμα παραμένει σταθερό και δεν χωρίζει μετά από κάποια χρονική περίοδο

-τα μόρια είναι τόσο μικρά αυτοί δεν μπορούν να χωριστούν από την κανονική διήθηση

- μπορεί να έχει ένα «χρώμα» αλλά θα είναι ακόμα διαφανής.

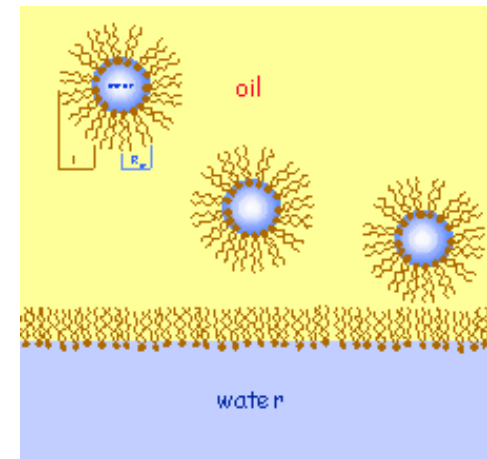
Τα **κολλοειδή** μόρια είναι μεγαλύτερα από τα μόρια αλλά πάρα πολύ μικρά να παρατηρηθούν με μικροσκόπιο εντούτοις, η μορφή και το μέγεθός τους μπορούν να καθοριστούν από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο

Τα κολλοειδή είναι συνήθως ουσίες μοριακού βάρους ( $MW > 30.000$ )  $10^{-9}$  έως  $10^{-7}$  m σε μέγεθος

-αδιαφανές

-ομογενές

Γάλα, ορός αίματος, διάλυμα αμύλου



## Αιωρήματα

-αδιαφανές

-μίγμα μορίων μπορεί να χωριστεί μετά από διήθηση

-με την πάροδο του χρόνου δίνουν ίζημα

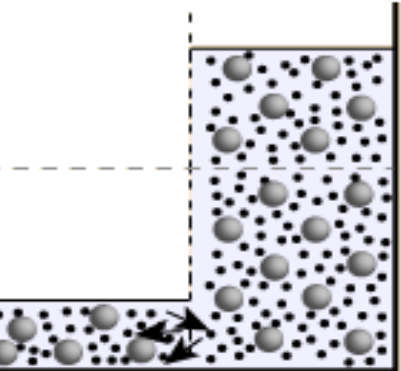
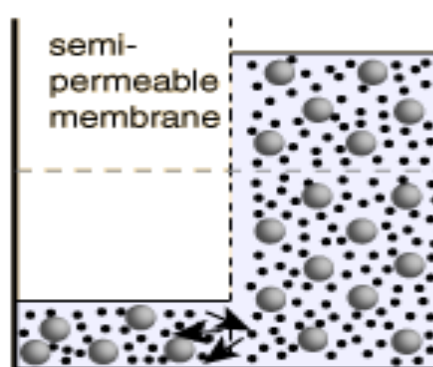
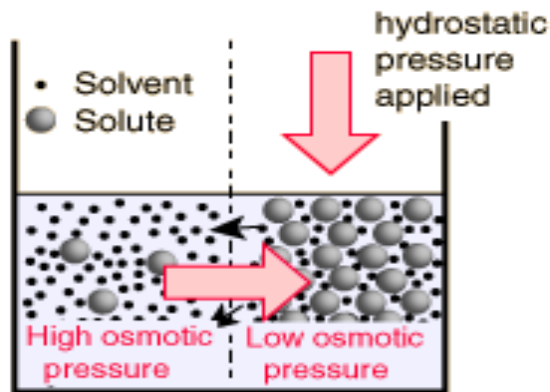
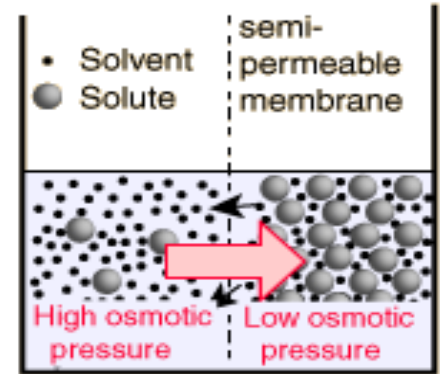
# Οσμωτική πίεση

Όσμωση είναι η διάχυση μικρών μορίων διαμέσου μιας ημιπερατής μεμβράνης.

Τελικά ίση συγκέντρωση διαλυμένης ουσίας στην κάθε πλευρά αριστερά και δεξιά

Ίση συγκέντρωση διαλυμένης ουσίας = ίση οσμωτική πίεση

Μια προσέγγιση στη μέτρηση της οσμωτικής πίεσης είναι να μετρηθεί το ποσό υδροστατικής πίεσης απαραίτητο να αποτρέψει τη ροή διαλυτή από το υπότονο στο υπέρτονο διάλυμα λόγω της όσμωσης.



# Οσμωμοριακότητα

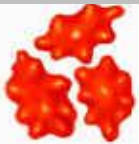
## Ικανότητα συγκράτησης υδάτος

- Η εξίσωση που καθορίζει την οσμωμοριακότητα ενός διαλύματος είναι όπου
- $\Phi$  είναι ο οσμωτικός συντελεστής και εξηγεί τον συντελεστή ώσμωσης της διαλυμένης ουσίας. Το  $\Phi$  κυμαίνεται μεταξύ του 0 και του 1 όπου 1 δηλώνει 100% διαχωρισμό.
- $n$  είναι ο αριθμός των ιόντων στα οποία ένα μόριο διαχωρίζεται.
- Για παράδειγμα: Η Γλυκόζη σε 1 και το NaCl σε 2.
- $C$  είναι η συγκέντρωση του διαλύματος σε mol/L (M)

$$Osm = \phi nC$$

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

Υπέρτονο



Shriveled cells

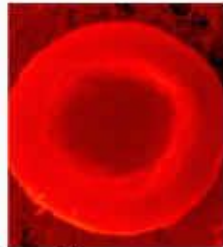


Human red blood cells

Ισότονο



Normal cells



Υποτονικό



Cells swell and eventually burst



# Osmosis



Cell body shrinks from cell wall

Plant cells



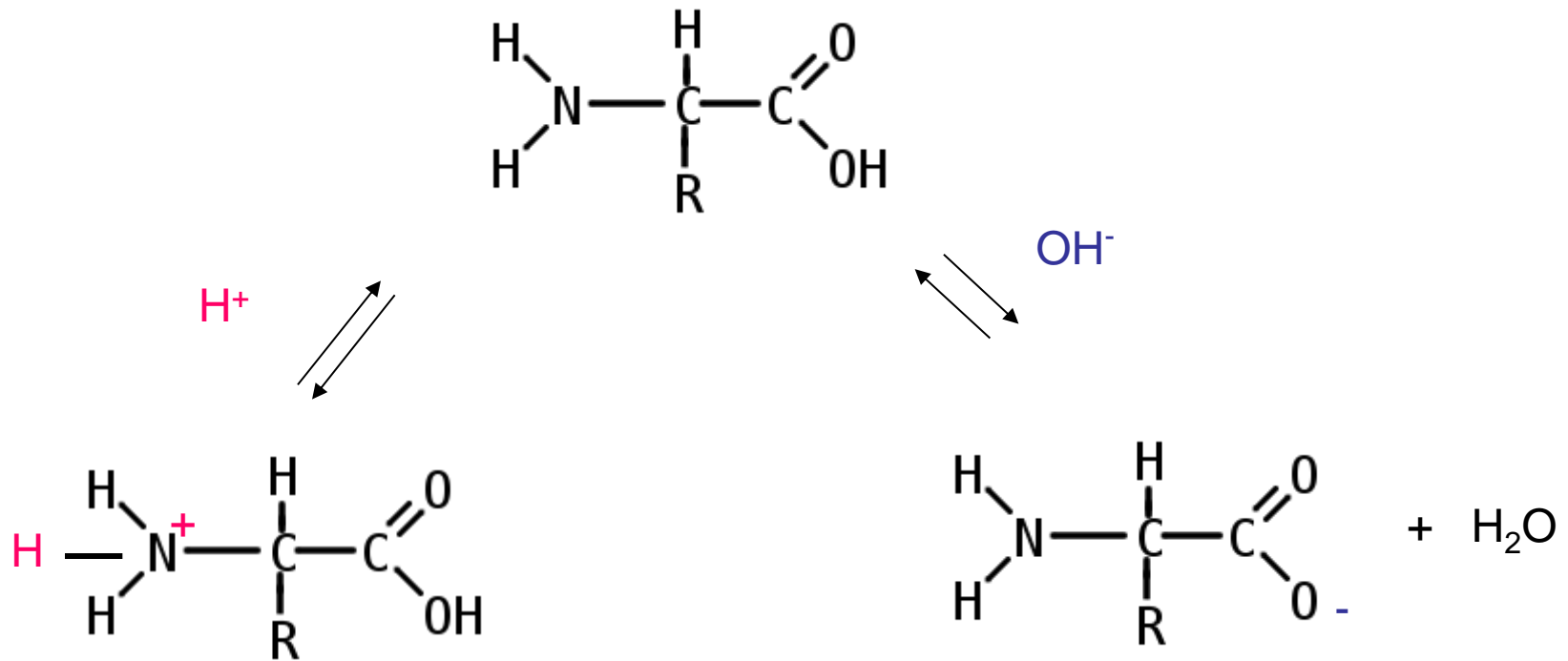
Flaccid cell



Normal turgid cell

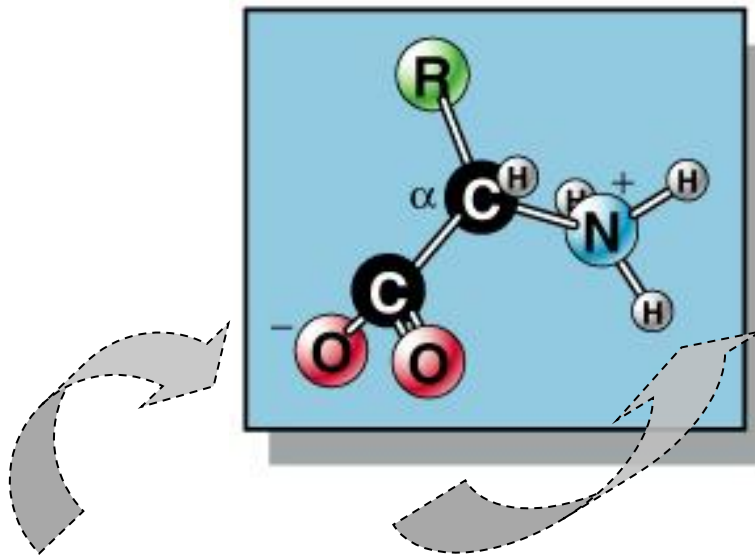
# Αμφολύτες

Στη χημεία, μία αμφοτερική ουσία είναι εκείνη που μπορεί να λειτουργεί είτε ως οξύ είτε σαν βάση



# Ισοηλεκτρικό σημείο pI

Το **Ισοηλεκτρικό σημείο (pI)** είναι το **pH** στο οποίο ένα μόριο δεν έχει καθόλου φορτίο. Για να έχουμε ένα αυστηρό ισοηλεκτρικό σημείο, ένα μόριο πρέπει να είναι αμφοτερικό, δηλαδή θα πρέπει να έχει και όξινη και βασική λειτουργική ομάδα. Οι πρωτεΐνες και τα αμινοξέα είναι κοινά μόρια που ικανοποιούν αυτή τη συνθήκη!



Φορτισμένο τοπικά NAI αλλά ολικό φορτίο 0

# Ρυθμιστικά διαλύματα

- Τα ρυθμιστικά διαλύματα είναι διαλύματα στα οποία το pH παραμένει σχετικά σταθερό, όταν μικρά ποσά οξέως ή βάσης προστίθενται
  - Σχηματίζονται από ένα ζεύγος χημικών ουσιών: ένα ασθενές οξύ και ένα από τα άλατά του ή μια ασθενή βάση και ένα από τα άλατά του
- Ένα ρυθμιστικό διάλυμα από αμμωνία και αμμώνιο είναι μία μίξη από  $\text{NH}_3$  και  $\text{NH}_4^+$ .
- Μία βάση που προστίθεται σε αυτό το ρυθμιστικό διάλυμα ουδετεροποιείται μέσω:
$$\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$$
- Ένα οξύ που προστίθεται σε αυτό το ρυθμιστικό διάλυμα ουδετεροποιείται μέσω:
$$\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$$
- Έτσι το pH παραμένει περίπου το ίδιο, εφόσον δεν προστίθεται πάρα πολύ  $\text{OH}^-$  ή  $\text{H}^+$ .



# Αίμα & Ρυθμιστικά διαλύματα



$\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$

Ρυθμιστικά διαλύματα και αίμα

## Έλεγχος pH αίματος

Το οξυγόνο αρχικά μεταφέρεται από την αιμοσφαιρίνη στα ερυθροκύτταρα.

Το CO<sub>2</sub> μεταφέρεται στο πλάσμα και στα ερυθροκύτταρα

$$\text{CO}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$$
$$\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{HCO}_3^-(\text{aq})$$

©1927, West Educational Publishing. 9 - 38

$\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$

## Ρυθμιστικά διαλύματα και αίμα

Το ποσό του CO<sub>2</sub> βοηθά στον έλεγχο pH του αίματος.

Πολύ CO<sub>2</sub>. Το pH κατεβαίνει και το επίπεδο των οξέων ανεβαίνει. Οξέωση

Λύση: αερισμός και παροχή διττανθρακικών διαμέσου της IV.

Λίγο CO<sub>2</sub>. Υπεροξυγόνωση, ανησυχία. Το pH ανεβαίνει, τα οξέα μειώνονται. Αλκάλωση.

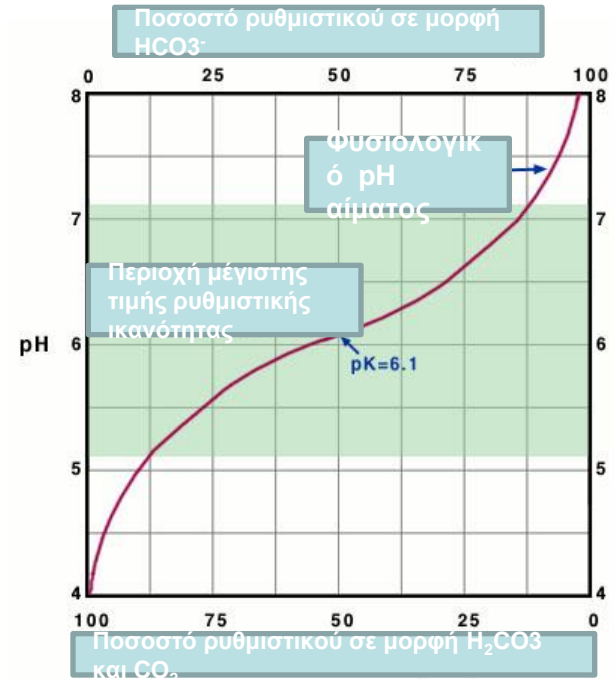
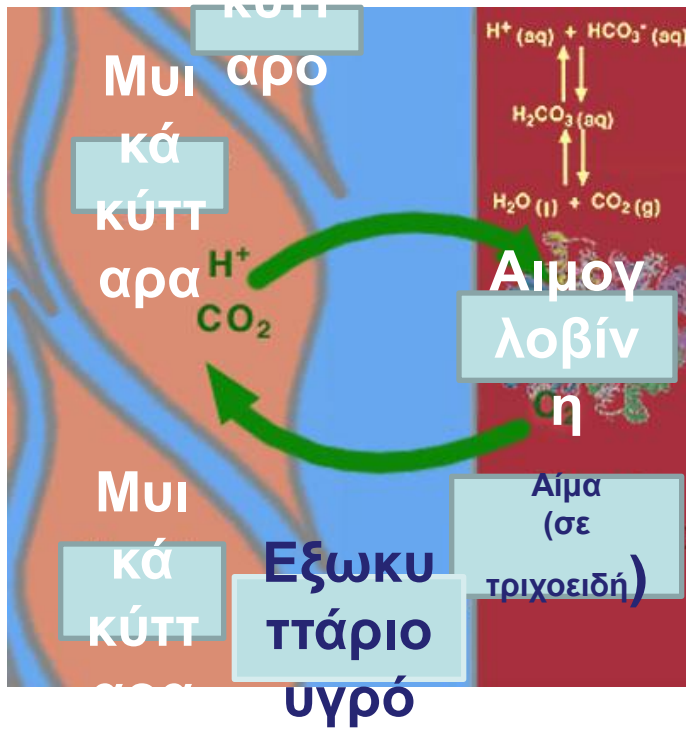
Λύση: επανεισπνοή CO<sub>2</sub> σε χαρτοσακούλα ώστε να ανεβεί το επίπεδο

©1927, West Educational Publishing. 9 - 42

# Αίμα & Ρυθμιστικά διαλύματα



Παρόλο που εμπλέκονται μια σειρά από άλλους παράγοντες (αίμα, αιμοσφαιρίνη), αρχικά (πάντοτε) υπάρχει ισορροπία με το διάλυμα που όλα αυτά είναι διαλυμένα



## Γενικά για το νερό

**Απιονισμένο νερό** είναι το νερό που δεν έχει ιόντα, όπως κατιόντα νατρίου, ασβεστίου, σιδήρου, άνθρακα και ανιόντα όπως χλώριο και βρώμιο.

### Ποιότητα νερού (γενικές τιμές)

Αποδεκτό pH 6-8,5 επιθυμητό 7,4-7,8

The following levels of chlorides are expressed in mg/l:

0 - 250	Acceptable
250 - 500	Less than desirable
500 - 1,000	Undesirable
Over 1,000	Unsatisfactory

The following is a measure of hardness (expressed in mg/l as CaCO<sub>3</sub>):

0 - 100	Soft
100 - 200	Moderate
200 - 300	Hard
300 - 500	Very hard
500 - 1,000	Extremely hard

The following levels of total dissolved solids are expressed in mg/l:

Less than 500	Satisfactory
500 - 1,000	Less than desirable
1,000 - 1,500	Undesirable
Over 1,500	Unsatisfactory

# Ρύπανση νερού

Ανόργανα

Βαρέα μέταλλα

Οργανικά

Οργανική ουσία → CO<sub>2</sub> + προϊόντα  
(τι ανόργανα στοιχεία  
περιέχονται στην οργανική υλη; )

**BOD**

Biochemical (or Biological) Oxygen Demand

Όριο *6ppm* ή *6mg/L*

Το απαιτούμενο οξυγόνο για να οξειδωθούν όλες οι οργανικές ενώσεις στο νερό. Όσες περισσότερες οργανικές ενώσεις τόσο περισσότερο οξυγόνο

# Ρύπανση νερού

Ανόργανα

Οργανικά

Βαρέα μέταλλα

Οργανική ουσία →  $\text{CO}_2$  + προϊόντα  
(πρωτεΐνες+ νουκλεϊκά οξέα)  $\text{NO}_3^-$   
(νουκλεϊκά οξέα)  $\text{PO}_4^{-3}$   
(πρωτεΐνες)  $\text{SO}_4^{-2}$   
(πρωτεΐνες+ νουκλεϊκά οξέα)  $\text{NH}_3$

# Στοιχεία & Ιχνοστοιχεία

1 H Hydrogen 1.008																	2 He Helium 4.003	
3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.012											5 B Boron 10.811	6 C Carbon 12.011	7 N Nitrogen 14.007	8 O Oxygen 15.999	9 F Fluorine 18.998	10 Ne Neon 20.180	
11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.305											13 Al Aluminum 26.982	14 Si Silicon 28.086	15 P Phosphorus 30.974	16 S Sulfur 32.06	17 Cl Chlorine 35.45	18 Ar Argon 39.948	
19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.88	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 52.00	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.69	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.38	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.63	33 As Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.96	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.80	
37 Rb Rubidium 85.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdenum 95.94	43 Tc Technetium 98	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.906	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.868	48 Cd Cadmium 112.411	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.710	51 Sb Antimony 121.757	52 Te Tellurium 127.6	53 I Iodine 126.905	54 Xe Xenon 131.29	
55 Cs Cesium 132.905	56 Ba Barium 137.327	57 La Lanthanum 138.905	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.948	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.222	78 Pt Platinum 195.084	79 Au Gold 196.967	80 Hg Mercury 200.59	81 Tl Thallium 204.383	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.98	84 Po Polonium 209	85 At Astatine 210	86 Rn Radon 222	
87 Fr Francium 223	88 Ra Radium 226	89 Ac Actinium 227	102 Rf Rutherfordium 261	103 Db Dubnium 262	104 Sg Seaborgium 263	105 Bh Bohrium 264	106 Hs Hassium 265	107 Mt Meitnerium 266	108	109	110	111	112	113	114			
58 Ce Cerium 140.12	59 Pr Praseodymium 140.908	60 Nd Neodymium 144.24	61 Pm Promethium 145	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.925	66 Dy Dysprosium 162.50	67 Ho Holmium 164.930	68 Er Erbium 167.259	69 Tm Thulium 168.930	70 Yb Ytterbium 173.054	71 Lu Lutetium 174.967					
90 Th Thorium 232.038	91 Pa Protactinium 231.036	92 U Uranium 238.029	93 Np Neptunium 237	94 Pu Plutonium 244	95 Am Americium 243	96 Cm Curium 247	97 Bk Berkelium 247	98 Cf Californium 251	99 Es Einsteinium 252	100 Fm Fermium 257	101 Md Mendelevium 258	102 No Nobelium 259	103 Lr Lawrencium 260					

5 σε μεγαλη περιεκτικότητα στους οργανισμούς  
5 με σημαντική περιεκτικότητα  
απαραίτητα ιχνοστοιχεία  
στοιχεία που είναι δηλητηριώδη

# Ποσότητα στο ανθρώπινο σώμα

Element	Proportion (by mass)
<a href="#">Oxygen</a>	65%
<a href="#">Carbon</a>	18%
<a href="#">Hydrogen</a>	10%
<a href="#">Nitrogen</a>	3%
<a href="#">Calcium</a>	1.5%
<a href="#">Phosphorus</a>	1.2%
<a href="#">Potassium</a>	0.2%
<a href="#">Sulfur</a>	0.2%
<a href="#">Chlorine</a>	0.2%
<a href="#">Sodium</a>	0.1%
<a href="#">Magnesium</a>	0.05%
<a href="#">Iron</a>	< 0.05%
<a href="#">Cobalt</a>	< 0.05%
<a href="#">Copper</a>	< 0.05%
<a href="#">Zinc</a>	< 0.05%
<a href="#">Iodine</a>	< 0.05%
<a href="#">Selenium</a>	< 0.01%

# Ποσότητα στη γη (ppm σε πληθώρα)

<a href="#">oxygen</a>	O	460,000
<a href="#">silicon</a> <sup>[A]</sup>	Si	270,000
<a href="#">aluminium</a>	Al	82,000
<a href="#">iron</a>	Fe	63,000
<a href="#">calcium</a>	Ca	50,000
<a href="#">sodium</a>	Na	23,000
<a href="#">potassium</a>	K	15,000
<a href="#">magnesium</a>	Mg	29,000
<a href="#">titanium</a>	Ti	6,600
<a href="#">hydrogen</a>	H	1,500
<a href="#">phosphorus</a>	P	1,000
<a href="#">manganese</a>	Mn	1,100
<a href="#">fluorine</a>	F	540
<a href="#">barium</a>	Ba	340
<a href="#">carbon</a> <sup>[B]</sup>	C	1,800
<a href="#">strontium</a>	Sr	360
<a href="#">sulfur</a>	S	420
<a href="#">zirconium</a>	Zr	130
<a href="#">tungsten</a>	W	1.1
<a href="#">vanadium</a>	V	190
<a href="#">chlorine</a>	Cl	170
<a href="#">chromium</a>	Cr	140
<a href="#">rubidium</a>	Rb	60
<a href="#">nickel</a>	Ni	90
<a href="#">zinc</a>	Zn	79
<a href="#">copper</a>	Cu	68
<a href="#">cerium</a>	Ce	60
<a href="#">neodymium</a>	Nd	33
<a href="#">lanthanum</a>	La	34
<a href="#">yttrium</a>	Y	29
<a href="#">nitrogen</a>	N	20

## Ποσότητα στην γη (ppm σε ίχνη)

Pd	0.0006	0.0063
Re	0.0004	0.0026
Ir	0.0003	0.0004
Rh	0.0002	0.0007

## Ιχνοστοιχεία

Στην **αναλυτική Χημεία** τα ιχνοστοιχεία είναι χημικά στοιχεία στο δείγμα με συγκέντρωση μικρότερη από 100 *ppm*, ή μικρότερη από 100 mg/gram.

Στην **Βιοχημεία**, τα ιχνοστοιχεία είναι χημικά στοιχεία απαραίτητα σε πολύ μικρές ποσότητες για φυσιολογική αύξηση, ανάπτυξη και φυσιολογία στον οργανισμό



# Σταθερά διάστασης μέταλλα και απορρόφηση

Τα μέταλλα για να απορροφήσουν πρέπει να βρίσκονται σε διαλυτή μορφή στο διάλυμα



σε αυτή την περίπτωση η σταθερά διάλυσης θα είναι

$$K_{sp} = [A^+]^2[B^{2-}]$$

Εφαρμογές σε απορρόφηση μετάλλων και ιχνοστοιχείων εξαρτιόνται από ανιόν και κατιόν

$$K_{sp} = [Ca^{2+}]^3[PO_4^{3-}]^2 = 10^{-6}$$

$$K_{sp} = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = 10^{-5}$$

Άρα όσο  $Ca_3(PO_4)_2$  ή  $CaSO_4$  και να έχουμε στο διάλυμα π.χ. 2 mg/L  
Η διαλυτή ποσότητα  
πρώτη περίπτωση η συγκέντρωση  $Ca^{2+}$  θα είναι περίπου  $10^{-5} M$

Στην δεύτερη περίπτωση  $Ca^{2+}$  περίπου  $10^{-2,5} M$   
(διπλάσια από την προηγούμενη ή 100% περισσότερη)

# Μέταλλα

δεν είναι πάντα τοξικοί ρύποι  
είναι δυνητικά τοξικά σε πολύ μεγάλη συγκέντρωσή

το όριο ανάμεσα στην απαραίτητη ποσότητα και την υπέρβαση -τοξικολογία  
(6<sup>ο</sup> Εξάμηνο)

- Υπάρχουν μέταλλα που είναι απαραίτητα στον οργανισμό σε μεγάλες συγκεντρώσεις (Ca, K, Na, Mg)
- Άλλα είναι απαραίτητα σε μικρότερες ποσότητες (Fe, Zn, Mn, Cu, Ni, Se, Cr)
- Για άλλα πάλι υπάρχουν κάποιες ενδείξεις ότι είναι χρήσιμα, αλλά αυτό δεν έχει αποδειχθεί (Ba, As, Sr, V, Sn, Cd)
- Τέλος άλλα δεν έχουν καμιά μεταβολική αξία για τον οργανισμό (Pb, Hg, Au, Ag, Sb, B, Be, Li, Ga, Ti, κτλ)

# Βαρέα μέταλλα

- Η διάκριση των βαρέων μετάλλων έχει γίνει με βάση τους ατομικούς αριθμούς και την θέση τους στον περιοδικό πίνακα.
- Μέταλλα με μοριακό βάρος μεγαλύτερο από το 40 (ανώτερο του ασβεστίου, Ca), όπως ο μόλυβδος, ο υδράργυρος, το κάδμιο και ο ψευδάργυρος.
- Έχει προταθεί διάκριση ανάλογα με τη χημική και βιολογική δράση των ιόντων τους.



# Κυριότερα βαρέα μέταλλα

(άμεση σχέση με Τοξικολογία 6<sup>ο</sup> εξάμηνο)

- Υδράργυρος
- Κάδμιο
- Αρσενικό
- Μόλυβδος
- Νικέλιο

## Περιοδικός Πίνακας Χημικών Στοιχείων

■ Αλκάλια  
■ Αλκαλικές γαίες  
■ Στοιχεία μετάπτωσης  
■ Λανθάνιδες  
■ Ακτινίδες  
■ Ροογ metals  
■ Αμέταλλα  
■ Ευγενή Αέρια

C Στερεά  
Br Υγρά  
H Αέρια  
Tc Συνθετικά

1 H Υδρογόνο 1.00794	2 He Ήλιο 4.002602											13 Al Άργιλο 26.981538	14 Si Πυρίτιο 28.0855	15 P Φωσφόρος 30.973761	16 S Θείο 32.066	17 Cl Χλωρίο 35.453	18 Ar Αργό 39.948				
3 Li Λίθιο 6.941	4 Be Βηρύλλιο 9.012182											5 B Βόριο 10.811	6 C Άνθρακας 12.0107	7 N Άζωτο 14.00674	8 O Οξυγόνο 15.9994	9 F Φθόριο 18.9984032	10 Ne Νέον 20.1797				
11 Na Νάτριο 22.989770	12 Mg Μαγνήσιο 24.3050											13 Al Άργιλο 26.981538	14 Si Πυρίτιο 28.0855	15 P Φωσφόρος 30.973761	16 S Θείο 32.066	17 Cl Χλωρίο 35.453	18 Ar Αργό 39.948				
19 K Κάλιο 39.0983	20 Ca Ασβέστιο 40.078	21 Sc Σκάνδιο 44.955910	22 Ti Τίτανο 47.887	23 V Βανάδιο 50.9415	24 Cr Χρόμιο 51.9961	25 Mn Μαγγάνιο 54.938049	26 Fe Σίδηρος 55.845	27 Co Κοβάλτιο 58.9332	28 Ni Νικέλιο 58.6934	29 Cu Χαλκός 63.546	30 Zn Καδμίο 65.409	31 Ga Γάλλιο 69.723	32 Ge Γερμάνιο 72.64	33 As Αρσενικό 74.92160	34 Se Σελήνιο 78.96	35 Br Βρώμιο 79.904	36 Kr Κρυπτό 83.796				
37 Rb Ρουβίδιο 85.4678	38 Sr Στρόντιο 87.62	39 Y Ύψριο 88.90585	40 Zr Ζιρκόνιο 91.224	41 Nb Νιόβιο 92.90638	42 Mo Μολυβδένιο 95.94	43 Tc Τεχνήτιο (98)	44 Ru Ρουθίνιο 101.07	45 Rh Ρόδιο 102.90550	46 Pd Παλλάδιο 106.42	47 Ag Αργήριο 107.8682	48 Cd Κάδμιο 112.411	49 In Ινδίο 114.818	50 Sn Κασσίτερος 118.710	51 Sb Αντιμόνιο 121.760	52 Te Τελουρίο 127.60	53 I Ιώδιο 126.90447	54 Xe Ξένο 131.293				
55 Cs Καίσιο 132.90545	56 Ba Βάριο 137.327	57 to 71										81 Tl Θάλλιο 204.3833	82 Pb Μόλυβδος 207.2	83 Bi Βισμούθιο 208.98038	84 Po Πολόνιο (209)	85 At Άστατο (210)	86 Rn Ραδόνιο (222)				
87 Fr Φράνσιο (223)	88 Ra Ραδίο (226)	89 to 103										109 Mt Μεντβέριο (268)	110 Ds Ντάσβιο (271)	111 Rg Ρενγκενίο (272)	112 Uub Ununbium (285)	113 Uut Ununtrium (284)	114 Uuq Ununquadium (289)	115 Uup Ununpentium (288)	116 Uuh Ununhexium (292)	117 Uus Ununseptium (293)	118 Uuo Ununoctium

Atomic masses in parentheses are those of the most stable or common isotope.

Note: The subgroup numbers 1-18 were adopted in 1984 by the International Union of Pure and Applied Chemistry. The names of elements 112-118 are the Latin equivalents of those numbers.

Design Copyright © 1997 Michael Davah (michael@davah.com), <http://www.davah.com/periodic/>

57 La Λανθάνιο 138.9055	58 Ce Διμήτριο 140.116	59 Pr Προμηθίο 140.90765	60 Nd Νεοδύμιο 144.24	61 Pm Προμηθίο (145)	62 Sm Σαμάρσιο 150.36	63 Eu Ευρώπιο 151.964	64 Gd Γαδολίνιο 157.25	65 Tb Τέρβιο 158.92534	66 Dy Δυσπρόσιο 162.500	67 Ho Όσμιο 164.93032	68 Er Έρβιο 167.259	69 Tm Θουλίιο 168.93421	70 Yb Υψέριο 173.04	71 Lu Λουτήριο 174.967
89 Ac Ακτινιο (227)	90 Th Θόριο 232.0381	91 Pa Πρωακτινίο 231.03688	92 U Ουράνιο 238.02891	93 Np Νεπτούνιο (237)	94 Pu Πλουτώνιο (244)	95 Am Αμερήσιο (243)	96 Cm Κουρίο (247)	97 Bk Μπερκέλιο (247)	98 Cf Καλιφόρνιο (251)	99 Es Αινστέινιο (252)	100 Fm Φέρμιο (257)	101 Md Μεντβέριο (258)	102 No Νομπόλιο (259)	103 Lr Λαβράνσιο (262)

# ΜΑΚΡΟΧΡΟΝΙΕΣ ΣΥΝΕΠΕΙΕΣ ΜΗ ΣΥΜΒΑΤΙΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΤΟΥΣ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΥΣ

Μέσα στον οργανισμό οι ρύποι δρουν σε πολλά επίπεδα:

## ❑ Κυτταρικό και Υπο-κυτταρικό

- ✓ Μεταλλάξεις
- ✓ Καρκινογενέσεις

## ❑ Ιστών και Οργάνων

- ✓ Άμεση τοξικότητα
- ✓ Σταδιακές αλλοιώσεις
- ✓ Μείωση ρυθμού ανάπτυξης
- ✓ Μείωση αναπαραγωγής

## ❑ Ατόμων και Πληθυσμών

- ✓ Ασθένειες
- ✓ Μεταβολές στην συμπεριφορά
- ✓ Μεταβολές στην σύσταση χλωρίδας και πανίδας
- ✓ Διατάραξη οικολογικής ισορροπίας

# Μακροχρόνιες συνέπειες μη συμβατικών ρύπων στους οργανισμούς



ENVIRONMENTAL  
HAZARD

## Προσρόφηση

- ✓ Τμήμα των ρύπων προσροφάται στην εξωτερική επιφάνεια των οργανισμών

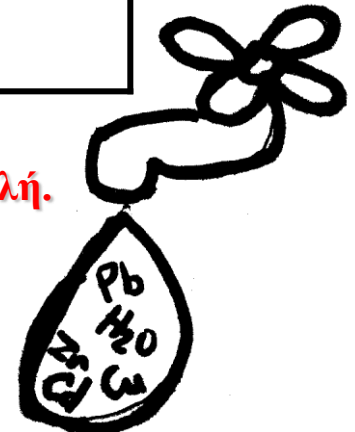
## Βιο-συσσώρευση

- ✓ Οι ρύποι εισέρχονται στον οργανισμό των ζώων και φυτών με την αναπνοή και τη διατροφή και κατακρατούνται στους ιστούς.
- ✓ Μερικά από τα ζώα της θάλασσας έχουν την ιδιότητα να βιοσυσσωρεύουν τους ρύπους κατά εκατοντάδες φορές.
- ✓ Η βιοσυσσώρευση εξαρτάται από πολλούς παράγοντες που χωρίζονται σε δύο κατηγορίες:
  - Περιβαλλοντικούς: το είδος και η συγκέντρωση του ρύπου, ο χρόνος έκθεσης, κλπ
  - Βιολογικούς: είδος, ηλικία, φύλο, ιστός/όργανο, βιολογικός κύκλος

# Ελεγκτική παρακολούθηση (μέταλλα) (σύμφωνα με την ΚΥΑ Υ2/2600/2001)

<b>Metal</b>	<b>Symbol</b>	<b>Limit (µg/l)</b>
Arsenic	As	10
Cadmium	Cd	5
Chromium	Cr	50
Lead	Pb	10
Mercury	Hg	1

Δεν υπάρχει συγκέντρωση στην οποία τα βαρέα μέταλλα να χαρακτηρίζονται ασφαλή.



# Πηγές ρύπανσης Αρσενικού



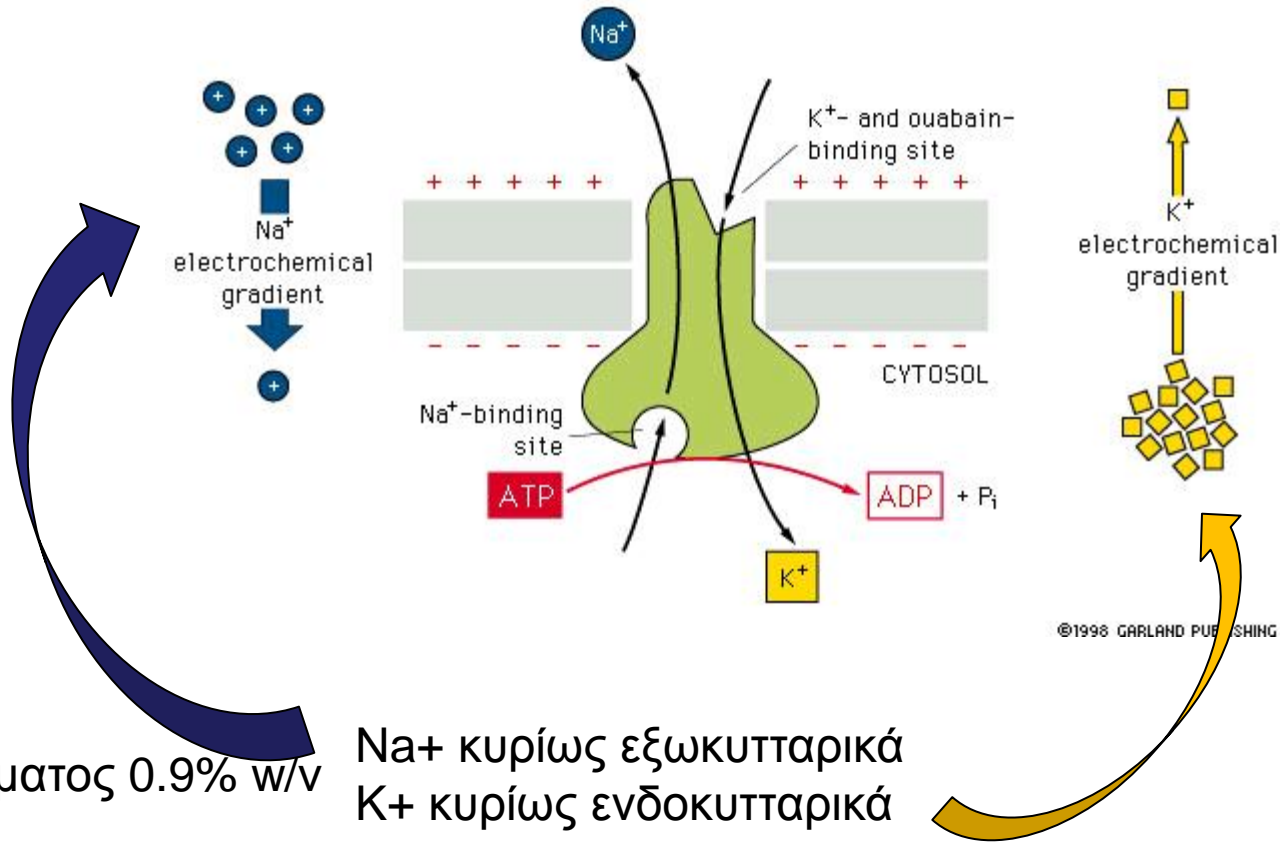
- Τρόφιμα (ανά 100gr τα φρούτα και τα λαχανικά περιέχουν ως 70  $\mu\text{g}$ , ψάρια όπως ο βακαλάος ως 330 $\mu\text{g}$ , ενώ ορισμένα οστρακοειδή ή γαρίδες ως 1100 $\mu\text{g}$ )
- Πόσιμο νερό
- Εισπνεόμενος αέρας
- Χρώματα, κεραμικά, γυαλί, κράματα.
- Ζιζανιοκτόνο, μυοκτόνο, μυκητοκτόνο, εντομοκτόνο και προσθετική ουσία σε ζωοτροφές.
- Πετρώματα με υψηλή περιεκτικότητα





# Na<sup>+</sup> and K<sup>+</sup>

Ένας άνθρωπος χρειάζεται γύρω 1-2g NaCl ανά ημέρα



Υπερνατριαιμία: ➡ αύξηση Na στο αίμα  
Δημιουργία ωσμωτικής μετακίνησης H<sub>2</sub>O (ενδοκυττάριο εξωκυττάριο).

**Επιπτώσεις στην λειτουργία του εγκεφαλικών κυττάρων (λόγω απώλειας H<sub>2</sub>O)**  
Κεφάλαιο 20

## Ασβέστιο Ca

Το 99% του Ca βρίσκεται στα οστά, σαν ανόργανο μέρος των οστών  
Με τη μορφή του ανόργανου υδρόξυαπατίτη,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ .

Οι περισσότεροι ειδικοί συμφωνούν ότι δεν θα πρέπει να λαμβάνονται περισσότερα από 500 mg τη φορά επειδή το ποσοστό του ασβεστίου που απορροφάται μειώνεται όσο το ποσό του ασβεστίου που είναι αποθηκευμένο αυξάνεται.

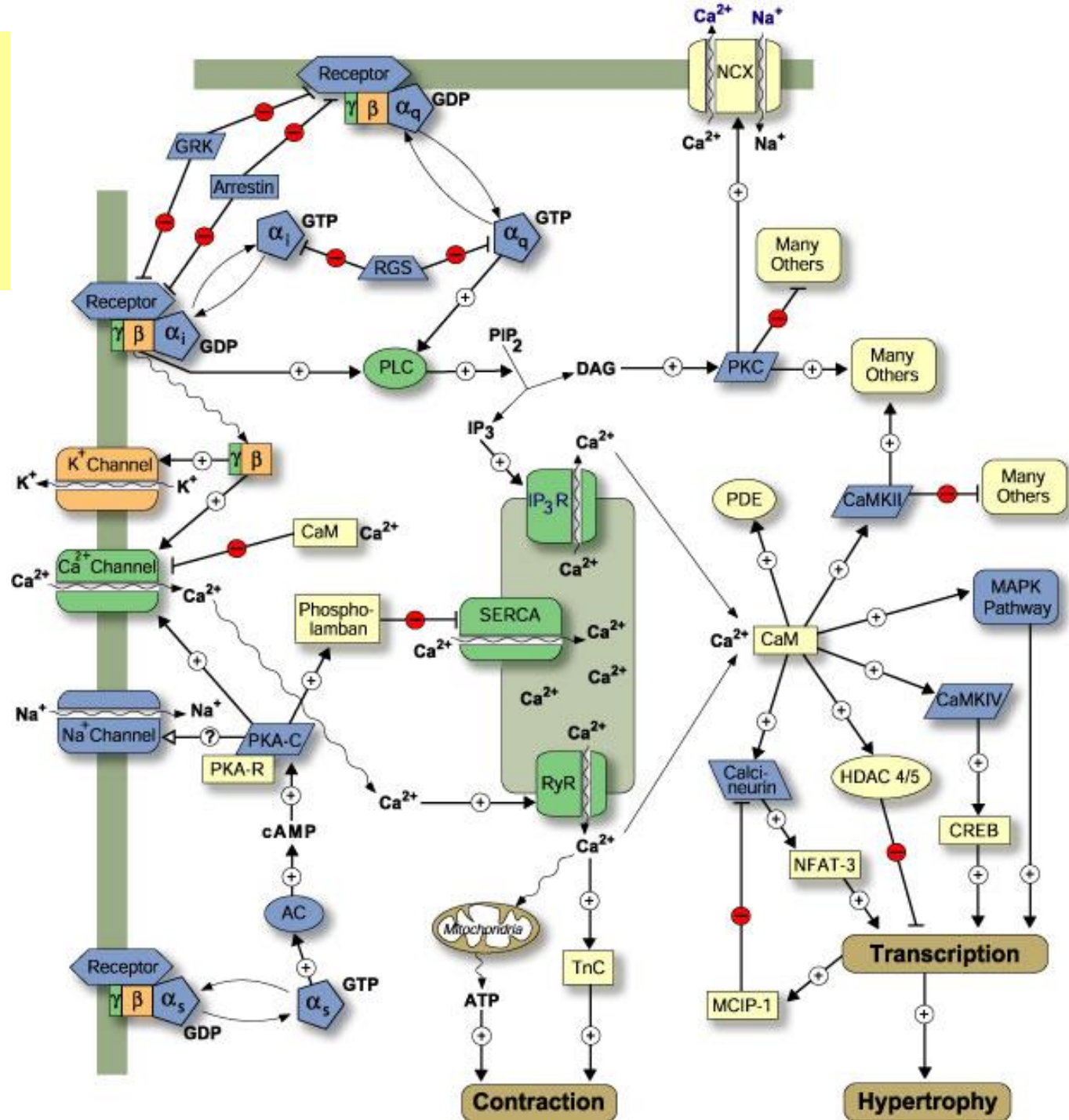
Βοηθάει την καρδιά σου να χτυπά  
Βοηθάει το αίμα σου να πήζει (όταν χρειάζεται)  
Βοηθάει τους μύες και τα νεύρα να λειτουργούν

Το ασβέστιο χρειάζεται βιταμίνη D για να μπορεί να χρησιμοποιηθεί από τον οργανισμό  
Μόλις 15 λεπτά στο φως του ηλίου μπορούν να προσφέρουν την βιταμίνη D που χρειάζεσαι για μία ημέρα.

Κάποια ασπόνδυλα χρησιμοποιούν ποσά ασβεστίου για να χτίσουν τον εξωσκελετό τους (κέλυφος και καύκαλα) ή ενδοσκελετό ([echinoderm](#) plates και [poriferan](#) αγκάθια που περιέχουν Ca).

Πολλά πρότιστα ακόμη χρησιμοποιούν το ασβέστιο.

# Ca εμπλέκεται σε πληθώρα κυτταρικών μηχανισμών



## Μαγνήσιο Mg

Απαραίτητο για την υγιή ανάπτυξη των οστών  
Βοηθάει τον νευρικό ιστό καθώς και τον μυϊκό να λειτουργήσουν  
Βοηθάει στον μεταβολισμό των πρωτεϊνών και των νουκλεϊκών οξέων  
Σε κυτταρικό επίπεδο βοηθάει στην σύνδεση μαζί με το Ca, το Na και το K

Το μαγνήσιο είναι ένα μέταλλο το οποίο είναι απαραίτητο για κάθε κυτταρο στο σώμα. Περίπου το μισό απόθεμα του μαγνησίου στο σώμα μας υπάρχει μέσα στα κύτταρα των ιστών και των οργάνων και το άλλο μισό είναι συνδισσμένο με ασβέστιο και φώσφορο στα οστά. Μόνο το 1% του μαγνησίου στο σώμα μας υπάρχει στο αίμα. Το σώμα μας εργάζεται πολύ σκληρά για να κρατήσει τα επίπεδα του μαγνησίου στο αίμα σταθερά. Το μαγνήσιο είναι απαραίτητο για παραπάνω από 300 βιοχημικές αντιδράσεις στο σώμα.

**500 mg ανά ημέρα.**

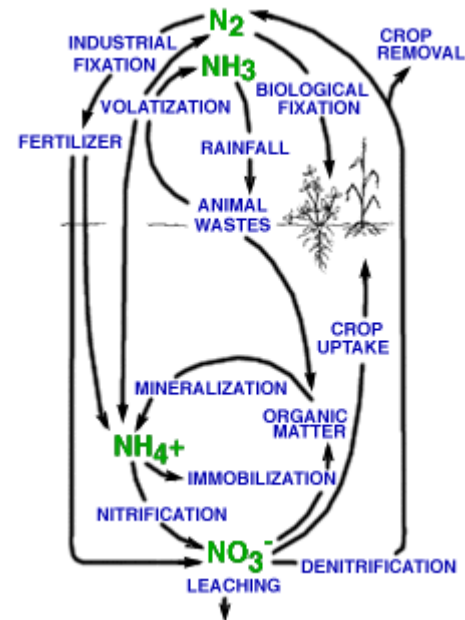
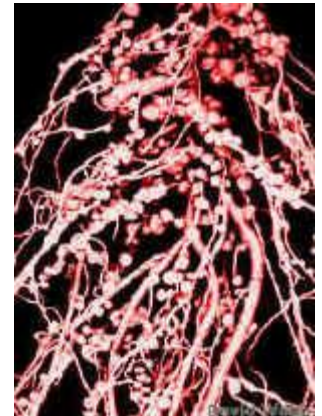
**Το μαγνήσιο είναι ένα συστατικό κλειδί του κύκλου του ATP στα κύτταρα τα οποία παράγουν ενέργεια.**

# Άζωτο N

Το 80% του αέρα στην ατμόσφαιρα αποτελείται από άζωτο.  
Το σώμα μας δεν χρησιμοποιεί το άζωτο το οποίο εισπνέει με την αναπνοή. Αλλά όπως όλοι οι ζωντανοί οργανισμοί χρειάζεται το άζωτο.  
Το σώμα μας παίρνει το άζωτο που χρειάζεται για να αναπτυχθεί από τη τροφή.

## Βιολογική στερεοτυπική συμπεριφορά

Τα όσπρια, μία ειδική ομάδα των φυτών, είναι ικανά να παράγουν άζωτο. Ειδικά βακτήρια ζουν στις ρίζες των φυτών αυτών. Τα βακτήρια λαμβάνουν τροφή με τη μορφή των υδατανθράκων από τα φυτά. Σε ανταπόδοση, τα βακτήρια χρησιμοποιούν στοιχειώδες άζωτο ( $N_2$ ) και το μετατρέπουν στην οργανική του μορφή που μπορεί να χρησιμοποιηθεί από τα φυτά.



## Φώσφορος P

Βοηθάει στον σχηματισμό ισχυρών οστών και δοντιών  
Είναι απαραίτητο για τις κυτταρικές μεμβράνες  
Είναι απαραίτητο για τη μετατροπή της τροφής σε ενέργεια  
Είναι απαραίτητο για υγιή μεταβολισμό

Ο φώσφορος είναι ένα στοιχείο κλειδί σε όλες τις γνωστές μορφές ζωής. Ο ανόργανος φώσφορος με τη μορφή του φωσφορικού  $\text{PO}_4^{3-}$  παίζει κυρίαρχο ρόλο στα βιολογικά μόρια όπως το [DNA](#) και το [RNA](#) όπου σε αυτά αποτελεί μέρος του δομικού σκελετού αυτών των μορίων. Τα ζωντανά κύτταρα ακόμη χρησιμοποιούν τον  $\text{PO}_4^{3-}$  για να μετατρέψουν την ενέργεια σε τριφωσφορική αδενοσίνη (ATP). Σχεδόν κάθε κυτταρική διαδικασία που χρησιμοποιεί ενέργεια την παίρνει με την μορφή του ATP. Τα φωσφολιπίδια είναι τα βασικά δομικά συστατικά όλων των κυτταρικών μεμβρανών. Φωσφορικά άλατα του ασβεστίου χρησιμοποιούνται από τα ζώα για να σκληρύνουν τα οστά τους (να τα κάνουν πιο άκαμπτα).

## Θείο S

Το θείο είναι απαραίτητο για τη ζωή. Είναι ένας ασήμαντος εκλογέας των λιπών, υγρά του σώματος και σκελετικά μέταλλα. Το θείο είναι ένας παράγοντας κλειδί για τις περισσότερες πρωτεΐνες αφού περιέχεται στα αμινοξέα μεθειονίνη και κυστεΐνη. Οι αλληλεπιδράσεις θείου-θείου είναι σημαντικές για την τεταρτοταγή δομή των πρωτεϊνών. Το υδρόθειο ( $H_2S$ ) αντικαθιστά το  $H_2O$  στη φωτοσύνθεση από μερικά βακτήρια.

## Σελήνιο Se

### Λειτουργία

Λειτουργεί μαζί με την βιταμίνη E και άλλα αντιοξειδωτικά για να προστατέψουν τα κύτταρα από καταστροφή που προκαλείται από την οξείδωση από ελεύθερες ρίζες.

Βοηθάει στην σύνθεση αντισωμάτων

Βοηθάει στη σύνθεση του συνένζυμου Q10

Βοηθάει στη μεταφορά των ιόντων μέσω των κυτταρικών μεμβρανών

### Σημάδια έλλειψης

**Ασθένεια της καρδιάς (Ασθένεια του Keshan) σε περιπτώσεις σε μεγάλης έλλειψης**

**Οστεοαρθρίτιδα (Ασθένεια Kashin-Beck) σε περιπτώσεις σε μεγάλης έλλειψης**

**Αδυναμία του ανοσοποιητικού συστήματος**

**Αυξημένος κίνδυνος για εμφάνιση μερικών καρκίνων, ασθένεια της καρδιάς, ageing και άλλες ασθένειες σχετικές με την ανοσοκαταστολή.**

Φθόριο  
F

Χλώριο  
Cl

Ιώδιο  
I

Το ιώδιο είναι ένα απαραίτητο συστατικό που απαιτείται για υγιή λειτουργία του θυρεοειδή αδένου.

Διατηρεί το δέρμα, τα μαλλιά και τα νύχια υγιή  
Διατηρεί υγιή τον μεταβολικό ρυθμό, κυτταρικός μεταβολισμός (μετατροπή της τροφής και της ενέργειας) και ισχυρό συνδετικό ιστό.

Νωθρότητα (χαμηλά επίπεδα θυροξίνης)

Goitre (υπερθυρεοειδισμός)(διόγκωση του θυρεοειδή αδένου, μία κατάσταση στην οποία ανήκουν πάνω από 200 εκατομμύρια ανθρώπων παγκοσμίως)

Ο κρετινισμός στα νεογνά (σε μερικές περιπτώσεις έλλειψης μόνο)



## Χαλκός Cu

Ο χαλκός ανήκει σε μια μικρή ομάδα μεταλλικών στοιχείων τα οποία είναι απαραίτητα για την ανθρώπινη υγεία.

Ο χαλκός συνδυάζεται με συγκεκριμένες πρωτεΐνες για να παράγει ένζυμα τα οποία δρουν σαν καταλύτες για να λάβουν μέρος σε έναν αριθμό δραστηριοτήτων του σώματος. Βοηθάει στο να σχηματιστούν πλάγιους συνδέσμους (cross-links) στο κολλαγόνο και την Ελασίνη. Βοηθάει στην διατήρηση και επισκευή του συνδετικού ιστού.

Τα μύδια, η σοκολάτα, το αβοκάντο, τα φυστίκια και το βοδινό είναι μερικά από τα φυσικά και επεξεργασμένα τρόφιμα στα οποία ο χαλκός είναι πλούσιος.

## Ψευδάργυρος Zn

### Σημάδια ανεπάρκειας

Μειωμένη ανάπτυξη των παιδιών, Πτώση των μαλλιών, Δερματικά εξανθήματα, Νυχτερινή τύφλωση

Μείωση του αριθμού των σπερματοζωαρίων, Μειωμένη γεύση και οσμή, Νανισμός (σε μερικές περιπτώσεις)

Απαραίτητος για την επούλωση τραυμάτων, Σημαντικός παράγοντας στη διατήρηση ενός υγιούς ανοσοποιητικού συστήματος, Βοηθάει τα ένζυμα να καθιστούν ικανά τα ερυθροκύτταρα να μεταφέρουν το CO<sub>2</sub> από τους ιστούς πίσω στους πνεύμονες.

## Κάδμιο Cd

## Υδράργυρος Hg

Εκτεταμένη παρουσία στο περιβάλλον  
Και έκθεση μέσω την κατανάλωση ψαριών και μαλακίων.

Ο υδράργυρος όταν χύνεται, σχηματίζει σταγονίτσες που μπορούν να συγκεντρωθούν σε πολύ μικρά κενά και να εκπέμπουν ατμούς στον αέρα!

Το κάδμιο δεν είναι αναγνωρισμένο ως απαραίτητο για την ανθρώπινη ζωή. Η λήψη του καδμίου γίνεται κυρίως μέσω της τροφής. 70 μg καδμίου μέσο όρο για έναν άνδρα 70-kg.

Επιδράσεις στην υγεία που μπορεί να προκληθούν από το κάδμιο είναι:

- διάρροια, στομαχόπονος και εμετός
- Κατάγματα οστών
- Αναπαραγωγική δυσλειτουργία και ίσως και στειρότητα.
- Βλάβη του κεντρικού νευρικού συστήματος
- Βλάβη στο ανοσοποιητικό σύστημα
- Ψυχολογικές δυσλειτουργίες
- Πιθανώς βλάβη του DNA ή ανάπτυξη καρκίνου

## Χρώμιο Cr

Το χρώμιο είναι ένα απαραίτητο μέταλλο το οποίο πρέπει να αποκτάται από το διαιτολόγιό μας.

Το χρώμιο είναι απαραίτητο στον μεταβολισμό των λιπών και των υδατανθράκων, ενώ προκαλεί τη σύνθεση λιπαρών οξέων και τη σύνθεση της χολοστερόλης. Είναι ένας ενεργοποιητής (συνένζυμο) αρκετών ενζύμων, τα οποία χρειάζονται για να οδηγήσουν πολλές χημικές αντιδράσεις απαραίτητες για τη ζωή.

Το χρώμιο είναι ακόμη απαραίτητο στο μεταβολισμό της ινσουλίνης. Χωρίς αυτό, η ινσουλίνη δεν μπορεί να ελέγξει τα επίπεδα της γλυκόζης στο αίμα.

## Μολυβδαίνιο Mo

Η καλή διατροφή είναι απαραίτητη για την καλή υγεία - ο ικανοποιητικός μεταβολισμός, σταθερά επίπεδα γλυκόζης στο αίμα και όρεξη, τα οποία επηρεάζουν τον έλεγχο του βάρους και το πως να χάσουμε βάρος.

Προστατεύει ενάντια στην αλλοίωση των δοντιών  
Απαραίτητο για ορθό μεταβολισμό των λιπών, των υδατανθράκων & του σιδήρου.  
Ίσως να βοηθάει και στην προστασία ενάντια στον καρκίνο.

US RDA: 150-500mg

## Μαγγάνιο Mn

Είναι απαραίτητο για την καλή υγεία - περιλαμβάνοντας τον αποδοτικό μεταβολισμό, σταθερά επίπεδα γλυκόζης στο αίμα και όρεξη, όλα τα παραπάνω επιδρούν στον έλεγχο του βάρους και στο πόσο γρήγορα μπορούμε να χάσουμε βάρος.

Απαραίτητο για την ομαλή λειτουργία του εγκεφάλου  
Απαραίτητο για την παραγωγή συγκεκριμένων ενζύμων

Τσάι, φυτό σιταριού, σπανάκι, φάβα, καρύδι, φυτό βρώμης, αλεύρι βρώμης, ανανάς, πράσινα λαχανικά.

### **Τα συμπτώματα της έλλειψης μαγγανίου περιλαμβάνουν:**

Πόνο στις αρθρώσεις.

Υψηλά επίπεδα γλυκόζης στο αίμα.

Πρόβλημα στα οστά-δίσκους.

Φτωχή μνήμη.

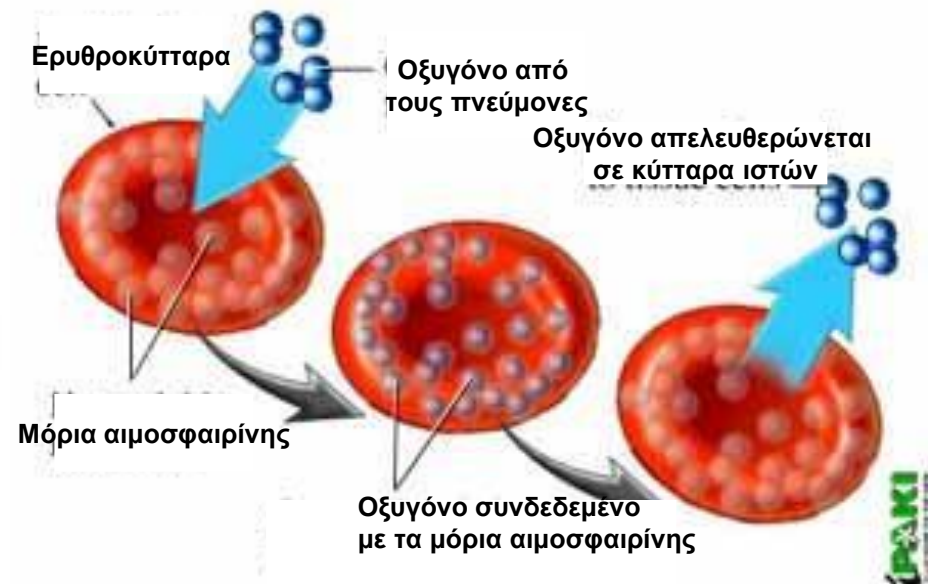
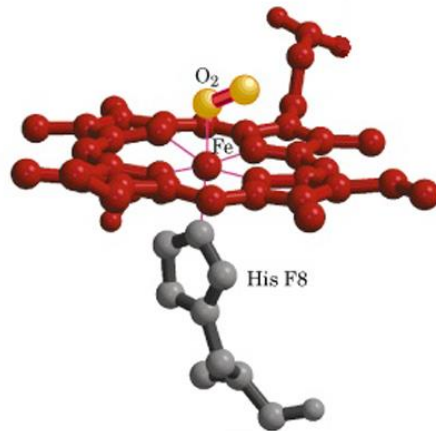
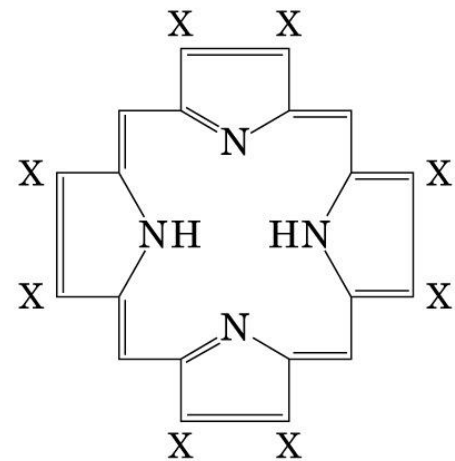
US RDA: 2.5-7mg

# Σίδηρος Fe

Η καλή διατροφική διαίτα είναι απαραίτητη για ευνοϊκότερη υγεία - συμπεριλαμβανομένου του αποδοτικού μεταβολισμού, σταθερά επίπεδα γλυκόζης στο αίμα και όρεξης

Η έλλειψη του σιδήρου είναι πιο συχνή στη γυναίκα. Η πρωταρχική λειτουργία του σιδήρου είναι να μεταφέρει το οξυγόνο από τους πνεύμονες στο υπόλοιπο σώμα. Τα ζωικά τρόφιμα (π.χ. κρέας) είναι οι καλύτερες πηγές σιδήρου και ο καλύτερος τρόπος να αφομοιωθεί ο σίδηρος είναι να καταναλώσουν τρόφιμα πλούσια σε βιταμίνη C την ίδια στιγμή.

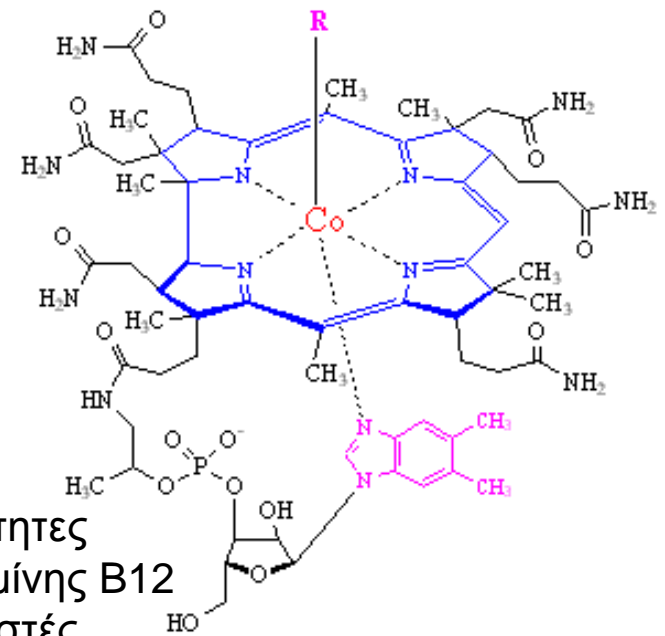
US RDA: 10-18mg (30mg εάν έγκυος)



## Κοβάλτιο Co

Χρειάζεται για την κατασκευή των ερυθροκυττάρων και την αποφυγή της αναιμίας.

Αφού το κοβάλτιο είναι μέρος του μορίου της βιταμίνης B12, η λειτουργία του κοβαλτίου είναι περιπλεγμένη με αυτή της βιταμίνης B12. Απαιτείται από το σώμα σε πολύ μικρές ποσότητες (μετρημένη σε χιλιοστά του γραμμαρίου). Η σύνθεση της βιταμίνης B12 πήρε 11 χρόνια και χρειάστηκαν περισσότερες από 90 ξεχωριστές αντιδράσεις που εκτελέστηκαν από πάνω από 100 επιστήμονες.



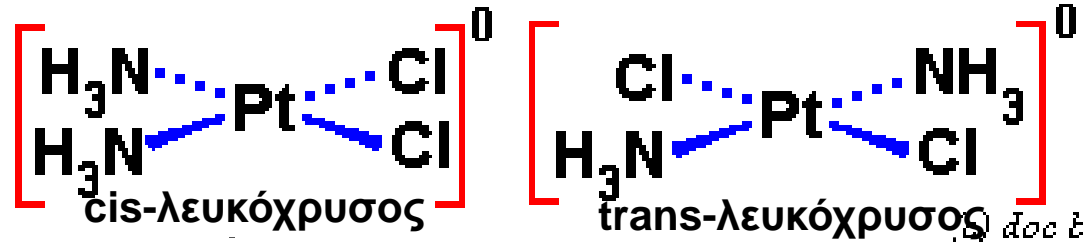
## Νικέλιο Ni

Το νικέλιο (Ni) είναι απαραίτητο για τη διατροφή για τα ανώτερα ζώα. Ωστόσο ένας αριθμός επιδράσεων του νικελίου στα κύτταρα έχουν καταγραφεί. Ασθένεια λόγω ανεπάρκειας νικελίου δεν έχει καταγραφεί στον άνθρωπο. Το νικέλιο έχει βρεθεί σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στους πνεύμονες, τους νεφρούς και μερικούς ιστούς που παράγουν ορμόνες.

Η διατροφή με χαμηλές ποσότητες νικελίου προκαλεί μειωμένη ανάπτυξη μερικών ειδών ζώων. Σε κυτταρικό επίπεδο η δομές αποδιοργανώνονται και οι ιδιότητες των μεμβρανών αλλάζουν.

# Λευκόχρυσος Pt

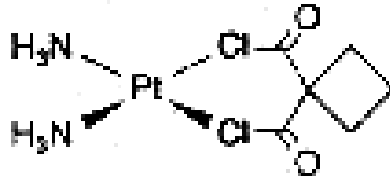
*cis*-Διαμινοδιχλωρολευκόχρυσος(II) (**σισπλατίνη**) είναι ένας από τους πιο αποτελεσματικούς αντικαρκινικούς παράγοντες εναντίον του καρκίνου των ωοθηκών, της ουροδόχου κύστης, του κεφαλιού και του λαιμού.



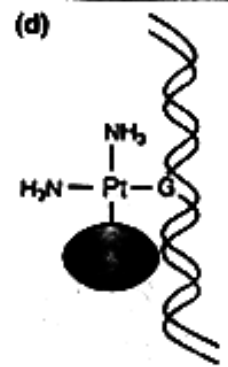
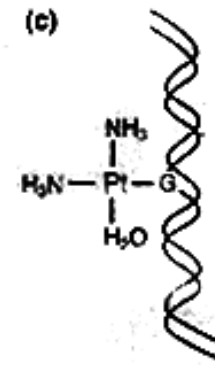
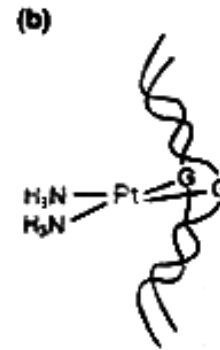
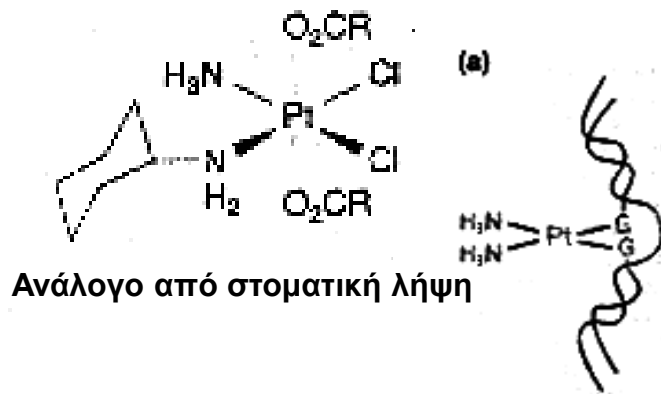
*cis*-διαμινοδιχλωρολευκόχρυσος(II) [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]



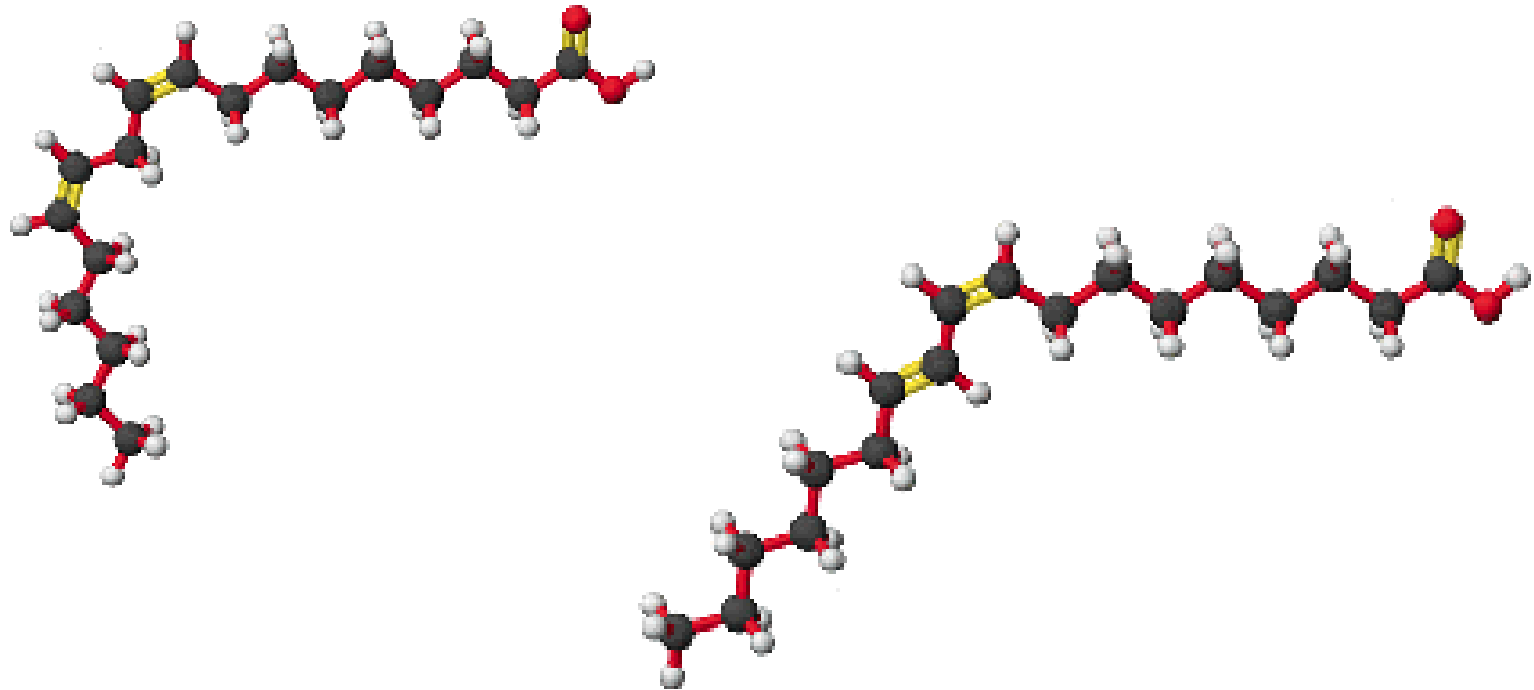
Σισπλατίνη



Καρβοπλατίνη



# Λιπαρά οξέα





# Fatty Acids

Carboxylic acids with an even number of carbons (16-18 C most common). A few are 14< or >20.

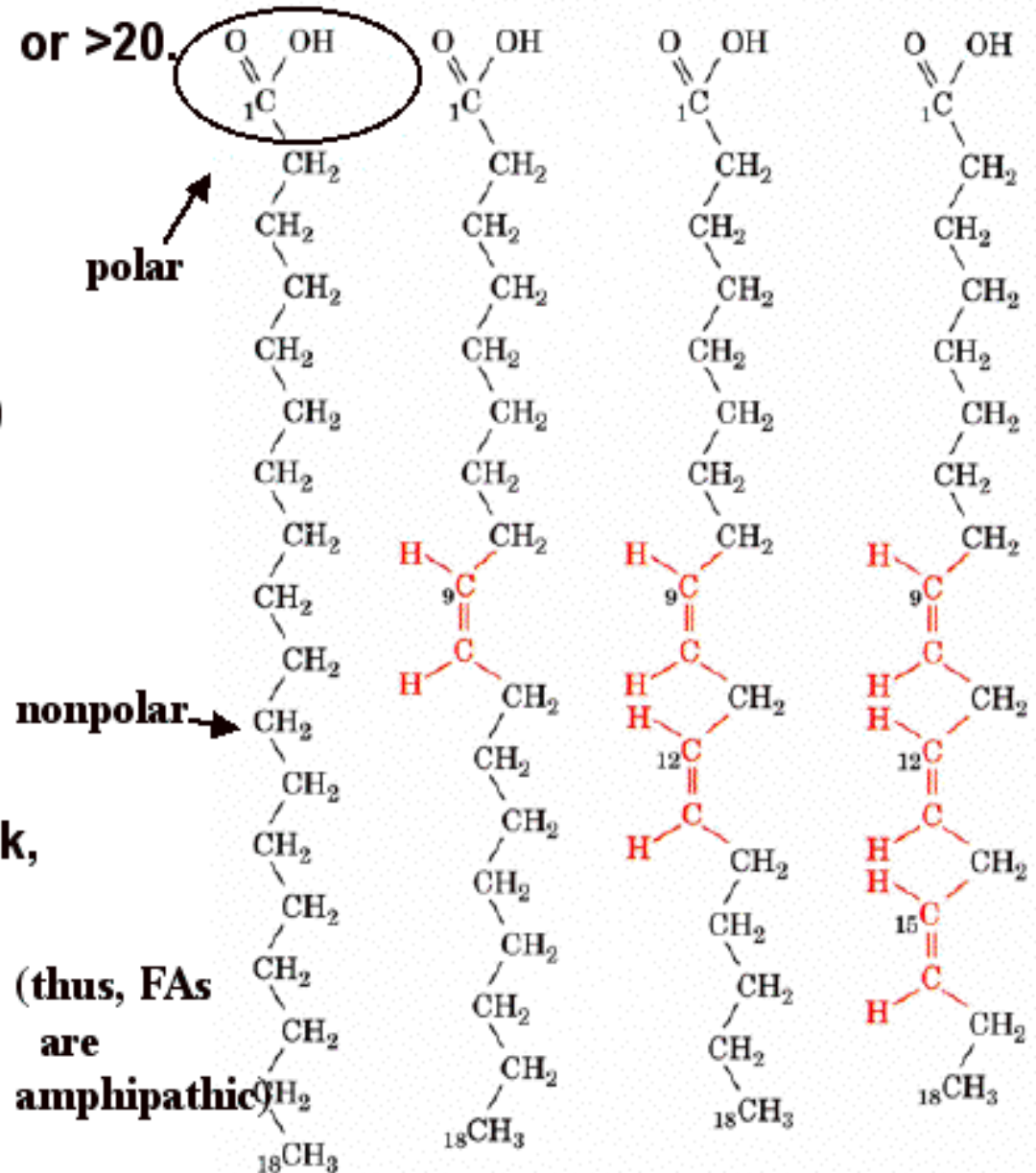
Two types:

1. saturated (~50%)
2. unsaturated (~50%)
  - single double bonds
  - >1 double bond (poly)

1. saturated
  - relatively flexible

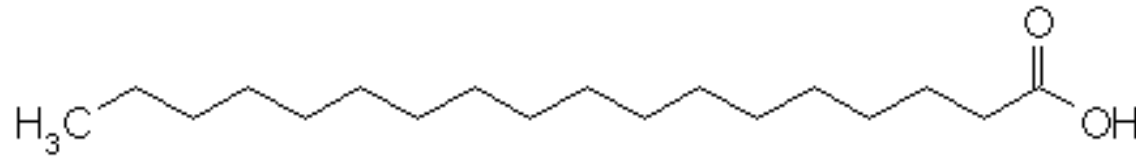
2. unsaturated
  - cis bonds,
  - makes ~30 degree kink,
  - much less flexible

3. polyunsaturated
  - not conjugated

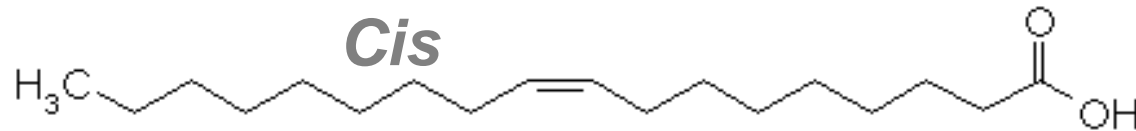


# Λιπαρά οξέα

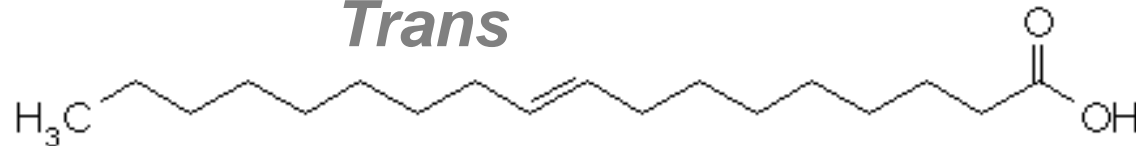
Κορεσμένα



Ακόρεστα



*Trans*



Πολυακόρεστα



# Λιπαρά οξέα

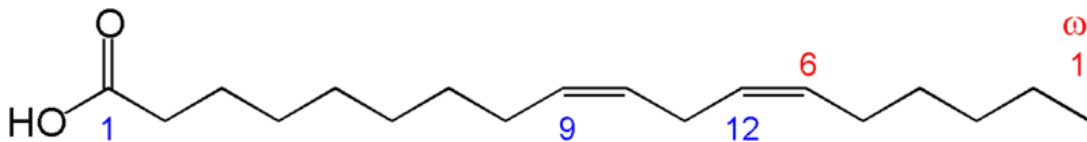
- Αποδίδουν κατά την καύση υψηλά ποσά ενέργειας
- Τα σημαντικότερα περιέχουν 16-18 άτομα άνθρακα
- Κορεσμένα και Ακόρεστα
  - Σημείο τήξης
  - Αριθμός διπλών δεσμών
  - Μήκος ανθρακικής αλυσίδας
  - Προέλευση (ζωικά ή φυτικά)

## Ωμέγα λιπαρά οξέα

Τα ωμέγα-3 (**ω3**) και ωμέγα-6 (**ω6**) λιπαρά οξέα είναι ακόρεστα απαραίτητα λιπαρά οξέα που πρέπει να περιλαμβάνονται στη διατροφή μας επειδή ο ανθρώπινος μεταβολισμός δεν μπορεί να τα δημιουργήσει από άλλα λιπαρά οξέα.

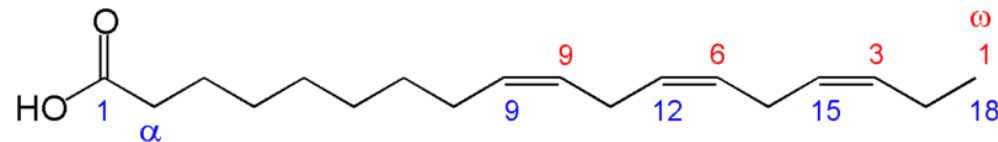
Το λινολεϊκό οξύ παίζει σημαντικό ρόλο στη μείωση των επιπέδων της χοληστερόλης.

Το άλφα-λινολεϊκό οξύ είναι ένα ω-3 λιπαρό οξύ επειδή έχει έναν διπλό δεσμό 3 άνθρακες μακριά από τον "ωμέγα" άνθρακα. Η σωστή ονομασία είναι να ξεκινήσεις από το καρβοξύλιο αλλά συνήθως ονομάζονται από τον άνθρακα που βρίσκεται ο πρώτος διπλός δεσμός. Για το αραχιδονικό οξύ, αφαιρούμε 14 από το 20 για πάρουμε 6; άρα, είναι ένα ωμέγα-6 λιπαρό οξύ. Αυτός ο τύπος της ονοματολογίας αναφέρεται στο ολεϊκό οξύ το οποίο είναι ένα ωμέγα-9 λιπαρό οξύ.



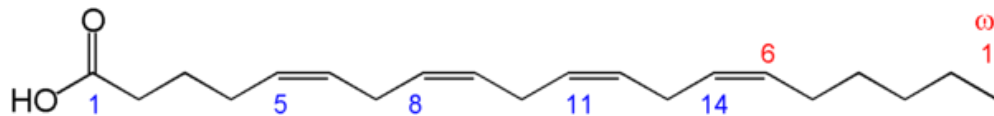
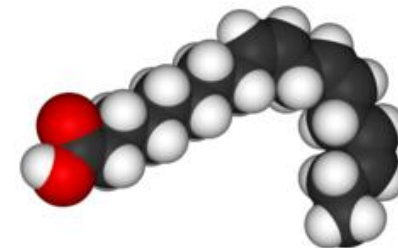
### Λινολεϊκό οξύ

ένα Ω-6 λιπαρό οξύ



### Άλφα- Λινολεϊκό οξύ

Ένα πολυακόρεστο  
Ω-3 λιπαρό οξύ



### Αραχιδονικό οξύ

ένα Ω-6 λιπαρό οξύ

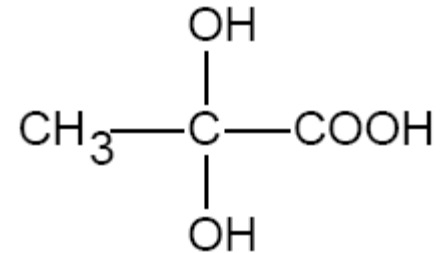
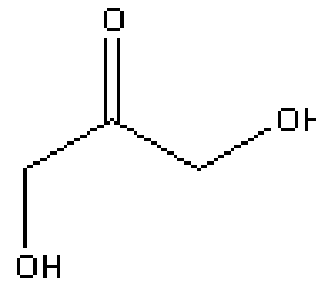
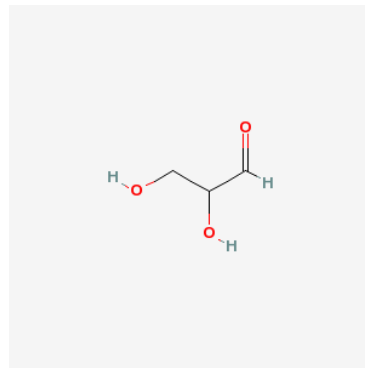
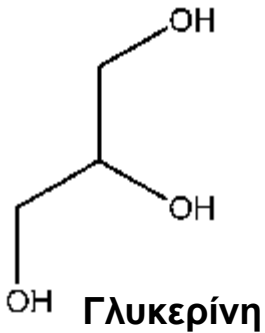
## Γλυκερόλη ή Γλυκερίνη

Η γλυκερόλη είναι μία από τις αλκοόλες που βρίσκονται πιο συχνά στους ζωντανούς οργανισμούς. Είναι μία ένωση με 3 άνθρακες που έχει στο μόριό της 3 υδροξύλια.

Ο μοριακός της τύπος είναι  $C_3H_8O_3$  και το μοριακό της βάρος 92.09 daltons.

Ένα σιροπιαστό υγρό με γλυκιά γεύση, η γλυκερόλη είναι περίπου 0.6 φορές γλυκιά συγκρίσιμη με τη ζάχαρη από το ζαχαροκάλαμο.

Η γλυκερόλη είναι ακόμη γνωστή σαν γλυκερίνη, 1,2,3-προπανετριόλη και τριυδροξυπροπανόλη. Ο εκτενής μοριακός τύπος της γλυκερόλης είναι:



### Λίπη και έλαια

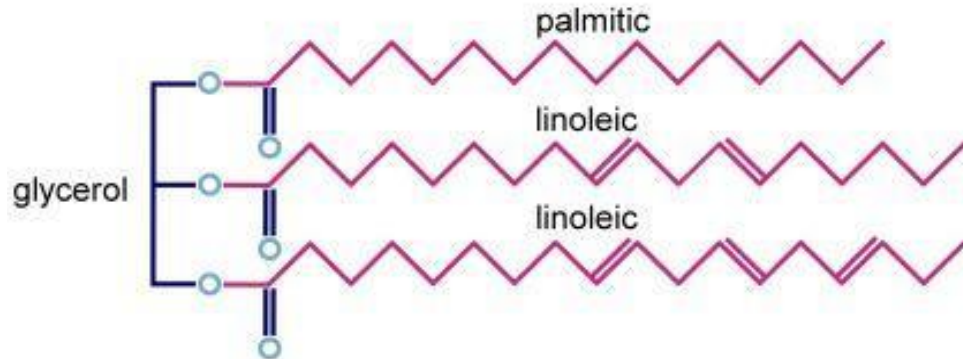
αποτελούνται

από

### γλυκερίνη

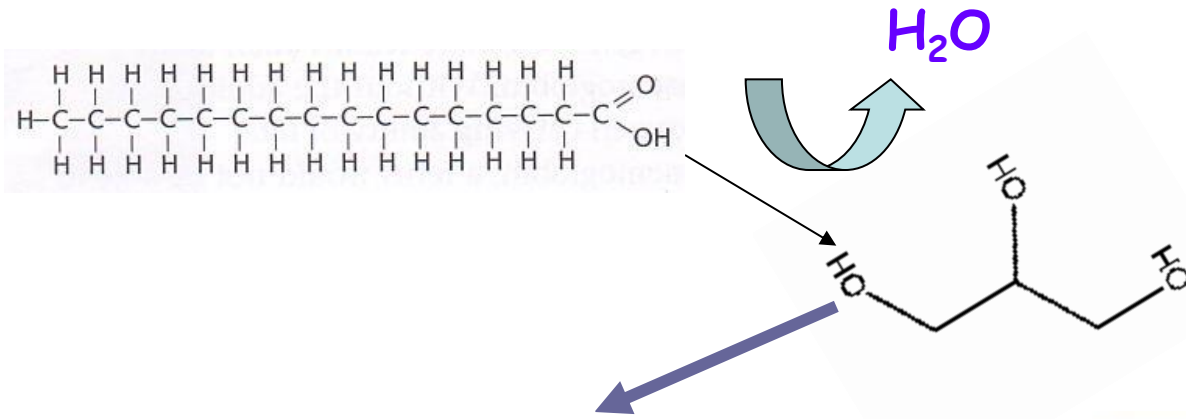
(όπου σε κάθε ομάδα OH έχουν ενωθεί)

### Λιπαρά οξέα



# Λίπη και έλαια

Εστέρες λιπαρών οξέων με γλυκερίνη



## Λίπη και έλαια

αποτελούνται από γλυκερίνη (όπου σε κάθε ομάδα OH έχουν ενωθεί)

### Λιπαρά οξέα

Μικρού ΜΒ (έλαια)

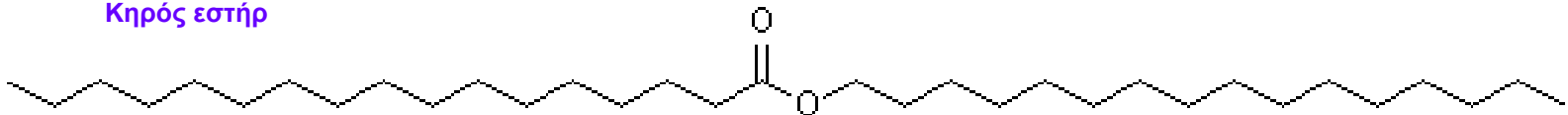
ή

Μεγάλου ΜΒ (λίπη)

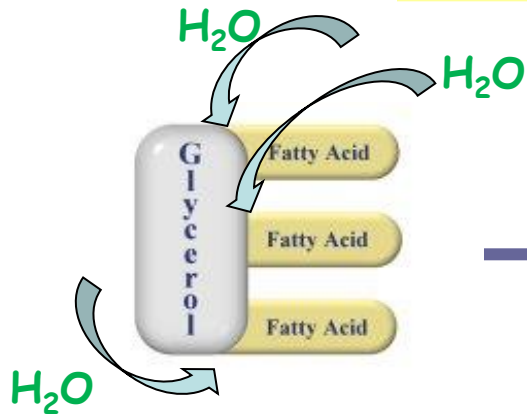


## Κηροί εστέρες λιπαρών οξέων με αλκοόλες

Κηρός εστήρ

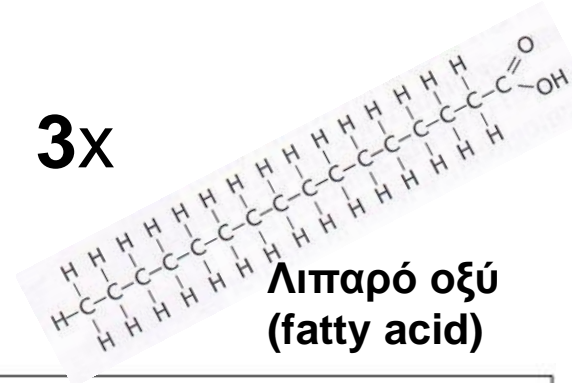


Τα Λίπη μπορούν να υποστούν Υδρόλυση

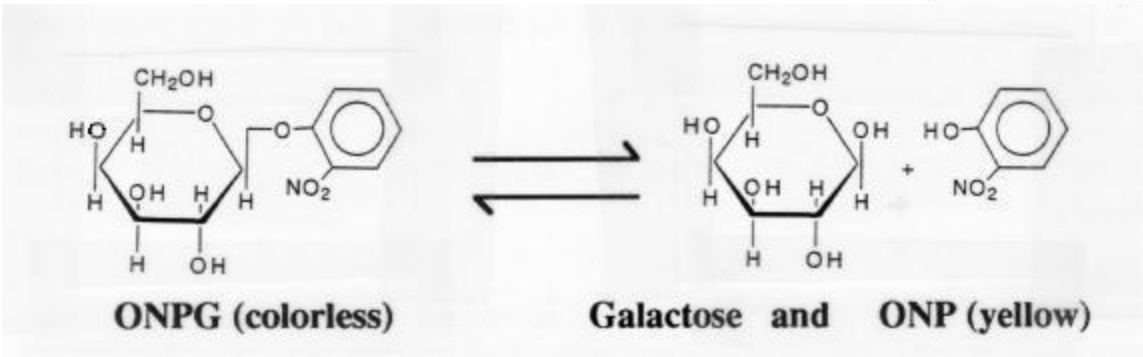
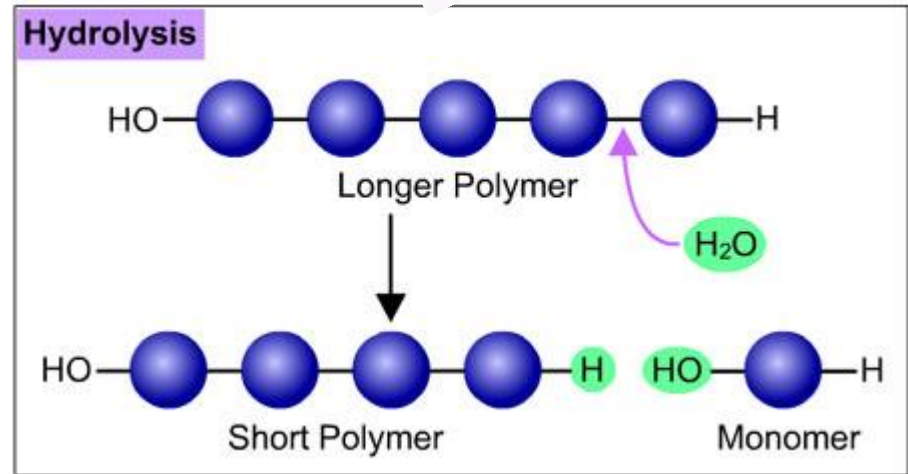


Γλυκερόλη  
(Glycerol)

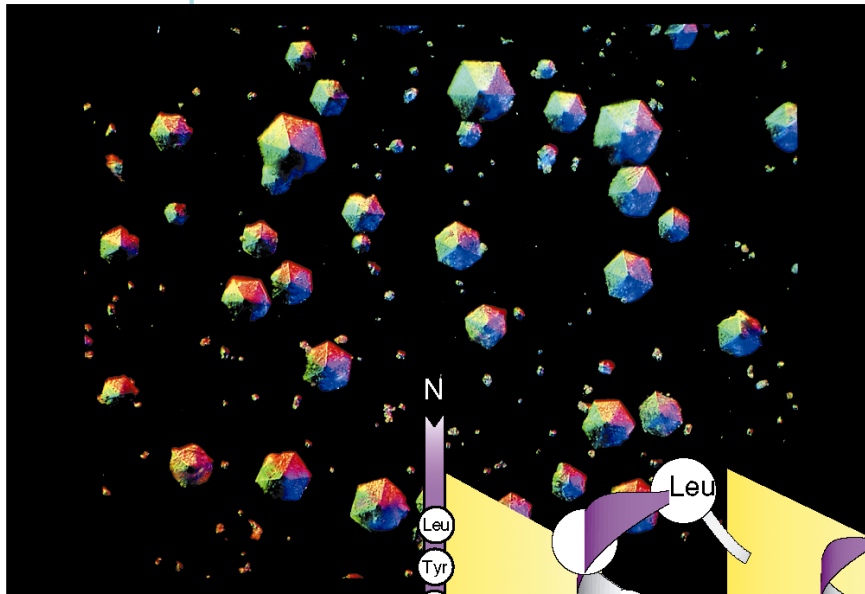
+ 3x



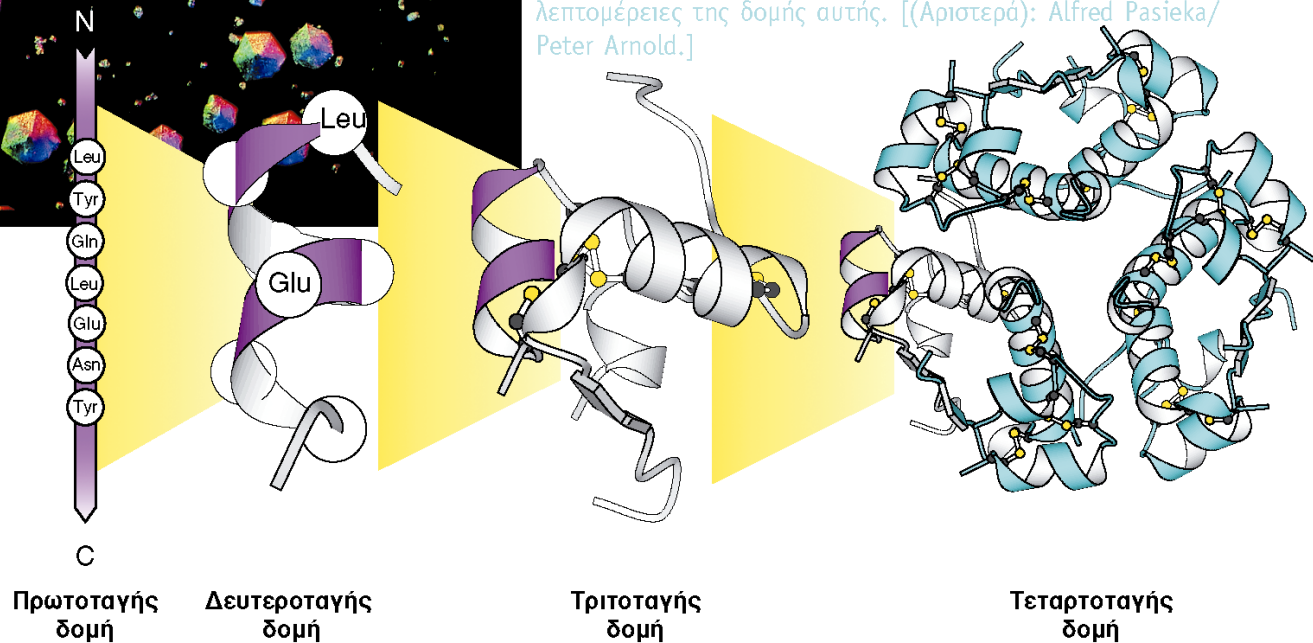
Η υδρόλυση γενικότερα είναι μία χημική αντίδραση ή διαδικασία στην οποία ένα μόριο χωρίζεται σε δύο μέρη αντιδρώντας με ένα μόριο νερού, Ένα από τα μέρη παίρνει ένα OH- από το μόριο του νερού και το άλλο μέρος παίρνει ένα H+ από το νερό.



