



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ

Εθνικόν και Καποδιστριακόν
Πανεπιστήμιον Αθηνών

— ΙΔΡΥΘΕΝ ΤΟ 1837 —

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΒΙΟΛΟΓΙΑΣ

ΤΟΜΕΑΣ ΒΙΟΧΗΜΕΙΑΣ & ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΒΙΟΛΟΓΙΑΣ

Γλυκόλυση

Παναγιώτης Αδαμόπουλος

Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Βιολογίας, Ε.Κ.Π.Α

Υδατάνθρακες

- Οι υδατάνθρακες είναι μια πολυλειτουργική κατηγορία μορίων του τύπου **$(\text{CH}_2\text{O})_n$** .
- Είναι η πιο πολυπληθής κατηγορία **οργανικών μορίων** που βρέθηκαν στη φύση.
- Αποτελούν **σημαντική μορφή της αποθηκευμένης ενέργειας** των οργανισμών.
- Αποτελούν τους **μεταβολικούς προδρόμους** σχεδόν όλων των άλλων βιομορίων.
- Συζεύγματα των υδατανθράκων με πρωτεΐνες (**γλυκοπρωτεΐνες**) και λιπίδια (**γλυκολιπίδια**) εκτελούν μια ποικιλία λειτουργιών, συμπεριλαμβανομένων των γεγονότων της αναγνώρισης που είναι σημαντικά στην κυτταρική ανάπτυξη, τον μετασχηματισμό, και άλλες διαδικασίες.

Κατηγορίες υδατανθράκων

- **Μονοσακχαρίτες (monosaccharides)** και τα παράγωγά τους Ονομάζονται επίσης **απλά σάκχαρα (simple sugars)** και δεν μπορούν να διασπαστούν σε μικρότερα σάκχαρα υπό ήπιες συνθήκες.
- **Ολιγοσακχαρίτες (oligosaccharides)** αποτελούνται από **δύο έως δέκα** απλά κατάλοιπα σακχάρου.
- **Πολυσακχαρίτες (polysaccharides).**

Μονοσακχαρίτες

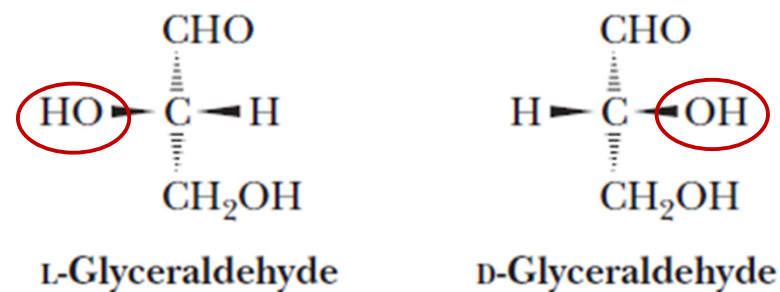
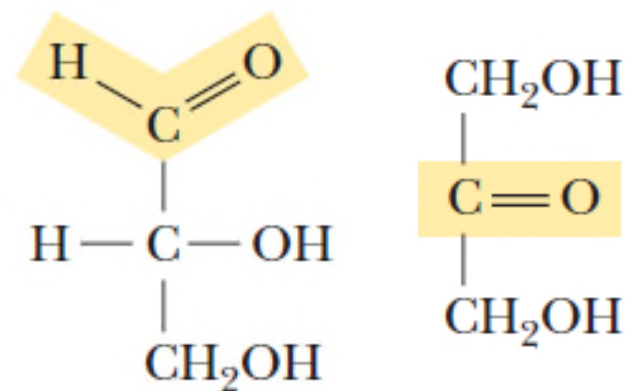
Οι μονοσακχαρίτες αποτελούνται τυπικά από **τρία έως επτά άτομα άνθρακα** και περιγράφονται είτε ως **αλδόζες (aldoses)** είτε ως **κετόζες (ketoses)**, ανάλογα με το αν το μόριο περιέχει μια λειτουργική ομάδα **αλδεΰδης** ή μια ομάδα **κετόνης**.

Η απλούστερη **αλδόζη** είναι η **γλυκεραλδεΰδη**

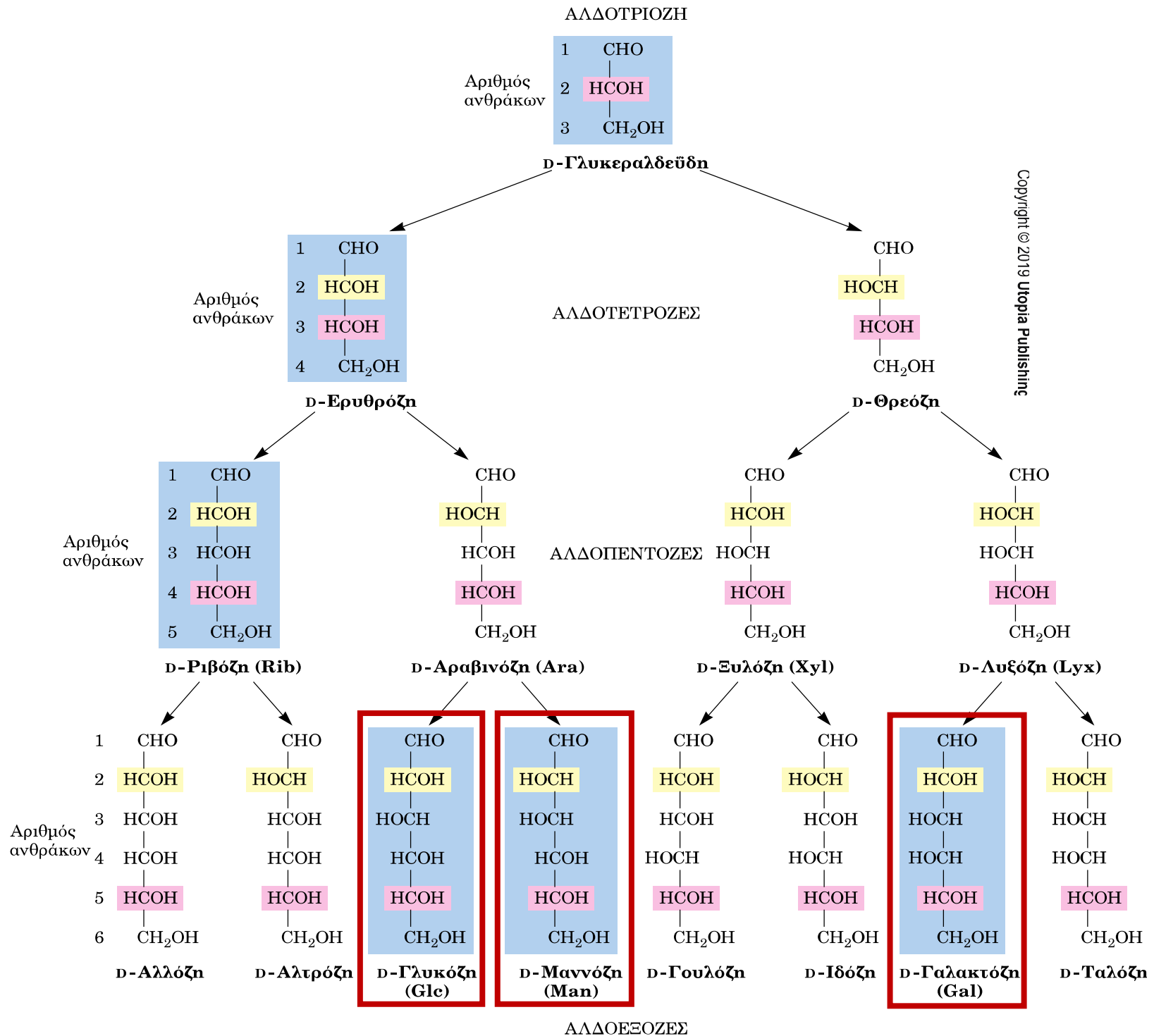
Η απλούστερη **κετόζη** είναι η **διυδροξυακετόνη**

Αυτά τα δύο απλά σάκχαρα ονομάζονται **τριόζες (trioses)**, επειδή το καθένα περιέχει τρία άτομα άνθρακα.

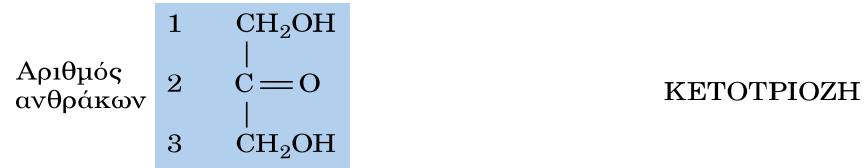
Ένας μονοσακχαρίτης χαρακτηρίζεται ως D, εάν η ομάδα υδροξυλίου στον υψηλότερα αριθμημένο ασύμμετρο άνθρακα (άνθρακας που απέχει περισσότερο από το άτομο άνθρακα του καρβονυλίου) σχεδιάζεται προς τα δεξιά σε μια προβολή Fischer, όπως στην D-γλυκεραλδεΰδη.



Οι **στερεοϊσομερείς μορφές** έχουν σχέση ειδώλου-αντικειμένου και είναι οπτικά ενεργές.