# Δομή και λειτουργία των πρωτεϊνών



**Κρύσταλλοι ανθρώπινης ινσουλίνης.** Η ινσουλίνη είναι μια πρωτεϊνική ορμόνη, απολύτως απαραίτητη για τη διατήρηση των επιπέδων του σακχάρου στο αίμα. (Κάτω) Αυτό που προσδιορίζει μια πρωτεΐνη όπως η ινσουλίνη είναι οι αλυσίδες αμινοξέων σε συγκεκριμένη αλληλουχία (πρωτοταγής δομή). Οι αλυσίδες αυτές αναδιπλώνονται σε απόλυτα συγκεκριμένες δομές (τριτοταγής δομή) που, στην περίπτωση αυτή, αποτελούν ένα μόριο ινσουλίνης. Αυτές οι τριτοταγείς δομές ενώνονται μεταξύ τους και σχηματίζουν σύμπλοκα, όπως φαίνεται στο άκρο δεξιά, που στην περίπτωση της ινσουλίνης αποτελούνται από έξι μόρια τριτοταγούς δομής. Αυτά τα σύμπλοκα μπορούν συχνά να σχηματίσουν σαφώς καθορισμένους κρυστάλλους, όπως στη φωτογραφία αριστερά. Μελετώντας τους κρυστάλλους μπορούμε να προσδιορίσουμε τις λεπτομέρειες της δομής αυτής. [(Αριστερά): Alfred Pasieka/ Peter Arnold.]



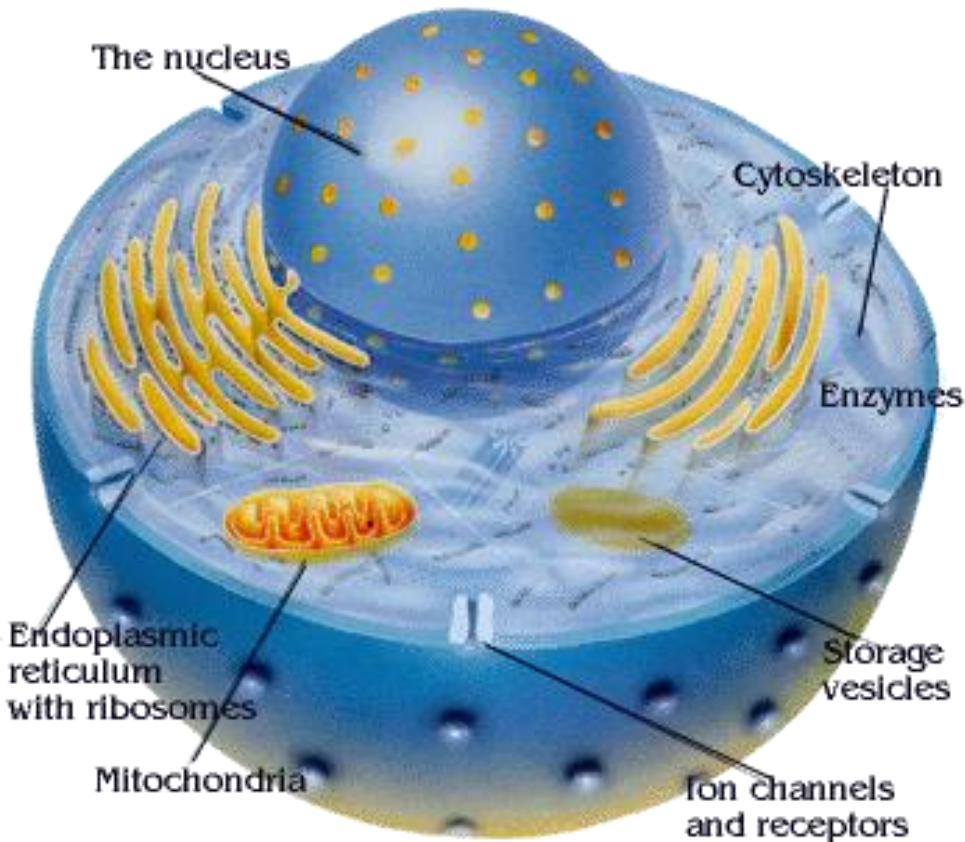


# Πρωτεΐνες

**Οι πρωτεΐνες είναι τα εργαλεία των ζωντανών οργανισμών**

**Οι πρωτεΐνες είναι υπεύθυνες για όλες τις αντιδράσεις και τις δραστηριότητες του κυττάρου**

- Οι δομικές πρωτεΐνες του κυττάρου είναι υπεύθυνες για το σχήμα και την κίνηση του κυττάρου
- Οι πρωτεΐνες των μιτοχονδρίων είναι υπεύθυνες για την κυτταρική αναπνοή και τη σύνθεση του ATP
  - Τα ένζυμα στα κύτταρα καταλύουν χημικές αντιδράσεις
  - Δρουν σε υποδοχείς και ελέγχουν τη δίοδο των ιόντων



Βραβείο Νόμπελ Ιατρικής ή Φυσιολογίας  
(όχι Χημείας)

2010

για την ανακάλυψη και εφαρμογή της τεχνητής γονιμοποίησης

2009 (πρωτεΐνες)

προστασία του χρωμοσώματος από το ένζυμο τελομεράση

2001 (πρωτεΐνες)

πρωτεΐνες κλειδιά στον έλεγχο του κυτταρικού κύκλου

1994 (πρωτεΐνες)

Ανακάλυψη των G-πρωτεϊνών και του ρόλου τους στον μηχανισμό μεταφοράς μηνυμάτων στα κύτταρα

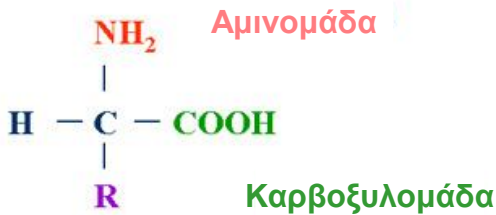
1992 (πρωτεΐνες)

Αντιστρεπτή φωσφορυλίωση πρωτεϊνών ως βιολογικός ρυθμιστικός μηχανισμός

# Άμινο-οξέα

Τα αμινοξέα είναι οι βασικές δομικές μονάδες των πρωτεϊνών

Ένα αμινοξύ αποτελείται από μία αμινομάδα, μία καρβοξυλική ομάδα και μία χαρακτηριστική πλάγια αλυσίδα (R group) συνδεδεμένη σε ένα άτομο άνθρακα.

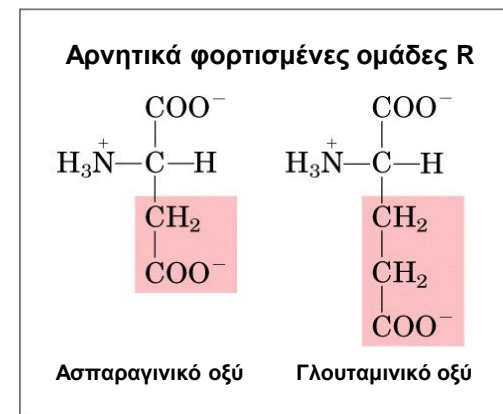
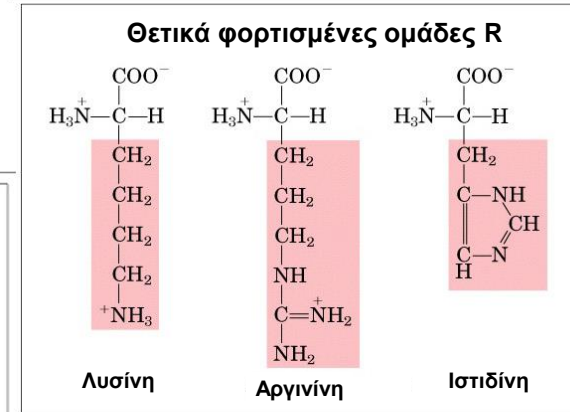
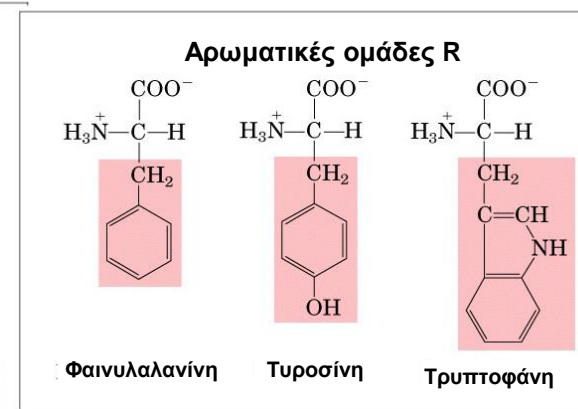
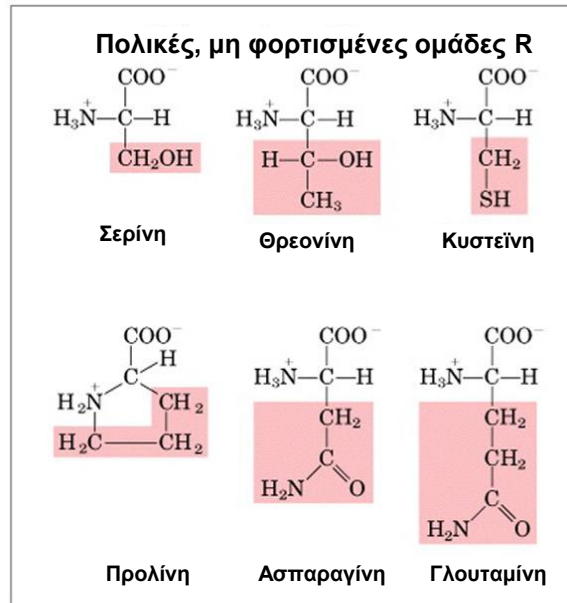
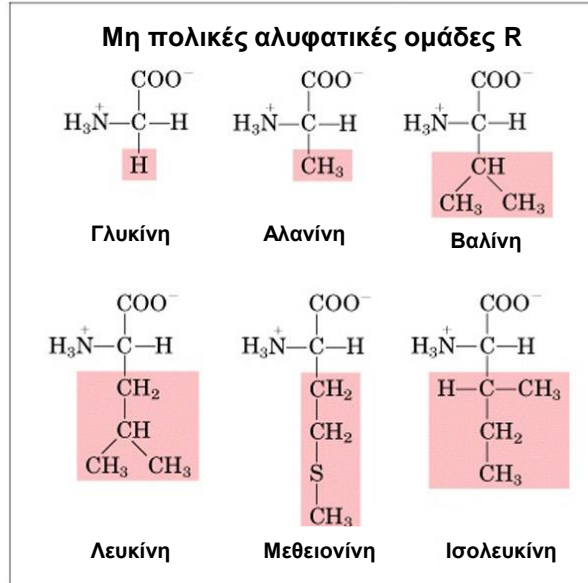


Πλευρική αλυσίδα

Οι πρωτεΐνες παίρνουν μέρος σχεδόν σε όλες τις βιολογικές διεργασίες

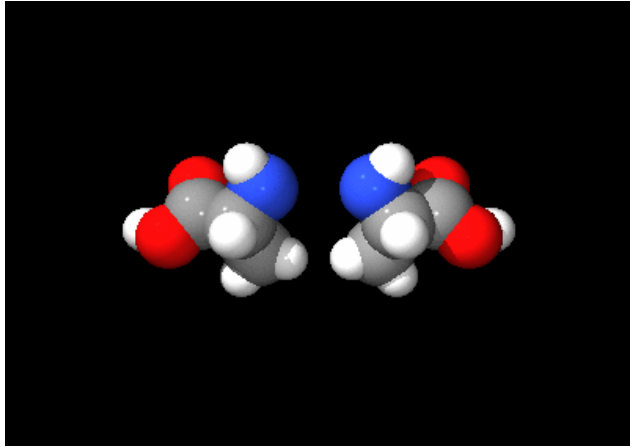
Όλες οι πρωτεΐνες σε όλα τα είδη από τα βακτήρια και τα φυτά μέχρι τον άνθρωπο, είναι κατασκευασμένες από αυτά τα 20 αμινοξέα.

## Είκοσι πρότυπα αμινοξέα



# Στερεοχημεία

Στερεοχημεία είναι μία υποκατηγορία της χημείας, περιλαμβάνει τη μελέτη της διευθέτησης των ατόμων στον χώρο μέσα στα μόρια. Ατόμων C με χερικό κέντρο  
Ένας σημαντικός κλάδος της στερεοχημείας είναι η μελέτη των ενεργών κέντρων των ενζύμων.



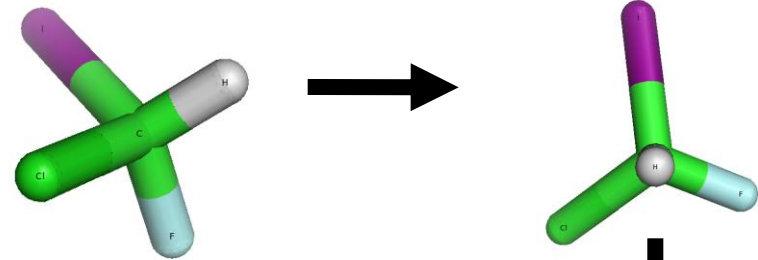
D και L αλανίνη  
L-αλανίνη ή S-αλανίνη

Προτεραιότητες υποκαταστατών

H- < C- < N- < O- < Cl-  
CH<sub>3</sub>- < C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>- < ClCH<sub>2</sub>- < BrCH<sub>2</sub>-  
< CH<sub>3</sub>O-

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>- < CH<sub>2</sub>=CH- < HC≡C-

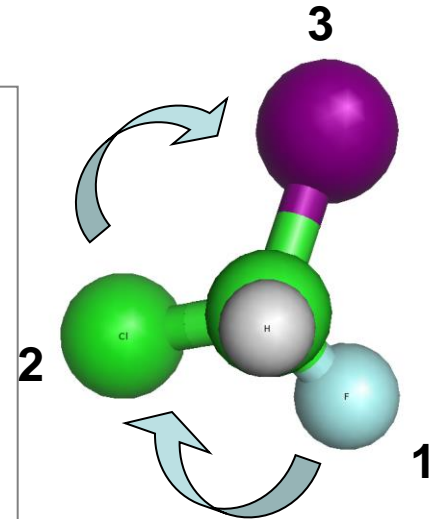
Όλα τα φυσικά αμινοξέα είναι S και αντιστοιχούν σε L-αμινοξέα  
Μόνο η Cys με τους παραπάνω κανόνες είναι R και η Gln δεν έχει χερικό άνθρακα



Τοποθετούμε την ένωση με το H να κοιτάζει έξω από το επίπεδο προς τον παρατηρητή (εμάς)

Ξεκινάμε από τον υποκαταστάτη με το **μικρότερο MB** και κινούμαστε προς τον επόμενο με **μεγαλύτερο MB** το κ.ο.κ (εάν το H να κοιτάζει έξω)

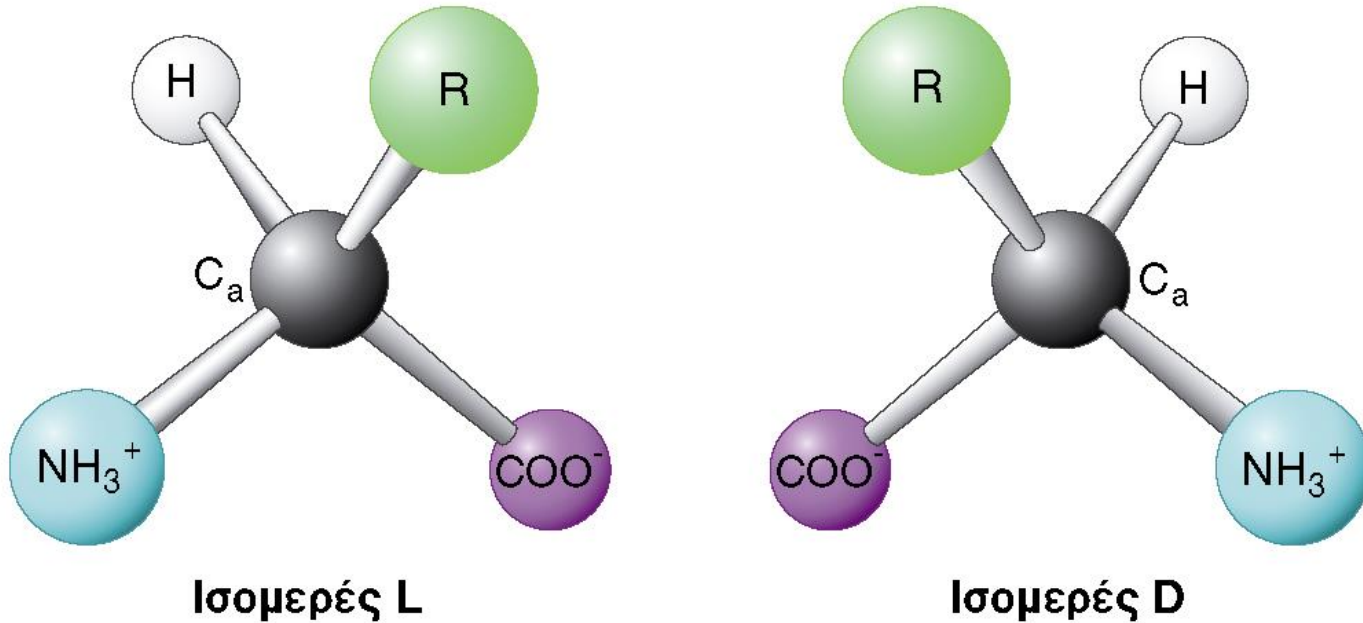
Εάν το H να κοιτάζει μέσα το αντίθετο **μεγαλύτερο → μικρότερο**



**Δεξιόστροφο (R)**

Δεξιόστροφα (R για recto) ή  
Αριστερόστροφα (S για sinister).

## Στερεοχημεία



**ΕΙΚΟΝΑ 3.4 Τα ισομερή των αμινοξέων είναι D και L.** Το σύμβολο R σημαίνει οποιαδήποτε πλευρική αλυσίδα. Τα D και L είναι εναντιομερή, δηλαδή αποτελούν αντίστροφες εικόνες το ένα του άλλου.

**L ή S-αμινοξύ**

**D-αμινοξύ ή R-αμινοξύ**

**Προτεραιότητες**

**SH > OH > NH<sub>2</sub> > COOH > CHO > CH<sub>2</sub>OH > C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>**

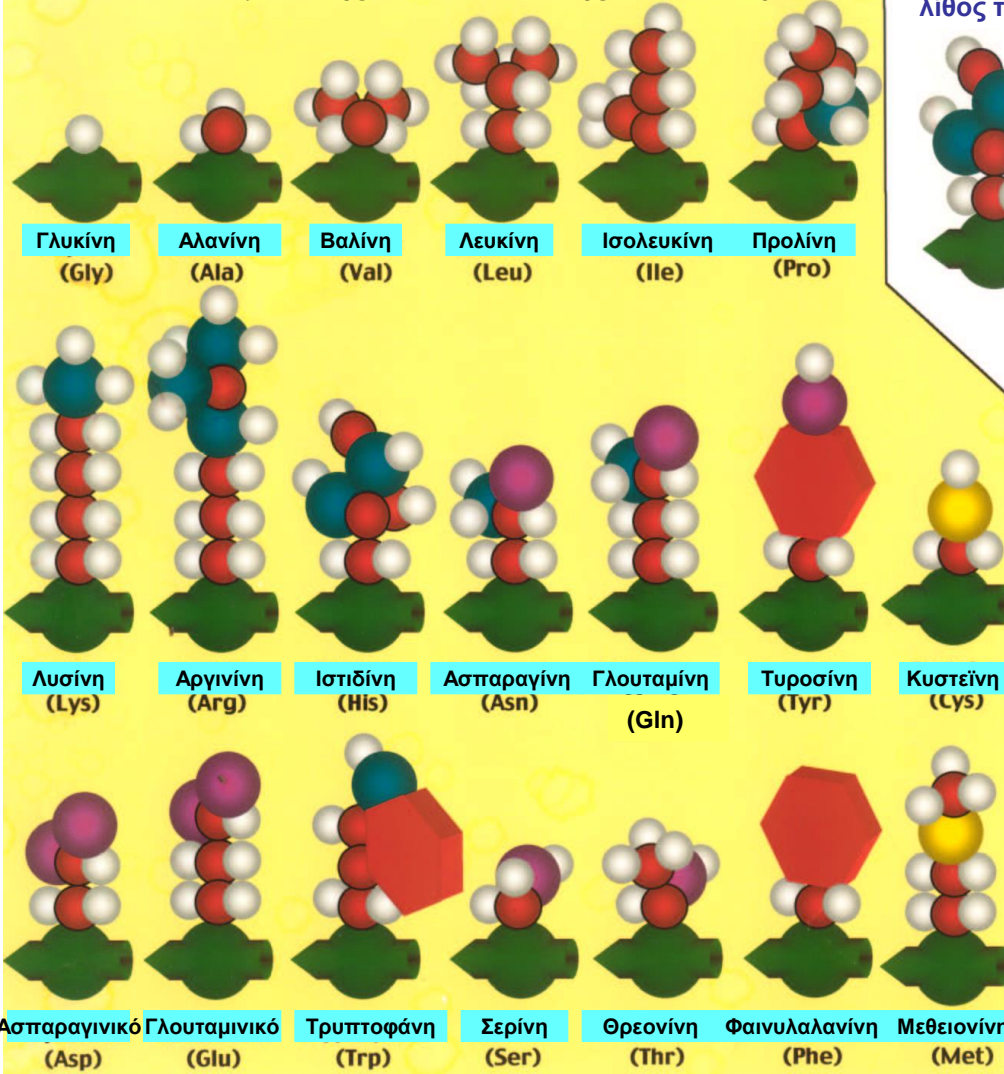
Όλα τα αμινοξέα στη φύση που χρησιμοποιούνται για να δημιουργηθούν πρωτεΐνες είναι L-αμινοξέα (εκτός Cys Κυστεΐνης) με μερικές εξαιρέσεις σε κάποια μεταβολικά προϊόντα των κατώτερων Οργανισμών.

# Ιδιότητες Αμινοξέων

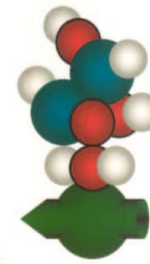
- Αριθμούν 20
- Διαφέρουν χημικά αλλά έχουν κοινές ιδιότητες
  - Οπτική ενεργότητα (εκτός γλυκίνης)
  - Επαμφοτερίζοντα χαρακτήρα
    - Σχηματίζουν κατιόντα σε όξινο pH, και ανιόντα σε βασικό pH

# Ιδιότητες της πλάγιας αλυσίδας

## Τα 20 αμινοξέα της πρωτεϊνικής αλφάβητου



Ένα αμινοξύ: η θεμέλιος λίθος της πρωτεΐνης

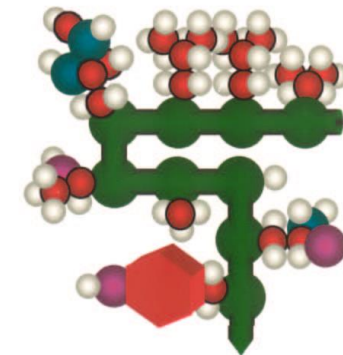


Μεταβαλλόμενη πλευρική αλυσίδα

Σταθερός Κορμός

### Κλειδί

- άνθρακας
- οξυγόνο
- βενζολικός δακτύλιος
- άζωτο
- θείο
- υδρογόνο

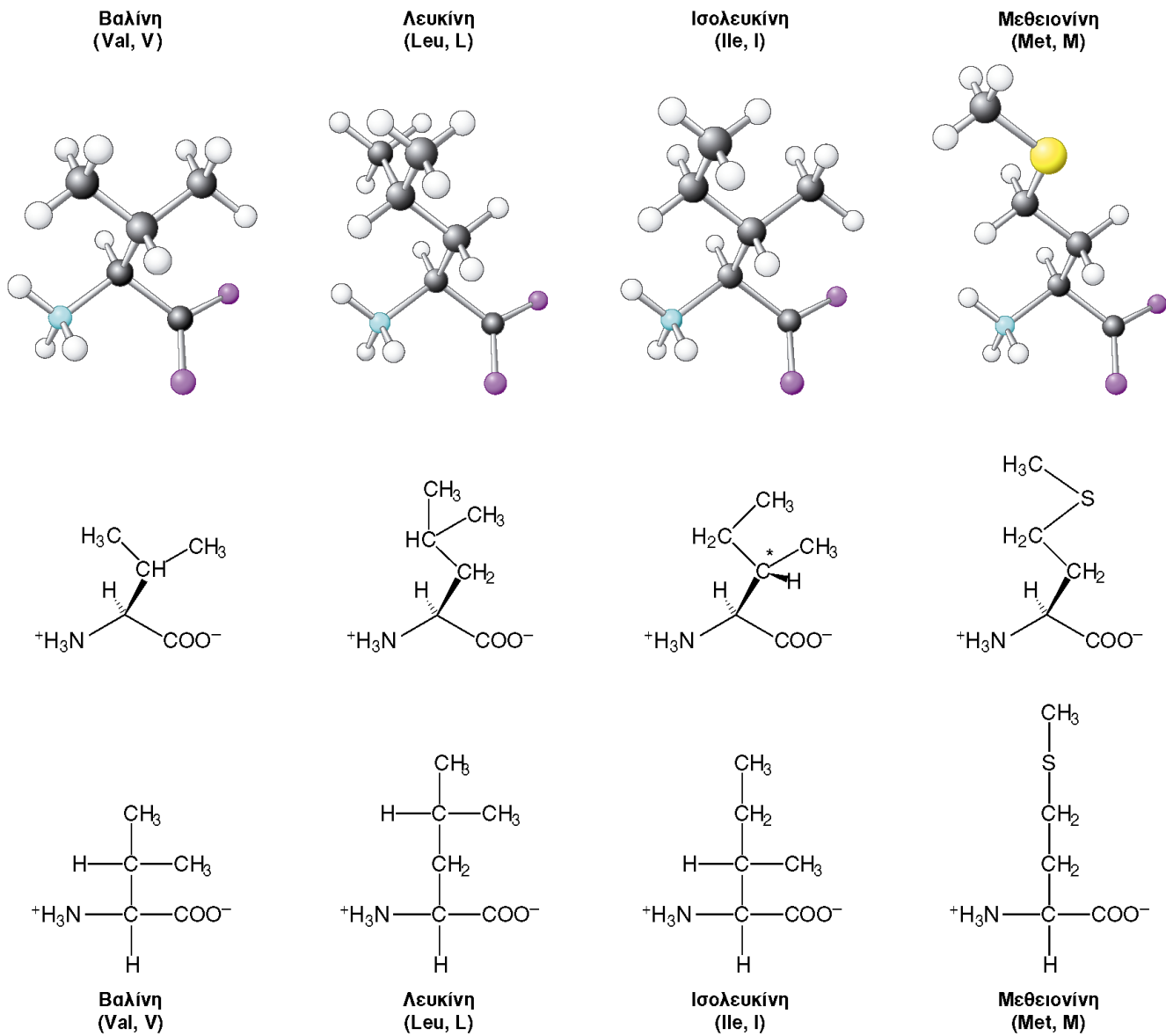


Τα αμινοξέα πολυμερίζονται για να δημιουργήσουν μια πρωτεΐνη, με ένα σταθερό κορμό και μια αλληλουχία διαφόρων πλευρικών ομάδων αμινοξέων.

Οι διαφορές των πλάγιων αλυσίδων θα επηρεάσουν την τελικές ιδιότητες της σχηματιζόμενης πρωτεΐνης

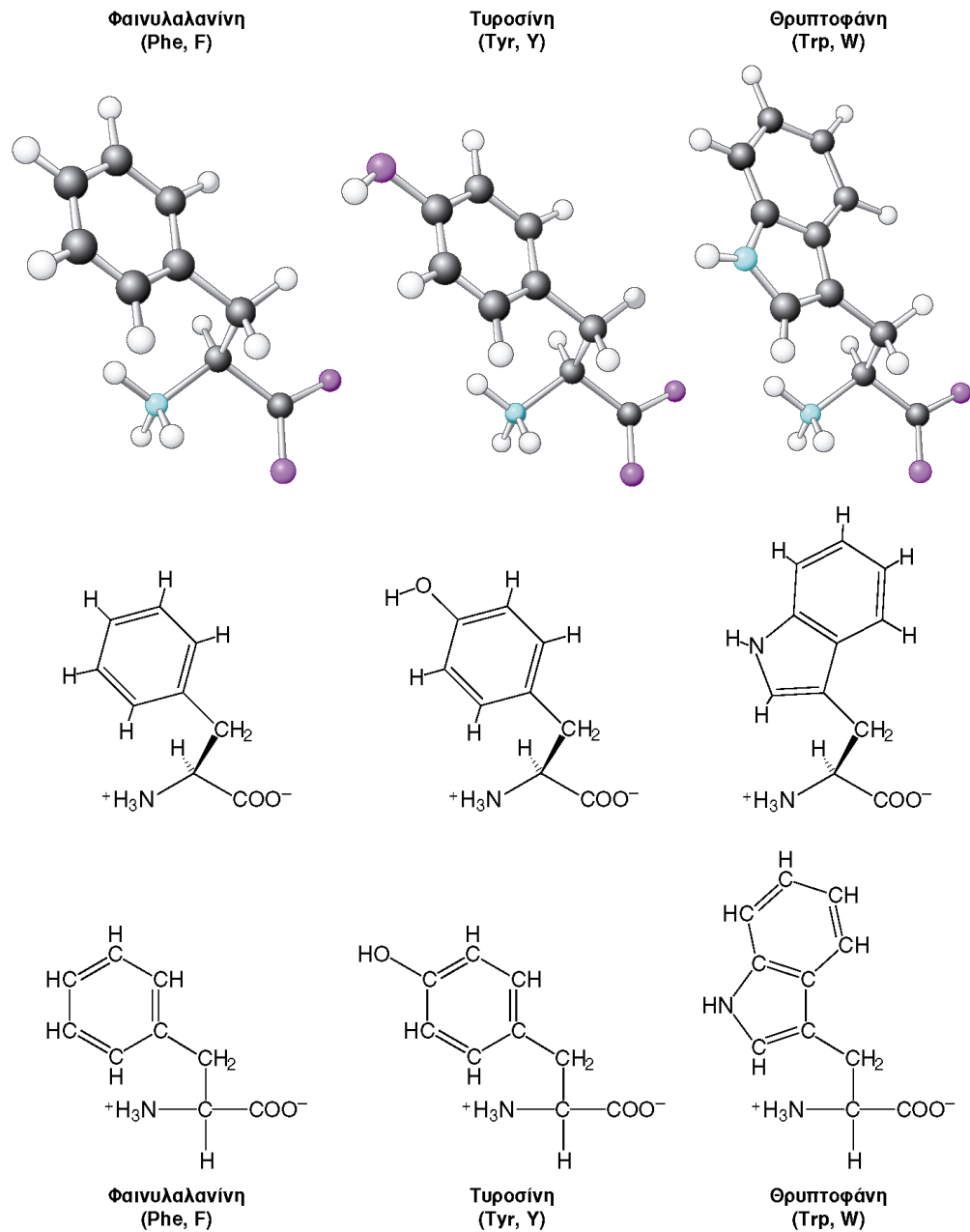
**ΠΙΝΑΚΑΣ 3.2** Συντομογραφίες και σύμβολα για αμινοξέα.

<i>Αμινοξύ</i>	<i>Συντομογραφία τριών γραμμάτων</i>	<i>Συντομογραφία ενός γράμματος</i>	<i>Αμινοξύ</i>	<i>Συντομογραφία τριών γραμμάτων</i>	<i>Συντομογραφία ενός γράμματος</i>
Αλανίνη	Ala	A	Κυστεΐνη	Cys	C
Αργινίνη	Arg	R	Λευκίνη	Leu	L
Ασπαραγίνη	Asn	N	Λυσίνη	Lys	K
Ασπαραγινικό οξύ	Asp	D	Μεθειονίνη	Met	M
Βαλίνη	Val	V	Προλίνη	Pro	P
Γλουταμίνη	Gln	Q	Σερίνη	Ser	S
Γλουταμινικό οξύ	Glu	E	Τυροσίνη	Tyr	Y
Γλυκίνη	Gly	G	Φαινυλαλανίνη	Phe	F
Θρεονίνη	Thr	T	Ασπαραγίνη ή ασπαραγινικό οξύ	Asx	B
Θρυπτοφάνη	Trp	W	Γλουταμίνη ή γλουταμινικό οξύ	Glx	Z
Ισολευκίνη	Ile	I			
Ιστιδίνη	His	H			

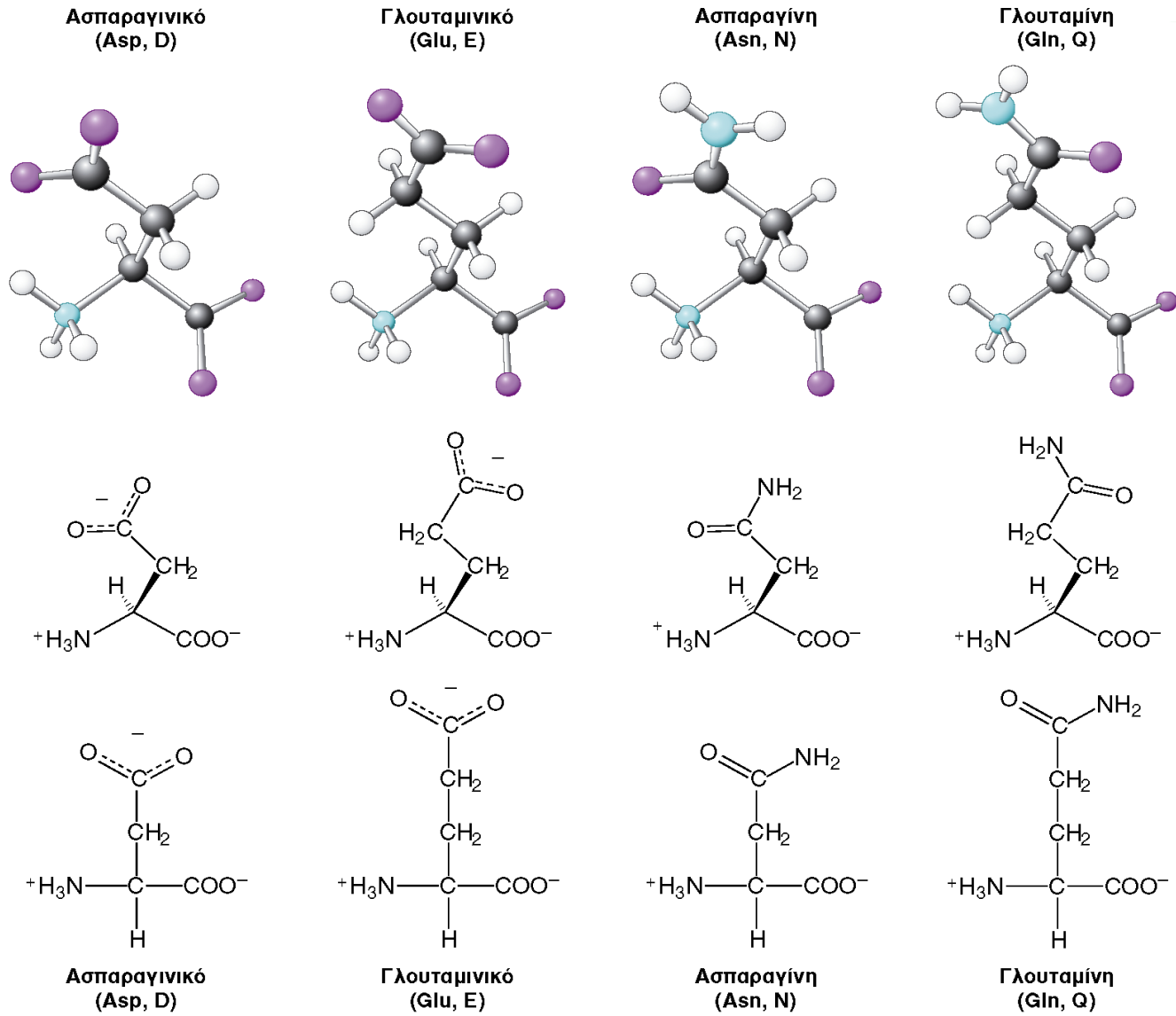


**ΕΙΚΟΝΑ 3.8** Αμινοξέα με αλειφατικές πλευρικές αλυσίδες. Το δεύτερο χειρόμορφο άτομο άνθρακα της ισολευκίνης σημειώνεται με αστερίσκο.





**ΕΙΚΟΝΑ 3.10** Αμινοξέα με αρωματικές πλευρικές αλυσίδες. Η φαινυλαλανίνη, η τυροσίνη και η θρυπτοφάνη έχουν υδρόφοβο χαρακτήρα. Η τυροσίνη και η θρυπτοφάνη έχουν επίσης υδρόφιλες ιδιότητες διότι έχουν πλευρικές ομάδες -OH και -NH, αντίστοιχα.

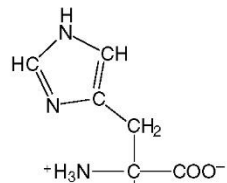
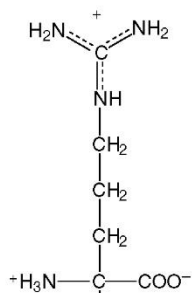
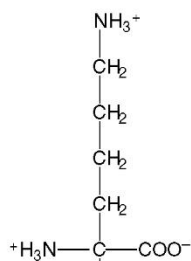
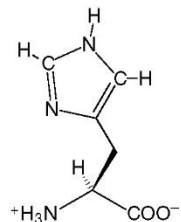
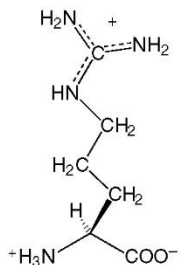
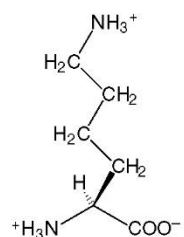
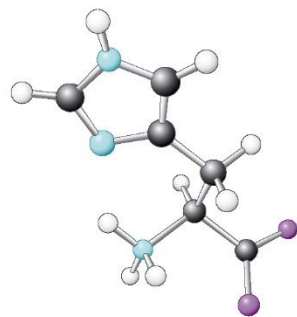
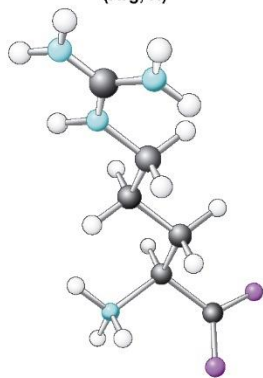
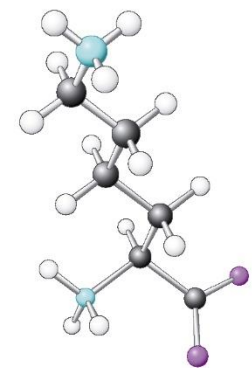


**ΕΙΚΟΝΑ 3.16** Αμινοξέα που έχουν καρβοξύλια και καρβοξυλαμίδια στις πλευρικές αλυσίδες τους.

**Λυσίνη**  
(Lys, K)

**Αργινίνη**  
(Arg, R)

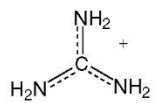
**Ιστιδίνη**  
(His, H)



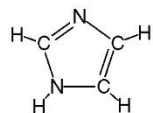
**Λυσίνη**  
(Lys, K)

**Αργινίνη**  
(Arg, R)

**Ιστιδίνη**  
(His, H)

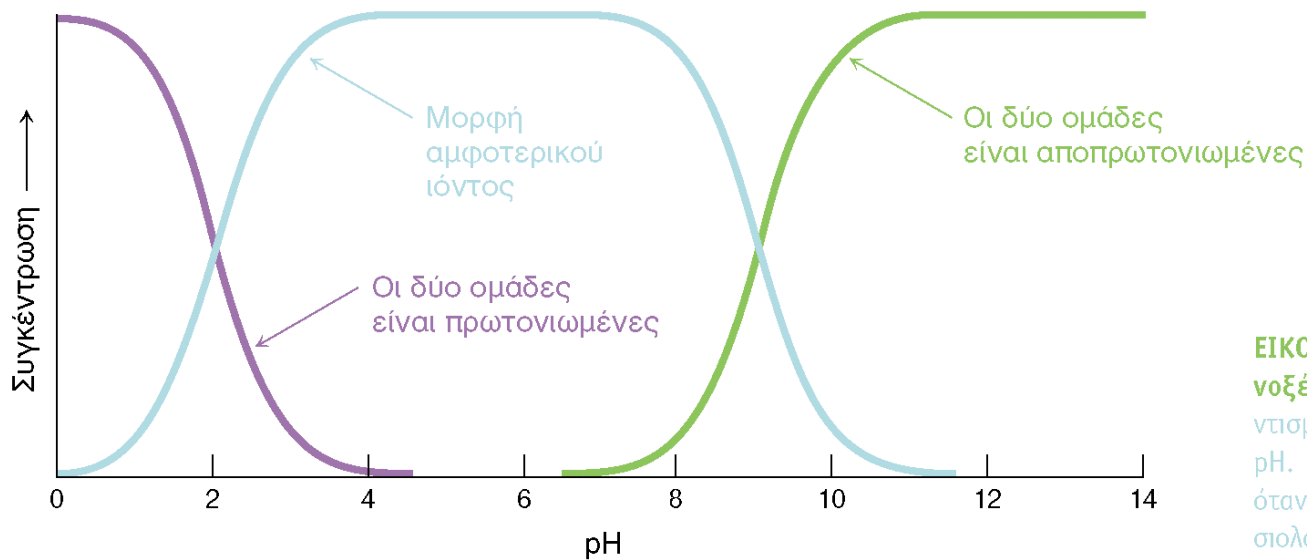
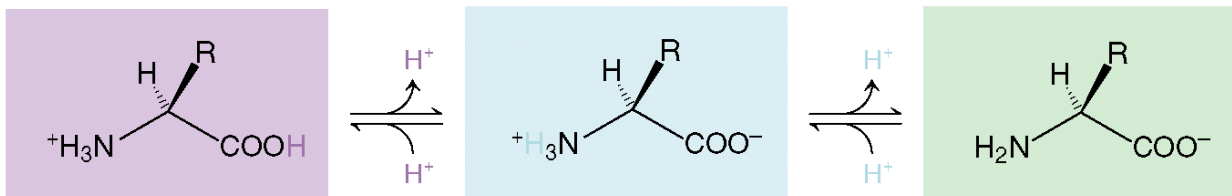


Γουανιδινική ομάδα



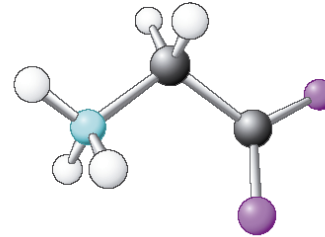
Ιμιδαζόλιο

**ΕΙΚΟΝΑ 3.14** Τα βασικά αμινοξέα λυσίνη, αργινίνη και ιστιδίνη.

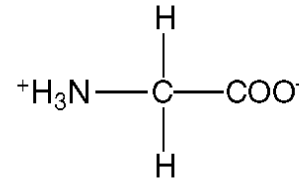
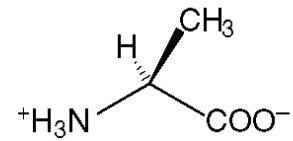
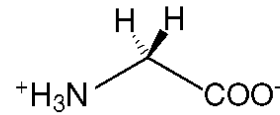
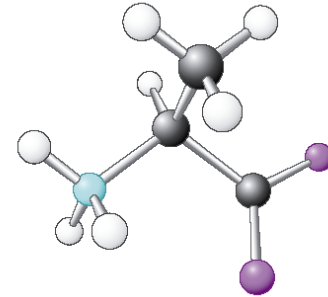


**ΕΙΚΟΝΑ 3.6** Η κατάσταση ιοντισμού των αμινοξέων σχετίζεται με το pH. Η κατάσταση ιοντισμού των αμινοξέων αλλάζει όταν αλλάζει το pH. Η μορφή αμφοτερικού ιόντος υπερσχύει όταν το η τιμή του pH βρίσκεται κοντά στη φυσιολογική.

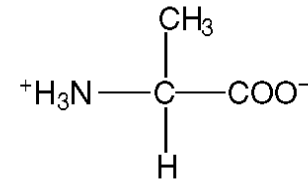
**Γλυκίνη  
(Gly, G)**



**Αλανίνη  
(Ala, A)**

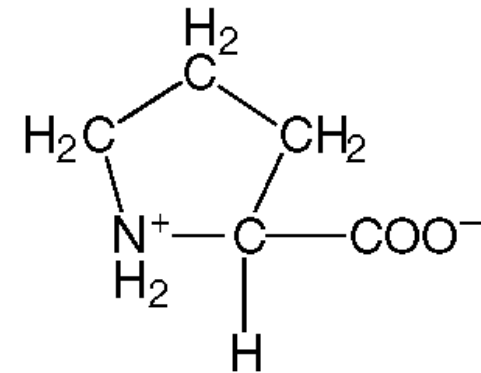
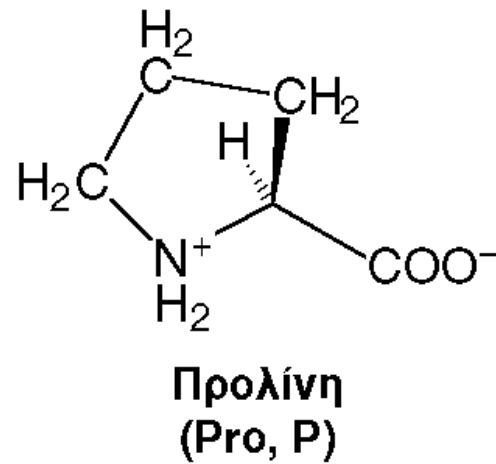
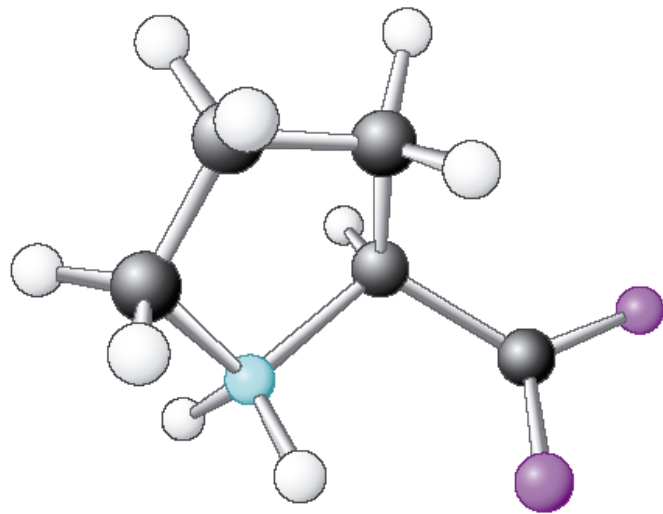


**Γλυκίνη  
(Gly, G)**

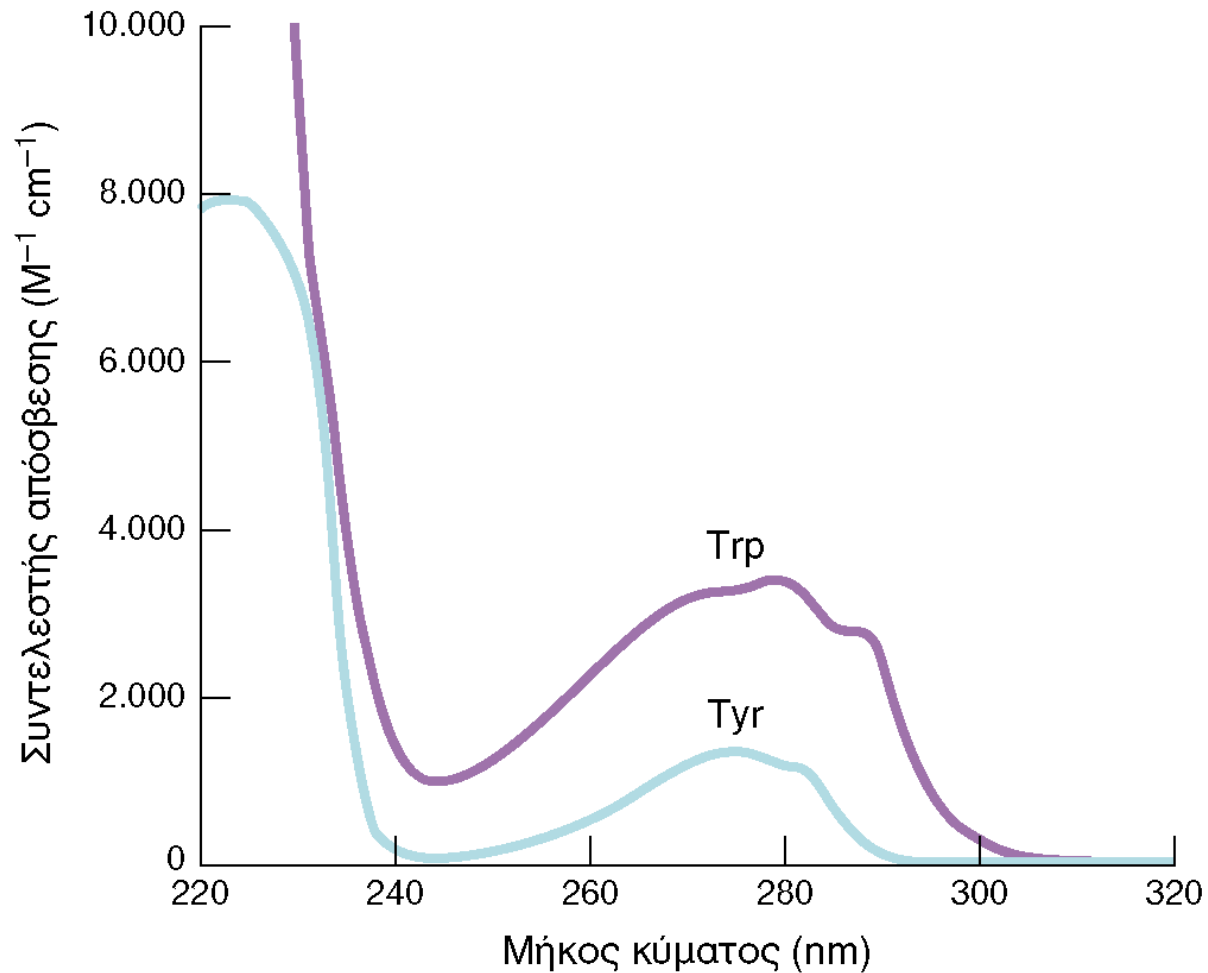


**Αλανίνη  
(Ala, A)**

**ΕΙΚΟΝΑ 3.7 Η δομή της γλυκίνης και της αλανίνης.** (Επάνω) Τα μοντέλα με σφαίρες και ράβδους δείχνουν τη διάταξη των ατόμων και των δεσμών στον χώρο. (Μέσον) Στερεοχημικώς ρεαλιστικοί τύποι δείχνουν τη γεωμετρική διάταξη των δεσμών γύρω από τα άτομα (βλ. Κεφάλαιο 1-Παράρτημα). (Κάτω) Προβολές Fischer που δείχνουν όλους τους δεσμούς κάθετους για απλούστευση της απεικόνισης (βλ. Κεφάλαιο 1-Παράρτημα).

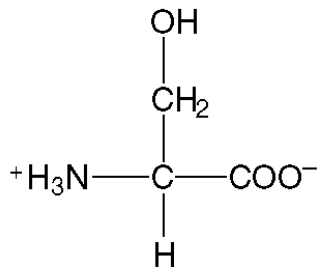
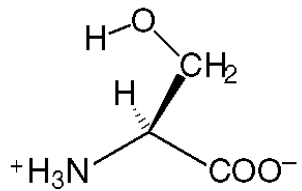
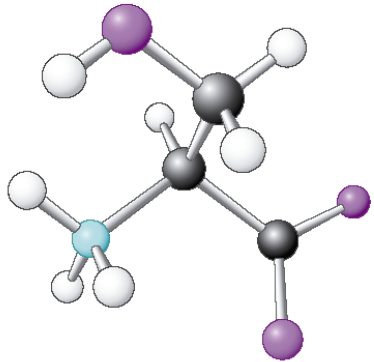


**ΕΙΚΟΝΑ 3.9 Κυκλικές δομές προλίνης.** Η πλευρική αλυσίδα συνδέεται και με το άτομο του  $\alpha$ -άνθρακα και με την αμινική ομάδα.



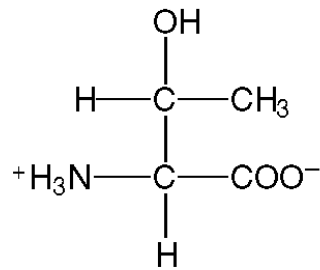
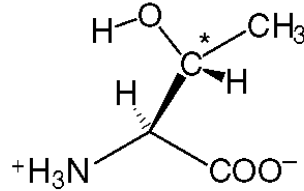
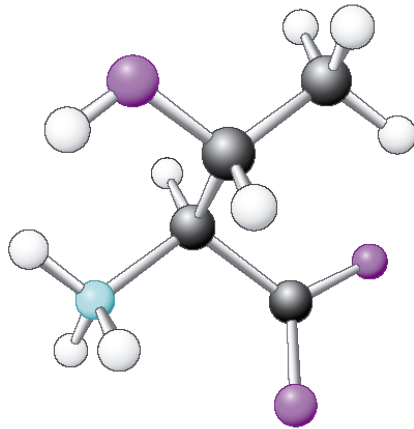
**ΕΙΚΟΝΑ 3.11** Φάσματα απορρόφησης των αρωματικών αμινοξέων θρυπτοφάνη (κόκκινο) και τυροσίνη (μπλε). Αυτά είναι τα μόνα αμινοξέα που απορροφούν έντονα γύρω στα 280 nm. [Ευγενική προσφορά Gregory J. Gatto.]

**Σερίνη  
(Ser, S)**



**Σερίνη  
(Ser, S)**

**Θρεονίνη  
(Thr, T)**



**Θρεονίνη  
(Thr, T)**

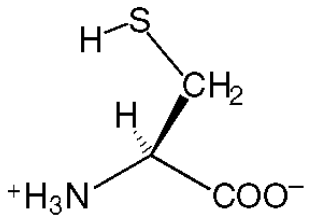
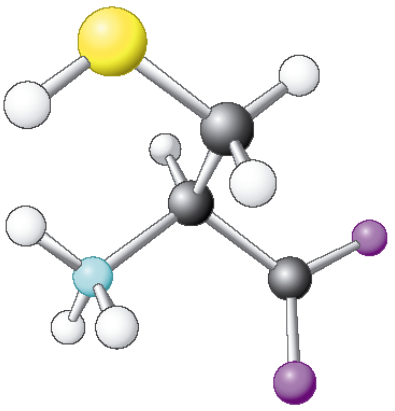
**ΕΙΚΟΝΑ 3.12** Αμινοξέα που περιέχουν αλειφατικές υδροξυλικές ομάδες. Η σερίνη και η θρεονίνη περιέχουν υδροξυλικές ομάδες που τις κάνουν υδρόφιλες. Το πρόσθετο χειρόμορφο κέντρο στη θρεονίνη σημειώνεται με αστερίσκο.



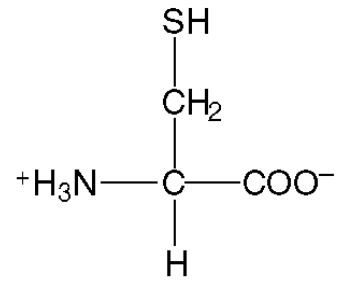
**ΠΙΝΑΚΑΣ 3.1** Τυπικές τιμές  $pK_a$  ιοντιζόμενων ομάδων στις πρωτεΐνες.

Ομάδα	Οξύ	$\rightleftharpoons$	Βάση	Τυπικό $pK_a^*$
Τελική $\alpha$ -καρβοξυλομάδα		$\rightleftharpoons$		3,1
Ασπαραγινικό οξύ Γλουταμινικό οξύ		$\rightleftharpoons$		4,1
Ιστιδίνη		$\rightleftharpoons$		6,0
Τελική $\alpha$ -αμινομάδα		$\rightleftharpoons$		8,0
Κυστεΐνη		$\rightleftharpoons$		8,3
Τυροσίνη		$\rightleftharpoons$		10,9
Λυσίνη		$\rightleftharpoons$		10,8
Αργινίνη		$\rightleftharpoons$		12,5

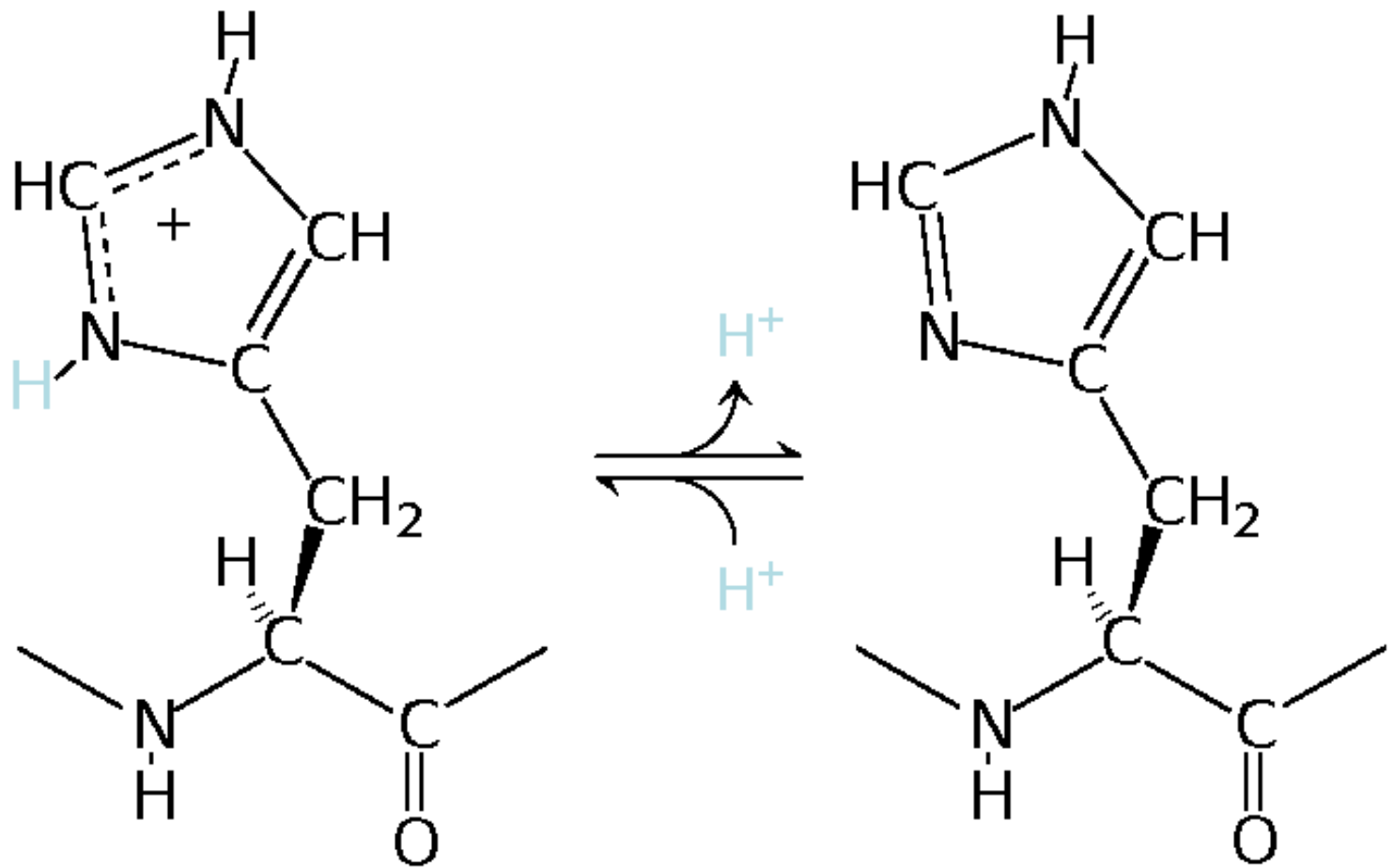
\* Οι τιμές  $pK_a$  εξαρτώνται από τη θερμοκρασία, την ιοντική ισχύ και το μικροπεριβάλλον της ιοντιζόμενης ομάδας.



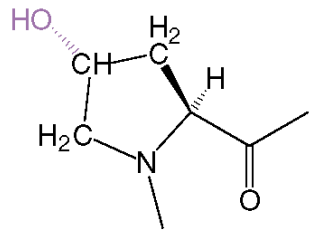
**Κυστεΐνη  
(Cys, C)**



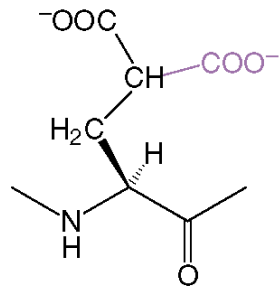
**ΕΙΚΟΝΑ 3.13 Δομή της κυστεΐνης.**



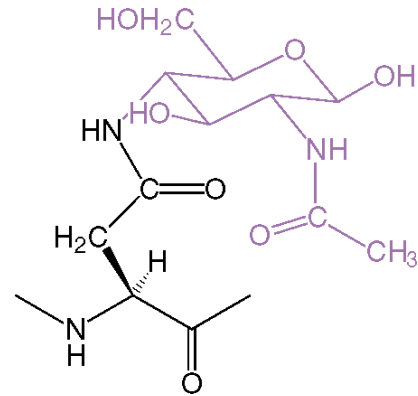
**ΕΙΚΟΝΑ 3.15** Ο ιοντισμός της ιστοιδίνης. Η ιστοιδίνη μπορεί να δεσμεύει και να απελευθερώνει πρωτόνια κοντά στο φυσιολογικό pH.



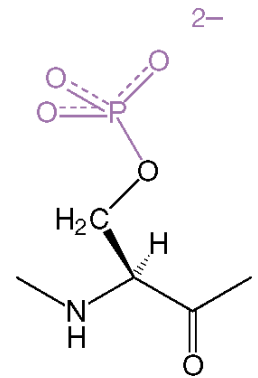
Υδροξυπρολίνη



γ-Καρβοξυγλουταμινικό

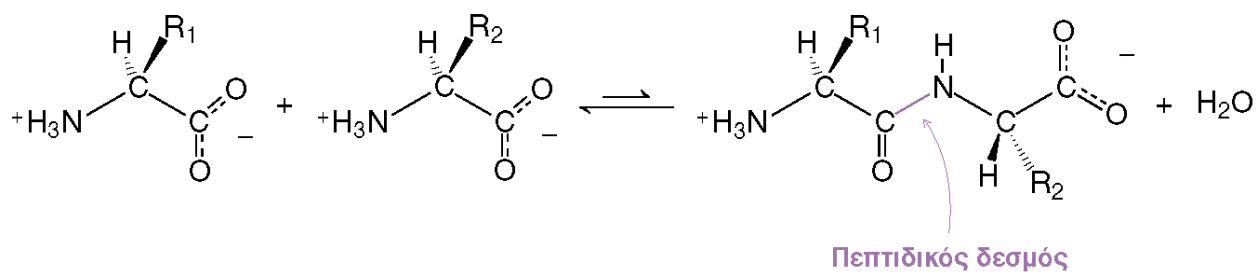


Ομάδα  
υδατάνθρακα-ασπαραγίνης



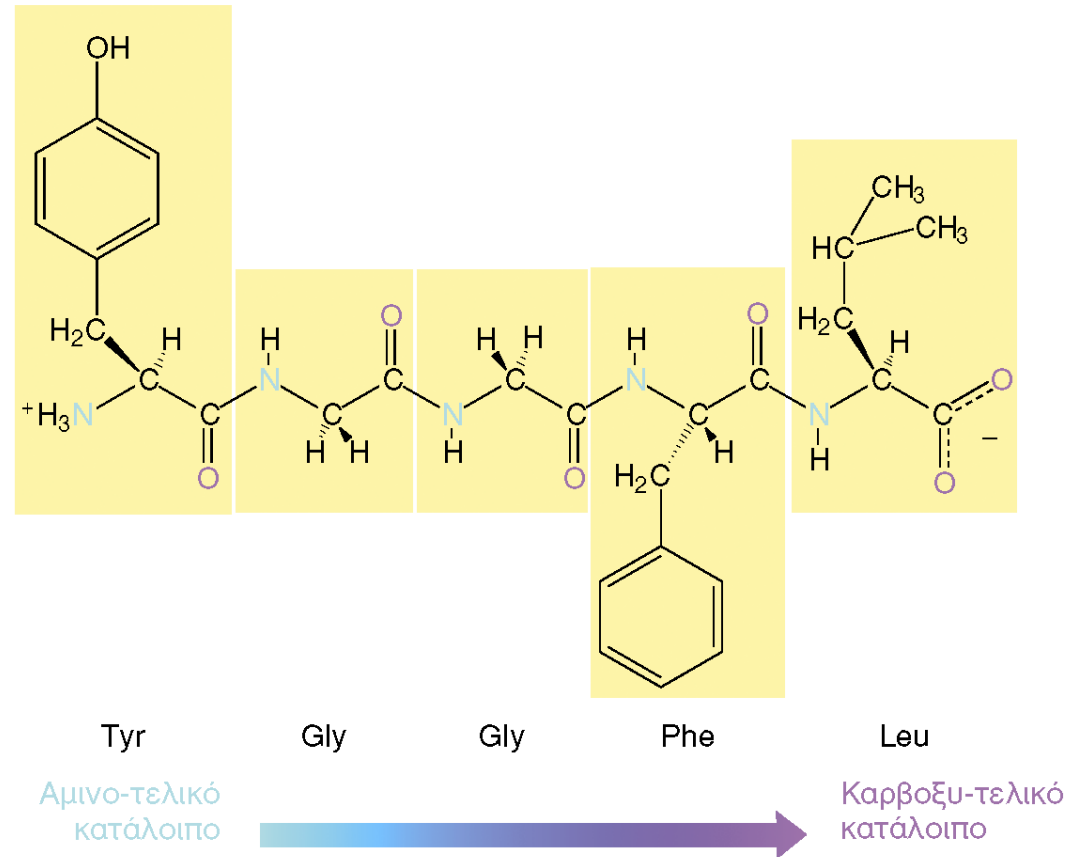
Φωσφοσερίνη

**ΕΙΚΟΝΑ 3.59 Τελικές πινελιές.** Μερικές κοινές και σημαντικές ομοιοπολικές τροποποιήσεις πλευρικών αλυσίδων των αμινοξέων.



**ΕΙΚΟΝΑ 3.18** Η δημιουργία πεπτιδικού δεσμού. Η σύνδεση δύο αμινοξέων συνοδεύεται από την απώλεια ενός μορίου ύδατος.

**ΕΙΚΟΝΑ 3.19 Η αλληλουχία αμινοξέων διαβάζεται προς μία μόνο κατεύθυνση.** Η εικόνα του πενταπεπτιδίου Tyr-Gly-Gly-Phe-Leu (YGGFL) δείχνει την αλληλουχία από το αμινο-τελικό προς το καρβοξυ-τελικό άκρο. Αυτό το πενταπεπτίδιο, η λευκίνο-εγκεφαλίνη, είναι ένα ενδογενές οπιοειδές που τροποποιεί την αντίληψη του πόνου από τον εγκέφαλο. Το αντίθετο πενταπεπτίδιο, το Leu-Gly-Gly-Tyr (LFGGY), είναι ένα διαφορετικό μόριο χωρίς καμία λειτουργία στον εγκέφαλο.



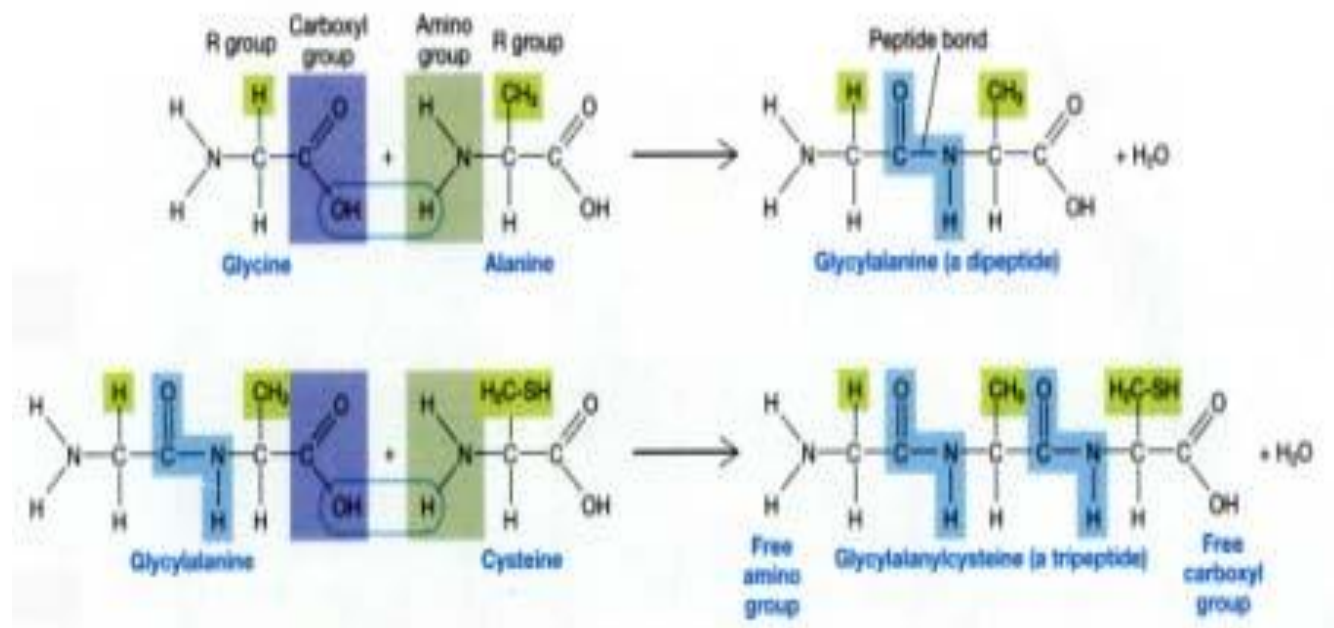
# Πρωτεΐνες

## Δομικά Χαρακτηριστικά

- Είναι πολυμερείς ενώσεις μεγάλου ΜΒ
- Τα μόριά τους έχουν διαστάσεις κολλοειδούς και δεν διαπερνούν τις μεμβράνες
- Έχουν επαμφοτερίζοντα χαρακτήρα δηλ. συμπεριφέρονται σαν οξέα και σαν βάσεις.
- Με πλήρη υδρόλυσή τους λαμβάνουμε αμινοξέα.
- Στην πολυμερή τους σύνταξη τα αμινοξέα ενώνονται με ορισμένη σειρά και σε καθορισμένους τρισδιάστατους σχηματισμούς.

# Πώς σχηματίζονται οι πρωτεΐνες;;

- Η σύνδεση των αμινοξέων για τη δημιουργία πολυμερών πρωτεϊνικών μορίων γίνεται με τον πεπτιδικό δεσμό





# Πρωτοταγής δομή πρωτεϊνών

- Σχηματίζονται από αλληλουχία αμινοξέων που καθιστά την κάθε πρωτεΐνη διαφορετική

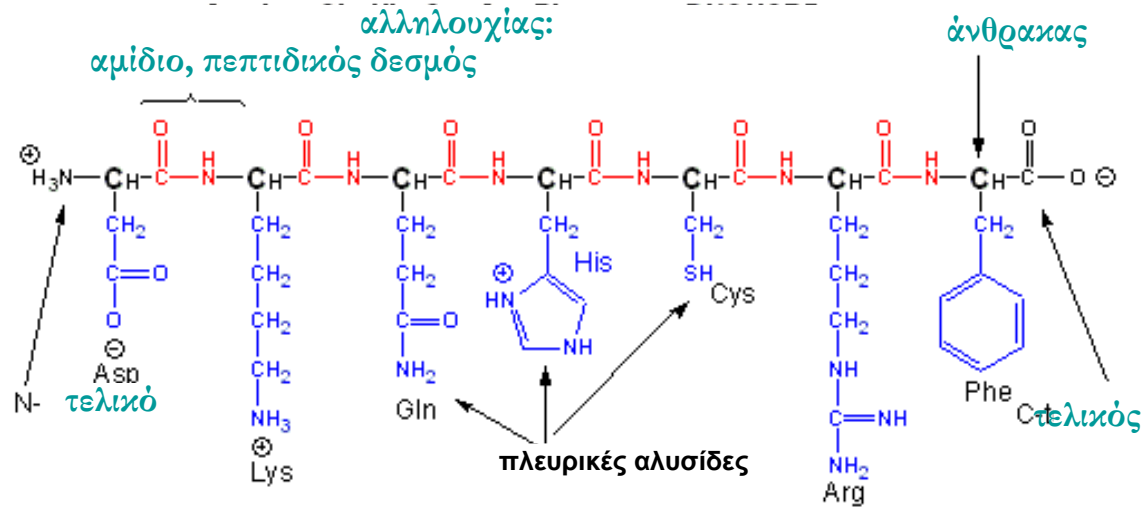


- Διπεπτίδιο = 2 αμινοξέα
- Τριπεπτίδιο = 3 αμινοξέα
- Πολυπεπτίδιο = πολλά αμινοξέα
- Οι περισσότερες πρωτεΐνες αποτελούνται από >100 αμινοξέα

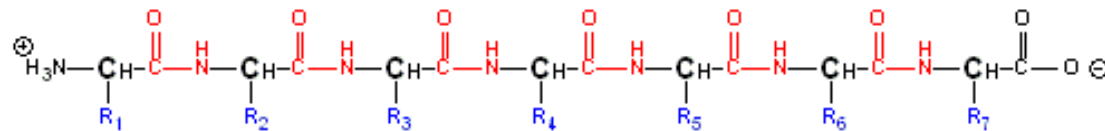
# Όνοματολογία

## Διάφορες απεικονίσεις ενός πολυπεπτιδίου

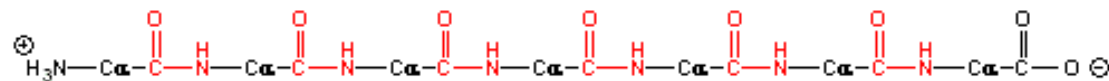
### 1. Full Πλήρης δομή



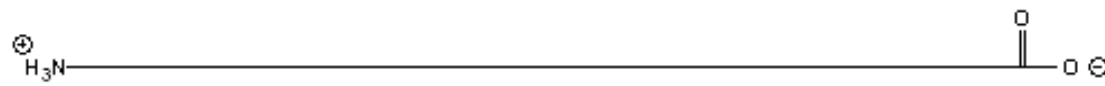
### 2. Συντεταγμένες πλευρικές αλυσίδες

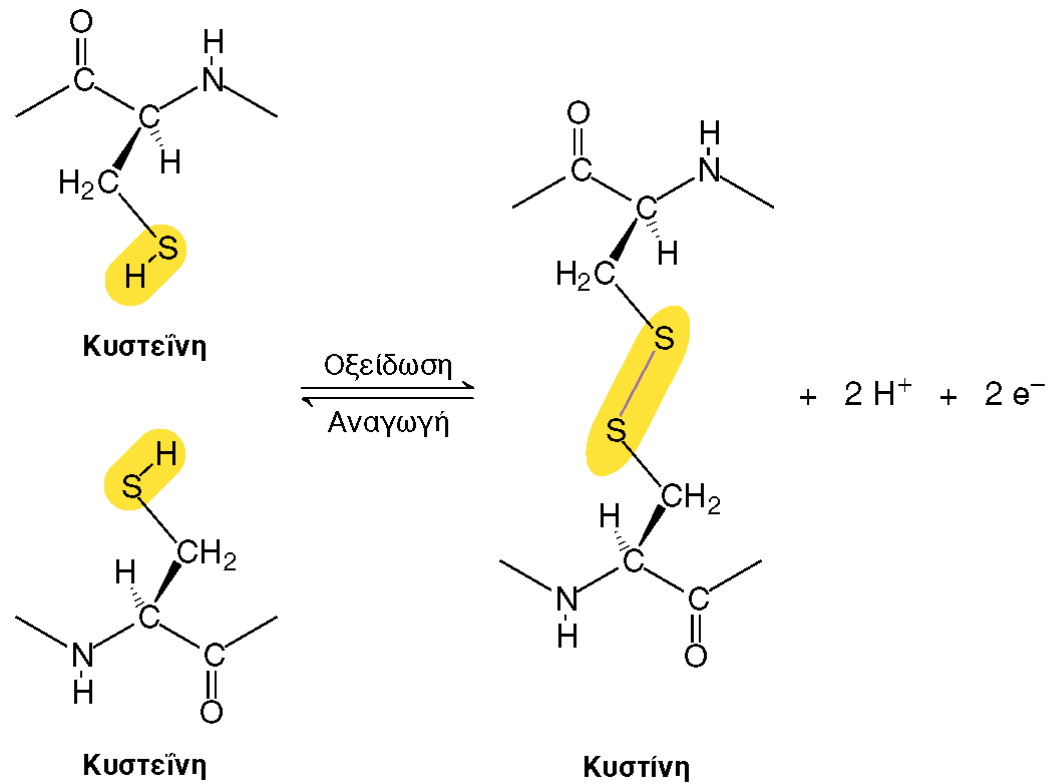


### 3. Κορμός



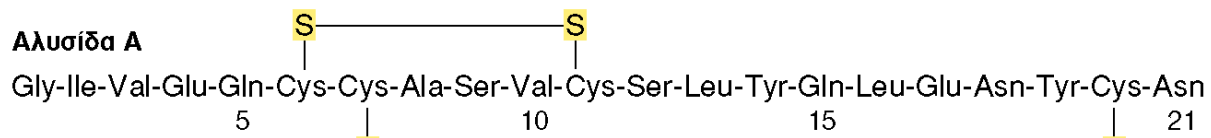
### 4. Ίχνος κύριας αλυσίδας



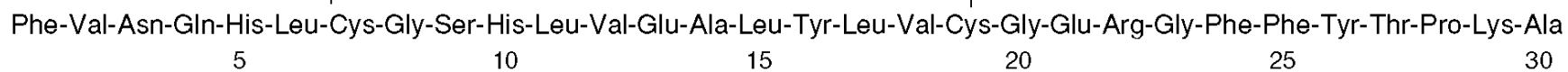


**ΕΙΚΟΝΑ 3.21 Διασυνδέσεις.** Ο σχηματισμός δι-σουλφιδικού δεσμού από δύο κατάλοιπα κυστεΐνης είναι οξειδωτική αντίδραση.

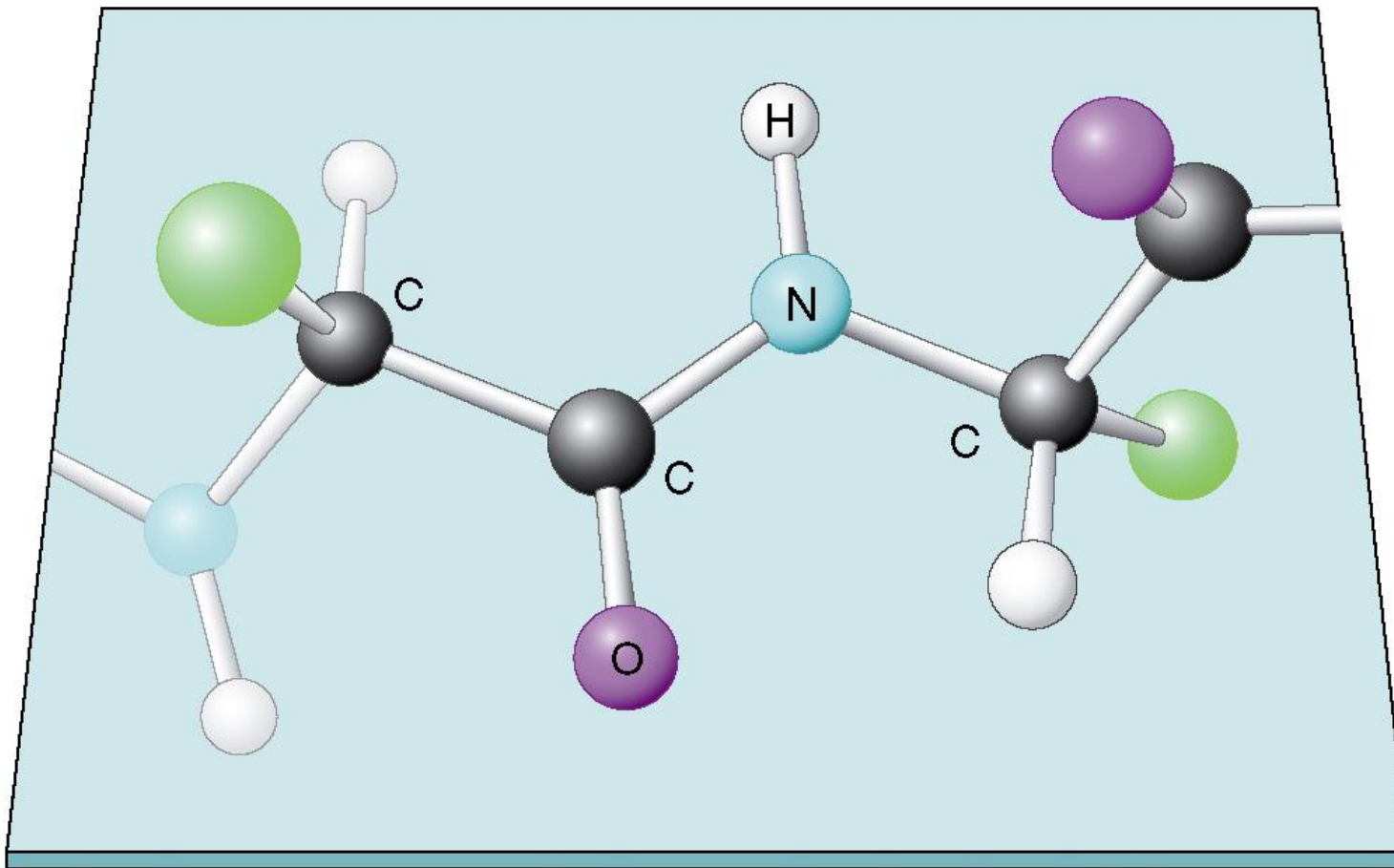
**Αλυσίδα A**



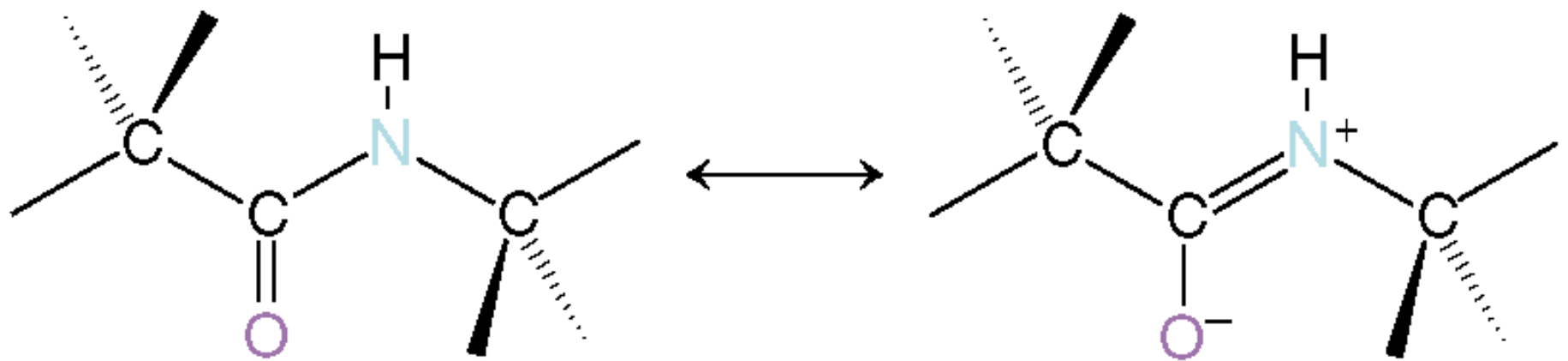
**Αλυσίδα B**



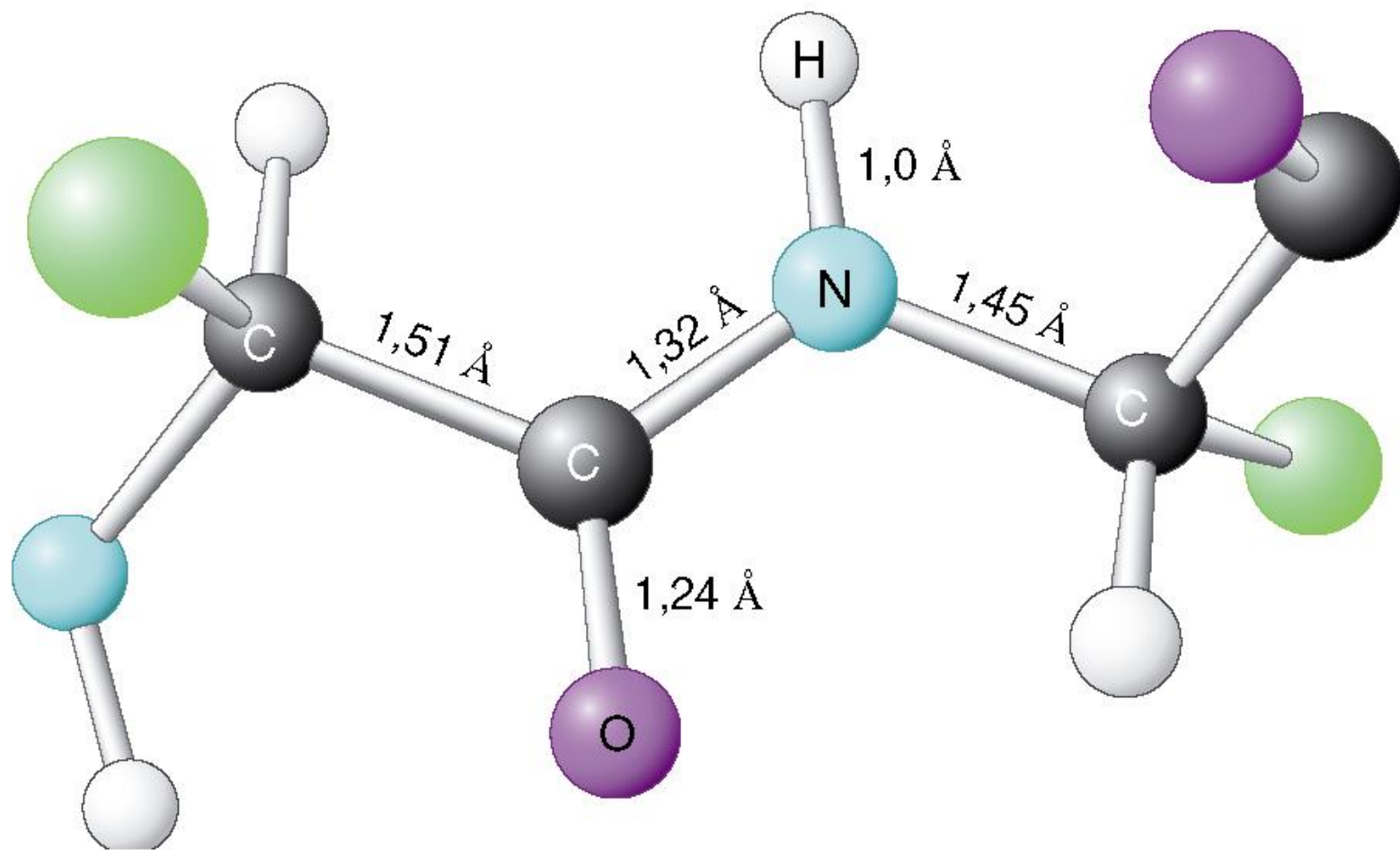
**ΕΙΚΟΝΑ 3.22** Η αλληλουχία αμινοξέων βόειας ινσουλίνης.