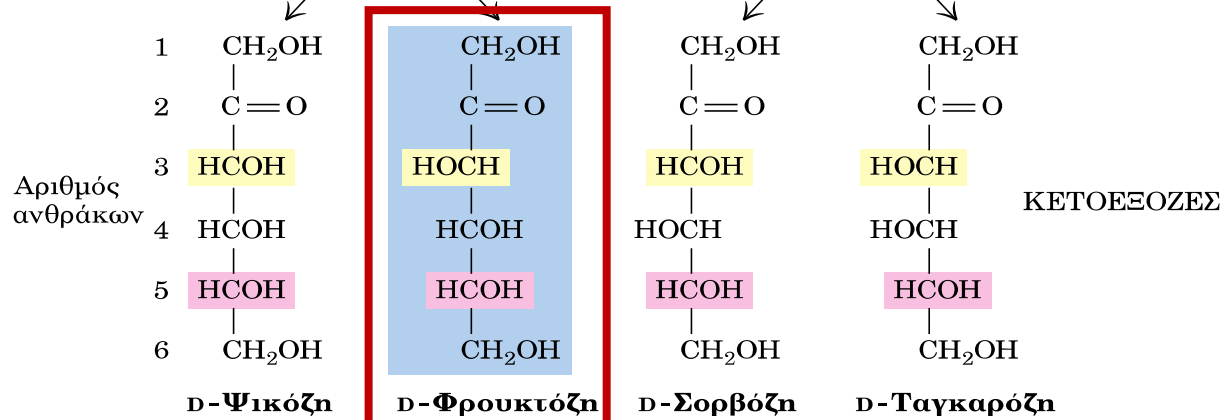
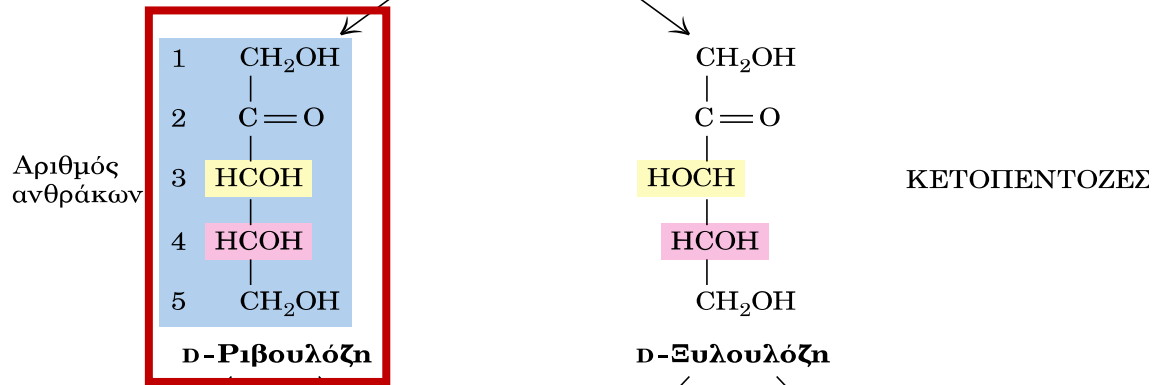
Copyright © 2019 Utopia Publishing



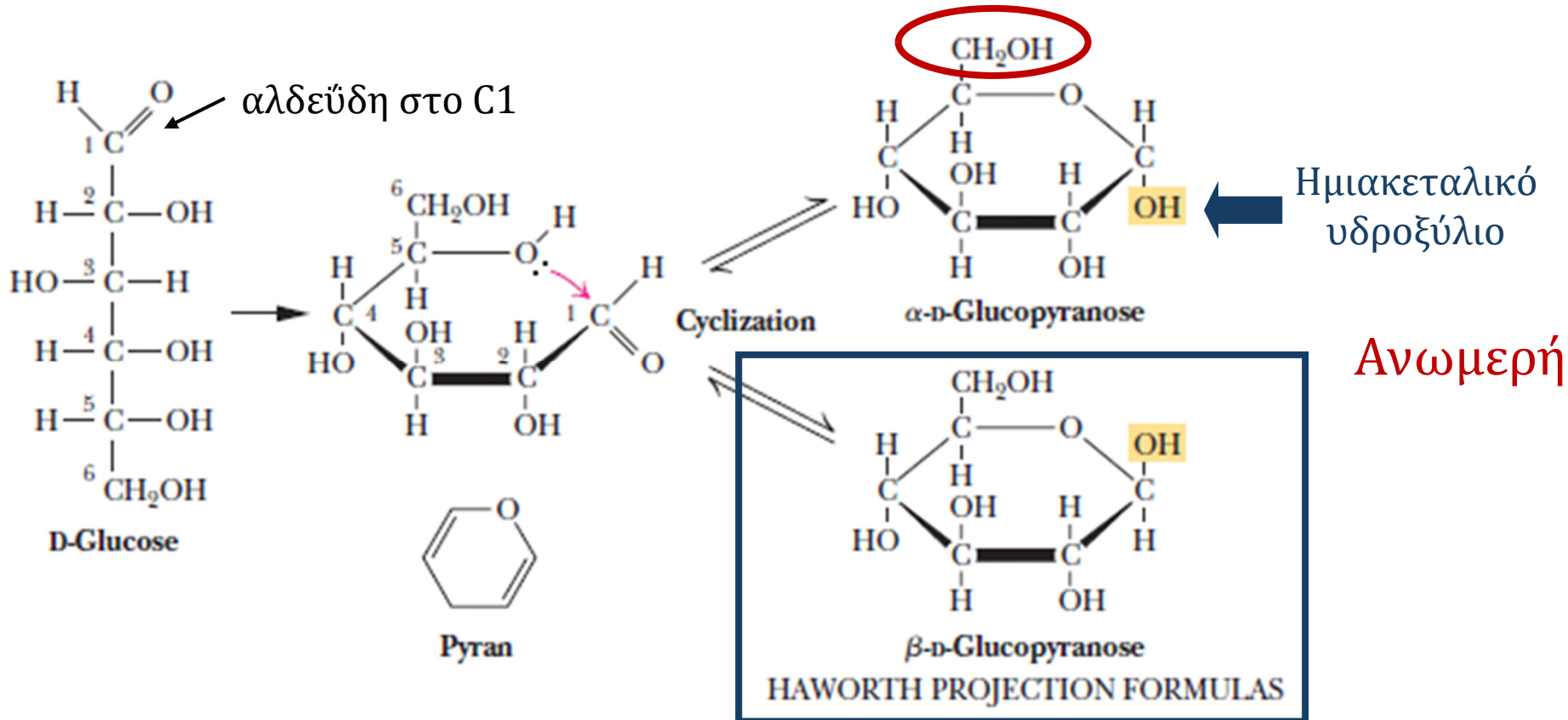
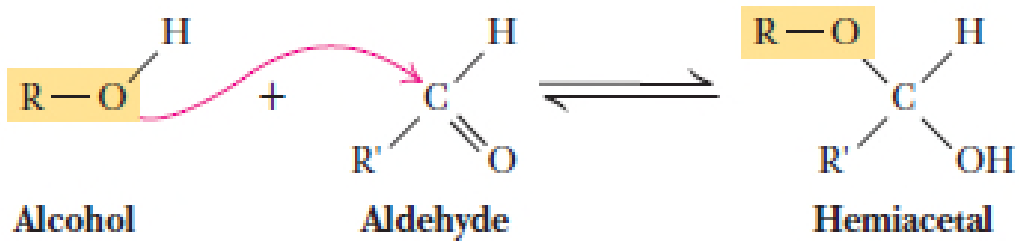
Διυδροξυακετόνη



D-Ερυθρουλόζη

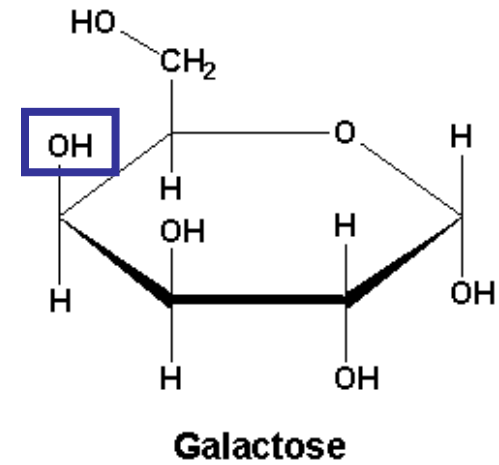
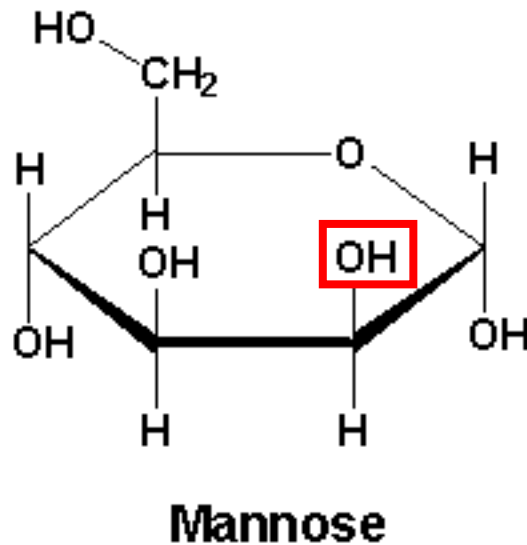
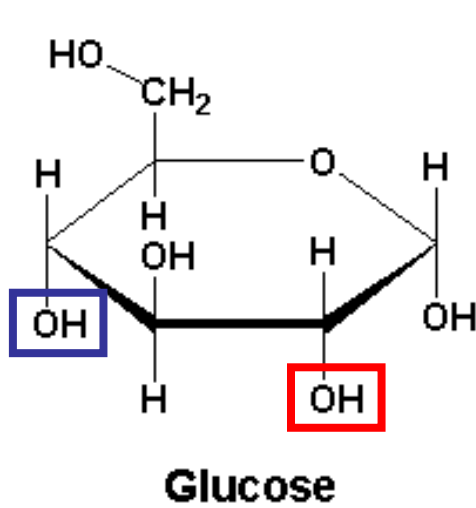


Μονοσακχαρίτες υπάρχουν σε κυκλικές και ανωμερείς μορφές



Επιμερή

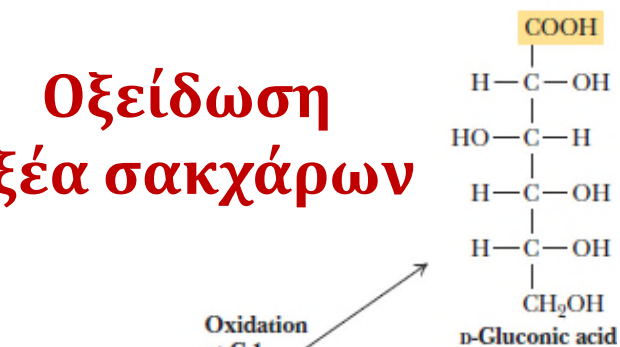
Είναι **στερεοϊσομερή** που διαφέρουν στη διαμόρφωση εξαιτίας της διαφορετικής θέσης που καταλαμβάνει το **υδροξύλιο (-OH)** ενός ασύμμετρου ατόμου άνθρακα π.χ.



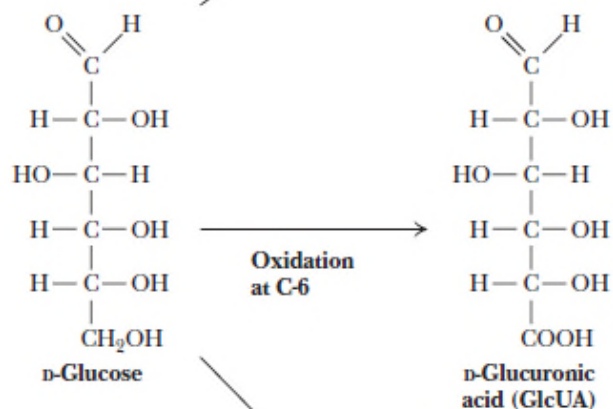
Η μαννόζη είναι επιμερές της γλυκόζης στο C₂ και η γαλακτόζη στο C₄.

Μια ποικιλία χημικών και ενζυμικών αντιδράσεων δημιουργεί παράγωγα (derivatives) απλών σακχάρων

Οξείδωση Οξέα σακχάρων

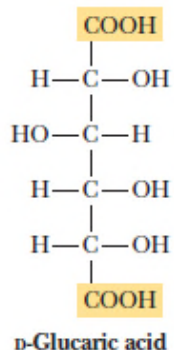


C1
Γλυκονικό οξύ

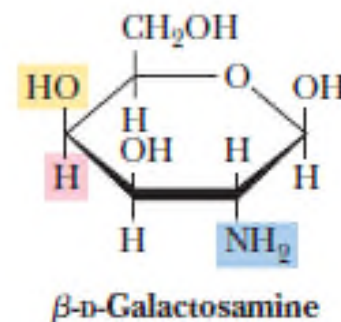
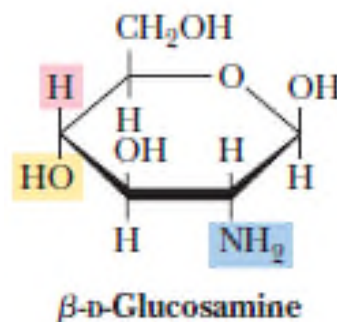


C6
Γλυκουρονικό οξύ

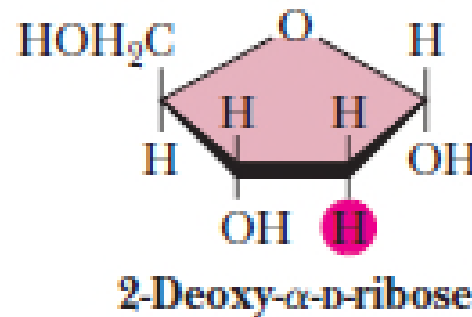
Oxidation at C-1 and C-6



C1,6
Γλυκαρικό οξύ



Αμινοσάκχαρα



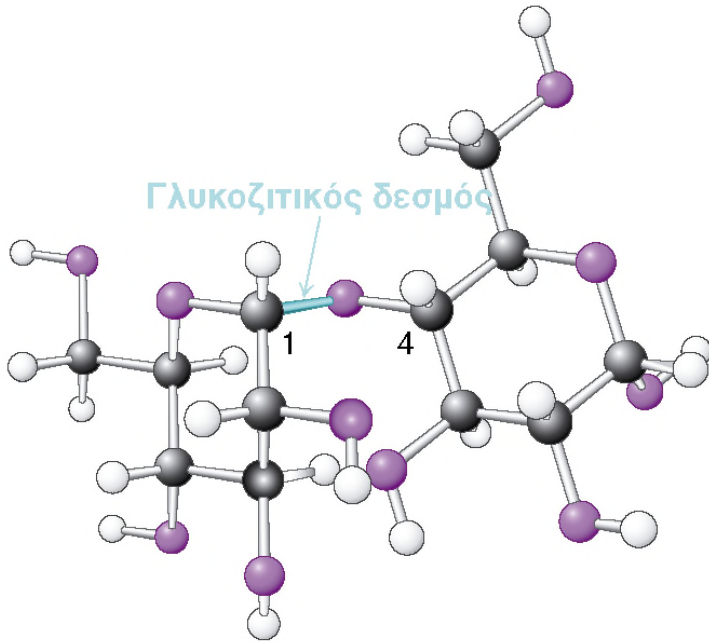
Δεοξυσάκχαρα

Γλυκοζιτικός δεσμός

Είναι ο δεσμός που ενώνει δύο σάκχαρα.

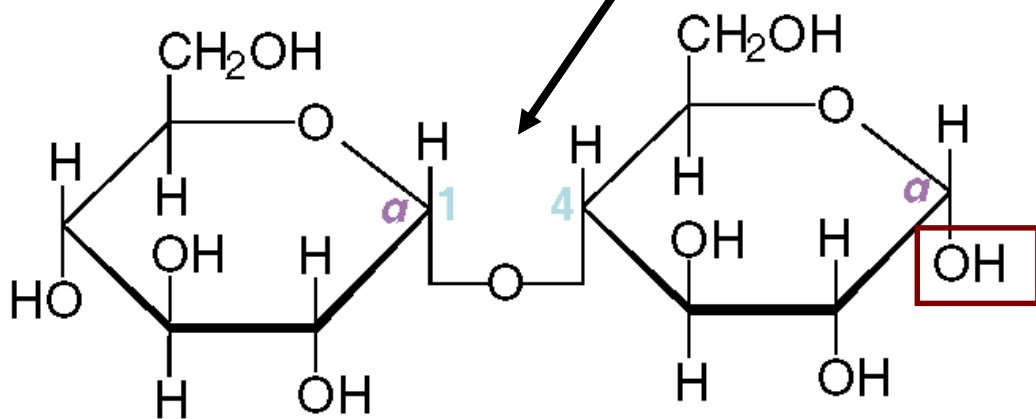
Σχηματίζεται μεταξύ:

- ✓ του **ανωμερικού άνθρακα (C1)** του ενός σακχάρου
- ✓ ενός **-OH** του άλλου



Σχηματίζεται με **αφυδάτωση (condensation)**:

- ✓ «φεύγει» ένα **H₂O**
- ✓ δημιουργείται δεσμός **C-O-C**

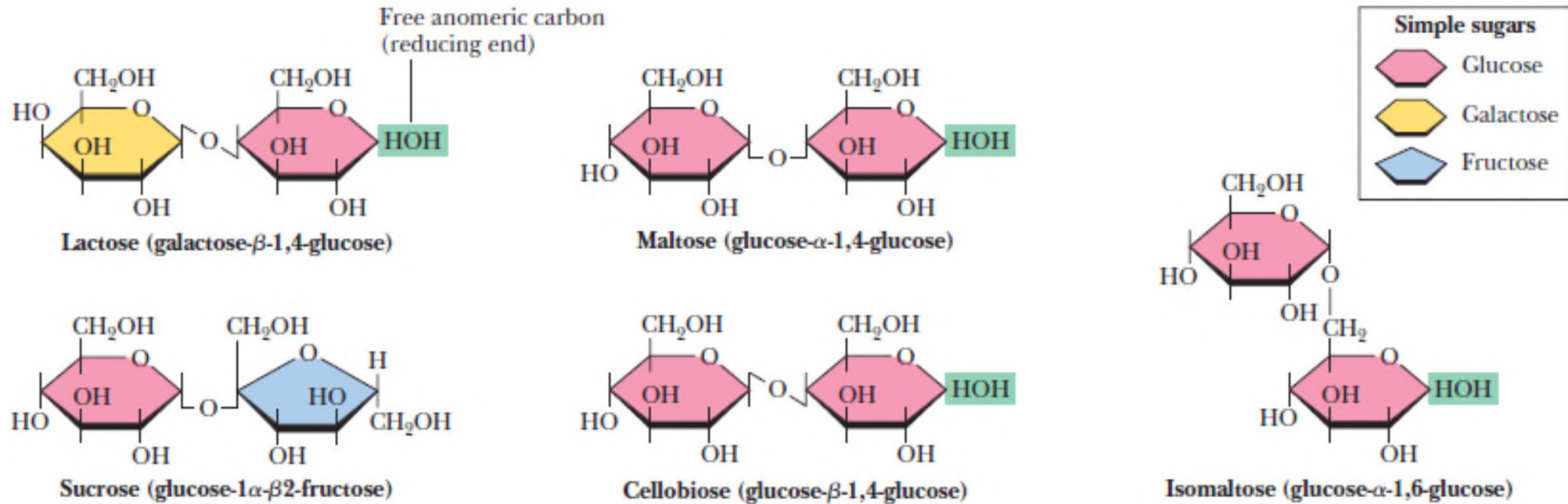


← **Ημιακεταλικό υδροξύλιο**

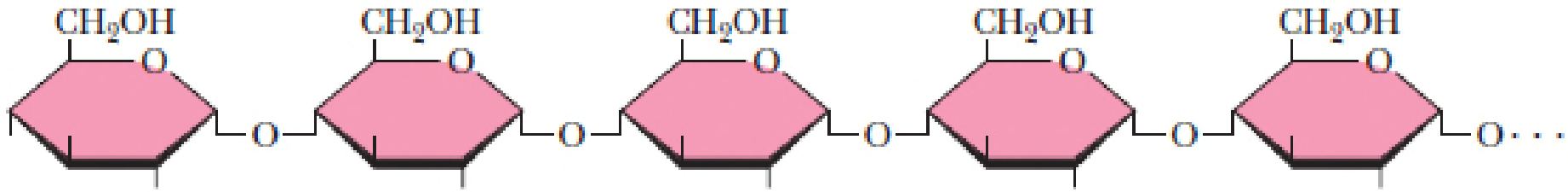
Μαλτόζη

(α -D-Γλυκοπυρανοζυλο-(1 \rightarrow 4)- α -D-γλυκοπυρανόζη)

Δομή κοινών δισακχαριτών

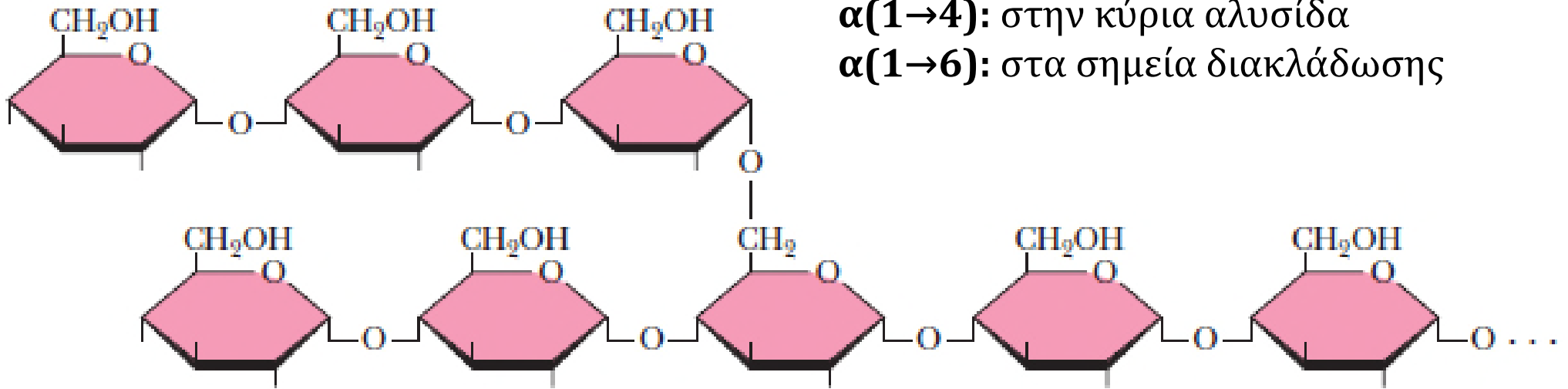


Πολυσακχαρίτες



Amylose

Δύο κατηγορίες δεσμών:
α(1→4): στην κύρια αλυσίδα
α(1→6): στα σημεία διακλάδωσης



Amylopectin

ΓΛΥΚΟΛΥΣΗ

Τα πειράματα του Louis Pasteur πάνω στη ζύμωση των σταφυλιών αποτέλεσαν τις πρωτοποριακές μελέτες της γλυκόλυσης.