**ΕΙΚΟΝΑ 3.23 Ο πεπτιδικός δεσμός είναι επίπεδος.** Στο ζεύγος συνδεδεμένων αμινοξέων και τα έξι άτομα (Ca, C, O, N, H και C $\beta$ ) βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο. Οι πλευρικές αλυσίδες έχουν πράσινο χρώμα στο σχήμα.

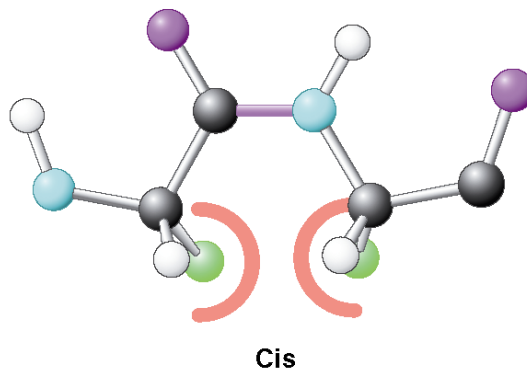
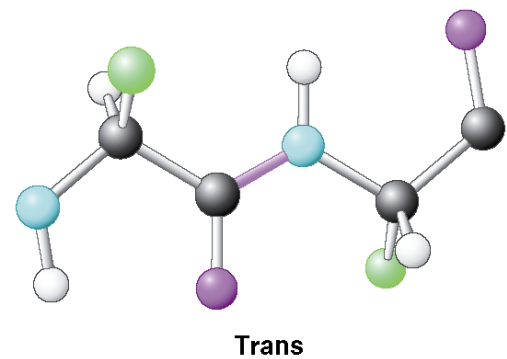


**Δομές συντονισμού του πεπτιδικού δεσμού**



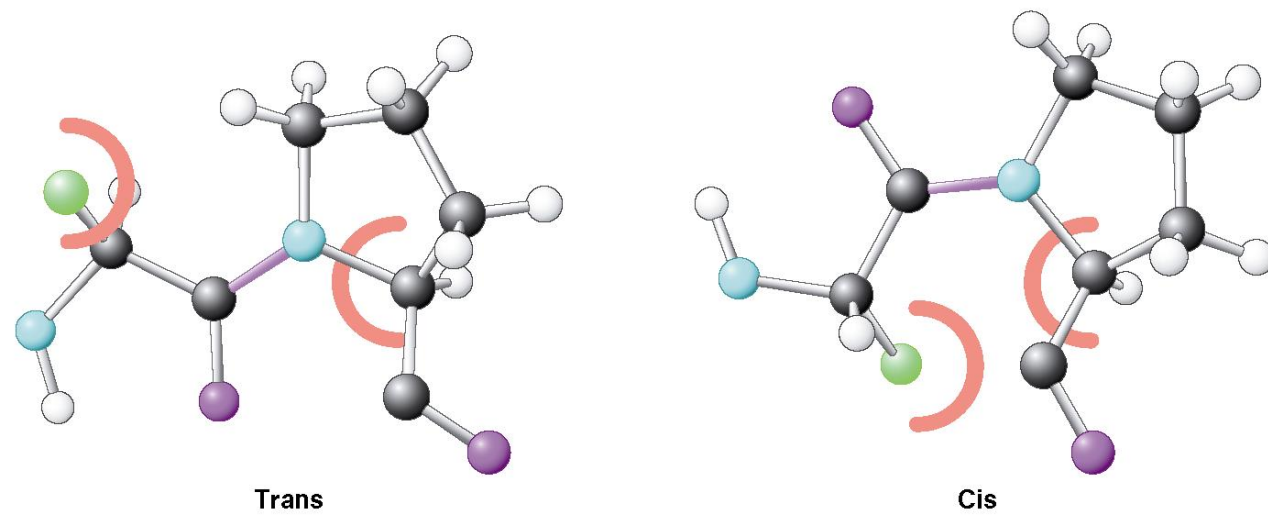
**ΕΙΚΟΝΑ 3.24** Τυπικές αποστάσεις μεταξύ των πεπτιδικών ομάδων.

Μια πεπτιδική ομάδα εμφανίζεται εδώ σε διαμόρφωση trans (ετερόπλευρη).



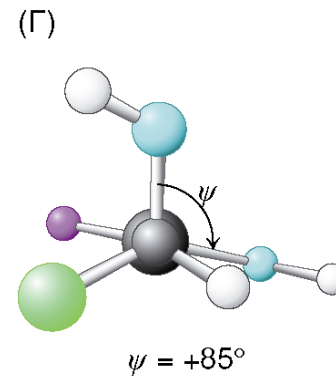
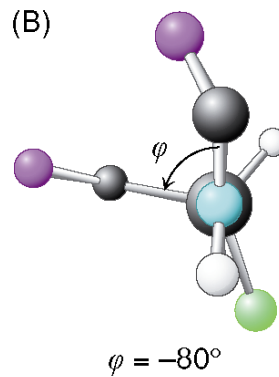
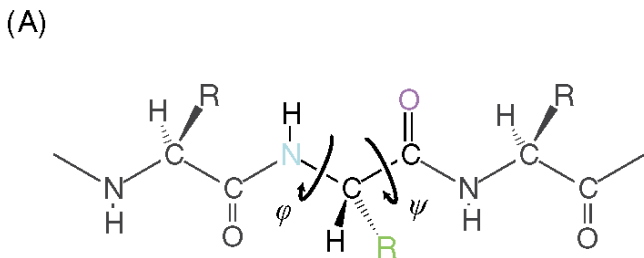
**ΕΙΚΟΝΑ 3.25** Οι πεπτιδικόί δεσμοί **trans** και **cis**. Η μορφή **trans** είναι προτιμητέα διότι στη μορφή **cis** υπάρχουν προβλήματα χωροδιάταξης.



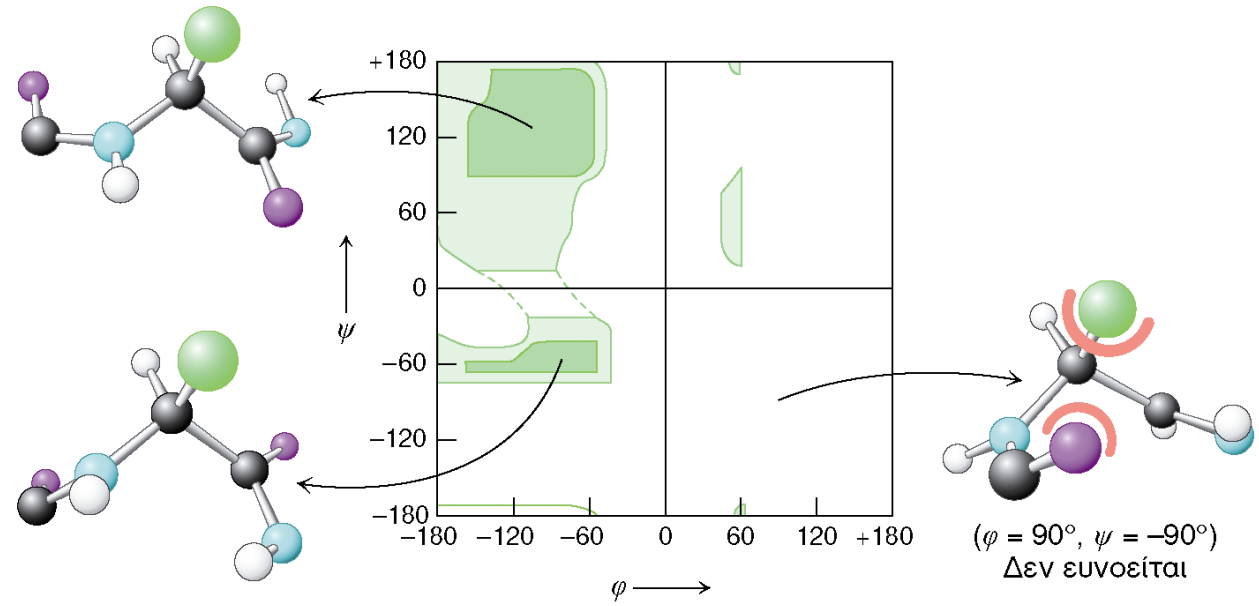


**ΕΙΚΟΝΑ 3.26 Trans και Cis X-Pro.** Στην περίπτωση αυτή, η ενέργεια είναι περίπου ίδια διότι υπάρχουν αντίστοιχα προβλήματα χωροδιάταξης και για τις δύο μορφές.

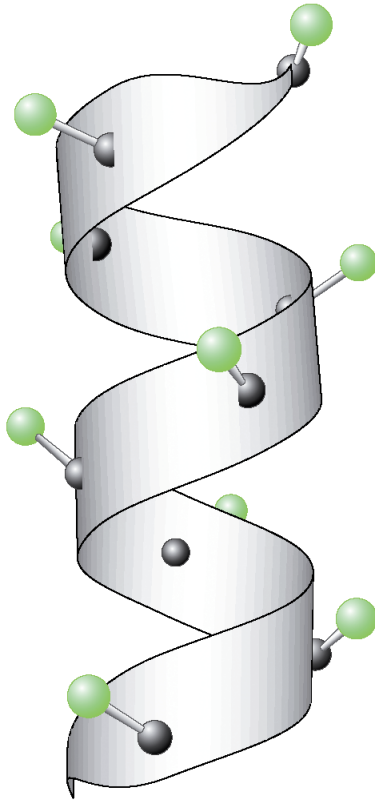
**ΕΙΚΟΝΑ 3.27 Η περιστροφή γύρω από τους δεσμούς ενός πολυπεπτιδίου.** Η δομή κάθε αμινοξέος σε ένα πολυπεπτιδίο μπορεί να ρυθμιστεί από την περιστροφή γύρω από δύο απλούς δεσμούς. (Α) Η γωνία περιστροφής γύρω από τον δεσμό μεταξύ των ατόμων αζώτου και α-άνθρακα ονομάζεται  $\varphi$ , ενώ η γωνία περιστροφής γύρω από τον δεσμό μεταξύ του ατόμου α-άνθρακα και των ανθράκων της καρβονυλικής ομάδας ονομάζεται  $\psi$ . (Β) Μια κάτοψη του δεσμού μεταξύ αζώτου και ατόμου α-άνθρακα δείχνει πώς μετράμε τη  $\varphi$ . (Γ) Μια κάτοψη του δεσμού μεταξύ του ατόμου α-άνθρακα και του άνθρακα της καρβονυλικής ομάδας, δείχνει πώς μετράμε την  $\psi$ .



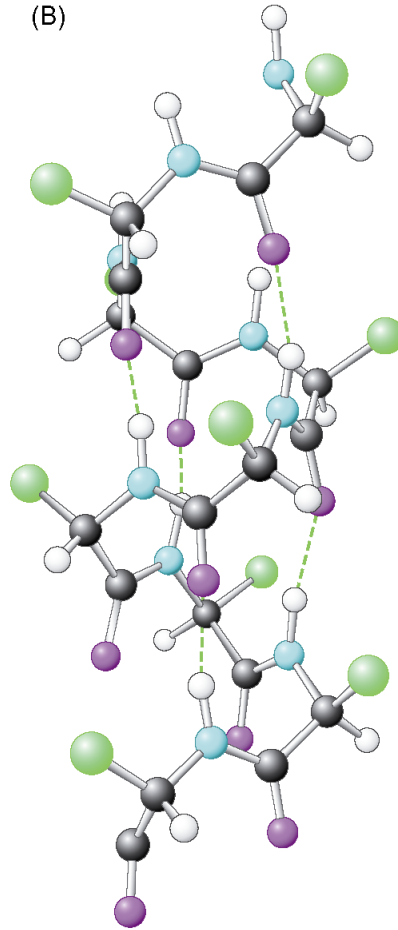
**ΕΙΚΟΝΑ 3.28** Ένα διάγραμμα Ramachandran που δείχνει τις τιμές των  $\phi$  και  $\psi$ . Οι τιμές  $\phi$  και  $\psi$  είναι περιορισμένες λόγω των συγκρούσεων μεταξύ ατόμων. Οι επιτρεπτές τιμές  $\phi$  και  $\psi$  φαίνονται με σκούρο πράσινο, ενώ οι οριακές τιμές φαίνονται με ανοιχτό πράσινο. Η δομή που φαίνεται δεξιά είναι εκείνη που δημιουργεί τις λιγότερες συγκρούσεις μεταξύ των ατόμων.



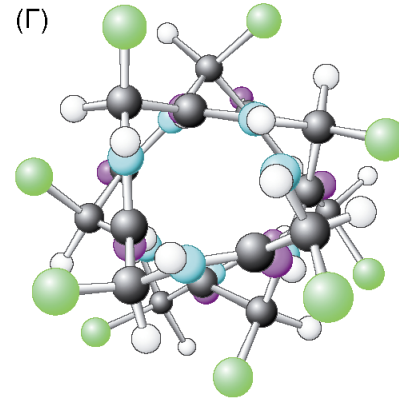
(A)



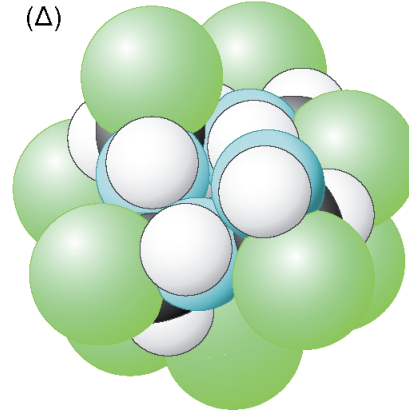
(B)



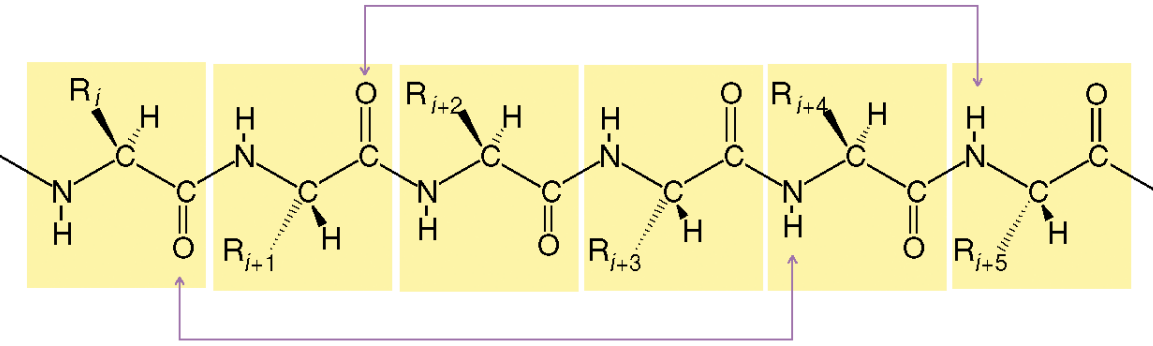
(Γ)



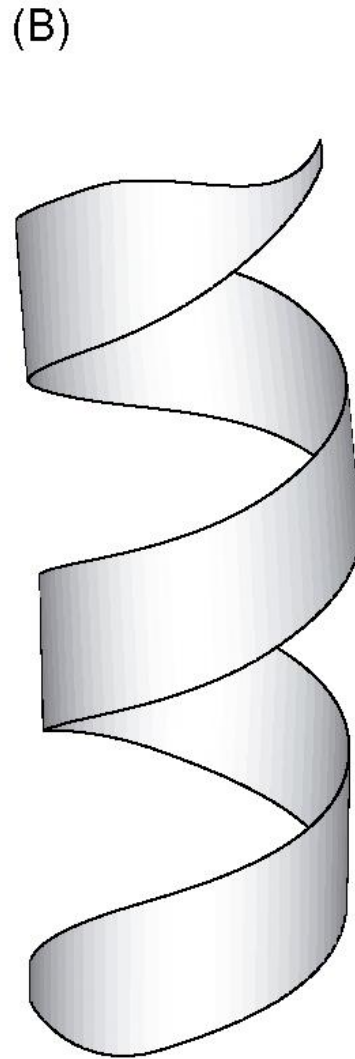
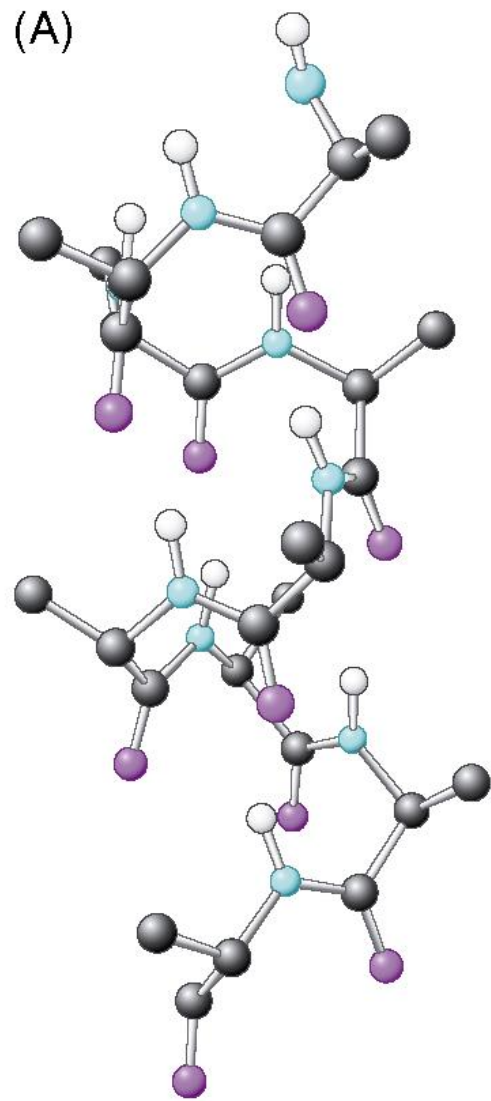
(Δ)



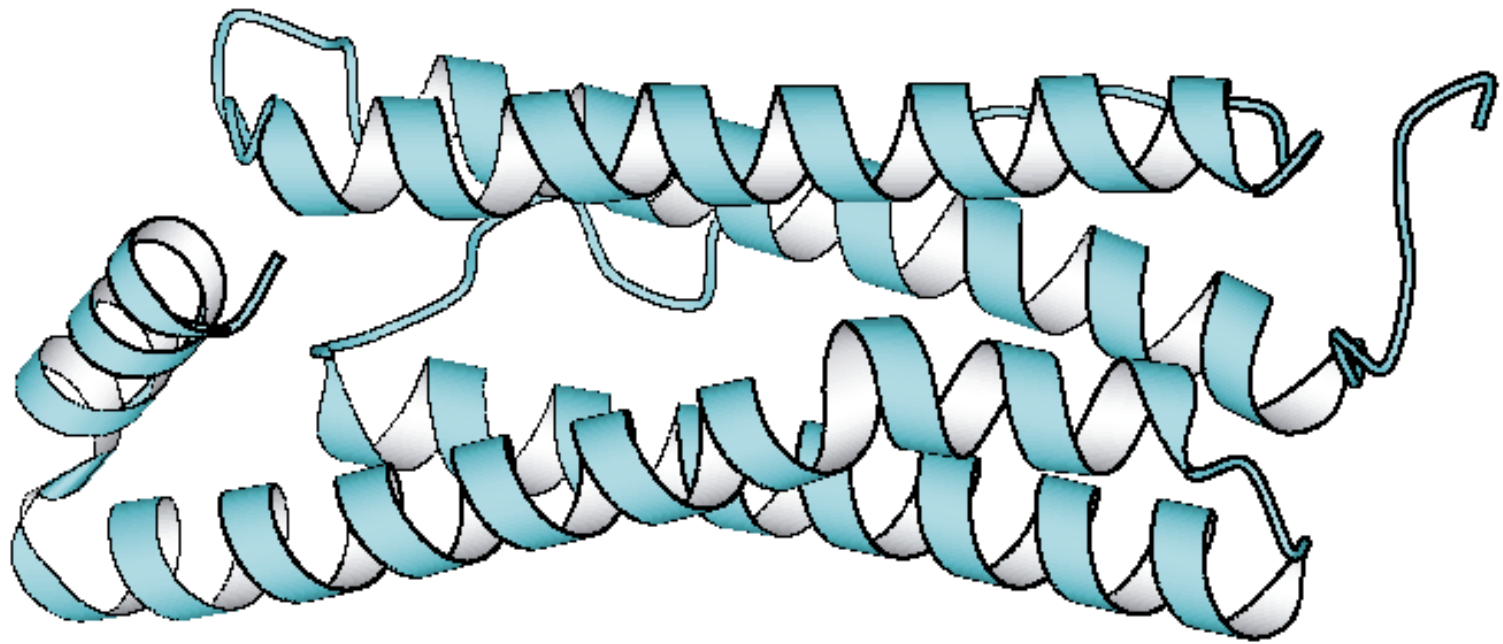
**ΕΙΚΟΝΑ 3.29 Η δομή μιας  $\alpha$ -έλικας.** (Α) Η απεικόνιση κορδέλας στην οποία ξεχωρίζουν τα άτομα  $\alpha$ -άνθρακα και οι πλευρικές αλυσίδες (πράσινο). (Β) Μια πλάγια όψη του μοντέλου με σφαίρες και ράβδους όπου διακρίνονται οι δεσμοί υδρογόνου (διακεκομμένες γραμμές) μεταξύ των ομάδων NH και CO. (Γ) Παρατηρώντας από το άκρο της έλικας και παράλληλα προς τον άξονα βλέπουμε τον περιελιγμένο κορμό να σχηματίζει το εσωτερικό της έλικας και τις πλευρικές αλυσίδες (πράσινο) να προεξέχουν προς τα έξω. (Δ) Ένα χωροπληρωτικό μοντέλο του (Γ) δείχνει πόσο λίγος κενός χώρος μένει στο κέντρο της έλικας.



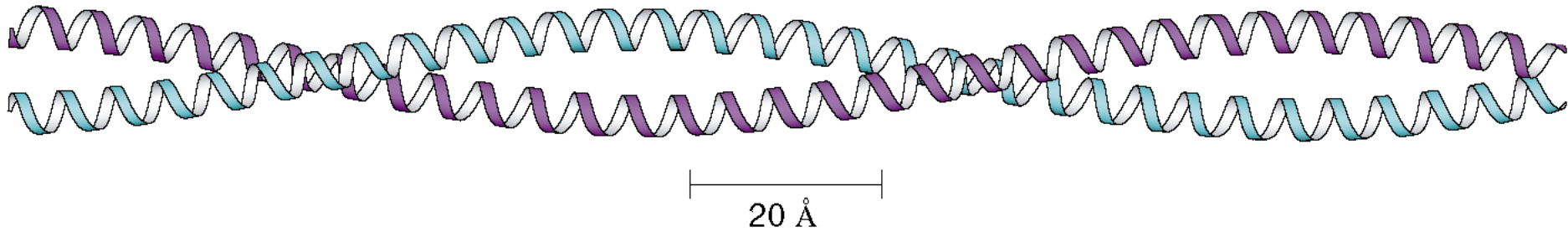
**ΕΙΚΟΝΑ 3.30** Δημιουργία δεσμών υδρογόνου σε μια  $\alpha$ -έλικα. Στην  $\alpha$ -έλικα η ομάδα CO του καταλοίπου  $n$  δημιουργεί έναν δεσμό υδρογόνου με την ομάδα NH του καταλοίπου  $n + 4$ .



**ΕΙΚΟΝΑ 3.32** Σχηματική απεικόνιση μιας  $\alpha$ -έλικας. (A) Μοντέλο με σφαίρες και ράβδους. (B) Απεικόνιση κορδέλας. (Γ) Απεικόνιση κυλίνδρου.



**ΕΙΚΟΝΑ 3.33** Μια πρωτεΐνη με βασική διαμόρφωση  $\alpha$ -έλικας. Η φερριτίνη, μια πρωτεΐνη αποθήκευσης σιδήρου, σχηματίζεται από δέσμη  $\alpha$ -ελίκων.



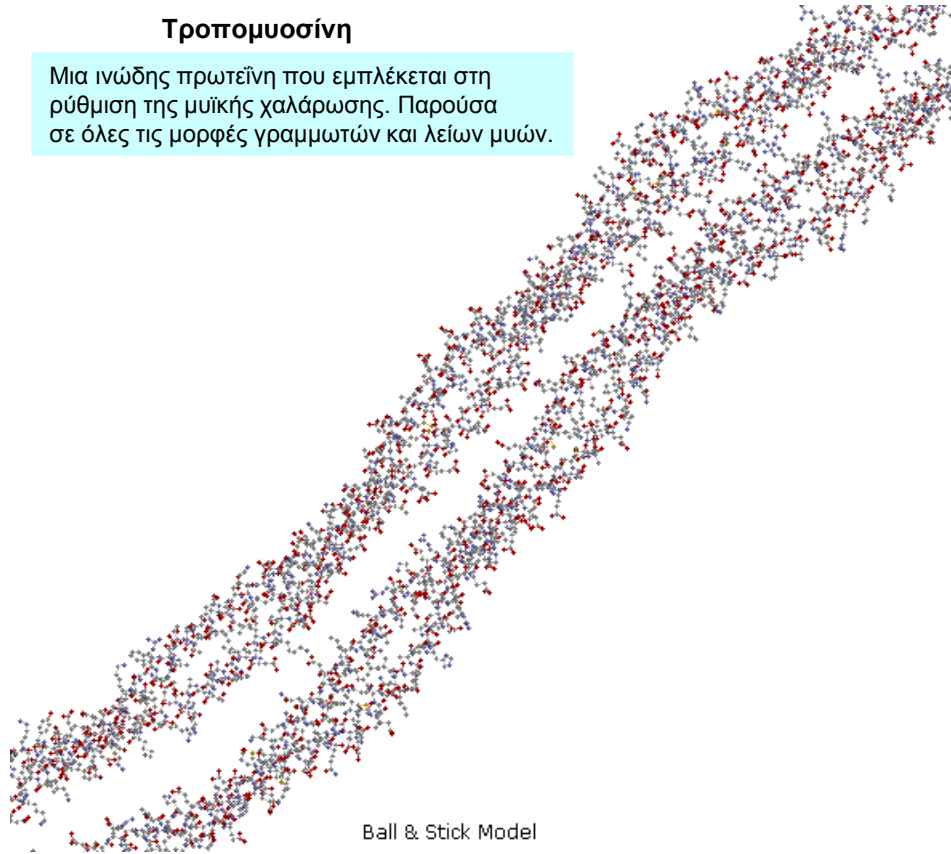
**ΕΙΚΟΝΑ 3.34 Μια στερεοδιάταξη συσπειρωμένου σπειράματος  $\alpha$ -ελίκων.** Οι δυο έλικες ελίσσονται η μία γύρω από την άλλη και σχηματίζουν μια υπερέλικά. Οι δομές αυτές βρίσκονται σε πολλές πρωτεΐνες, συμπεριλαμβανομένης της κερατίνης των μαλλιών, των φτερών, των νυχιών και των κεράτων.

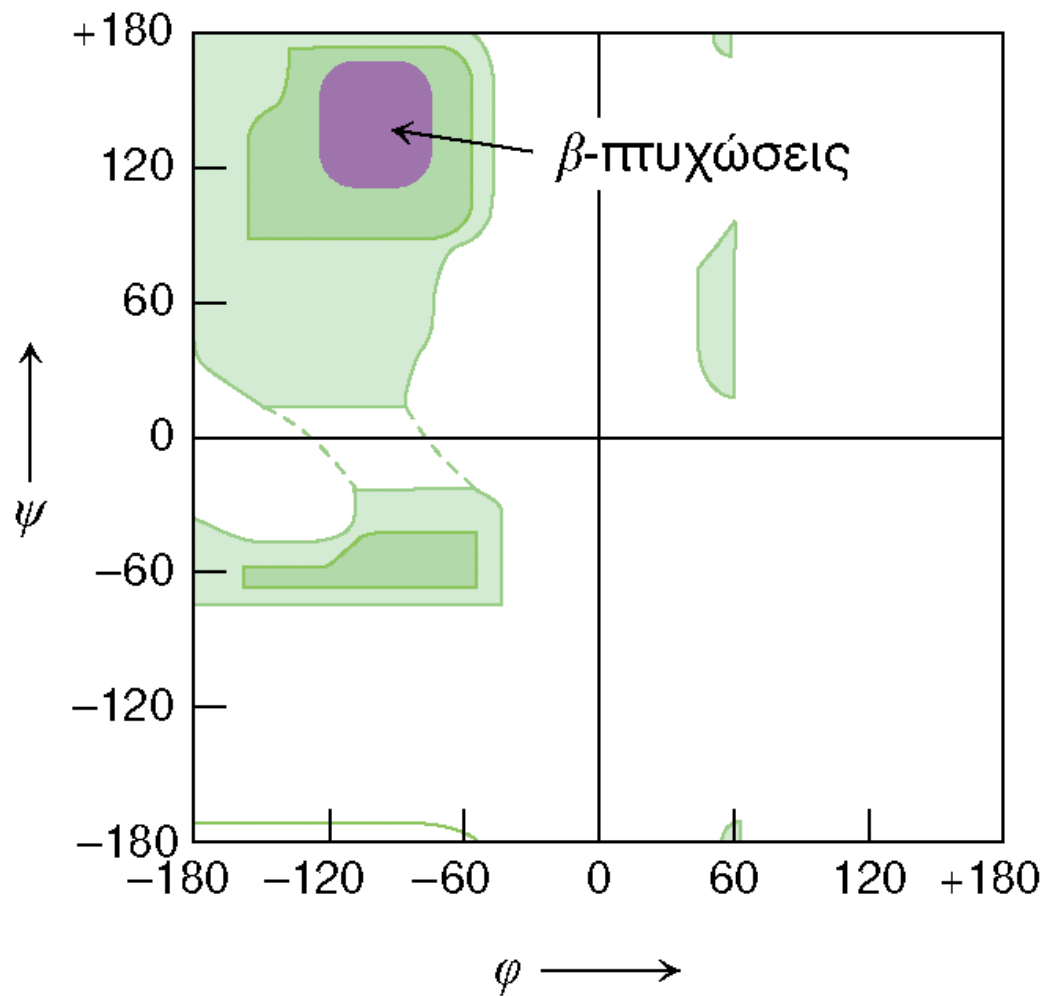


# Εμφάνιση της πρωτεΐνης

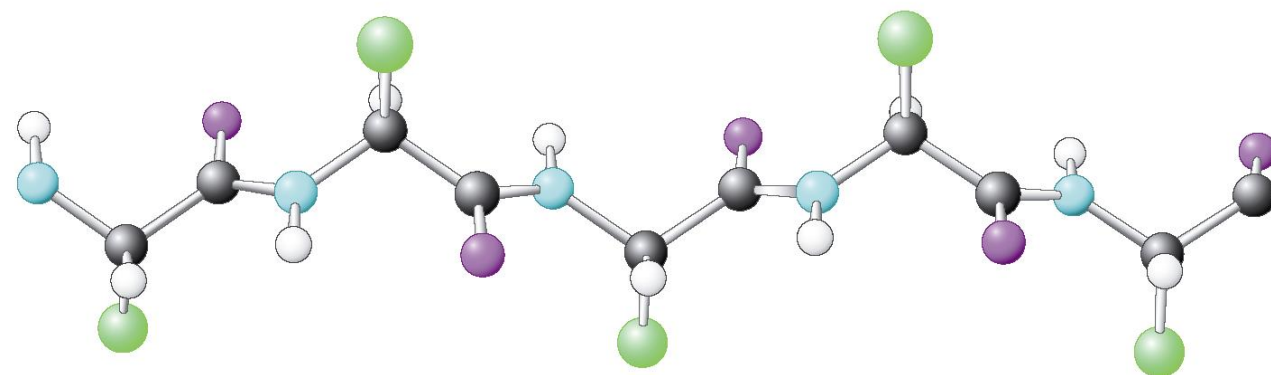
## Τροπομοσίνη

Μια ινώδης πρωτεΐνη που εμπλέκεται στη ρύθμιση της μυϊκής χαλάρωσης. Παρούσα σε όλες τις μορφές γραμμωτών και λείων μυών.

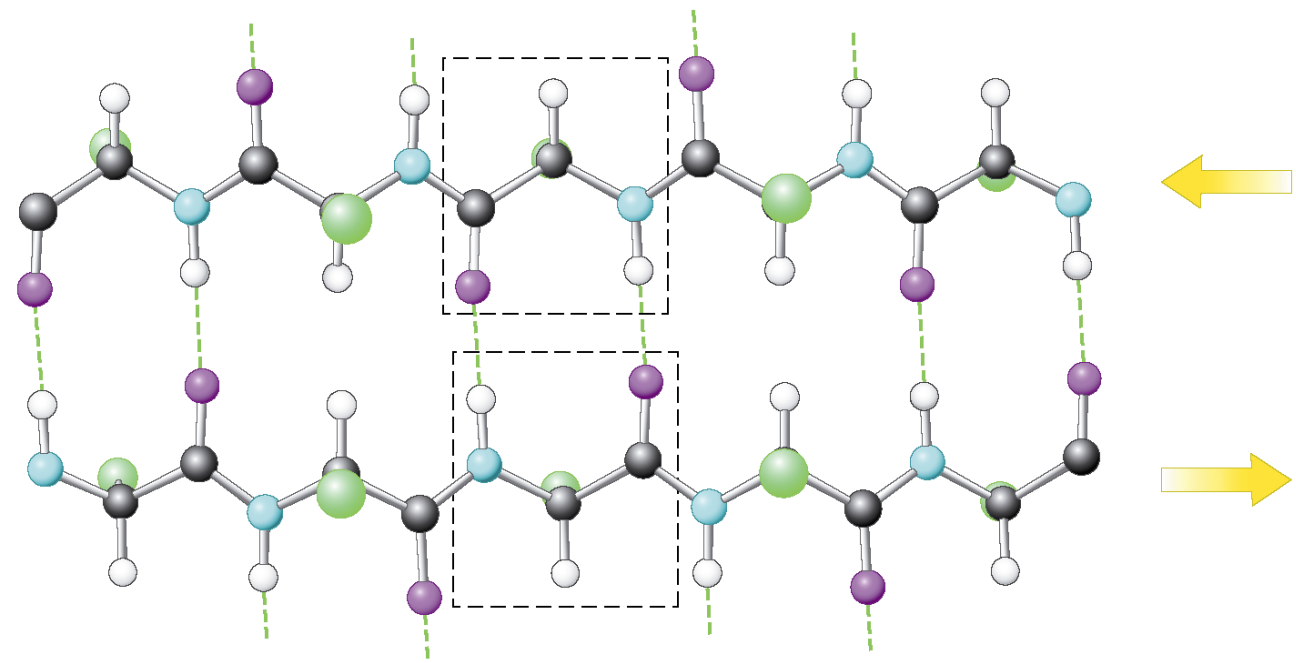




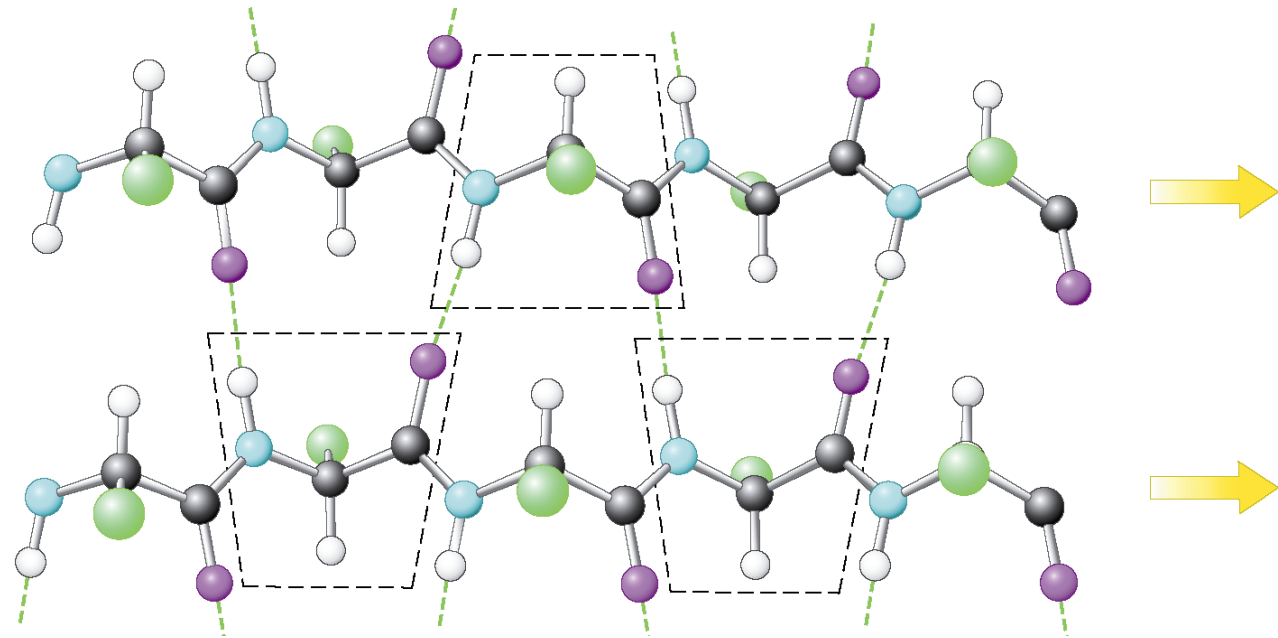
**ΕΙΚΟΝΑ 3.35** Διάγραμμα Ramachandran για τις  $\beta$ -πτυχώσεις. Στην κόκκινη περιοχή του διαγράμματος φαίνονται οι στερεοχημικά επιτρεπόμενες δομές απλωμένων  $\beta$ -πτυχώσεων.



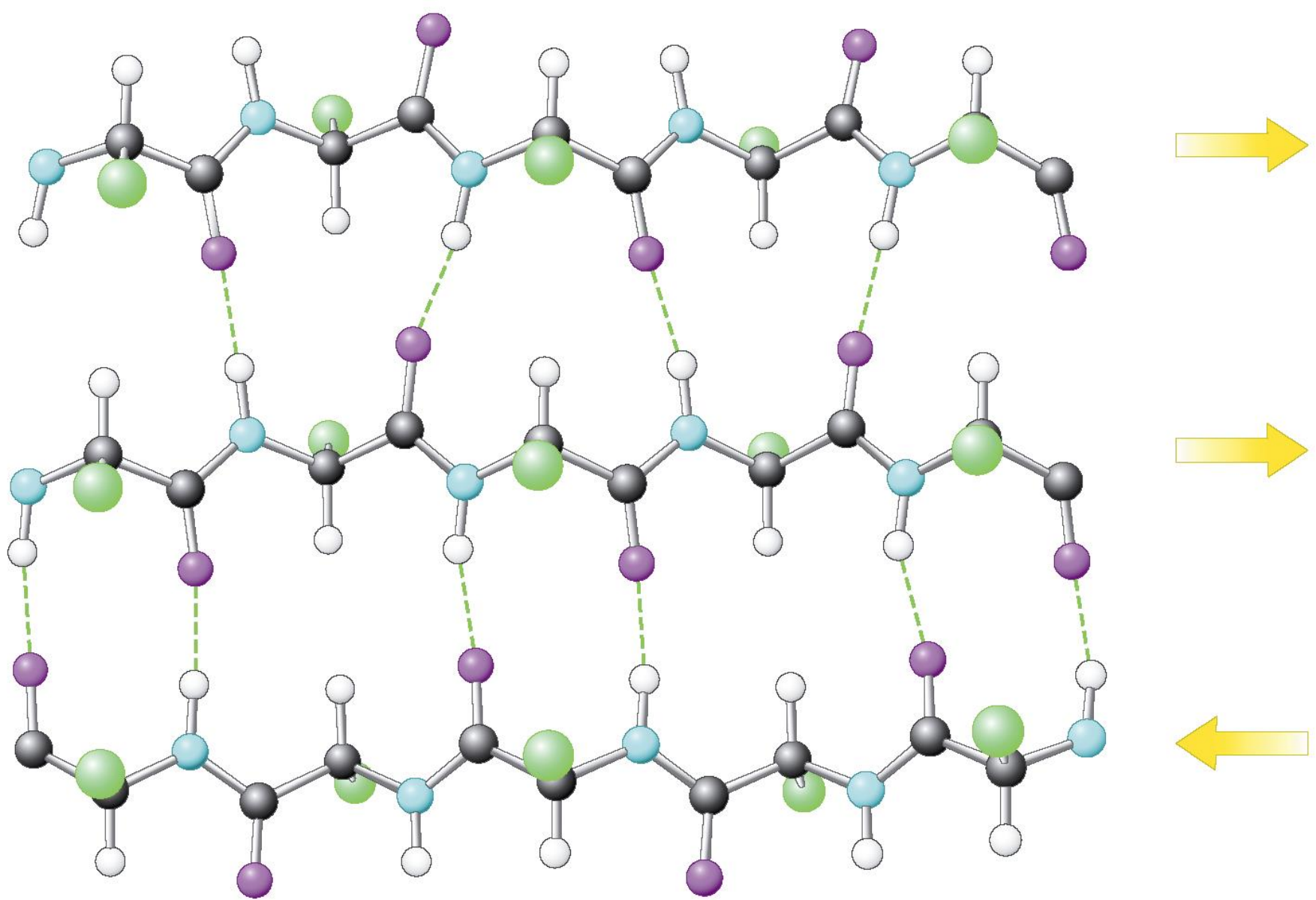
**ΕΙΚΟΝΑ 3.36** Η δομή της  $\beta$ -πύκωσης. Οι πλευρικές αλυσίδες (πράσινο) είναι κατ' εναλλαγὴν επάνω και κάτω από το επίπεδο της  $\beta$ -πύκωσης.



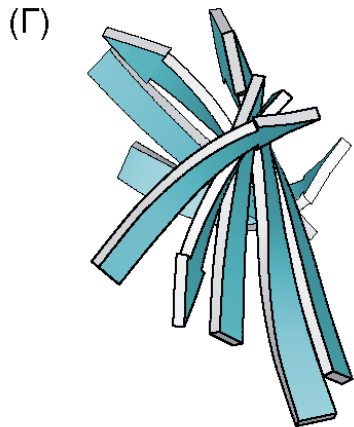
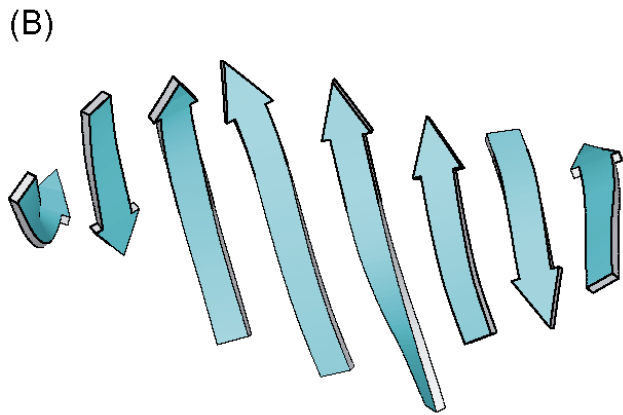
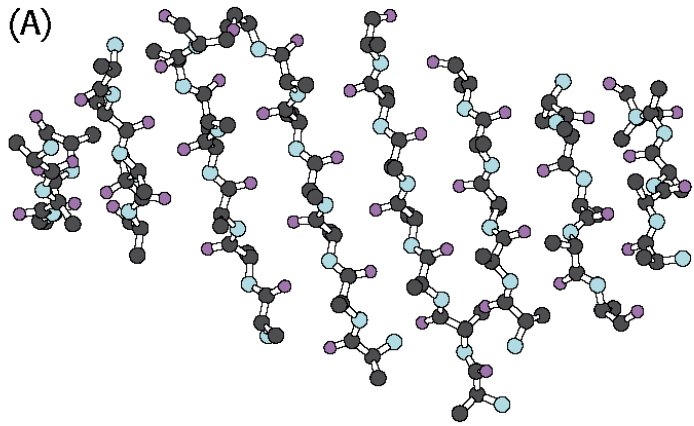
**ΕΙΚΟΝΑ 3.37** Μια αντιπαράλληλη β-επιφάνεια. Οι γειτονικές β-πτυχώσεις έχουν αντίθετες κατευθύνσεις. Οι δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των ομάδων NH και CO συνδέουν το κάθε αμινοξύ με ένα και μόνο αμινοξύ στη γειτονική β-πτυχώση, σταθεροποιώντας τη δομή.



**ΕΙΚΟΝΑ 3.38 Μια παράλληλη β-επιφάνεια.**  
Οι γειτονικές β-πτυχώσεις έχουν την ίδια κατεύθυνση. Οι δεσμοί υδρογόνου συνδέουν κάθε αμινοξύ της μιας πτύκωσης με δύο διαφορετικά αμινοξέα στη γειτονική πτύκωση.

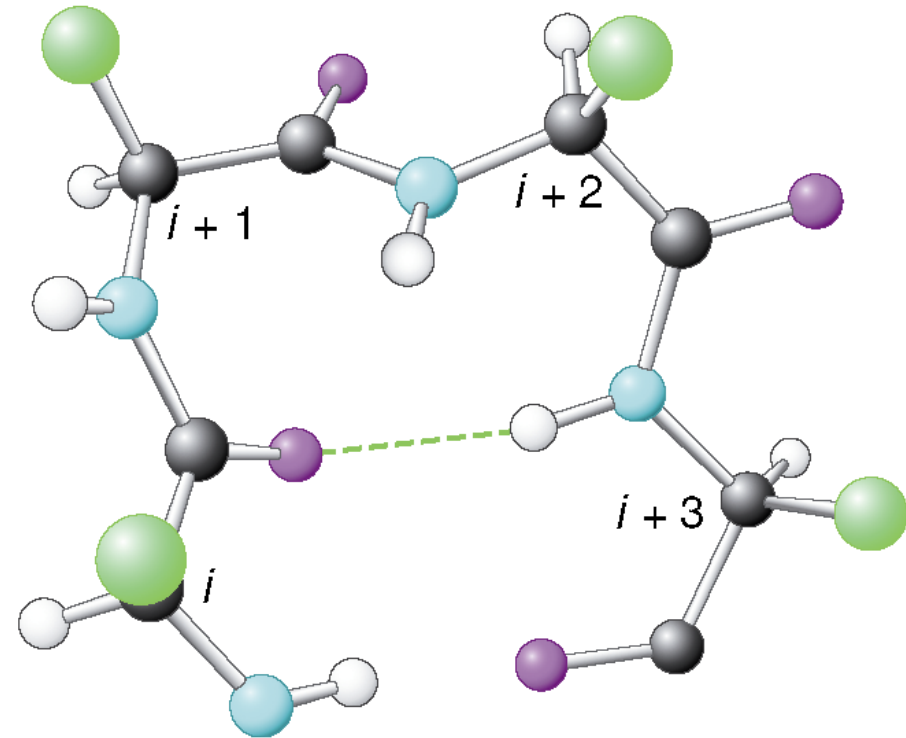


ΕΙΚΟΝΑ 3.39 Δομή μιας μεικτής β-επιφάνειας.

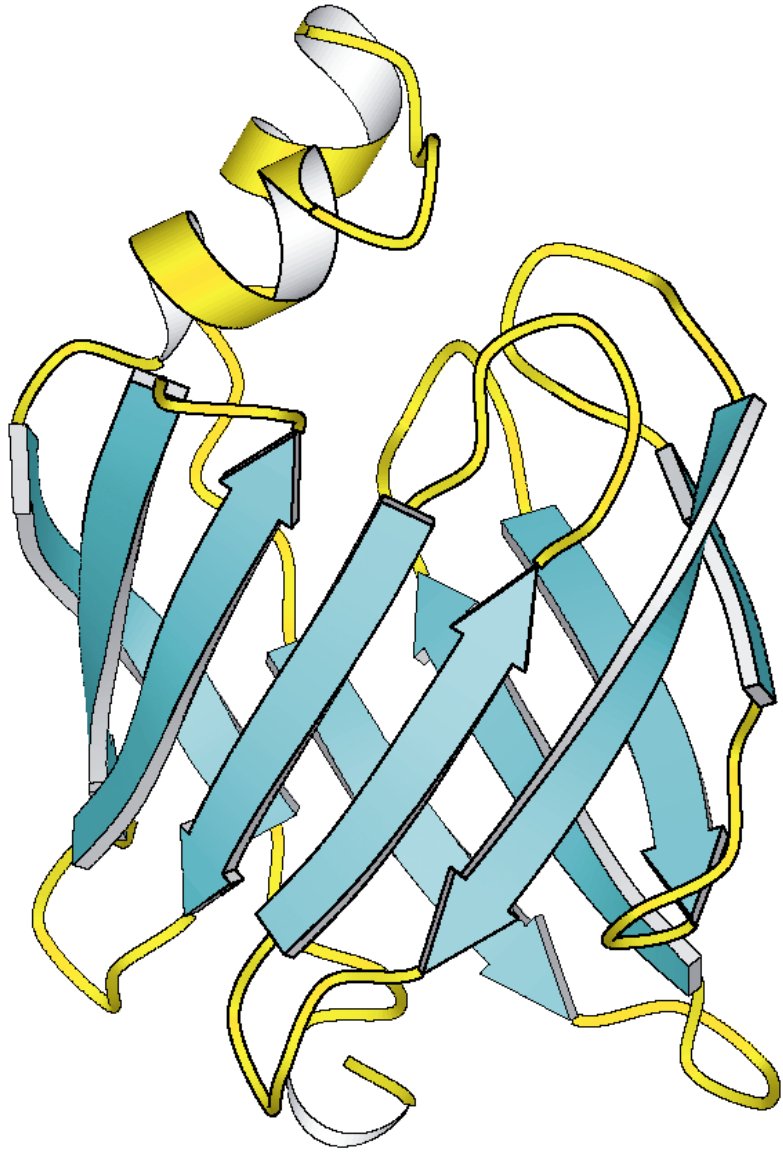


**ΕΙΚΟΝΑ 3.40** Μια  $\beta$ -επιφάνεια όπου η κάθε πτύκωση είναι ελαφρώς στριμμένη σε σχέση με την προηγούμενη. (Α) Μοντέλο με σφαίρες και ράβδους. (Β) Σχηματικό μοντέλο. (Γ) Σχηματική διαμόρφωση που έχει στραφεί κατά  $90^\circ$  για να εμφανίσει καλύτερα το στρίψιμο.

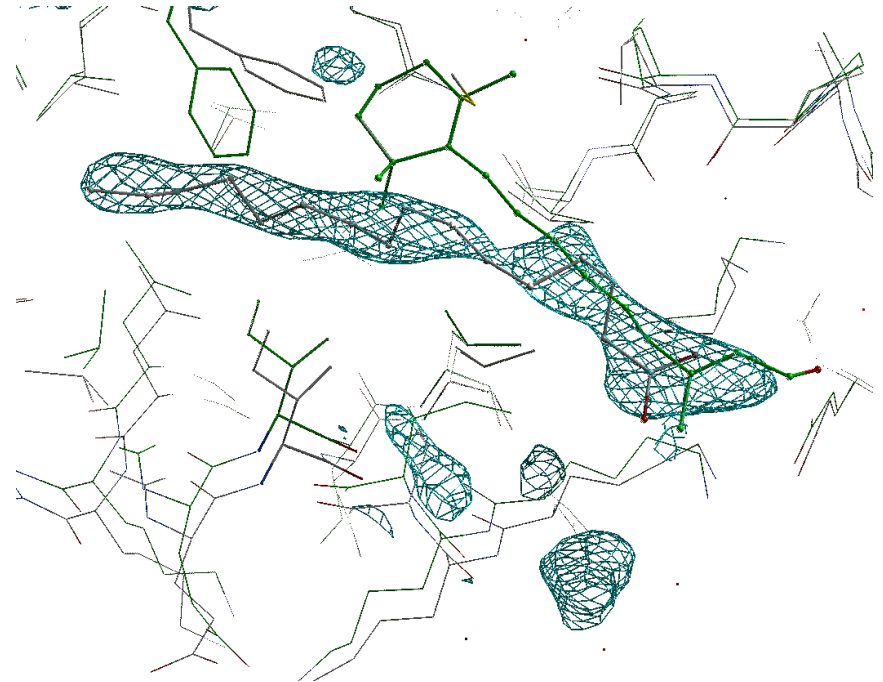
**ΕΙΚΟΝΑ 3.42** Η δομή μιας στροφής αναστροφής της αλυσίδας. Η ομάδα CO του καταλοίπου  $i$  της πολυπεπτιδικής αλυσίδας δεσμεύεται με δεσμό υδρογόνου στην ομάδα NH του καταλοίπου  $i + 3$  και σταθεροποιεί τη στροφή.



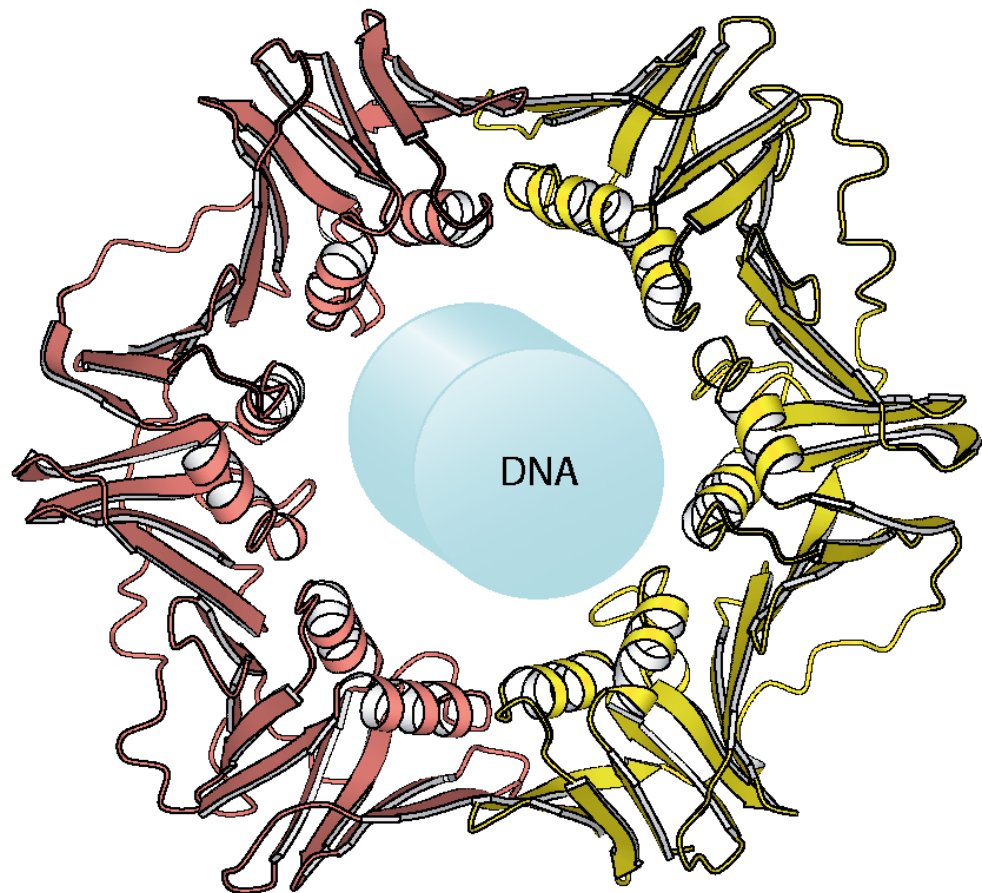




**ΕΙΚΟΝΑ 3.41** Μια πρωτεΐνη πλούσια σε  $\beta$ -επιφάνειες. Η δομή μιας πρωτεΐνης που δεσμεύει λιπαρά οξέα.

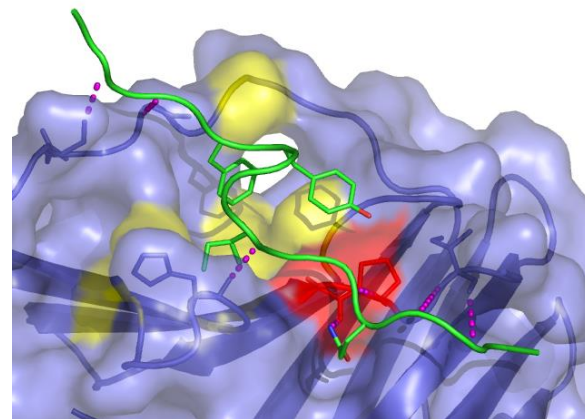


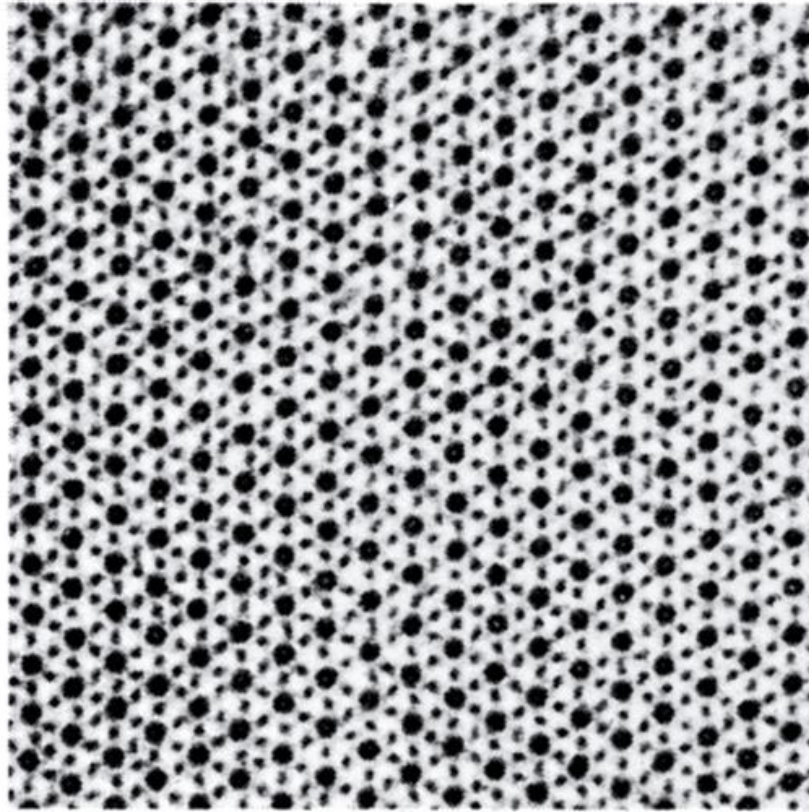
# Λειτουργία Πρωτεϊνών



## ΕΙΚΟΝΑ 3.1 Η δομή καθορίζει τη

**λειτουργία.** Ένα πρωτεϊνικό συστατικό του μηχανισμού αντιγραφής του DNA περιβάλλει μια περιοχή της διπλής έλικας του DNA. Η δομή της πρωτεΐνης επιτρέπει σε ένα μεγάλο τμήμα του DNA να αντιγραφεί χωρίς να απομακρυνθεί ο μηχανισμός από το DNA.



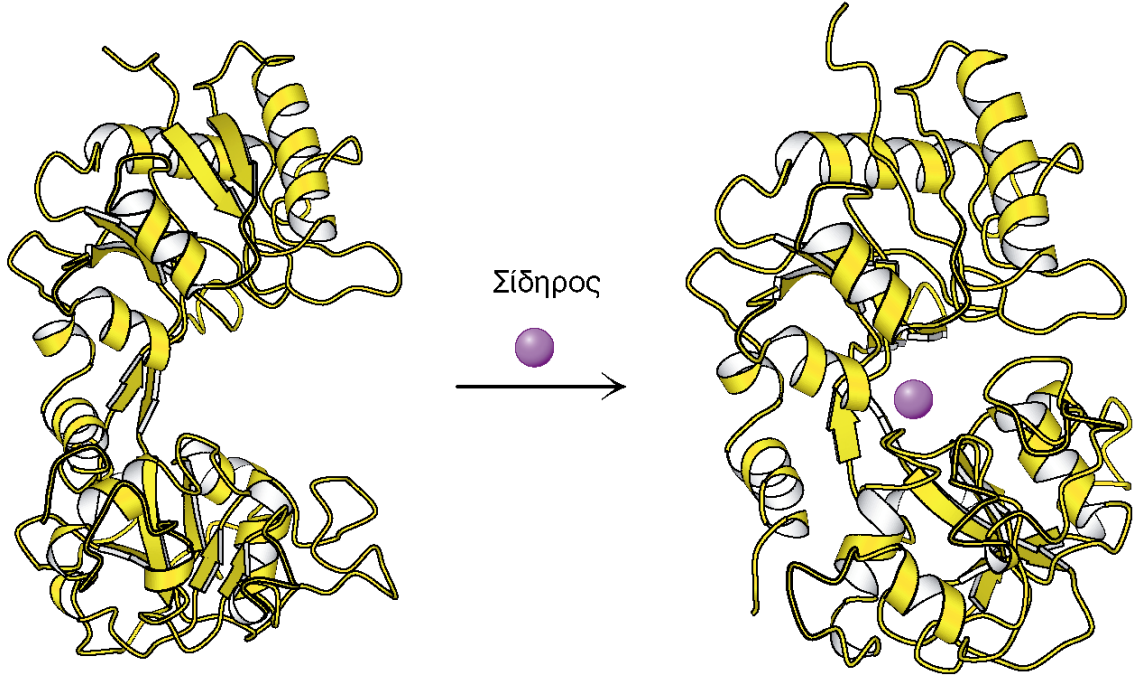


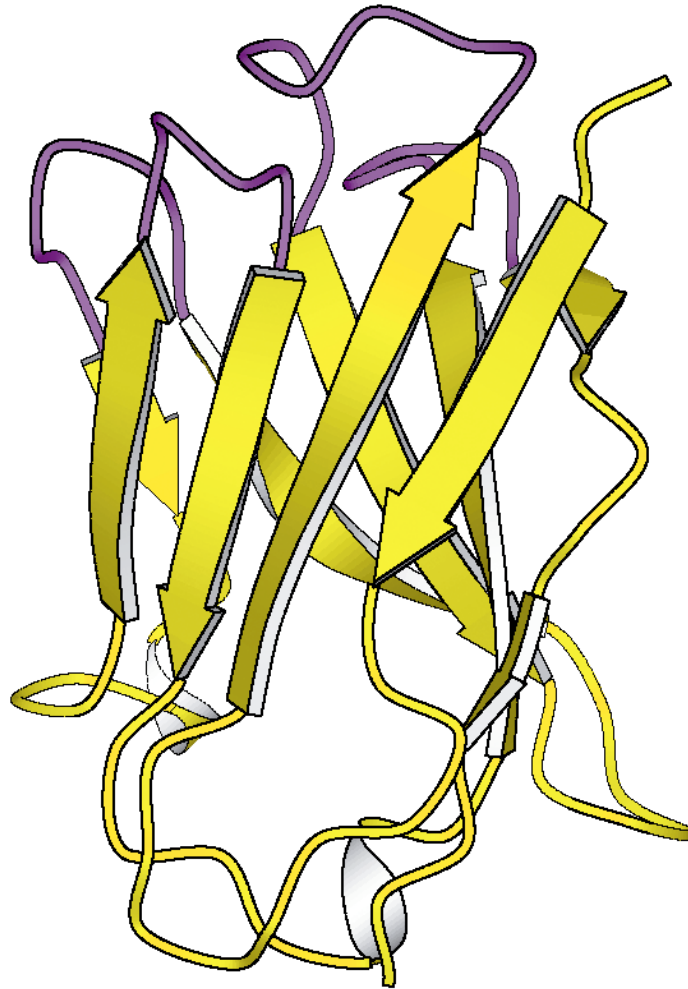
**ΕΙΚΟΝΑ 3.2 Ένα πολύπλοκο συσσωμάτωμα πρωτεΐνης.** Μια ηλεκτρονιομικρογραφία τομής ιστού εντόμου εμφανίζει εξαγωνική διάταξη που οφείλεται σε δύο πρωτεϊνικά νημάτια. [Ευγενική προσφορά Dr. Michael Reedy].



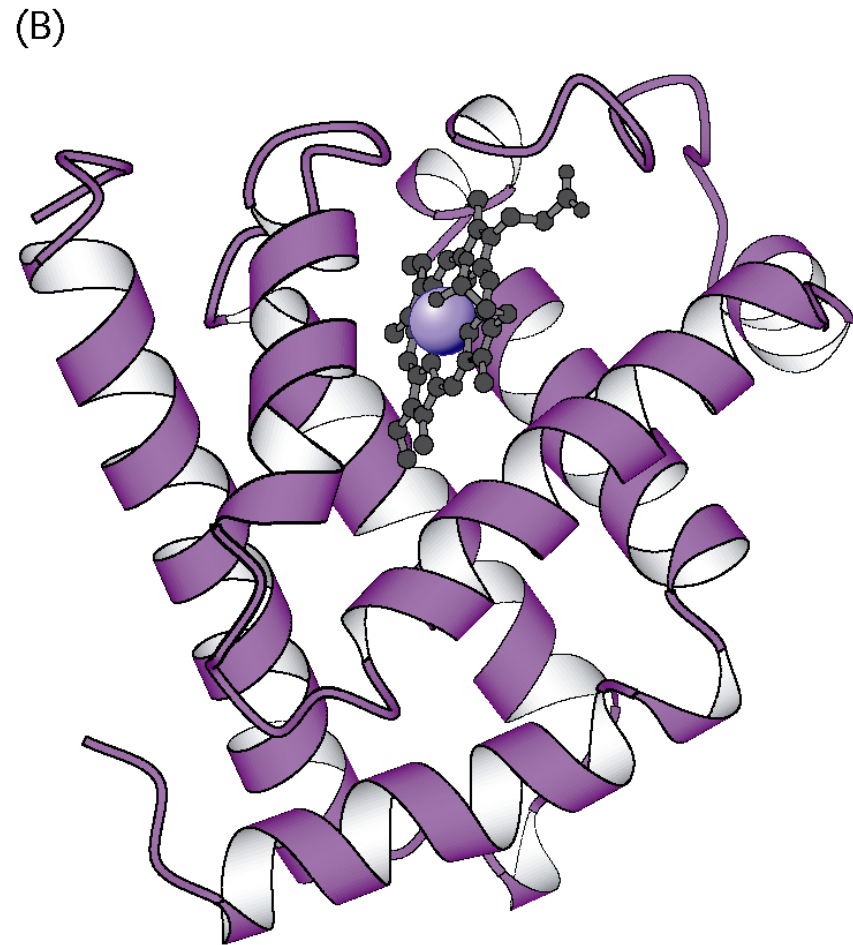
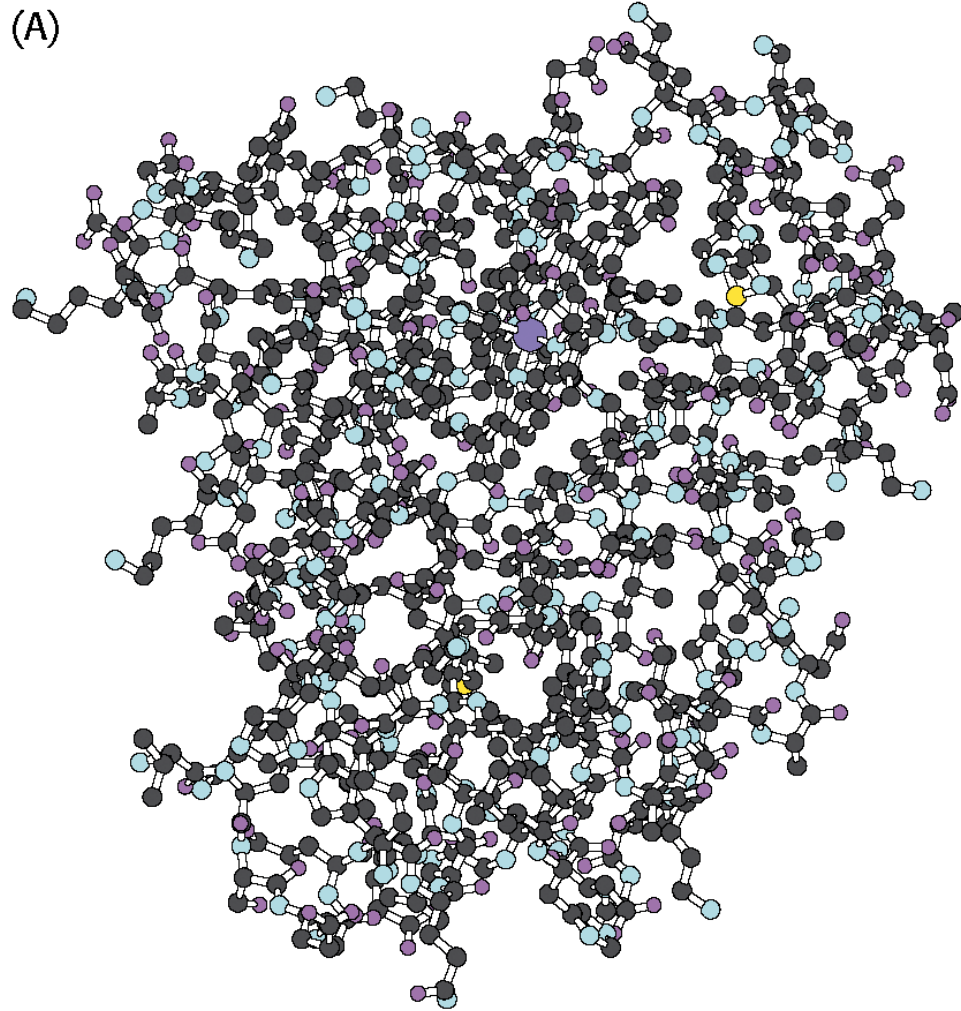
**ΕΙΚΟΝΑ 3.3 Ευκαμψία και λειτουργία.**

Η πρωτεΐνη λακτοφερρίνη όταν δεσμεύει σίδηρο αλλάζει δομή, επιτρέποντας έτσι σε άλλα μόρια να ξεχωρίσουν το μόριο που έχει σίδηρο από εκείνο που δεν έχει.



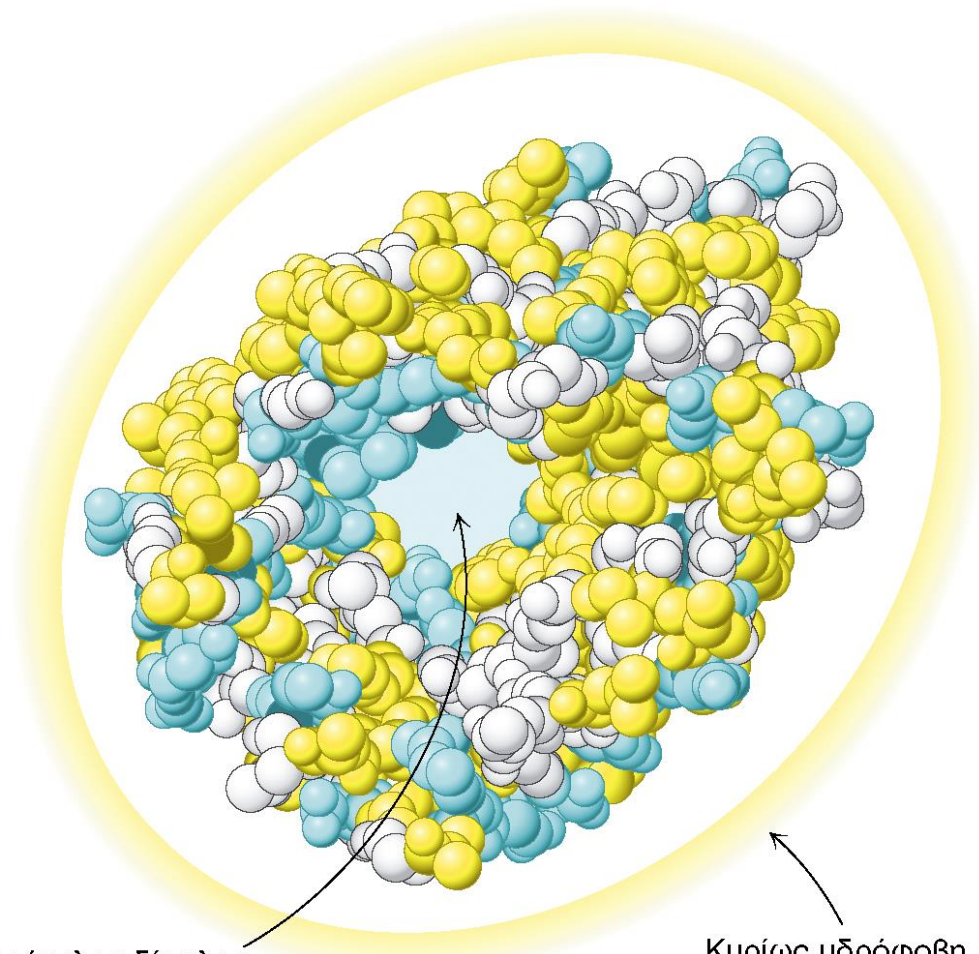


**ΕΙΚΟΝΑ 3.43** Οι θηλιές στην επιφάνεια μιας πρωτεΐνης. Ένα τμήμα του μορίου του αντισώματος έχει θηλιές στην επιφάνειά του (κόκκινο χρώμα) που αλληλεπιδρούν με άλλα μόρια.



**ΕΙΚΟΝΑ 3.44 Η τριδιάστατη δομή της μυοσφαιρίνης.** (Α) Το μοντέλο με σφαίρες και ράβδους δείχνει όλα τα άτομα εκτός του υδρογόνου και αποκαλύπτει πολλές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αμινοξέων. (Β) Η σχηματική απεικόνιση φανερώνει ότι η πρωτεΐνη αποτελείται κυρίως από  $\alpha$ -έλικες. Η ομάδα της αίμης φαίνεται με μαύρο ενώ ο σίδηρος φαίνεται ως πορφυρή σφαίρα.





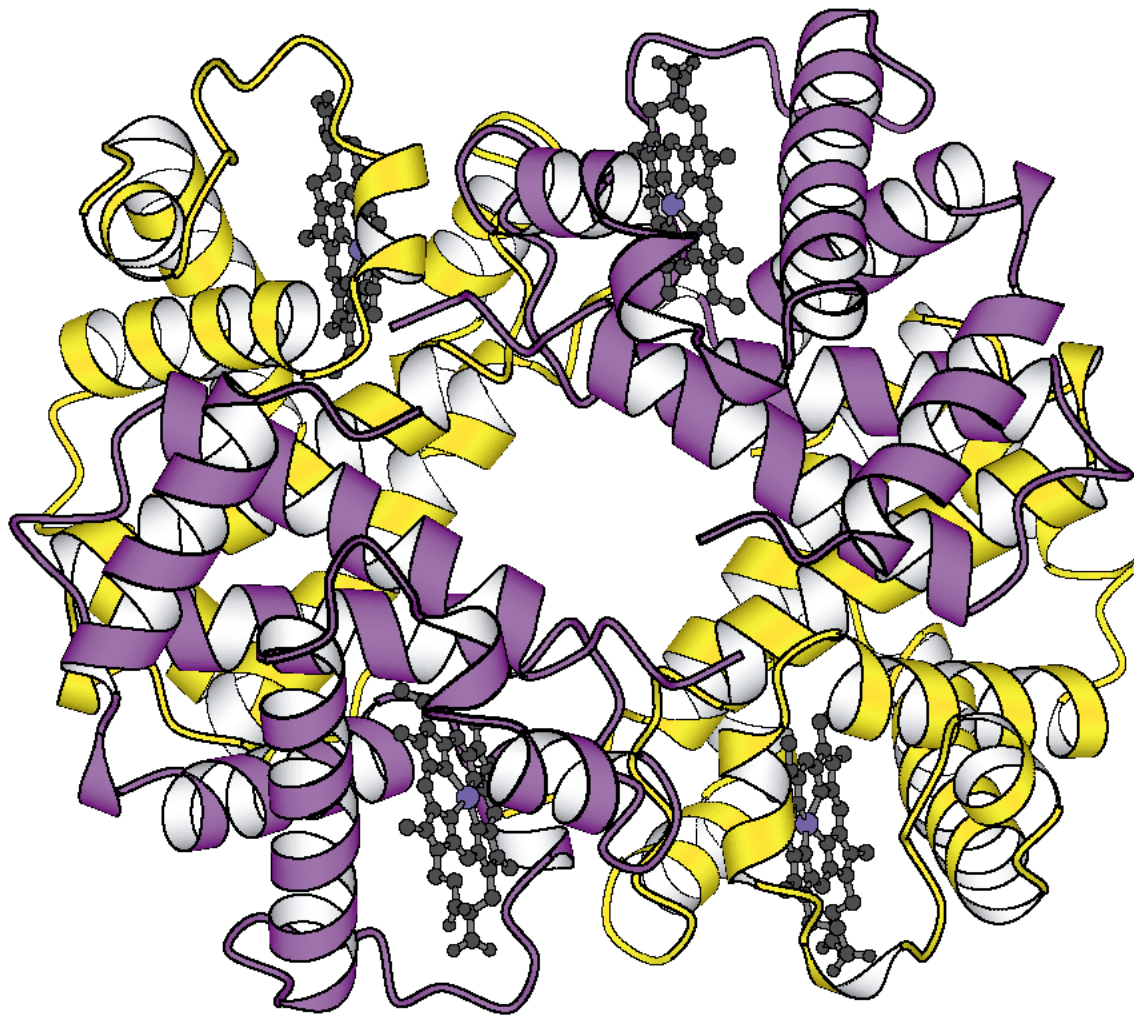
Υδρόφιλος διάυλος  
γεμάτος με νερό

Κυρίως υδρόφοβη  
εξωτερική επιφάνεια

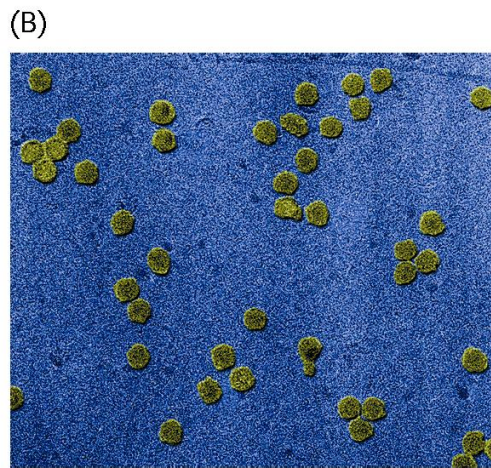
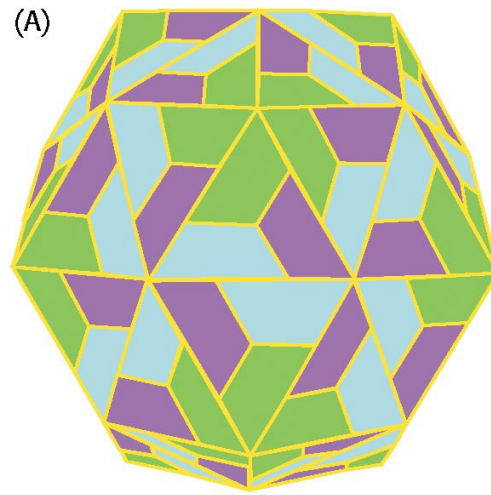


**ΕΙΚΟΝΑ 3.46 Η πορίνη έχει κατανομή αμινοξέων «μέσα-έξω».** Το εξωτερικό της πορίνης (που έρχεται σε επαφή με υδρόφοβα τμήματα των μεμβρανών) καλύπτεται κυρίως από υδρόφοβα κατάλοιπα, ενώ το κέντρο περιλαμβάνει έναν διάυλο γεμάτο νερό που απαρτίζεται από φορτισμένα και πολικά αμινοξέα.





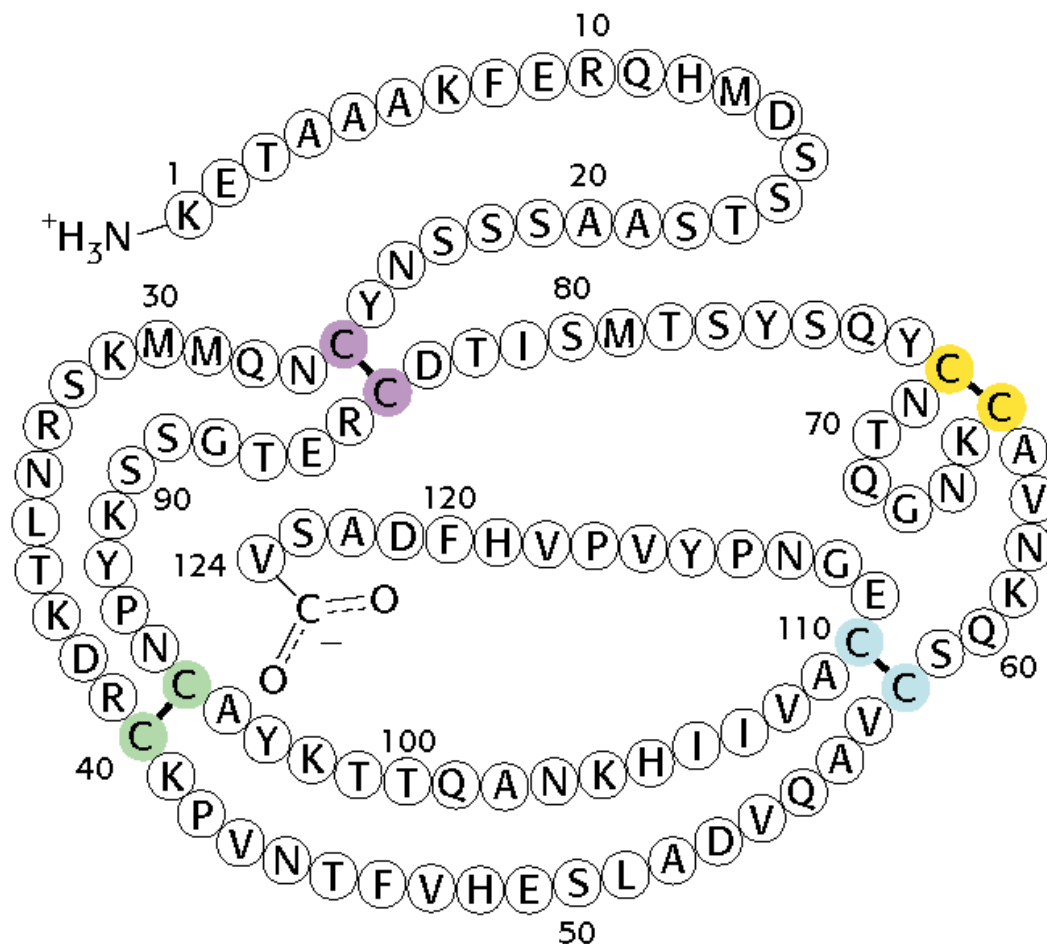
**ΕΙΚΟΝΑ 3.49** Το τετραμερές της ανθρώπινης αιμοσφαιρίνης είναι  $\alpha_2\beta_2$ . Η δομή των δύο ίδιων υπομονάδων  $\alpha$  (κόκκινο) μοιάζει αλλά δεν είναι ίδια με εκείνη των δύο ίδιων υπομονάδων  $\beta$  (κίτρινο). Το μόριο περιέχει τέσσερις ομάδες αίμης (μαύρο· με πορφυρό το άτομο του σιδήρου).



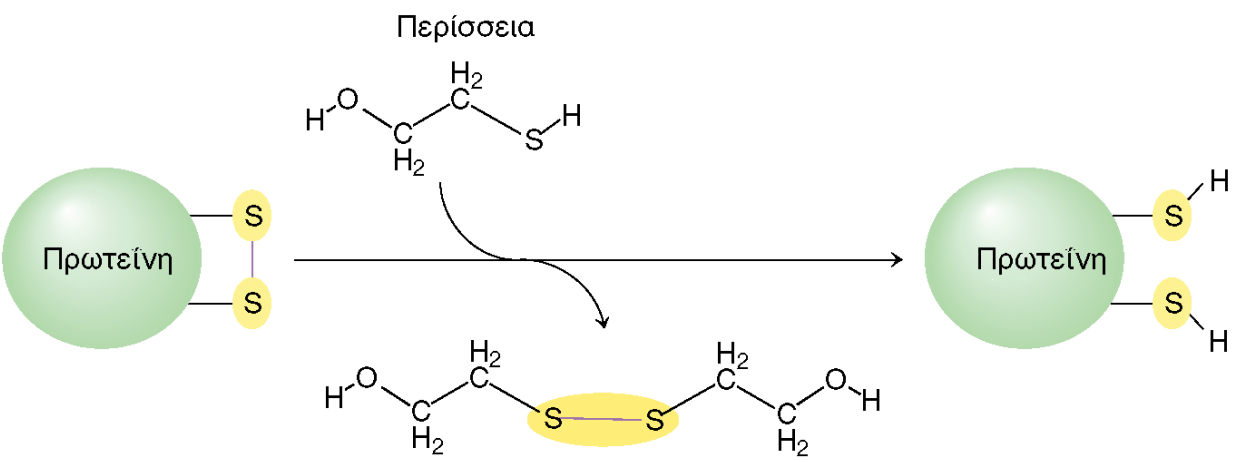
**ΕΙΚΟΝΑ 3.50 Πολύπλοκη τεταρτοταγής δομή.**

Το κάλυμμα του ρινοϊού αποτελείται από 60 αντίγραφα κάθε μίας από τις τέσσερις υπομονάδες.

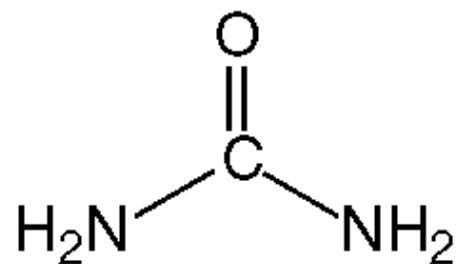
(A) Σχηματική απεικόνιση που εμφανίζει τρεις τύπους υπομονάδων (σε χρώματα κόκκινο, μπλε και πράσινο) όπως φαίνονται από το εξωτερικό του ιού. (B) Ηλεκτρονιομικρογραφία σωματιδίων του ρινοϊού. [Ευγενική προσφορά Norm Olson, Dept. of Biological Sciences, Purdue University.]



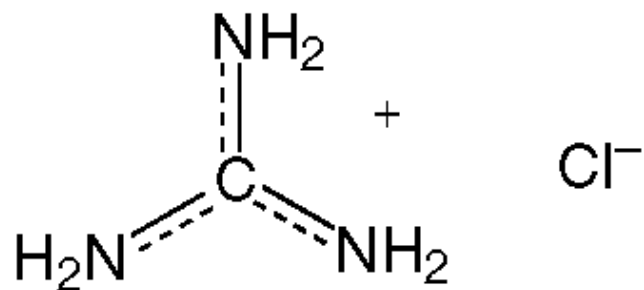
**ΕΙΚΟΝΑ 3.51 Η αλληλουχία αμινοξέων της Βό-  
ειας ριβονουκλεάσης.** Οι τέσσερις δισουλφιδι-  
κοί δεσμοί φαίνονται με χρώματα. [Κατά C.H.W.  
Hirs, S. Moore και W.H. Stein, *J. Biol. Chem.*,  
235 (1960) 633.]



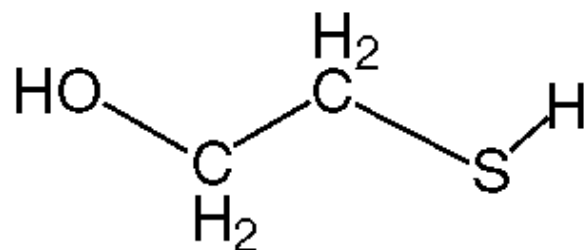
**ΕΙΚΟΝΑ 3.52** Ο ρόλος της β-μερκαπτοαιθανόλης στην αναγωγή δισουλφιδικών δεσμών. Σημειώνεται ότι ενώ οι δισουλφιδικοί δεσμοί ανάγονται, η β-μερκαπτοαιθανόλη οξειδώνεται και σχηματίζει διμερή.