Ποια είναι η χημική βάση και η λογική αυτού του κεντρικού μεταβολικού μονοπατιού;

Με άλλα λόγια, πώς λειτουργεί η γλυκόλυση;



Περίγραμμα

- Πως πραγματοποιείται η **κυτταρική πρόσληψη** της γλυκόζης;
- Ποια είναι τα **βασικά χαρακτηριστικά** της γλυκόλυσης;
- Γιατί είναι σημαντικές για τη γλυκόλυση οι **συζευγμένες αντιδράσεις**;
- Ποιες είναι οι χημικές ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά της **πρώτης φάσης** της γλυκόλυσης;
- Ποιες είναι οι χημικές ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά της **δεύτερης φάσης** της γλυκόλυσης;
- Ποιες είναι οι μεταβολικές τύχες του **NADH** και του **πυροσταφυλικού** που παράγονται στη γλυκόλυση;
- Πώς **ρυθμίζουν** τη γλυκόλυση τα κύτταρα;
- Χρησιμοποιούνται **άλλα υποστρώματα πλην της γλυκόζης** στη γλυκόλυση;
- Πώς αποκρίνονται τα κύτταρα στο **υποξικό στρες**;

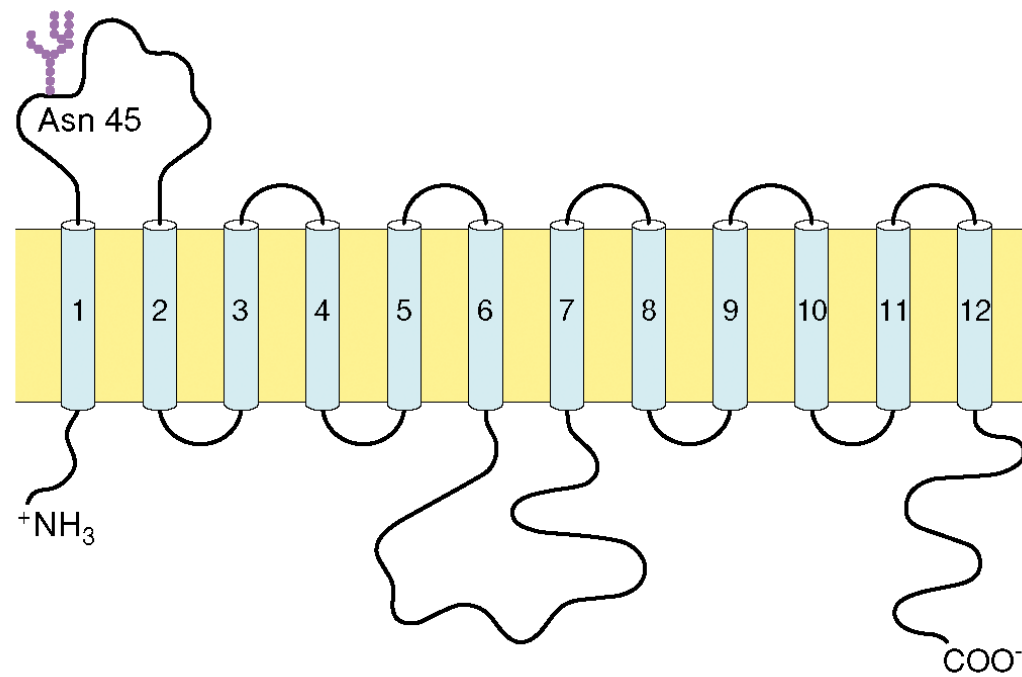
Κυτταρική πρόσληψη της γλυκόζης

Τα πολικά μόρια της γλυκόζης δεν μπορούν να διασχίσουν ελεύθερα την πλασματική μεμβράνη των ζωϊκών κυττάρων.

Έτσι...

Ο ρυθμός πρόσληψης της γλυκόζης διευκολύνεται από **πρωτεΐνες μεταφορείς**.

- Οι πρωτεΐνες αυτές που ονομάζονται **GLUT₁** έως **GLUT₅**
- Ανήκουν στην ίδια οικογένεια και αποτελούνται από **500** περίπου αμινοξικά κατάλοιπα
- Χαρακτηρίζονται από την παρουσία **12** διαμεμβρανικών τμημάτων.



Τα μέλη της οικογένειας GLUT έχουν διακριτούς ρόλους

- Οι **GLUT₁** και **GLUT₃** μεταφορείς βρίσκονται σε πολλούς ιστούς του ανθρώπινου οργανισμού και είναι υπεύθυνοι για τη βασική πρόσληψη της γλυκόζης.
- Το K_M είναι περίπου 1mM, σημαντικά μικρότερο από τα φυσιολογικά επίπεδα της γλυκόζης στο αίμα (4 – 8 mM).
- Επομένως οι μεταφορείς αυτοί **μεταφέρουν συνεχώς γλυκόζη μέσα στα κύτταρα με σταθερή ουσιαστικά ταχύτητα.**
- Ο **GLUT₂** βρίσκεται στο ήπαρ και τα **β-κύτταρα του παγκρέατος.**
- Η αντίστοιχη τιμή K_M για τη γλυκόζη είναι 15 - 20 mM.
- Επομένως η γλυκόζη εισέρχεται στα όργανα αυτά **μόνον όταν υπάρχει μεγάλη συγκέντρωση γλυκόζης στο αίμα.**

Με τον τρόπο αυτό:

1. το πάγκρεας μπορεί να «αισθάνεται» τα επίπεδα της γλυκόζης στο αίμα.
2. το πάγκρεας μπορεί να ρυθμίσει ανάλογα την ταχύτητα έκκρισης της ινσουλίνης.
3. η γλυκόζη εισέρχεται στο ήπαρ για να αποθηκευτεί στη μορφή του γλυκογόνου μόνο όταν είναι άφθονη.

Τα μέλη της οικογένειας GLUT έχουν διακριτούς ρόλους

- Ο **GLUT₄** έχει τιμή K_M 5mM και μεταφέρει τη γλυκόζη μέσα στα **μυϊκά** και στα κύτταρα του λιπώδους ιστού.

Η έκκριση της ινσουλίνης όταν τα επίπεδα του σακχάρου είναι υψηλά, οδηγεί στην ταχεία αύξηση του αριθμού των μεταφορέων **GLUT₄** στην κυτταρική μεμβράνη και επομένως προάγει την πρόσληψη της γλυκόζης από τον μυϊκό και τον λιπώδη ιστό.

- Ο **GLUT₅** που απαντά στο λεπτό έντερο, λειτουργεί πρωταρχικά ως μεταφορέας της φρουκτόζης.

Βασικά χαρακτηριστικά της γλυκόλυσης

- Στο μονοπάτι της γλυκόλυσης **ένα μόριο γλυκόζης** μετατρέπεται – μέσα από μια πορεία **δέκα ενζυμικά καταλυόμενων βημάτων** – σε **δύο μόρια πυροσταφυλικού**, μιας ένωσης 3 ατόμων άνθρακα.
- Για κάποιους ιστούς (για παράδειγμα τον **εγκέφαλο**, τον μυελό των νεφρών και τους ταχέως συσπώμενους **σκελετικούς μύς**) και για κάποια κύτταρα (όπως τα **ερυθροκύτταρα** και τα **σπερματοκύτταρα**), η γλυκόζη αποτελεί τη μοναδική πηγή μεταβολικής ενέργειας.
- Το προϊόν της γλυκόλυσης, δηλαδή το **πυροσταφυλικό**, είναι ένας **πολυχρηστικός μεταβολίτης**, δηλαδή μπορεί να χρησιμοποιηθεί με ποικίλους τρόπους.
- Οι μικροοργανισμοί, τα φυτά και τα ζώα (μεταξύ των οποίων και ο άνθρωπος) διεκπεραιώνουν τις 10 αντιδράσεις της γλυκόλυσης με παρόμοιο τρόπο, αν και οι ρυθμοί των επιμέρους αντιδράσεων και οι τρόποι ρύθμισής τους διαφέρουν από είδος σε είδος.

*Η γλυκόλυση αναφέρεται επίσης ως το μονοπάτι
Embden-Meyerhof (ή Warburg)*

Η γλυκόλυση αποτελείται από δυο φάσεις

Κατά την πρώτη φάση της γλυκόλυσης:

- Η γλυκόζη θα φωσφορυλιωθεί στον C-1 και στον C-6.
- Αποτελείται από **πέντε αντιδράσεις**.
- Ο σκελετός της γλυκόζης που αποτελείται από **έξι** άτομα άνθρακα θα διασπαστεί σε **δύο μόρια 3P-γλυκεραλδεΐδης**, ένωσης τριών ατόμων άνθρακα.
- Καταναλώνονται **δύο μόρια ATP**.

Κατά τη δεύτερη φάση της γλυκόλυσης:

- Αποτελείται από **πέντε αντιδράσεις** που μετατρέπουν την μεταβολική ενέργεια των δύο μορίων της 3P-γλυκεραλδεΐδης σε δύο μόρια πυροσταφυλικού.
- Παράγονται **τέσσερα μόρια ATP**.



**Πρώτη Φάση
Γλυκόλυσης**

1^η αντίδραση: Φωσφορυλίωση της γλυκόζης

Η γλυκόζη **φωσφορυλιώνεται στον C6**, το οποίο οδηγεί στην παραγωγή **6P-γλυκόζης**.

Η αντίδραση απαιτεί την κατανάλωση ενός ATP και πραγματοποιείται από την **εξοκινάση**.

Τα κυτταρικά πλεονεκτήματα της φωσφορυλίωσης της γλυκόζης:

➤ Διατηρεί τη γλυκόζη μέσα το κύτταρο, καθώς αποκτά αρνητικό φορτίο.

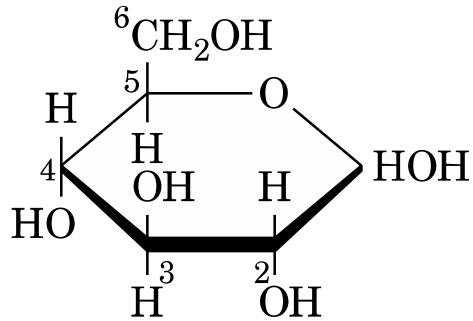
➤ Διατηρεί χαμηλή την ενδοκυττάρια συγκέντρωση της γλυκόζης ευνοώντας τη διάχυση της γλυκόζης μέσα στο κύτταρο.

Η ευνοϊκή θερμοδυναμική αυτής της πρώτης αντίδρασης την καθιστά σημαντική θέση ρύθμισης.

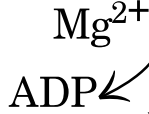
Φωσφορυλίωση γλυκόζης: Ενδεργονική

Υδρόλυση ATP: Εξεργονική

D-γλυκόζη

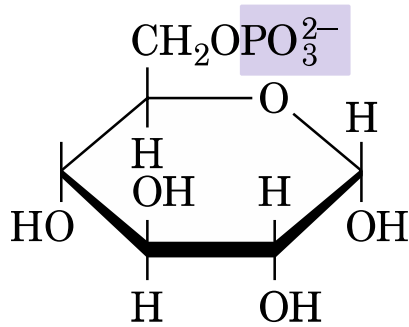


Υδρόλυση ATP



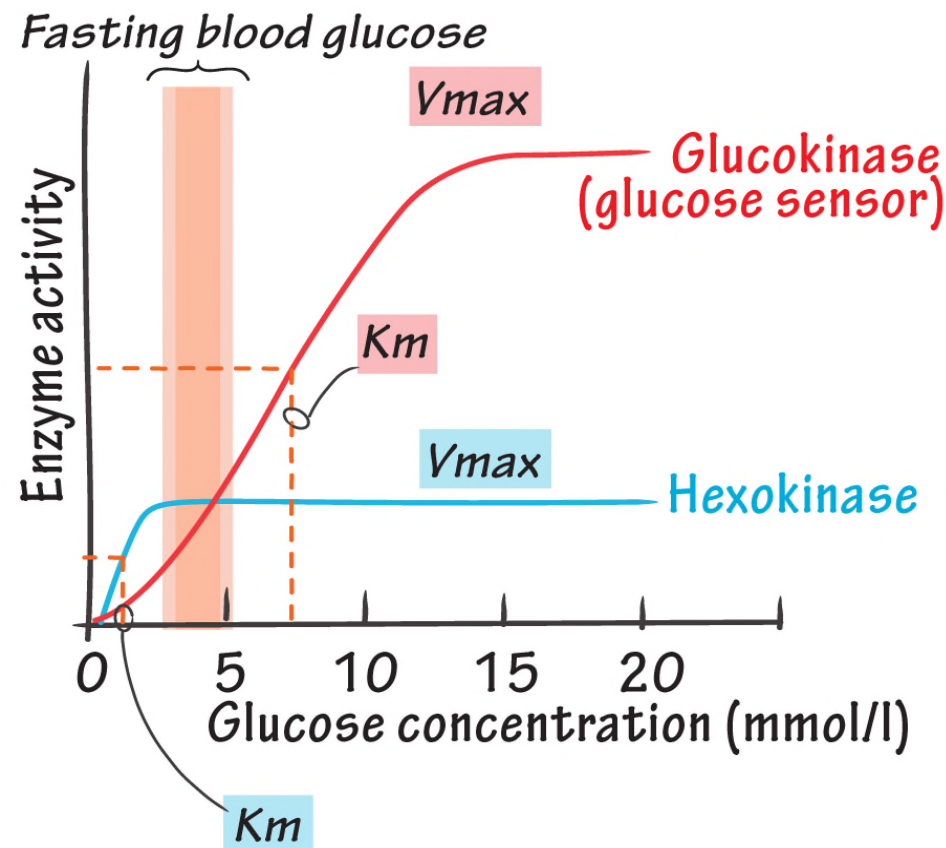
Εξοκινάση
γλυκοκινάση 1

6-φωσφορική-
D-γλυκόζη (G-6-P)



$$\Delta G = -33,9 \text{ kJ/mol}$$

Τα ισοένζυμα της εξοκινάσης



- Υπάρχουν τέσσερα ισοένζυμα (I-IV) της εξοκινάσης στους περισσότερους ζωικούς ιστούς.
- Η εξοκινάση I είναι ο τύπος που επικρατεί στον εγκέφαλο.
- Οι σκελετικούς μύς χαρακτηρίζονται από ένα μείγμα των τύπων I (70% έως 75%) και II (25% έως 30%).
- Η K_M για τη γλυκόζη είναι:

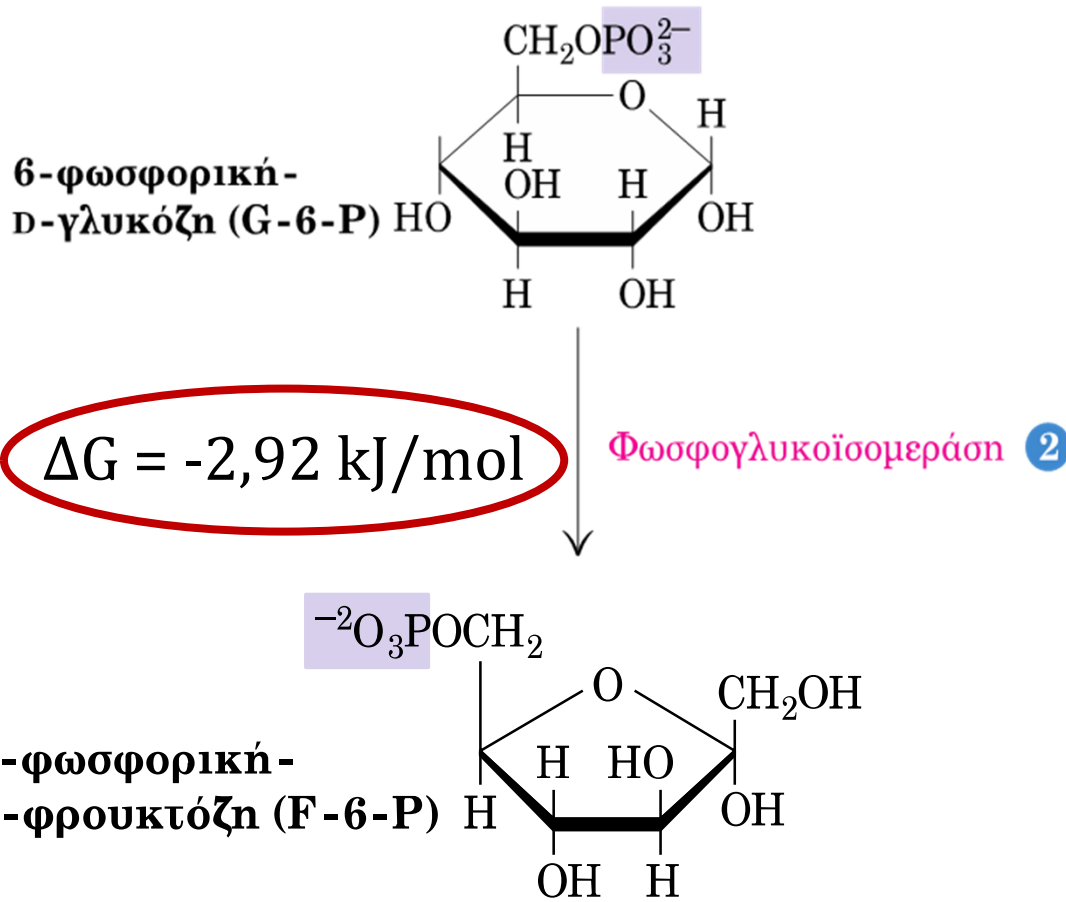
Εξοκινάση I: 0,03 mM

Εξοκινάση II: 0,3 mM

Φυσιολογική
 $C_{\text{γλυκόζης}}$ στο αίμα: 4 mM

- Το ισοένζυμο IV της εξοκινάσης, το οποίο ονομάζεται **γλυκοκινάση**, εκφράζεται κατά κύριο λόγο στο ήπαρ και το πάγκρεας.
- Η **γλυκοκινάση** (K_M για γλυκόζη: 5mM) γίνεται μεταβολικά σημαντική μόνο όταν τα επίπεδα γλυκόζης του ήπατος αυξηθούν πολύ (π.χ. μετά από την κατανάλωση ενός γεύματος πλούσιου σε υδατάνθρακες), οδηγώντας την περίσσεια γλυκόζης στις ηπατικές αποθήκες γλυκογόνου.

2^η αντίδραση: Ισομερείωση της 6P-γλυκόζης



Πραγματοποιείται ισομερείωση της 6P-γλυκόζης σε 6P-φρουκτόζη.

Αυτή η αντίδραση είναι απαραίτητη για δύο λόγους:

➤ Πρώτον, το επόμενο βήμα της γλυκόλυσης είναι η φωσφορυλίωση στον C-1 και το ημιακεταλικό -OH της γλυκόζης θα ήταν πιο δύσκολο να φωσφορυλιωθεί απ' ό,τι μια απλή πρωτοταγής υδροξυλομάδα.