**Ουρία**

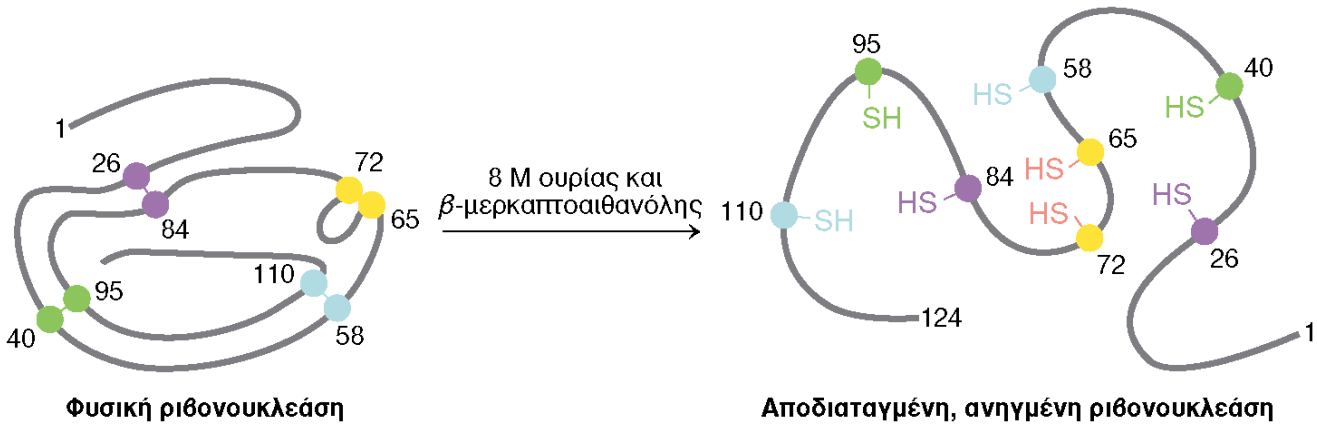


**Υδροχλωρική γουανιδίνη**

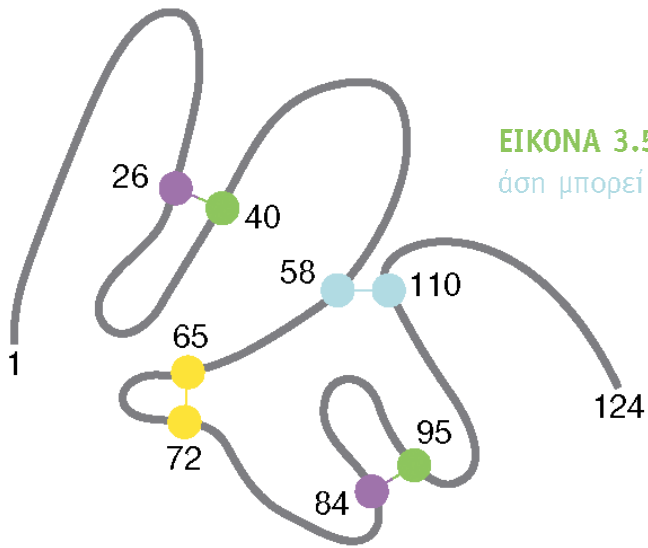


***β*-Μερκαπτοαιθανόλη**

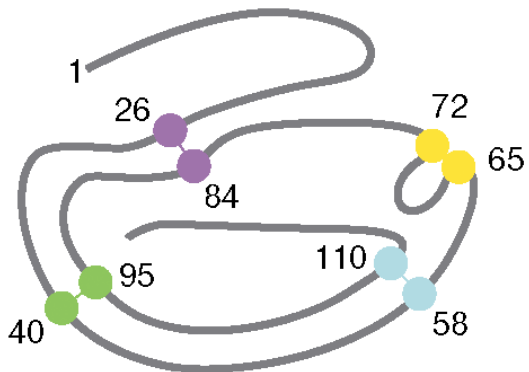
ΕΙΚΟΝΑ 3.53 Αναγωγή και αποδιάταξη της ριβονουκλεάσης



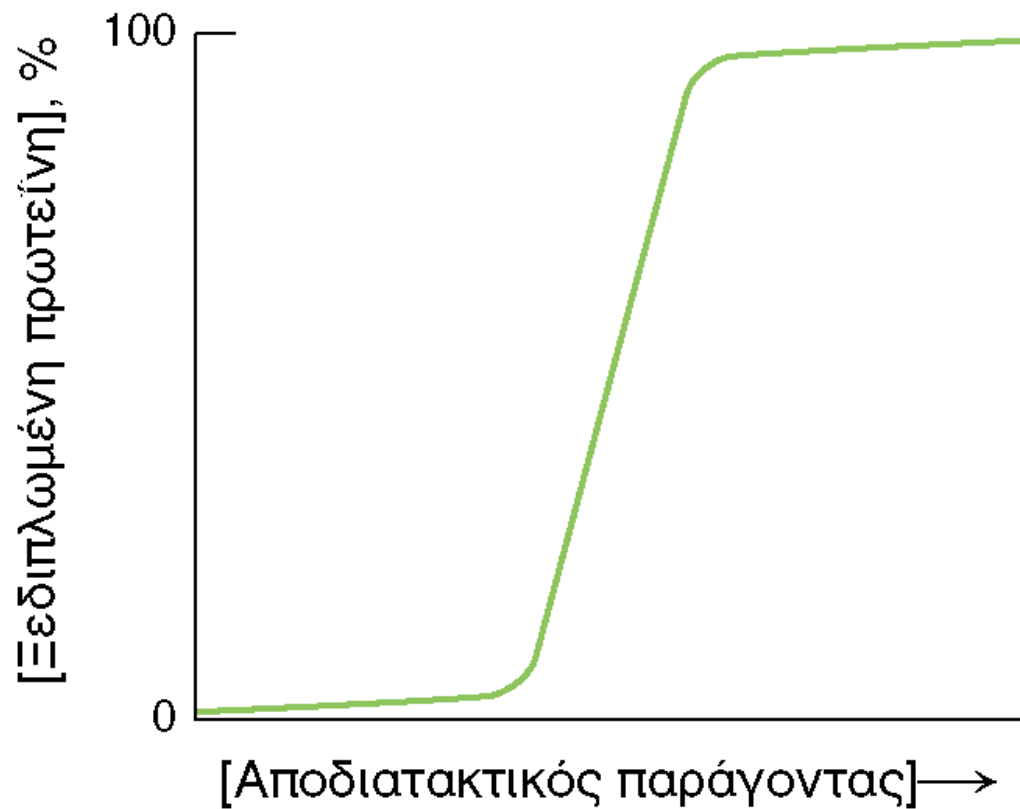
**ΕΙΚΟΝΑ 3.54** Ανάκτηση του σωστού σχηματισμού των δισουλφιδικών ζευγών. Η φυσική ριβονουκλεάση μπορεί να διαμορφωθεί από ανακατεμένη ριβονουκλεάση όταν υπάρχουν ίχνη β-μερκαπτοαιθανόλης.



**Ανακατεμένη ριβονουκλεάση**

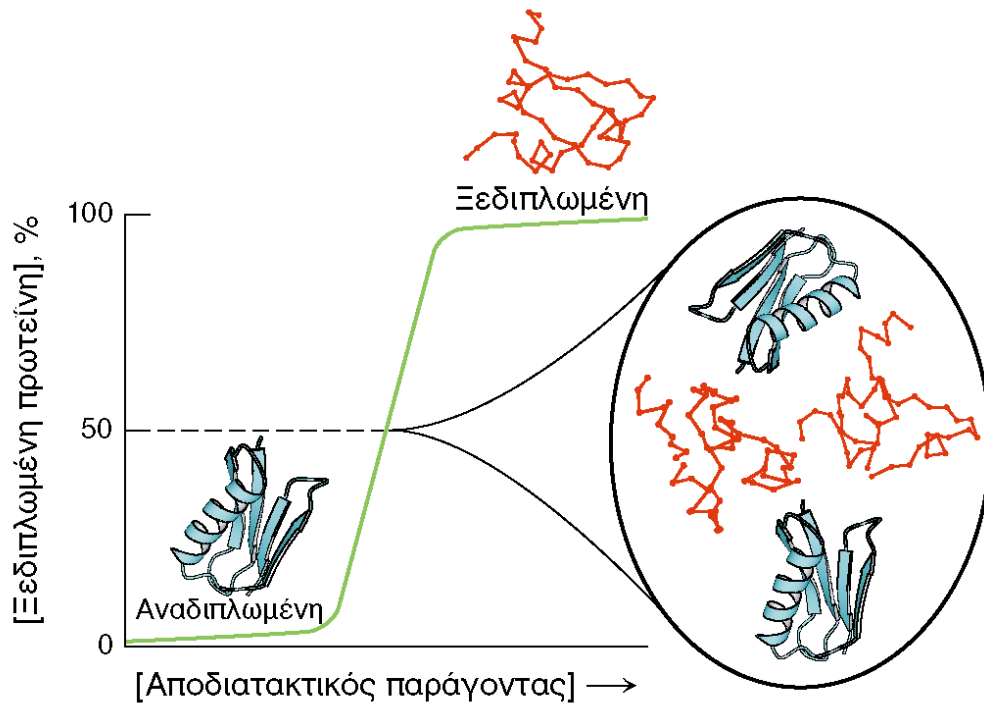


**Φυσική ριβονουκλεάση**



**ΕΙΚΟΝΑ 3.56** Η μετάπτωση από την αναδιπλωμένη στην ξεδιπλωμένη κατάσταση. Οι περισσότερες πρωτεΐνες εμφανίζουν μια έντονη μετάπτωση από την αναδιπλωμένη στην ξεδιπλωμένη κατάσταση όταν αντιμετωπίζουν αυξανόμενες συγκεντρώσεις αποδιατακτικών παραγόντων.

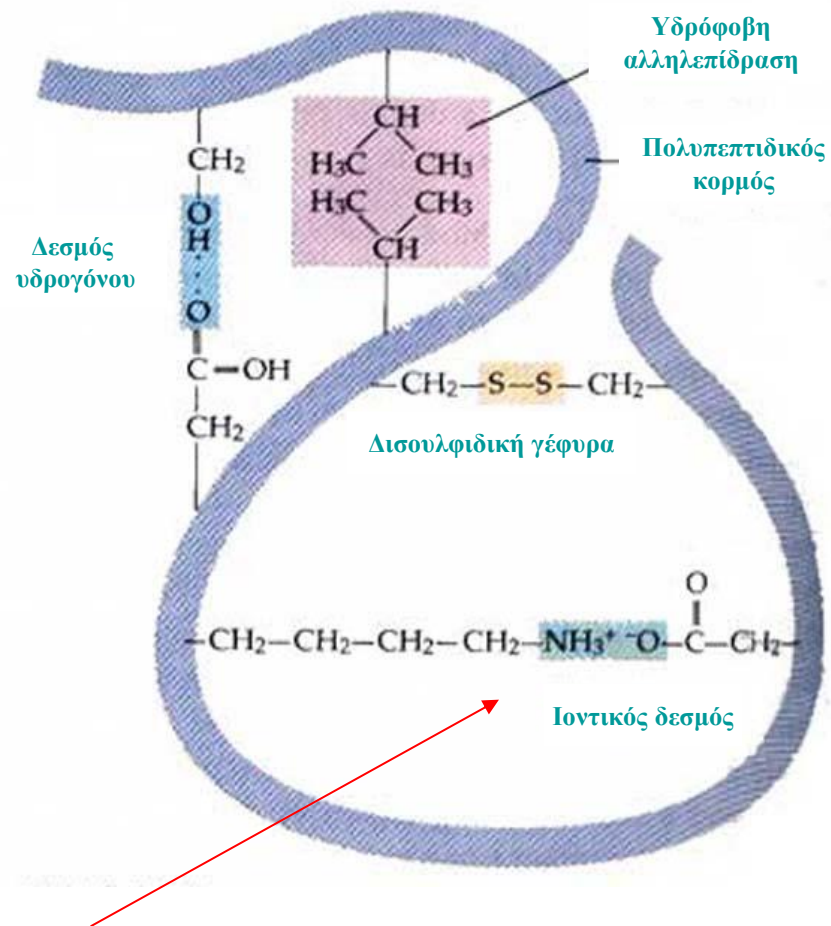
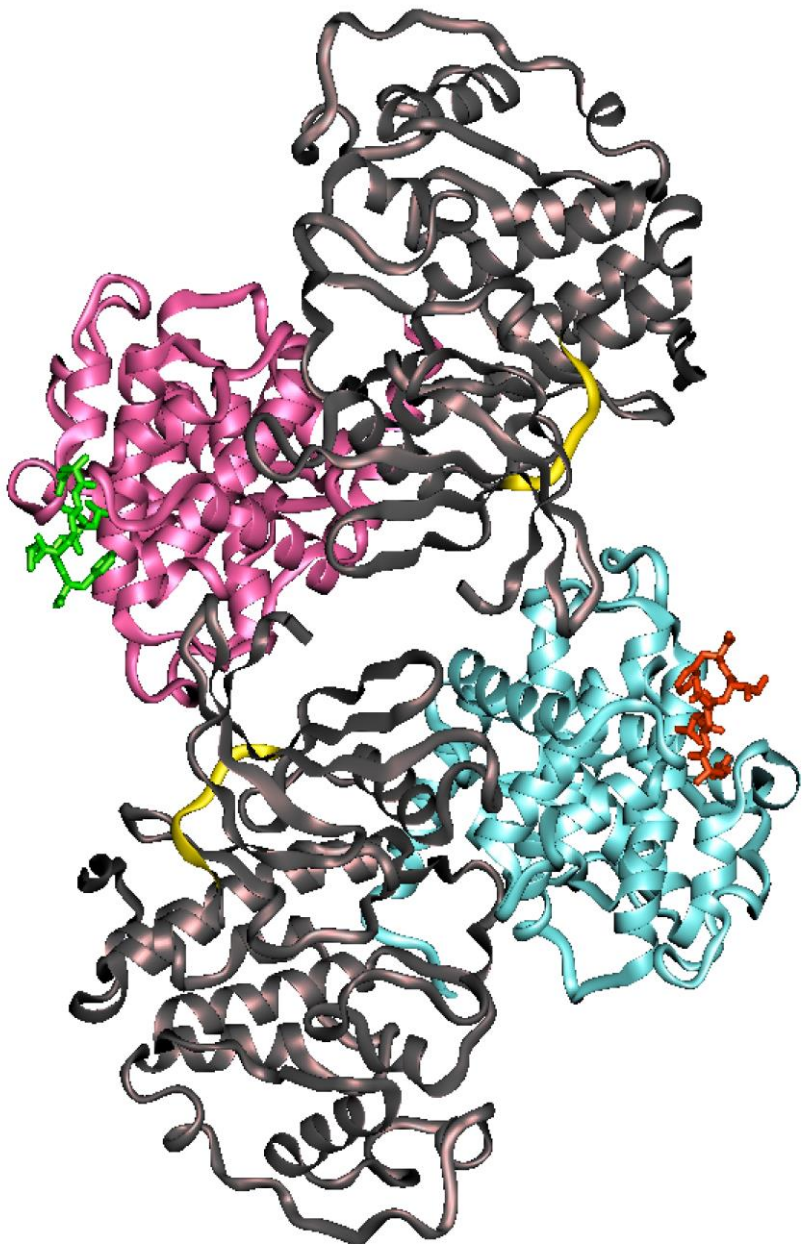




**ΕΙΚΟΝΑ 3.57** Συστατικά πρωτεϊνικού διαλύματος που βρίσκεται σε κατάσταση μερικού ξεδιπλώματος. Στην περίπτωση διαλύματος πρωτεΐνης η οποία είναι μισοξεδιπλωμένη, το διάλυμα αυτό περιέχει 50% ξεδιπλωμένα και 50% αναδιπλωμένα μόρια.

# Πρωτεϊνική δομή

Γιατί η πρωτεΐνη παίρνει αυτή τη μορφή?

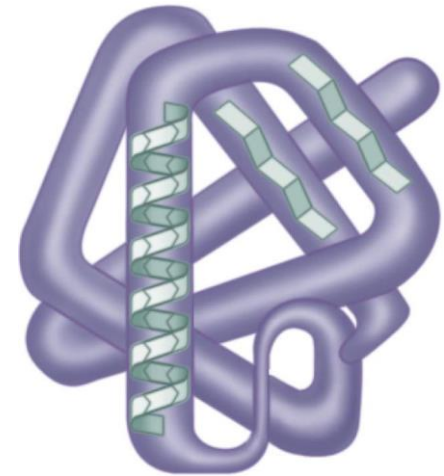


Τι επίδραση μπορεί να έχει το pH?

# Φυσικές ιδιότητες

- **Ισοηλεκτρικό σημείο**
- **Διαλυτότητα**
- **Ζελατινοποίηση**
  - Συγκράτηση μεγάλης ποσότητας νερού στο πλέγμα
- **Υδρόλυση**
  - με οξέα, βάσεις ή ένζυμα
  - Θέρμανση
- **Μετουσίωση**
  - Άλατα
  - Θερμοκρασία
  - pH
  - Οργανικοί διαλύτες
  - Βαρέα μέταλλα
  - Αναγωγικά αντιδραστήρια → σπάνε τον δεσμό S-S

Tertiary structure of protein



# Μετουσίωση : η μεταβολή της τριτοταγούς δομής των πρωτεϊνών

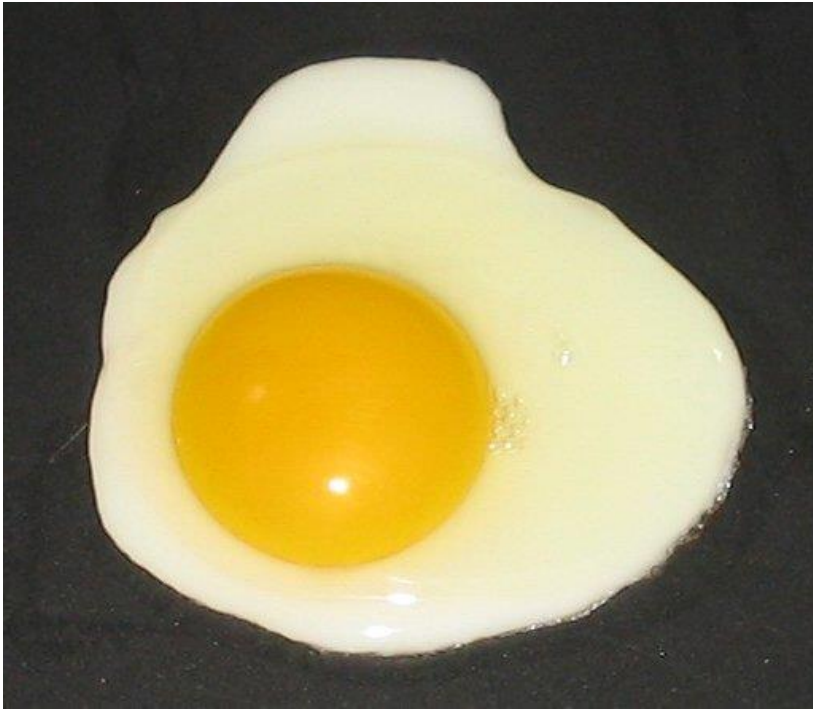


Αλλαγές στις φυσικοχημικές ιδιότητες των  
διαλυτών πρωτεϊνών

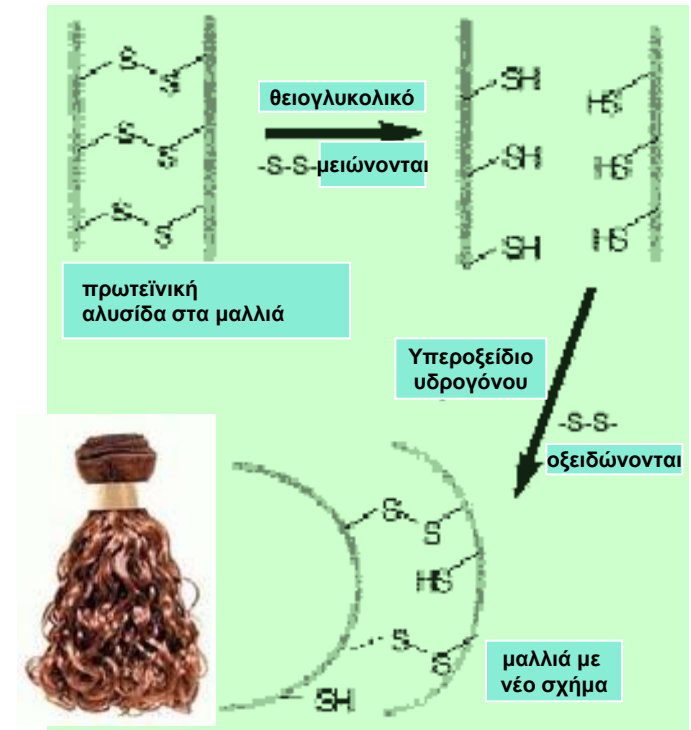


- ✚ Μείωση διαλυτότητας
- ✚ Σχηματισμός πηκτών
- ✚ Αύξηση ιξώδους
- ✚ Αύξηση στροφικής ικανότητας
- ✚ Απώλεια ενζυμικής δραστηκότητας.

# Παραδείγματα μετουσίωσης



Μη αντιστρεπτή μετουσίωση των πρωτεϊνών του αυγού και απώλεια της διαλυτότητας, εξαιτίας της υψηλής θερμοκρασίας (κατά το μαγείρεμα)



Το σχήμα των μαλλιών μπορεί να αλλάξει και να διαρκέσει αρκετή ώρα αλλάζοντας τους δεσμούς Θείου (S-S). Μικρά μόρια που περιέχουν θείο όπως η θειογλυκολάτη μπορούν να βοηθήσουν σε αυτό.

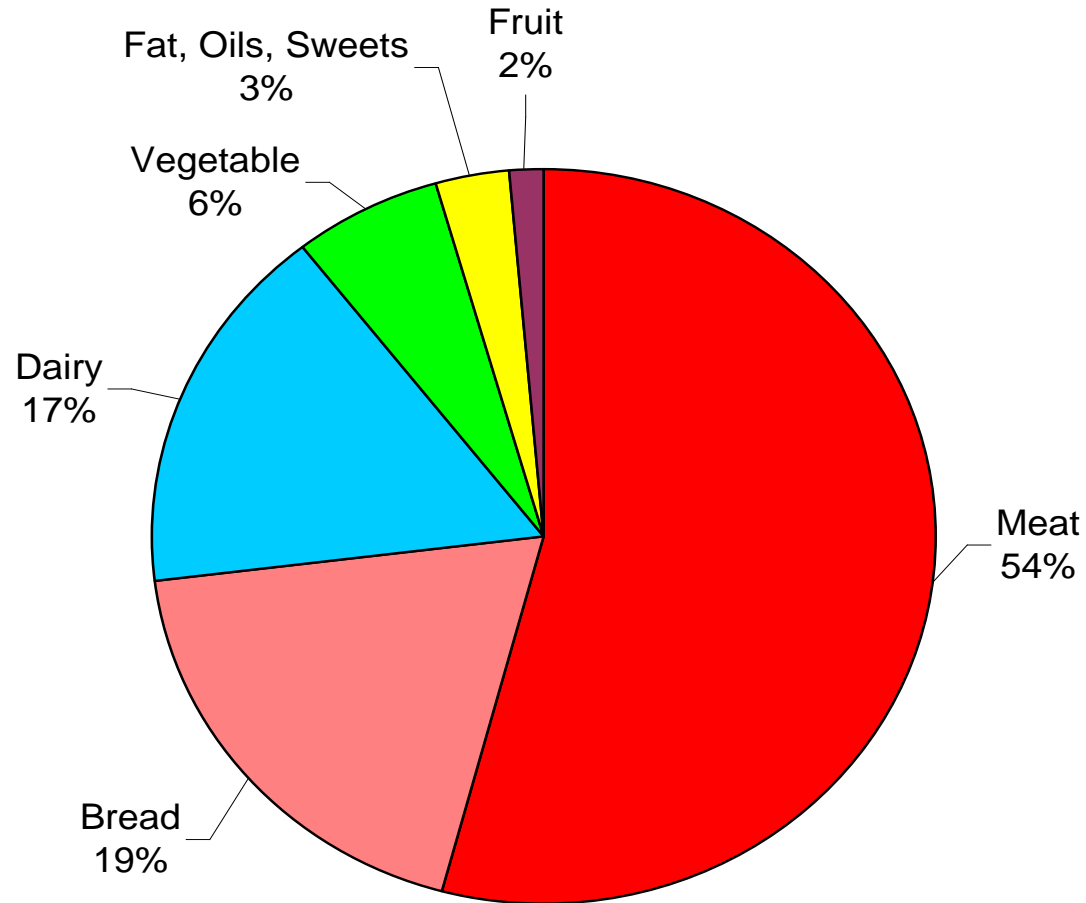
## Πρωτεϊνική μάζα

- Η πρωτεϊνική μάζα μετριέται σε Daltons (Da) ή kDa
  - Ένα Dalton είναι το  $1/12$  της μάζας ενός ατόμου του  $C^{12}$
  - Κατα μέσο όρο, το M.W. κάθε aa είναι 110 Da
- Οι περισσότερες πρωτεΐνες κυμαίνονται από 30 με 80 kDa

# Χημική σύσταση πρωτεϊνών

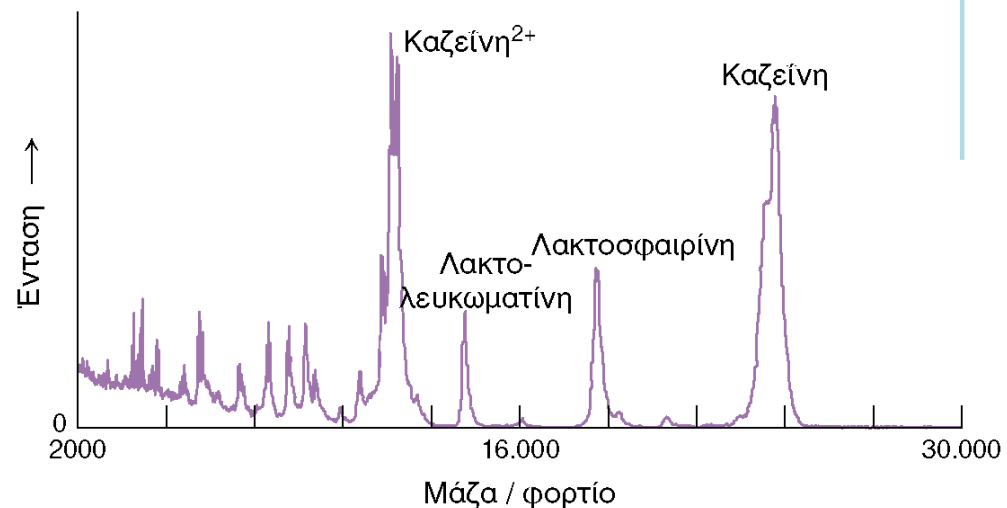
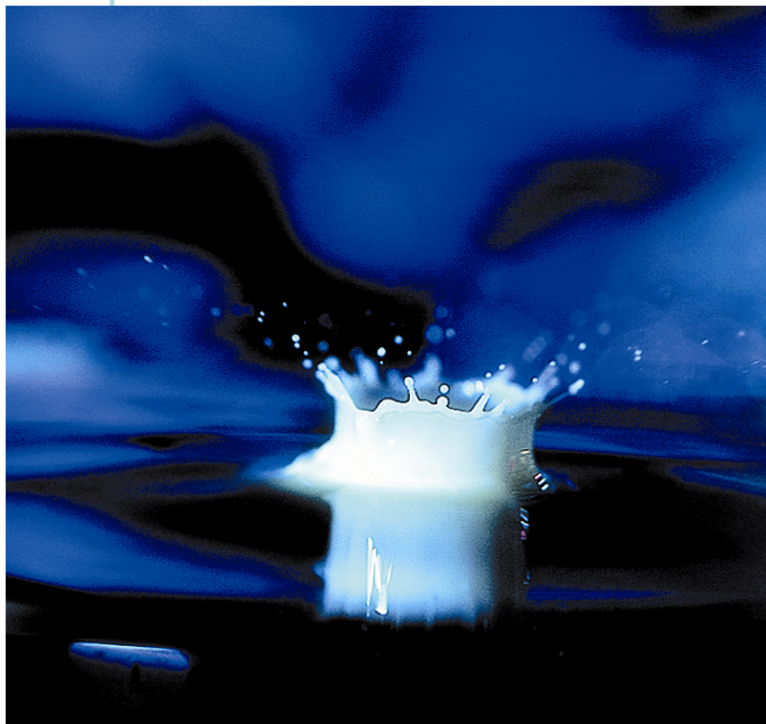
Element	%
Carbon	51.0 – 55.0
Hydrogen	6.5 – 7.3
Nitrogen	15.5 – 18.0
Oxygen	21.5 – 23.5
Sulfur	0.5 – 2.0
Phosphorous	0.0 – 1.5

# Πηγές Πρωτεϊνών



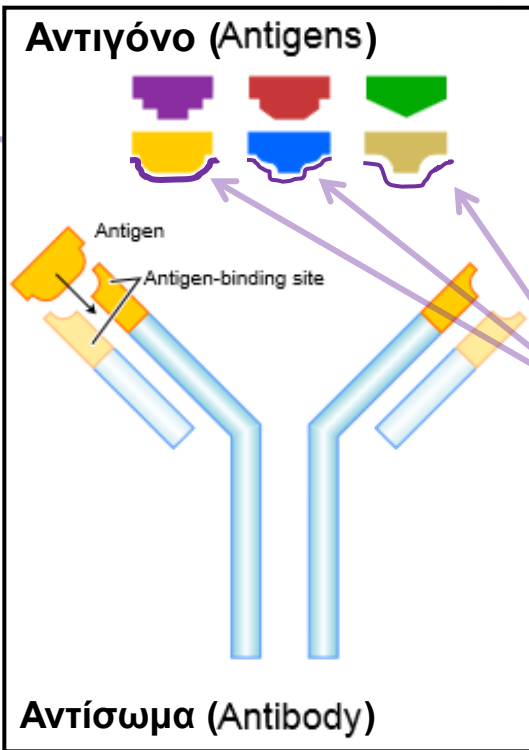
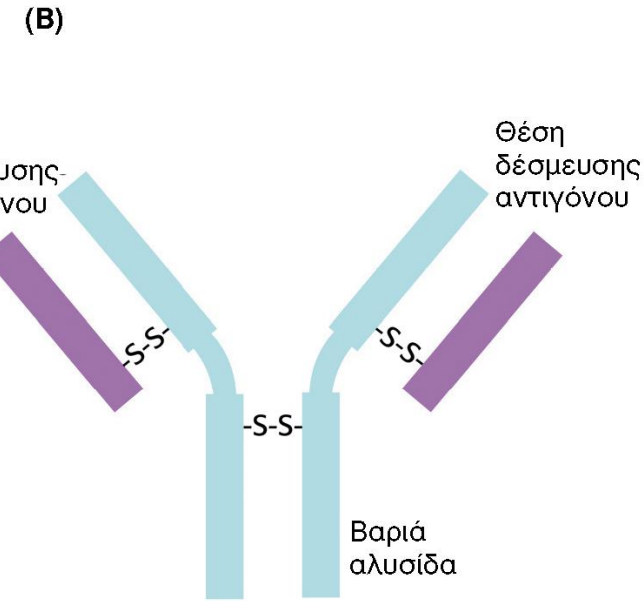
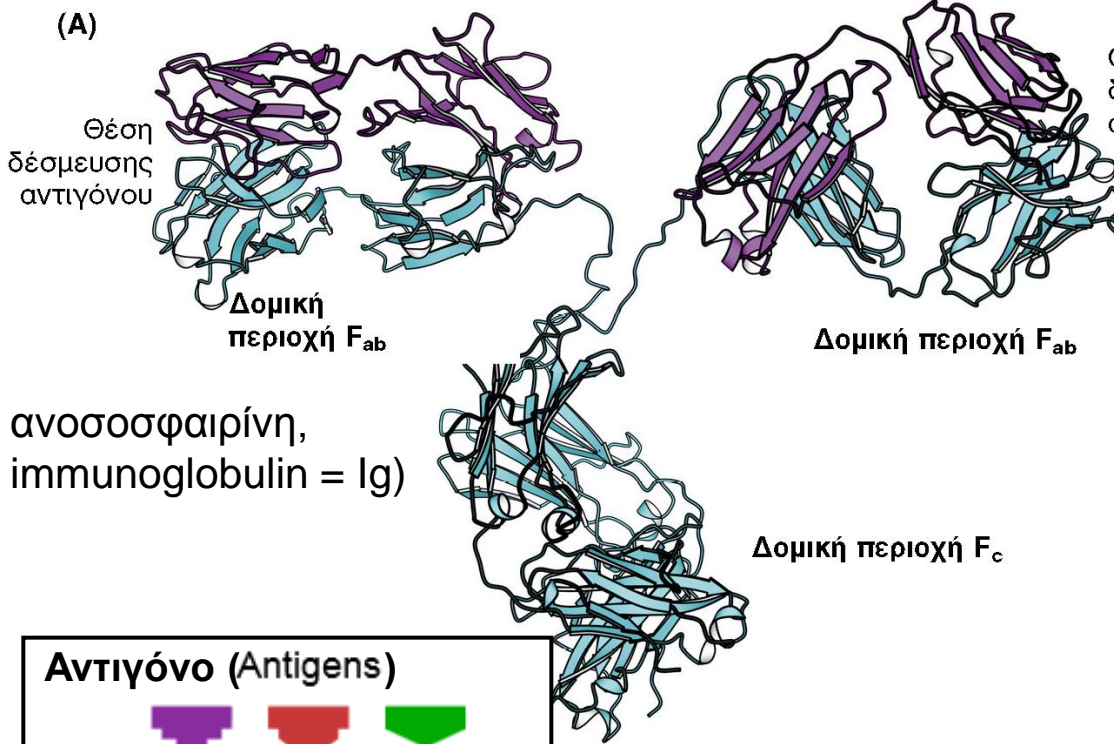


## Εξερευνώντας τις πρωτεΐνες



Το γάλα, η πηγή τροφής όλων των θηλαστικών αποτελείται εν μέρει από μια ποικιλία πρωτεϊνών. Η μελέτη των πρωτεϊνών του γάλακτος που βλέπουμε στο σχήμα έγινε με την τεχνική φασματομετρίας μάζας MALDI-TOF, που διαχωρίζει τα μόρια βάσει του λόγου της μάζας προς το φορτίο τους. [(Αριστερά) Jean Paul Iris/FPG· (δεξιά) ευγενική προσφορά Brian Chait.]

# Αμυντικές Πρωτεΐνες

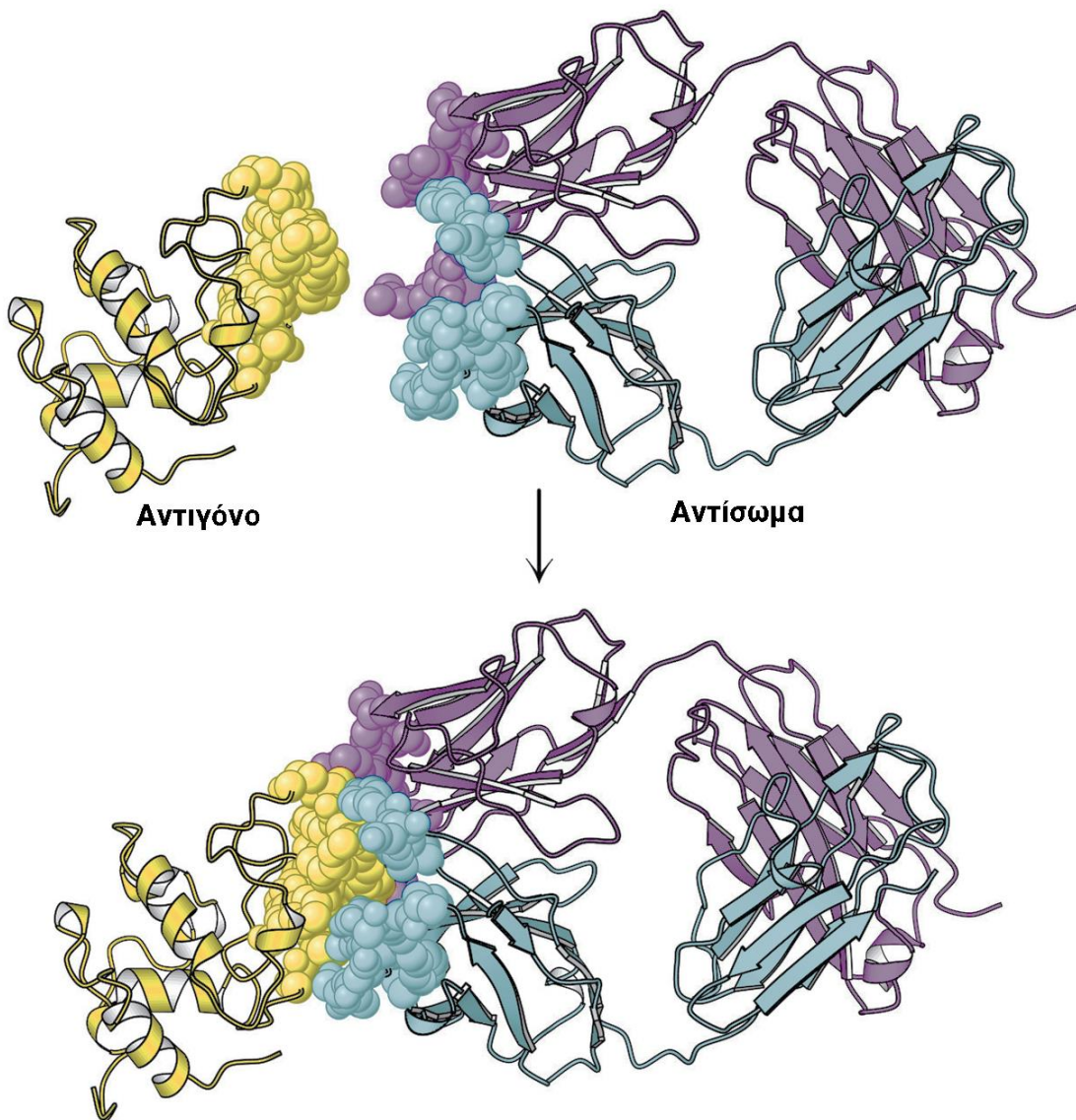


Η ομάδα που αναγνωρίζεται από ένα αντίσωμα λέγεται **αντιγονικός προσδιοριστής (antigenic determinant) ή επίτοπος (epitope)**



**ΕΙΚΟΝΑ 4.30** Δομή αντισώματος.

(A) Τα αντισώματα IgG (ανοσοσφαιρίνης Γ) αποτελούνται από τέσσερις αλυσίδες, δύο βαριές αλυσίδες (μπλε) και δύο ελαφριές αλυσίδες (κόκκινες), που συνδέονται με διθειοφυλικούς δεσμούς. Η βαριά και η ελαφριά αλυσίδα ενώνονται και δίνουν τη δομική περιοχή  $F_{ab}$  που έχει τις θέσεις δέσμευσης αντιγόνου στα άκρα της. Οι δύο βαριές αλυσίδες σχηματίζουν τη δομική περιοχή  $F_c$ . Οι δομικές περιοχές  $F_{ab}$  ενώνονται με τη δομική περιοχή  $F_c$  με εύκαμπτες αρθρώσεις. (B) Το μόριο IgG σε πιο σχηματική μορφή.



**ΕΙΚΟΝΑ 4.31 Αλληλεπιδράσεις αντιγόνου-αντισώματος.** Μια πρωτεΐνη-αντιγόνο, στην περίπτωση αυτή η λυσοζύμη, δεσμεύεται στο ένα άκρο της δομικής περιοχής  $F_{ab}$  ενός αντισώματος. Το άκρο του αντισώματος και του αντιγόνου έχουν συμπληρωματικό σχήμα, επιτρέποντας την κάλυψη ενός μεγάλου τμήματος της επιφάνειας και των δύο μορίων μετά τη δέσμευση.

**Για κάθε αντιγόνο τα κύτταρα μπορούν να παράγουν διαφορετικά αντισώματα για το ίδιο μόριο**

**Πχ όταν η χρησιμοποιήθηκε ως απτενιο 2,4 δινιτροφαινολη παρήχθησαν αντισώματα με σταθερές διάστασης 0,1 nM έως 1μM**

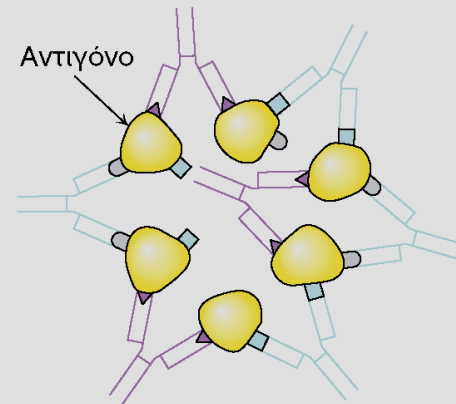
Όταν τα αντισώματα που παράγονται από τον οργανισμό αναγνωρίζουν πολλούς διαφορετικούς επίτοπους ονομάζονται

**πολυκλωνικά**

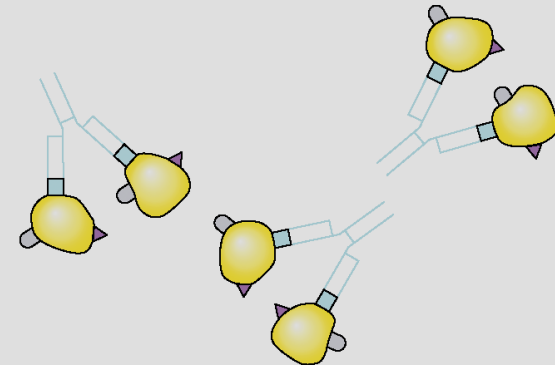
Όταν αναγνωρίζουν μόνο έναν επίτοπο ονομάζονται

**μονοκλωνικά**

Πολυκλωνικά αντισώματα

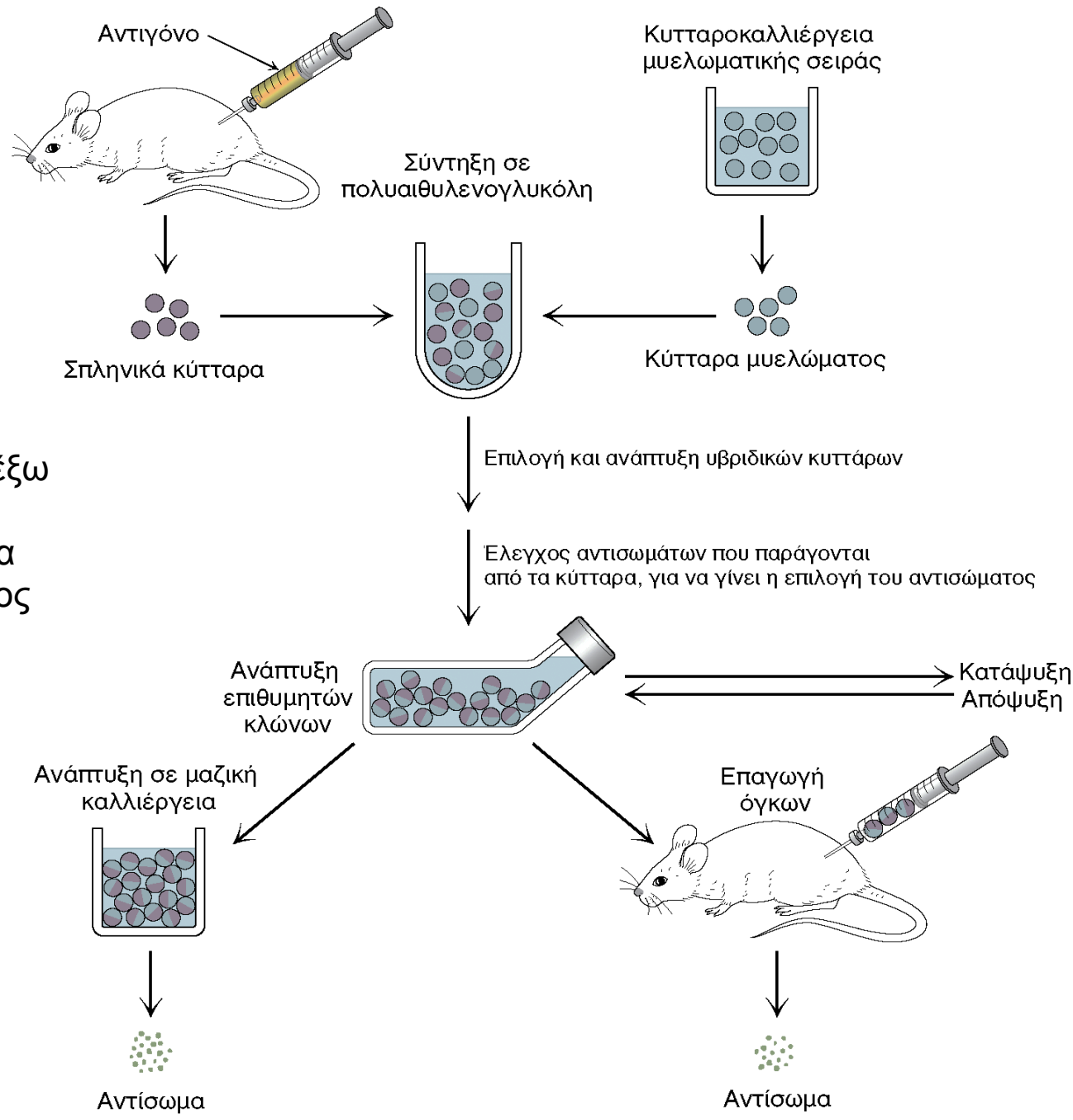


Μονοκλωνικά αντισώματα



**ΕΙΚΟΝΑ 4.32 Πολυκλωνικά και μονοκλωνικά αντισώματα.** Τα περισσότερα αντιγόνα έχουν αρκετούς επίτοπους. Τα πολυκλωνικά αντισώματα είναι ετερογενή μείγματα αντισωμάτων, το κάθε ένα ειδικό για έναν από τους επίτοπους ενός αντιγόνου. Τα μονοκλωνικά αντισώματα είναι όλα ίδια και παράγονται από κλώνους ενός μοναδικού αρχικού κυττάρου-παραγωγού. Αναγνωρίζουν έναν και μόνο επίτοπο. [Κατά R.A. Goldsby, T.J. Kindt, B.A. Osborne, *Kuby Immunology*, 4th ed. (W.H. Freeman and Company, 2000) p. 154.]

# Παράγωγή μονοκλωνικών αντισώματων



Τα κύτταρα που παράγουν αντισώματα δεν διατηρούνται έξω από τον οργανισμό αλλά συντήκονται in vitro με αθάνατα (καρκινικά) κύτταρα μυελώματος παράγοντας υβριδιωματικά κύτταρα

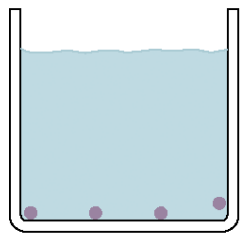
**ΕΙΚΟΝΑ 4.33 Παραγωγή μονοκλωνικών αντισωμάτων.** Τα υβριδιωματικά κύτταρα δημιουργούνται από τη σύντηξη κυττάρων που παράγουν αντισώματα και κυττάρων μυελώματος. Τα υβριδικά κύτταρα αναπτύσσονται και πολλαπλασιάζονται σε υλικό επιλογής. Τελικά ελέγχονται για να επιλεγούν εκείνα που παράγουν αντισώματα της ειδικότητας που επιθυμούμε. [Κατά C. Milstein. *Monoclonal antibodies*. © 1980 by Scientific American, Inc. All rights reserved.]



**ΕΙΚΟΝΑ 4.34 Φωτομικρογραφία φθορισμού ενός αναπτυσσόμενου εμβρύου *Drosophila*.** Το έμβρυο έχει χρωματιστεί με φθορίζον μονοκλωνικό αντίσωμα για την πρωτεΐνη του γονιδίου *engrailed* που είναι μια πρωτεΐνη που προσδέεται στο DNA. Το γονίδιο είναι απαραίτητο για τον καθορισμό του σχεδιασμού του σώματος. [Ευγενική προσφορά Dr. Niram Patel και Dr. Corey Goodman.]

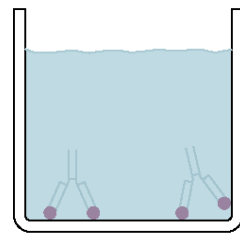
# Χρήσεις μονόκλωνων αντισωμάτων

## (A) Έμμεση ELISA



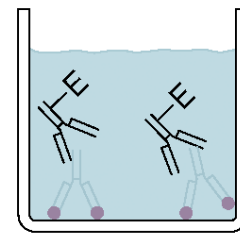
Θέση καλυμμένη με αντιγόνο

Πλύσιμο



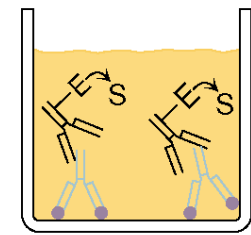
Ειδικό αντίσωμα δεσμεύει το αντιγόνο

Πλύσιμο



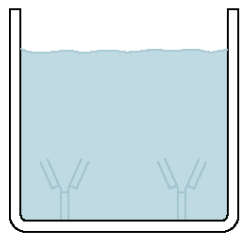
Ενζυμοσύνδετο αντίσωμα δεσμεύεται στο ειδικό αντίσωμα

Πλύσιμο



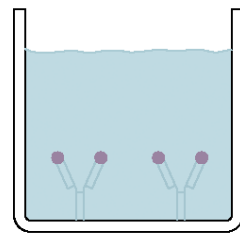
Το προστιθέμενο υπόστρωμα μετατρέπεται από το ένζυμο σε έγχρωμο προϊόν· η ένταση του χρώματος είναι ευθέως ανάλογη της ποσότητας του ειδικού αντισώματος

## (B) Διπλή ELISA



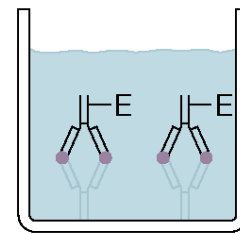
Θέση καλυμμένη με μονοκλωνικό αντίσωμα

Πλύσιμο



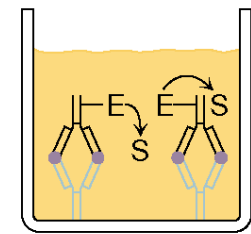
Το αντιγόνο δεσμεύεται στο αντίσωμα

Πλύσιμο



Ένα δεύτερο μονοκλωνικό αντίσωμα, συνδεδεμένο με ένζυμο, δεσμεύεται στο ακινητοποιημένο αντιγόνο

Πλύσιμο

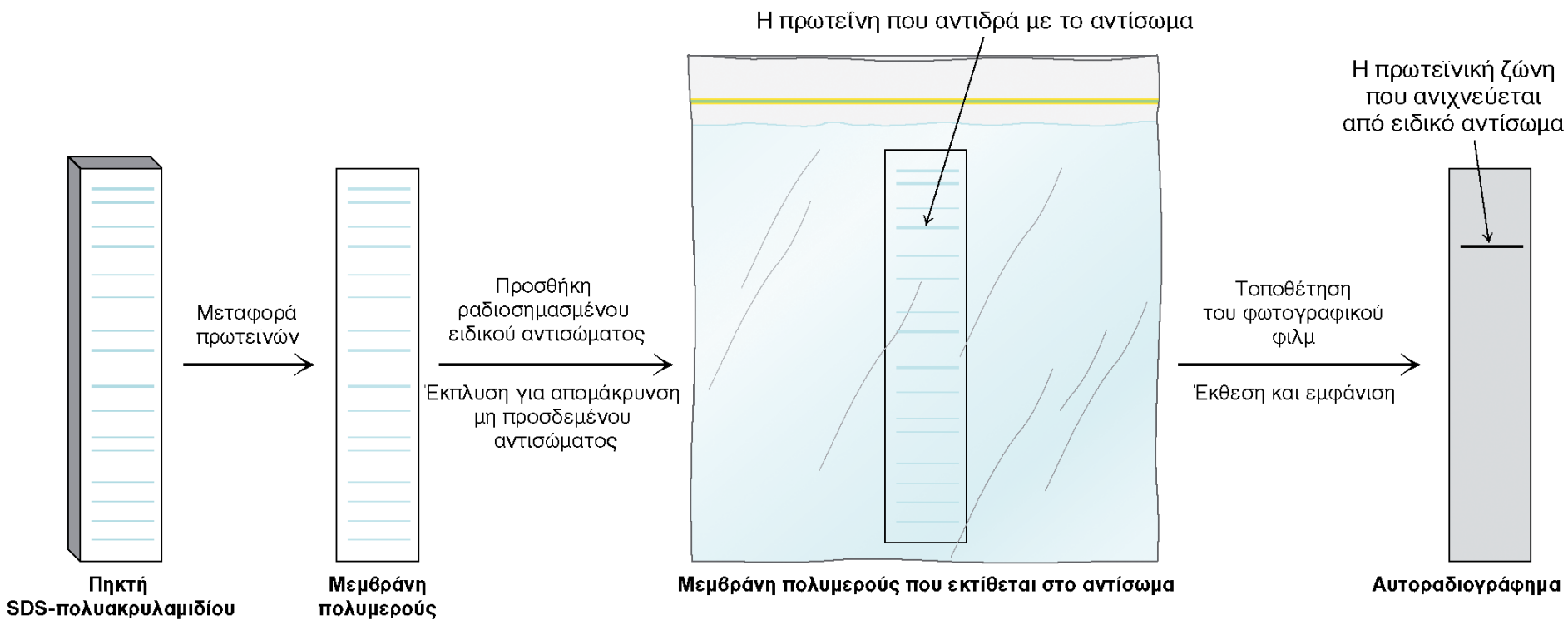


Το προστιθέμενο υπόστρωμα μετατρέπεται από το ένζυμο σε έγχρωμο προϊόν· η ένταση του χρώματος είναι ευθέως ανάλογη της ποσότητας του αντιγόνου

## ενζυμοσύνδετη ανοσοπροσροφητική μέτρηση (enzyme-linked immunosorbent assay, ELISA)

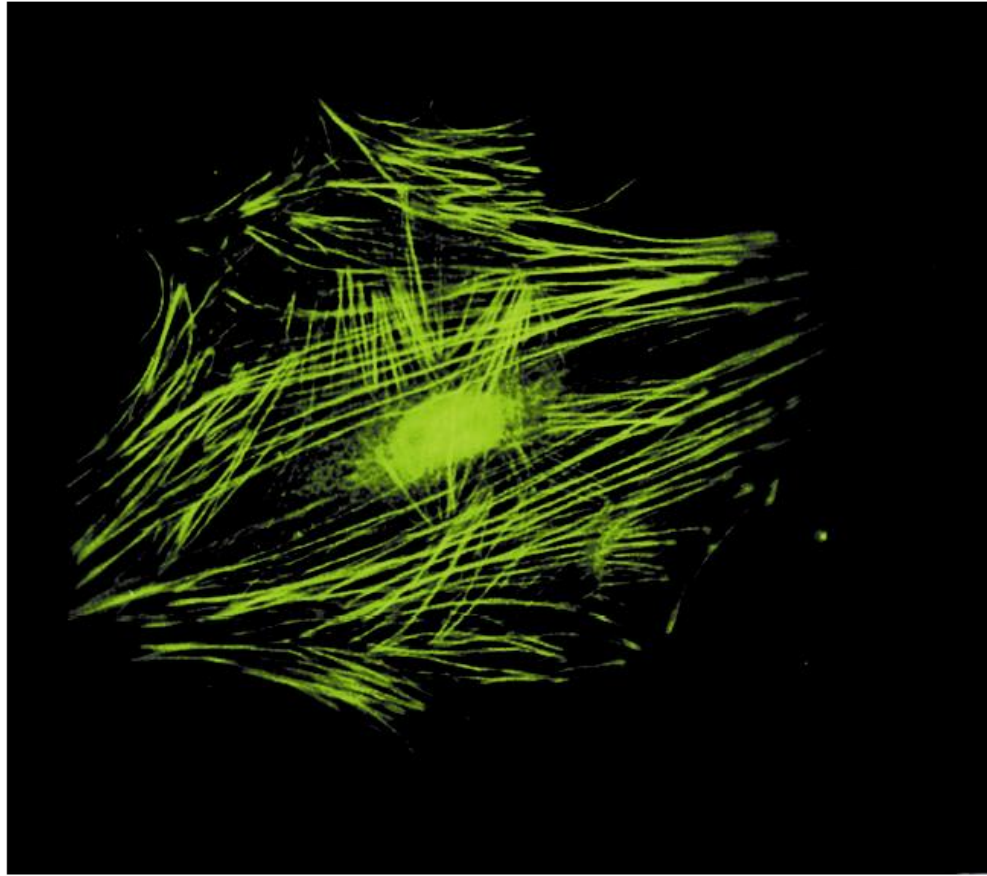
**ΕΙΚΟΝΑ 4.35 Ανίχνευση με την τεχνική ELISA.** (A) Έμμεση ELISA. (B) Διπλή (sandwich) ELISA.

(A) Στην έμμεση ELISA, το χρώμα οφείλεται στην ύπαρξη του αντισώματος που αναγνωρίζει ένα ειδικό αντιγόνο. Η ένταση του χρώματος εξαρτάται από την ποσότητα του αντισώματος. (B) Στη διπλή ELISA, το χρώμα οφείλεται στην ύπαρξη αντιγόνου. Η ένταση του χρώματος είναι ανάλογη της ποσότητας του αντιγόνου. [Κατά R.A. Goldsby, T.J. Kindt, B.A. Osborne, *Kuby Immunology*, 4th ed. (W.H. Freeman and Company, 2000), p. 162.]

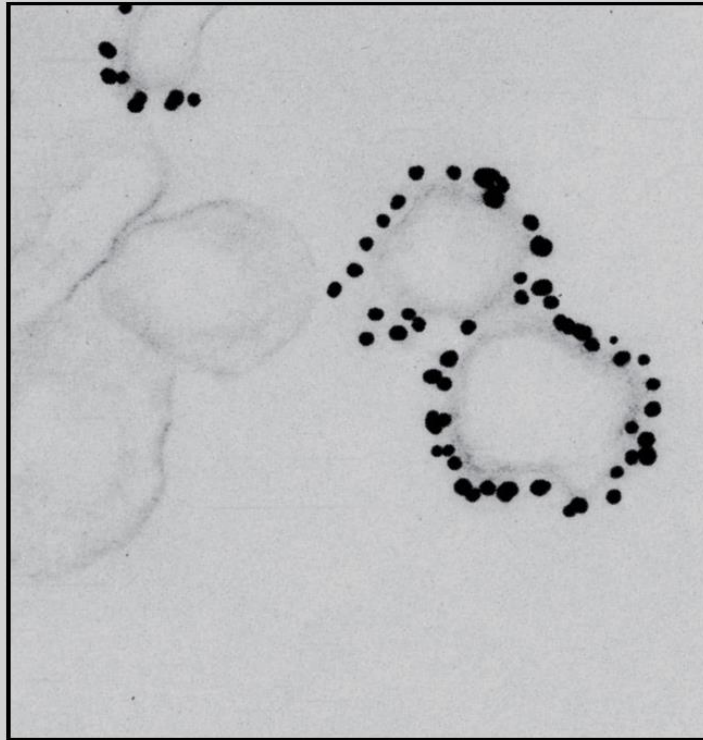


**ΕΙΚΟΝΑ 4.36 Αποτύπωση Western.** Οι πρωτεΐνες που διαχωρίστηκαν σε μια πηκτή SDS-πολυακρυλαμιδίου μεταφέρονται σε μεμβράνη πολυμερούς και σημαίνονται με ραδιενεργό αντίσωμα. Η πρωτεΐνη επάνω στην οποία δεσμεύεται το αντίσωμα εμφανίζεται σαν μια ζώνη στο αυτοραδιογράφημα.



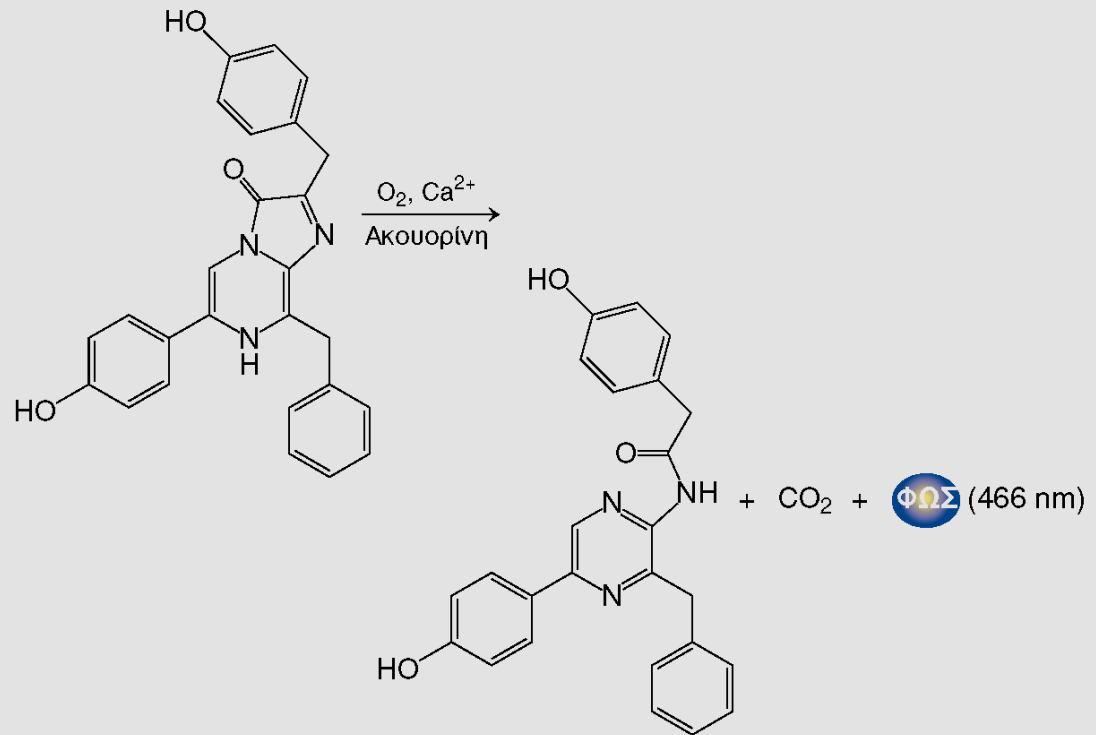


**ΕΙΚΟΝΑ 4.37 Τα νημάτια της ακτίνης.** Τα νημάτια της ακτίνης, στη φωτομικρογραφία φθορισμού του κυττάρου, έχουν εμφανιστεί λόγω χρώσης με ένα αντίσωμα ειδικό για την πρωτεΐνη. [Ευγενική προσφορά Dr. Ηλία Λαζαρίδη.]



**ΕΙΚΟΝΑ 4.39** Ανοσοκυτταροχημεία με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Τα αδιαφανή σωματίδια (διαμέτρου  $150 \text{ \AA}$ , ή  $15 \text{ nm}$ ) στην ηλεκτρονιομικρογραφία αυτή είναι συσσωματώματα ατόμων χρυσού συνδεδεμένων σε μόρια αντισώματος. Αυτά τα μεμβρανικά κυστίδια στις συνάψεις των νευρώνων περιέχουν μια πρωτεΐνη-διάλυτο που αναγνωρίζεται από το συγκεκριμένο αντίσωμα. [Ευγενική προσφορά Dr. Peter Sargent.]

# Ένζυμα: Βασικές αρχές και κινητική



Η δραστηριότητα ενός ενζύμου είναι υπεύθυνη για τη λάμψη της φωταυγούς μέδουσας (αριστερά). Το ένζυμο ακουορίνη καταλύει την οξείδωση μιας ένωσης από το οξυγόνο, με την παρουσία ασβεστίου, για να απελευθερώσει CO<sub>2</sub> και φως. [(Αριστερά] Fred Bavendam/Peter Arnold.]

# Χημική ισορροπία μέσα από την ταχύτητα των αντιδράσεων



$$U_1 = k_1[A][B]$$

$$U_2 = k_2[C][D]$$

$$\text{Σταθερά ισορροπίας } K_c = k_1/k_2$$

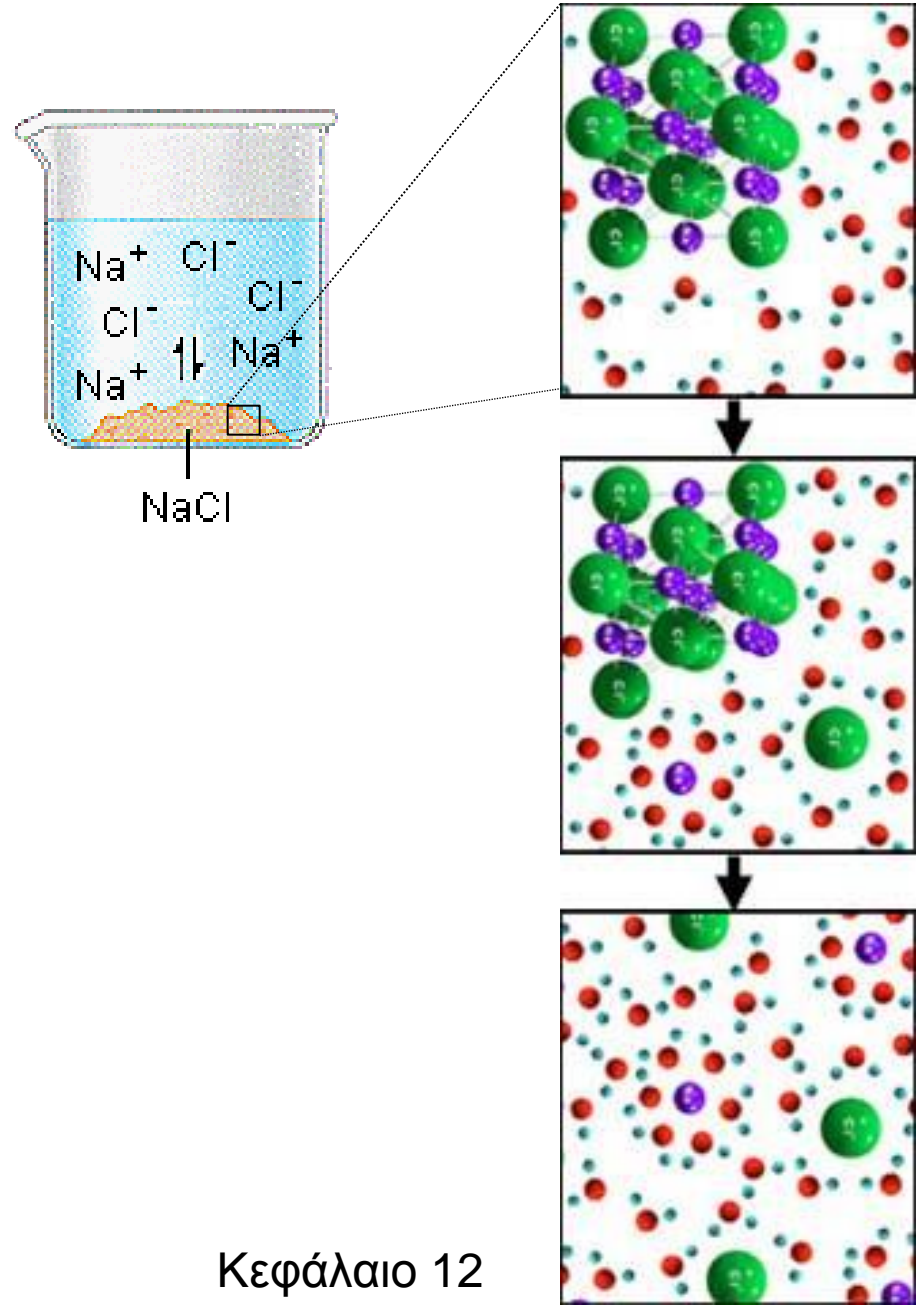
Αρχικά [C] και [D] μηδέν ή ελάχιστες άρα  
 $k_2[C][D] = U_2$  ελάχιστη

αλλά

[A] και [B] μέγιστες ή μεγάλες άρα  $k_1[A][B] = U_1$   
μέγιστη

# Διαλύματα

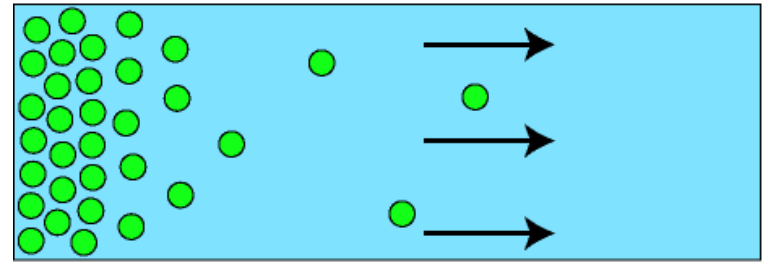
Εάν τα μόρια (ή ιόντα) δεν διαλυθούν, δεν θα έρθουν σε επαφή με τα άλλα μόρια στο διάλυμα και δεν θα αντιδράσουν



# Διάχυση και επίδραση στην ταχύτητα

## Diffusion

Η διάχυση αναφέρεται στη διαδικασία κατά την οποία τα μόρια μεταφέρονται ως συνέπεια της τυχαίας κίνησής τους λόγω κινητικής ενέργειας

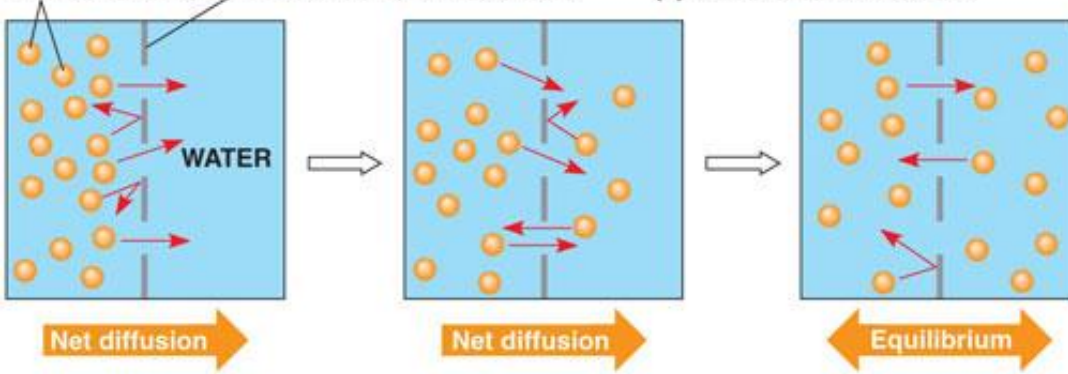


high concentration → low concentration

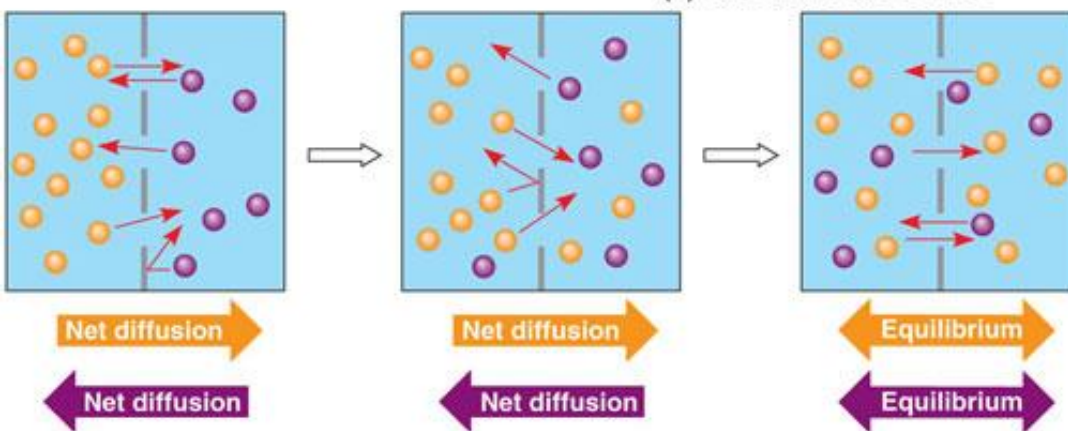
● solute

Solute transport is from the left to the right; movement of the solutes is due to the concentration gradient ( $dC/dx$ ).

Molecules of dye Membrane (cross section) (a) Diffusion of one solute



(b) Diffusion of two solutes



Εάν τα **μόρια** (πορτοκαλί σφαίρες) δεν περάσουν την ημιπερατή μεμβράνη δεν έρθουν σε επαφή και δεν θα αντιδράσουν με τα **μόρια** στο εσωτερικό (μωβ σφαίρες) και αντίστοιχα τα μόρια στο εσωτερικό

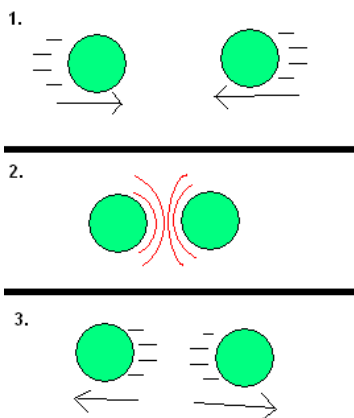
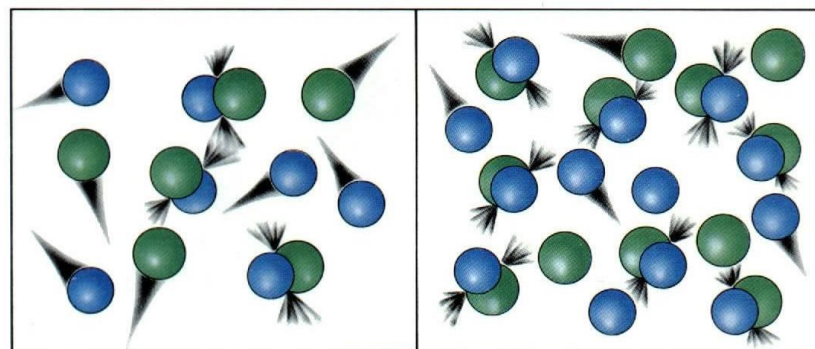
# Στοιχεία χημικής κινητικής

Η μελέτη της χημικής κινητικής εκτιμά σε μία χημική αντίδραση αν θα γίνει ή όχι η αντίδραση

Παράγοντες που επηρεάζουν τον ρυθμό της αντίδρασης

## Συγκέντρωση

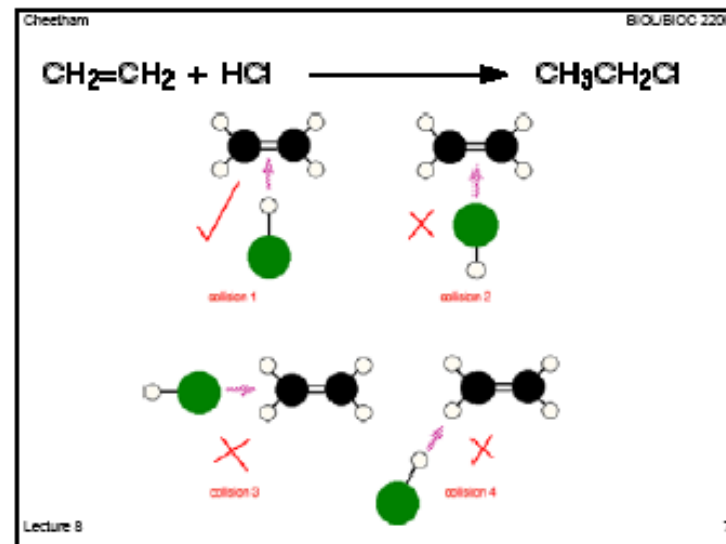
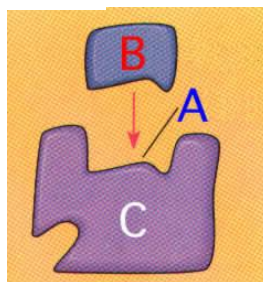
(Οι σφαίρες μπορεί να συμβολίζουν οτιδήποτε αντιδρά -ενδιάμεσα προϊόντα)



## Θερμοκρασία

(αύξηση ταχύτητας)

## Καταλύτες



# Τρόποι μείωσης ταχύτητας αντιδράσεις σε οργανισμούς

## Τρόποι έλεγχου

### •Θερμοκρασία

αλλαγή της θερμοκρασίας - όπου είναι εφικτό

### •Συγκέντρωση

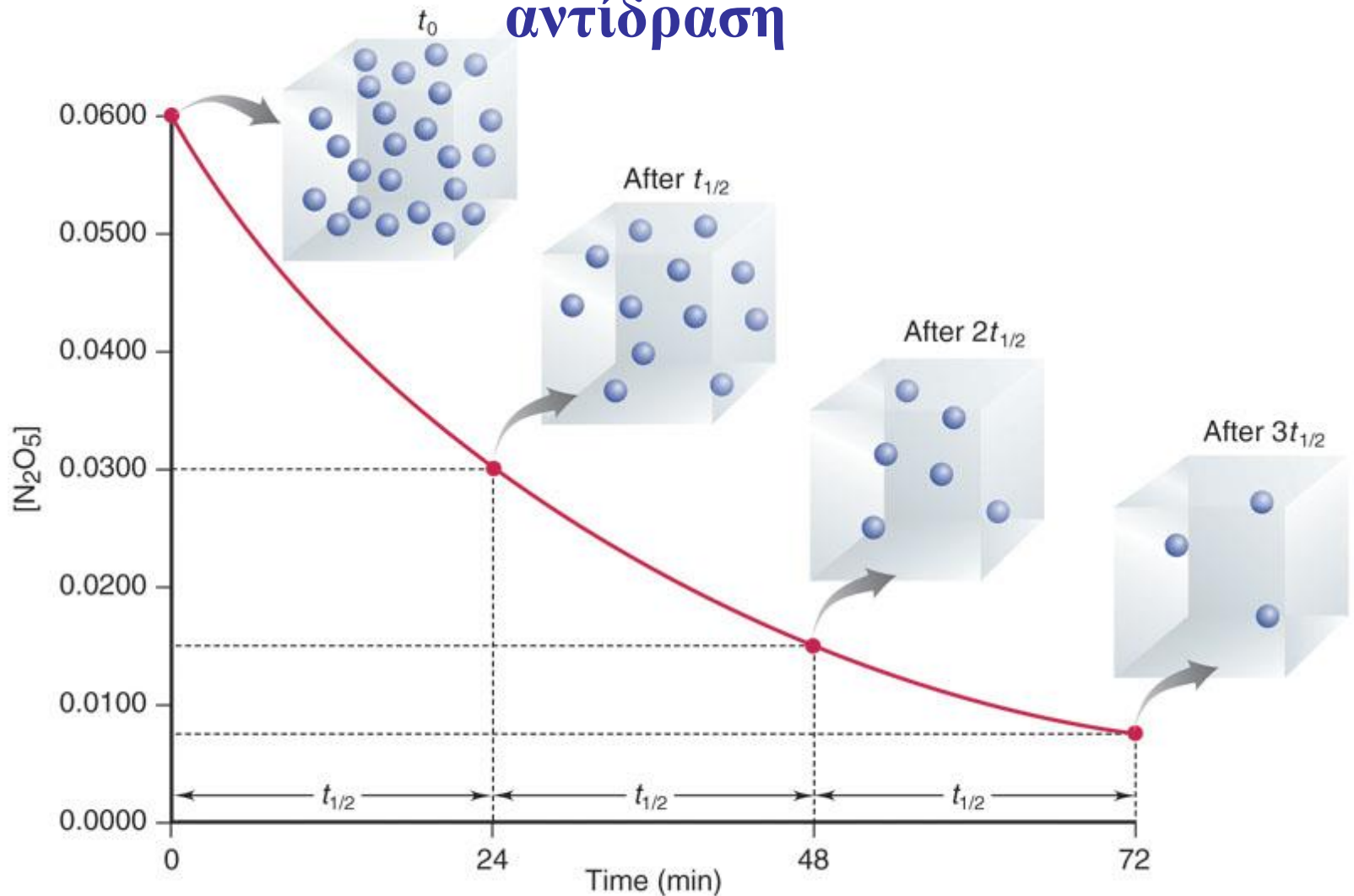
υπάρχουν μηχανισμοί διατήρησης χαμηλής συγκέντρωσης ενός αντιδρώντος – διατηρώντας τα αντιδρώντα σε ξεχωριστά μέρη

### •Καταλύτης

κατά κύριο λόγο ο ποιο διαδεδομένος τρόπος ελέγχου –διατηρώντας τον καταλύτη ανενεργό ή απόντα



# The rate law – χρόνος ημίσειας ζωής $t_{1/2}$ , για μία αντίδραση

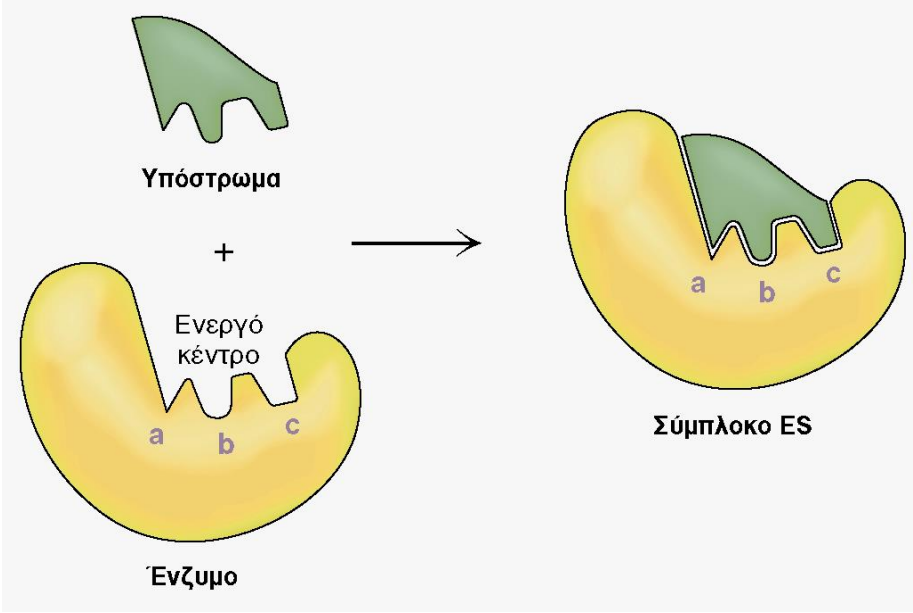


**TABLE 13.1** Rate Laws and Rate Constants

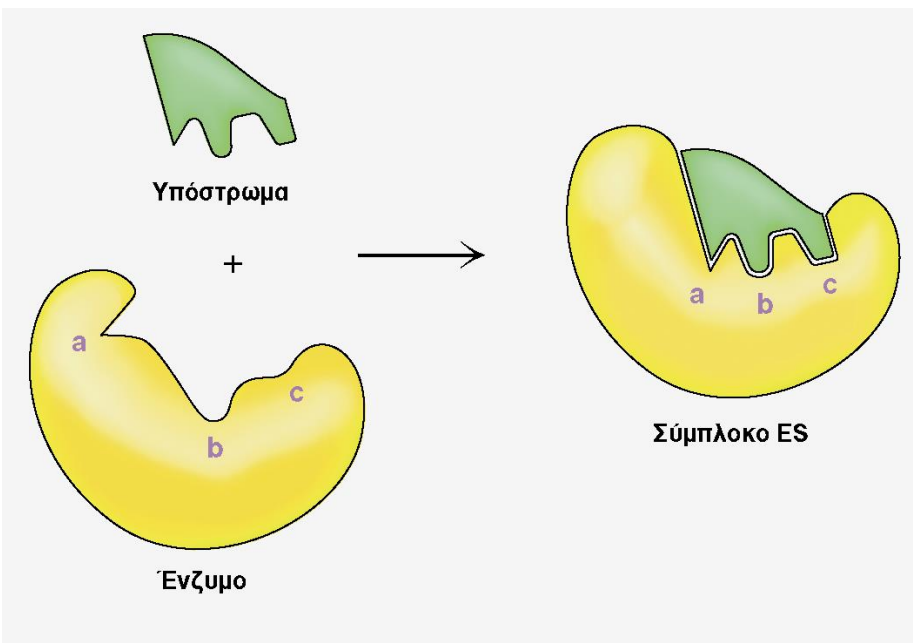
Reaction	Rate law*	Temperature, K	Rate constant
<b>Gas phase</b>			
$\text{H}_2 + \text{I}_2 \longrightarrow 2 \text{HI}$	$k[\text{H}_2][\text{I}_2]$	500	$4.3 \times 10^{-7} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
		600	$4.4 \times 10^{-4}$
		700	$6.3 \times 10^{-2}$
		800	2.6
$2 \text{HI} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	$k[\text{HI}]^2$	500	$6.4 \times 10^{-9} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
		600	$9.7 \times 10^{-6}$
		700	$1.8 \times 10^{-3}$
		800	$9.7 \times 10^{-2}$
$2 \text{N}_2\text{O}_5 \longrightarrow 4 \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$k[\text{N}_2\text{O}_5]$	298	$3.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
		318	$5.1 \times 10^{-4}$
		328	$1.7 \times 10^{-3}$
		338	$5.2 \times 10^{-3}$
$2 \text{N}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{N}_2 + \text{O}_2$	$k[\text{N}_2\text{O}]$	1000	$0.76 \text{ s}^{-1}$
		1050	3.4
$2 \text{NO}_2 \longrightarrow 2 \text{NO} + \text{O}_2$	$k[\text{NO}_2]^2$	573	$0.54 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
$\text{C}_2\text{H}_6 \longrightarrow 2 \text{CH}_3$	$k[\text{C}_2\text{H}_6]$	973	$5.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
cyclopropane $\longrightarrow$ propene	$k[\text{cyclopropane}]$	773	$6.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
<b>Aqueous solution</b>			
$\text{H}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$	$k[\text{H}^+][\text{OH}^-]$	298	$1.5 \times 10^{11} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
$\text{CH}_3\text{Br} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Br}^-$	$k[\text{CH}_3\text{Br}][\text{OH}^-]$	298	$2.8 \times 10^{-4} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	$k[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}][\text{H}^+]$	298	$1.8 \times 10^{-4} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

\*For the rate of consumption or formation of the substance in bold type in the reaction column.

# Ένζυμα γενικά

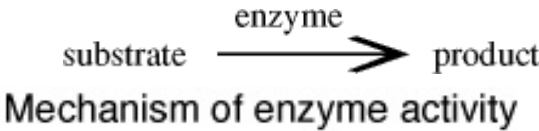


**ΕΙΚΟΝΑ 8.9** Μοντέλο κλειδιού-κλειδαριάς της πρόσδεσης ενζύμου-υποστρώματος. Στο μοντέλο αυτό, το ενεργό κέντρο του μη προσδεμένου ενζύμου έχει συμπληρωματικό σχήμα προς εκείνο του υποστρώματος.



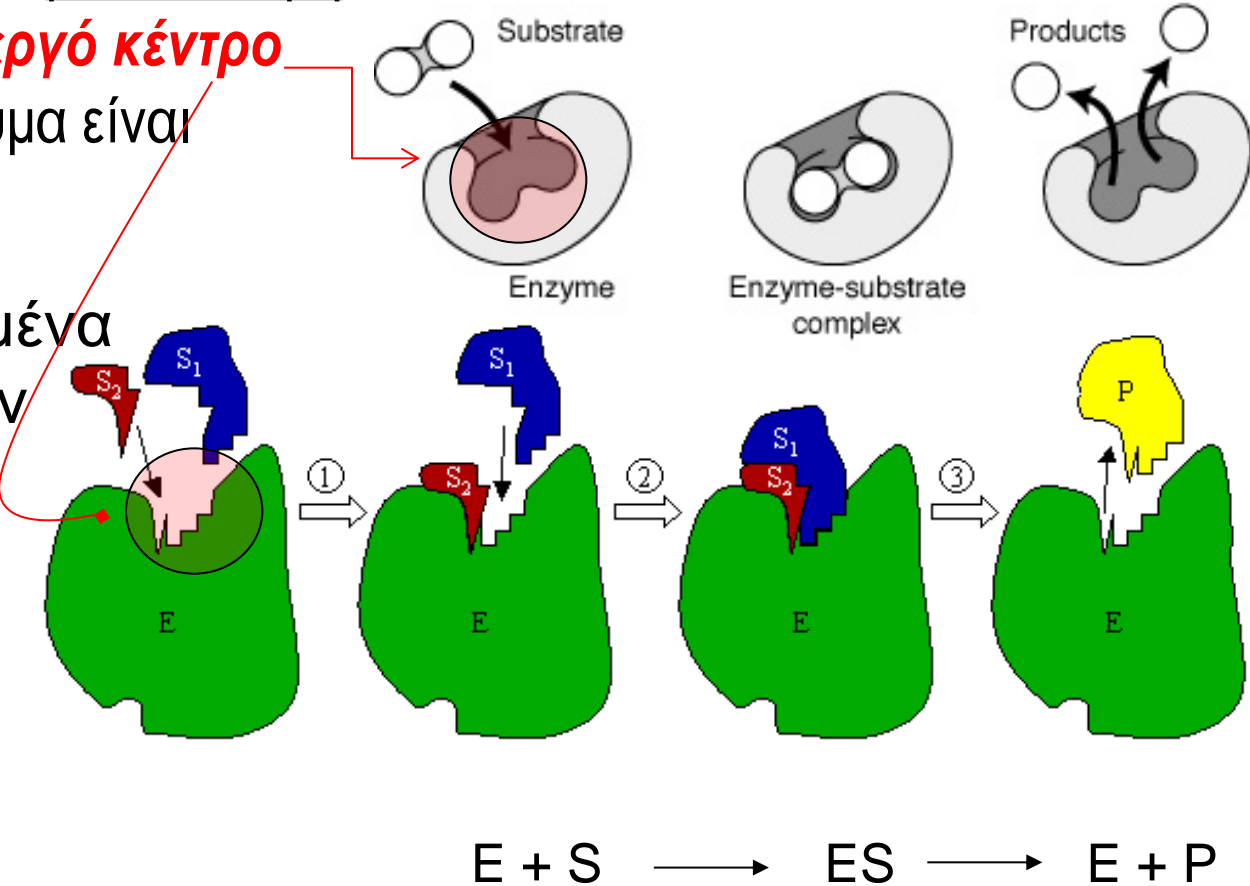
**ΕΙΚΟΝΑ 8.10** Μοντέλο επαγόμενης προσαρμογής της πρόσδεσης ενζύμου-υποστρώματος. Στο μοντέλο αυτό, το ένζυμο αλλάζει σχήμα κατά την πρόσδεση του υποστρώματος. Το ενεργό κέντρο έχει συμπληρωματικό σχήμα προς εκείνο του υποστρώματος μόνον μετά την πρόσδεση του υποστρώματος.

# Ένζυμα γενικά



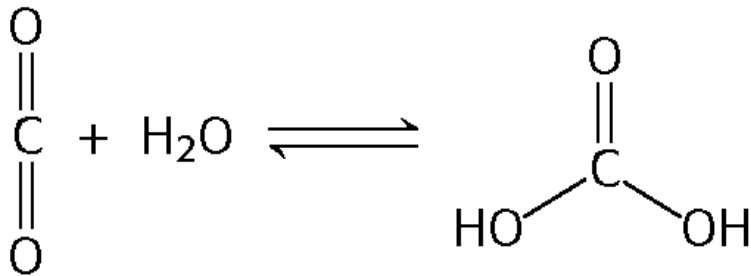
κατάλυση λαμβάνει χώρα σε μια ιδιαίτερη περιοχή του ενζύμου το **ενεργό κέντρο** σχεδόν όλα τα γνωστά ένζυμα είναι πρωτεΐνες

Προσδένουν εξειδικευμένα μια ευρεία τάξη μορίων (**υπόστρωμα**)



καταλύουν αντιδράσεις σταθεροποιώντας τις μεταβατικές καταστάσεις, υψηλότερες ενεργειακά στερεοδιατάξεις στις πορείες των αντιδράσεων

# ΕΝΖΥΜΑ είναι ισχυροί καταλύτες



ανθρακική ανυδράση

(η μεταφορά του CO<sub>2</sub> από τους ιστούς στο αίμα χωρίς το ένζυμο αυτό δεν θα ήταν πλήρης)

Το ενζύμο μπορεί να ενυδατώνει 10<sup>6</sup> μόρια CO<sub>2</sub> ανά δευτερόλεπτο.

Η αντίδραση που καταλύεται είναι 10<sup>7</sup> φορές ταχύτερη από εκείνη που δεν καταλύεται

**ΠΙΝΑΚΑΣ 8.1** Αύξηση ταχύτητας από επιλεγμένα ένζυμα.

Ένζυμο	Μη ενζυμική ημιζωή	Μη καταλυόμενη ταχύτητα (k <sub>unr</sub> , s <sup>-1</sup> )	Καταλυόμενη ταχύτητα (k <sub>cat</sub> , s <sup>-1</sup> )	Αύξηση ταχύτητας (k <sub>cat</sub> /k <sub>un</sub> )
Αποκαρβοξυλάση της OMP	78.000.000 χρόνια	2,8 × 10 <sup>-16</sup>	39	1,4 × 10 <sup>17</sup>
Σταφυλοκοκκική νουκλεάση	130.000 χρόνια	1,7 × 10 <sup>-13</sup>	95	5,6 × 10 <sup>14</sup>
Νουκλεοζιτάση της AMP	69.000 χρόνια	1,0 × 10 <sup>-11</sup>	60	6,0 × 10 <sup>12</sup>
Καρβοξυπεπτιδάση A	7,3 χρόνια	3,0 × 10 <sup>-9</sup>	578	1,9 × 10 <sup>11</sup>
Ισομεράση των κετοστεροειδών	7 εβδομάδες	1,7 × 10 <sup>-7</sup>	66.000	3,9 × 10 <sup>11</sup>
Ισομεράση των φωσφορικών τριοζών	1,9 ημέρες	4,3 × 10 <sup>-6</sup>	4.300	1,0 × 10 <sup>9</sup>
Μουτάση του χορισμικού	7,4 ώρες	2,6 × 10 <sup>-5</sup>	50	1,9 × 10 <sup>6</sup>
Ανθρακική ανυδράση	5 δευτερόλεπτα	1,3 × 10 <sup>-1</sup>	1 × 10 <sup>6</sup>	7,7 × 10 <sup>6</sup>

Συντομογραφίες: OMP, μονοφωσφορική οροτιδίνη· AMP, μονοφωσφορική αδενοσίνη.

Πηγή: Κατά A. Radzicka and R. Wofenden. *Science* 267 (1995):90-93.

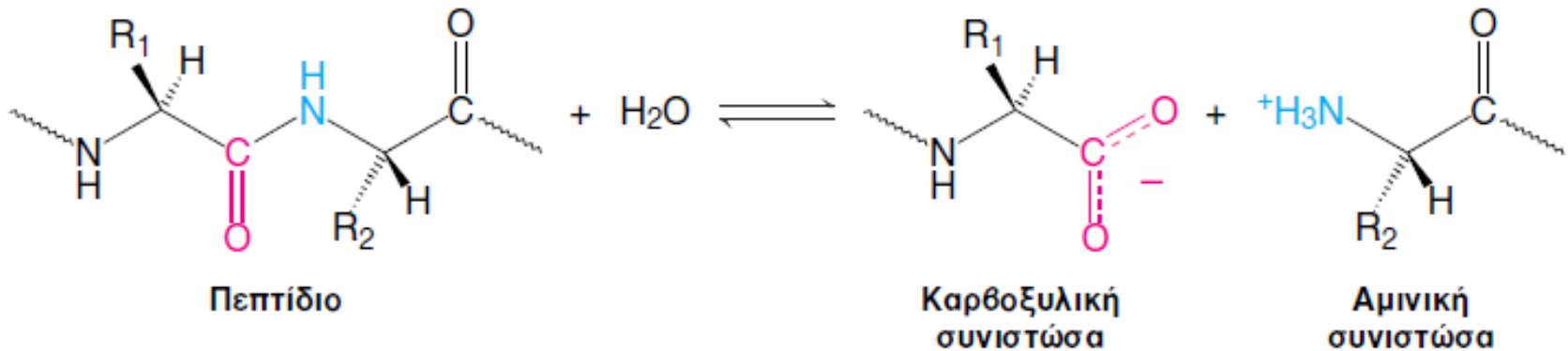
# ΕΝΖΥΜΑ

είναι αρκετά εξειδικευμένοι καταλύτες

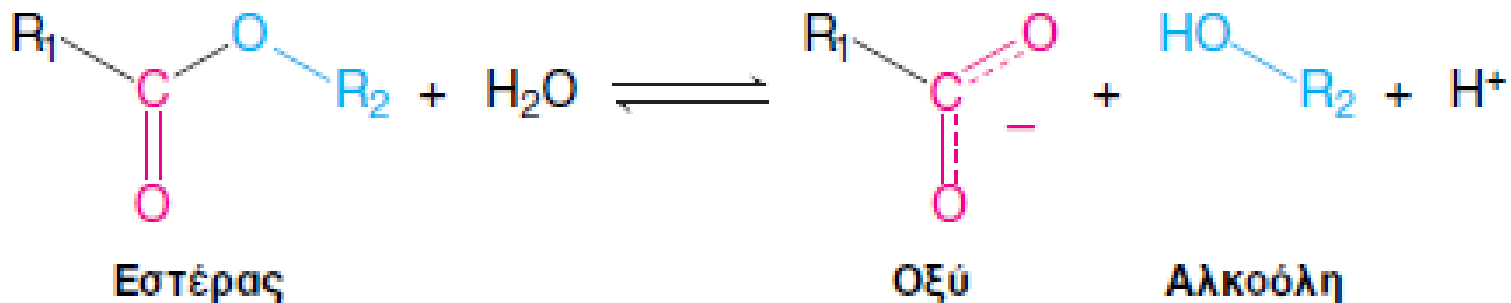
έχουν υψηλό βαθμό εξειδίκευσης τόσο στην αντίδραση που καταλύουν και στην επιλογή των αντιδρώντων, που ονομάζονται υποστρώματα

παράδειγμα

**πρωτεολυτικά ένζυμα καταλύουν την πρωτεόλυση**



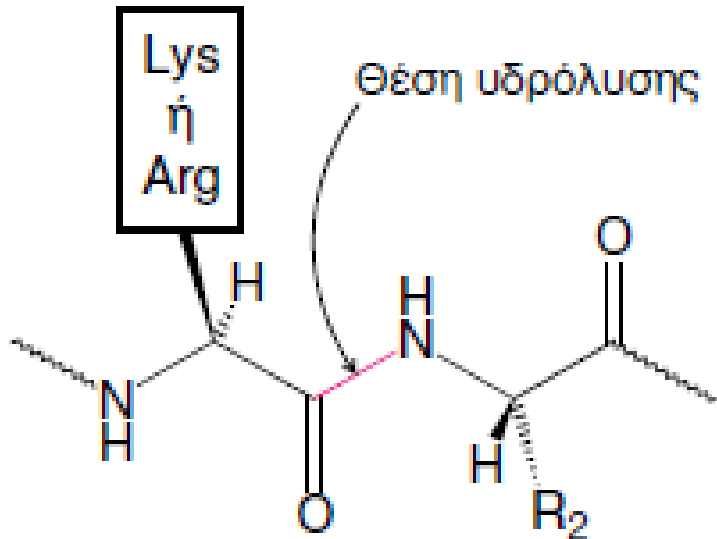
καταλύουν επίσης την υδρόλυση ενός εστερικού δεσμού, *in vitro*, που είναι μια διαφορετική αλλά σχετική αντίδραση.



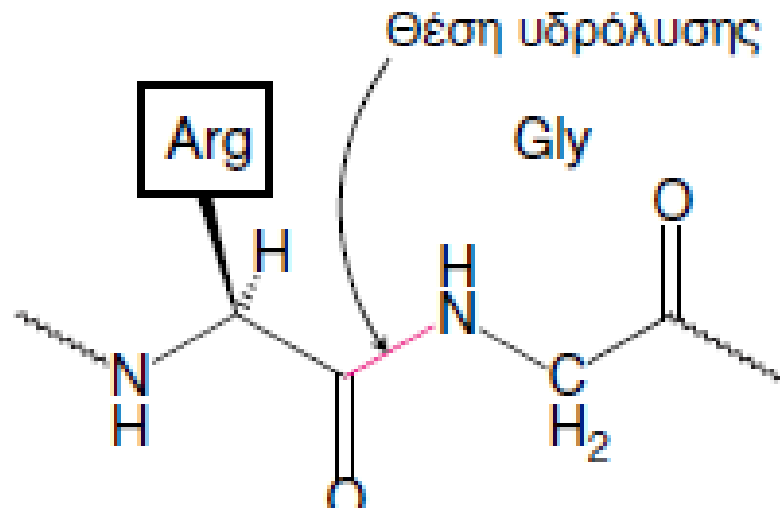
# ΕΞΕΙΔΙΚΕΥΣΗ

Επιτυγχάνεται με την ακριβή αλληλεπίδραση (δεσμοί) υποστρώματος ενζύμου

Η σουμπιλισίνη (βακτήρια) διασπά οποιοδήποτε δεσμό δεν κάνει διακρίσεις παρακείμενων πλευρικών αλυσίδων



Θρυψίνη υδρόλυση δεσμών Lys/Arg-Gly



θρομβίνη (συμμετέχει στην πήξη του αίματος)  
υδρόλυση μόνο των δεσμών Arg-Gly

DNA πολυμεράση I (μεγάλη εξειδίκευση) εισαγωγή νουκλεοτιδίου με σφάλμα μικρότερο από ένα σε ένα εκατομμύριο

# Αποένζυμο + συμπάροντας = ολοένζυμο.

## Αποένζυμο

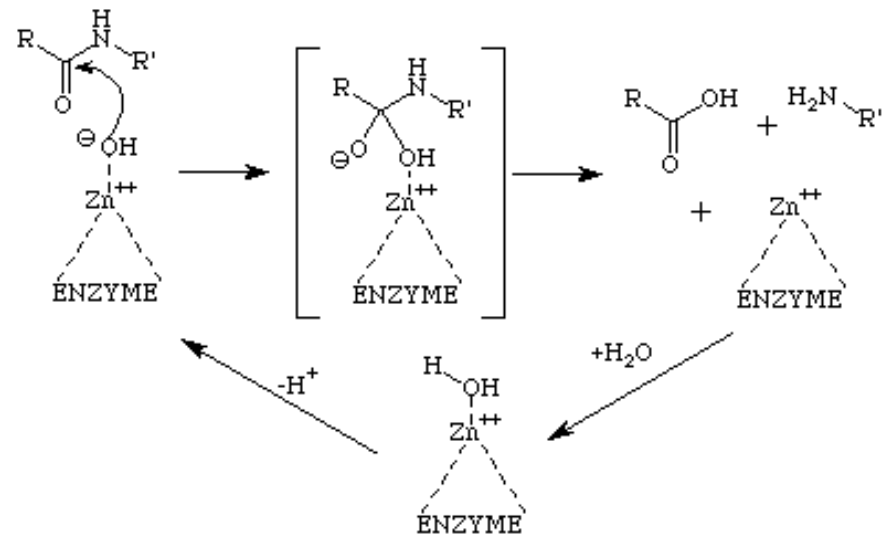
πρωτεϊνικό μέρος ενός ενζύμου χωρίς το συνένζυμο που είναι απαραίτητο για την κατάλυση.

**συμπάροντας** (συνένζυμο) είναι οποιαδήποτε ουσία που χρειάζεται να είναι παρόν ώστε ένα ένζυμο (αποένζυμο) να καταλύσει μία αντίδραση.

συνένζυμο μπορεί να είναι ένα ión μετάλλου ή οργανικό μόριο (*coenzyme*) ή ένας συνδυασμός και των δύο (οι περισσότερες ή λιγότερες κοινές ουσίες όπως το νερό δεν περιλαμβάνονται)

Σε αυτή την περίπτωση, ο ψευδάργυρος δρα ως συνένζυμο για το ένζυμο ACE.

Όταν το συνένζυμο είναι ισχυρά συνδεδεμένο με το ένζυμο ονομάζεται **προσθετική ομάδα**





# Συνένζυμα

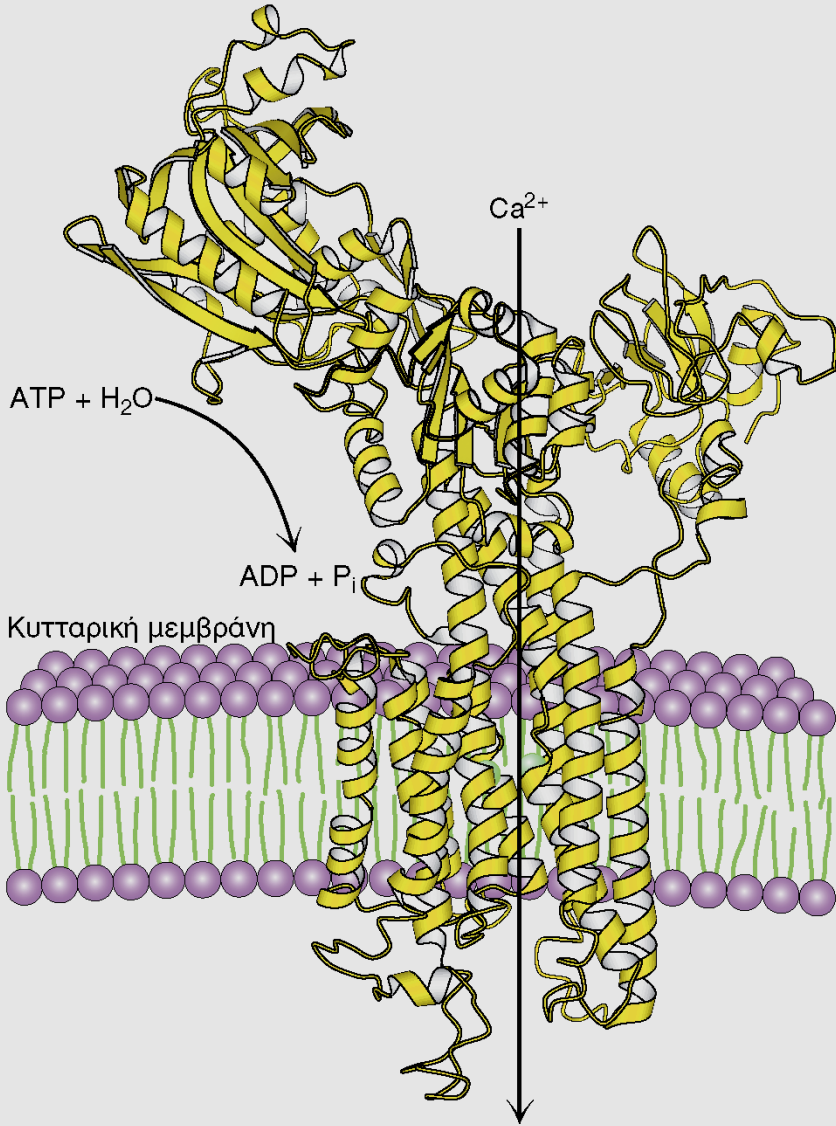
ΠΙΝΑΚΑΣ 8.2 Συμπαράγοντες ενζύμων.

Συμπαράγοντας	Ένζυμο
<b>Συνένζυμο</b>	
Πυροφωσφορική θειαμίνη	Πυροσταφυλική αφυδρογονάση
Φλαβινο-αδενινο-νουκλεοτίδιο	Οξειδάση των μονοαμινών
Νικοτιναμιδο-αδενινο-νουκλεοτίδιο	Γαλακτική αφυδρογονάση
Φωσφορική πυριδοξάλη	Φωσφορυλάση του γλυκογόνου
Συνένζυμο A (CoA)	Καρβοξυλάση του ακετυλο-CoA
Βιοτίνη	Πυροσταφυλική καρβοξυλάση
5' -Δεοξαδενοσυλο-κοβαλαμίνη	Μουτάση του μεθυλομπλονικού
Τετραϋδροφυλλικό	Συνθάση του θυμιδυλικού
<b>Μέταλλο</b>	
Zn <sup>2+</sup>	Ανθρακική ανυδράση
Zn <sup>2+</sup>	Καρβοξυπεπτιδάση
Mg <sup>2+</sup>	<i>EcoRV</i>
Mg <sup>2+</sup>	Εξοκινάση
Ni <sup>2+</sup>	Ουρεάση
Mo	Αναγωγάση του νιτρικού
Se	Υπεροξειδάση του γλουταθείου
Mn <sup>2+</sup>	Δισμουτάση του σουπεροξειδίου
K <sup>+</sup>	Καρβοξυλάση του προπιονυλο-CoA

Τα συνένζυμα και οι προσθετικές ομάδες, συμμετέχουν στην αντίδραση και **υφίστανται χημικές μεταβολές** (δηλαδή, δεν είναι καταλύτες).

**Αποκαθίστανται** στην αρχική κατάστασή τους με μια δεύτερη αντίδραση, με διαφορετικό τρόπο στα συνένζυμα απ' ότι στις προσθετικές ομάδες.

# Τα ένζυμα μετασχηματίζουν ενέργεια από μια μορφή σε άλλη



η ενέργεια των αντιδρώντων μετατρέπεται με μεγάλη αποτελεσματικότητα σε μια διαφορετική μορφή

π.χ.

στη φωτοσύνθεση η ενέργεια του φωτός μετατρέπεται σε ενέργεια χημικού δεσμού μέσω μιας βαθμίδωσης συγκέντρωσης

Ένα ένζυμο που μετασχηματίζει ενέργεια. Η ATPάση  $\text{Ca}^{2+}$  χρησιμοποιεί την ενέργεια υδρόλυσης της ATP για να μεταφέρει  $\text{Ca}^{2+}$  διά μέσου της μεμβράνης, παράγοντας μια βαθμίδωση συγκέντρωσης  $\text{Ca}^{2+}$

### ΠΙΝΑΚΑΣ 8.3 Έξι κύριες κατηγορίες ενζύμων.

<i>Κατηγορία</i>	<i>Τύπος αντίδρασης</i>	<i>Παράδειγμα</i>
1. Οξειδοαναγωγάσες	Οξείδωση-αναγωγή	Γαλακτική αφυδρογονάση
2. Μεταφοράσες	Μεταφορά ομάδας	Κινάση των μονοφωσφορικών νουκλεοζιτών (κινάση NMP)
3. Υδρολάσες	Αντιδράσεις υδρόλυσης (μεταφορά λειτουργικών ομάδων στο νερό)	Χυμοθρυψίνη
4. Λυάσες	Πρόσθεση ή αφαίρεση ομάδων για τον σχηματισμό διπλών δεσμών	Φουμαράση
5. Ισομεράσες	Ισομερείωση (ενδομοριακή μεταφορά ομάδας)	Ισομεράση των φωσφορικών τριοζών
6. Λιγάσες	Σύνδεση δύο υποστρωμάτων με δαπάνη την υδρόλυση της ATP	Συνθετάση του αμινοακυλο-tRNA

## Ένζυμα- Κατάταξη και Ονομασία

Κωδικ. αριθμός	Συστηματική ονομασία	Συνιστώμενη ονομασία	Αντίδραση που Καταλύουν
1.	Οξειδορεδουκτάσες (οξειδωση-αναγωγή)		
1.1.	Δρουν σε ομάδες δότες =CH-OH		
1.1.1.	Έχουν αποδέκτη το NAD(P)		
1.1.1.1	Αλκοόλη : NAD οξειδορεδουκτάση	Αφυδρογονάση αλκοόλης	αλκοόλη + NAD $\rightleftharpoons$ αλδεΐδη ή κετόνη + NADH
1.1.3.	Έχουν αποδέκτη το οξυγόνο		
1.1.3.4		Οξειδάση γλυκόζης	$\beta$ -D-γλυκόζη + O <sub>2</sub> $\rightleftharpoons$ D-γλυκονο-δ-λακτόζη + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>

Κάθε ένζυμο, εκτός από τη συστηματική και **κοινή ονομασία** του έχει και έναν **κωδικό αριθμό**, που αποτελείται από τέσσερις επιμέρους αριθμούς, παράδειγμα, το ένζυμο (γαλακτική αφυδρογονάση) που καταλύει την αντίδραση μετατροπής του πυροσταφυλικού σε γαλακτικό, κατά την αντίδραση

$$\text{CH}_3\text{COCO}_2\text{H} + \text{NADH} \xrightarrow{\text{γαλακτική αφυδρογονάση}} \text{CH}_3\text{CHOHCO}_2\text{H} + \text{NAD}^+$$

πυροσταφυλικό οξύ + NADH  γαλακτικό οξύ + NAD<sup>+</sup>

έχει τον εξής κωδικό αριθμό : 1.1.1.27, επειδή

1. Είναι οξειδοαναγωγή

1.1. Δρα σε =CH-OH (δότης H)

1.1.1. Δέκτης του H είναι το NAD<sup>+</sup> και

1.1.1.27. σαν υπόστρωμα το γαλακτικό οξύ, έχει αύξοντα αριθμό 27, στο σύνολο των υποστρωμάτων της αφυδρογονάσης.

## Ένζυμα- Κατάταξη και Ονομασία

2.	Τρανσφεράσες ή μεταφοράσες (Μεταφορά ομάδας)		
2.1.	Μεταφορά ομάδων ενός ατόμου άνθρακα		
2.1.2.	Υδροξυ-μεθυλο τρανσφεράσες και φορμυλο-τρανσφεράσες		
2.1.2.1	L-σερίνη : Τετραϋδρο-φολικό 5,10-υδροξυ-μεθυλο-τρανσφεράση	Υδροξυ-μεθυλο-τρανσφεράση σερίνης	L-σερίνη + τετραϋδρο-φολικό $\rightleftharpoons$ γλυκίνη + 5,10-μεθυλενο-τετραϋδρο-φολικό
2.6.	Εχουν αποδέκτη το οξυγόνο		
2.6.1.	Μεταφορά ομάδων που περιέχουν άζωτο		
2.6.1.1	L-ασπαραγινικό: β-κετογλουταρικό αμινο-τρανσφεράση	Αμινο-τρανσφεράση ασπαραγινικού	L-ασπαραγινικό + β-κετογλουταρικό $\rightleftharpoons$ οξαλοξικό + L-γλουταμινικό

## Ένζυμα- Κατάταξη και Ονομασία

3.	Υδρολάσες (υδρόλυση)		
3.1.	Υδρολύουν εστερικούς δεσμούς		
3.1.1.	Υδρολάσες καρβοξυλικών εστέρων		
3.1.1.7.	Ακετυλο-χολίνη ακετυλο-υδρολάση	Ακετυλο- χολινεστεράση	Ακετυλο-χολίνη + H <sub>2</sub> O ⇌ χολίνη + οξικό
3.1.3.	Υδρολάσες φωσφορικών μονοεστέρων		
3.1.3.9		Φωσφατάση 6- Φωσφογλυκόζης	D-6-φωσφο-γλυκόζη + H <sub>2</sub> O ⇌ D-γλυκόζη + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>

## Ένζυμα- Κατάταξη και Ονομασία

4.	Λυάσες	(πρόσθεση ή αφαίρεση ομάδων για σχηματισμό διπλών δεσμών)	
4.1.	C=C λυάσες		
4.1.1.	Καρβοξυλυάσες		
4.1.1.1.	β-κετο-οξυ-καρβοξυλάση	Αποκαρβοξυλάση πυροσταφυλικού	β-κετο-οξύ $\rightleftharpoons$ αλδεΐδη + CO <sub>2</sub>
4.1.2.	Αλδεΐδο-λυάσες		
4.1.2.7.	1-φωσφο-κετόζη αλδεΐδο-λυάση	Αλδολάση	1-φωσφο-κετόζη $\rightleftharpoons$ φωσφο-διυδροξυ-ακετόνη + αλδεΐδη
5.	Ισομεράσες	(Ενδομοριακή μεταφορά ομάδων)	
5.1.	Ρακεμάσες και επιμεράσες		
5.1.3.	Δρουν σε υδατάνθρακες		
5.1.3.1.	D-5-φωσφοριβουλόζη 3 επιμεράση	Επιμεράση φωσφοριβουλόζης	D-5-φωσφο-ριβουλόζη $\rightleftharpoons$ D-5-φωσφοξυλουλόζη

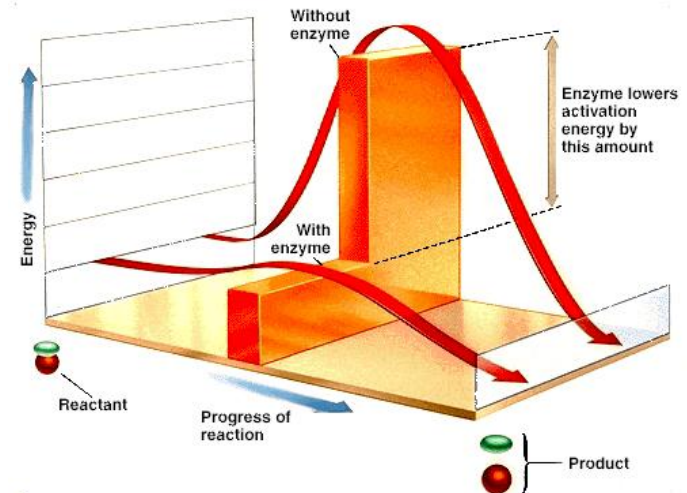
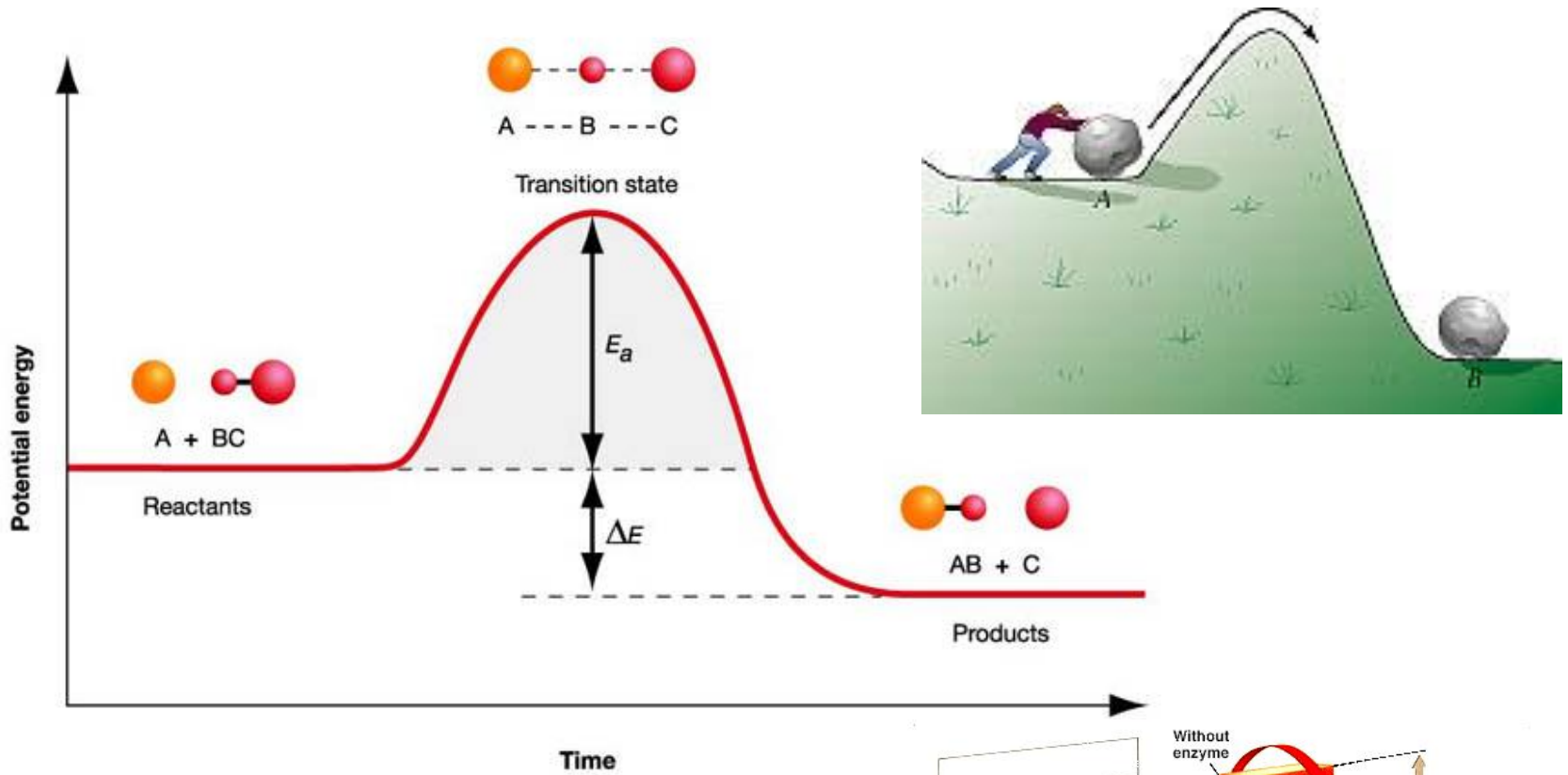
## Ένζυμα- Κατάταξη και Ονομασία

6.	Λιγάσες	(Σύνδεση δυο υποστρωμάτων)	
6.1.	Σχηματίζουν δεσμό C-O		
6.1.1.	Αμινοξυ-RNA λιγάση		
6.1.1.1.	L-τυροσίνη : tRNA λιγάση	Συνθάση τυροζυλο-tRNA	$ATP + L\text{-τυροσίνη} + tRNA \rightleftharpoons$ $AMP + \text{πυροφωσφορικό} + L\text{-τυροζυλο-tRNA}$



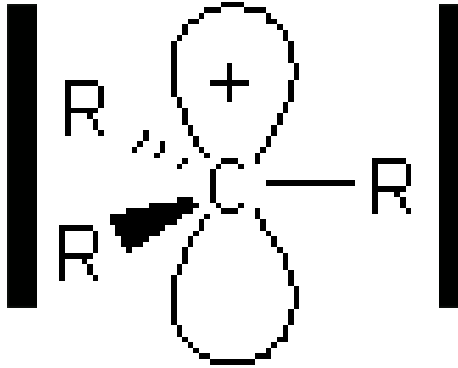
Ένα ένζυμο δεν μπορεί να μεταβάλει τους νόμους της  
θερμοδυναμικής  
δεν μπορεί να μεταβάλει την  
ισορροπία μιας χημικής αντίδρασης

# Ενέργεια ενεργοποίησης



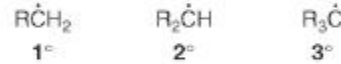
# Ενδιάμεσα προϊόντα του άνθρακα

$\text{CH}_3-\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2$       $\text{CH}_3\text{CH}_2-\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2$       $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)-\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2$   
 Το καρβοκατιόν έχει ένα  $sp^2$  υβριδικό τροχιακό με ένα τριγωνικό επίπεδο μοριακό σχήμα.



# Ελεύθερες ρίζες άνθρακα

## Classification of carbon radicals

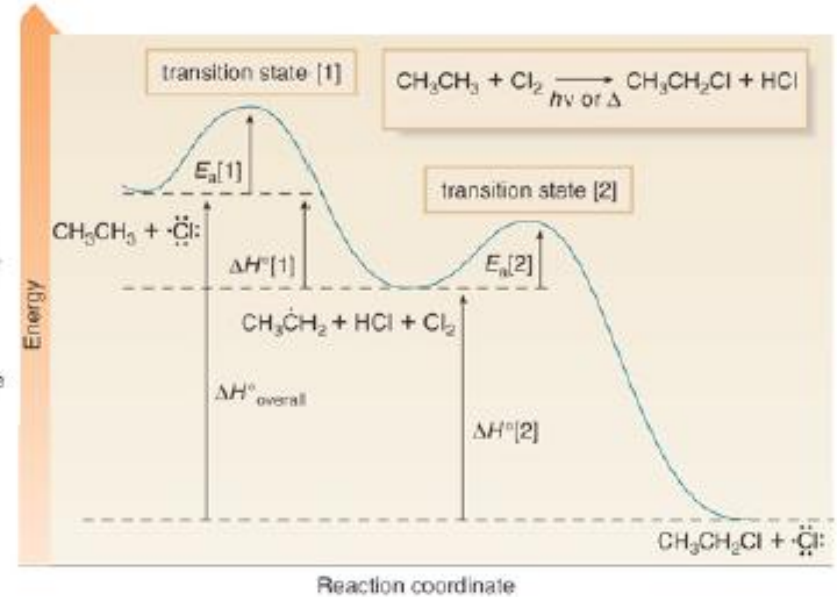


## The trigonal planar geometry of a carbon radical

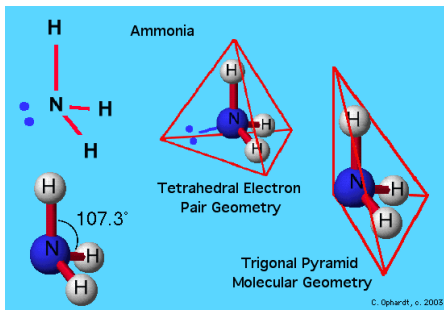


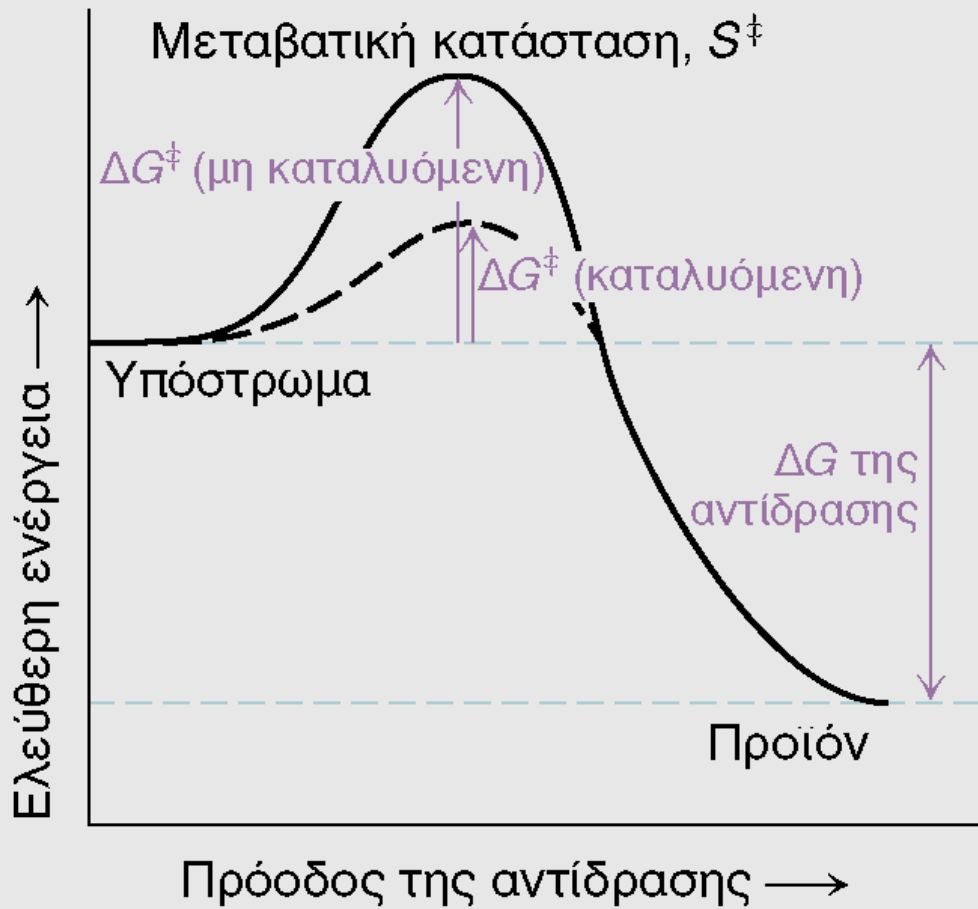
**Figure 13.4** Energy diagram for the propagation steps in the chlorination of ethane

- Because radical halogenation consists of two propagation steps, the energy diagram has two energy barriers.
- The first step is rate-determining because its transition state is at higher energy.
- The reaction is exothermic because  $\Delta H^\circ_{\text{overall}}$  is negative.



**Καρβανιόν** είναι ένα ανιόν στο οποίο ο άνθρακας έχει ένα ελεύθερο ζεύγος ηλεκτρονίων και ασκεί αρνητικό φορτίο κανονικά και τριγωνική γεωμετρική πυραμίδα.





**ΕΙΚΟΝΑ 8.3** Τα ένζυμα ελαττώνουν την ενέργεια ενεργοποίησης. Τα ένζυμα επιταχύνουν τις αντιδράσεις με το να ελαττώνουν τη  $\Delta G^\ddagger$ , την ελεύθερη ενέργεια ενεργοποίησης.

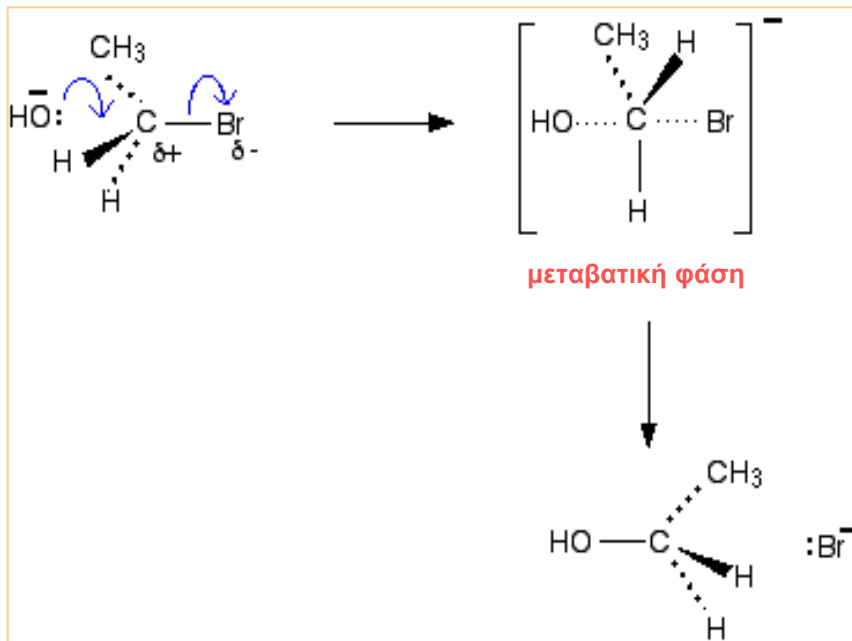
Σε μια χημική αντίδραση η μετατροπή ενός υποστρώματος  $S$  σε ένα προϊόν  $P$  λαμβάνει χώρα μέσω μιας μεταβατικής κατάστασης  $S^\ddagger$  που έχει υψηλότερη ελεύθερη ενέργεια από ότι το  $S$  ή το  $P$

Η διαφορά της ελεύθερης ενέργειας μεταξύ της μεταβατικής κατάστασης και του υποστρώματος καλείται ελεύθερη ενέργεια ενεργοποίησης κατά Gibbs **ενέργεια ενεργοποίησης  $\Delta G^\ddagger$**

**ΤΑ ΕΝΖΥΜΑ ΕΠΙΤΑΧΥΝΟΥΝ ΤΙΣ**

**ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΔΙΕΥΚΟΛΥΝΟΝΤΑΣ ΤΟΝ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ ΤΗΣ ΜΕΤΑΒΑΤΙΚΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ**

# Πυρηνόφιλοι και Ηλεκτρονιόφιλοι μηχανισμοί



"SN" σημαίνει νουκλεόφιλο (δότης  $e^-$ )

Τα βελόνια συμβολίζουν που πηγαίνουν τα ηλεκτρόνια. Ορίστε ο μηχανισμός για την αλκαλική υδρόλυση του μεθυλικού βρωμίου από ανιόν υδροξυλίου.

Τα πυρηνόφιλα είναι χημικά είδη που είναι πλούσια σε ηλεκτρόνια (ίσως έχουν μονά ζευγάρια) και αναζητούν θετικό φορτίο (ο πυρήνας να είναι +). Για παράδειγμα, μπορεί να είναι ανιόντα ή το δ-άκρο ενός πολικού μορίου.

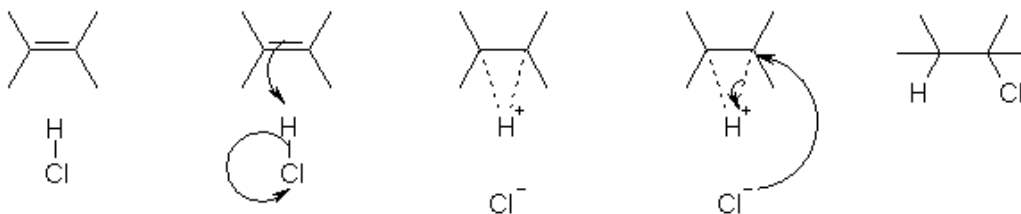
$\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{ROH}$ .

$\text{SH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  και  $\text{RSH}$ .

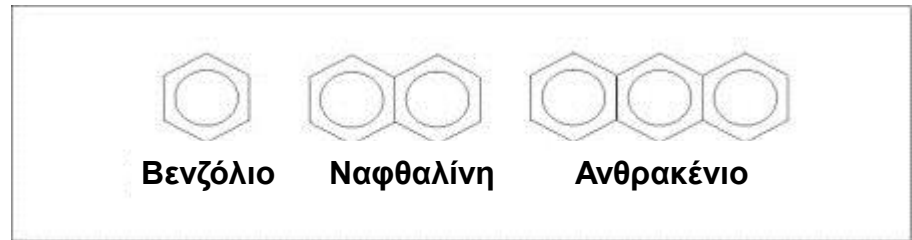
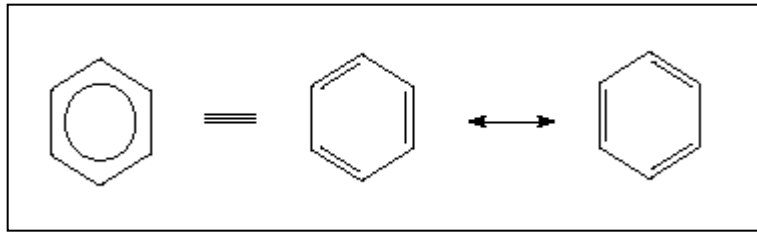
$\text{NH}_3$ ,  $\text{RNH}_2$ ,  $\text{R}_2\text{NH}$ ,  $\text{R}_3\text{N}$  και  $\text{R}=\text{NR}$ .

Το αντίθετο από ένα πυρηνόφιλο είναι ένα ηλεκτρονιόφιλο, το οποίο έχει έλλειμμα ηλεκτρονίων και γι' αυτό ψάχνει αρνητικό φορτίο (π.χ. π δεσμούς). Αυτά μπορεί να είναι κατιόντα ή το δ+άκρο ενός πολικού μορίου.

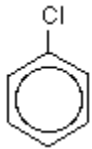
$\text{H}^+$ ,  $\text{NO}_2^+$ .



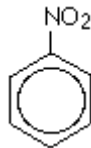
# Βενζόλιο



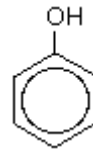
Κάθε σύμπλεγμα ήδη προσαρτημένο στο δακτύλιο παίρνει την νούμερο 1 θέση.



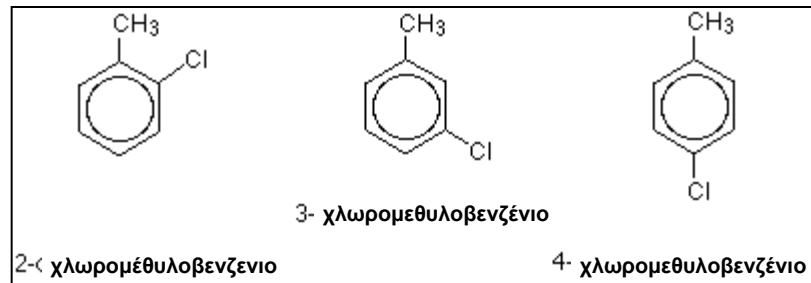
**Χλωροβενζόλιο**



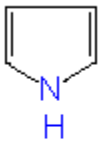
**Νίτροβενζόλιο**



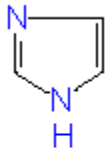
**Φαινόλη**



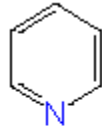
## Ετεροκυκλικές ενώσεις:



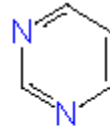
Πυρρ



Ιμιδαζόλ

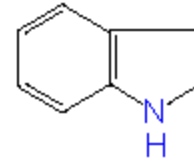


Πυριδίνη



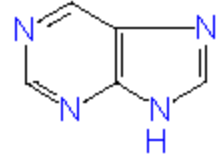
Πυριμιδίνη

πυραζόλη

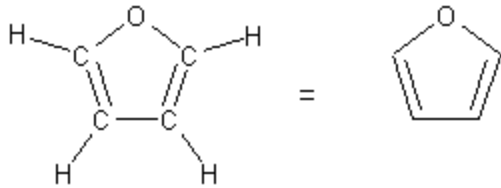


Ινδόλη

oder beim



Πουρίνη



Φουράνιο

$K_{\ddagger}$  σταθερά ισορροπίας για τον σχηματισμό της  $S_{\ddagger}$   
 $v$  ταχύτητα του σχηματισμού του προϊόντος από  $S_{\ddagger}$ .



Η ταχύτητα της αντίδρασης είναι ανάλογη της  
συγκέντρωσης της  $S_{\ddagger}$ : **Ταχύτητα  $\propto [S_{\ddagger}]$**

**Ισχύει  $\Delta G^{\circ} = -R \cdot T \cdot \ln (K)$**



$$V = v [S^{\ddagger}] = \frac{kT}{h} [S] e^{-\Delta G^{\ddagger}/RT}$$

Εάν η  $\Delta G^{\ddagger}$  ελαττωθεί κατά 1,36 kcal/mol η αναλογία  $[S_{\ddagger}]/[S]$  είναι  $10^{-4}$   
και η ταχύτητα της αντίδρασης θα είναι  $6,2 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  (από  $6,2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ )

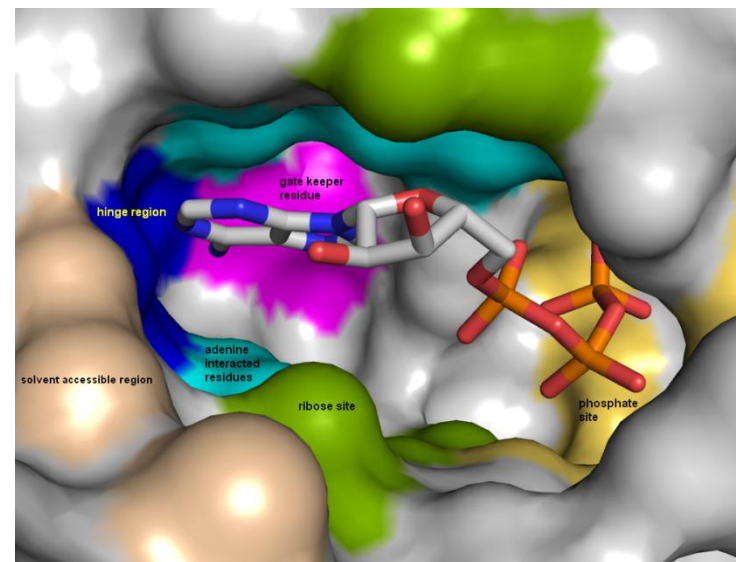
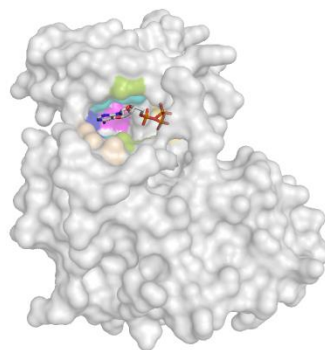
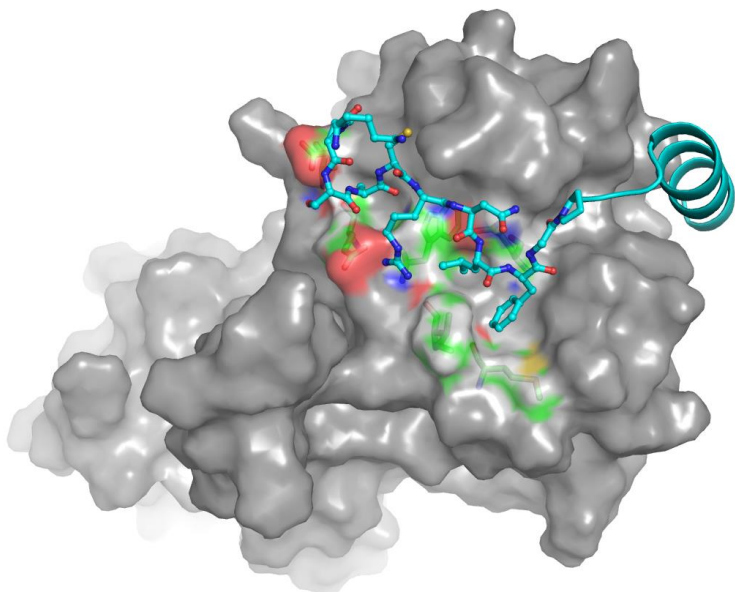
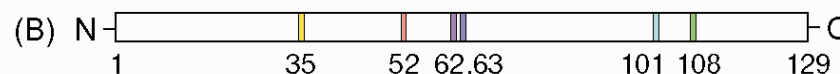
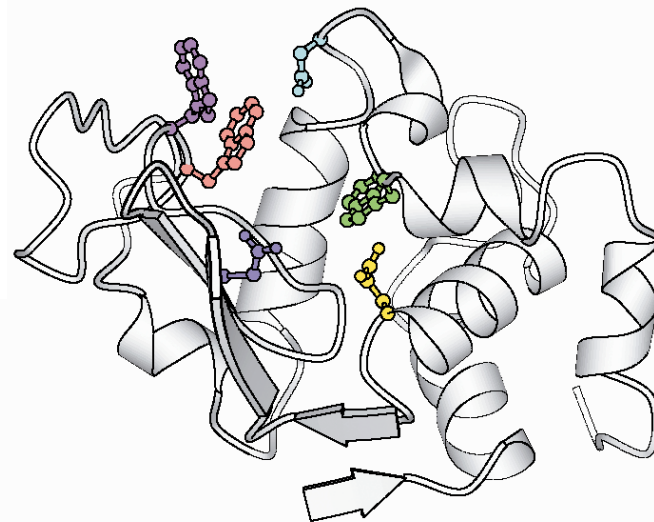


Το μεγαλύτερο μέρος της καταλυτικής ισχύος των ενζύμων πηγάζει από το ότι φέρνουν τα υποστρώματά τους κοντά σε ευνοϊκό προσανατολισμό για να προάγουν το σχηματισμό των μεταβατικών καταστάσεων μέσα σε σύμπλοκα ενζύμου-υποστρώματος (ES)



**ΕΙΚΟΝΑ 8.7 Τα ενεργά κέντρα μπορεί να περιλαμβάνουν απομακρυσμένα κατάλοιπα.**

(Α) Σχεδιάγραμμα του ενζύμου λυσοζύμη, στο οποίο αρκετά συστατικά του ενεργού κέντρου φαίνονται έγχρωμα. (Β) Μια σχηματική αναπαράσταση της πρωτοταγούς δομής της λυσοζύμης δείχνει ότι το ενεργό κέντρο απαρτίζεται από κατάλοιπα που προέρχονται από διαφορετικά μέρη της πολυπεπτιδικής αλυσίδας.



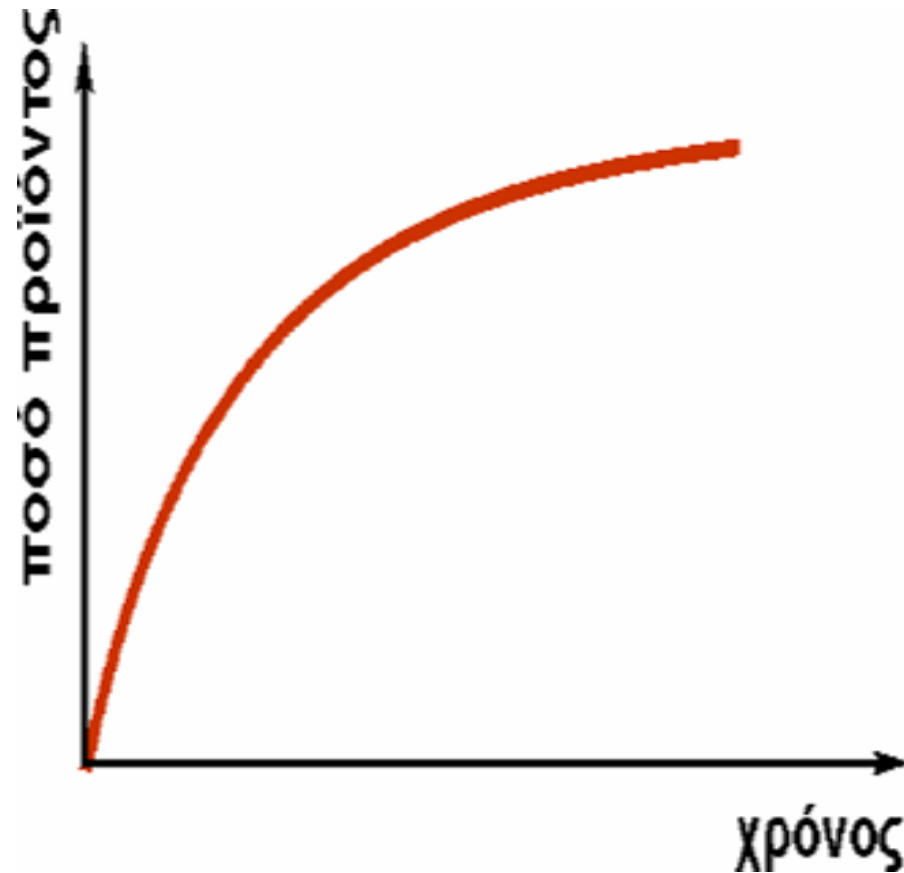
## Κινητική ενζύμων

Η μορφή της καμπύλης της αλλοίωσης του υποστρώματος ή της παραγωγής του προϊόντος συναρτῆσει του βαθμού προόδου της αντίδρασης, στις περισσότερες ενζυμικές αντιδράσεις, είναι της γενικής μορφής του σχήματος

(η ταχύτητα μειώνεται συναρτῆσει του χρόνου)!

Το φαινόμενο αυτό μπορεί να οφείλεται σε πολλούς λόγους:

- τα προϊόντα της αντίδρασης αναστέλλουν το ένζυμο
- ο βαθμός κορεσμού του ενζύμου από το υπόστρωμα μειώνεται πιθανώς λόγω μείωσης της συγκέντρωσης του υποστρώματος συναρτῆσει του βαθμού προόδου της αντίδρασης
- η αντίστροφη πορεία της αντίδρασης γίνεται σε μεγαλύτερο βαθμό λόγω της αύξησης της συγκέντρωσης των προϊόντων κλπ.

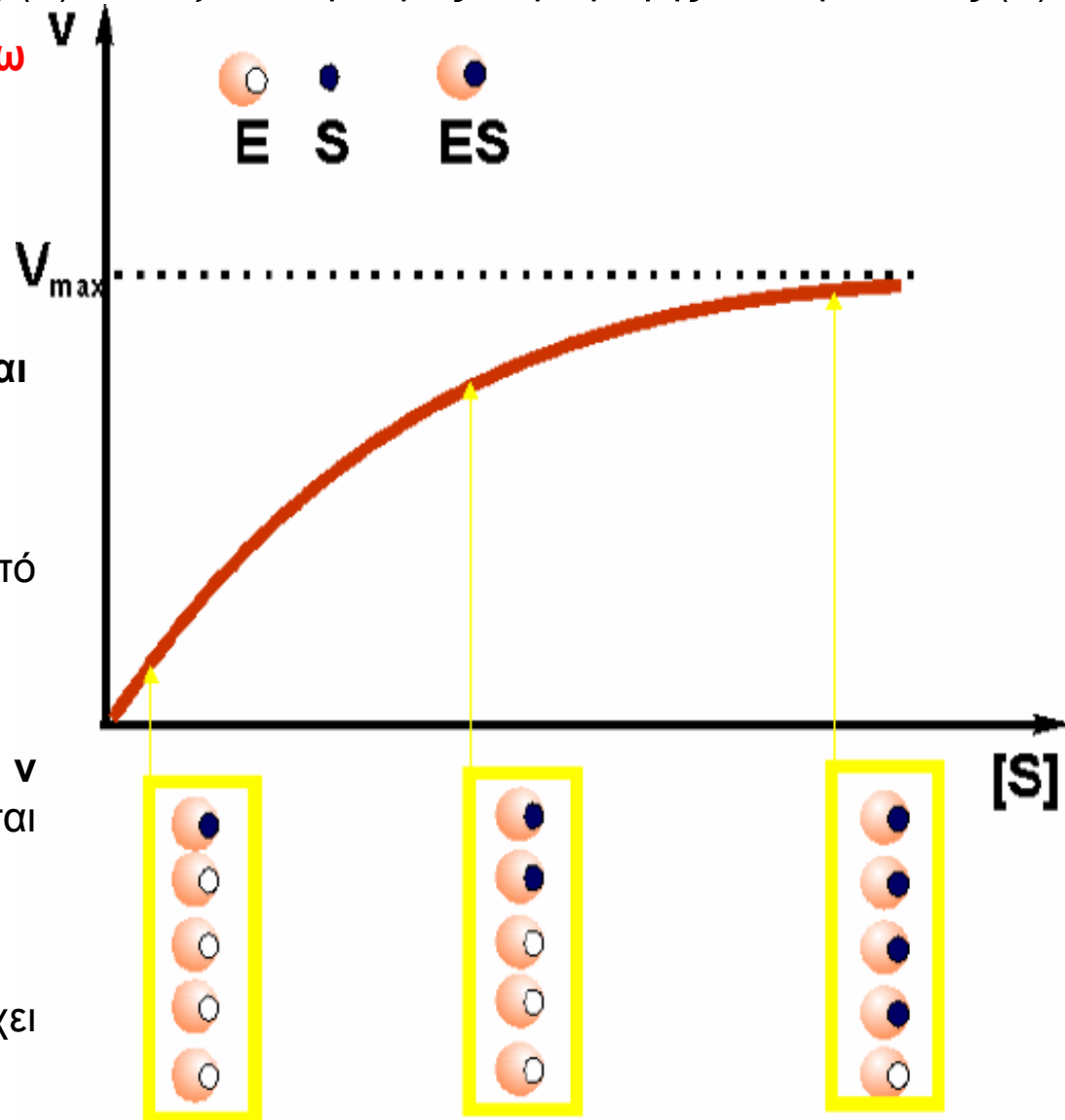


## Κινητική ενζύμων

Στην χημική ταχύτητα αντιδράσεων ισχύει:  $S \longrightarrow P$  με ταχύτητα  $V_1 = k_1[S]$

αύξηση (συγκέντρωση) του αντιδρώντος (S)  $\rightarrow$  αυξάνει ο ρυθμός παραγωγής του προϊόντος (P)

**Η πράξη δεν επιβεβαιώνει το παραπάνω στις ενζυμικές αντιδράσεις**



Στις ενζυμικές αντιδράσεις ακολουθείται κινητική κορεσμού.

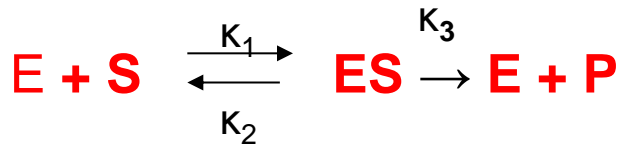
Σε χαμηλές [S],  
η  $v$  εξαρτάται τόσο από τη  $[S]$  όσο και από την  $[E]$

Από μία τιμή [S] και μετά  
(όταν το  $E$  έχει κορεσθεί από το  $S$ ) η  $v$  είναι ανεξάρτητη από τη  $[S]$  και εξαρτάται μόνο από την  $[E]$

Δηλαδή, σε υψηλές τιμές [S],  
το  $E$  έχει κορεσθεί από το  $S$  και η  $v$  έχει αποκτήσει τη μέγιστη τιμή της: το  $V_{max}$

# Εξήγηση της Κινητικής των ενζυμικών αντιδράσεων

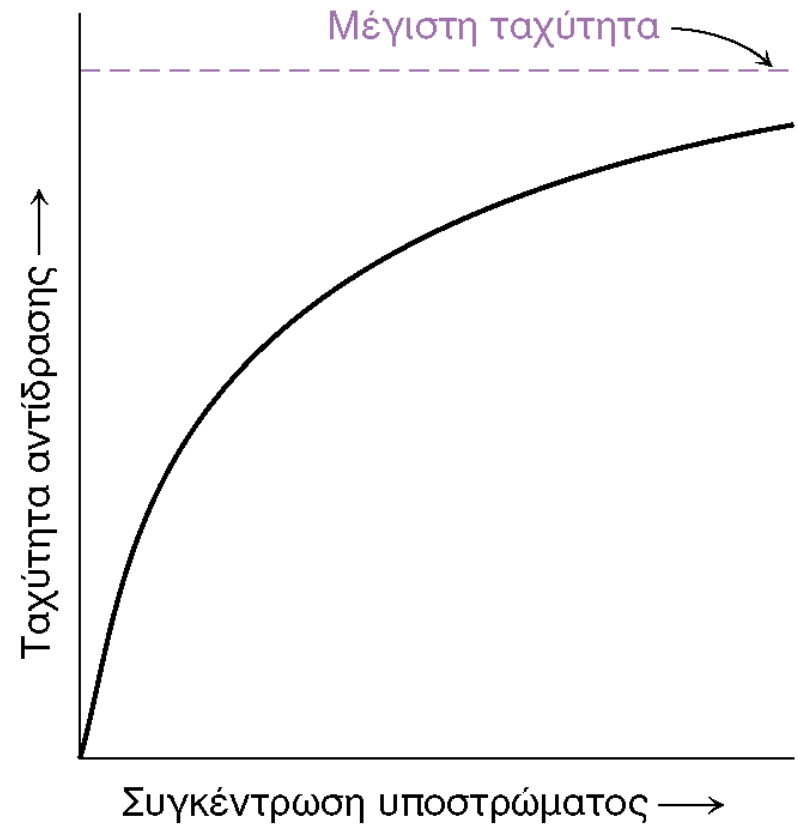
Το 1902, οι **Brown** και **Henri** πρότειναν ότι το ένζυμο δημιουργεί αρχικά ένα σύμπλοκο με το υποστρώμα, το οποίο διασπάται στη συνέχεια σε ένζυμο και στα προϊόντα της αντίδρασης (P)



όπου οι  $k_1$ ,  $k_2$  και  $k_3$  σταθερές ταχύτητας, με διαστάσεις  $\text{M}^{-1} \text{sec}^{-1}$  για την  $k_1$  και  $\text{sec}^{-1}$  για τις  $k_2$  και  $k_3$

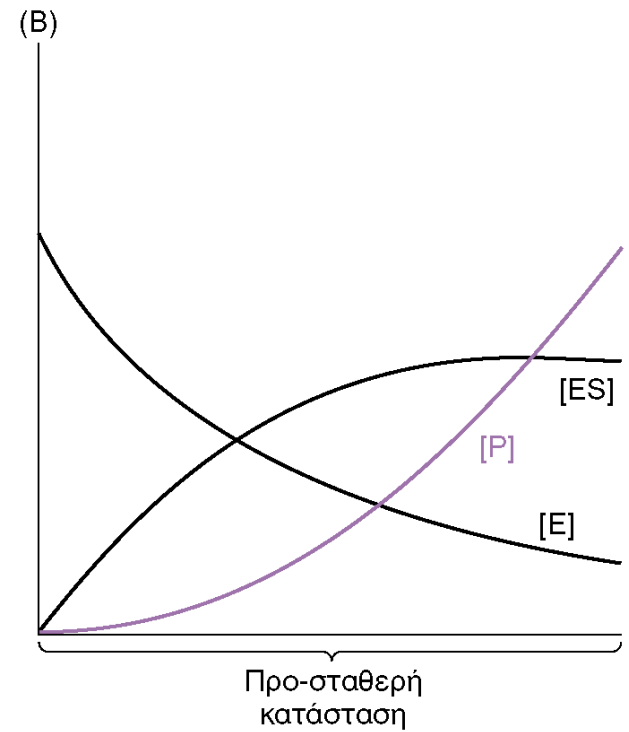
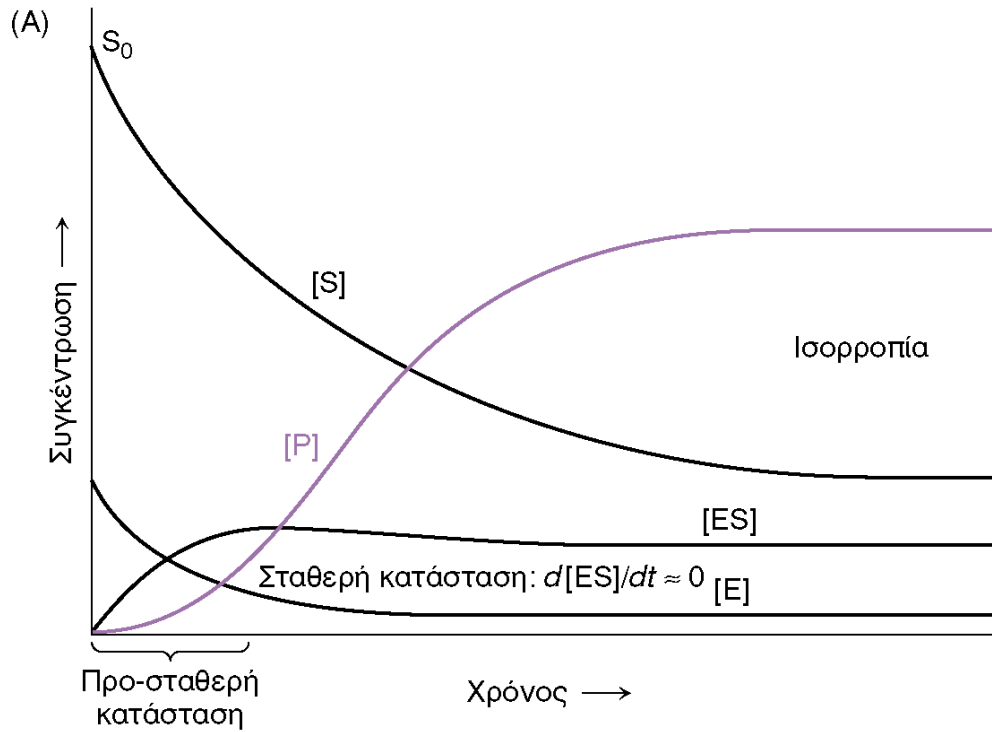
Άρα η ταχύτητα εξαρτάται (πραγματικά) από την συγκέντρωση του **ES**

Το 1913, οι **Michaelis - Menten** απέδωσαν με μαθηματικό τρόπο το μηχανισμό δράσης των ενζύμων, στηριζόμενοι στην ιδέα της δημιουργίας του ενδιάμεσου συμπλόκου ενζύμου-υποστρώματος



**ΕΙΚΟΝΑ 8.4** Διάγραμμα της ταχύτητας μιας ενζυμικής αντίδρασης σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του υποστρώματος. Μια αντίδραση που καταλύεται από ένζυμο φθάνει σε μια μέγιστη ταχύτητα.

# Κινητική ενζύμων



**ΕΙΚΟΝΑ 8.13** Αλλαγές στη συγκέντρωση των ενώσεων που λαμβάνουν μέρος σε μια ενζυμική αντίδραση σε συνάρτηση με τον χρόνο. Αλλαγές συγκέντρωσης κάτω από συνθήκες (A) σταθερής κατάστασης και (B) προ-σταθερή κατάσταση.

## Κινητική ενζύμων

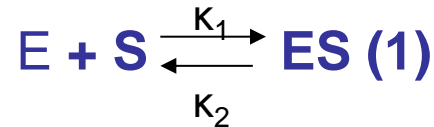
### Θεωρία των Michaelis - Menten

(παραδοχή αποκατάστασης ισορροπίας)

Βασίζεται στη γενική παραδοχή ότι έχει αποκατασταθεί μια ισορροπία στο σύστημα.

Οι σημαντικές παραδοχές είναι οι εξής:

Η αντίδραση μεταξύ του E και του S, παραμένει σε ισορροπία και



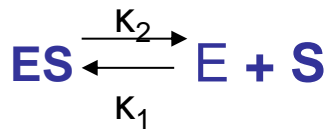
οποιαδήποτε επίδραση της αντίδρασης  $ES \xrightarrow{k_3} E + P \quad (2)$  στην (1), θεωρείται αμελητέα.

Οι συνθήκες αυτές επιτυγχάνονται όταν ο ρυθμός διάσπασης του συμπλόκου ES προς E και S είναι πολύ μεγαλύτερος από το ρυθμό διάσπασής του σε E και P (δηλαδή  $k_1 \gg k_3$ ).

Η συγκέντρωση του ελεύθερου S παραμένει σχεδόν αμετάβλητη κατά την αρχική περίοδο της αντίδρασης, και ισούται με τη συγκέντρωση του ολικού S, δηλαδή  $[S] = [S_t]$ .



## Κινητική ενζύμων



$$K_m = [E][S]/[ES] = k_2/k_1 \quad (1)$$

Οι διαστάσεις της  $K_m$  είναι σε M, δηλαδή η  $K_m$  έχει διαστάσεις συγκέντρωσης.

Γενικά ισχύει  $E_t$  = ολική ποσότητα ενζύμου  $[Et] = [E] + [ES] \Rightarrow [Et] - [ES] = [E]$  (2)

Η ταχύτητα της συνολικής αντίδρασης, με βάση την αντίδραση  $ES \rightarrow E + P$  δίνεται από τον τύπο  $V = -d[S]/dt = d[P]/dt = k_3[ES]$  (3)

αντικατάσταση της  $[E]$  από την εξίσωση (2) στην εξίσωση (1) λαμβάνεται η κάτωθι εξίσωση  $K_m = ([Et] - [ES])[S]/[ES]$  (4)

Η εξίσωση (4) αν λυθεί ως προς  $[ES]$  όπου

$$K_m [ES] = ([Et][S] - [ES][S]) \Rightarrow K_m [ES] + [ES][S] = [Et][S] \Rightarrow [ES](K_m + [S]) = [Et][S] \Rightarrow [ES] = [Et][S]/(K_m + [S]) \quad (5)$$

Εάν  $[ES]$  από την (5) αντικατασταθεί στην εξίσωση (3) λαμβάνεται η εξίσωση (6)

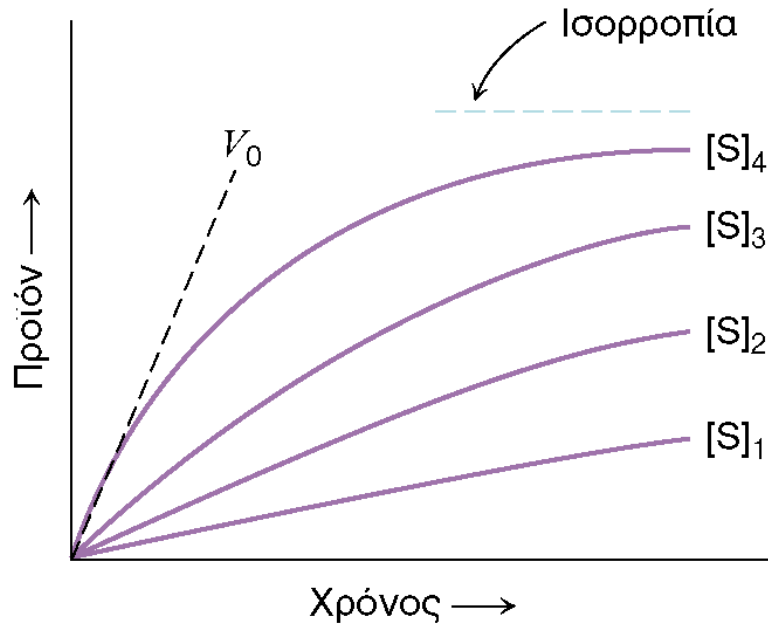
$$v = k_3 [Et][S]/(K_m + [S]) \quad (6) \text{ τα οποία είναι όλα γνωστές συγκεντρώσεις}$$

Όταν η  $[S]$  είναι πολύ μεγάλη σε σύγκριση με την  $K_m$  (δηλαδή έχουμε  $V_{max}$ ) τότε η  $v$  ισούται με το γινόμενο  $k_3[Et]$  και έχει ήδη ορισθεί σαν  $v = k_3[Et] = V_{max}$

Άρα η εξίσωση (6) μπορεί να γραφεί

$$V = (V_{max} [S]) / (K_m + [S])$$

## Κινητική ενζύμων



Επειδή ο προσδιορισμός των  $K_m$  και  $V_{max}$  είναι δύσκολος από την ορθογώνια υπερβολή, προτιμώνται γραμμικοί μετασχηματισμοί της εξίσωσης Michaelis-Menten.

διάγραμμα του διπλού αντιστρόφου:

$$V=V_0$$

$$V_0 = (V_{max} [S]) / (K_m + [S])$$

$$\begin{aligned} 1/V_0 &= (K_m + [S]) / V_{max} [S] = K_m / (V_{max} [S]) + [S] / V_{max} [S] \\ &= (K_m / V_{max}) \cdot 1/[S] + 1 / V_{max} \end{aligned}$$

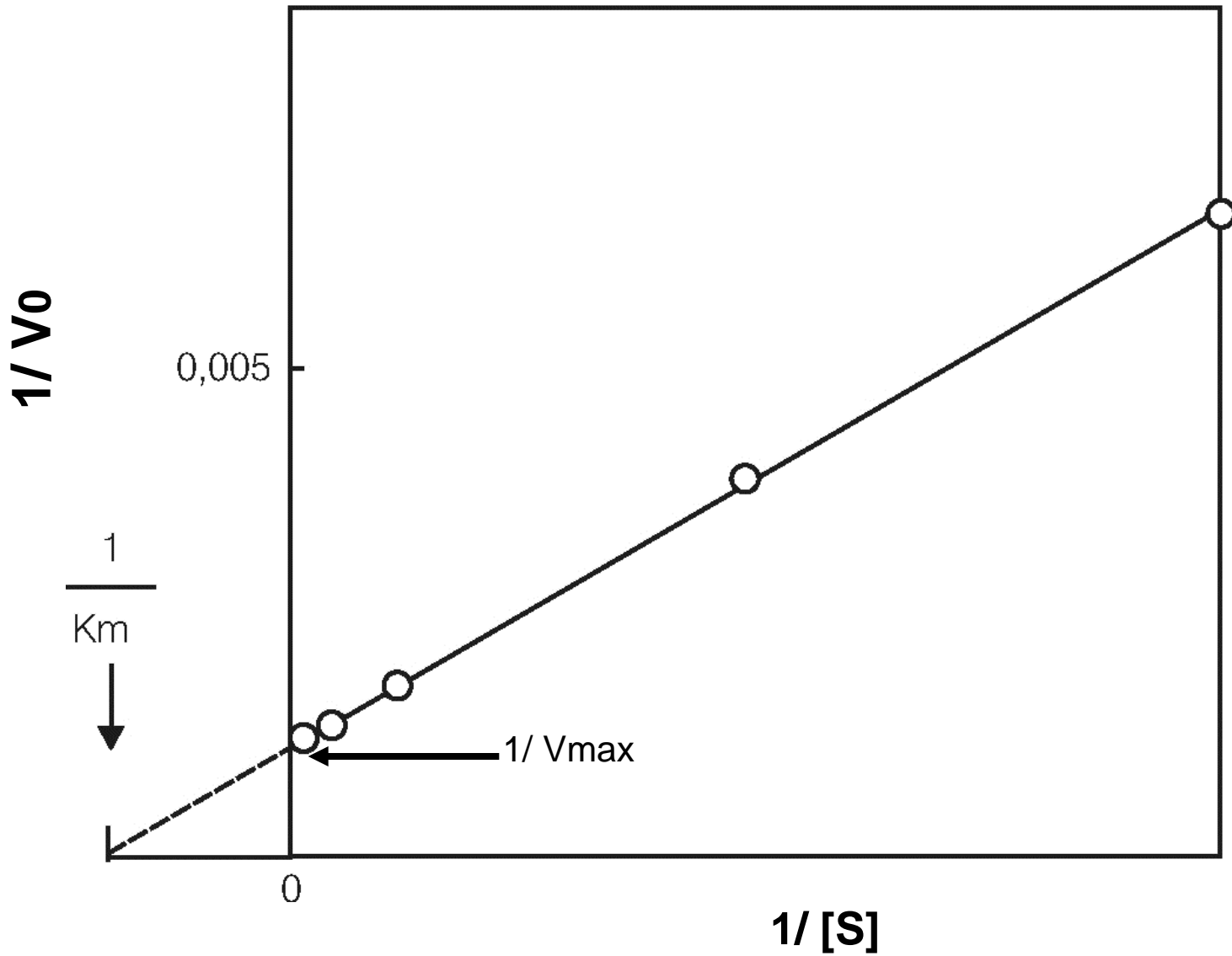
**ΕΙΚΟΝΑ 8.12 Προσδιορίζοντας την αρχική ταχύτητα.** Η ποσότητα του προϊόντος που σχηματίζεται σε διαφορετικές συγκεντρώσεις υποστρώματος παριστάνεται γραφικά σε συνάρτηση του χρόνου. Η αρχική ταχύτητα ( $V_0$ ) για κάθε συγκέντρωση υποστρώματος προσδιορίζεται από την κλίση της καμπύλης στην αρχή της αντίδρασης, όταν η αντίστροφη αντίδραση είναι ασήμαντη.

$$1 / V_0 = (K_m / V_{max}) \cdot 1/[S] + 1 / V_{max}$$

$$Y = \alpha \cdot X + \beta$$



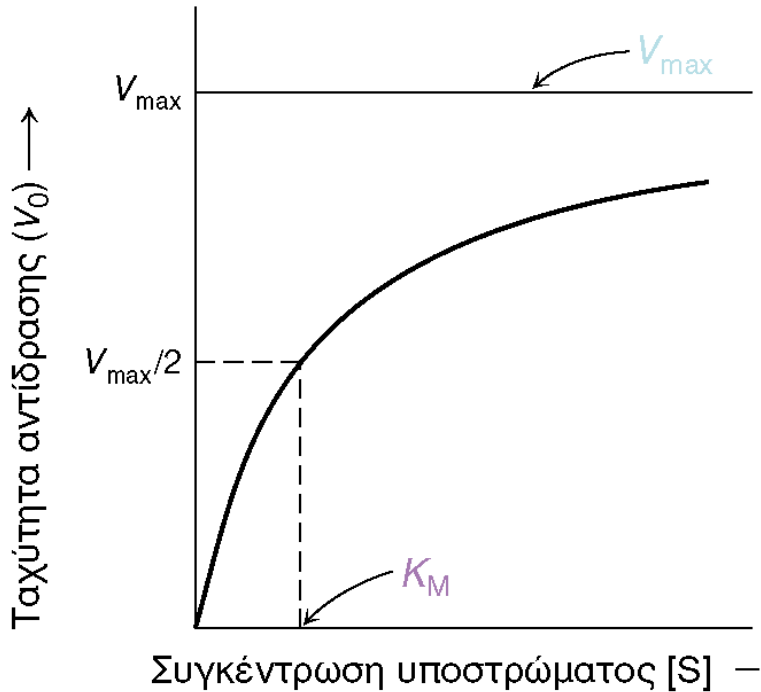
# Κινητική ενζύμων



$$1/V_0 = (K_m/V_{max}) \cdot 1/[S] + 1/V_{max}$$

$$Y = \alpha \cdot X + \beta$$

## Κινητική ενζύμων



**ΕΙΚΟΝΑ 8.11 Κινητική Michaelis-Menten.** Ένα διάγραμμα της ταχύτητας ( $V_0$ ) μιας ενζυμικής αντίδρασης σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του υποστρώματος  $[S]$ , για ένα ένζυμο που υπακούει στην κινητική Michaelis-Menten δείχνει ότι η μέγιστη ταχύτητα ( $V_{max}$ ) προσεγγίζεται ασυμπτωματικά. Η σταθερά Michaelis ( $K_M$ ) είναι η συγκέντρωση υποστρώματος που παράγει μια ταχύτητα ίση με  $V_{max}/2$ .

$$v = V_{max}[S] / K_M + [S]$$

Όταν  $v = V_{max}/2$  τότε

$$V_{max}/2 = V_{max}[S] / K_m + [S]$$

$$1/2 = [S] / K_m + [S]$$

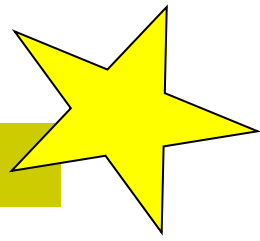
$$2 [S] = K_m + [S]$$

$$K_m = [S]$$

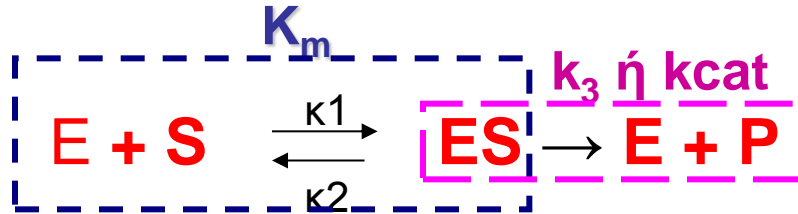
Ή

αλλιώς από την ισορροπία όταν έχουμε  $V_{max}$  όλο το ένζυμο είναι δεσμευμένο  
όταν έχουμε  $V_{max}/2$  τότε μισό ένζυμο είναι δεσμευμένο  
 $K_m = [E][S] / [ES]$  τότε  $[ES] = [E]$  οπότε  **$K_m = [S]$**

$K_m = [E][S] / [ES]$  όσο μικρότερο το  $K_m$  τόσο λιγότερο υπόστρωμα  $S$  απαιτείται για τον κορεσμό του ενζύμου



## Σημασία και επίδραση της $K_m$ και της $k_{cat}$ στην κατάλυση



### Φυσική σημασία της $K_m$ (σταθερά σύνδεσης)

Η τιμή  $K_m$  είναι σταθερή για ένα ένζυμο με ένα ορισμένο υπόστρωμα κάτω από καθορισμένες συνθήκες pH, θερμοκρασίας και ιοντικής ισχύος κυμαίνεται σε τιμές  $10^{-1}$  με  $10^{-7}$  M

### Φυσική σημασία της $k_{cat}$ (ταχύτητα αντίδρασης)

$k_{cat} = V_{max}/[E_t]$  Η  $k_{cat}$  αντιστοιχεί στο μέγιστο αριθμό moles υποστρώματος που μπορούν να μετατραπούν σε προϊόν ανά mole ενζύμου ανά μονάδα χρόνου σε συνθήκες ενζυμικού κορεσμού, αντιπροσωπεύει δηλαδή τη μοριακή ενεργότητα του ενζύμου και εκφράζεται σε  $\text{sec}^{-1}$ .

Η  $k_{cat}$  ισούται με την  $k_3$  όταν  $[S] \gg K_m$  και έχει τιμές που κυμαίνονται ανάμεσα στο  $1-10^7$

**ΠΙΝΑΚΑΣ 8.5** Τιμές  $K_M$  μερικών ενζύμων.

Ένζυμο	Υπόστρωμα	$K_M$ ( $\mu M$ )
Χυμοθρυψίνη	Ακετυλο-L-θρυπτοφαναμίδιο	5000
Λυσοζύμη	Εξα-N-ακετυλογλυκοζαμίνη	6
$\beta$ -Γαλακτοζιτάση	Λακτόζη	4000
Απαμινάση της θρεονίνης	Θρεονίνη	5000
Ανθρακική ανυδράση	$CO_2$	8000
Πενικιλινάση	Βενζυλοπενικιλίνη	50
Πυροσταφυλική καρβοξυλάση	Πυροσταφυλικό	400
	$HCO_3^-$	1000
	ATP	60
Συνθετάση του αργινο- $tRNA$	Αργινίνη	3
	$tRNA$	0,4
	ATP	300

**ΠΙΝΑΚΑΣ 8.6** Μέγιστοι αριθμοί μετατροπής μερικών ενζύμων.

<i>Ένζυμο</i>	<i>Αριθμός μετατροπής (ανά δευτερόλεπτο)</i>
Ανθρακική ανυδράση	600, 000
Ισομεράση των 3-κετοστεροειδών	280, 000
Ακετυλοχολινεστεράση	25, 000
Πενικιλινάση	2, 000
Γαλακτική Αφυδρογονάση	1, 000
Χυμοθρυψίνη	100
DNA πολυμεράση I	15
Συνθετάση της θρυπτοφάνης	2
Λυσοζύμη	0,5

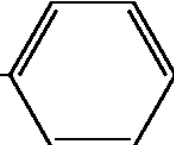
## Σπουδαιότητα της $K_m$ και της $k_{cat}$ στην κατάλυση

ΤΟ κριτήριο είναι το  $k_{cat}/K_m$

Η τιμή του λόγου  $k_{cat}/K_m$  δεν μπορεί να υπερβεί το  $10^9$  λόγο ορίων διάχυσης

Φυσικός νόμος!

**ΠΙΝΑΚΑΣ 8.7** Προτιμήσεις της χυμοθρυψίνης για υποστρώματα.

Αμινοξύ στον εστέρα	Πλευρική αλυσίδα αμινοξέος	$k_{cat}/K_M$ ( $s^{-1} M^{-1}$ )
Γλυκίνη	—H	$1,3 \times 10^{-1}$
Βαλίνη	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{—CH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2,0
Νορβαλίνη	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	$3,6 \times 10^2$
Νορλευκίνη	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	$3,0 \times 10^3$
Φαινυλαλανίνη	—CH <sub>2</sub> — 	$1,0 \times 10^5$

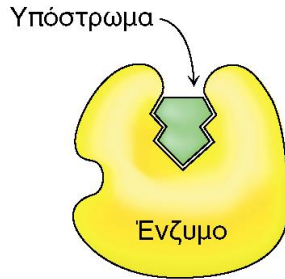
Πηγή: Κατά A. Fersht, *Structure and Mechanism in Protein Science: A Guide to Enzyme Catalysis and Protein Folding* (W. H. Freeman and Company, 1999), Table 7.3.

**ΠΙΝΑΚΑΣ 8.8** Ένζυμα των οποίων ο λόγος  $k_{cat}/K_M$  πλησιάζει την ελεγχόμενη από τη διάχυση ταχύτητα της συνάντησης.

Ένζυμο	$k_{cat}/K_M$ ( $s^{-1}M^{-1}$ )
Ακετυλοχολινεστεράση	$1,6 \times 10^8$
Ανθρακική ανυδράση	$8,3 \times 10^7$
Καταλάση	$4 \times 10^7$
Κροτωνάση	$2,8 \times 10^8$
Φουμαράση	$1,6 \times 10^8$
Ισομεράση των φωσφορικών τριοζών	$2,4 \times 10^8$
$\beta$ -Λακταμάση	$1 \times 10^8$
Δισμουτάση του σουπεροξειδίου	$7 \times 10^9$

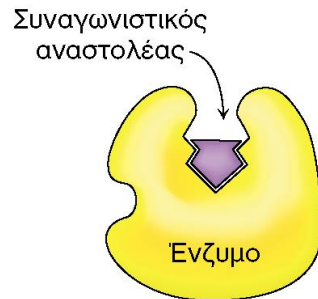
Πηγή: Κατά A. Fersht, *Structure and Mechanism in Protein Science: A Guide to Enzyme Catalysis and Protein Folding* (W. H. Freeman and Company, 1999), Table 4.5.

# Κινητική ενζύμων



## ΑΝΑΣΤΟΛΕΙΣ ΕΝΖΥΜΙΚΩΝ ΑΝΤΙΡΑΣΕΩΝ

Όταν εκτός από τα αντιδρώντα σώματα και τα προϊόντα της αντίδρασης, υπάρχουν και άλλα μόρια, τότε είναι δυνατόν να τροποποιηθεί η κινητική της όλης αντίδρασης (να επιταχυνθεί ή να επιβραδυνθεί η αντίδραση), οπότε τα μόρια αυτά τα ονομάζουμε **ενεργοποιητές ή αναστολείς**, αντίστοιχα.



Μια αναστολή λέγεται **αντιστρεπτή**:

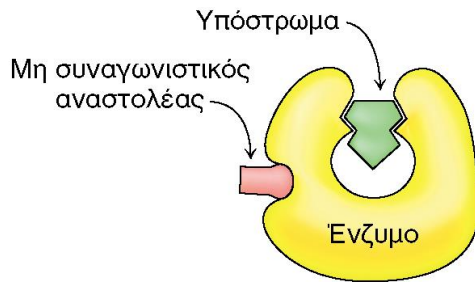
Όταν **αποκαθίσταται ισορροπία** στην αντίδραση  $I + E \rightleftharpoons EI$  που μπορεί να μετακινηθεί προς τα δεξιά ή αριστερά (απομακρύνοντας π.χ. τον I από την αντίδραση με διαπίδωση).

Οι δεσμοί σύνδεσης του E με τον I, είναι ασθενείς και υπάρχει κάποια σταθερά αστάθειας (KI), που αποτελεί και το μέτρο της συγγένειας του E προς το I.

Μια αναστολή λέγεται **μη αντιστρεπτή**:

Όταν οι δεσμοί του E και I είναι σταθεροί και η αντίδραση είναι **μόνιμα μετατοπισμένη** προς τα δεξιά (δηλαδή  $E + I \rightarrow EI$ ). Δεν απελευθερώνεται το E, όταν απομακρυνθεί ο I (όπως συμβαίνει στην προηγούμενη περίπτωση με διαπίδωση).

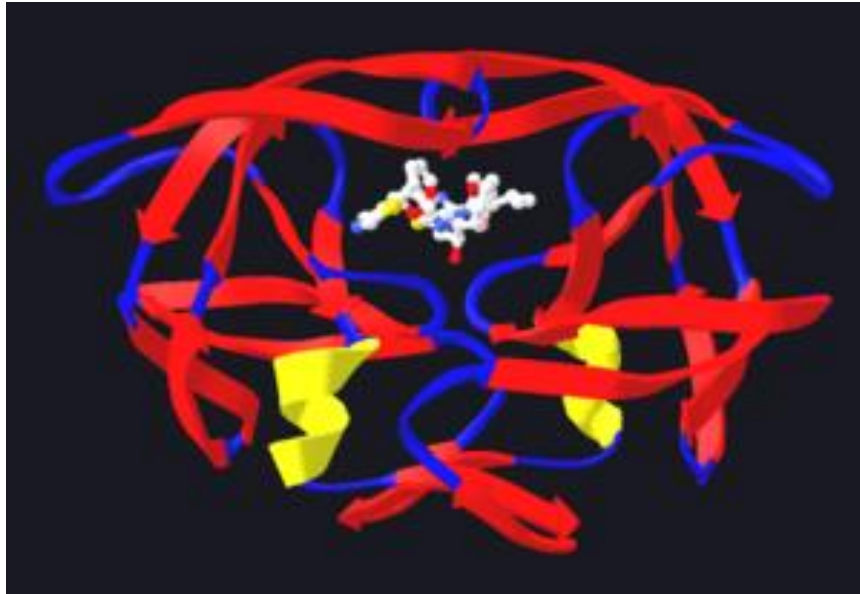
Υπάρχει μια σταθερά ταχύτητας (κ), που δηλώνει το κλάσμα του E που αναστέλλεται σε ορισμένη χρονική περίοδο και από ορισμένη συγκέντρωση I.