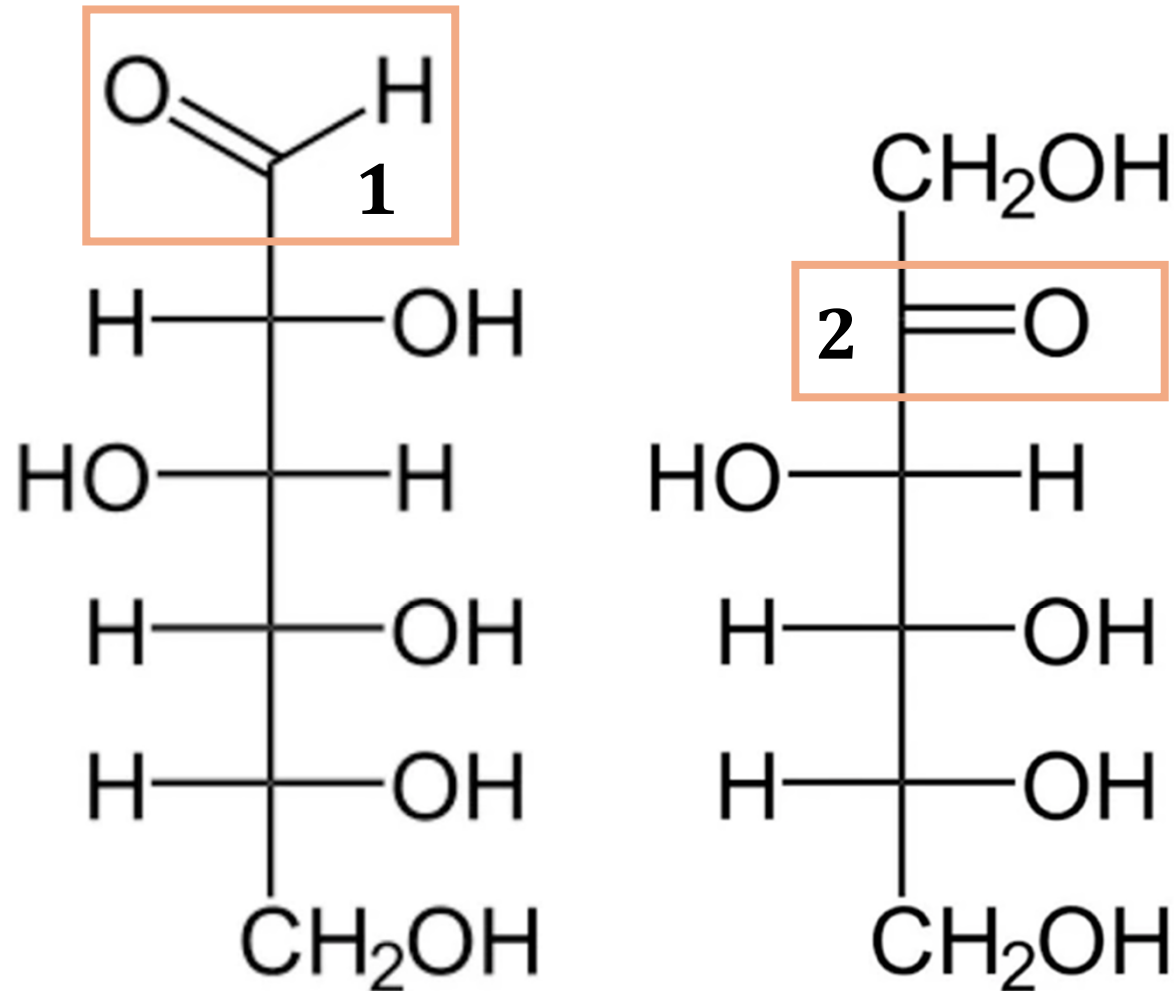
➤ Δεύτερον, η ισομερείωση σε φρουκτόζη (με μια καρβονυλική ομάδα στη θέση 2) ενεργοποιεί τον C3, διευκολύνοντας τη διάσπαση του δεσμού C-C κατά το τέταρτο βήμα της γλυκόλυσης.

Η φωσφογλυκοϊσομεράση είναι επίσης γνωστή και ως **ισομεράση της φωσφογλυκόζης**, καθώς επίσης ως **ισομεράση της φωσφορικής γλυκόζης**.

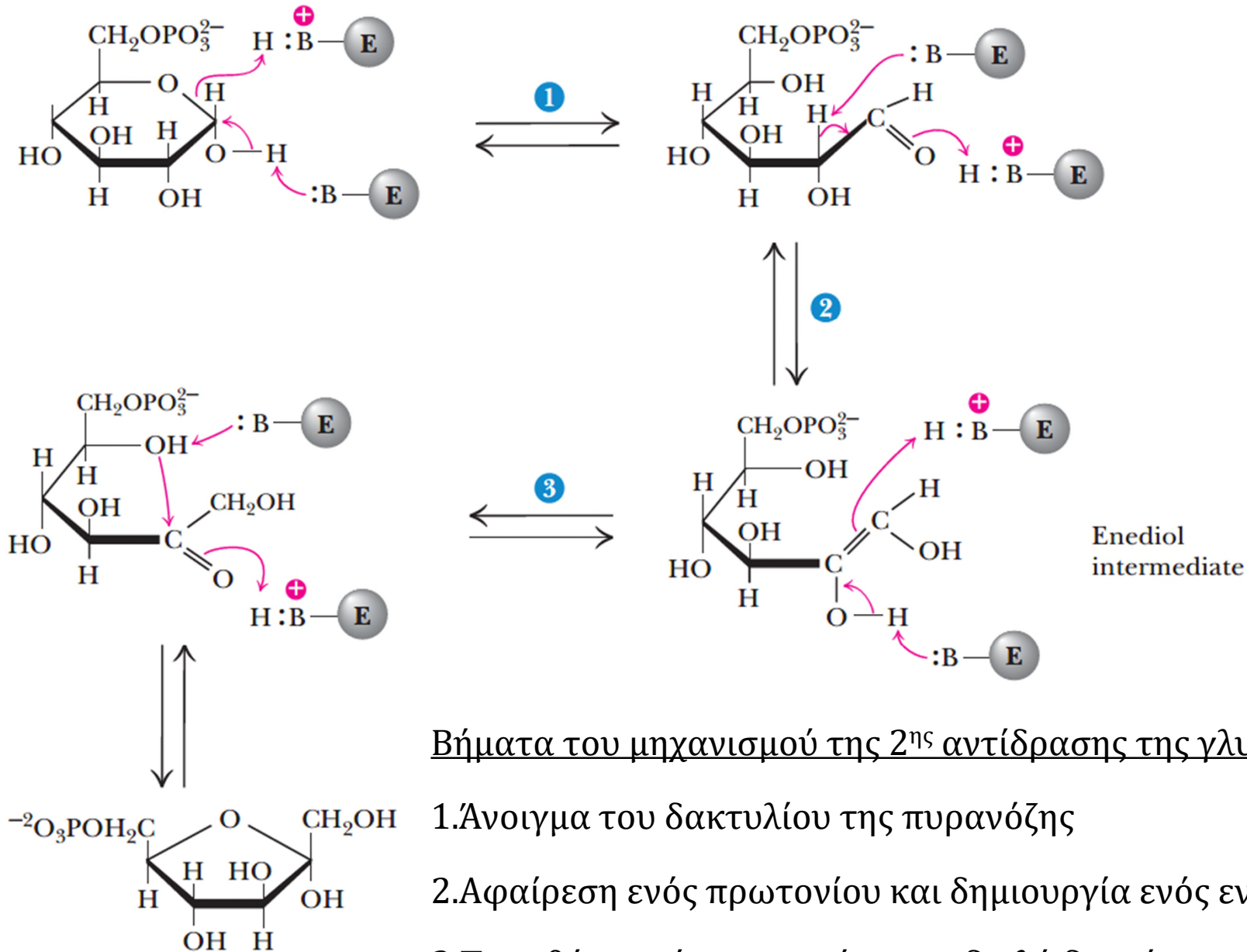
Αυτή η μικρή τιμή της ΔG σημαίνει ότι η αντίδραση βρίσκεται **κοντά στην ισορροπία** μέσα στο κύτταρο και **εύκολα αντιστρέφεται**.

2^η αντίδραση: Ισομερείωση της 6P-γλυκόζης

Μετακίνηση της καρβονυλικής ομάδας από τον C1 στον C2



2^η αντίδραση: Ισομερείωση της 6P-γλυκόζης

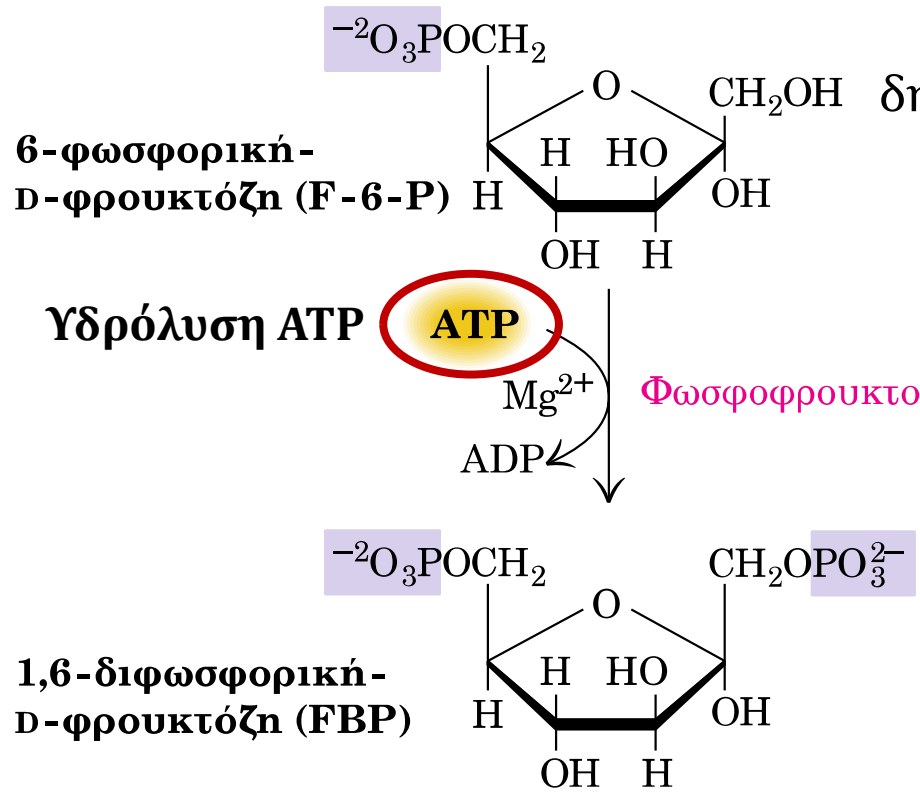


Βήματα του μηχανισμού της 2^{ης} αντίδρασης της γλυκόλυσης

1. Άνοιγμα του δακτυλίου της πυρανόζης
2. Αφαίρεση ενός πρωτονίου και δημιουργία ενός ενδιάμεσου ενεδιόλης
3. Προσθήκη ενός πρωτονίου στο διπλό δεσμό

3^η αντίδραση: Φωσφορυλίωση της 6P-φρουκτόζης

Η 6P-φρουκτόζη φωσφορυλιώνεται στον 1C και δημιουργείται **1,6-διφωσφορική φρουκτόζη (FBP)**



- Όπως η πρώτη αντίδραση δεσμεύει το κύτταρο να προσλάβει γλυκόζη, η αντίδραση αυτή **δεσμεύει το κύτταρο να μεταβολίζει τη γλυκόζη** παρά να τη μετατρέψει σε κάποιο άλλο σάκχαρο ή να την αποθηκεύει.
- Η μεγάλη διαφορά ελεύθερης ενέργειας της αντίδρασης, την καθιστά **την πιο σημαντική θέση ρύθμισης** στο γλυκολυτικό μονοπάτι.