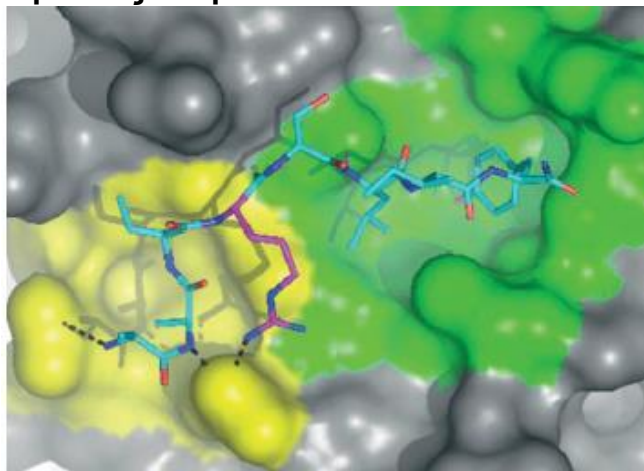
**ΕΙΚΟΝΑ 8.15** Διάκριση μεταξύ ενός συναγωνιστικού και ενός μη συναγωνιστικού αναστολέα. (Επάνω) σύμπλοκο ενζύμου-υποστρώματος· (μέσον) ένας συναγωνιστικός αναστολέας προσδένεται στο ενεργό κέντρο και έτσι εμποδίζει την πρόσδεση του υποστρώματος· (κάτω) ένας μη συναγωνιστικός αναστολέας δεν εμποδίζει την πρόσδεση του υποστρώματος.



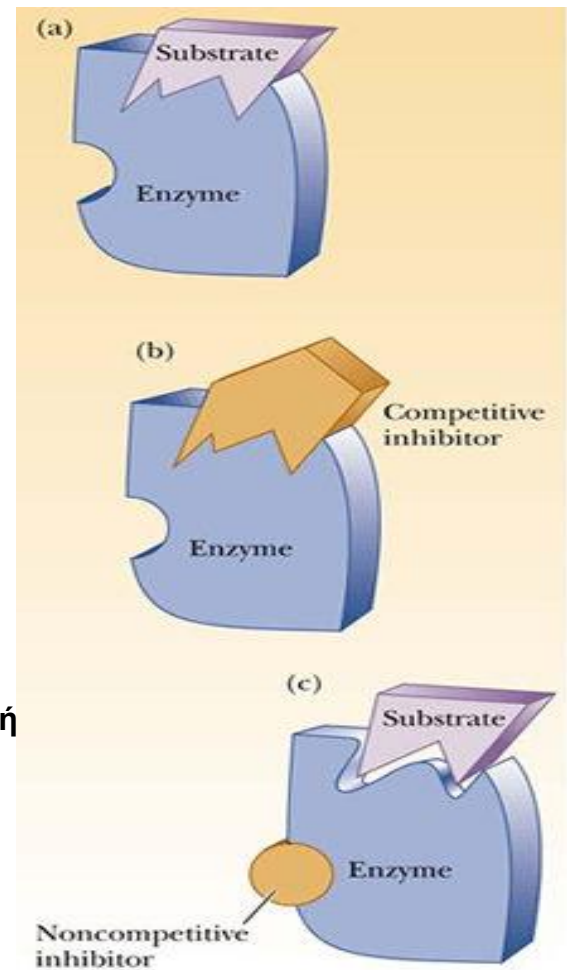
# Παρεμποδιστές



Η HIV πρωτεάση σε ένα σύμπλοκο με τον παρεμποδιστή της [ritonavir](#). Η δομή της πρωτεάσης φαίνεται με τις κόκκινες, μπλε και κίτρινες ταινίες, ενώ ο παρεμποδιστής σαν τη μικρότερη δομή στο κέντρο που αποτελείται από μπάλες-και-μπασιούνια .



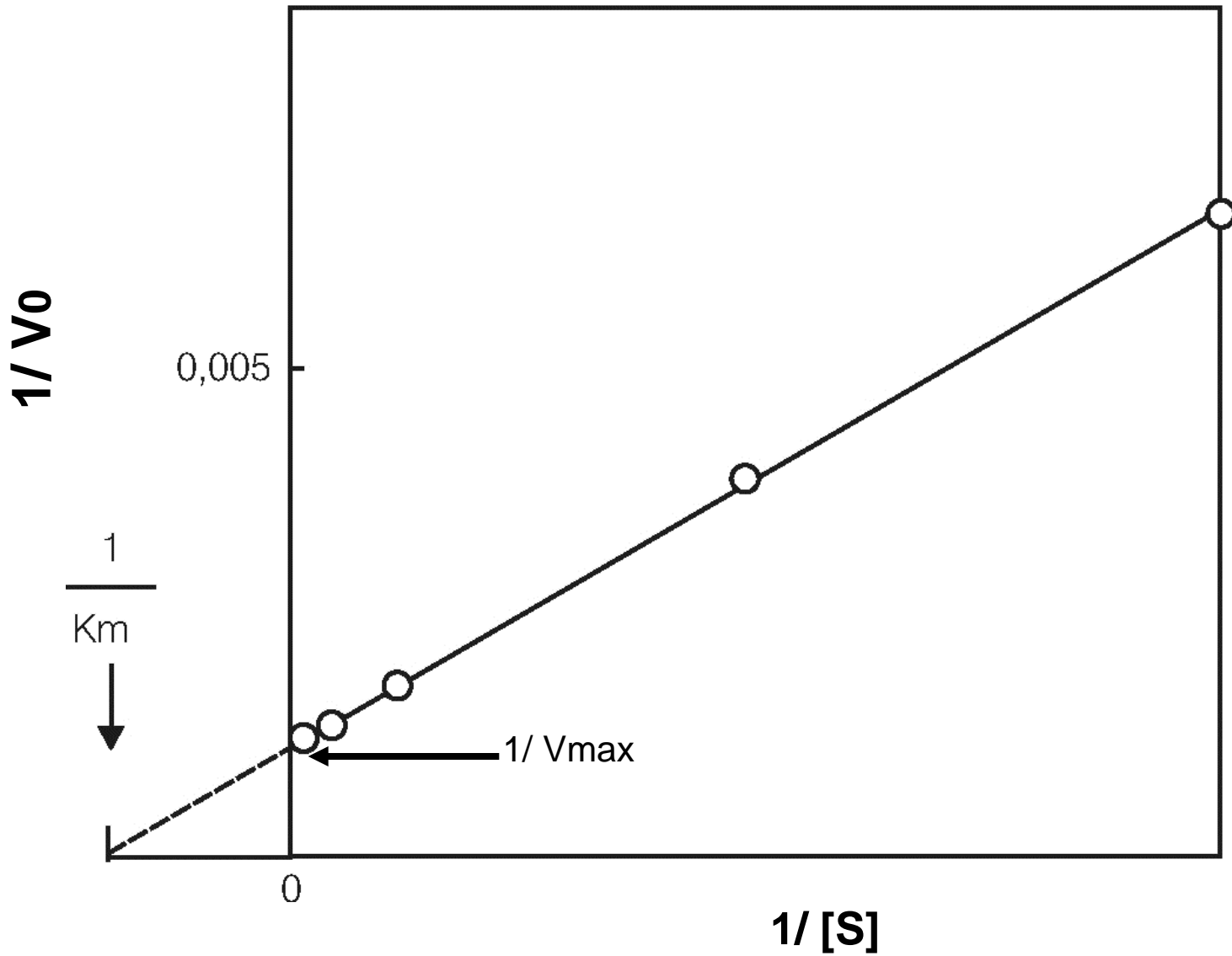
σχεδιαστικές αρχές εφαρμοσμένες σε παρεμποδιστές της κυκλίνης A2.



© 2003 Thomson - Wadsworth

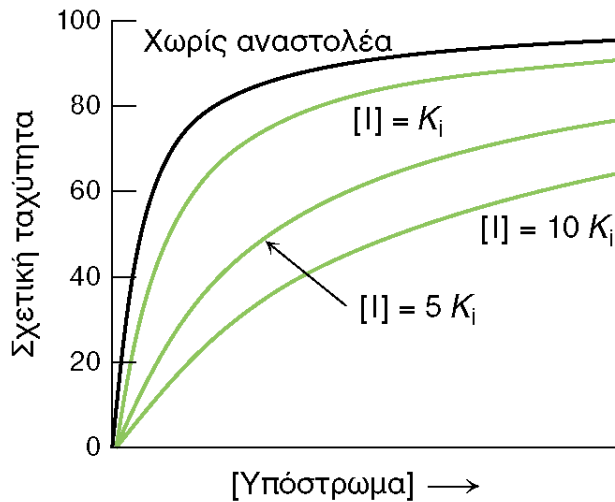
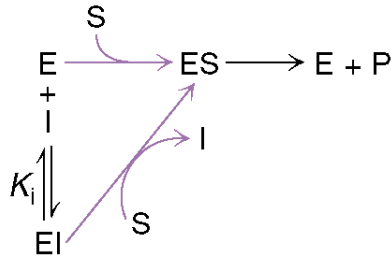
Στους ανταγωνιστικούς παρεμποδιστές, ένα μόριο με πολύ κοντινό σχήμα στο πραγματικό υπόστρωμα συναγωνίζεται για το ενεργό κέντρο του ενζύμου και αποτελεσματικά μειώνει την συγκέντρωση των διαθέσιμων ενζύμων. Συνήθως είναι αναστρέψιμο

# Κινητική ενζύμων

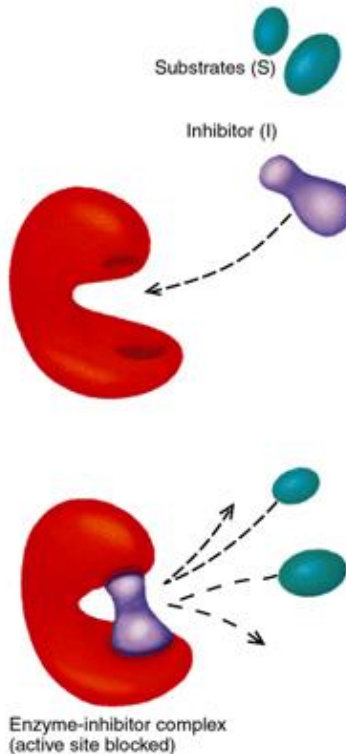


$$\begin{aligned} 1/V_0 &= (K_m/V_{max}) \cdot 1/[S] + 1/V_{max} \\ Y &= \alpha \cdot X + \beta \end{aligned}$$

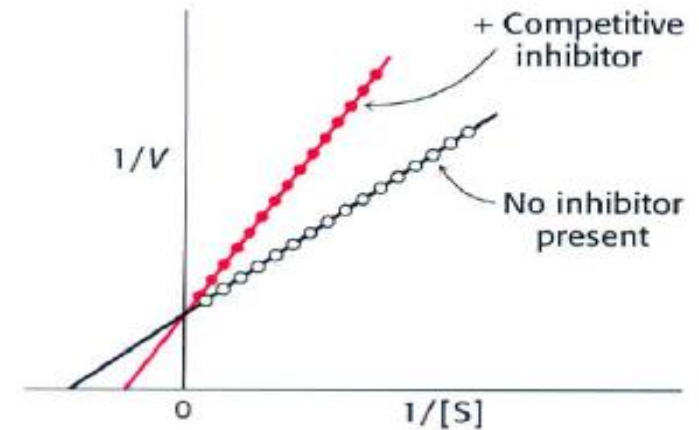
# Κινητική ενζύμων



**ΕΙΚΟΝΑ 8.17 Κινητική ενός συναγωνιστικού αναστολέα.** Καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση ενός συναγωνιστικού αναστολέα, απαιτούνται υψηλότερες συγκεντρώσεις υποστρώματος για να επιτευχθεί μια ιδιαίτερη ενζυμική ταχύτητα. Η πορεία της αντίδρασης υποδηλώνει πόσο υψηλή συγκεντρώνση υποστρώματος απαιτείται για να υπερνικηθεί η συναγωνιστική αναστολή.



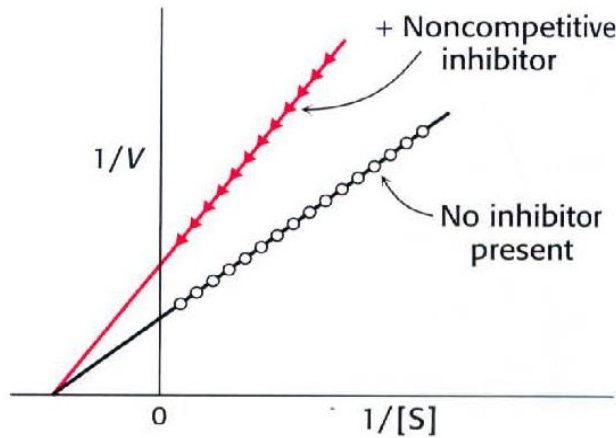
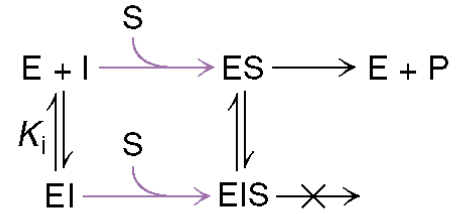
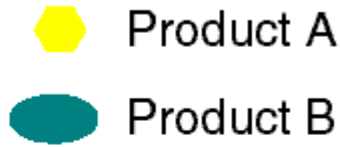
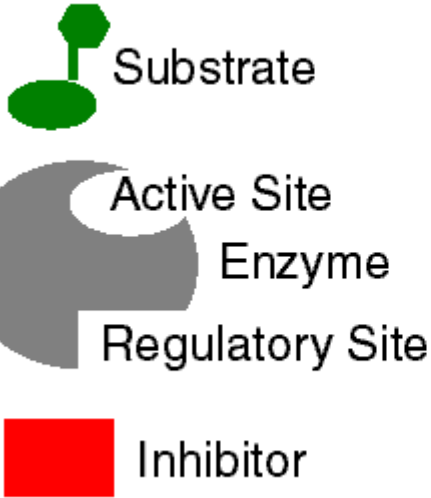
Copyright 1999 John Wiley and Sons, Inc. All rights reserved.



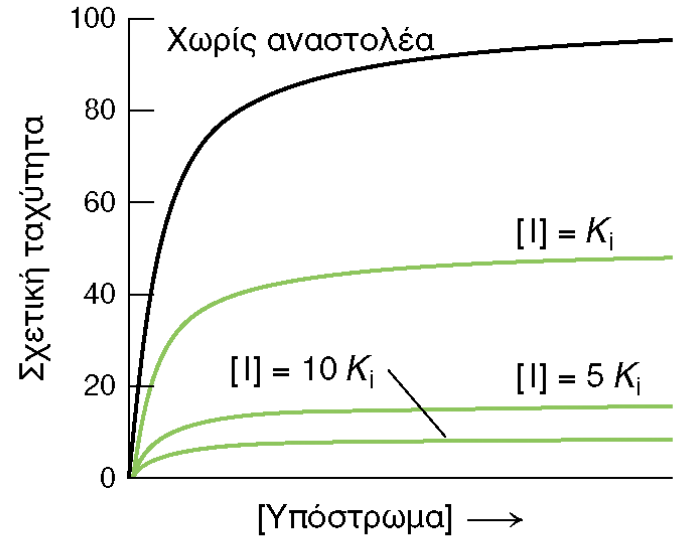
**Figure 8.20 Competitive inhibition illustrated on a double-reciprocal plot.** A double-reciprocal plot of enzyme kinetics in the presence and absence of a competitive inhibitor illustrates that the inhibitor has no effect on  $V_{max}$  but increases  $K_M$ .

Η δέσμευση γίνεται, στην ενεργή περιοχή του ενζύμου. Στην συναγωνιστική αναστολή παρατηρείται αύξηση του  $K_M$ , αφού απαιτούνται μεγαλύτερες συγκεντρώσεις **S** για να φθάσει η αντίδραση στη **Vmax** (άρα και στη **Vmax/2**).

# Κινητική ενζύμων



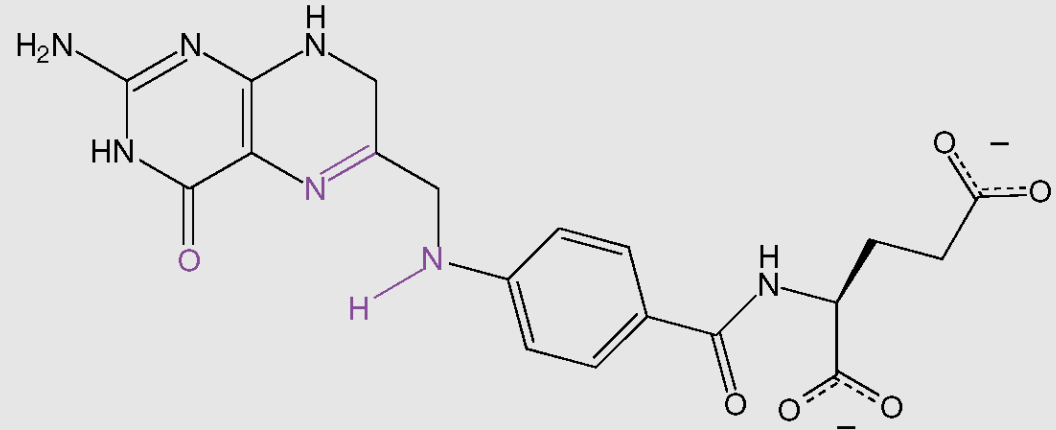
**Figure 8.22 Noncompetitive inhibition illustrated on a double-reciprocal plot.** A double-reciprocal plot of enzyme kinetics in the presence and absence of a noncompetitive inhibitor shows that  $K_M$  is unaltered and  $V_{max}$  is decreased.



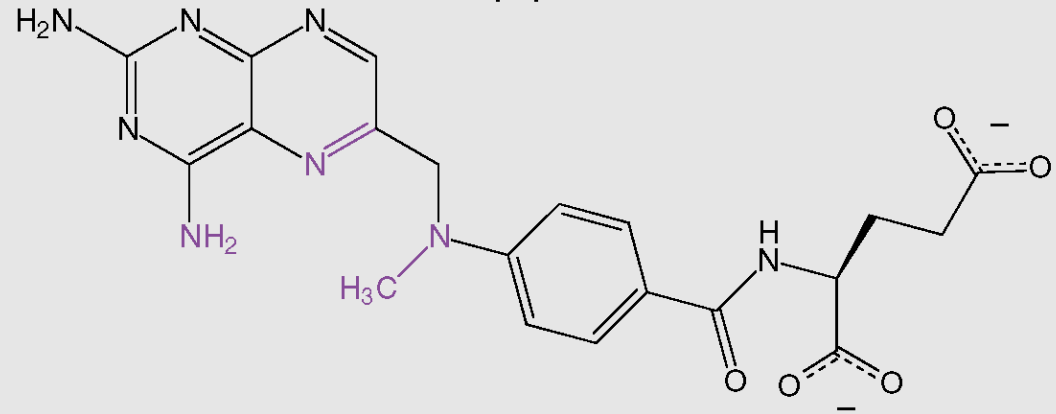
**ΕΙΚΟΝΑ 8.18 Κινητική ενός μη συναγωνιστικού αναστολέα.** Η πορεία της αντίδρασης δείχνει ότι ο αναστολέας προσδέεται και στο ελεύθερο ένζυμο και στο σύμπλοκο ενζύμου-υποστρώματος. Συνεπώς, η ταχύτητα δεν μπορεί να φθάσει τη μέγιστη τιμή  $V_{max}$ , ακόμη και σε υψηλές συγκεντρώσεις υποστρώματος.

## Κινητική ενζύμων

Ουσίες που μοιάζουν (δομή στον χώρο-) με τα φυσικά υποστρώματα, δρουν ως αναστολείς



Διυδροφυλλικό



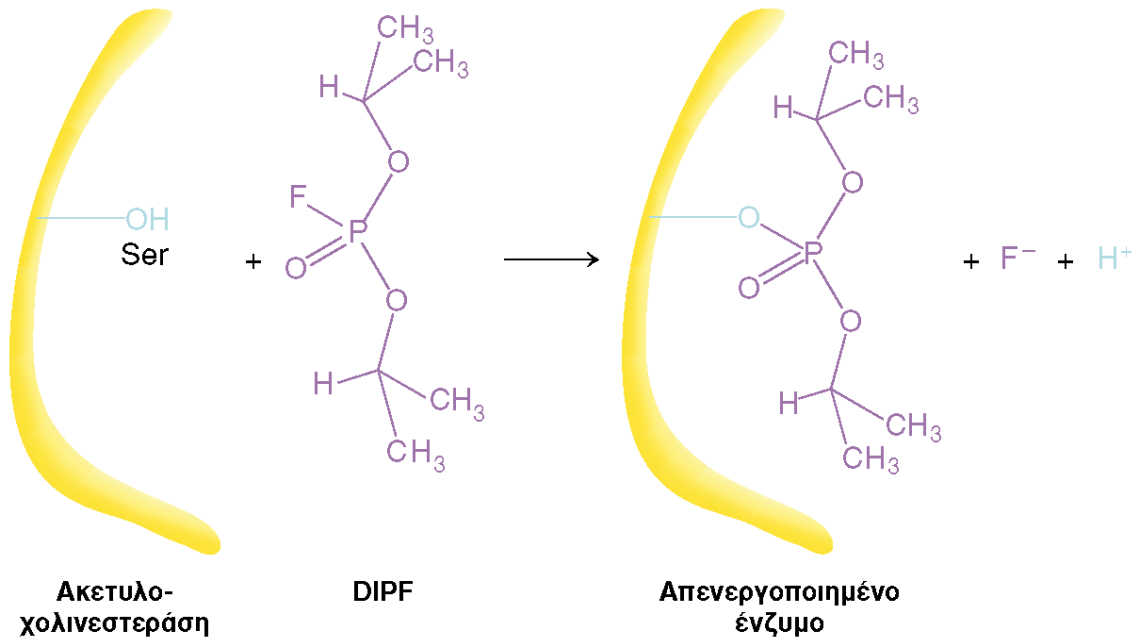
Μεθοτρεξάτη

### ΕΙΚΟΝΑ 8.16 Αναστολείς ενζύμων.

Το υπόστρωμα διυδροφυλλικό και το δομικό του ανάλογο μεθοτρεξάτη. Περιοχές με δομικές διαφορές δείχνονται με κόκκινο.

# Κινητική ενζύμων

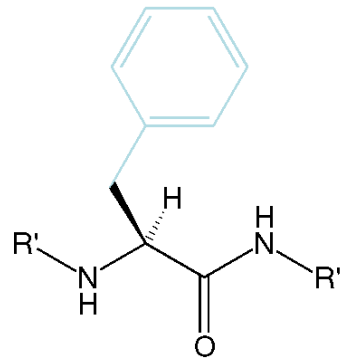
## Μη αντιστρεπτοί αναστολείς ενζύμων



**ΕΙΚΟΝΑ 8.19** Ενζυμική αναστολή από διισοπροπυλοφωσφοφθορίδιο (DIPF), ένα αντιδραστήριο με εξειδίκευση ομάδας. Το DIPF μπορεί να αναστείλει ένα ένζυμο με ομοιοπολική τροποποίηση ενός σημαντικού καταλοίπου σερίνης (Εδάφιο 9.1.1).

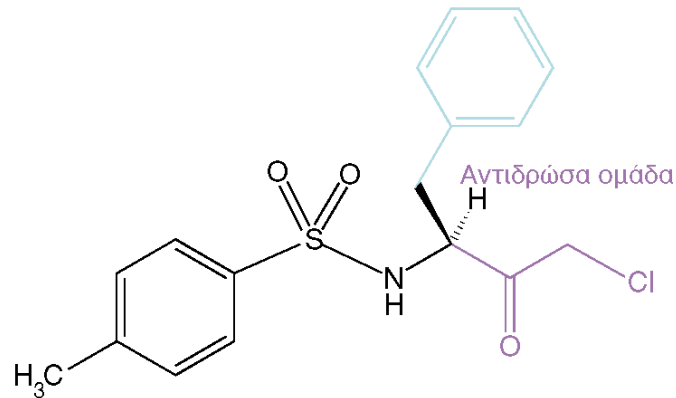
# Αναστολέας χυμοθρυψίνης

(A)



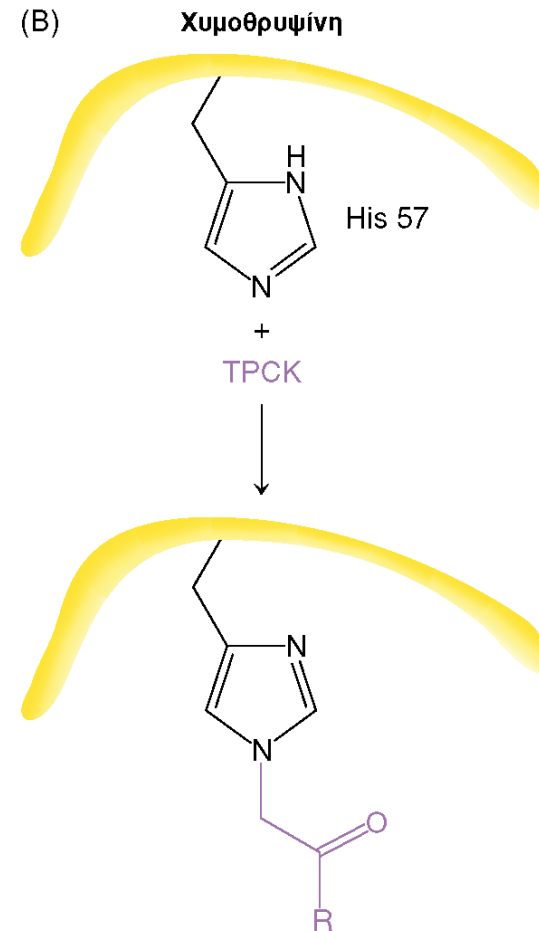
Φυσικό υπόστρωμα για τη χυμοθρυψίνη

Ομάδα εξειδίκευσης



Τοσυλο-L-φαινυλαλανινο-χλωρομεθυλο-κετόνη (TPCK)

(B)



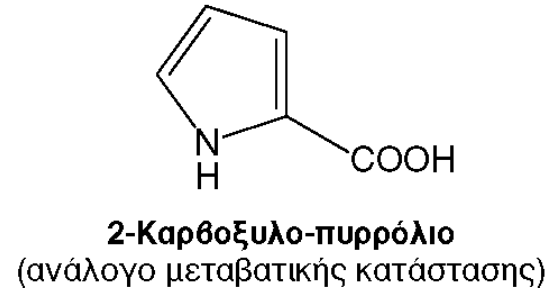
**ΕΙΚΟΝΑ 8.21 Σήμανση συγγένειας.** (A) Η τοσυλο-L-φαινυλαλανινο-χλωρομεθυλο-κετόνη (TPCK) είναι ένα ενεργό ανάλογο του κανονικού υποστρώματος της χυμοθρυψίνης. (B) Η TPCK προσδένεται στο ενεργό κέντρο της χυμοθρυψίνης και τροποποιεί ένα απαραίτητο κατάλοιπο ιστιδίνης.

# Ανάλογα της μεταβατικής κατάστασης είναι ισχυροί αναστολείς των ένζυμων

(A)



(B)

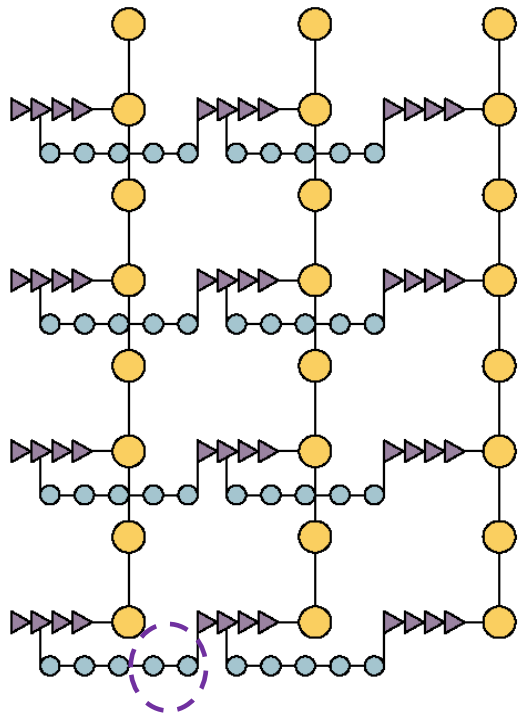


**ΕΙΚΟΝΑ 8.24** Αναστολή με ανάλογα μεταβατικής κατάστασης. (A) Η ισομερείωση της L-προλίνης σε D-προλίνη από τη ρακεμάση της προλίνης, ένα βακτηριακό ένζυμο, προχωρά μέσω μιας επίπεδης μεταβατικής κατάστασης στην οποία ο  $\alpha$ -άνθρακας είναι τριγωνικός παρά τετραεδρικός. (B) Το 2-καρβοξυλο-πυρρόλιο, ένα ανάλογο μεταβατικής κατάστασης λόγω της τριγωνικής γεωμετρίας, του, είναι ένας ισχυρός αναστολέας της ρακεμάσης της προλίνης.

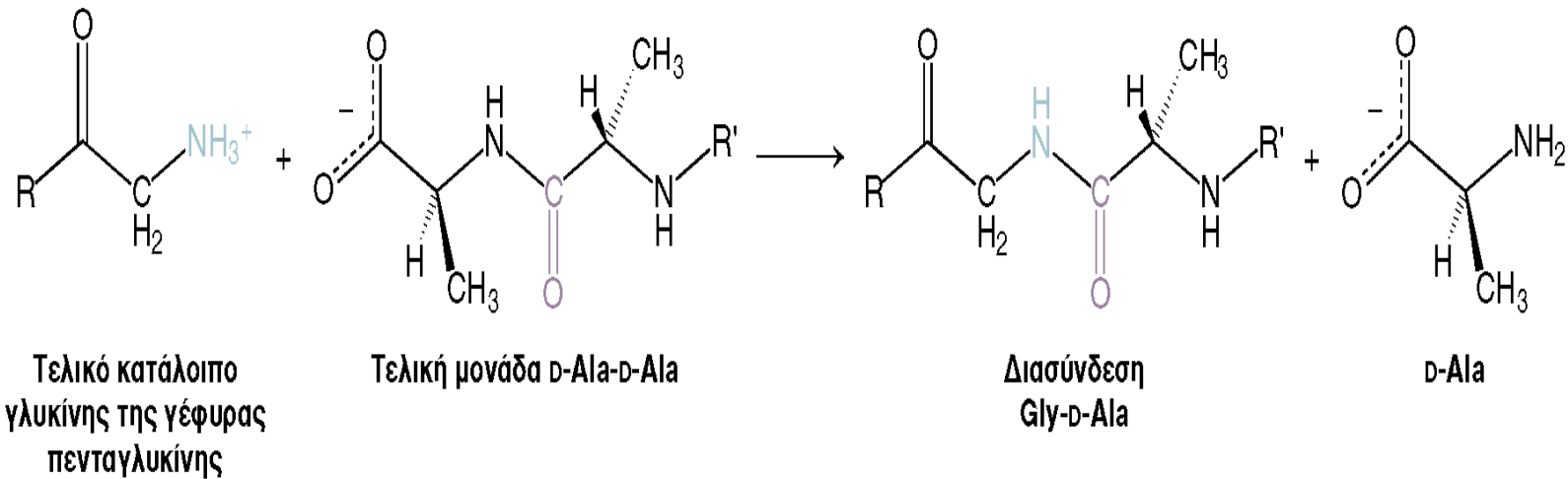
**Το 2-καρβοξυλο-πυρρόλιο δένεται στην ρακεμάση 160 φορές ισχυρότερα από την προλίνη άρα είναι ισχυρός αναστολέας**



## Παράδειγμα πενικιλίνης



**ΕΙΚΟΝΑ 8.27** Σχ  
πεπτιδογλυκάνη  
σάκχαρα είναι κί  
και οι γέφυρες π  
τοίχωμα είναι έν  
σε σχήμα σακούλ  
διασυνδέσεων.



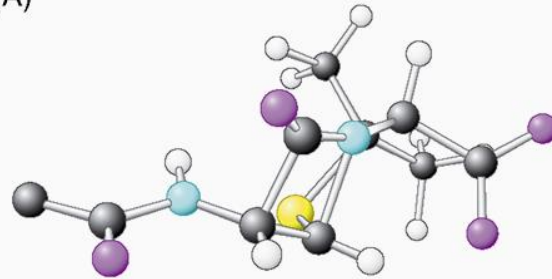
**ΕΙΚΟΝΑ 8.28** Σχηματισμός διασύνδεσης στην πεπτιδογλυκάνη του *S. aureus*. Η τελική αμινική ομάδα της γέφυρας πενταγλυκίνης στο κυτταρικό τοίχωμα προσβάλλει τον πεπτιδικό δεσμό μεταξύ δύο καταλοίπων D-Ala για να σχηματίσει μια διασύνδεση.

# Παράδειγμα πενικιλίνης

## ΕΙΚΟΝΑ 8.30 Στερεοδιάταξεις της πενικιλίνης και ενός κανονικού υποστρώματος. Η

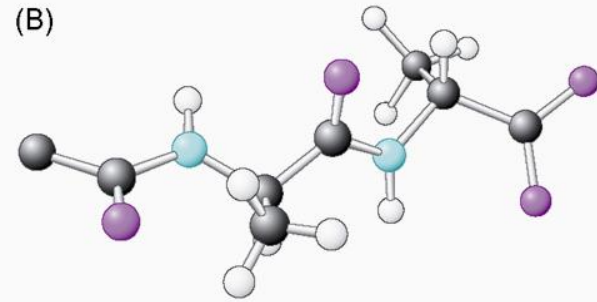
στερεοδιάταξη της πενικιλίνης στην περιοχή του αντιδρώντος πεπτιδικού δεσμού (A) μοιάζει με τη στερεοδιάταξη της μεταβατικής κατάστασης του R-D-Ala-D-Ala (B) στην αντίδραση της τρανσπεπτιδάσης [Κατά B. Lee, *J. Mol. Biol.* 61(1971):464.]

(A)

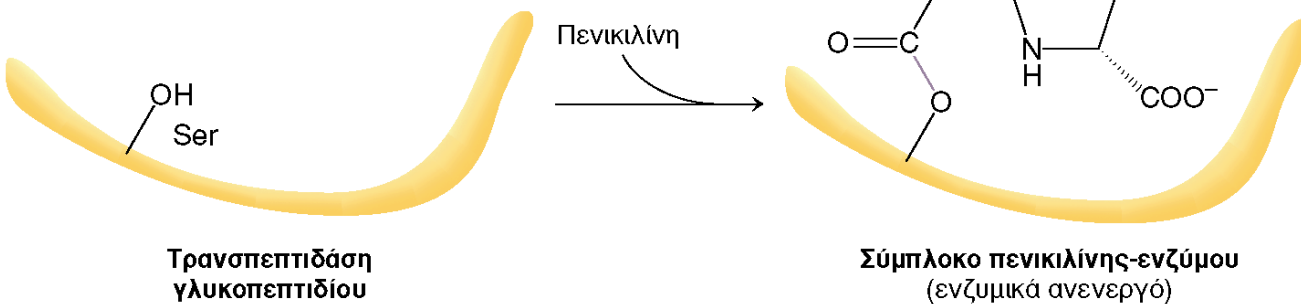


Πενικιλίνη

(B)



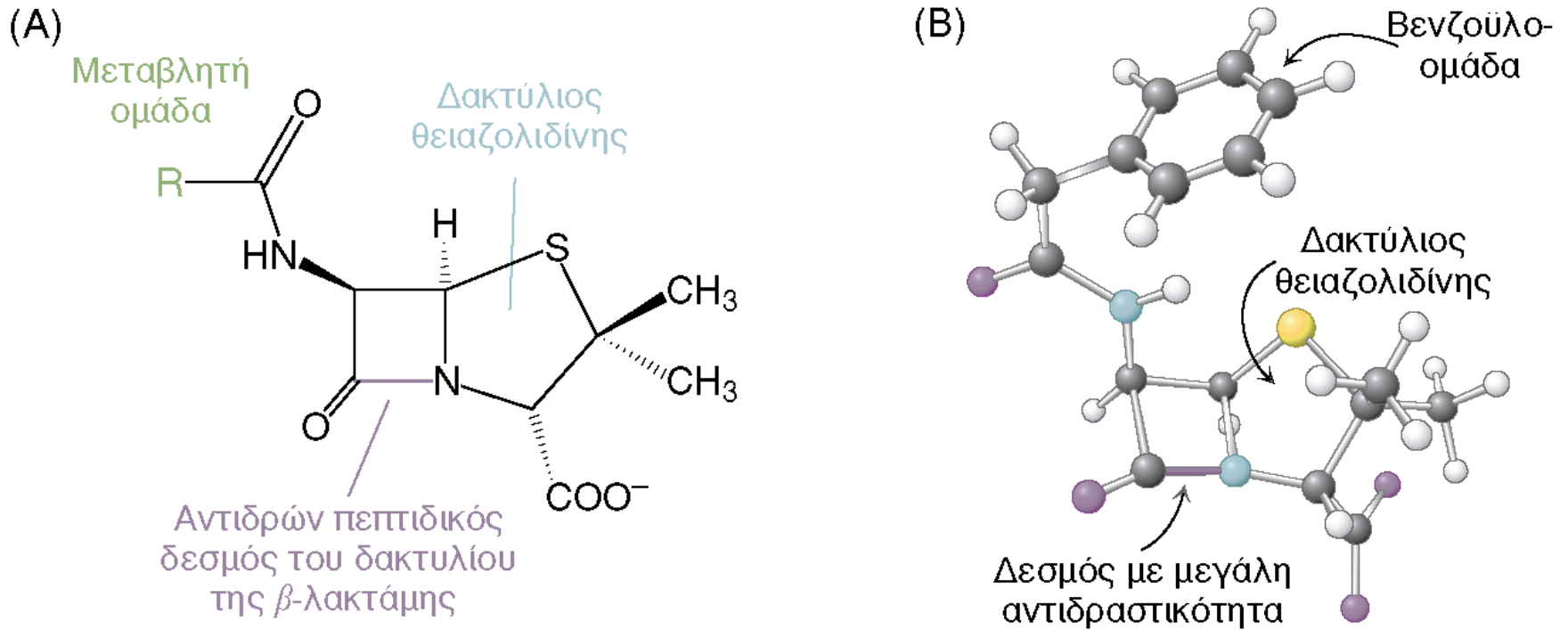
Πεπτιδίο R-D-Ala-D-Ala



**ΕΙΚΟΝΑ 8.31 Σχηματισμός ενός συμπλόκου πενικιλίνης-ενζύμου.** Η πενικιλίνη αντιδρά με την τρανσπεπτιδάση για να σχηματίσει ένα ανενεργό σύμπλοκο, το οποίο είναι σταθερό επ' αόριστον.

## Παράδειγμα πενικιλίνης

Το πρώτο αντιβιοτικό που ανακαλύφθηκε και αναστέλλει την ανάπτυξη των βακτηρίων, συγκεκριμένα αναστέλλουν την δημιουργία κυτταρικού τοιχώματος



**ΕΙΚΟΝΑ 8.26** Δομή της πενικιλίνης. Η ενεργός περιοχή της πενικιλίνης είναι ο πεπτιδικός δεσμός του δακτυλίου της β-λακτάμης. (A) Χημικός τύπος της πενικιλίνης και (B) δομικό μοντέλο της βενζουλο-πενικιλίνης.

## Συνένζυμα

Πολλά συνένζυμα και προσθετικές ομάδες σχετίζονται ή περιέχουν στο μόριό τους **νουκλεοτίδια** ή/και **βιταμίνες**.

Γι' αυτό οι **βιταμίνες** είναι απαραίτητα συστατικά της τροφής (και όχι τρόφιμα), τα οποία **δεν μπορεί να συνθέσει ο οργανισμός**, είναι αναγκαία σε πολύ μικρή ποσότητα και έχουν σημαντική βιολογική δράση.

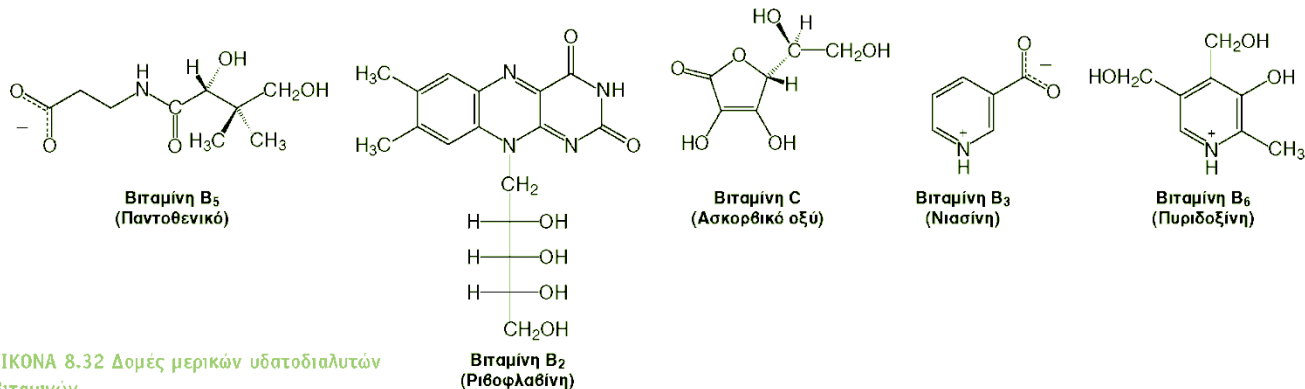
Η δράση αυτή έγκειται στο να **διατηρούν** την κανονική πορεία των **φυσιολογικών λειτουργιών του οργανισμού**.

Δηλαδή, αν δε ληφθεί με την **τροφή** η αναγκαία ποσότητα βιταμινών, δε θα συνθέσει ο οργανισμός τα αντίστοιχα **συνένζυμα**, δεν θα μπορέσουν να δράσουν τα αντίστοιχα ένζυμα και **κάποιες αντιδράσεις** που θα έπρεπε να γίνουν στον οργανισμό δεν θα γίνουν καθόλου ή όχι στον αναγκαίο βαθμό.

Αυτό θα έχει σαν αποτέλεσμα τη διαταραχή της κανονικής λειτουργίας του οργανισμού, η δε κλινική εικόνα των διαφόρων προβλημάτων που εκδηλώνονται είναι αυτό που ονομάζουμε **ασθένειες**.

## ΠΙΝΑΚΑΣ 8.9 Υδατοδιαλυτές βιταμίνες

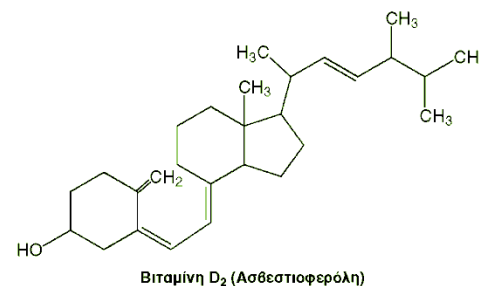
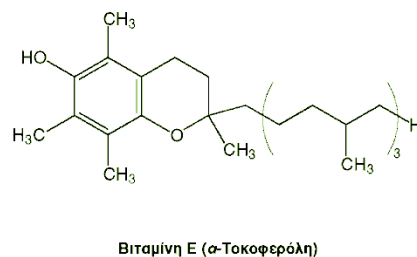
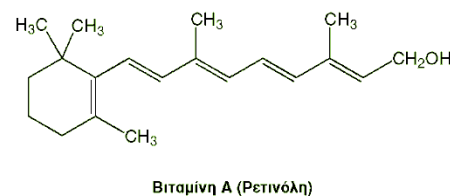
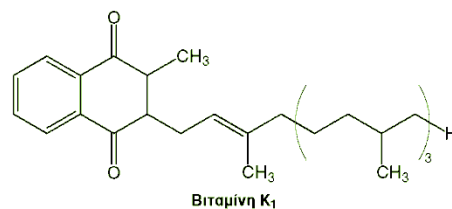
Βιταμίνη	Συνένζυμο	Χαρακτηριστικός τύπος αντίδρασης	Συνέπειες της έλλειψης
B <sub>1</sub> (Θειαμίνη)	Πυροφωσφορική θειαμίνη	Μεταφορά αλδεϋδης	Μπέρι μπέρι (απώλεια βάρους, καρδιακά προβλήματα, νευρική δυσλειτουργία)
B <sub>2</sub> (Ριβοφλαβίνη)	Φλαβινο-αδενο-δινουκλεοτίδιο (FAD)	Οξειδωση-αναγωγή	Χηληκραιές και γωνιώδες κολλέγχυμα (αλλοιώσεις του στόματος), δερματίτιδα
B <sub>6</sub> (Πυριδοξίνη)	Φωσφορική πυριδοξάλη	Μεταφορά ομάδας σε ή από αμινοξέα	Κατάθλιψη, σύγχυση, σπασμοί
Νικοτινικό οξύ (νιασίνη)	Νικοτιναμιδο-αδενο-δινουκλεοτίδιο (NAD <sup>+</sup> )	Οξειδωση-αναγωγή	Πελάγρα (δερματίτιδα, κατάθλιψη, διάρροια)
Παντοθενικό οξύ Βιοτίνη	Συνένζυμο Α Σύμπλοκα βιοτίνης-λυσίνης (βιοκυτίνη)	Μεταφορά ακετυλικής ομάδας Καρβοξυλίωση που εξαρτάται από την ATP και μεταφορά καρβοξυλικής ομάδας	Υπέρταση Εξανθήματα γύρω από τα φρύδια, μυϊκός πόνος, κόπωση (σπάνια)
Φυλλικό οξύ	Τετραϋδροφυλλικό	Μεταφορά συστατικών ενός άνθρακα, σύνθεση θυμίνης	Αναιμία, ελαττώματα του νευρικού σωλήνα στην ανάπτυξη
B <sub>12</sub>	5'-Δεοξαδενοσυλοκοβαλαμίνη	Μεταφορά μεθυλικών ομάδων, ενδομοριακές ανακατατάξεις	Αναιμία, μεγαλοβλαστική αναιμία, οξέωση μεθυλομπλονικού
C (ασκορβικό οξύ)		Αντιοξειδωτικό	Σκορβούτο (πρησμένα και αιμορραγούντα ούλα, υποδερμικές αιμορραγίες)



ΕΙΚΟΝΑ 8.32 Δομές μερικών υδατοδιαλυτών βιταμινών.

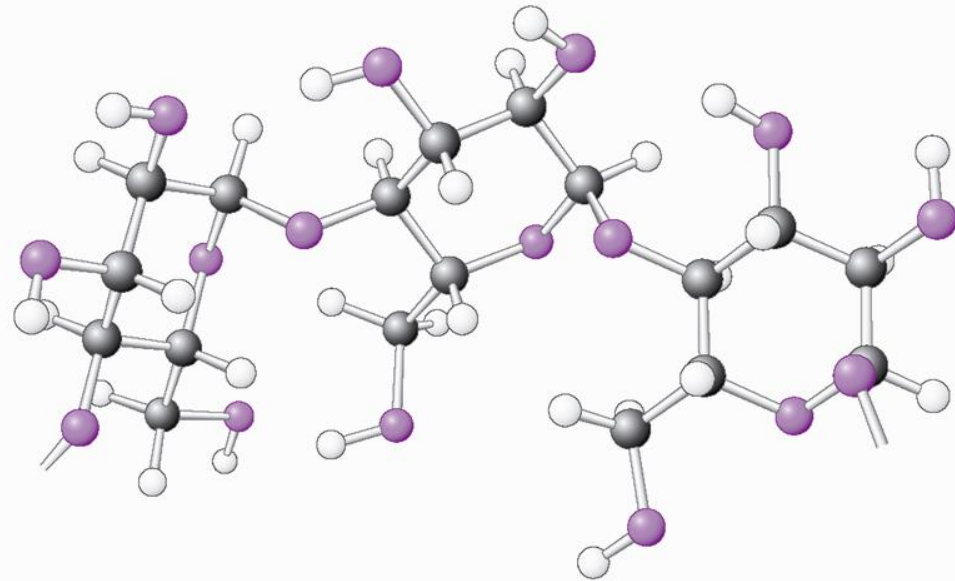
## ΠΙΝΑΚΑΣ 8.10 Λιποδιαλυτές Βιταμίνες.

Βιταμίνη	Λειτουργία	Έλλειψη
A	Ρόλοι στην όραση, ανάπτυξη, αναπαραγωγή	Νυκταλωπία, βλάβη του κερατοειδούς χιτώνα, βλάβη του αναπνευστικού και του γαστρεντερικού σωλήνα
D	Ρύθμιση του μεταβολισμού του ασβεστίου και του φωσφόρου	Ραχίτιδα (παιδιά): σκελετικές παραμορφώσεις, βλάβη στην ανάπτυξη Οστεομαλάκυνση (ενήλικοι): μαλακά, εύκαμπτα οστά
E	Αντιοξειδωτικό	Αναστολή της παραγωγής σπέρματος, αλλοιώσεις στους μύς και στα νεύρα (σπάνια)
K	Πήξη του αίματος	Υποδερμική αιμορραγία



ΕΙΚΟΝΑ 8.35 Δομές μερικών λιποδιαλυτών βιταμινών.

# Υδατάνθρακες



Οι υδατάνθρακες των τροφών είναι σημαντικές πηγές ενέργειας. Το άμυλο, που βρίσκεται στις τροφές φυτικής προέλευσης, όπως τα ζυμαρικά, αποτελείται από αλυσίδες συνδεδεμένων μορίων γλυκόζης. Οι αλυσίδες αυτές διασπώνται σε μόρια γλυκόζης για ενδεχόμενη χρήση στην παραγωγή ATP και δομικών μονάδων για άλλα μόρια. [(Αριστερά) Superstock.]

Οι υδατάνθρακες είναι τα πιο συχνά βιολογικά μόρια

**Ρόλος** στους ζωντανούς οργανισμούς, αποθήκευση-μεταφορά ενέργειας (άμυλο, γλυκογόνο) και δομικά συστατικά (κυτταρίνη στα φυτά, χιτίνη στα ζώα).

και είναι η πιο κοινή πηγή ενέργειας

Ο οργανισμός τροφίμων και γεωργίας και ο Παγκόσμιος οργανισμός υγείας από κοινού συστήνουν διεθνώς το 55-75% τις συνολικής ενέργειας της διατροφής να είναι υδατάνθρακες



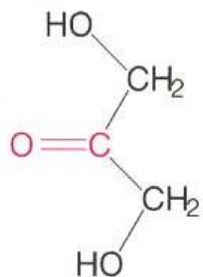
# Υδατάνθρακες

Ποιοι είναι οι βασικοί ρόλοι των υδατανθράκων;

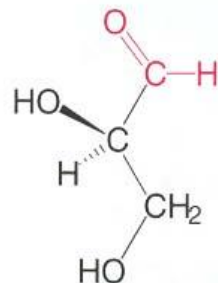
1. Χρησιμεύουν ως αποθήκες ενέργειας, καύσιμα και μεταβολικά ενδιάμεσα.
2. Η ριβόζη και η δεοξυριβόζη είναι δομικά συστατικά του RNA και DNA.
3. Δομούν τα βακτηριακά και φυτικά κυτταρικά τοιχώματα
4. Σε συνδυασμό με πρωτεΐνες και λιπίδια συμμετέχουν στις αλληλεπιδράσεις των κυττάρων μεταξύ τους και με το περιβάλλον.

## Τί είναι οι υδατάνθρακες;

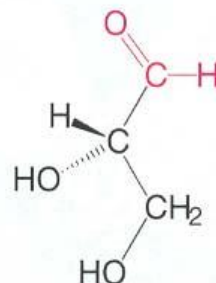
Είναι μακρομόρια που αποτελούνται από αλυσίδες πολλών απλών μονάδων μονοσακχαριτών= **αλδεΐδες ή κετόνες** με 2 ή περισσότερες OH-ομάδες -  $(C-H_2O)_n$ .



Διυδροξυακετόνη  
(κετόζη)



D-Γλυκεραλδεΐδη  
(αλδόζη)



L-Γλυκεραλδεΐδη  
(αλδόζη)

# Υδατάνθρακες

Αποτελούνται από C, H και O

Γενικός τύπος :  $C_x(H_2O)_x$

Όλοι έχουν C=O και -OH

## C και H<sub>2</sub>O

Χρειάζονται για την δημιουργία τους  
(και τα δυο σε πληθώρα στην γη)

Ταξινομούνται ανάλογα με

- 1- το μέγεθος της αλυσίδας των ατόμων του C
- 2- τον αριθμό των σακχάρων
- 3- τη θέση του C=O
- 4- τη στερεοχημεία

# Είδη Υδατανθράκων

Ταξινομούνται με βάση τον αριθμό των σακχάρων στην αλυσίδα

**Μονοσακχαρίτες**

μια μονάδα σακχάρου

**Δισακχαρίτες**

δύο μονάδες σακχάρου

**Τρισακχαρίτες**

τρεις μονάδες σακχάρου

**Ολιγοσακχαρίτες**

περισσότερες από  
3 μονάδες σακχάρου

**Πολυσακχαρίτες**

περισσότερες από  
10 μονάδες σακχάρου



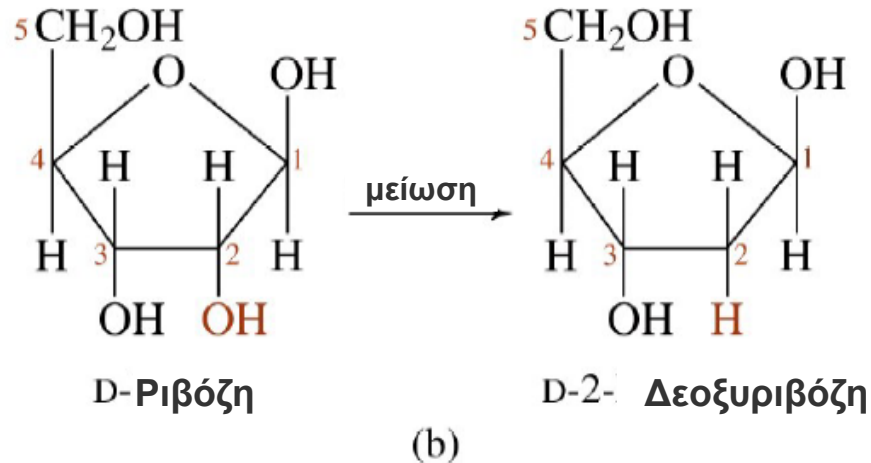
# Γλυκόζη

---

- «Σάκχαρο του αίματος»
- Ο μονοσακχαρίτης με την μεγαλύτερη συγκέντρωση στο σώμα
- Πηγή ενέργειας (ATP) για τα κύτταρα
- Συνθέτει άλλες ενώσεις στο σώμα
  - π.χ., η γλυκόζη μπορεί να μετατραπεί σε μερικά αμινοξέα και λίπη για μελλοντικές αποθήκες ενέργειας
  - Γλυκογόνο

## Μονοσακχαρίτες

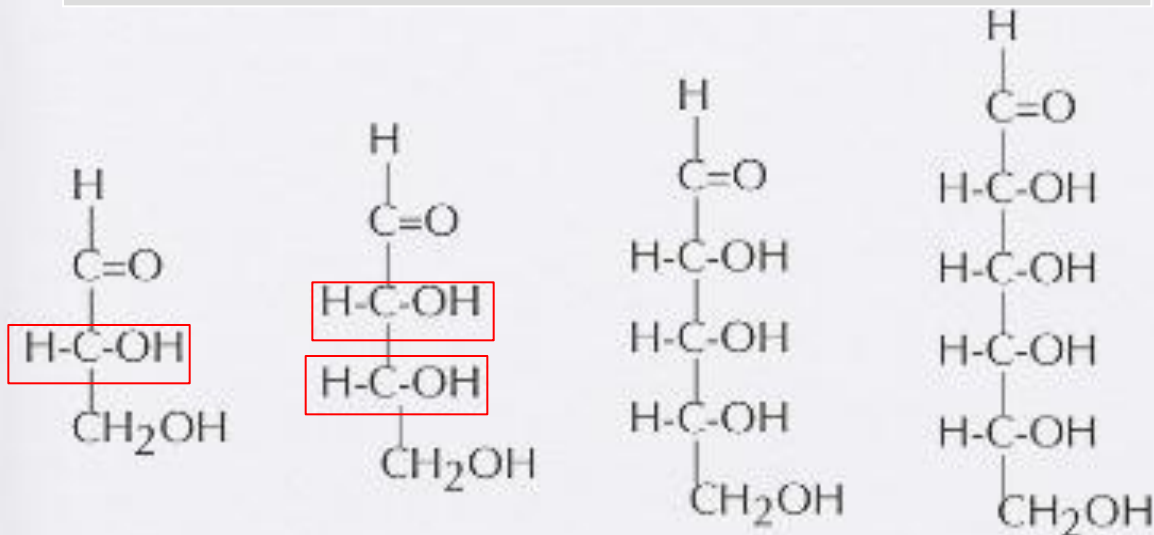
- Υπάρχουν πολλά σημαντικά "παράγωγα" μονοσακχαριτών
- **Δεσοξυσάκχαρα**
  - 2-δεόξυ-D-ριβόζη
    - το σάκχαρο που βρίσκεται στο DNA
  - L-φουκόζη (6-δεόξυ-L-γαλακτόζη
    - βρίσκεται προσκολλημένη σε πρωτεΐνες ως μέρος των αντιγόνων του αίματος



## Κατηγοριοποίηση Μονοσακχαριτών

Αριθμός ατόμων άνθρακα στην αλυσίδα

Οι υδατάνθρακες περιέχουν ασύμμετρα άτομα άνθρακα (τα τέσσερα σθένη του είναι κορεσμένα με διαφορετικά άτομα ή ομάδες ατόμων)



τριόζη

τετρόζη

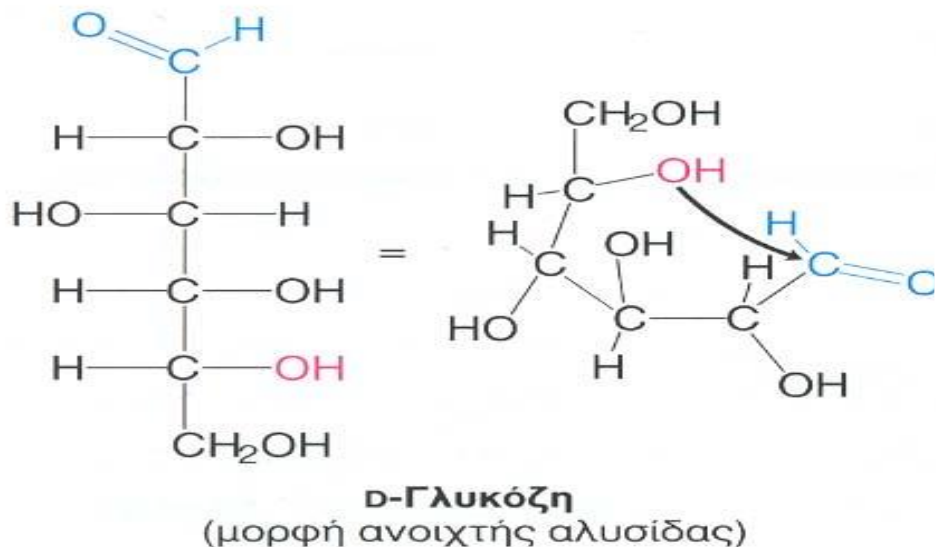
πεντόζη

εξόζη

Μπορεί να είναι είτε σάκχαρο αλδόζης (-CH=O) ή κετόζης (-CO-)



Έτσι, για τη γλυκόζη γίνεται...



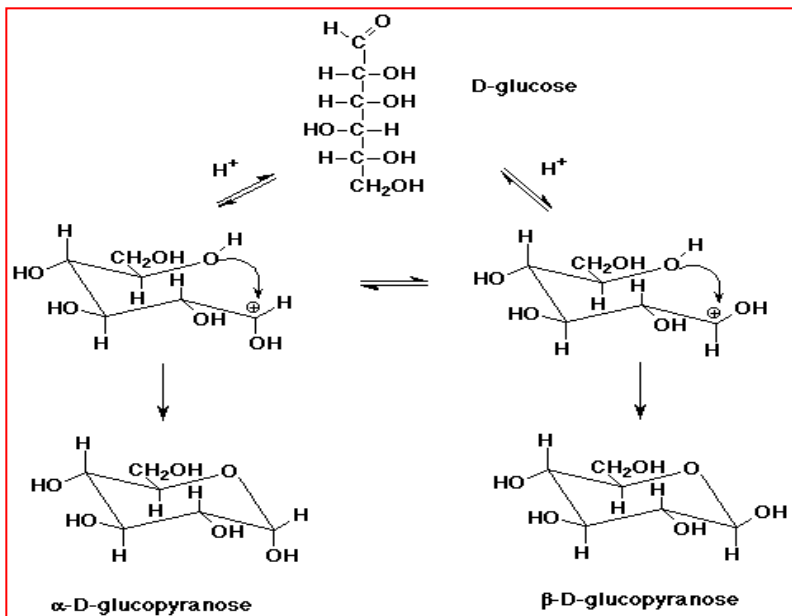
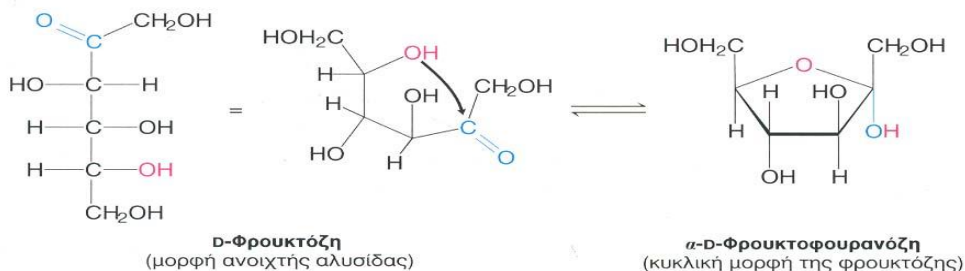
Δημιουργείται  
ασύμμετρος  
άνθρακας



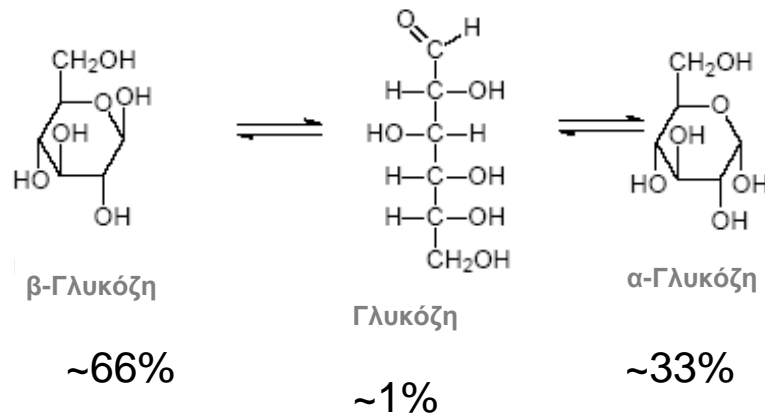
Η αντίδραση  $-\text{C}=\text{O}$  με  $-\text{OH}$  δημιουργεί ημιακετάλη και ένα πρόσθετο ασύμμετρο κέντρο, γιατί το  $-\text{OH}$  μπορεί να προστεθεί (α) κάτω ή (β) πάνω από το επίπεδο του δακτυλίου

# Προβολές κατά Haworth

και για τη φρουκτόζη...



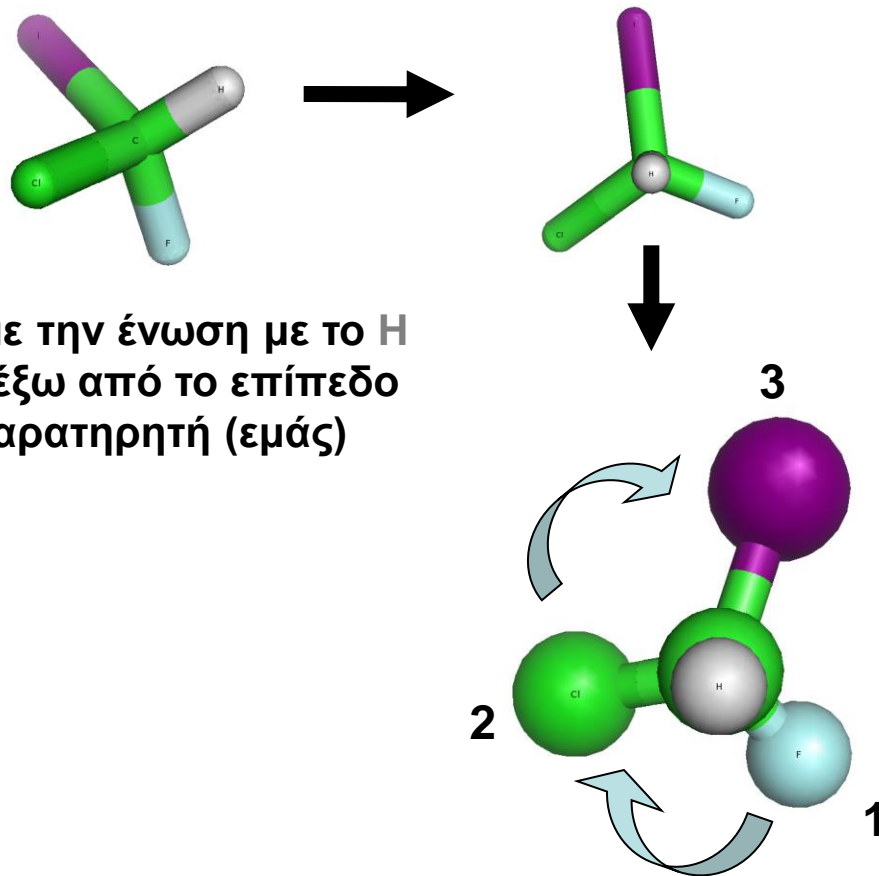
Υπάρχει μια ισορροπία ανάμεσα στις πιθανές δομές





# Στερεοχημεία

Στερεοχημεία είναι μία υποκατηγορία της χημείας, περιλαμβάνει τη μελέτη της διεύθεσης των ατόμων στον χώρο μέσα στα μόρια. Ατόμων C με χειρικό κέντρο

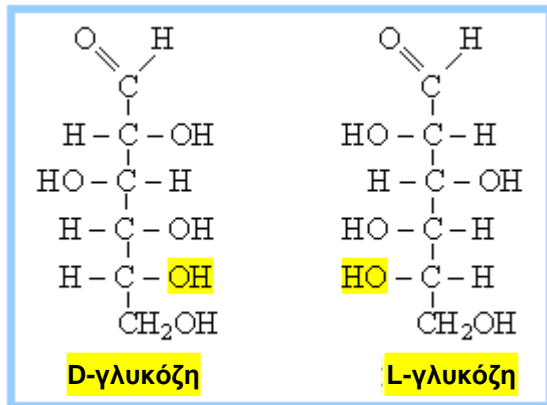


**Δεξιόστροφο (R)**

**Δεξιόστροφα (R για recto) ή  
Αριστερόστροφα (S για sinister).**

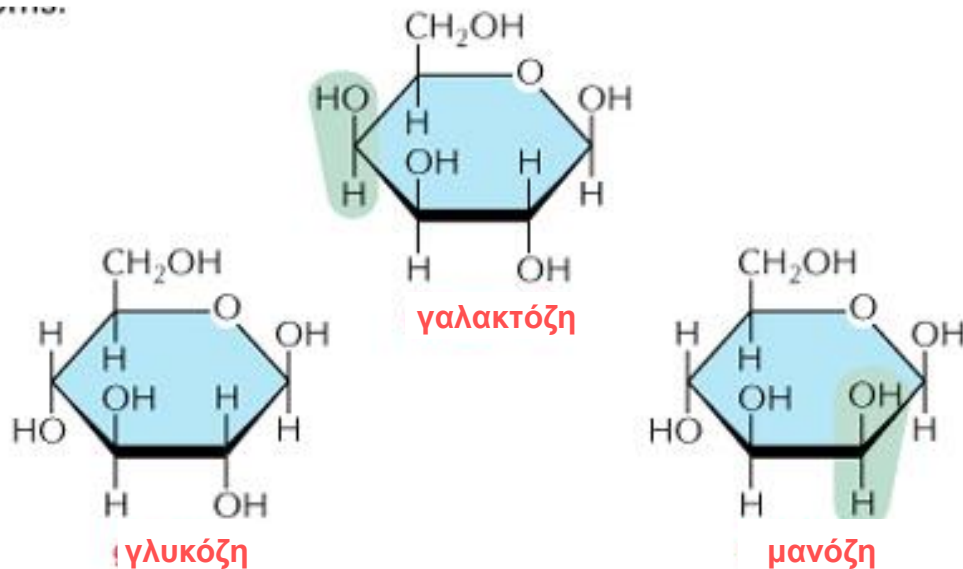
## Ισομερή

Για σάκχαρα με πάνω από ένα χηλικό κέντρο, η **D** ή **L** ονομασία έχει να κάνει με τον ασύμμετρο άνθρακα που είναι πιο μακριά από την αλδεϋδομάδα ή την κετονομάδα και το που “βλέπει” το υδροξύλιό του.



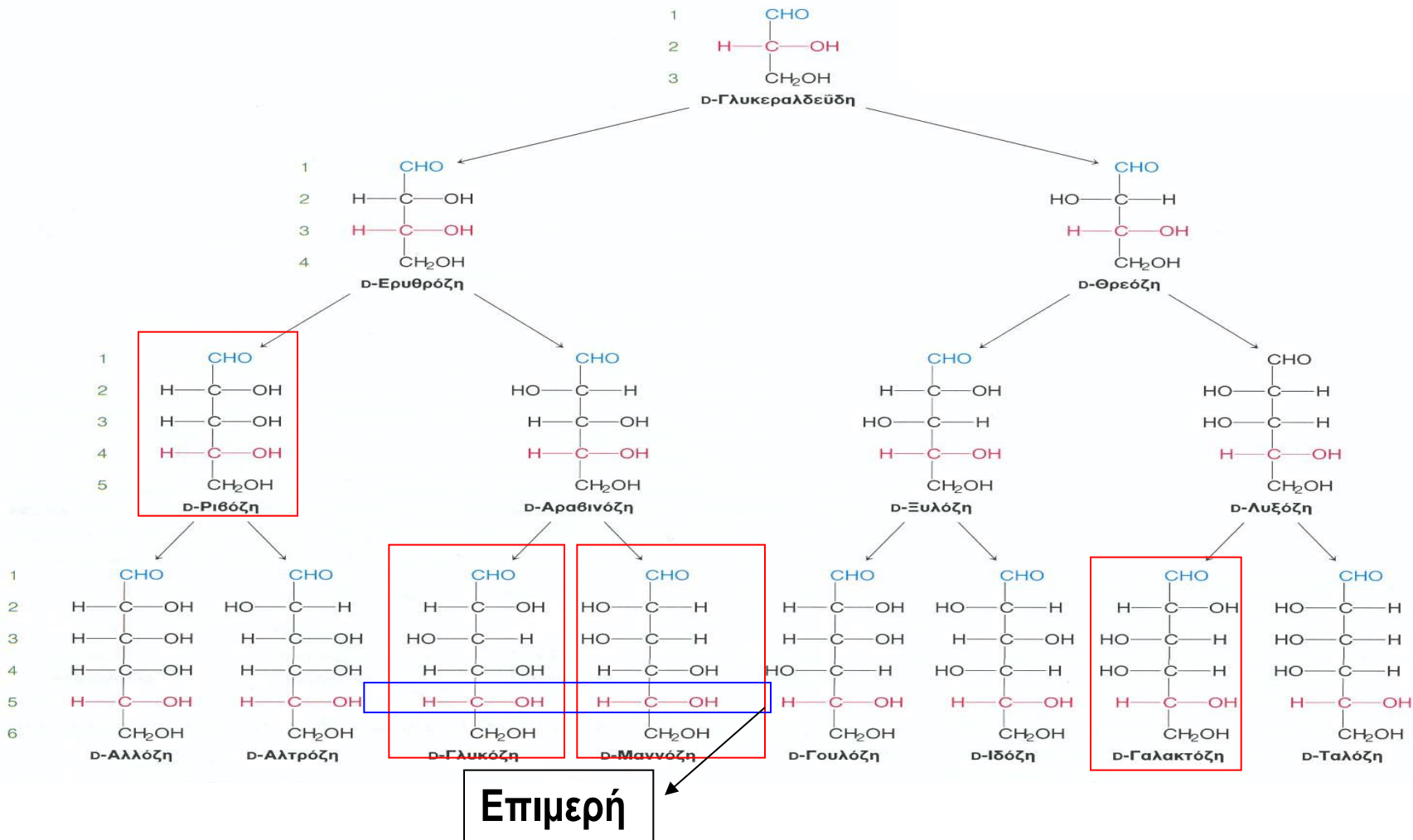
## ΙΣΟΜΕΡΗ

Πολλοί μονοσακχαρίτες διαφέρουν μόνο στην ταξινόμηση χώρων των ατόμων – δηλαδή, είναι **ισομερή**. Για παράδειγμα, γλυκόζη, γαλακτόζη και μανόζη έχουν τον ίδιο τύπο ( $C_6H_{12}O_6$ ) αλλά διαφέρουν στην διάταξη των ομάδων γύρω από ένα ή δυο άτομα άνθρακα.

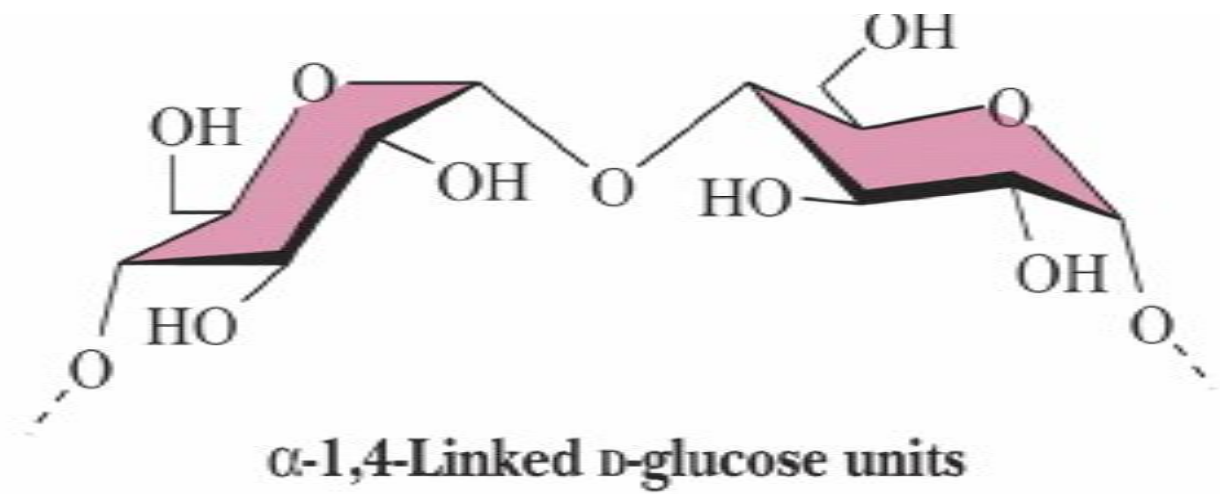


Αυτές οι μικρές διαφορές δημιουργούν μόνο ελάχιστες αλλαγές στις χημικές ιδιότητες των σακχάρων. Αλλά αναγνωρίζονται από ένζυμα και άλλες πρωτεΐνες και επομένως μπορεί να έχουν σημαντικές βιολογικές επιπτώσεις.

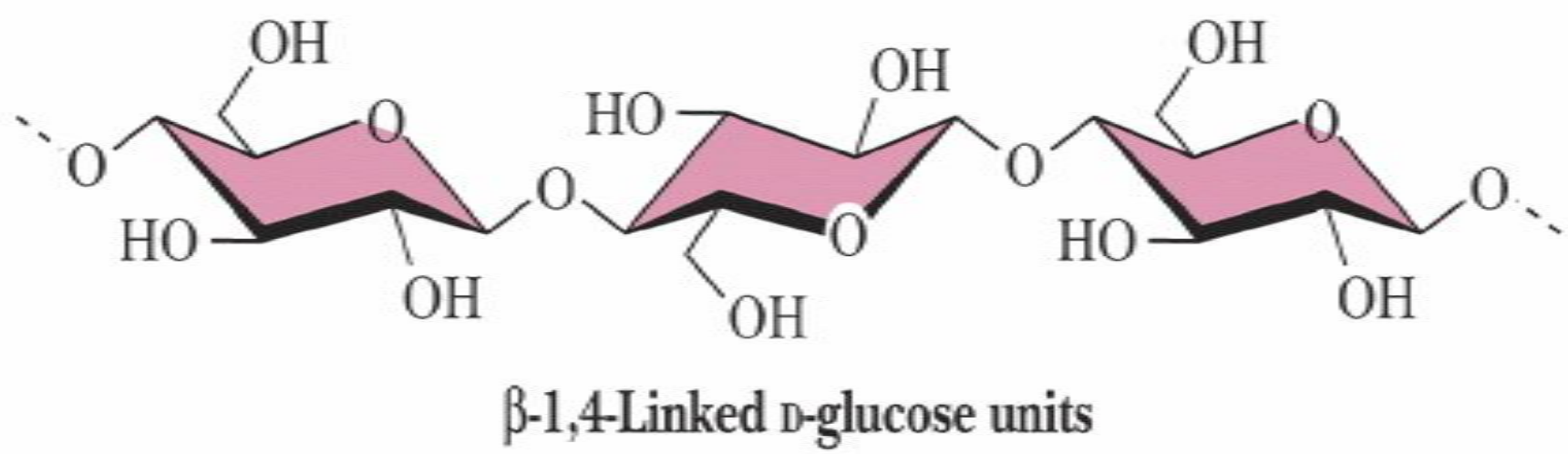
# Οι σημαντικότερες D-αλδόζες είναι...



Οι επικρατέστεροι τύποι των αλδοζών και κετοζών σε διάλυμα ΔΕΝ είναι η ανοικτή αλυσίδα ΑΛΛΑ πενταμελείς ή εξαμελείς δακτύλιοι ΠΥΡΑΝΟΖΗΣ ή ΦΟΥΡΑΝΟΖΗΣ ως εξής...



(a)



(b)

# Πολυσακχαρίτες

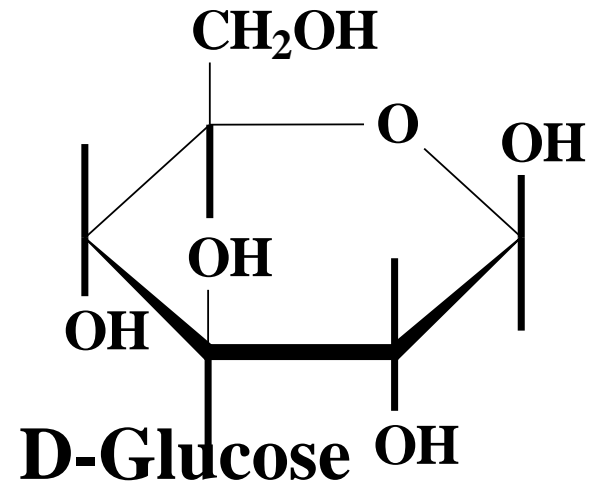


- Οι πολυσακχαρίτες είναι πολυμερή της D-γλυκόζης
- Κύριοι πολυσακχαρίτες είναι:

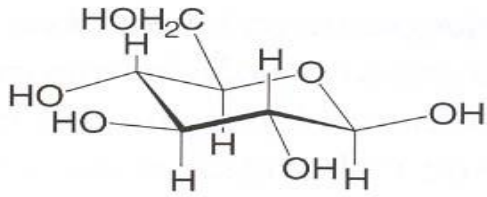
Άμυλο

Γλυκογόνο

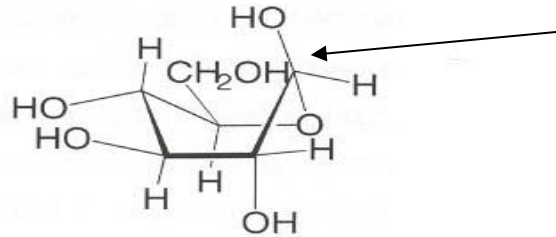
Κυτταρίνη



Είναι πράγματι επίπεδη η διαμόρφωση αυτών των δακτυλίων;

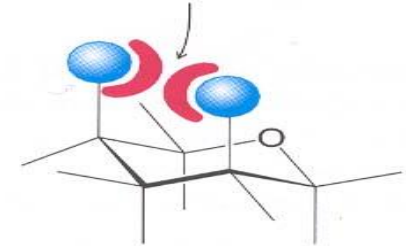


Μορφή ανακλίντρου



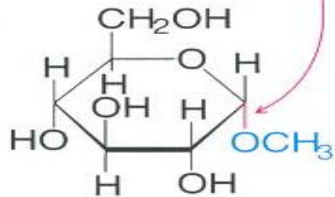
Μορφή λουτήρα

Στεreoχημική παρεμπόδιση



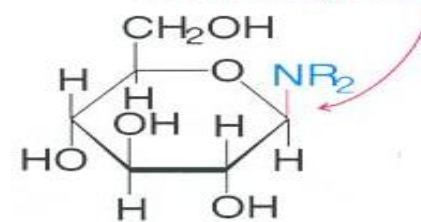
Οι μονοσακχαρίτες αντιδρούν με αλκοόλες και αμίνες...

Ο-Γλυκοζιτικός δεσμός

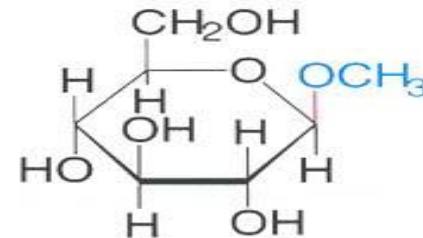


Μεθυλο-α-D-γλυκοπυρανοζίτης

N-Γλυκοζιτικός δεσμός



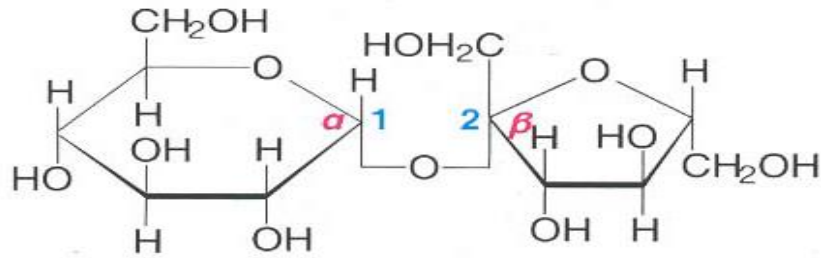
Σχηματίζοντας O- και N- γλυκοζιτικούς δεσμούς...



Μεθυλο-β-D-γλυκοπυρανοζίτης

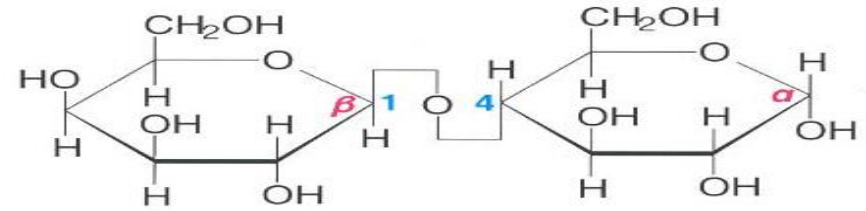
Προς δισακχαρίτες ή ...

# Σακχαρόζη-Λακτόζη-Μαλτόση



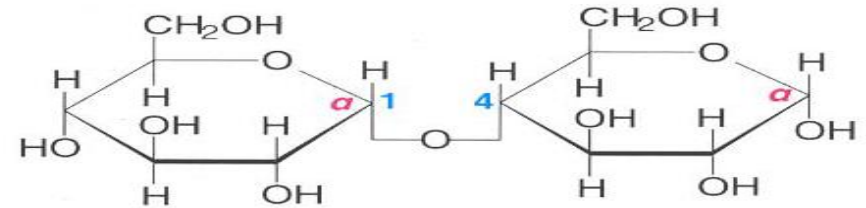
Σακχαρόζη

(α-D-Γλυκοπυρανοζυλο-(1→2)-β-D-φρουκτοφουρα)



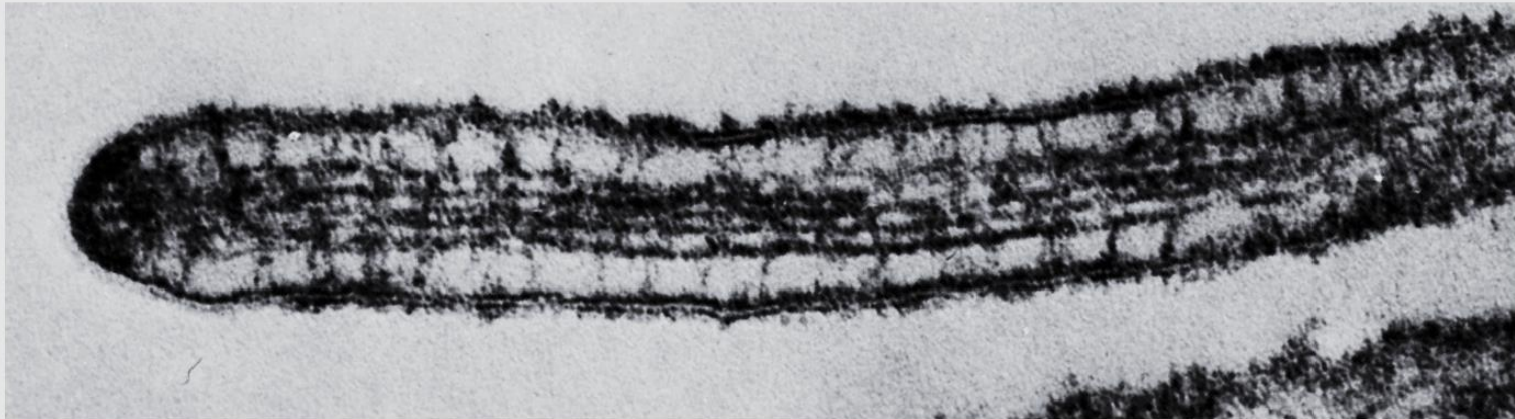
Λακτόζη

(β-D-Γαλακτοπυρανοζυλο-(1→4)-α-D-γλυκοπυρανόζη



Μαλτόζη

(α-D-Γλυκοπυρανοζυλο-(1→4)-α-D-γλυκοπυρανόζη



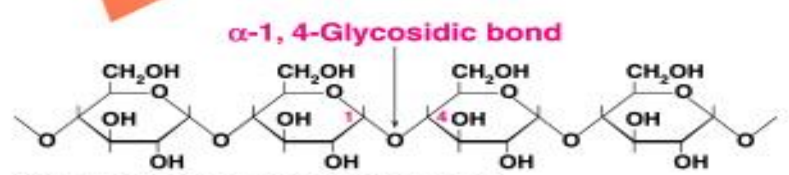
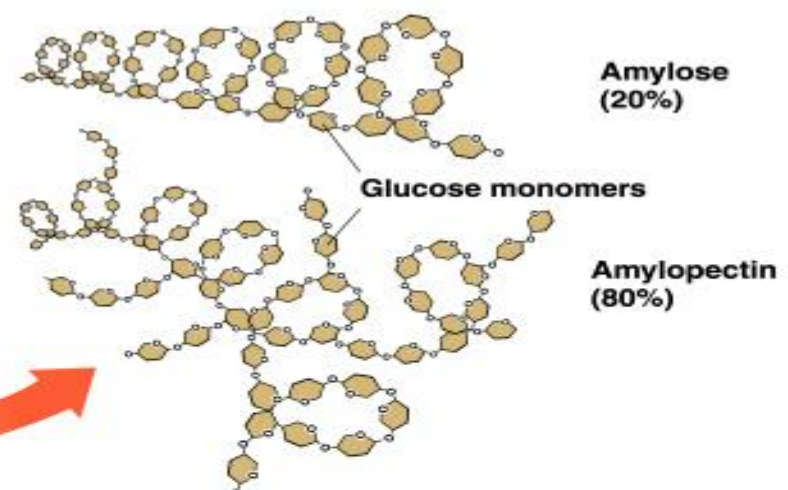
**ΕΙΚΟΝΑ 11.12 Ηλεκτρονιομικρογραφία μιας μικρολάχνης.** Η λακτάση και άλλα ένζυμα που υδρολύουν υδατάνθρακες είναι παρόντα στις μικρολάχνες που προεκτείνονται από την εξωτερική πλευρά της κυτταρικής μεμβράνης των επιθηλιακών κυττάρων του λεπτού εντέρου. [Από M.S. Mooseker και L. G. Tilney, *J. Cell Biol.* 67(1978):225]

# Δομές αμυλόζης και αμυλοπηκτίνης

Το άμυλο: αμυλόζη (20%) και αμυλοπηκτίνη (80%).

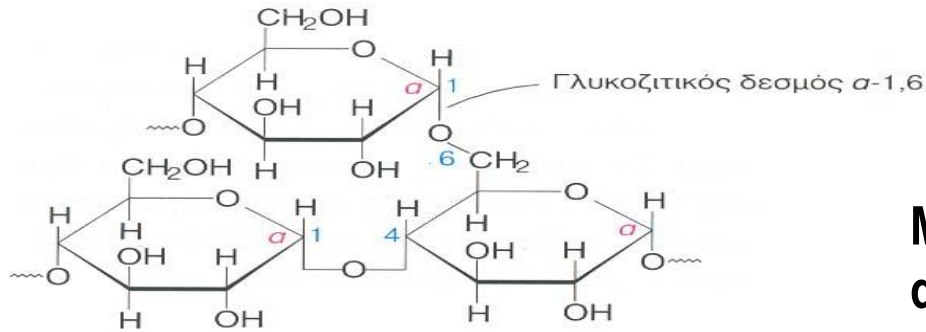
Τα δύο συστατικά έχουν ως δομικό υλικό την α-γλυκόζη, διαφέρουν όμως μεταξύ τους, ως προς τη σύνταξη και το μοριακό βάρος.

Στην αμυλόζη τα μόρια της γλυκόζης συνδέονται γραμμικά, ενώ στην αμυλοπηκτίνη διακλαδίζονται.





# Πολυσακχαρίτες



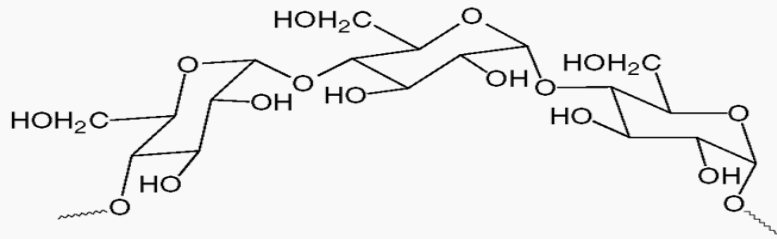
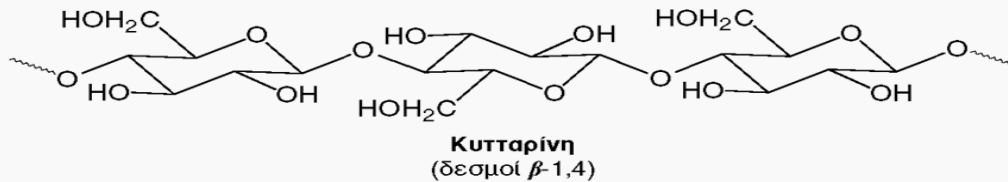
Ομοπολυμερή-όπως το γλυκογόνο...

Με α-1,4 και α-1,6 δεσμούς  
ανά 10 μονάδες γλυκόζης...

...και το άμυλο-σε δύο τύπους:

- αμυλόζη= γραμμικό πολυμερές γλυκόζης χωρίς διακλαδώσεις με α-1,4
- αμυλοπηκτίνη= γραμμικό πολυμερές γλυκόζης με διακλαδώσεις α-1,6 κάθε 30 δεσμούς α-1,4 .

Ενώ η κυτταρίνη αποτελείται από β-1,4 ...

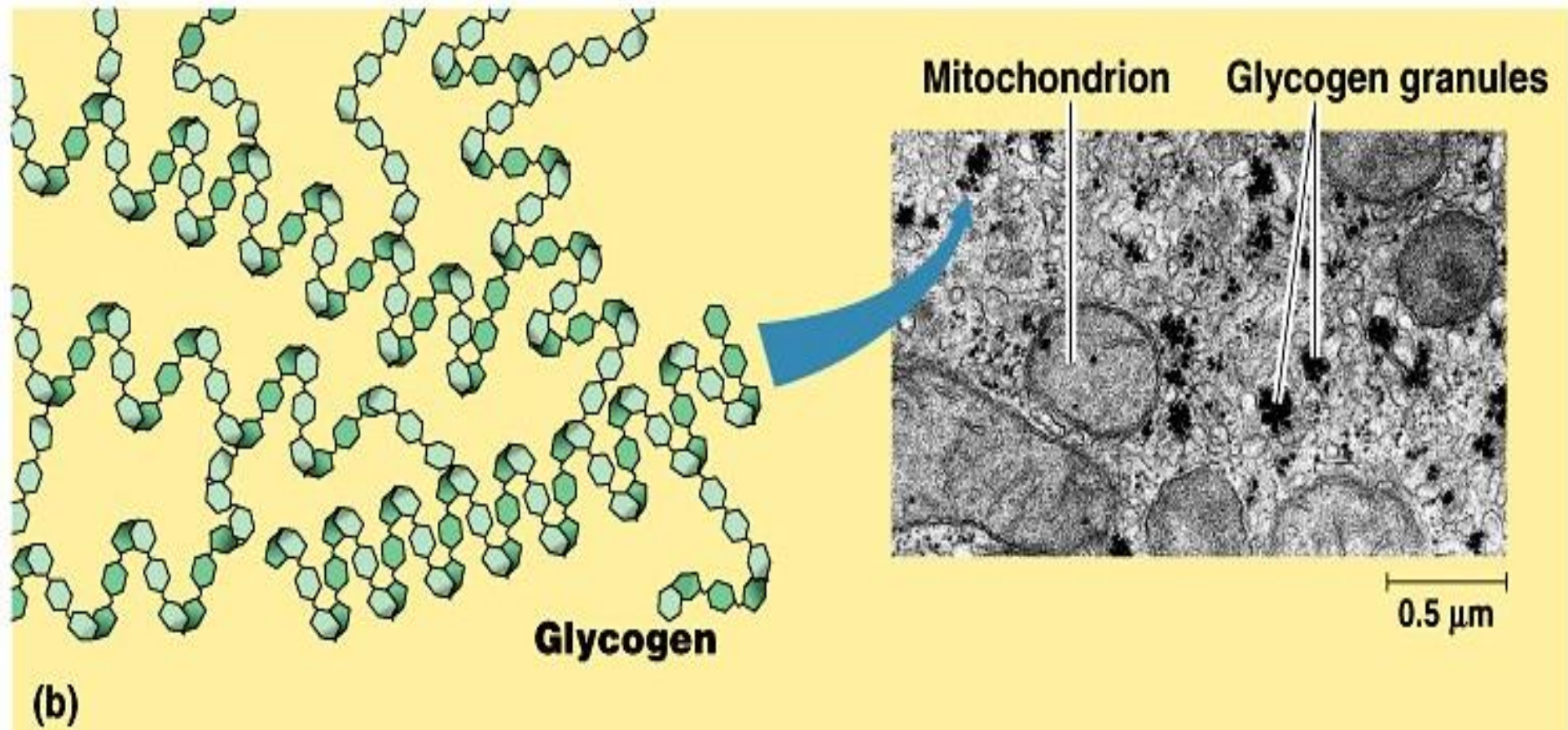


...σχηματίζοντας μακριές αλυσίδες-ινίδια- μέσω δεσμών H.

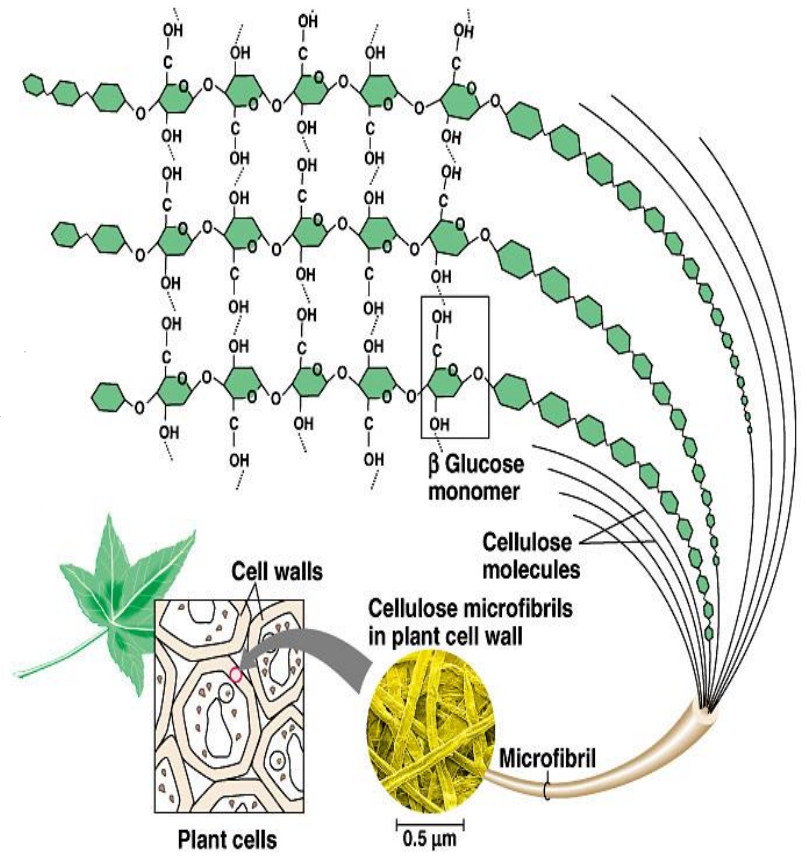
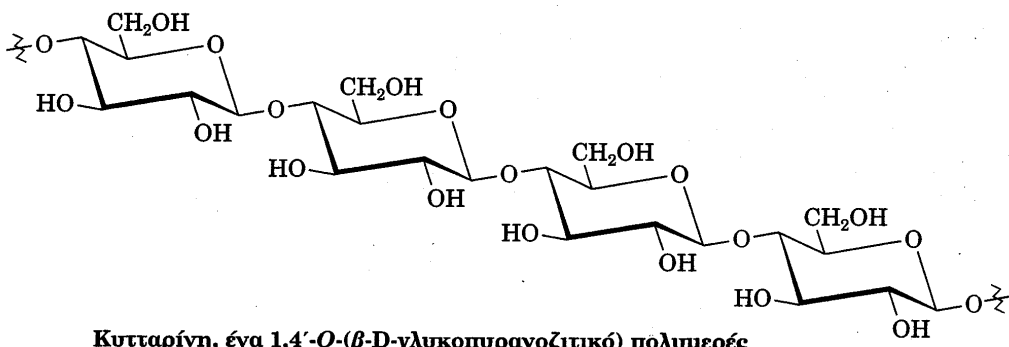
Οι δεσμοί α-1-4 αναγκάζουν το μόριο να κάμπτεται και του προσδίδουν χαρακτηριστικές ιδιότητες ...

**ΕΙΚΟΝΑ 11.14** Οι γλυκοζιτικοί δεσμοί προσδιορίζουν τη δομή του πολυσακχαρίτη. Οι δεσμοί β-1,4 ευνοούν τις ευθείες αλυσίδες, οι οποίες είναι βέλτιστες για δομικούς σκοπούς. Οι δεσμοί α-1,4 ευνοούν κεκλιμένες δομές, οι οποίες είναι περισσότερο κατάλληλες για αποθήκευση.

# Γλυκογόνο

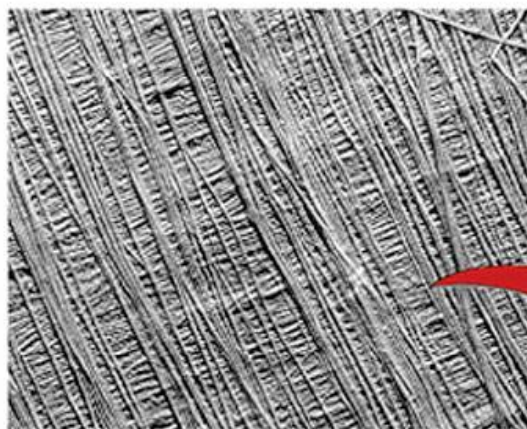


Η **Κυτταρίνη**, απαντά σε όλα τα φυτικά τρόφιμα, δεν μπορεί όμως να αφομοιωθεί από τον άνθρωπο και πολλά σαρκοβόρα ζώα, γιατί τα ένζυμα του στομαχιού τους δεν μπορούν να διασπάσουν τους β-1,4 γλυκοζιτικούς δεσμούς που ενώνουν τα μόρια της γλυκόζης στο μόριο της.

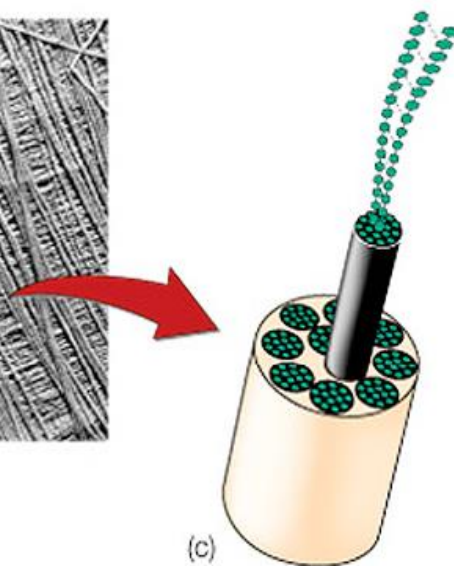




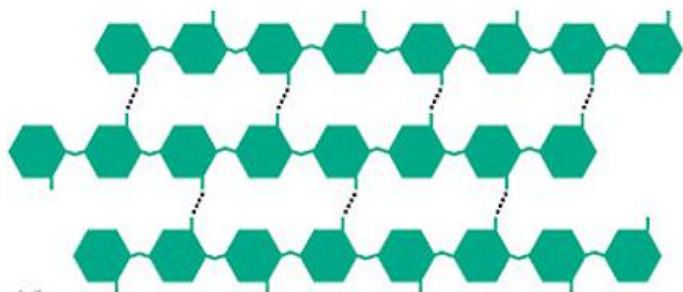
(a)



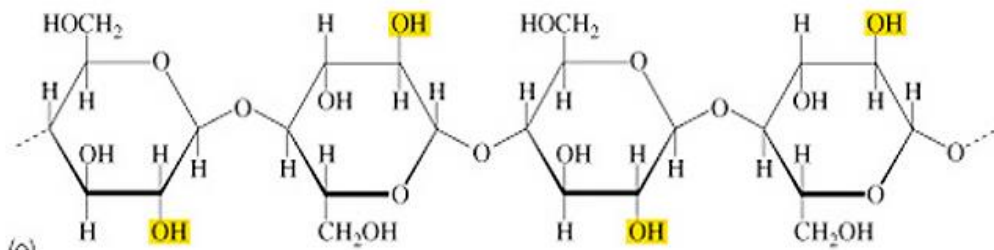
(b)



(c)



(d)



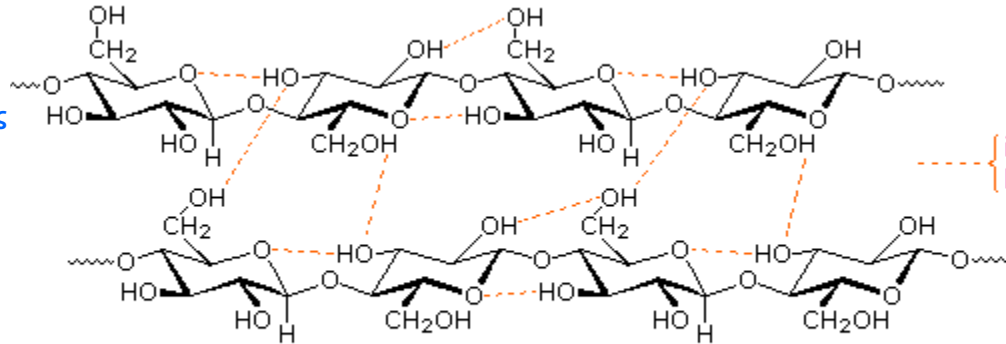
(e)

# Σύνοψη Πολυσακχαρίτες

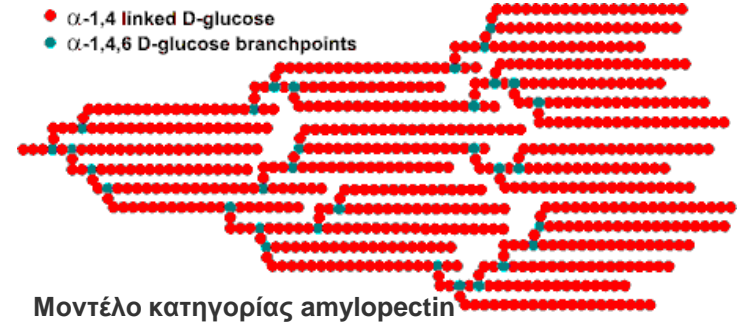
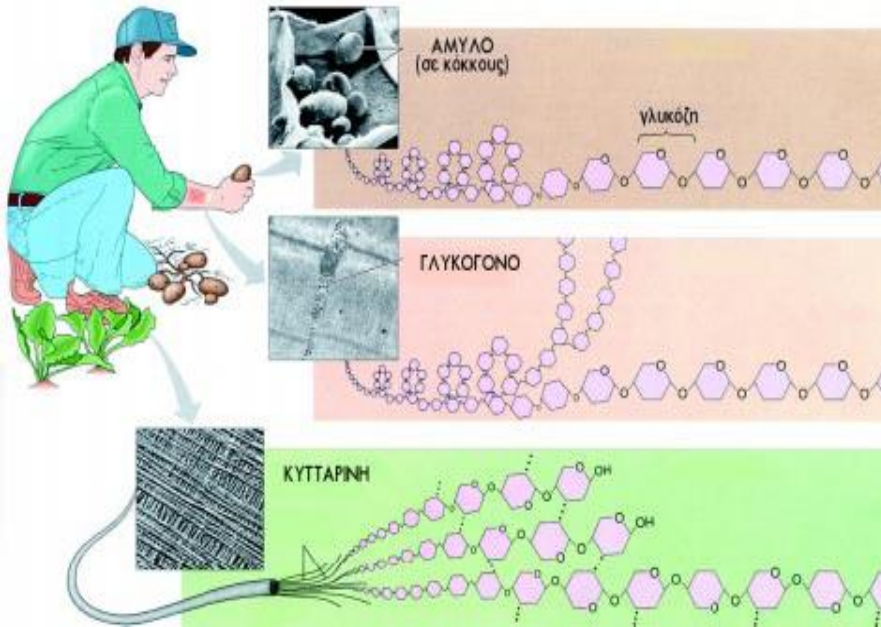
Οι πολυσακχαρίτες είναι μεγάλου μοριακού βάρους ενώσεις που δημιουργούνται από την ένωση πολλών μονοσακχαριτών μεταξύ τους με γλυκοσιδικούς δεσμούς

## Κυτταρίνη

για γραμμική πολυγλυκόζη  
συνδεόμενη με  $\beta$ -1-4 δεσμούς



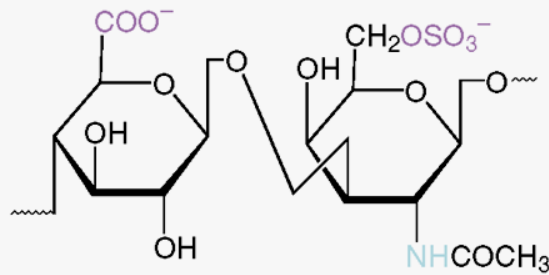
Ενδομοριακοί δεσμοί υδρογόνου



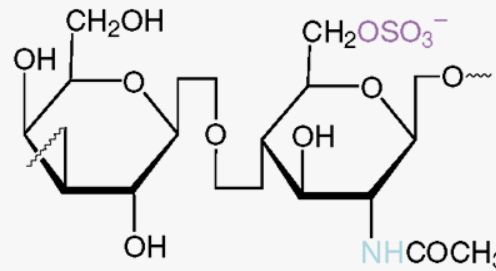
Οι θάμνοι και τα δέντρα αποτελούνται 50% από κυτταρίνη

# Γλυκοζαμινογλυκάνες

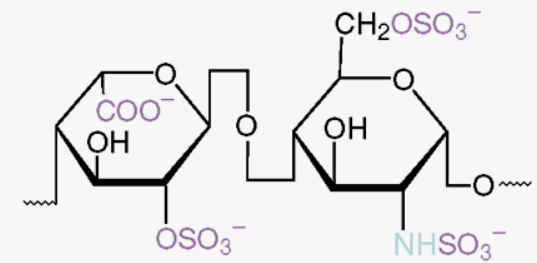
Επαναλαμβανόμενες δισακχαριτικές μονάδες που περιέχουν κατάλοιπο αμινοσακχάρου



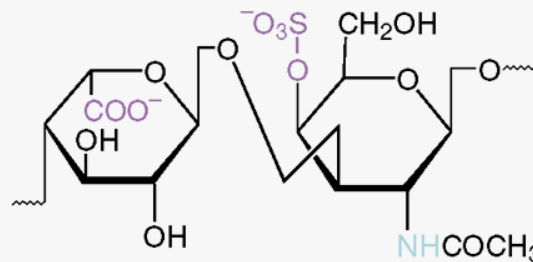
6-Θειική χονδροϊτίνη



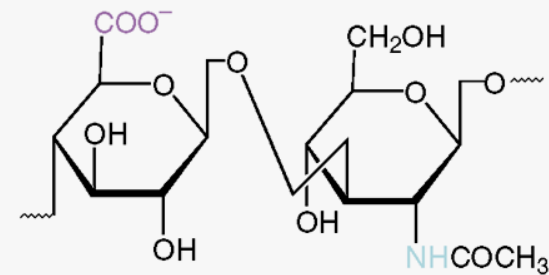
Θειική κερατάνη



Ηπαρίνη



Θειική δερματάνη



Υαλουρονικό

**ΕΙΚΟΝΑ 11.15** Επαναλαμβανόμενες μονάδες στις γλυκοζαμινογλυκάνες. Οι δομικοί τύποι πέντε επαναλαμβανόμενων μονάδων σημαντικών γλυκοζαμινογλυκανών καταδεικνύουν την ποικιλομορφία των πιθανών τροποποιήσεων και δεσμών. Οι αμινικές ομάδες δείχνονται με μπλε και οι αρνητικά φορτισμένες ομάδες με κόκκινο. Τα υδρογόνα παραλείφθηκαν χάριν σαφήνειας. Η δεξιά δομή σε κάθε περίπτωση είναι γλυκοζαμίνη.

Ανιοντικές πολυσακχαρίτες αλυσίδες καρβοξυλική ή θειική ομάδα θειική χονδροϊτίνη, θειική κερατάνη, ηπαρίνη, θειική ηπαράνη, η θειική δερματάνη υαλουρονικό

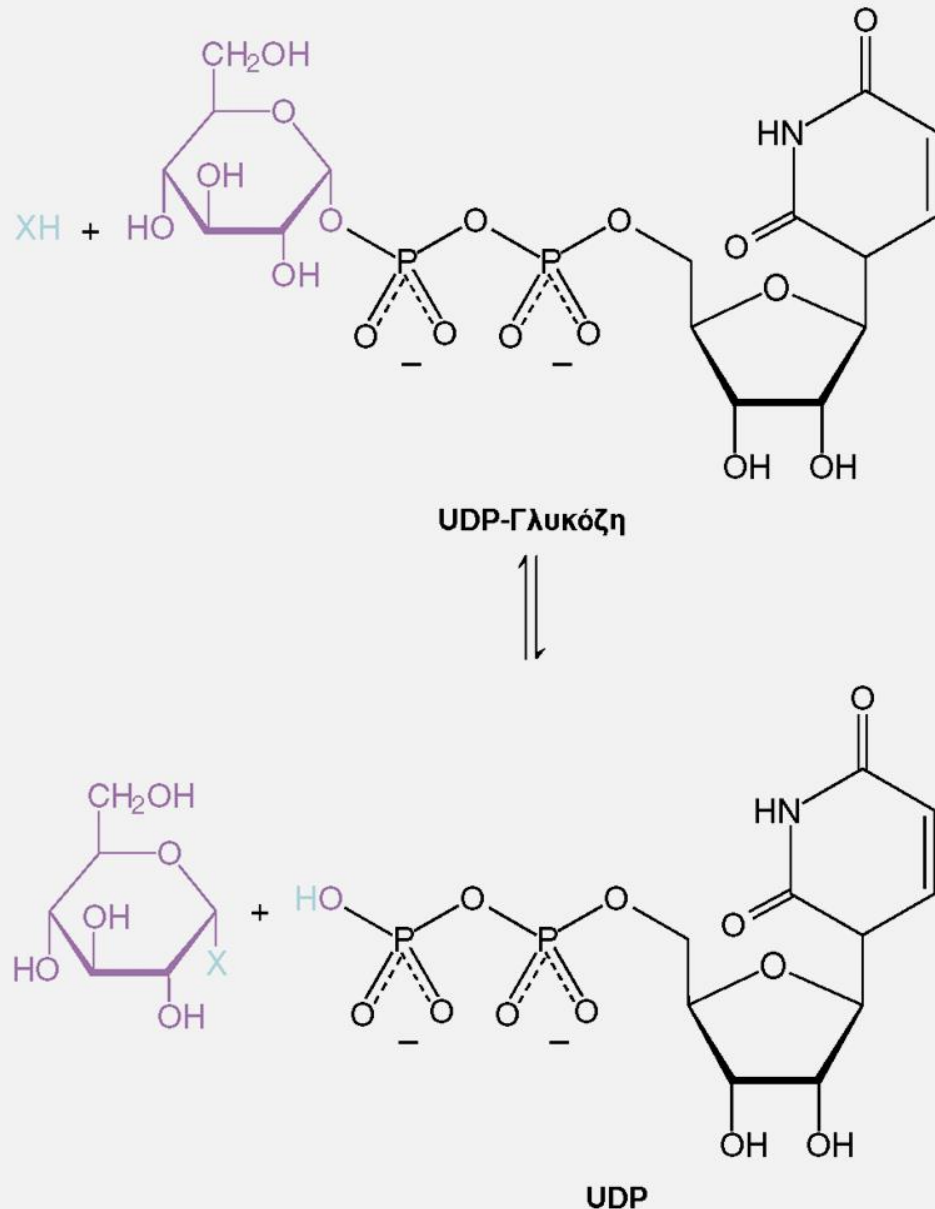
## Οι γλυκοζαμινογλυκάνες συνδέονται με πρωτεΐνες και σχηματίζουν τις πρωτεογλυκάνες

Ηπαρίνη δρα ως αντιπηκτικό, συνδεόμενη εξειδικευμένα στην αντιθρομβίνη, η οποία επιταχύνει τη απομάκρυνση της θρομβίνης

Οι **πρωτεογλυκάνες** μοιάζουν περισσότερο με πολυσακχαρίτες παρά με πρωτεΐνες, καθώς το **95% της μάζας** του βιομορίου αποτελείται από υδατάνθρακα

*Λιπαντικά, δομικά συστατικά, συνδετικός ιστός (συγκόλληση κυττάρων), προσδένουν παράγοντες που διεγείρουν τον πολλαπλασιασμό των κυττάρων*

# Ειδικά ένζυμα είναι υπεύθυνα για την συγκρότηση των ολι/σακ/τών



Κάθε ένζυμο σύνθεσης είναι ειδικό (αντίθετα με την σύνθεση πρωτεϊνών και DNA) επειδή κάθε αντιδρών είναι διαφορετικό

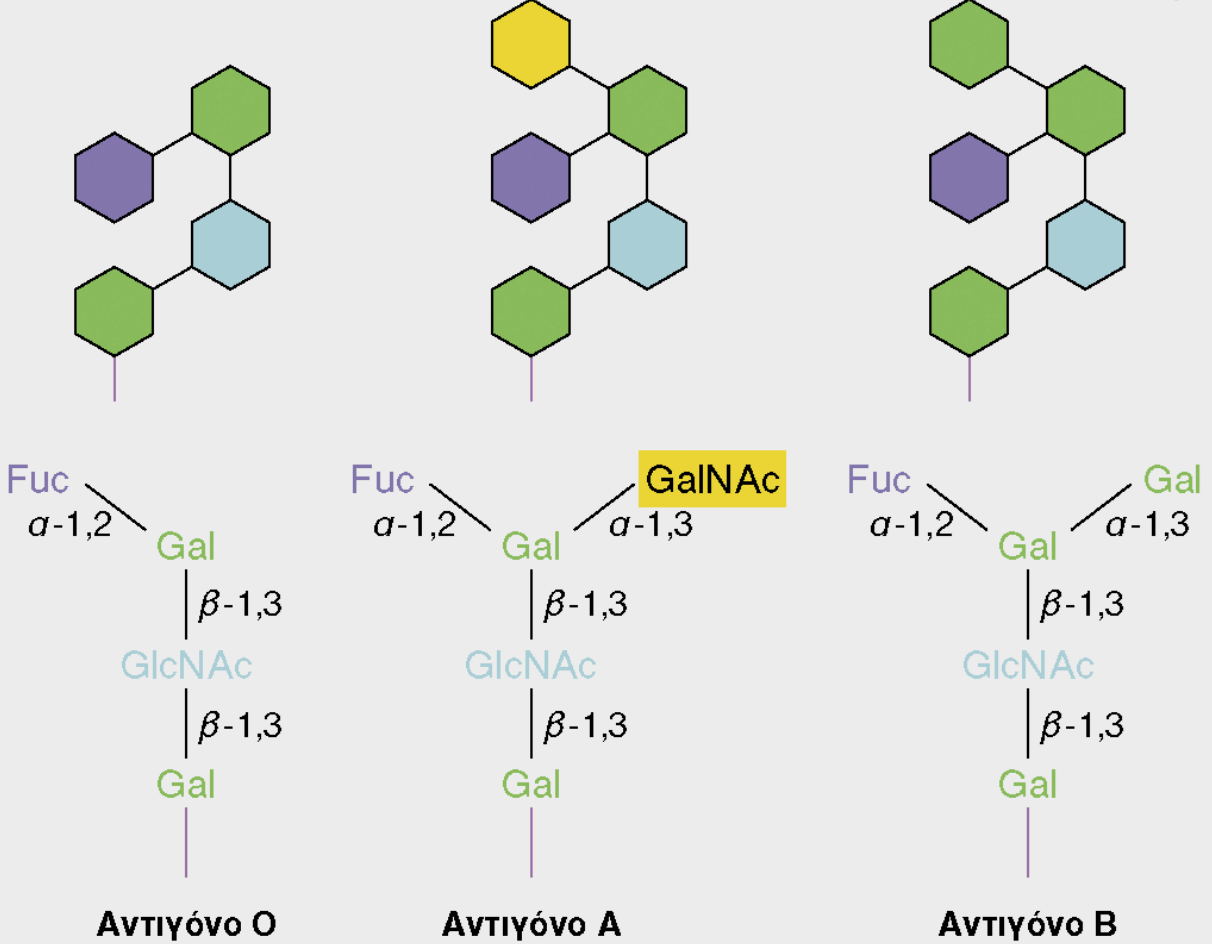
Το προστιθέμενο σάκχαρο έχει την μορφή ενός ενεργοποιημένου **νουκλεοτιδο-σακχάρου**

11.16 Γενική μορφή της αντίδρασης μιας γλυκοζυλομεταφοράς. Το σάκχαρο που πρόκειται να προστεθεί προέρχεται από ένα νουκλεοτιδο-σακχαρο — στην περίπτωση αυτή, UDP-γλυκόζη.



# Παράδειγμα ενζύμων σύνθεσης γλυκοζυμεταφορασών

Κοινός ολιγοσακχαρίτης αντιγόνο 0 (τερματισμός μετάφρασης παράγωγη ανενεργού γλυκοζυμεταφορασης)



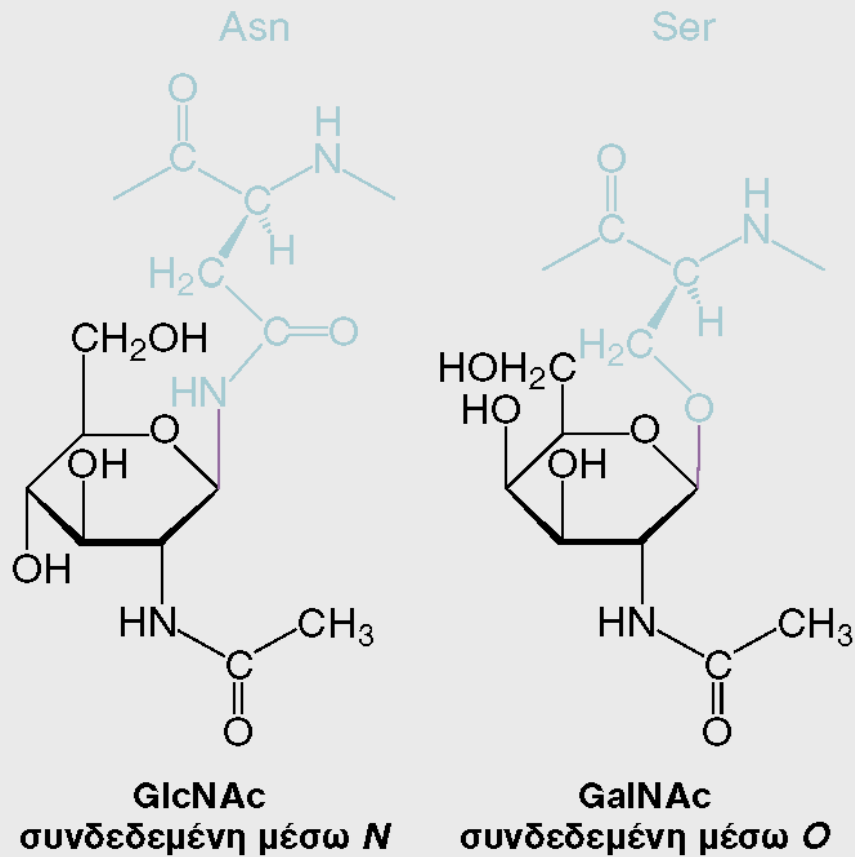
ειδικές γλυκοζυλο-  
μεταφοράσες  
προσθέτουν τον  
επιπλέον  
μονοσακχαρίτη στα  
γονίδια που  
κληρονομούνται από  
κάθε γονέα

**Γιατί υπάρχουν  
διαφορετικοί  
τύποι αίματος;**

Αντοχή σε παράσιτα (παθογόνοι οργανισμοί) τα οποία παρουσιάζουν στην μεμβράνη τους παρόμοια υδατανθρακικά αντιγόνα

**ΕΙΚΟΝΑ 11.17** Δομές των ολιγοσακχαριτικών αντιγόνων A, B και O. Συμβολογραφίες: Fuc, φουκόζη· Gal, γαλακτόζη· GalNAc, N-ακετυλογαλακτοζαμίνη· GlcNAc, N-ακετυλογλυκοζαμίνη.

# Σύνδεση υδατανθράκων με πρωτεΐνες σχηματίζουν **Γλυκοπρωτεΐνες**



**ΕΙΚΟΝΑ 11.18** Γλυκοζιτικοί δεσμοί μεταξύ πρωτεϊνών και υδατανθράκων. Ένας γλυκοζιτικός δεσμός συνδέει έναν υδατάνθρακα στην πλευρική αλυσίδα της ασπαραγίνης (σύνδεση μέσω *N*) ή στην πλευρική αλυσίδα της σερίνης ή θρεονίνης (σύνδεση μέσω *O*). Οι γλυκοζιτικοί δεσμοί δείχνονται με κόκκινο.

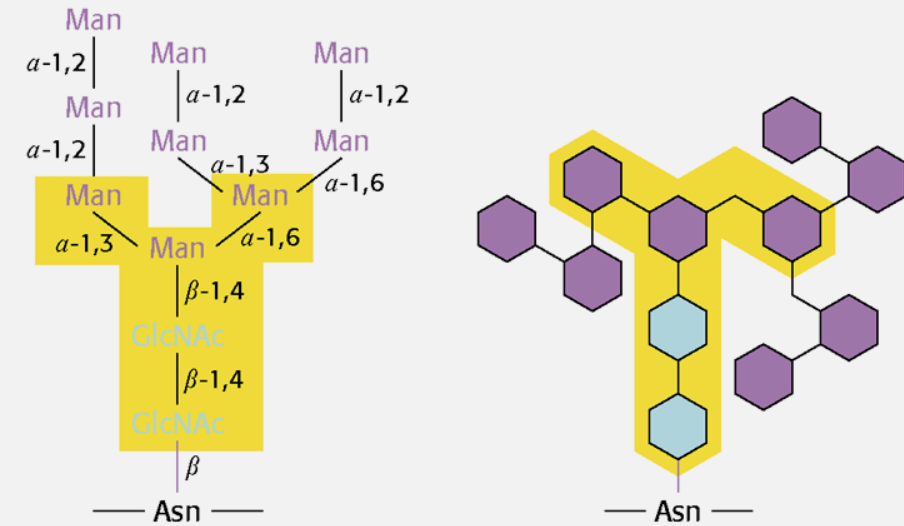
Το ποσοστό των υδατανθράκων στο βάρος των γλυκοπρωτεϊνών είναι πολύ μικρότερο από ό,τι στις πρωτεογλυκάνες

## Συντομογραφίες για σάκχαρα—

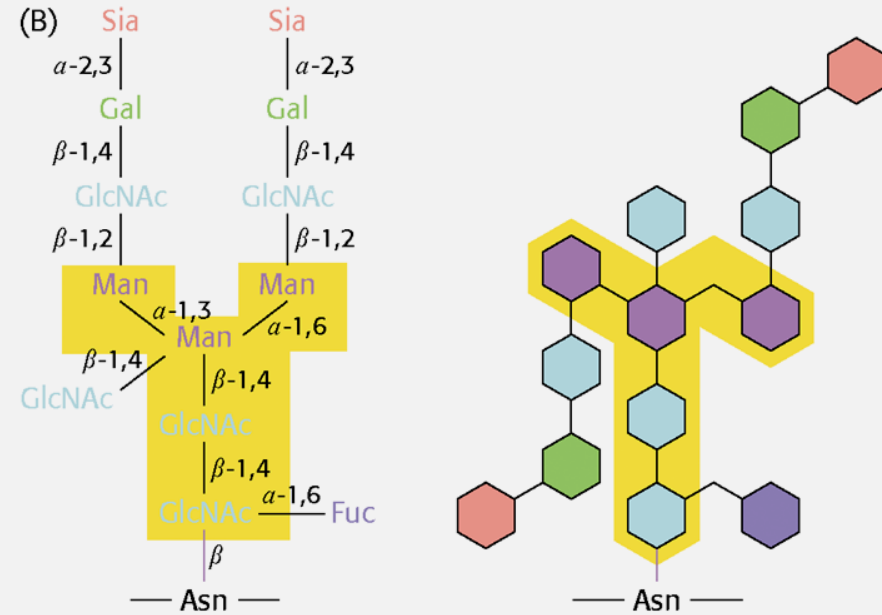
Fuc	Φουκόζη
Gal	Γαλακτόζη
GalNAc	<i>N</i> -Ακετυλογαλακτοζαμίνη
Glc	Γλυκόζη
GlcNAc	<i>N</i> -Ακετυλογλυκοζαμίνη
Man	Μαννόζη
Sia	Σιαλικό οξύ
NeuNAc	<i>N</i> -Ακετυλονευραμινικό (σιαλικό οξύ)

# Γλυκοπρωτεΐνες - συστατικά των κυτταρικών μεμβρανών

(A)



(B)



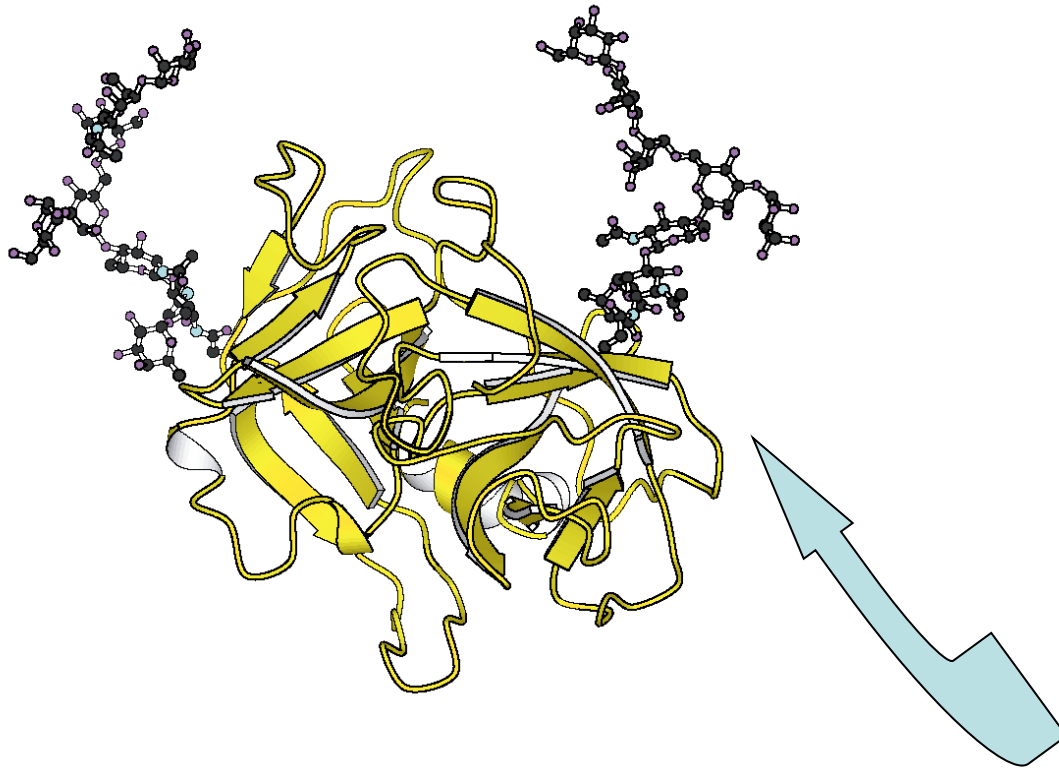
**ΕΙΚΟΝΑ 11.19 Ολιγοσακχαρίτες συνδεδεμένοι μέσω N.** Ένας κορμός πεντασακχαρίτη (σκιασμένος με κίτρινο) είναι κοινός σε όλους τους συνδεδεμένους μέσω N ολιγοσακχαρίτες και λειτουργεί ως θεμέλιο για μια μεγάλη ποικιλία ολιγοσακχαριτών συνδεδεμένων μέσω N, δύο από τους οποίους παρουσιάζονται: (A) τύπος υψηλής μαννόζης, (B) σύμπλοκος τύπος. Σε κάθε τύπο δείχνονται λεπτομερείς χημικοί τύποι και σχηματικές δομές.

**Πολλές πρωτεΐνες που εκκρίνουν τα κύτταρα είναι γλυκοζυλιωμένες**

**Οι περισσότερες πρωτεΐνες στον ορό του αίματος είναι γλυκοπρωτεΐνες**

**Οι γλυκοπρωτεΐνες συστατικά κυτταρικών μεμβρανών με ποικίλους ρόλους σε βιολογικές διεργασίες (διακυτταρική συνάφεια, πρόσδεση ωάριου σπερματοζωαρίου)**

Η σύνδεση των πρωτεϊνών με τους υδατάνθρακες (γλυκοζυλίωση πρωτεϊνών) λαμβάνει χώρα στον αυλό του ενδοπλασματικού δικτύου

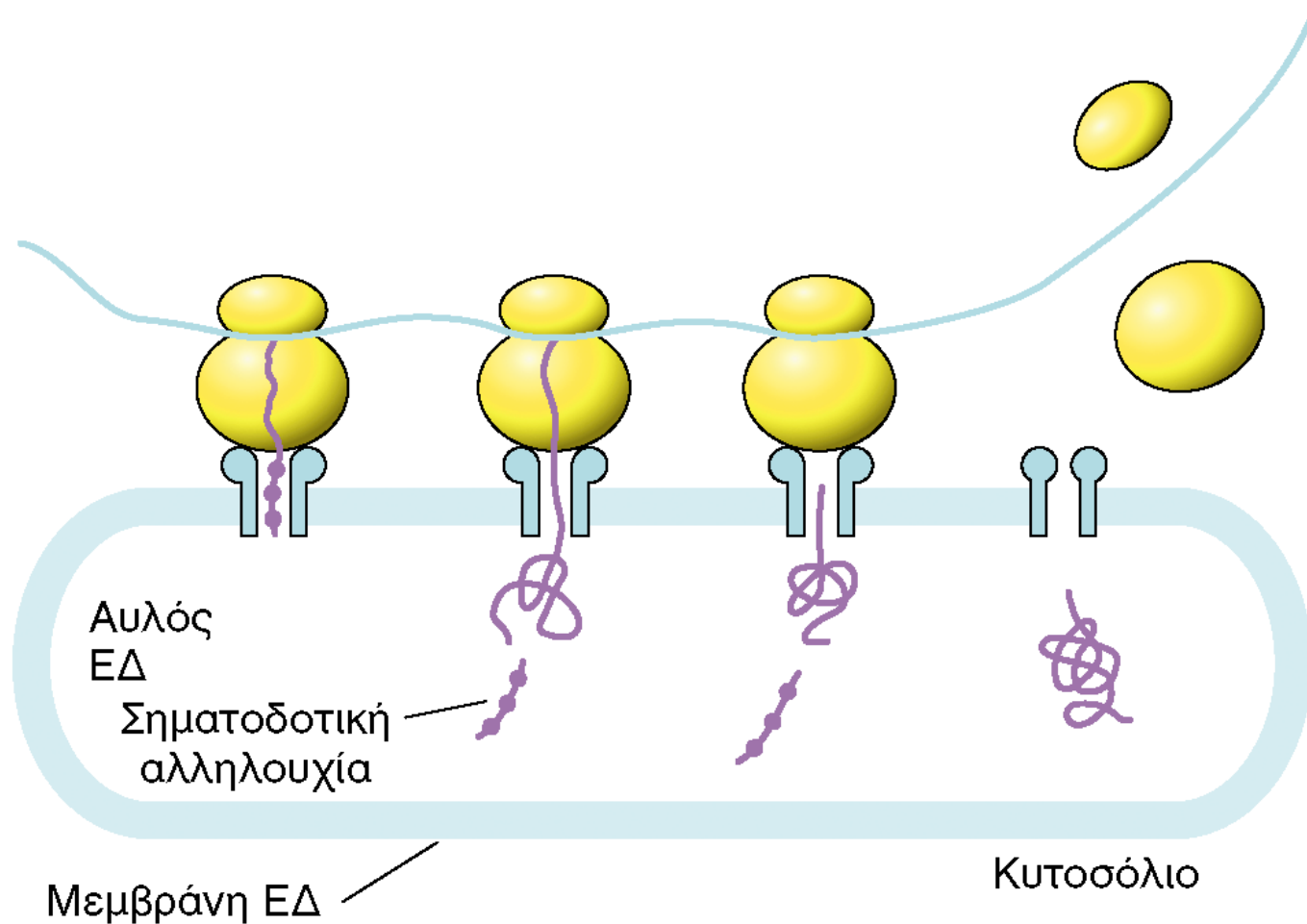


**Ελαστάση: πρωτεολυτικό ενζυμο ή ζυμογόνο είναι γλυκοζυλιωμένο (απέκκριση από πάγκρεας)**



Ενδοπλασματικό δίκτυο

**ΕΙΚΟΝΑ 11.21 Σύμπλεγμα Golgi και ενδοπλασματικό δίκτυο.** Η ηλεκτρονιομικρογραφία δείχνει το σύμπλεγμα Golgi και το παρακείμενο ενδοπλασματικό δίκτυο. Οι μαύρες τελείες στην επιφάνεια της κυτταροπλασματικής επιφάνειας του ΕΔ είναι ριβοσώματα. [Ευγενική προσφορά Lynne Mercer.]



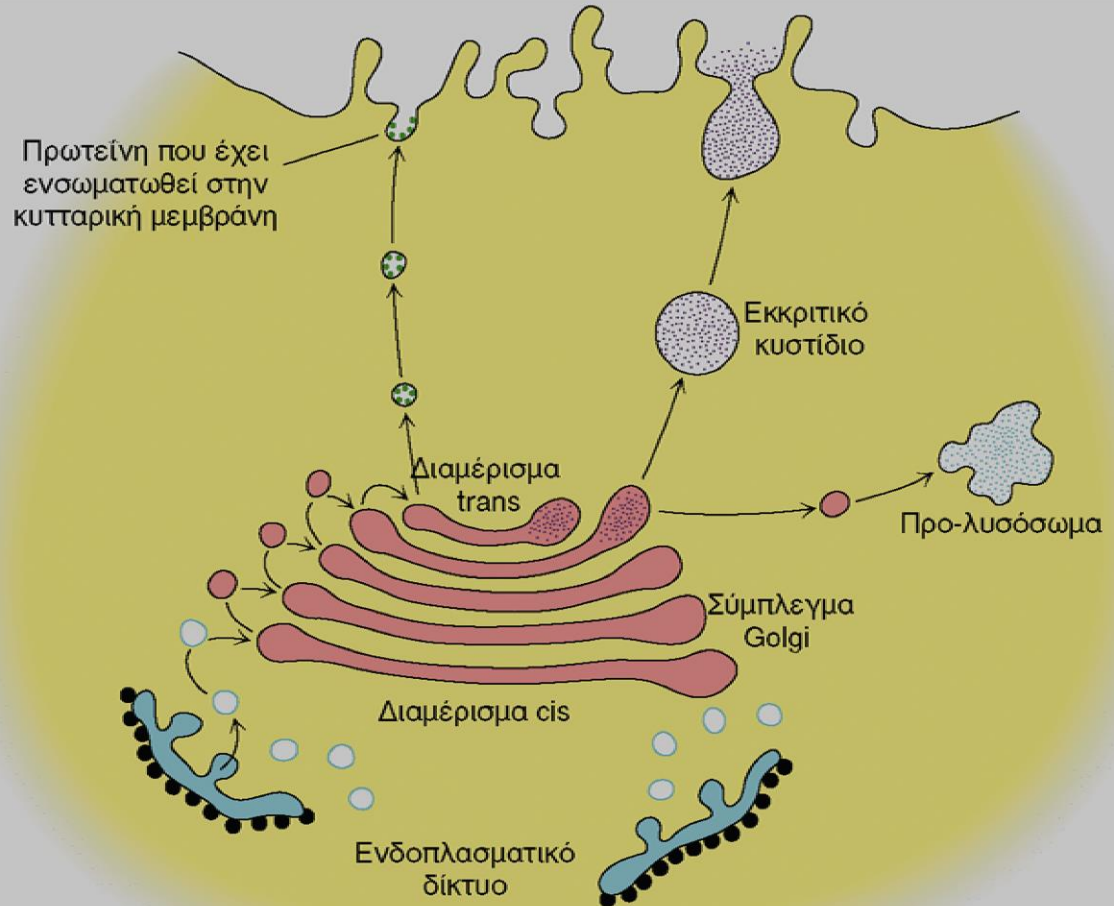
**ΕΙΚΟΝΑ 11.22 Μεταφορά μέσα στο ενδοπλασματικό δίκτυο.** Καθώς λαμβάνει χώρα η μετάφραση, μια σηματοδοτική αλληλουχία στις μεμβρανικές και εκκριτικές πρωτεΐνες κατευθύνει μια νεοσυντιθέμενη πρωτεΐνη μέσω διαύλων στη μεμβράνη και στον αυλό του ΕΔ. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η σηματοδοτική αλληλουχία στη συνέχεια διασπάται και αποικοδομείται.

# Σύμπλεγμα Golgi

## κέντρο γλυκοζυλιωσης και ταξινόμησης πρωτεϊνών

**ΕΙΚΟΝΑ 11.24** Το σύμπλεγμα Golgi ως κέντρο ταξινόμησης. Το σύμπλεγμα Golgi είναι το κέντρο ταξινόμησης για τη στόχευση των πρωτεϊνών στα λυσοσώματα, στα εκκριτικά κυστίδια και στην κυτταρική μεμβράνη. Η συνθετική πλευρά (cis) του συμπλέγματος Golgi δέχεται κυστίδια από το ΕΔ και η εκκριτική πλευρά (trans) στέλνει μια διαφορετική ομάδα κυστιδίων στις περιοχές στόχευσης. Επίσης, τα κυστίδια μεταφέρουν πρωτεΐνες από το ένα διαμέρισμα του συμπλέγματος Golgi στο άλλο. [Ευγενική προσφορά Dr. Marilyn Farquhar.]

ένα συνθετικό (cis),  
δύο ενδιάμεσα  
και ένα εκκριτικό (trans)  
διαμερίσματα



### Ρόλοι:

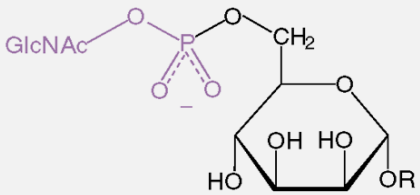
- 1) Επεξεργασία πρωτεϊνών (προσθήκη υδατανθράκων, τροποποίηση)
- 2) Κέντρο ταξινόμησης (πού θα μεταφερθεί η κάθε πρωτεΐνη)

# Σημασία της τοποθέτησης των πρωτεϊνών στην σωστή θέση

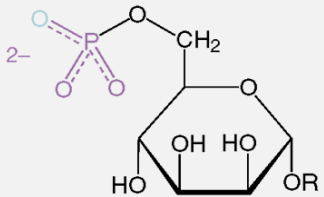
Παθολογικές καταστάσεις (βλεννολιπίδωση II) σε περίπτωση που δεν τροποποιηθεί κατάλληλα η πρωτεΐνη δεν μεταφέρεται στο σωστό σημείο



Φωσφο-μεταφοράση  
UDP-GlcNAc  
UMP



Φωσφο-διεστεράση  
H<sub>2</sub>O  
GlcNAc



Κατάλοιπο 6-φωσφορικής μαννόζης

Τα λυσοσώματα περιέχουν άπεπτες **γλυκοζαμινογλυκάνες** και είναι μεγάλα γιατί λείπουν **οκτώ** τουλάχιστον όξινες **υδρολάσες**

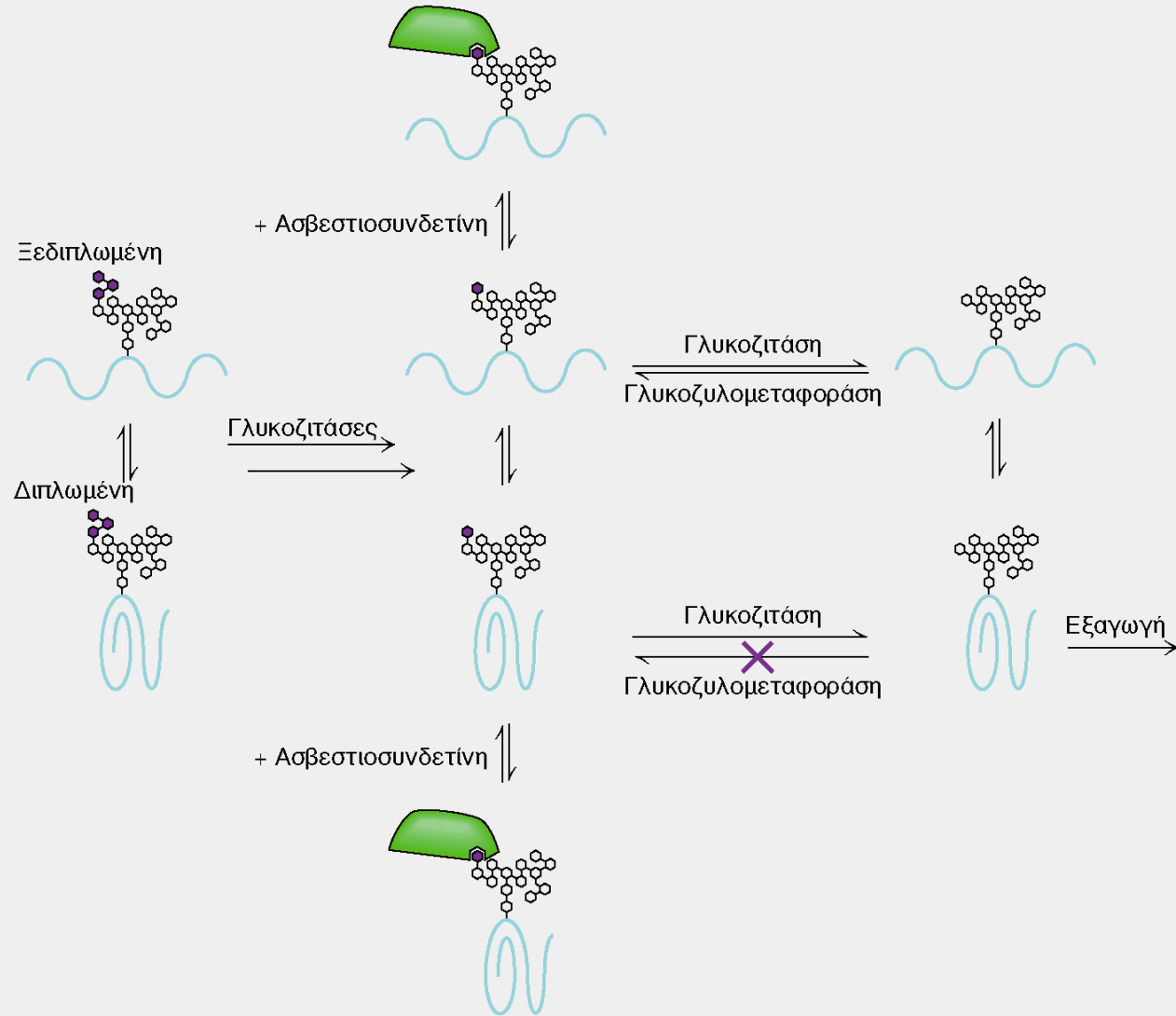
Αντίθετα τα παραπάνω **οκτώ ένζυμα** βρίσκονται σε μεγάλες ποσότητες στο αίμα και στα ούρα (δεν θα έπρεπε φυσιολογικά)

Αιτία έλλειψη **φωσφομεταφοράσης** με αποτέλεσμα ατροποποίητη **μαννόζη** στα παραπάνω **ένζυμα**

τοποθέτηση ενζύμων (βλεννολιπίδωση II) σε λάθος τόπο παθολογικά και ψυχολογικά προβλήματα

**ΕΙΚΟΝΑ 11.25** Σχηματισμός ενός δείκτη 6-φωσφορικής μαννόζης. Μια γλυκοπρωτεΐνη που προορίζεται για τα λυσοσώματα σε μια πορεία δύο βημάτων αποκτά στο διαμέρισμα cis του συμπλέγματος Golgi έναν φωσφορικό δείκτη. Πρώτον, μια φωσφομεταφοράση προσθέτει στην 6-OH μιας μαννόζης μια μονάδα φωσφο-N-ακετυλογλυκοζαμίνης και στη συνέχεια μια φωσφοδιεστεράση αφαιρεί την ομάδα σακχάρου που είχε προστεθεί για να παραχθεί στον κορμό του ολιγοσακχαρίτη ένα κατάλοιπο 6-φωσφορικής μαννόζης.

# Προσθήκη υδατανθράκων ενδεχομένως να παίζει ρόλο και στην αναδίπλωση των πρωτεϊνών



**ΕΙΚΟΝΑ 11.26 Σύστημα ποιοτικού ελέγχου για την αναδίπλωση των πρωτεϊνών στο ΕΔ.** Μια σωστά διπλωμένη γλυκοπρωτεΐνη θα μετακινηθεί στο σύμπλεγμα Golgi μετά από την αφαίρεση των ομάδων γλυκόζης (δείχνονται με κόκκινο). Μια ξεδιπλωμένη ή λάθος διπλωμένη πρωτεΐνη θα λάβει ένα κατάλοιπο γλυκόζης με τη δράση της γλυκοζυλομεταφοράσης. Τέτοιες γλυκοζυλιωμένες γλυκοπρωτεΐνες προσδένονται στην ασβεστιοσυνδετίνη (ή τη σχετική πρωτεΐνη ασβεστιοδικτίνη), η οποία λειτουργεί ως συνοδός πρωτεΐνη για να επιτρέψει πολλαπλές προσπάθειες ώστε να επιτευχθεί η σωστή αναδίπλωση. Οι σωστά διπλωμένες πρωτεΐνες δεν γλυκοζυλιώνονται εκ νέου.



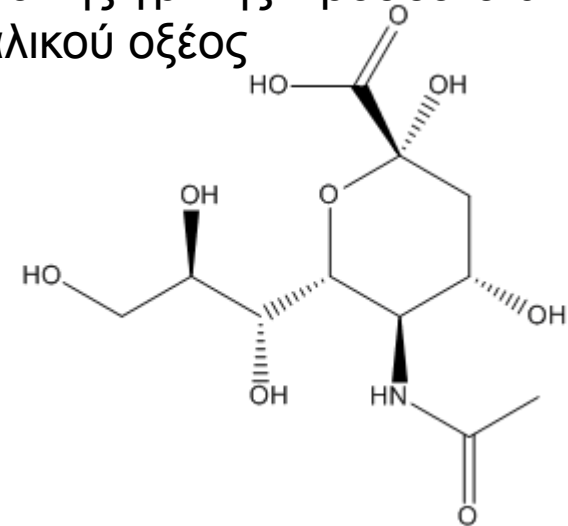
# πρωτεΐνες πρόσδεσης μεταξύ κύτταρων

Οι **λεκτίνες** προσδένουν ειδικές δομές υδατανθράκων στην επιφάνεια των κυττάρων βρίσκονται σε φυτά, ζώα, μικροοργανισμούς

... και οι ιοί διαθέτουν πρωτεΐνες πρόσδεσης με τα κύτταρα (μηχανισμός μόλυνσης)



Η **αιμοσυγκολλητίνη** του ιού της γρίπης προσδένεται (ειδικά) στο (σάκχαρο) σιαλικού οξέος



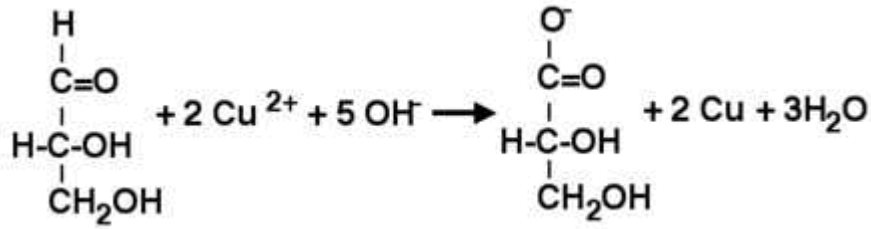
... που υπάρχει στις γλυκοπρωτεΐνες της κυτταρικής επιφάνειας και ξεκινά η διαδικασία της μόλυνσης



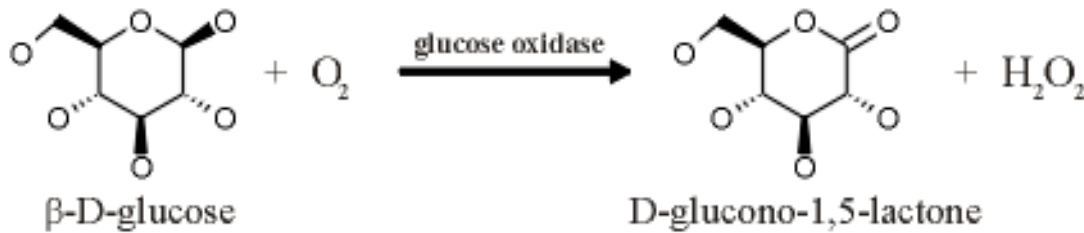
**Εικόνα 11.31** Δομή ενός μέρους της αιμοσυγκολλητίνης της γρίπης. Αυτή η μικρή πρωτεΐνη έχει πολλαπλές περιοχές πρόσδεσης για δέσμευση στα κατάλοιπα του σιαλικού οξέος επάνω στην επιφάνεια του κυττάρου-στόχου.

# Αντιδράσεις Υδατανθράκων

## 1. Οξείδωση

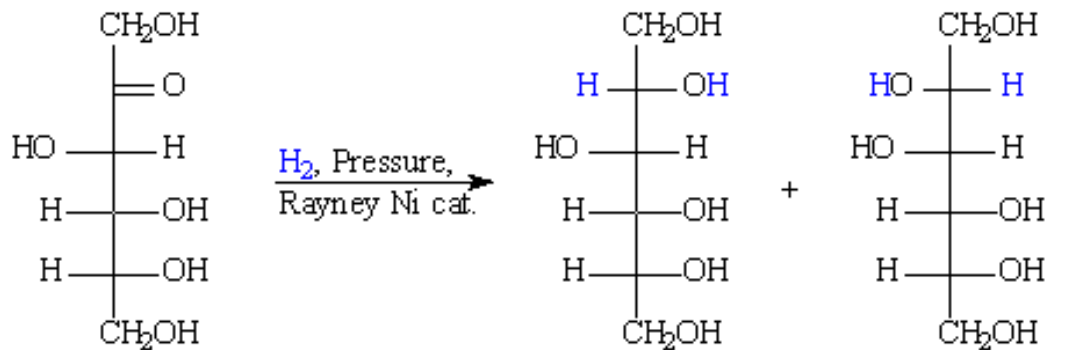


- Με αντιδραστήρια Benedict's, Tollen's, Felling's
- Αλδονικά, Ουρονικά και Αλδαρικά οξέα



- Ενζυμική οξείδωση
- Εφαρμογές στην ανάλυση γλυκόζης στα τρόφιμα, αίμα
- Βιοαισθητήρες

## 2. Αναγωγή



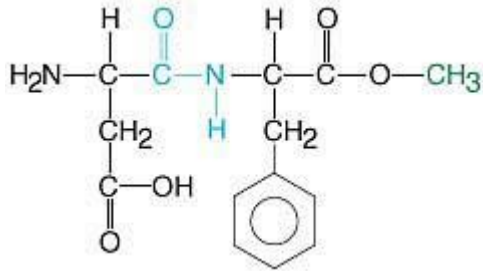
D-φρουκτόζη

D-γλυκιτόλη  
(σορβιτόλη)

D-μαννιτόλη

- Γλυκαντικές ύλες χαμηλής θερμιδικής αξίας
- Χρήση από ασθενείς με διαβήτη
- Δεν προκαλούν τερηδόνα

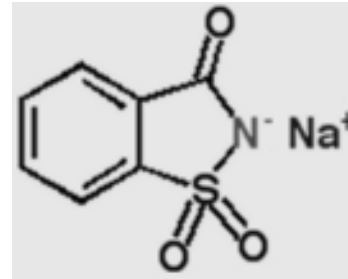
## Γλυκαντικά



Ασπαρτάμη

E number (additive code) E951

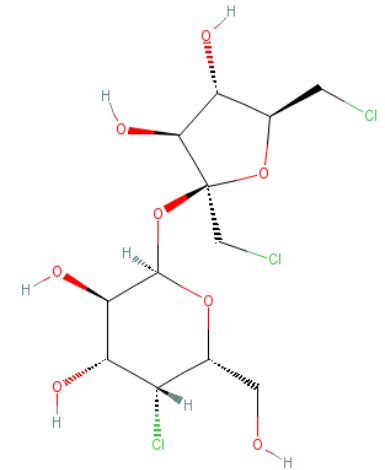
Γλυκύτητα ζάχαρης x 180



Σακχαρίνη

Γλυκύτητα

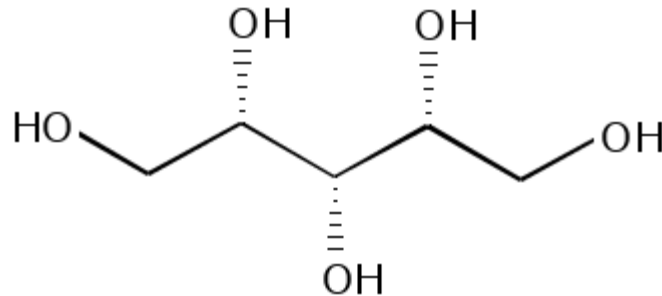
ζάχαρης x 300-500



Σουκραλόζη

Γλυκύτητα

ζάχαρης x 500-600

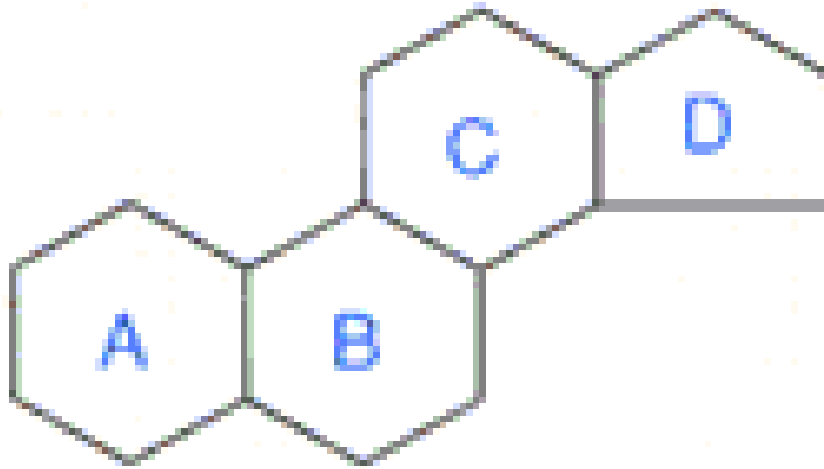


Ξυλιτόλη

Γλυκύτητα ζάχαρης x 1

## Στεροειδή

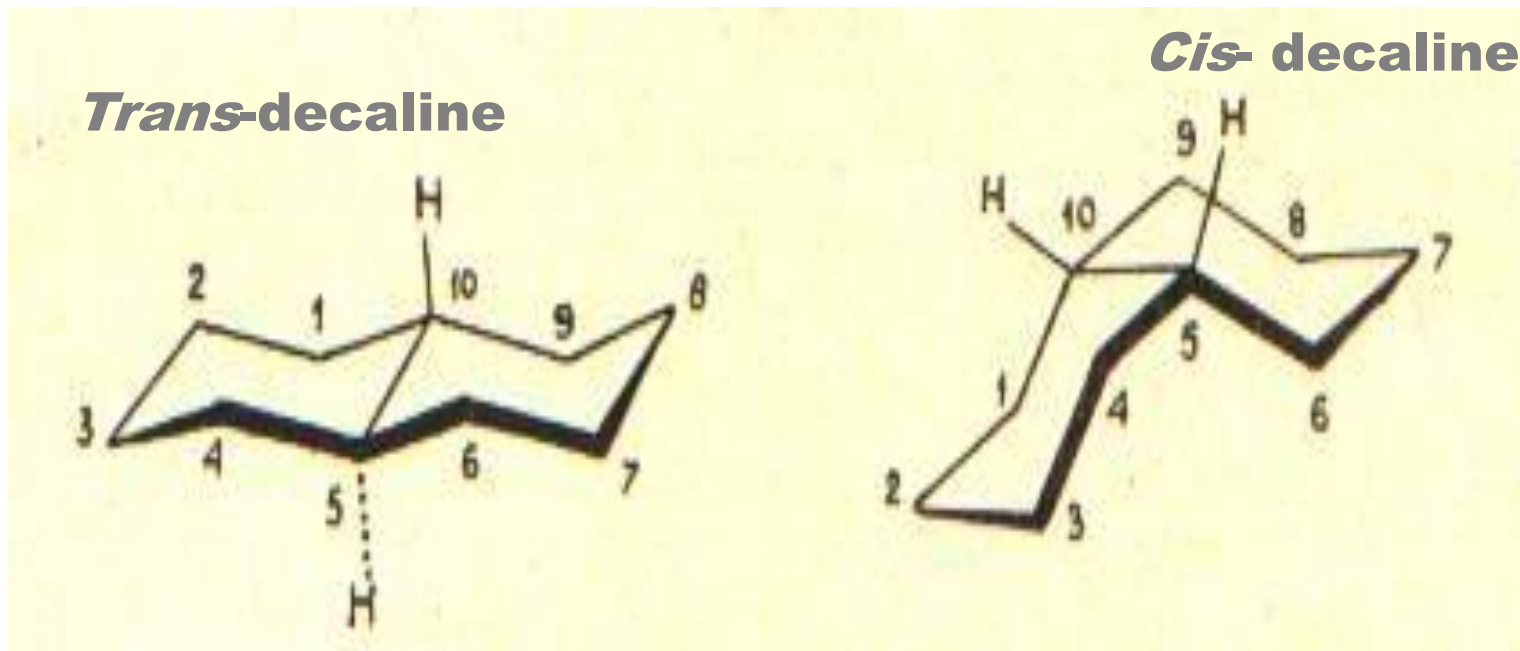
### Ο σκελετός των στεροειδών:



## Στεράνιο

Υπάρχει ένα κυκλικό σύστημα τριών κυκλοεξανίων (δαχτυλιδιών) **A, B, C** και ένα συγχωνευμένο κυκλοπεντάνιο (δαχτυλιδιών) **D**

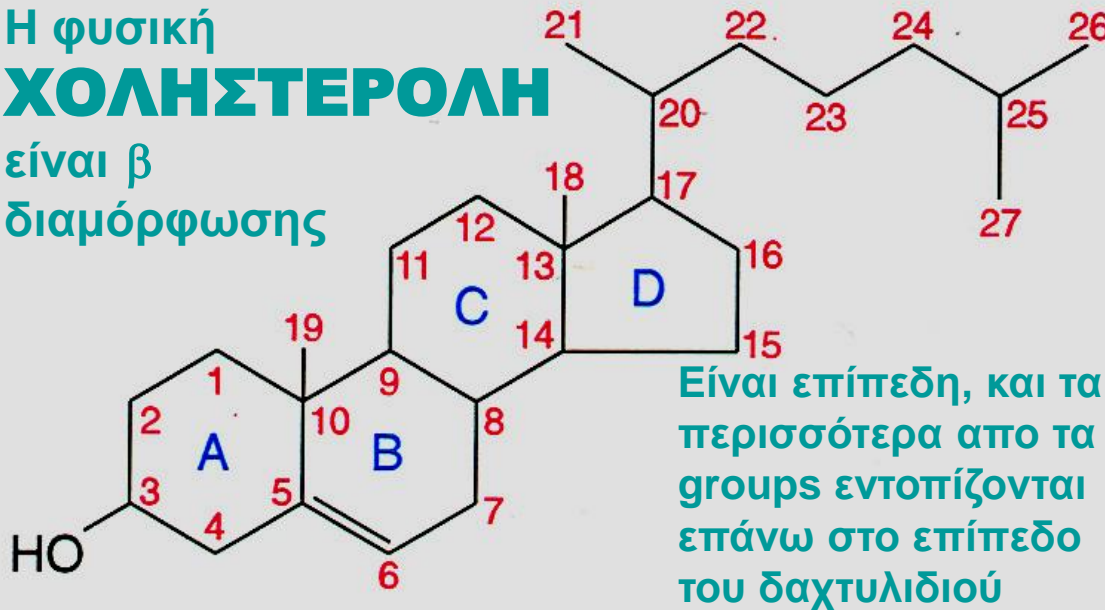
Τα **δαχτυλίδια** A και B μπορούν να έχουν δομή *trans* ή *cis*



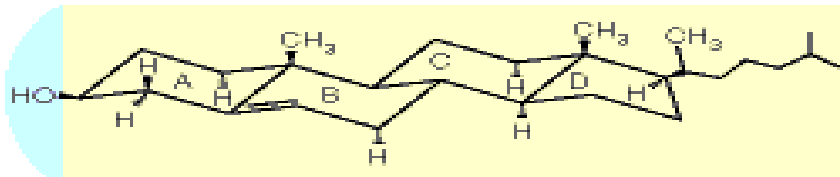
Τα στεροειδή, τα οποία κυρίως προέρχονται από ευκαρυωτικούς οργανισμούς ταξινομούνται ως *trans*. Τέτοιες κυκλικές κατασκευές που έχουν τρισδιάστατα σχήματα - δομή καρέκλας- επικρατούν.

# Η φυσική ΧΟΛΗΣΤΕΡΟΛΗ

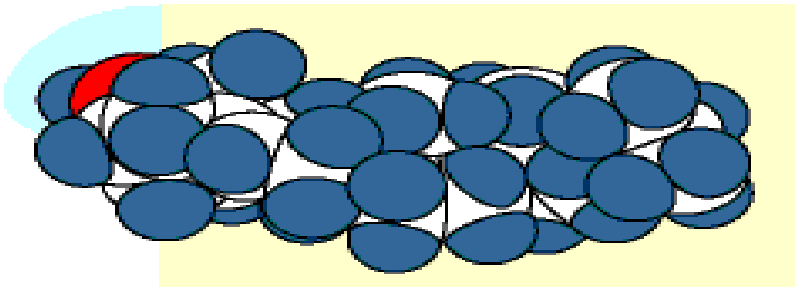
είναι β  
διαμόρφωση



(a)



(b)



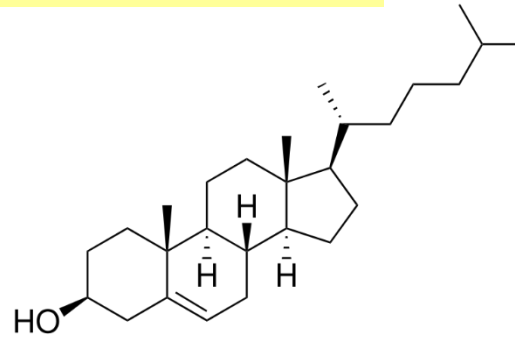
(c)

Μπορούν να υπάρχουν σε 2 μορφές **α** και **β**, που έχουν σχέση με τη διαμόρφωση των  $-OH$  στον C3, ο οποίος είναι χηλικός.

• Στη β μορφή, το  $-OH$  κατάλοιπο είναι *cis* και αναφέρεται στο  $CH_3$  (C19)

# Ταξινόμηση/Λειτουργικότητα

Ζωοστερόλες



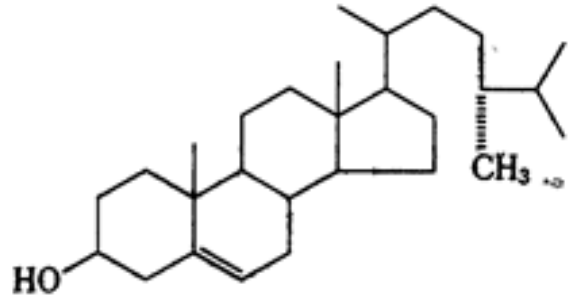
Χοληστερόλη

## Φυτοστερόλες

Τα φυτά δεν περιέχουν χοληστερόλη

Τα πιο συχνά στεροειδή συστατικά των μεμβρανών των φυτών είναι φυτοστερόλες, σιγμαστερόλη και β-σιτοστερόλη

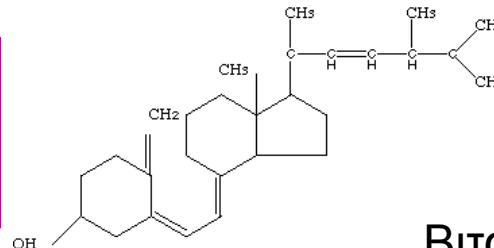
Τα οποία διαφέρουν από την χοληστερόλη μόνο στην αλιφατική πλάγια αλυσίδα.



β-σιτοστερόλη

## Μυκοστερόλες

Ζύμες και μύκητες έχουν εργοστερόλη, που έχει διπλούς δεσμούς στον C7 και τον C8

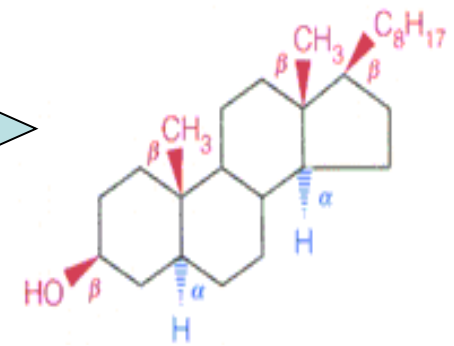


φως (ασταθής?)

Βιταμίνη D2

Κεφάλαιο 48

Μπλε βέλη: αντικαθιστούν κάτω  
από το επίπεδο  
Κόκκινα βέλη: πάνω από το  
επίπεδο



(c) Αναπαράσταση δυο-διαστάσεων της χοληστερόλης

## Χοληστερόλη

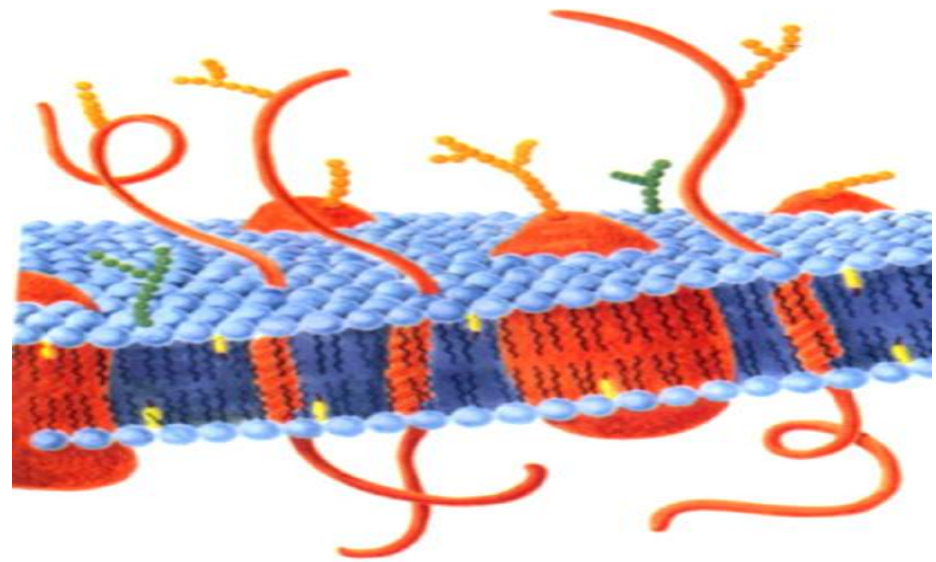
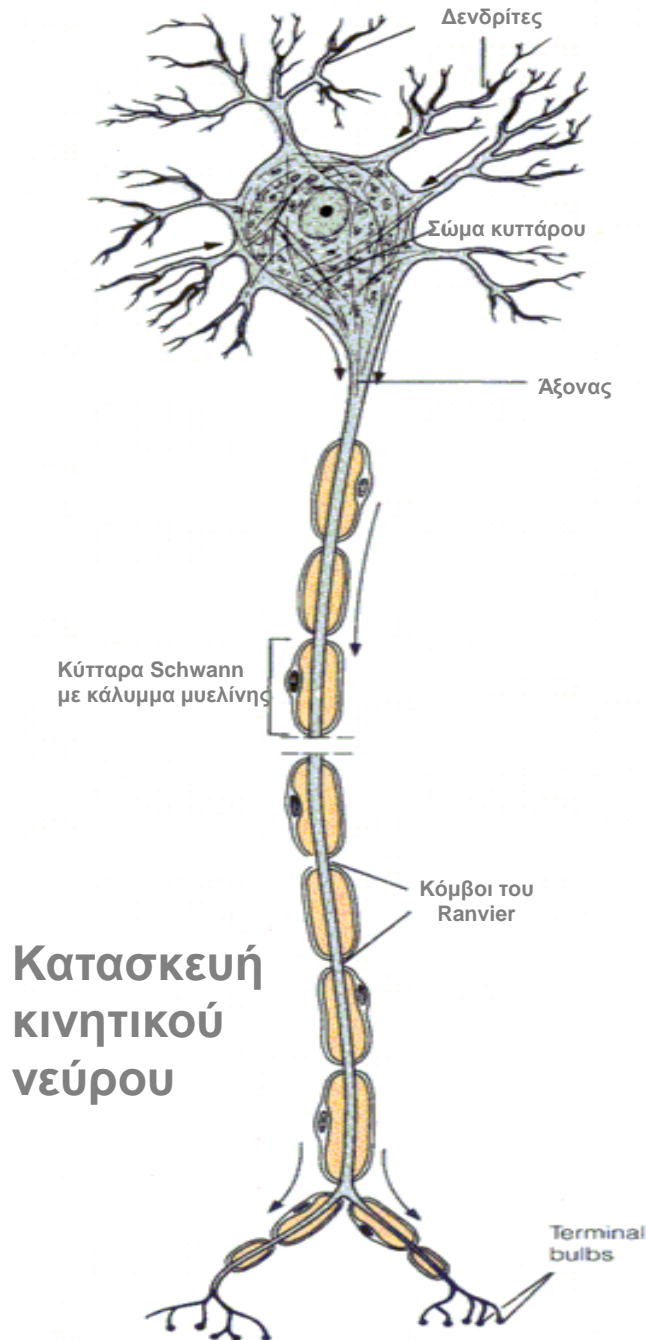
Είναι ένα μέλος των στεροειδών  
και πιο συγκεκριμένα είναι στερόλη,  
λόγω του  $-OH$  στον C3

Στο ανθρώπινο σώμα η χοληστερόλη είναι το πιο άφθονο στεροειδές.  
Ποικίλες βιολογικές ιδιότητες,

- ροή του αίματος,
- βασικό συστατικών των κυτταρικών μεμβρανών
- ιστοί-τόποι αποθήκευσης
- Η Χοληστερόλη στο σώμα είναι σε μία δυναμική κατάσταση.



Η χοληστερόλη  
χρησιμεύει σαν συστατικό των  
μεμβρανών κυρίως στο πλάσμα του  
αίματος στις μεμβράνες των RBC's  
και στα νευρικά κύτταρα του μυελού



Μία μεμβράνη

Η χοληστερόλη υπάρχει και σε ελεύθερη μορφή και στη μορφή του εστέρα της χοληστερόλης, στον οποίο το –OH είναι εστεροποιημένο με λιπαρά οξέα.

Η χοληστερόλη είναι μία

**Amphipathic (περιέχει και πολικές και μη-πολικές ομάδες)** ουσία,

ενώ ο εστέρας της χοληστερόλης όχι.

Ελεύθερη  
χοληστερόλη



Εστέρας  
χοληστερόλης  
„δεσμευμένη”



**Λιπαρό οξύ**

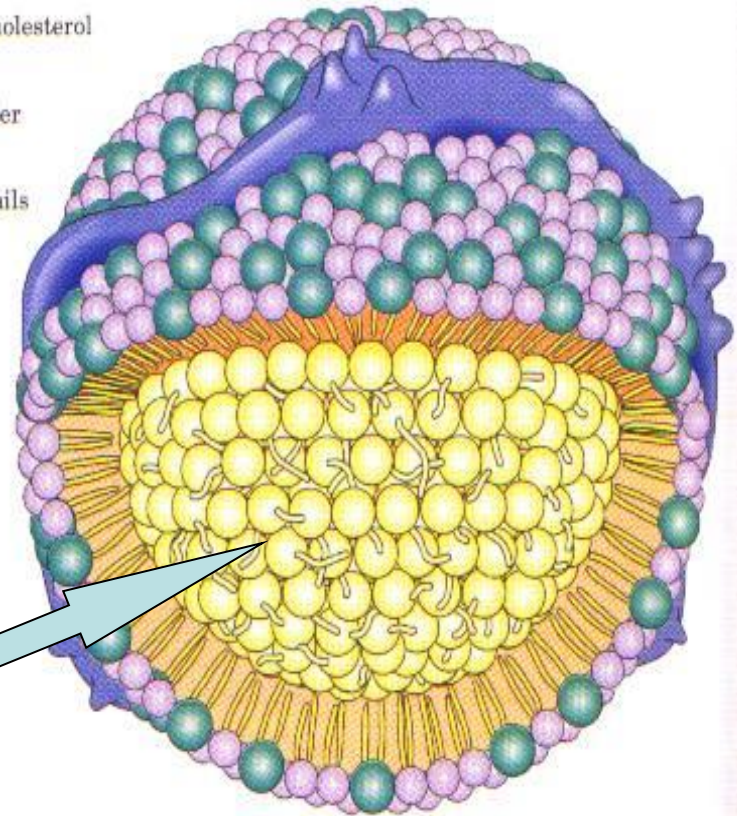
Στο πλάσμα του αίματος το 70% είναι εστεροποιημένο σε μακριές αλυσίδες λιπαρών οξέων.

# Η χοληστερόλη μπορεί να μεταφερθεί με λιποπρωτεΐνες HDL (υψηλής πυκνότητας) και LDL. (χαμηλής πυκνότητας)

Στην επιφάνεια της LDL-σύμπλεγμα υπάρχουν μόρια με πολικές ομάδες: φωσφολιπίδια, ελεύθερη χοληστερόλη. Καθώς και πρωτεΐνες.

Εστέρες χοληστερόλης

- Unesterified cholesterol
- Phospholipid
- Cholesteryl ester
- Protein
- Hydrophobic tails



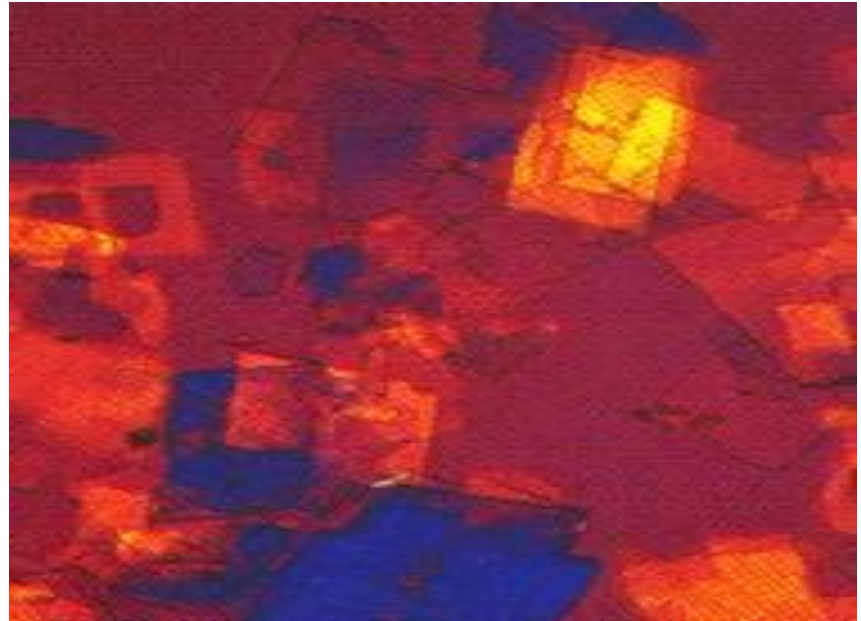
Σχήμα της LDL.

**Μία ανθρώπινη πέτρα στη χολή,  
είναι  
σχεδόν σκέτη χοληστερόλη**



Η διάμετρος της είναι πέντε mm

**Κρύσταλοι χοληστερόλης  
Που φαίνονται με πολωμένο φως  
σε φωτογραφία μικροσκοπίου.**



Αρθρικό υγρό απο  
παρακέντηση στον αγκώνα  
ασθενή που υποφέρει από  
αρθρίτιδα.

## Approximate Cholesterol

### Χοληστερόλη σε επιλεγμένες τροφές σε mg

1 κούπα αποβουτηρωμένο γάλα	5
1 κούπα πλήρες γάλα	24
1 κουταλιά σούπας σαντιγύ	21
1 κουταλιά σούπας βούτηρο	31

Όσο μειώνεται η ποσότητα λίπους στα γαλακτοκομικά τόσο μειώνονται και τα επίπεδα χοληστερόλης.

3 ουγκίες άπαχο χοιρινό κρέας	69
3 ουγκίες άπαχο βοδινό κρέας	57
3 ουγκίες στήθος κοτόπουλο	73
3 ουγκίες σολομός	59
3 ουγκίες κρέας αστακού	61

Παρατηρείστε ότι οι μύες του σκελετού όλων των ειδών ζώων έχουν παρόμοια επίπεδα χοληστερόλης ανεξάρτητα από τις διαφορές στη σύσταση λίπους.

1 μεγάλο αυγό	212
3 ουγκίες βοδινό νεφρό	609
3 ουγκίες βοδινό συκώτι	337
3 ουγκίες βοδινός εγκέφαλος	1746

Η χοληστερόλη είναι ιδιαίτερα αυξημένη στα όργανα των ζώων.