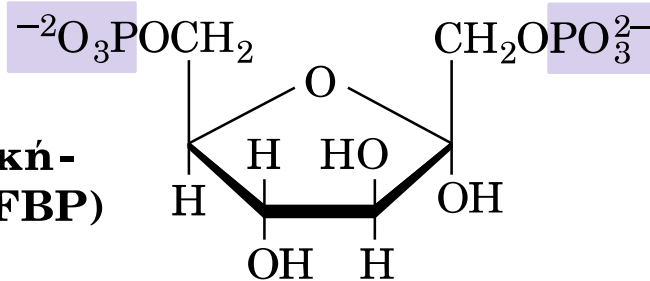
$$\Delta G = -18,8 \text{ kJ/mol}$$

Φωσφοφρουκτοκινάση = PFK

Η ισορροπία της αντίδρασης της φωσφοφρουκτοκινάσης βρίσκεται μετατοπισμένη πολύ δεξιά.

4^η αντίδραση: Αντίστροφη αλδολική συμπύκνωση

1,6-διφωσφορική-
D-φρουκτόζη (FBP)

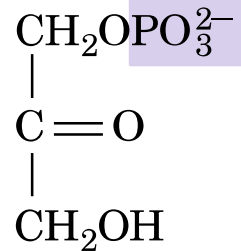


Αλδολική
διάσπαση

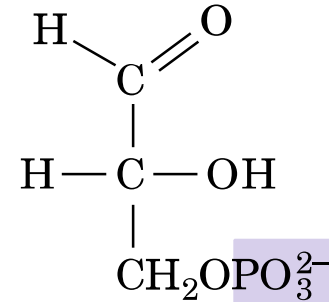
Αλδολάση της διφωσφορικής
φρουκτόζης 4

$$\Delta G = - 0,23 \text{ kJ/mol}$$

Διάσπαση μεταξύ
3^{ου} και 4^{ου} C



Φωσφορική
διϋδροξυακετόνη (DHAP)

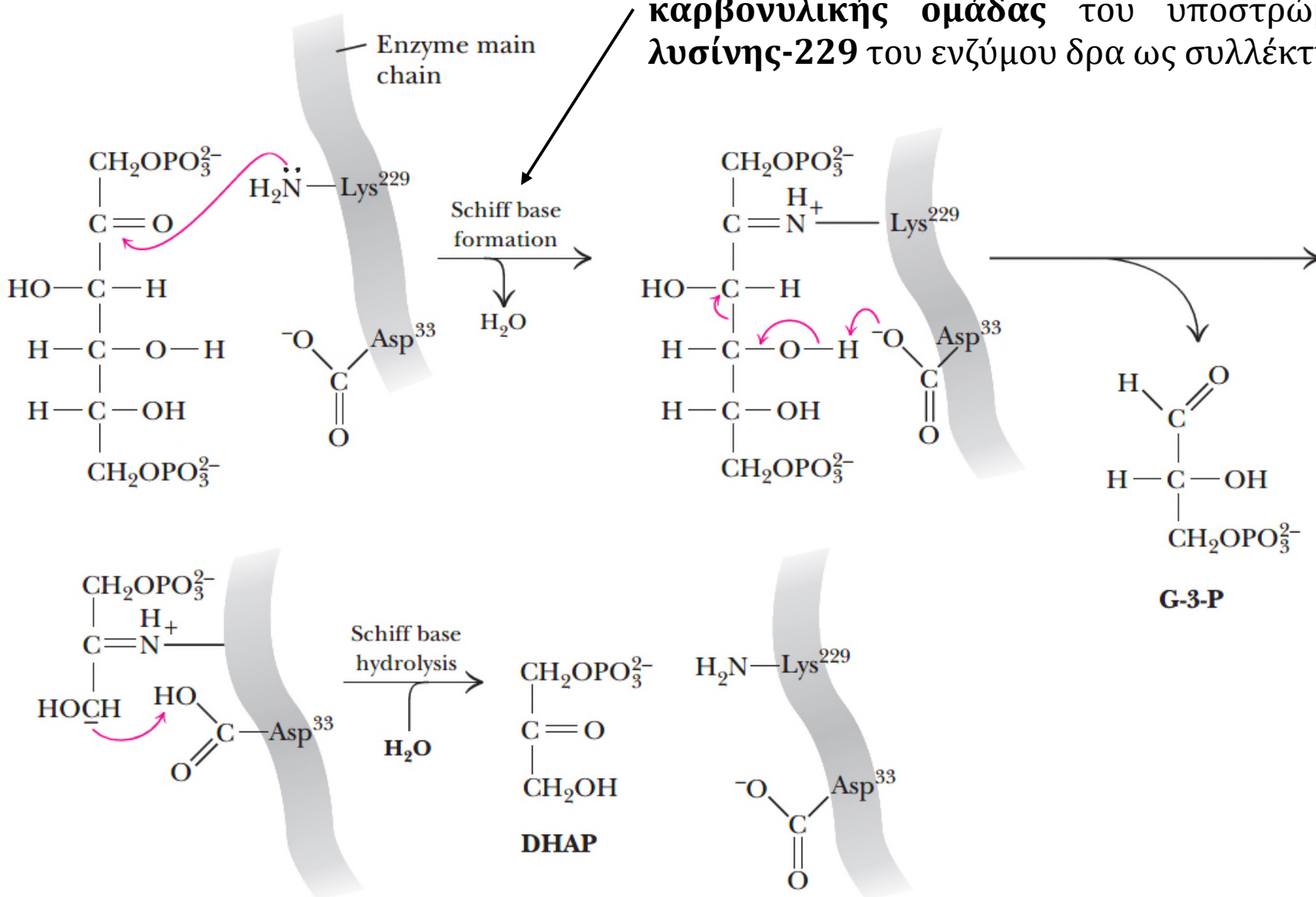


3-φωσφογλυκερική-
D-γλυκεραλδεϋδη
(G-3-P)

Σε φυσιολογικές συγκεντρώσεις, η
αντίδραση ουσιαστικά είναι σε ισορροπία.

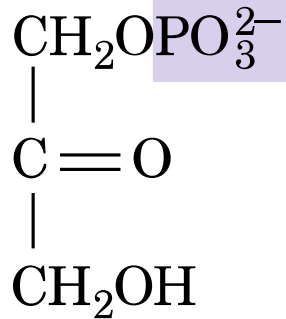
4^η αντίδραση: Αντίστροφη αλδολική συμπύκνωση

Η βάση Schiff που δημιουργείται μεταξύ της καρβονυλικής ομάδας του υποστρώματος και της λυσίνης-229 του ενζύμου δρα ως συλλέκτης ηλεκτρονίων.



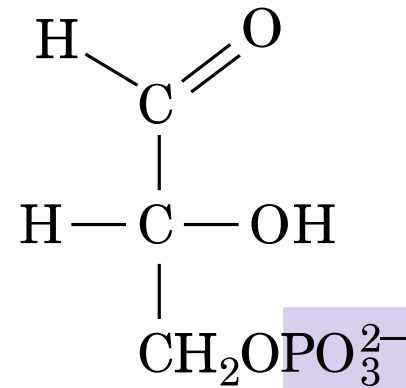
5^η αντίδραση: Ισομερείωση των φωσφορικών τριοζών

$$\Delta G = + 2,41 \text{ kJ/mol}$$



5

Ισομεράση
των φωσφορικών
τριοζών



96%

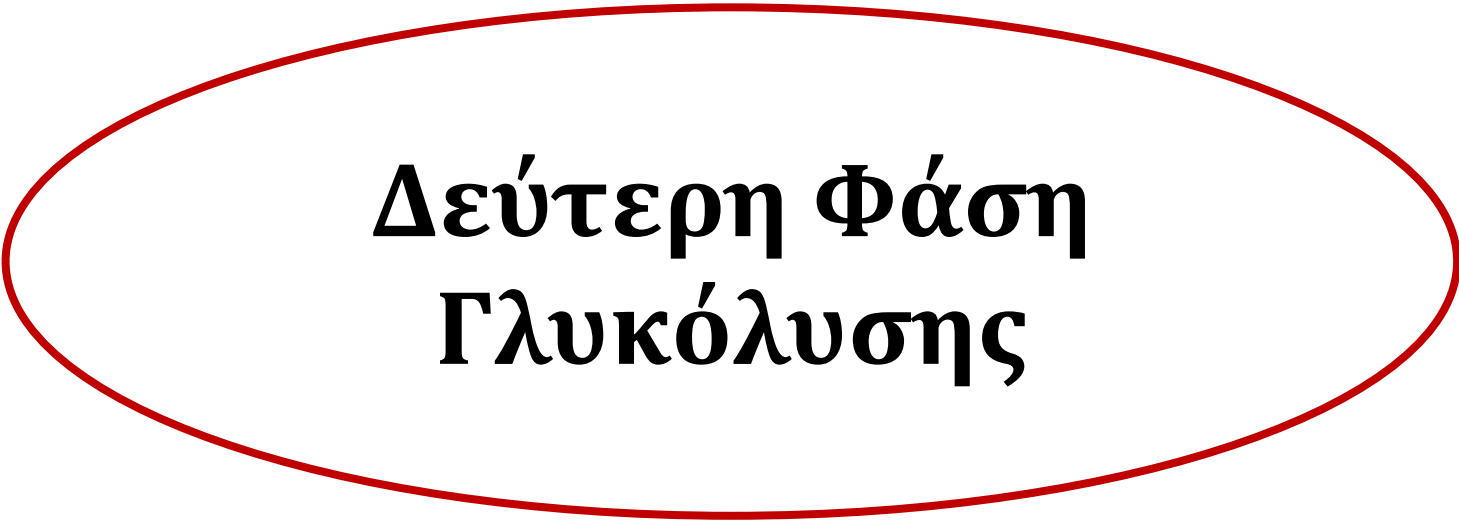
Φωσφορική
διϋδροξυακετόνη (DHAP)