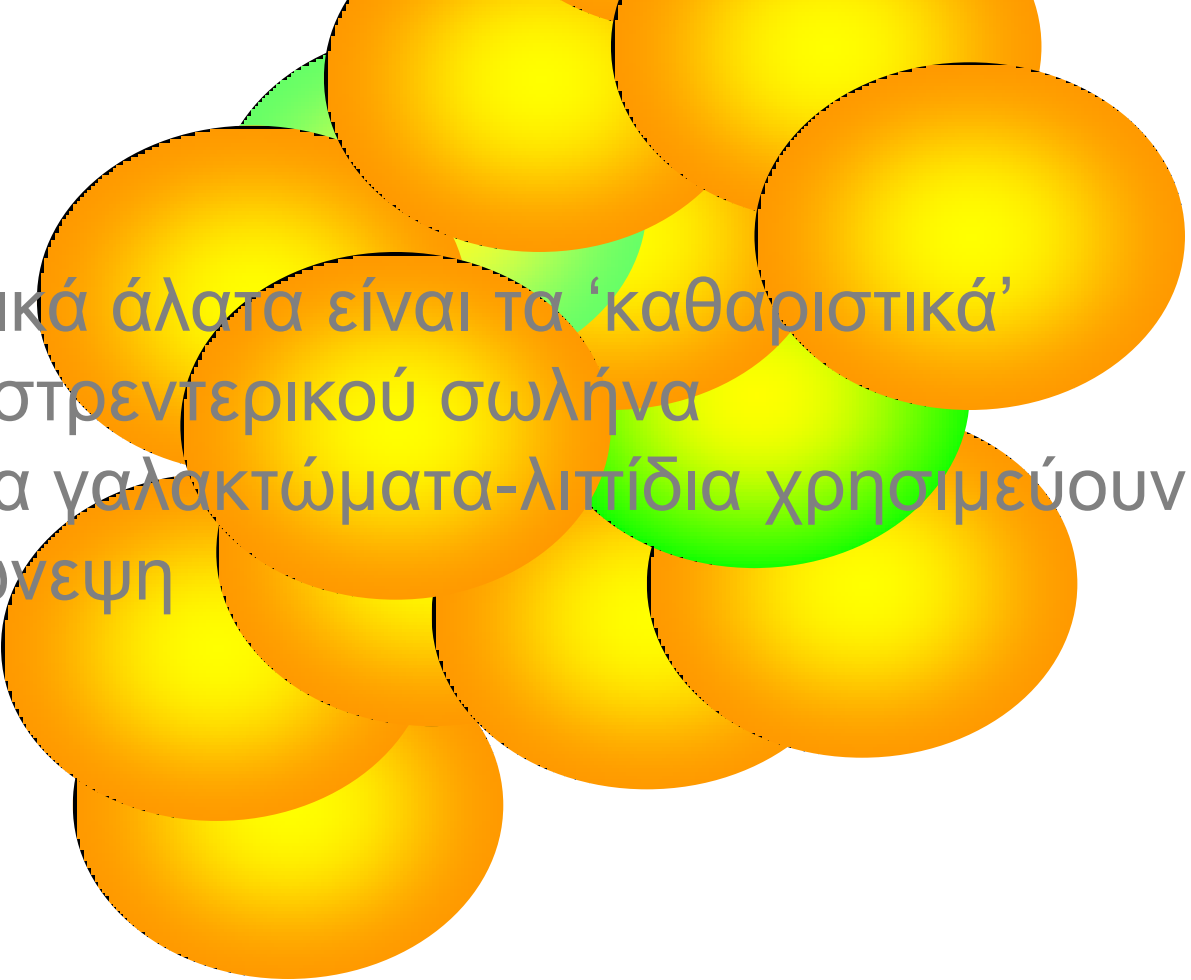
Η περισσότερη από τη χοληστερόλη απορροφάται καθώς χρησιμοποιείται από το ήπαρ για να φτιάξει άλλα **στεροειδή**:

Η χοληστερόλη σαν πρόδρομη ουσία για:

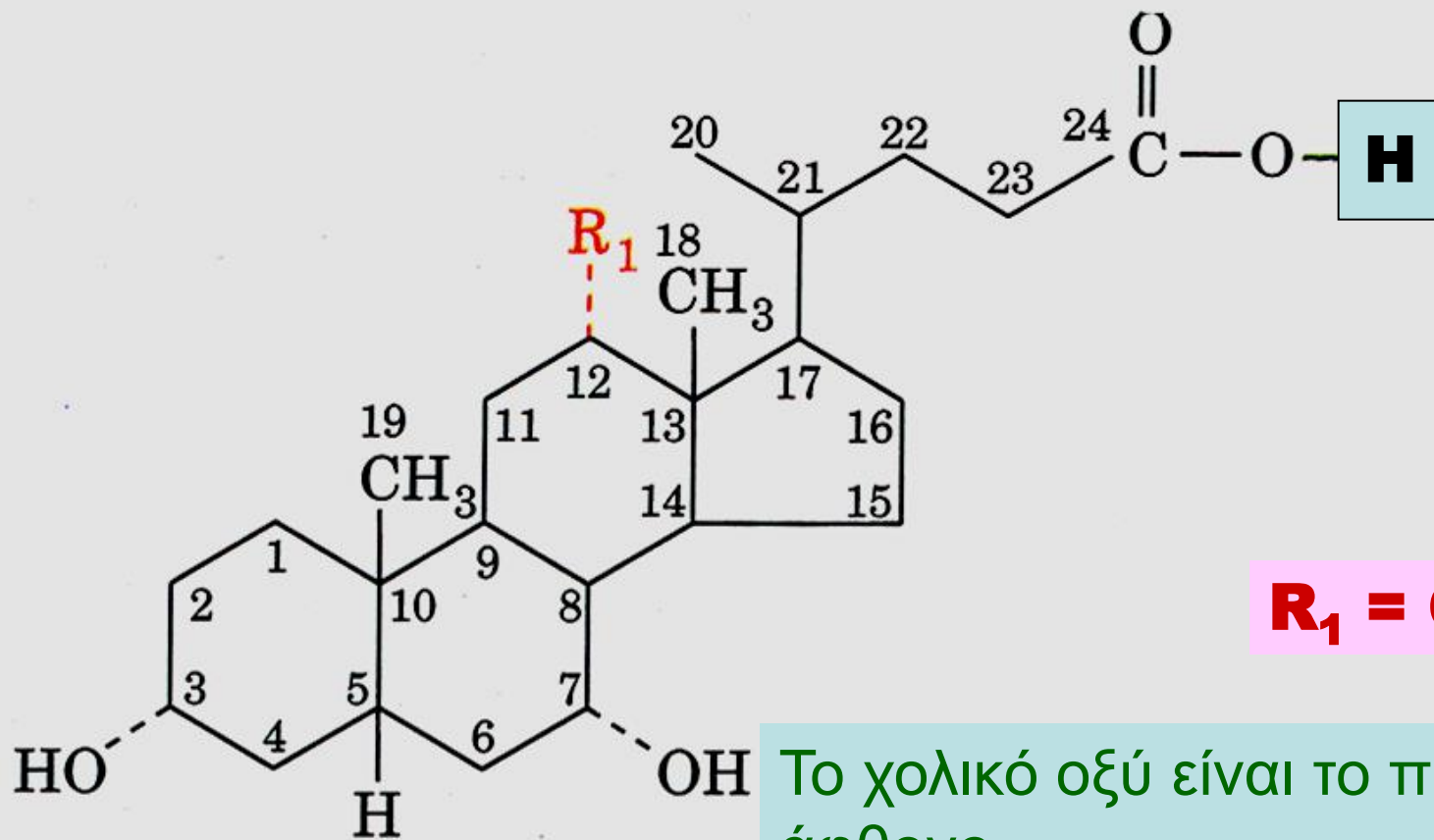


# Χολικά οξέα και τα άλατα αυτών:

Εκκρίνονται από το ήπαρ και αποθηκεύονται στη χοληδόχο κύστη, ενώ μέσω του χοληδόχου πόρου περνάνε στο έντερο



Τα χολικά άλατα είναι τα 'καθαριστικά' του γαστρεντερικού σωλήνα  
Αυτά τα γαλακτώματα-λιπίδια χρησιμεύουν στη χώνεψη

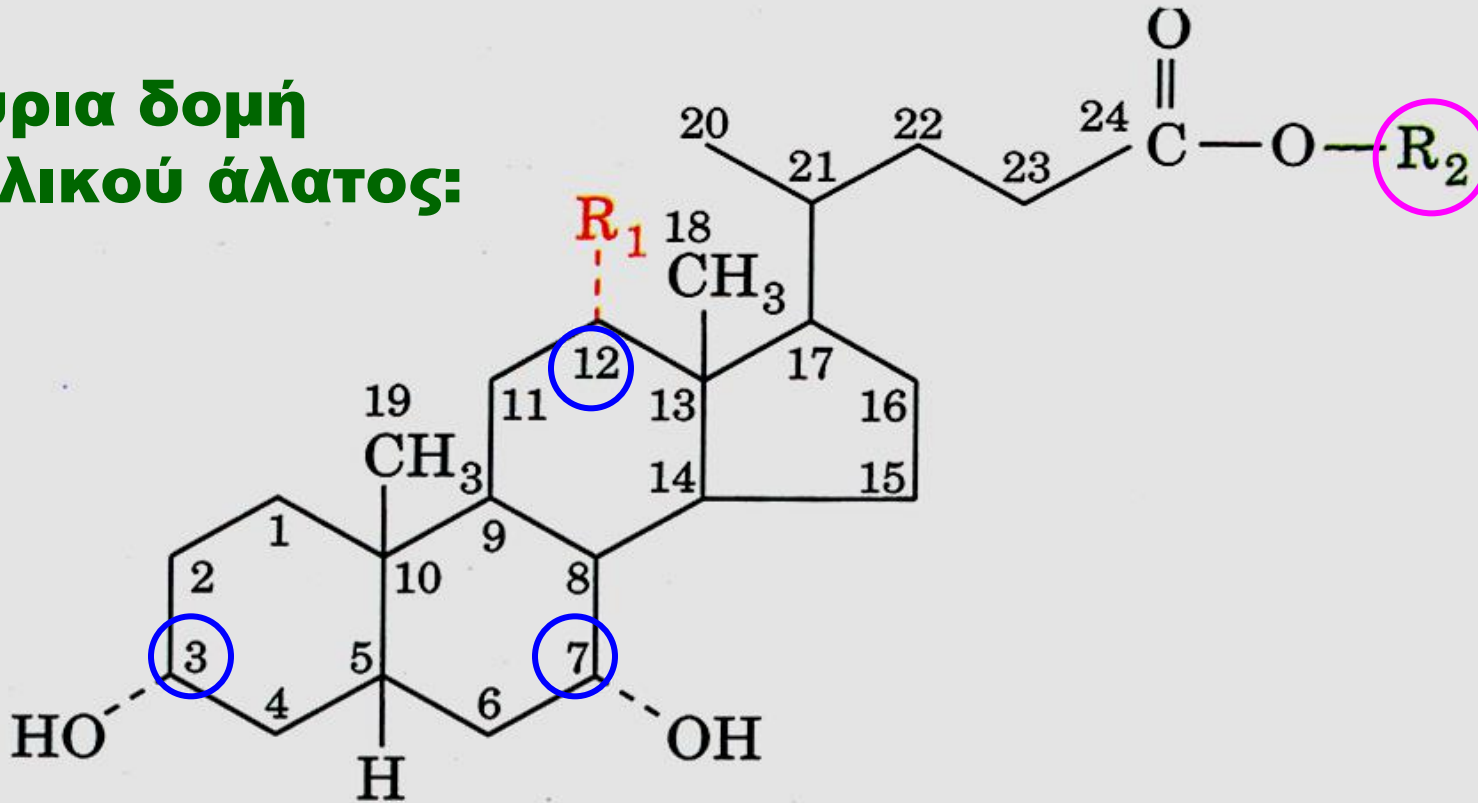


Είναι ένα παράγωγο της οξειδωσης της χοληστερόλης (περισσότερο υδατοδιαλυτό μόριο)



Το άλας του χολικού οξέος είναι παράγωγό του

**Κύρια δομή  
χολικού άλατος:**



**Χολικό: R<sub>2</sub>=H, R<sub>1</sub> = OH**

**Γλυκοχολικό: R<sub>2</sub> = NH-CH<sub>2</sub>-OH, R<sub>1</sub> = OH**

**Ταυροχολικό: R<sub>2</sub> = NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H, R<sub>1</sub> = OH**

# Στεροειδείς ορμόνες



## Κορτικοστεροειδή

- Γλυκοκορτικοειδή
- Αλατοκορτικοειδή

## Στους σεξουαλικούς αδένες: Σεξοτροπικές ορμόνες

- Οιστρογόνα
- Ανδρογόνα
- Προγεστερόνη

**Αλδοστερόνη** είναι μία από τις σημαντικότερες κορτικοστεροειδείς ορμόνες.

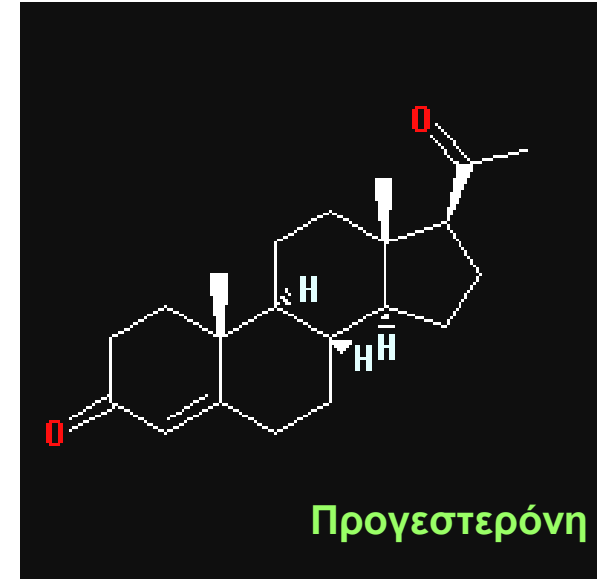
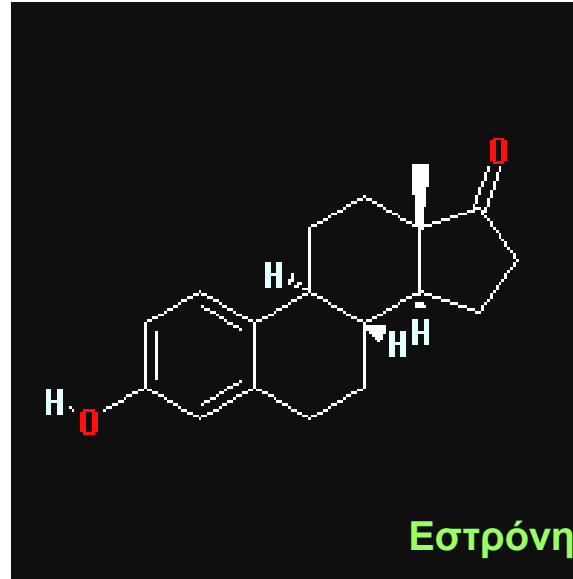
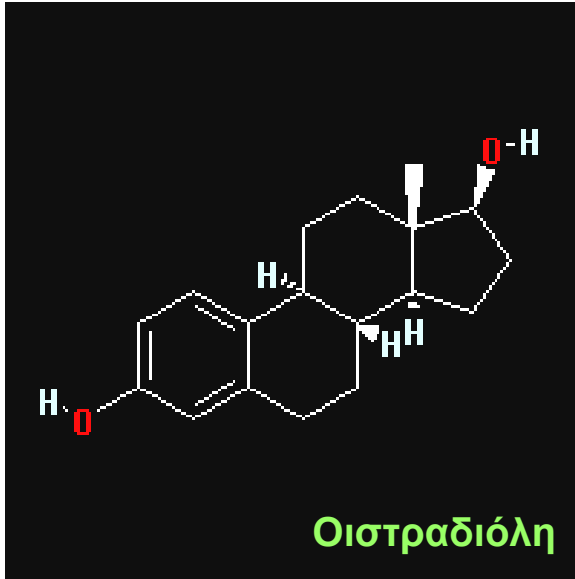
Αυξημένη έκκριση της αλδοστερόνης προάγει την επαναρρόφηση των ιόντων  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  στους νεφρούς.



# Σεξουαλικές ορμόνες



# Θηλυκές στεροειδείς ορμόνες



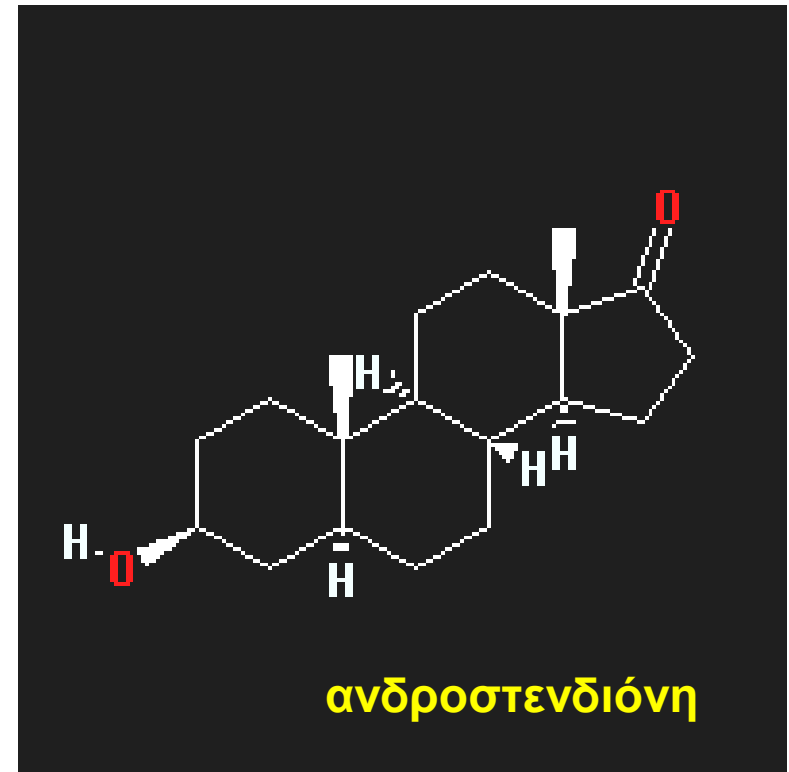
Η **Οιστραδιόλη** και η **Προγεστερόνη**

ρυθμίζουν τις κυκλικές εμμηνορροϊκές μεταβολές.

Η **Προγεστερόνη** αναστέλλει την ανάπτυξη των ωοθυλακίων και είναι πολύ σημαντική για την εμφύτευση του ωαρίου στη μήτρα.

# Αρσενικές σεξοτροπικές ορμόνες:

Προάγουν την φυσιολογική ανάπτυξη των αρσενικών  
γεννητικών οργάνων



# “Αγνότητα της Μειράνης Κολίνας”



[www.agrotypos.gr/athra/arthro\\_03\\_2001.asp](http://www.agrotypos.gr/athra/arthro_03_2001.asp)

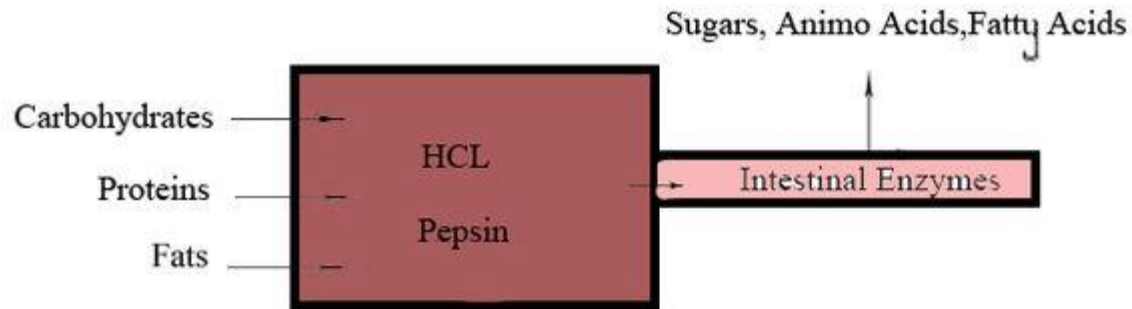
Η μεγάλη κοιλία αποτελεί μια από τις τέσσερις κοιλότητες του στομαχιού των μηρυκαστικών. Στη μεγάλη κοιλία προωθείται η τροφή που καταναλώνεται από τα μηρυκαστικά, όπου εκεί υπόκειται σε ζύμωση προτού προωθηθεί στο λεπτό έντερο.

Υδατάνθρακες, λιπίδια, και πρωτεΐνες της τροφής αποδομούνται από τους μικροοργανισμούς της μεγάλης κοιλίας σε προϊόντα που τα αξιοποιεί που τα αξιοποιεί τελικά ο οργανισμός του ζώου

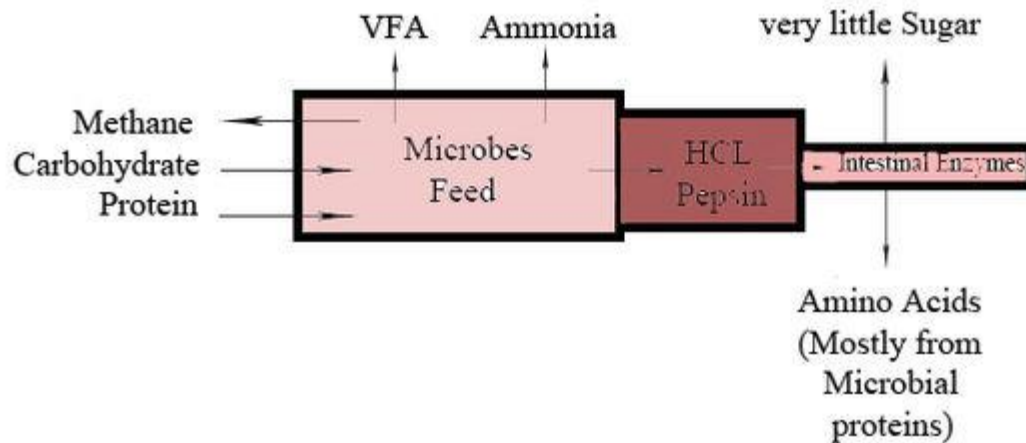
Με τη ζύμωση της τροφής παράγονται πτητικά λιπαρά οξέα,  $\text{CO}_2$  , μεθάνιο  $\text{CH}_4$  , αμμωνία  $\text{NH}_3$ , γαλακτικό οξύ κλπ.



simple stomached( pigs,chicken, rats, man, etc.)

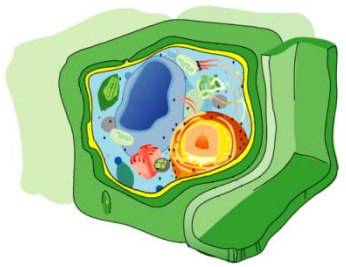


Ruminants( cows, sheep, goats, deer, etc.)

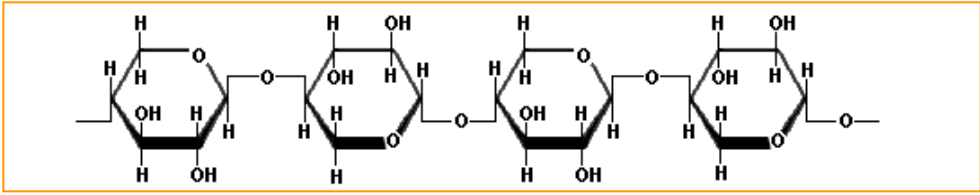
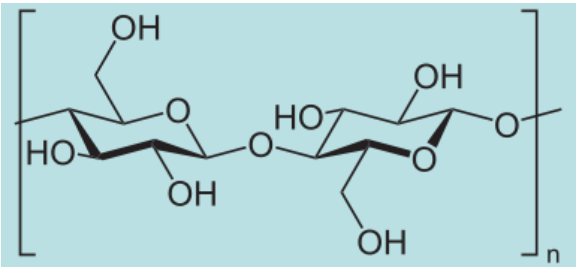
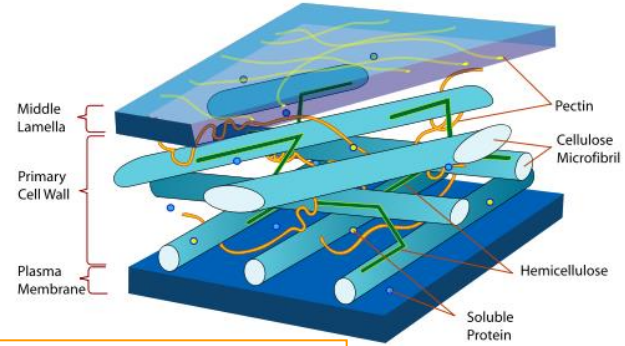


Η σημαντικότερη διαδικασία που επιτυγχάνεται στην μεγάλη κοιλία είναι η αποδόμηση των δομικών πολυσακχαριτών των **φυτικών κυτταρικών τοιχωμάτων**

Η **Κυτταρίνη**, απαντά σε όλα τα φυτικά τρόφιμα, δεν μπορεί όμως να αφομοιωθεί από τον άνθρωπο και πολλά σαρκοβόρα ζώα, γιατί τα ένζυμα του στομαχιού τους δεν μπορούν να διασπάσουν τους β-1,4 γλυκοζιτικούς δεσμούς που ενώνουν τα μόρια της γλυκόζης στο μόριο της.

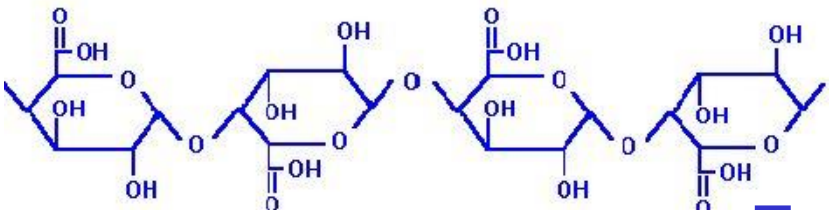


Η αποικοδόμηση γίνεται με τη βοήθεια διάφορων αναερόβιων βακτηρίων, μυκήτων και πρωτόζων. Η αποδόμηση αυτή προϋποθέτει διαλυτοποίηση όχι μόνο της **κυτταρίνης** αλλά και των **ημικυτταρινών** των **πηκτινών** της μεσοκυττάριας ουσίας και **λιγνιτών**



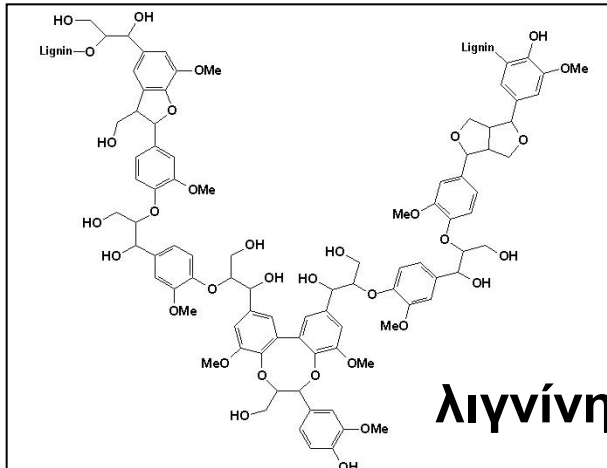
ημικυτταρίνη

Κυτταρίνη



Pectin (polygalacturonic acid)

Πηκτίνη



Λιγνίνη

## Φυσικοχημικές συνθήκες μεγάλης κοιλιάς

Στην μεγάλη κοιλία υπό φυσιολογικές συνθήκες:

- Υπάρχει σταθερή είσοδος  $H_2O$  και τροφής και ανάμειξη του περιεχομένου της.
- Η υγρασία είναι σχετικά σταθερή.
- Η ωσμωτική πίεση του περιεχομένου της μεγάλης κοιλιάς κυμαίνεται κατά μέσο όρο περίπου 280 osmoles.
- Η θερμοκρασία κυμαίνεται γύρω στους 39 °C
- το pH κυμαίνεται μεταξύ 5,5 και 7.

# pH

## Φυσιολογικά όρια pH Μ.Κ. 5,5 - 7

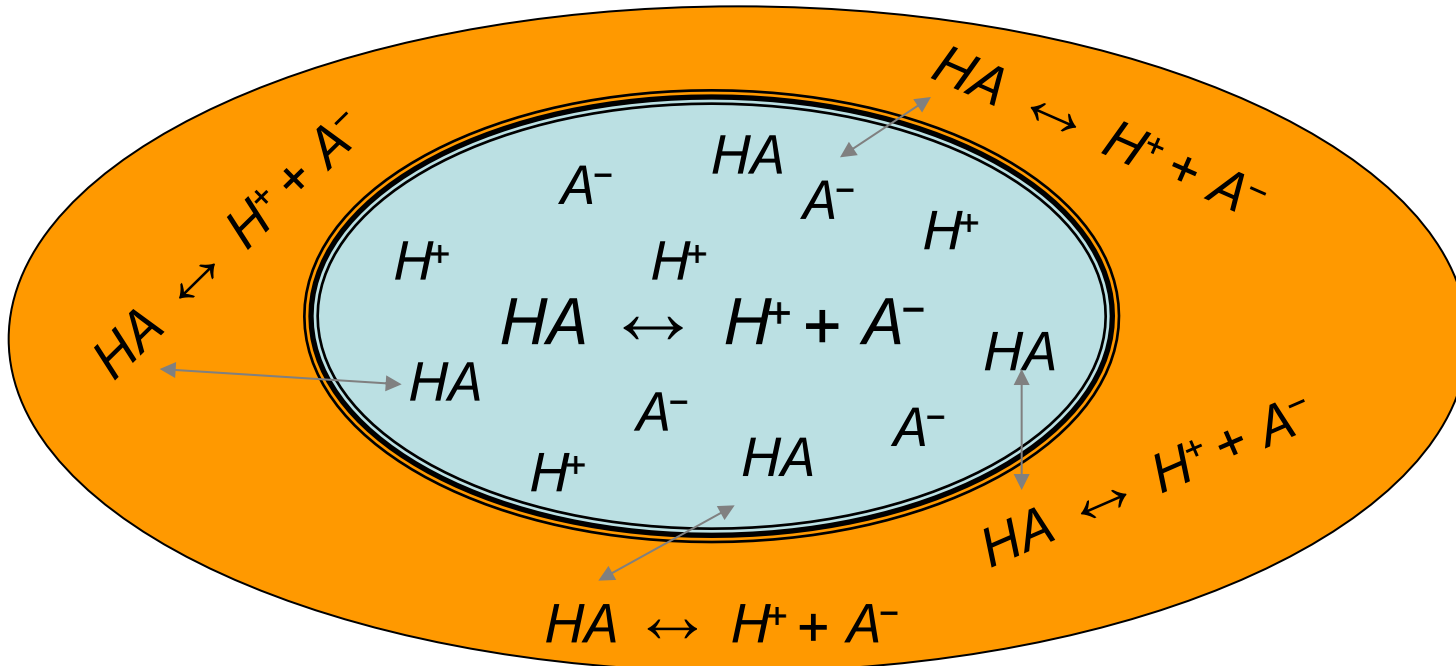
Το pH του περιεχομένου της Μ.Κ. διατηρείται στα παραπάνω όρια κυρίως λόγω των ρυθμιστικών δ/των

- πτητικά λιπαρά οξέα
- αμμωνία ( $\text{NH}_3$ )
- ο σιάλος που προστίθεται στο περιεχόμενο της Μ.Κ είναι πλούσιος σε διττανθρικά ( $\text{HCO}_3^-$ ) και φωσφορικά ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ) ιόντα
- υπάρχει τάση για μια ισορροπία ιόντων μεταξύ περιεχομένου της μεγάλης κοιλίας και του πλάσματος του αίματος

Παρόλα αυτά παραγωγή ορισμένων προϊόντων κατά τη ζύμωση μπορεί να ανατρέψει τη ρυθμιστική ικανότητα και να μειωθεί το pH σε βαθμό που να επηρεαστεί αρνητικά η λειτουργία της Μ.Κ.

Ο κύριος λόγος για την καταστολή της αποδόμησης των φυτικών ινών κατά τη χορήγηση εξόχως συμπυκνωμένων τροφών είναι η μείωση του pH της Μ.Κ.

Τέλος το χαμηλό pH του περιεχομένου της Μ.Κ. προκαλεί όχι μόνο αυξημένη παραγωγή αλλά και απορρόφηση γαλακτικού οξέος οπότε μπορεί να προκληθεί οξέωση.



Μ.Κ  
αίμα

Η διατήρηση του pH της μεγάλης κοιλίας σε ορισμένα φυσιολογικά όρια είναι ιδιαίτερης σημασίας.

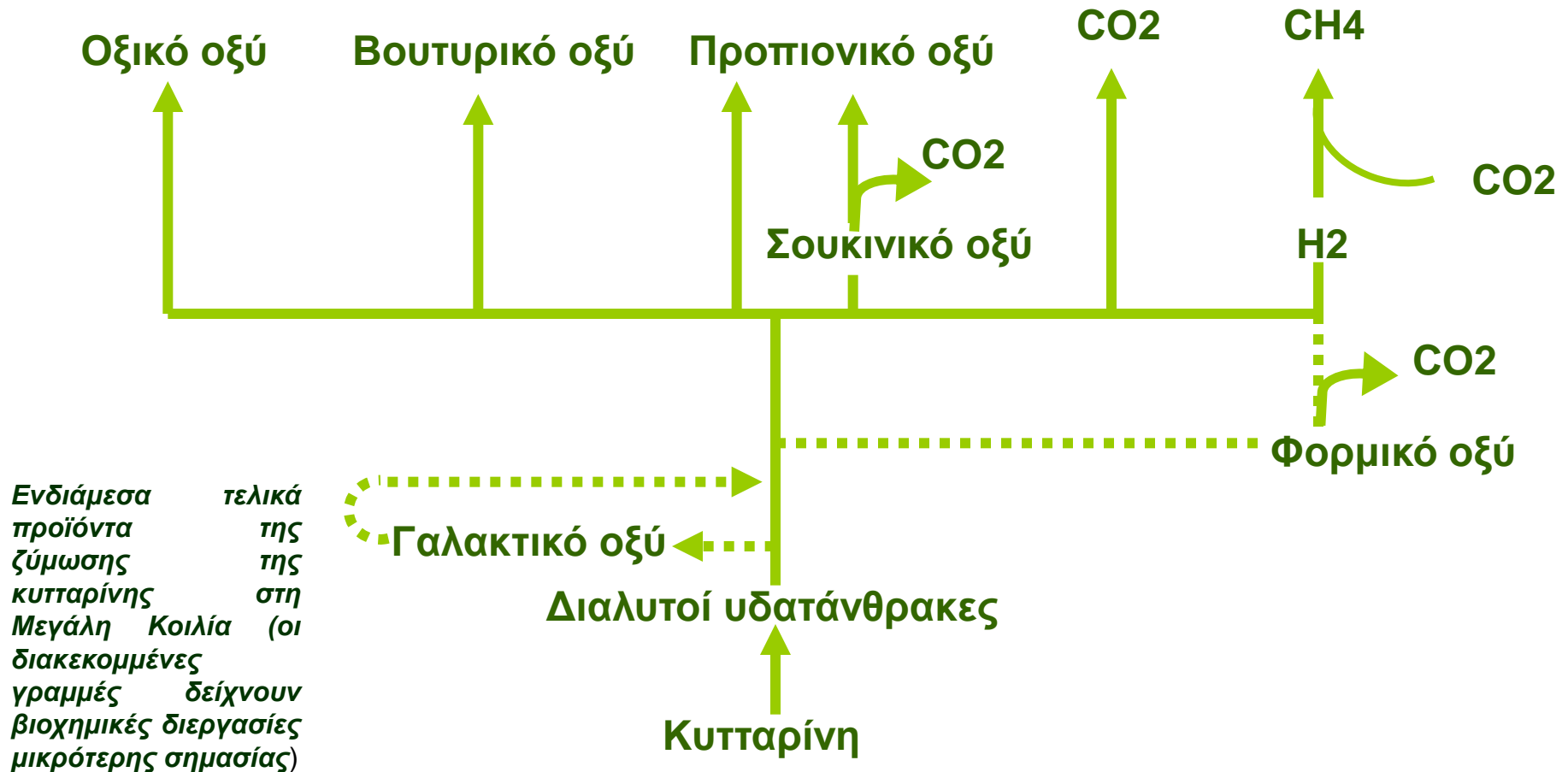
αποκλίσεις του pH μπορούν να επηρεάσουν:

- το είδος και τη δραστηριότητα των μικροοργανισμών
- την παραγωγή και την απορρόφηση οργανικών οξέων
- την κινητικότητα της Μ.Κ.

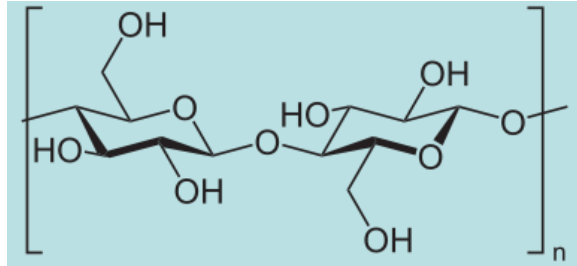
Η κινητικότητα της Μ.Κ μειώνεται σημαντικά όταν το pH του περιεχομένου της γίνεται εξαιρετικά όξινο ή αλκαλικό!!!

# ΜΕΤΑΒΟΛΙΣΜΟΣ ΥΔΑΤΑΝΘΡΑΚΩΝ

Ως αποτέλεσμα της δράσης των μικροοργανισμών της μεγάλης κοιλίας στους υδατάνθρακες της τροφής (ζύμωση) παράγονται διάφορες ουσίες. Τελικά προϊόντα της ζύμωσης αυτής είναι τα πτητικά λιπαρά οξέα, οξικό οξύ  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , προπιονικό οξύ και βουτυρικό οξύ, μεθάνιο  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  και μερικές φορές γαλακτικό οξύ.



# ΚΥΤΤΑΡΙΝΗ-ΚΥΤΤΑΡΙΝΟΛΥΣΗ



κυτταρίνη

Το ποσοστό αξιοποίησης κυτταρίνης από τους κυτταρολυτικούς μικροοργανισμούς εξαρτάται από τη σύνδεση της κυτταρίνης με:

ημικυτταρίνες

λιγνίνη

διοξείδιο του πυριτίου

και από την κρυσταλλικότητα της κυτταρίνης .

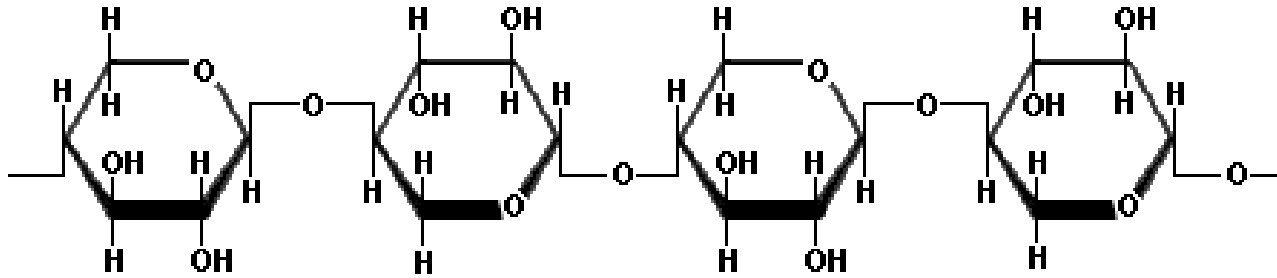
Η θερμοκρασία παίζει τον πιο σημαντικό ρόλο στη σχέση κυτταρίνης-λιγνίνης σε ένα φυτικό είδος.

Με τη χημική επεξεργασία των ζωοτροφών μπορεί να απομακρυνθεί η λιγνίνη η οποία αποτελεί φραγμό στην επίδραση της βακτηριακής κυτταρινάσης στη κυτταρίνη, και έτσι να αυξηθεί η αποδόμηση της κυτταρίνης.

**Εργασία στο μεταβολισμό της ημικυτταρίνης και λιγνίνης**



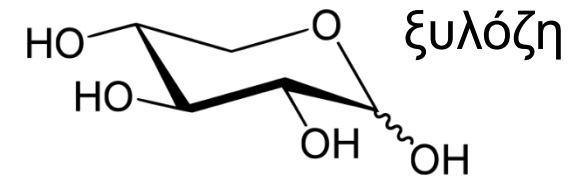
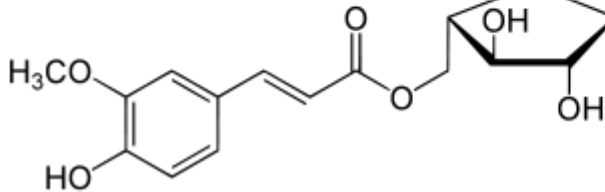
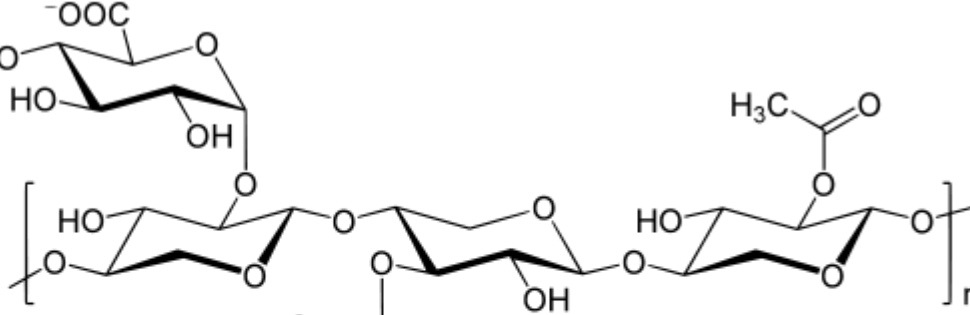
# ΗΜΙΚΥΤΤΑΡΙΝΕΣ & ΞΥΛΑΝΕΣ



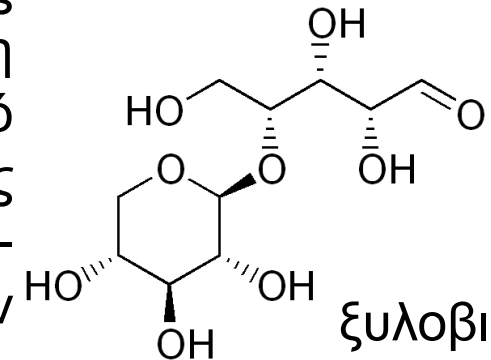
ημικυτταρίνη

Τα προϊόντα αποδόμησης των ξυλανών είναι η ξυλόζη, η ξυλοβιόζη και ξύλο-ολιγοσακχαρίτες μακράς αλύσου.

ξυλάνη



ξυλόζη

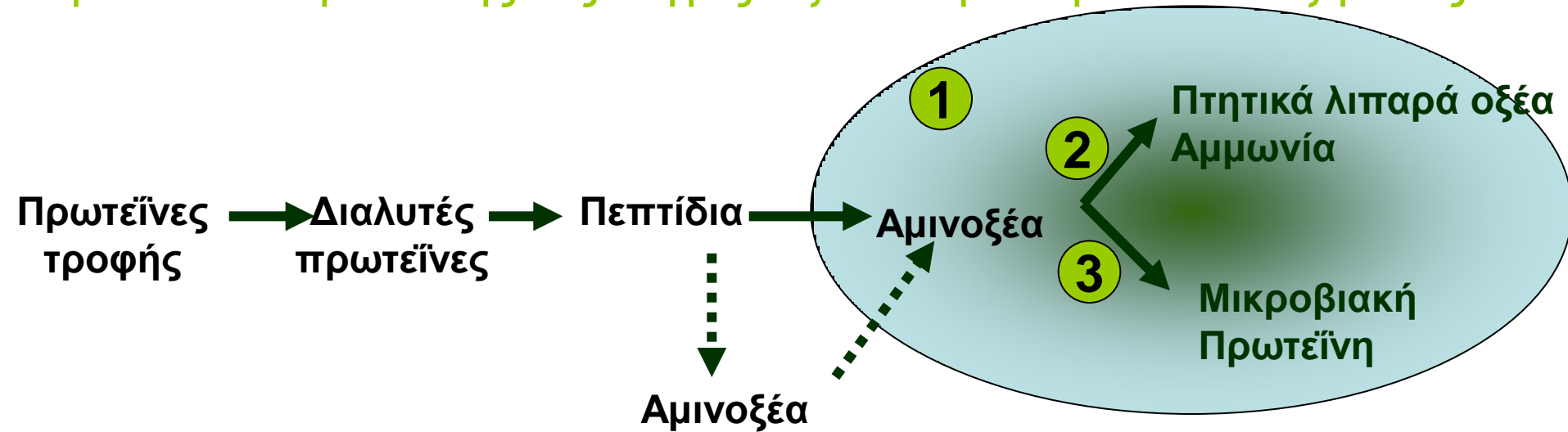


ξυλοβιόζη

Οι ημικυτταρίνες και οι ξυλάνες της τροφής αποδομούνται σε ποσοστό 50% περίπου στη μεγάλη κοιλία. Η αποδόμηση των ξυλανών επηρεάζεται από παράγοντες όπως: η σύνδεση ξυλανών και κυτταρίνης με δεσμούς υδρογόνου, αλληλεπιδράσεις ξυλανών-λιγνίνης, σύσπαση ξυλανών και περιεκτικότητα των φυτών σε λιγνίνη.

# ΜΕΤΑΒΟΛΙΣΜΟΣ ΠΡΩΤΕΙΝΩΝ ΚΑΙ ΜΗ ΠΡΩΤΕΙΝΙΚΩΝ ΑΖΩΤΟΥΧΩΝ ΟΥΣΙΩΝ

Βακτήρια, πρωτόζωα και μύκητες της μεγάλης κοιλίας υδρολύουν πρωτεΐνες της τροφής και χρησιμοποιούν τα προϊόντα υδρόλυσης ως πηγές αζώτου για την ανάπτυξη τους.



Οι συνδυασμένες πρωτεολυτικές δραστηριότητες βακτηρίων, πρωτόζωων και μυκήτων και η συνεργασία μεταξύ διαφόρων ειδών βακτηρίων έχουν ως αποτέλεσμα την ταχεία αποδόμηση των περισσότερων πρωτεϊνών της τροφής στη Μ.Κ. Από τα πεπτίδια που ελευθερώνονται παράγονται ελεύθερα αμινοξέα και από τα αμινοξέα...αμμωνία

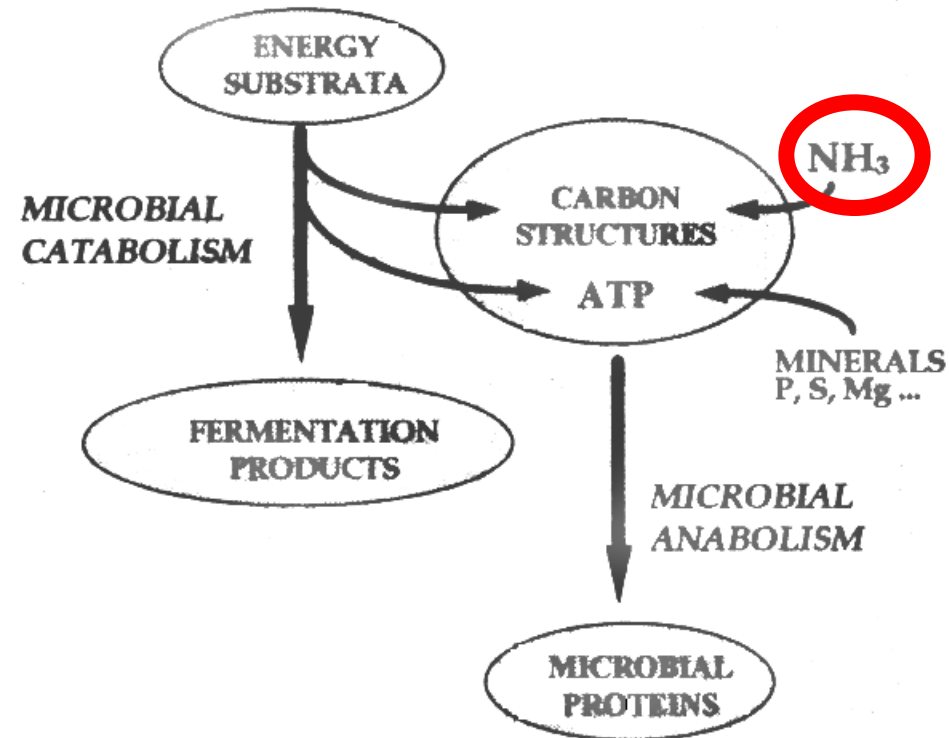
# ΠΡΩΤΕΟΛΥΣΗ ΣΤΗ Μ.Κ

Η Πρωτεολυτική δραστηριότητα στη Μ.Κ οφείλεται σχεδόν αποκλειστικά σε βακτήρια

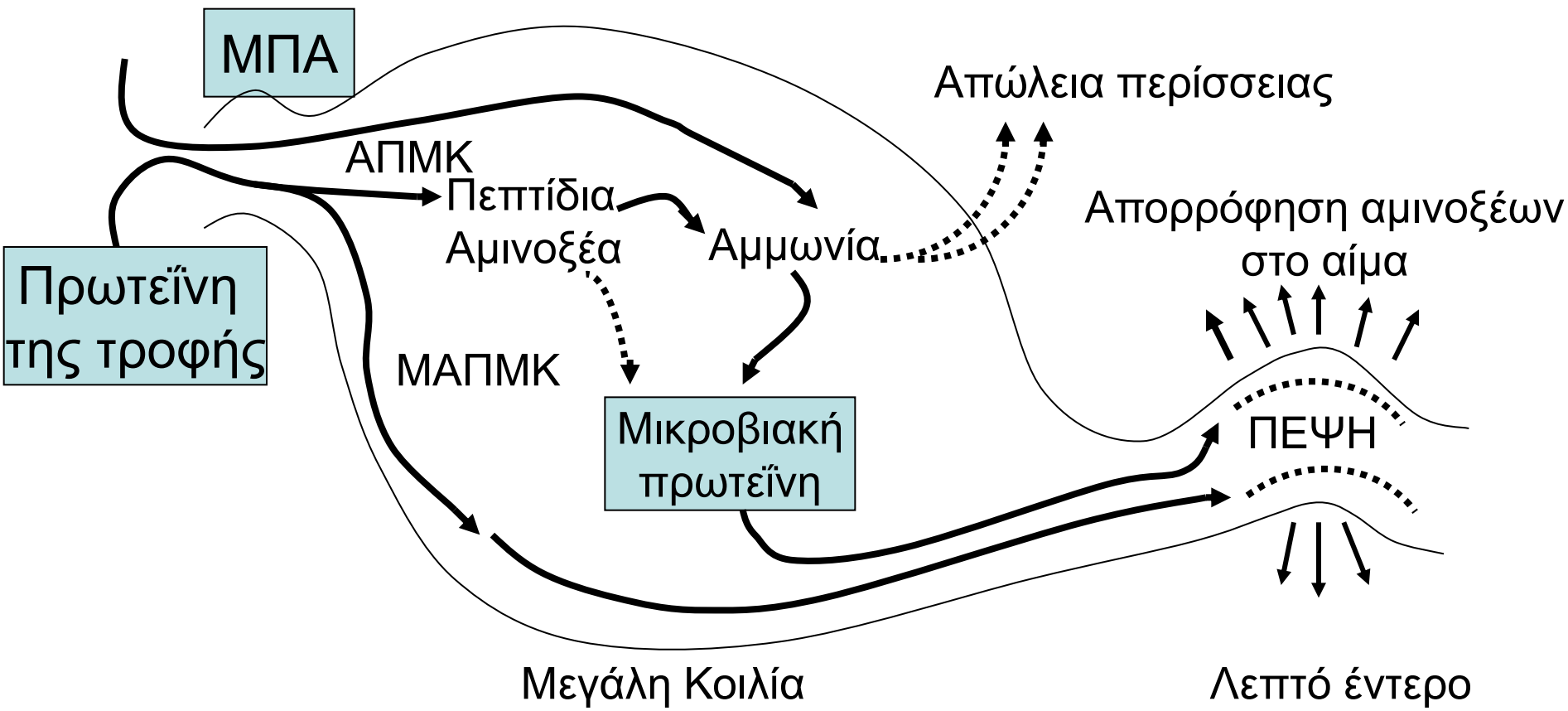
Η μικροβιακή πρωτεολυτική δραστηριότητα στη μεγάλη κοιλία παρουσιάζει το μέγιστο της σε ουδέτερο pH.

# ΠΡΩΤΕΙΝΟΣΥΝΘΕΣΗ ΣΤΗ Μ.Κ

Οι περισσότεροι μικροοργανισμοί της μεγάλης κοιλίας μπορούν να χρησιμοποιούν αμμωνία και διάφορες πηγές άνθρακα για τη σύνθεση καταρχήν αμινοξέων και κατά συνέπεια πρωτεϊνών, που είναι απαραίτητες για την ανάπτυξη τους, εφόσον και άλλες ουσίες απαραίτητες για τη βιοσύνθεση πρωτεϊνών και η απαραίτητη ενέργεια είναι επαρκείς.



Οι μικροοργανισμοί της Μ.Κ με κύριο ρόλο τη ζύμωση δομικών υδατανθράκων απαιτούν σχεδόν μόνο αμμωνία ως πηγή αζώτου



ΑΠΜΚ= Αποδομούμενη πρωτεΐνη στη μεγάλη κοιλία  
 ΜΑΠΜΚ= Μη αποδομούμενη πρωτεΐνη στη μεγάλη κοιλία  
 ΜΠΑ= Μη πρωτεϊνικό άζωτο

## Συμπέρασμα

Τα βακτήρια της Μ.Κ σχεδόν πάντοτε βελτιώνουν την πρωτεϊνική κατάσταση των μηρυκαστικών, όταν αυτά καταναλώνουν τροφές πτωχές σε πρωτεΐνες. Τα βακτήρια όχι μόνο συνθέτουν πρωτεΐνες από τις πρωτεΐνες της τροφής που αποδομούνται αλλά αξιοποιούν και την ουρία

ΥΔΑΤΑΝΘΡΑΚΕΣ: Ο μικροβιακός μεταβολισμός στη μεγάλη κοιλία ρυθμίζεται, κυρίως από την ποσότητα των υδατανθράκων και την ταχύτητα υδρόλυσης τους, που εξαρτάται από τις **φυσικές και χημικές** ιδιότητες τους. Οι υδατάνθρακες προμηθεύουν σκελετούς άνθρακα και ενέργεια (ως ATP) για την μικροβιακή σύνθεση πρωτεϊνών στη Μ.Κ.

### III. Μεταβολισμός λιπιδίων

παράγονται μετά από υδρόλυση γλυκερίδια και γαλακτογλυκερίδια, οπότε παράγονται γλυκερόλη, γαλακτόζη και λιπαρά οξέα.

Η γλυκερόλη και η γαλακτόζη προσλαμβάνονται γρήγορα από μικροοργανισμούς της μεγάλης κοιλίας και υφίστανται ζύμωση, ενώ τα λιπαρά οξέα προσροφούνται σε στερεά τεμάχια της τροφής και σε μικροοργανισμούς της μεγάλης κοιλίας (γιατί προσροφούνται)

Τα λιπίδια που εκτίθενται στη δράση των μικροοργανισμών της μεγάλης κοιλίας υφίστανται δυο σημαντικές μεταβολές: λιπόλυση και βιοϋδρογόνωση. Κατά τη λιπόλυση ελευθερώνονται λιπαρά οξέα, εστεροποιημένα φυτικά λιπίδια τα οποία υδρογονώνονται στη συνέχεια, οπότε μειώνεται ο αριθμός των διπλών δεσμών.



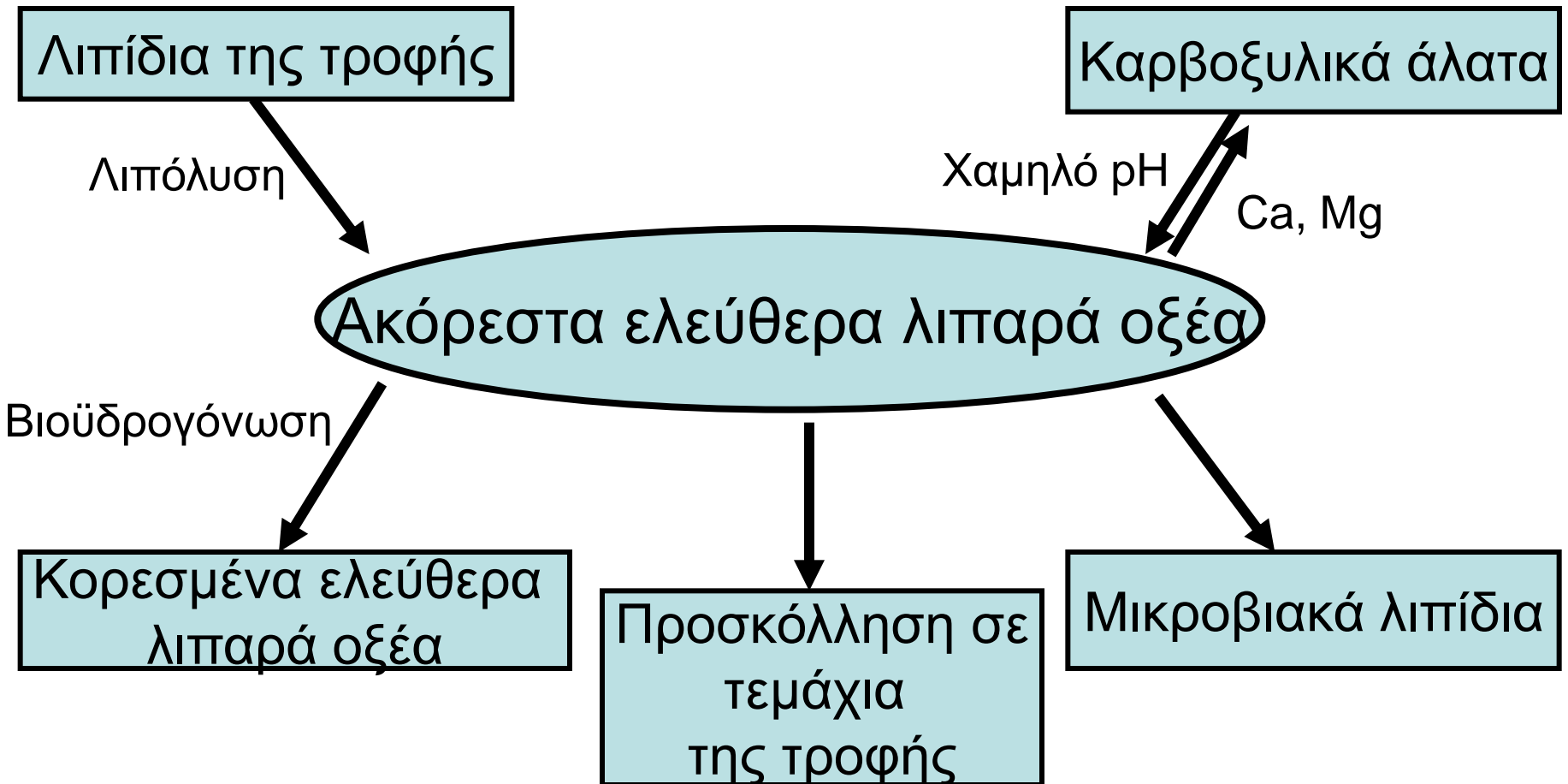
# Λιπόλυση

Τα εστεροποιημένα φυτικά λιπίδια υδρολύονται έντονα από μικροβιακές λιπάσες, οπότε ελευθερώνονται λιπαρά οξέα και γλυκερόλη.

Η γλυκερόλη υφίσταται ζύμωση γρήγορα, παρέχοντας προπιονικό οξύ (pH↓) ως κύριο τελικό προϊόν.

**Βιοϋδρογόνωση:** Ακόρεστα ελεύθερα λιπαρά οξέα υδρογονώνονται γρήγορα από μικροοργανισμούς της Μεγάλης κοιλίας σε κορεσμένα ή περισσότερο κορεσμένα τελικά προϊόντα.

“Παράγοντες που επηρεάζουν τη “δεξαμενή” ακόρεστων ελεύθερων λιπαρών οξέων στη Μεγάλη Κοιλία”



## Σύνθεση βιταμινών

Παράγωγη και άλλων σημαντικών βιολογικών ουσιων για τους οργανισμους που δεν μπορούν να βιοσυνθέσει ο οργανισμός

Από μικροοργανισμούς της Μεγάλης Κοιλίας των μηρυκαστικών παράγονται βιταμίνες της ομάδας Β και βιταμίνη Κ.

# Αποδόμηση φυτικών τοξινών και μυκοτοξινών

Καταβολισμός βλαβερών οργανικών ουσιών στην Μεγάλη Κοιλία με αποδόμηση φυτικών τοξινών και μυκοτοξινών. Οι μικροοργανισμοί της Μεγάλης Κοιλίας αποδομούν αποτελεσματικά πολλά είδη τοξινών και τοξικών ουσιών.

Ως υπόστρωμα για την παραγωγή μεθανίου δρά: το υδρογόνο, το φορμικό οξύ, το οξικό οξύ, η μεθανόλη και η μονο-δι-τρι-μεθυλαμίνη. Για την παραγωγή μεθανίου τα μεθανιογόνα βακτήρια της Μεγάλης Κοιλίας χρησιμοποιούν κυρίως υδρογόνο ή φορμικό οξύ ως υπόστρωμα.

Μείωση της παραγωγής μεθανίου μπορεί να επιτευχθεί με την παρεμπόδιση της σύνθεσης μεθανίου από τα μεθανιογόνα βακτήρια ή με την παρεμπόδιση της παραγωγής  $H_2$  στη Μεγάλη Κοιλία, ώστε να στερούνται τα μεθανιογόνα βακτήρια το απαραίτητο για την ανάπτυξη  $H_2$ .

Ο στόχος είναι η μείωση της παραγωγής μεθανίου και η ταυτόχρονη αύξηση της παραγωγής πτητικών λιπαρών οξέων.

Το μεθάνιο και το διοξείδιο του άνθρακα απομακρύνονται από τη Μεγάλη Κοιλία με τις ερυγές. Κατά τη ζύμωση στη Μεγάλη Κοιλία ένα ποσοστό ενέργειας χάνεται ως μεθάνιο.

## Συμπερασματικά :

Στη Μεγάλη Κοιλία των μηρυκαστικών οι συνθήκες είναι ευνοϊκές για την ανάπτυξη διαφόρων μικροοργανισμών και για τις ζυμώσεις.

Η τροφή που θα υποστεί ζύμωση πρέπει κατ' αρχήν να κατατμηθεί, να υγροποιηθεί, να αναμειχθεί και να βρεθεί σε περιβάλλον με κατάλληλη θερμοκρασία και pH.

Η Μεγάλη Κοιλία αποτελεί ένα καλώς ρυθμιζόμενο “κλίβανο” ζύμωσης · εξασφαλίζει τη συμβίωση ανάμεσα στο μηρυκαστικό ζώο και στους μικροοργανισμούς που περιέχονται στη Μεγάλη Κοιλία. Ο ξενιστής οργανισμός εξασφαλίζει το απαραίτητο θρεπτικό υπόστρωμα και τις κατάλληλες συνθήκες για τη ζύμωση αυτού του υποστρώματος, ώστε να επιτυγχάνεται η συνεχής ανάπτυξη των μικροοργανισμών. Ο ξενιστής οργανισμός, εξάλλου αξιοποιεί προϊόντα της ζύμωσης των φυτικών ινών τις οποίες διαφορετικά δεν θα μπορούσε να τις αποδομήσει, ενώ αξιοποιεί και τις πρωτεΐνες και τις βιταμίνες που συντίθενται στο μικροβιακό κύτταρο.

Ποία είναι τα ονόματα των στοιχείων Ca, Br, Se, Ba

Γράψτε τα σύμβολα των στοιχείων Πυρίτιο, Χρώμιο, Μαγνήσιο, Μαγγάνιο

Κατά το σχηματισμό πεπτιδικού δεσμού δημιουργούνται κετονομαδες

Συμβολίστε μια κετονομαδα

Μια κετονομαδα μαζί με γειτονική ομάδα  $\text{NH}_2$  μπορεί να

A) σχηματίσει δεσμό υδρογόνου

B) σχηματίσει δύο δεσμούς υδρογόνου

Δ) κανένα από τα παραπάνω

E) Δεν γνωρίζω



## Ερωτήσεις Διαλύματα Κεφάλαιο 12

Όταν 2 ppm O<sub>2</sub> διαλύεται σε νερό το οξυγόνο είναι------(διάλυμα, διαλυτής, διαλυμένη ουσία)

Όταν αλκοόλη διαλύεται σε 80% νερό η αλκοόλη είναι------(διάλυμα, διαλυτής, διαλυμένη ουσία)

Όταν αλάτι διαλύεται σε νερό το νερό είναι------(διάλυμα, διαλυτής, διαλυμένη ουσία)

Όταν βλέπεται ένα υγρό το οποίο δεν είναι ομογενές είναι-----(διάλυμα, μίγμα)

Το διάλυμα 10% γλυκόζης περιέχει 5 gr γλυκόζης σε 100 ml -----(νερού, διαλύματος)

Σε 40ml νερό προσθέτουμε 70ml αλκοόλη, η αλκοόλη είναι------(διάλυμα, διαλυτής, διαλυμένη ουσία)

Βρείτε τη συγκέντρωση του H<sub>2</sub>O σε M, 1 λίτρο καθαρού νερού M<sub>r</sub>H =1 M<sub>r</sub>O=16

Η ωσμωμοριακότητα εκφράζεται ως σε osmol = M·( αριθμός ιόντων ανα μόριο)·φ

Όπου φ συντελεστής εξαρτώμενος από τη διαλυμένη ουσία. Τη συγκέντρωση διαλύματος NaCl ή γλυκόζης πρέπει να φτιάξουμε για να έχουμε 300 mosmol (1osmol=1000 mosmol) όση περίπου η ωσμωμοριακότητα το υγρών του σώματος;

Σε δυο διαλύματα το ένα υπερτονικό και το άλλο υποτονικό που χωρίζονται με ημιπερατή μεμβράνη (π.χ. κύτταρο).

Το νερό ρέει από το υπερτονικό διάλυμα στο υποτονικό ή από το υποτονικό στο υπερτονικό

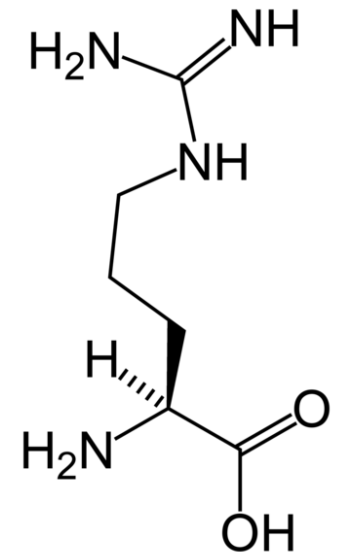
## Ερωτήσεις Οξέα-Βάσεις Κεφάλαιο 13

Εάν σας ζητηθεί να φτιάξετε ένα διάλυμα 0,1M NaCl, 0,3M  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  και 0,2M γλυκόζη, το τελικό pH θα είναι όξινο η αλκαλικό;

Σε απεσταγμένο νερό (pH=7) προσθέτουμε μια πρωτεΐνη που μετουσιώνεται σε pH>7.5 ή pH<6 . Μετά προσθέτουμε 0,2M καθαρή αργινίνη στην μορφή που φαίνεται στο σχήμα (pK<sub>1</sub> 1.82, pK<sub>2</sub> 8.99, pK<sub>a</sub> 12.5)

Τι από τα παρακάτω θα συμβεί

- A) Το pH θα αλλάξει
- B) Η πρωτεΐνη θα μετουσιωθεί
- Γ) Πιθανόν να εμφανιστεί ίζημα
- Δ) Όλα τα παραπάνω
- Ε) Τίποτα από τα παραπάνω
- Ζ) Δεν γνωρίζω



$$K_a \text{ Zn}(\text{OH})_2 = [\text{Zn}] \cdot [\text{OH}]^2 = 1.8 \times 10^{-14}$$

$$K_a \text{ CH}_3\text{COOH} = [\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}] / [\text{CH}_3\text{COOH}] = 1.75 \times 10^{-5}$$

## Ερωτήσεις Αμινοξέα-Πρωτεΐνες Κεφάλαιο 47

Σχεδιάστε την γλυκίνη. Είναι D (R)- ή L (S)- αμινοξύ;

Γράψτε σε συντομογραφία των τριών και του ενός γραμμάτων) το τριπεπτίδιο που περιέχει αλανίνη, γλυκίνη και βαλίνη με τη σειρά που δίνονται

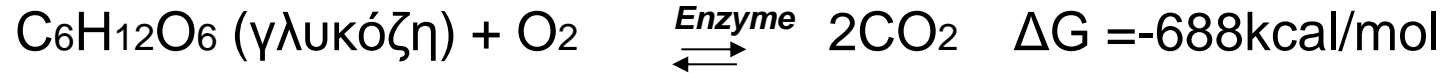
Σε ποιο πεπτίδιο αναφερόμαστε με τη συντομογραφία Ser-Ala-Tyr?

Γνωρίζουμε ότι το ενεργό κέντρο ενός ένζυμου έχει μια Arg σε φυσιολογικό pH θα είναι φορτισμένη θετικά ή αρνητικά;

Η αργινίνη σε αυτό το pH θα μπορούσε να σχηματίσει δεσμούς υδρογόνου με ένα αναστολέα που έχει μια ομάδα  $\text{COO}^-$ ;

Τι άλλο είδος δεσμού θα μπορούσε να σχηματίσει;

Η αύξηση του CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα θα επιφέρει αύξηση ή μείωση του pH των υδατικών διαλυμάτων που έρχονται σε επαφή με την ατμόσφαιρα; Δικαιολογήστε την απάντησή σας.



Η παραπάνω αντίδραση θα είναι πιο αποδοτική στα ερπετά από ότι στα ζώα; (αποδίδει περισσότερη θερμότητα;)

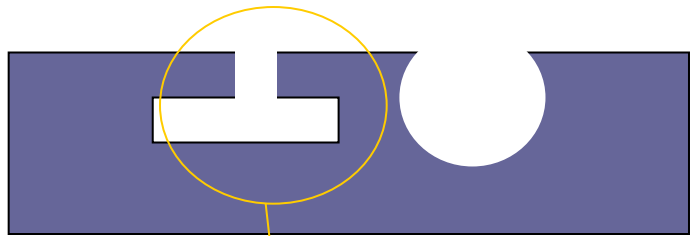
Όταν σε ένα υλικό σύστημα (χημική αντίδραση), που βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας αλλάξουμε έναν από τους παράγοντες, που επηρεάζουν την ισορροπία του, τότε το σύστημα μετατοπίζει τη θέση ισορροπίας του προς εκείνη την κατεύθυνση, προς την οποία αντισταθμίζεται το αποτέλεσμα της αλλαγής των εξωτερικών συνθηκών ή προς την οποία εξουδετερώνεται η εξωτερικώς επιβαλλόμενη αλλαγή.



## Ερωτήσεις Χημική Κινητική Κεφάλαιο 15

Τι ονομάζουμε αποένζυμο, τι συνένζυμο, τι ολοένζυμο είναι κάποιο από αυτά μη πρωτεϊνικό;

Στο ένζυμο της φωτογραφίας ποια από τις παρακάτω ουσίες μπορεί να δράσει σαν αναστολέας



A



B



Γ

**Ενεργή περιοχή**

Όταν έχουμε μικρή αύξηση της θερμοκρασίας σε μια ενζυμική αντίδραση τι από τα παρακάτω θα συμβεί

A) Η ταχύτητα της αντίδρασης θα αυξηθεί εάν το ένζυμο δεν επηρεάζεται από την μικρή αλλαγή θερμοκρασίας

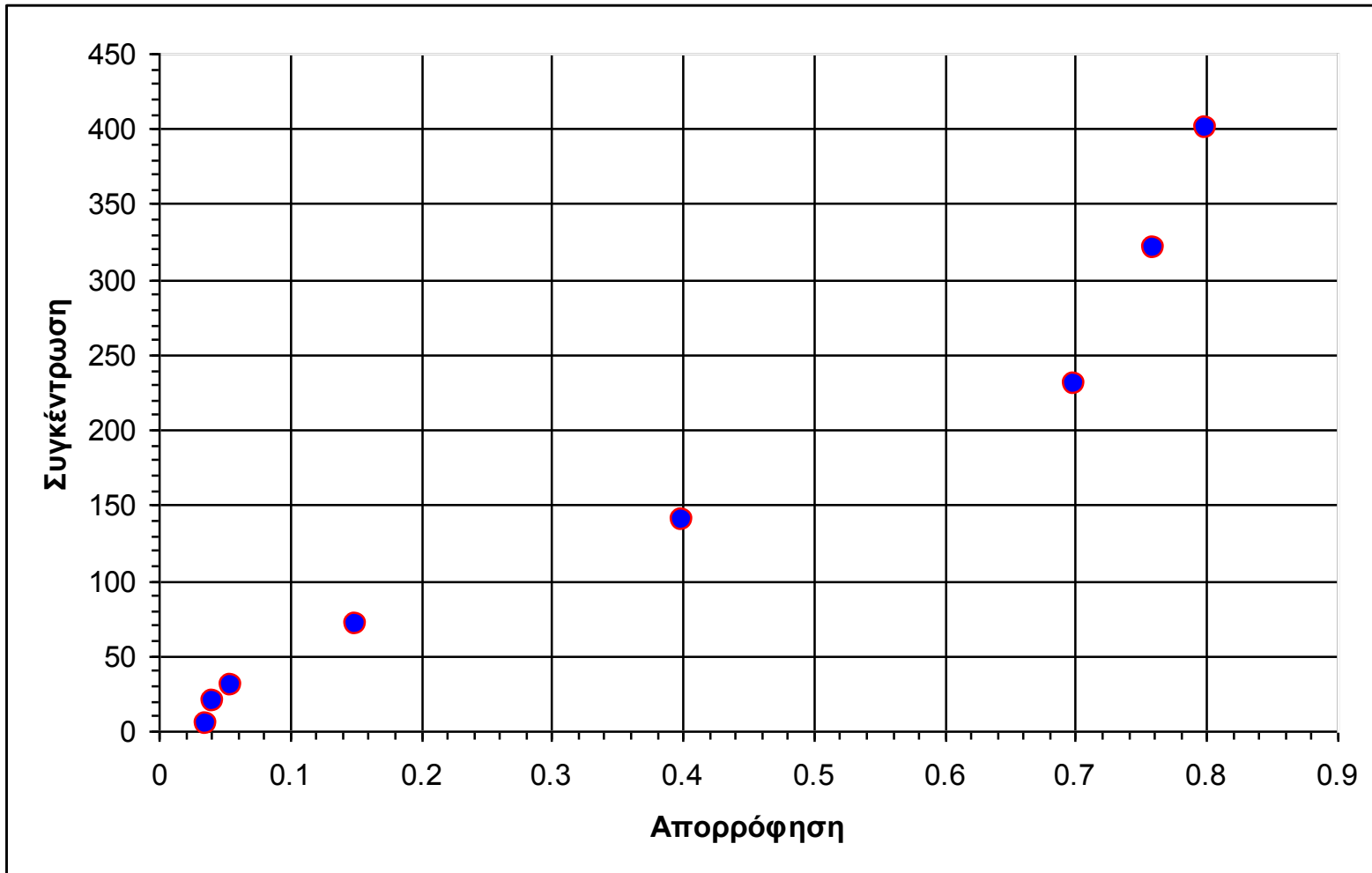
B) μετά το πέρας της αντίδρασης ο λόγος αντιδρώντων-προϊόντων θα αλλάξει

Γ) Όλα τα παραπάνω

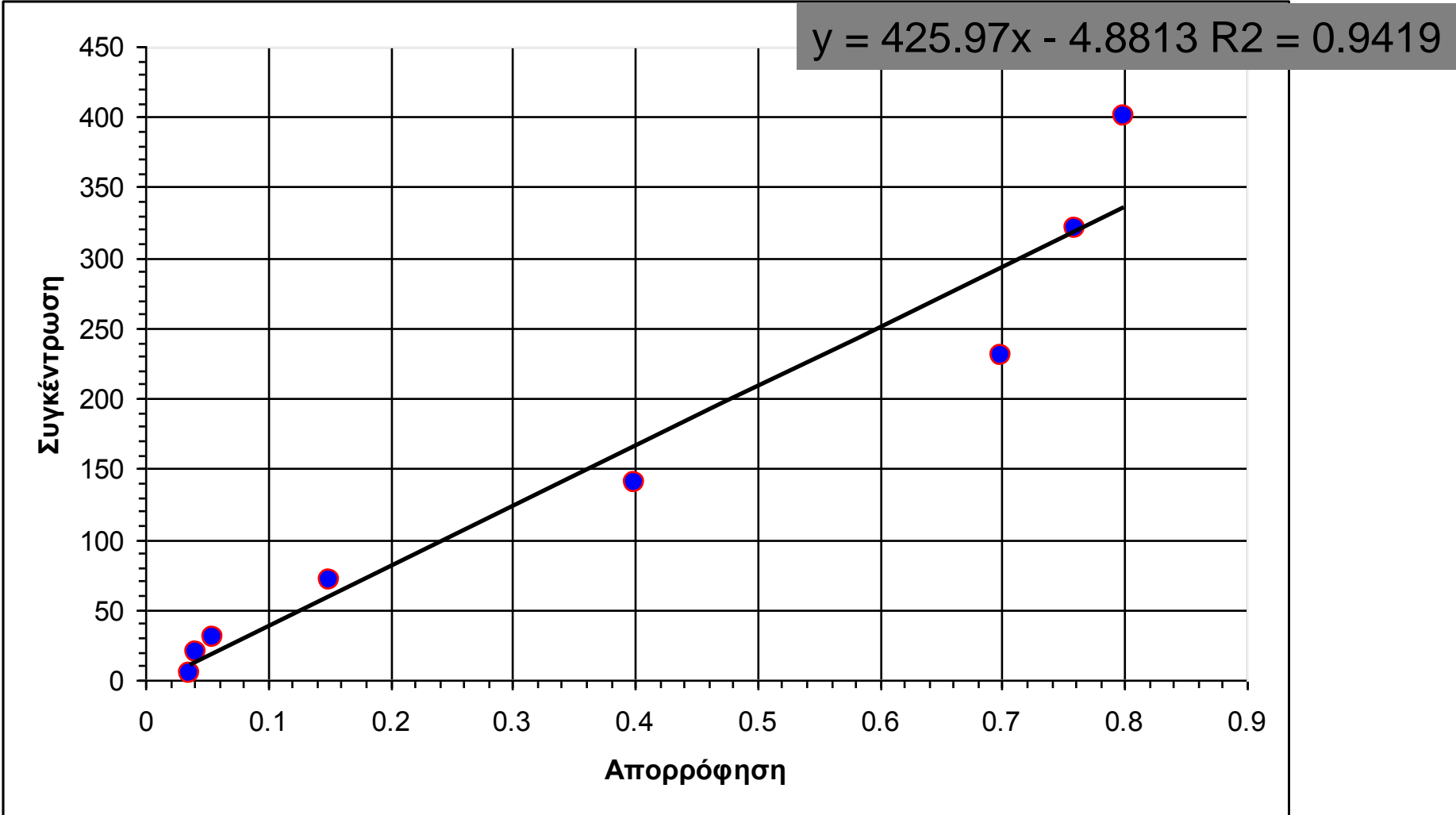
Δ) Τίποτα από τα παραπάνω

E) Δεν γνωρίζω

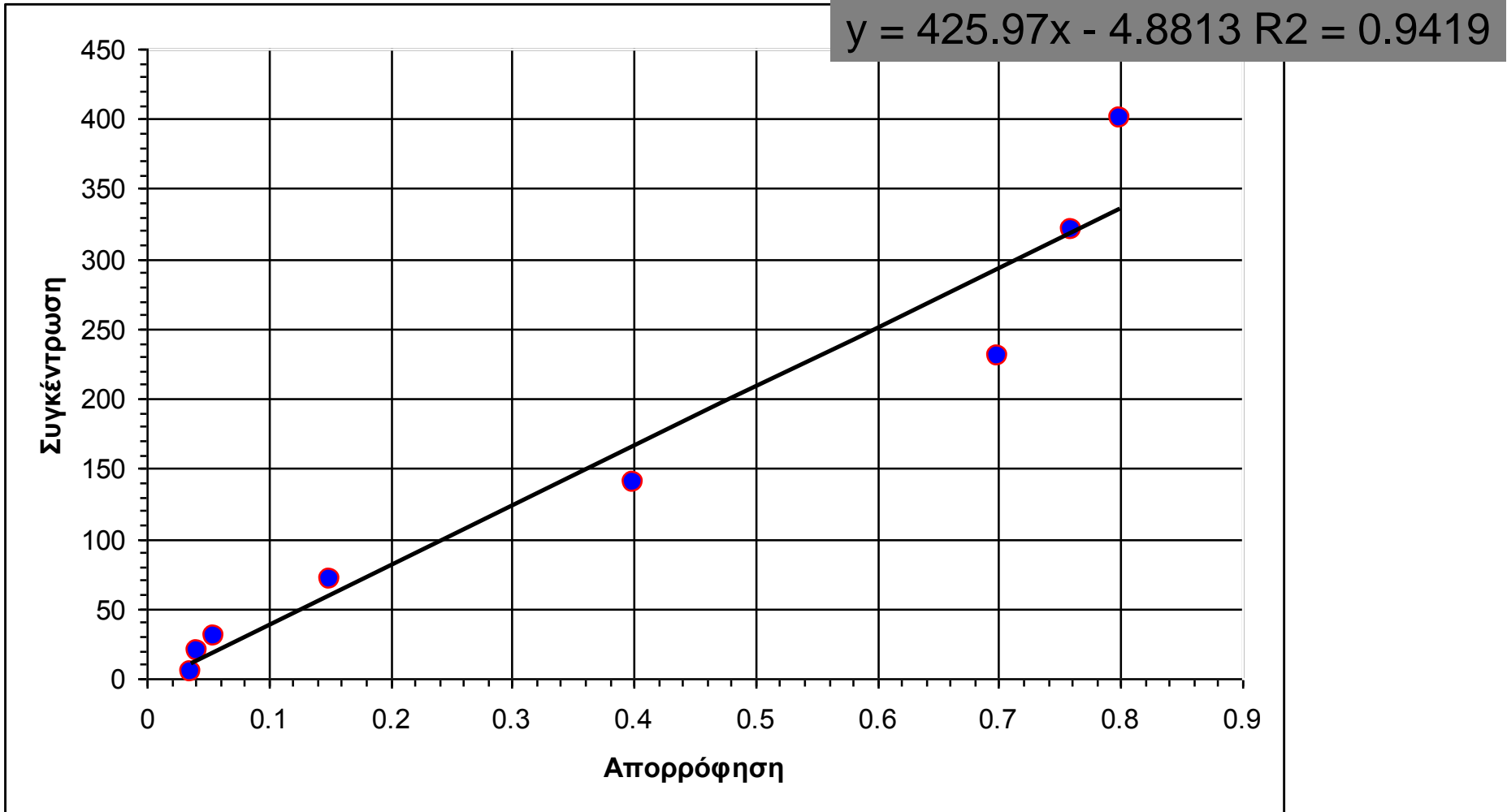
Ξεκινώντας μια μέθοδο για το φωτομετρικό προσδιορισμό ενός συστατικού στον ορό, σας ζητούν να φτιάξετε 6 πρότυπα διαλύματα (5-500μM) του συστατικού (πρότυπη καμπύλη). Από την πρότυπη καμπύλη στην ακόλουθη εικόνα, ποια σημεία της καμπύλης ενδείκνυται να χρησιμοποιηθούν για την γραμμή τάσης;



Ξεκινώντας μια μέθοδο φωτομετρικό προσδιορισμό ενός συστατικού στον ορό σας ζητούν να φτιάξετε 6 πρότυπα διαλύματα (5-500μM) του συστατικού (πρότυπη καμπύλη). Από την πρότυπη καμπύλη στην ακόλουθη εικόνα ποια σημεία της καμπύλης θα χρησιμοποιήσετε;



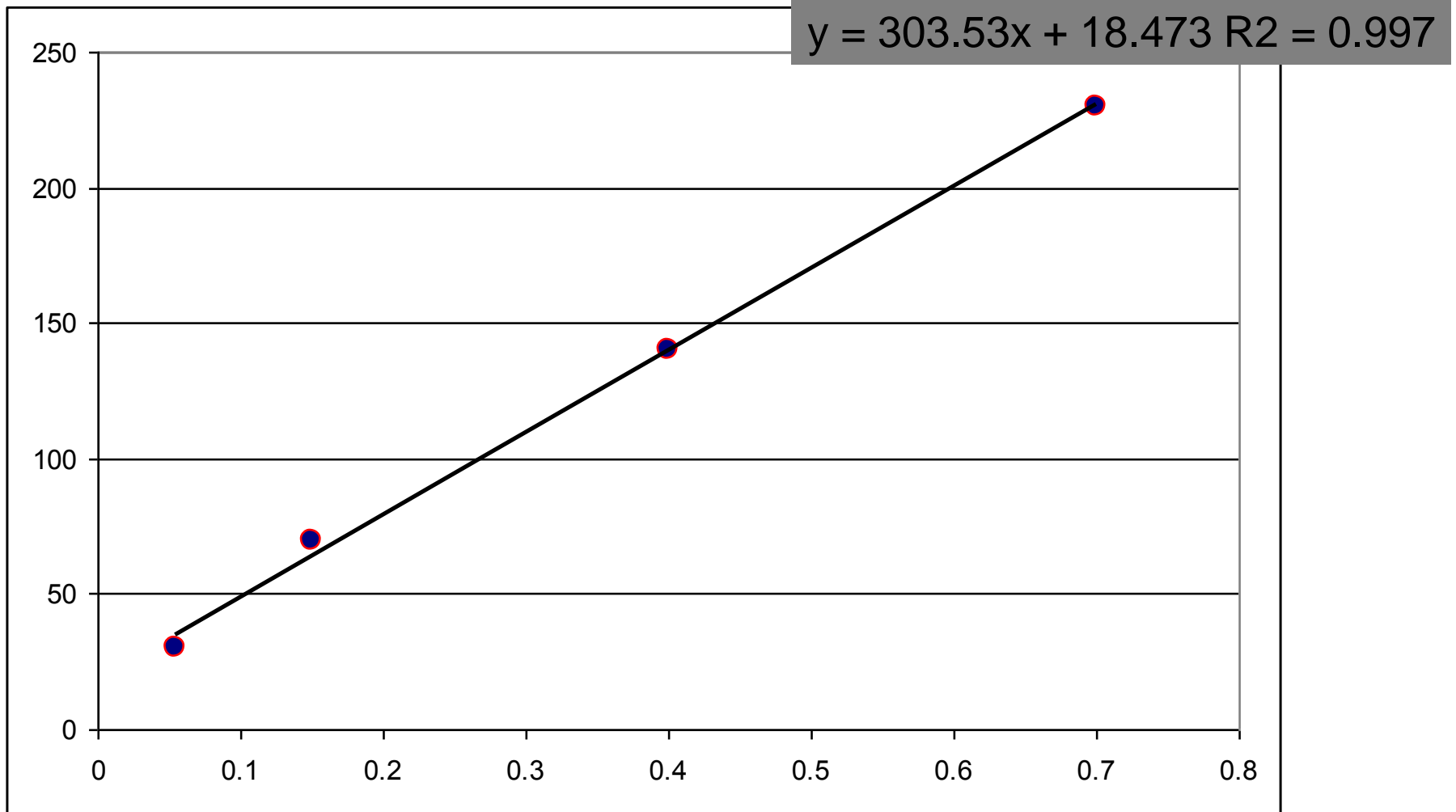
Ξεκινώντας μια μέθοδο φωτομετρικό προσδιορισμό ενός συστατικού στον ορό σας ζητούν να φτιάξετε 6 πρότυπα διαλύματα (5-500μM) του συστατικού (πρότυπη καμπύλη). Από την πρότυπη καμπύλη στην ακόλουθη εικόνα ποια μέρη της καμπύλης θα χρησιμοποιήσετε;



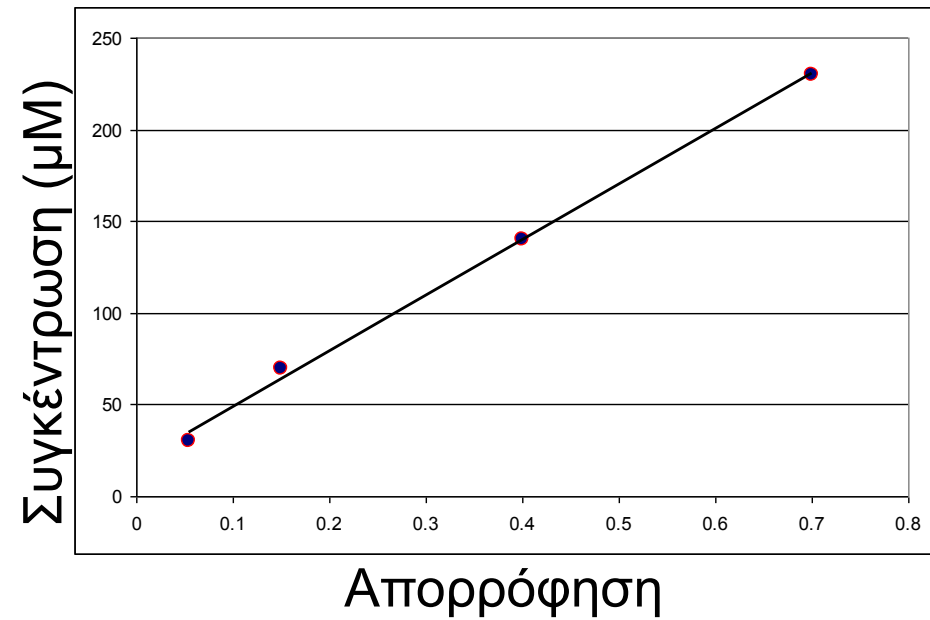
Για απορρόφηση ίση με 0,6 άγνωστου δείγματος σύμφωνα με την γραμμή τάσης θα έχω συγκέντρωση ίση με 250,7 μM



Ξεκινώντας μια μέθοδο φωτομετρικό προσδιορισμό ενός συστατικού στον ορό σας ζητούν να φτιάξετε 6 πρότυπα διαλύματα (5-500μM) του συστατικού (πρότυπη καμπύλη). Από την πρότυπη καμπύλη στην ακόλουθη εικόνα ποια μέρη της καμπύλης θα χρησιμοποιήσετε;



Εάν χρησιμοποιήσω τιμές απορρόφησης από 0,1-0,7 για γραμμή τάσης  
Για απορρόφηση ίση με 0,6 άγνωστου δείγματος σύμφωνα με την γραμμή τάσης θα έχω συγκέντρωση ίση με **163 μM** (διάφορα ~55%)



$$y = 303.53x + 18.473 \quad R^2 = 0.997$$

Περιγράψτε ποια διαδικασία θα ακολουθήσετε για να προσδιορίσετε ένα δείγμα, με φυσιολογικές συγκεντρώσεις του συστατικού από 1-3mM με την με την παραπάνω μέθοδο;

## Εργαστηρια Χημείας

Φτιαχτέ 150ml διαλύματος πρωτεΐνης 3mM.

Σας δίνονται:

απεσταγμένο νερό, πρωτεΐνη σε μορφή σκόνης MB 15kDa και αναλυτικός ζυγός

Φτιάξτε ένα σιτηρέσιο (μίγμα τροφής μαζί με ιχνοστοιχείο  $Zn^{++}$  ) που να περιέχει 1‰ w/w σε  $Zn^{++}$  .

Έχετε στην διάθεση σας:

- 1) 1000 Kg τροφής
- 2) Πηγές  $Zn^{++}$  σε μορφή σκόνης
  - A) 90% w/w με κόστος 100 € ανά κιλό
  - B) 70% w/w με κόστος 70 € ανά κιλό
  - Γ) 50% w/w με κόστος 30 € ανά κιλό
- 3) Ζυγαριά (εύρος μέτρησης 1-1000 kg)

Ερωτήσεις:

Ποία πηγή  $Zn^{++}$  είναι η πιο συμφέρουσα από θέμα κόστους για να αγοράσετε και να χρησιμοποιήσετε για την παρασκευή του σιτηρεσίου;

Περιγράψτε πως θα παρασκεύασε το σιτηρέσιο (πχ 8 Kg τροφής θα αναμιχτούν με 0,2 Kg από την πηγή  $Zn^{++}$  )

Επειδή η φυσικές τροφές περιέχουν ίχνη  $Zn^{++}$  υπολογίστε ξανά πόσο βάρος πηγής  $Zn^{++}$  σε μορφή σκόνης θα χρησιμοποιήσετε εάν γνωρίζετε ότι η τροφή περιέχει 0,02 % w/w  $Zn^{++}$  .