3-φωσφογλυκερική-
D-γλυκεραλδεΐδη
(G-3-P)

4%

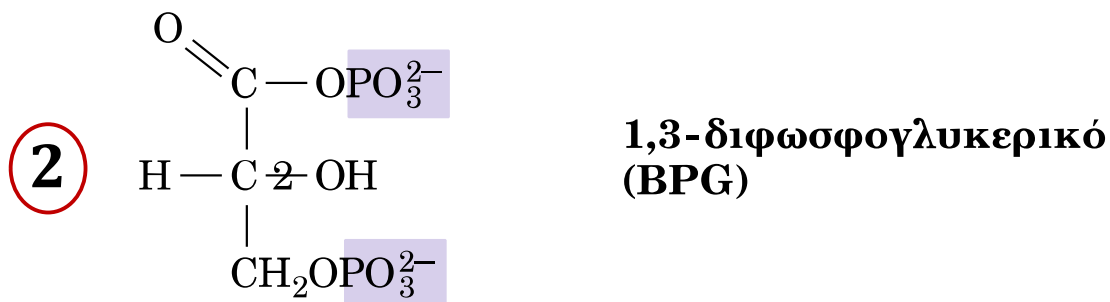
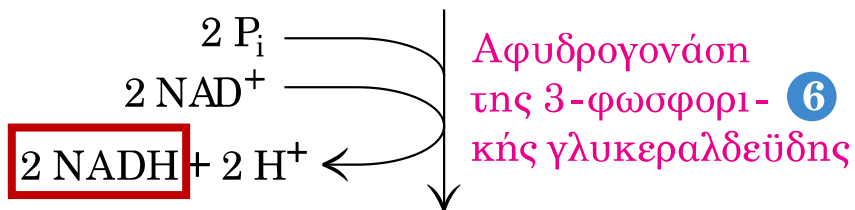
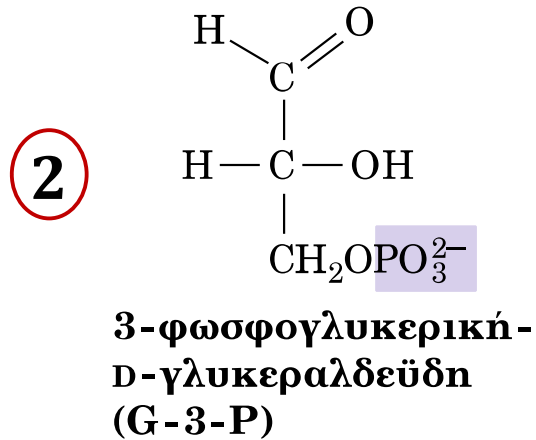
Μεταβολικά ενεργή μορφή

Επιτρέπει και στα δύο προϊόντα της αντίδρασης της αλδολάσης να συνεχίσουν στο γλυκολυτικό μονοπάτι και ουσιαστικά καθιστά τα άτομα άνθρακα C-1, C-2 και C-3 του αρχικού μορίου της γλυκόζης ισοδύναμα με τα C-6, C-5 και C-4, αντίστοιχα.



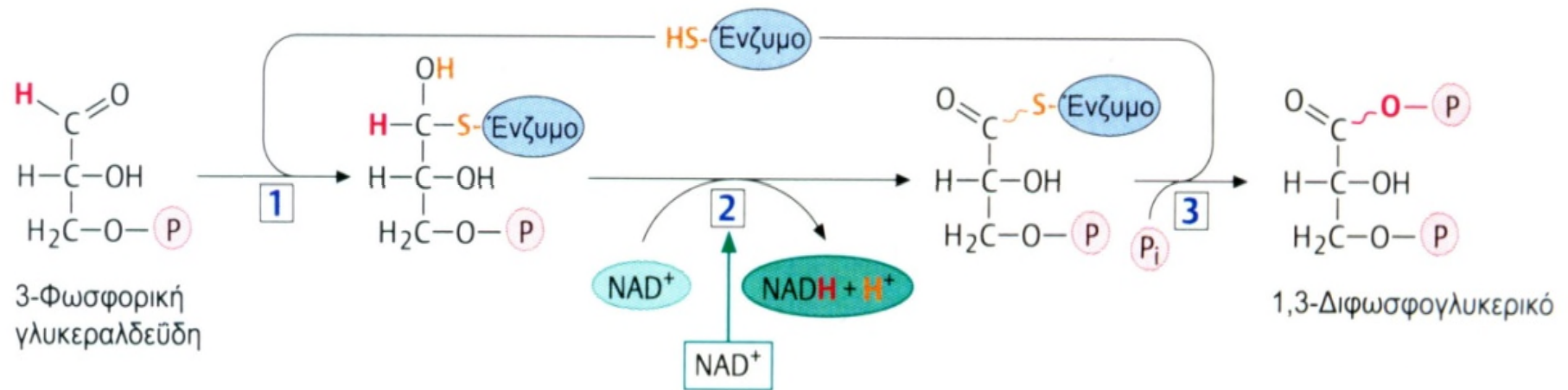
**Δεύτερη Φάση
Γλυκόλυσης**

6^η αντίδραση: Φωσφορυλίωση συζευγμένη με οξείδωση



- Η μοναδική οξειδοαναγωγική αντίδραση της γλυκόλυσης.
- Η ενέργεια που αποδίδεται από τη μετατροπή μιας αλδεΐδης σε καρβοξυλικό οξύ χρησιμοποιείται για την παραγωγή μιας φωσφορικής ένωσης υψηλής ενέργειας, του **1,3-διφωσφογλυκερικού (BPG)**, και την αναγωγή του NAD⁺.

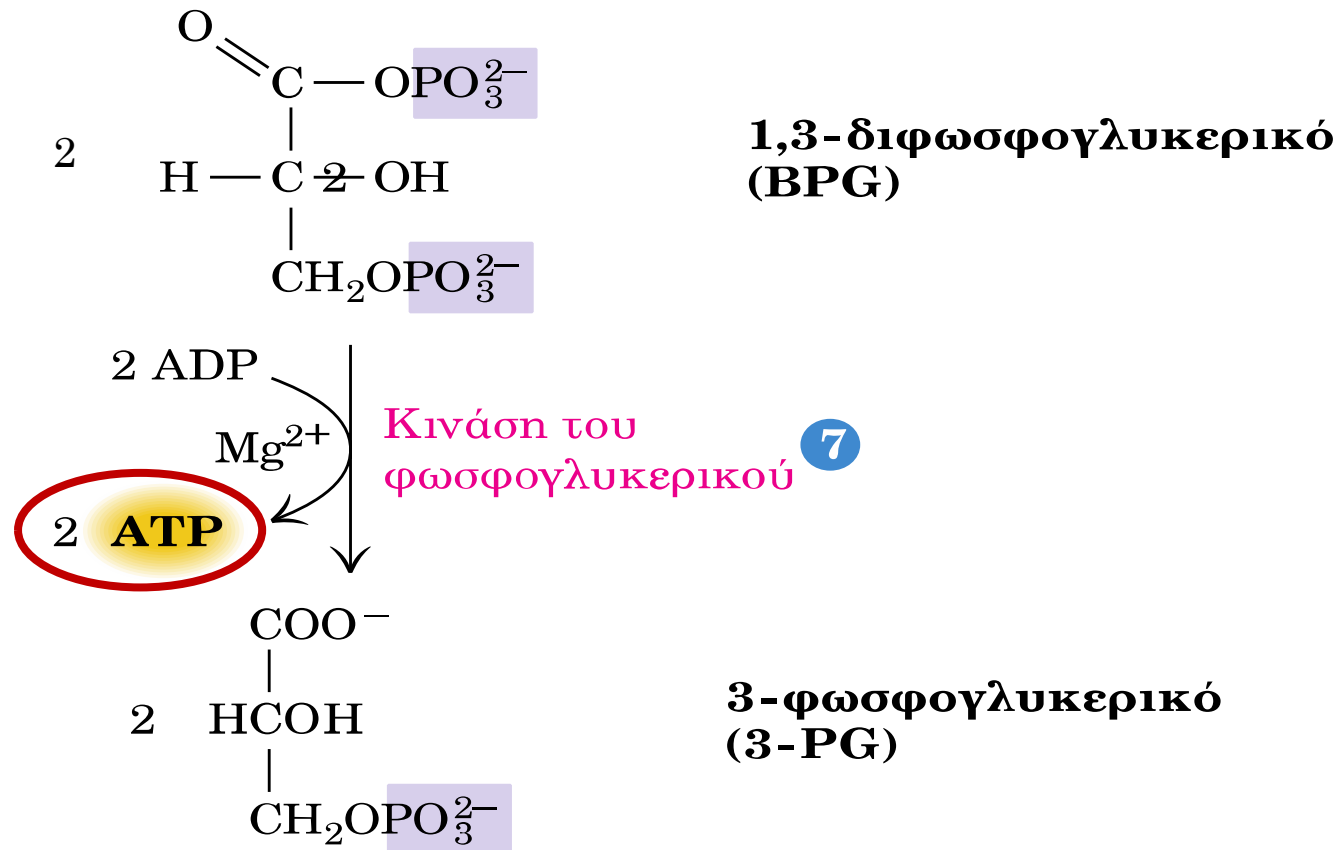
Μηχανισμός της αντίδρασης φωσφορυλίωσης του υποστρώματος με δημιουργία δεσμού υψηλής ενέργειας



1. Η αλδεΰδομάδα της 3P-γλυκεραλδεΐδης αντιδρά με την **σουλφυδρυλική ομάδα της Cys149** του ενζύμου και σχηματίζεται μια **ημιθειοακετάλη**.
2. Η δομή αυτή οξειδώνεται από το NAD⁺ που βρίσκεται συνδεδεμένο επάνω στο ένζυμο, οπότε σχηματίζεται ένας θειεστέρας πλούσιος σε ενέργεια.
3. Ο θειεστέρας φωσφολύεται από το P_i, οπότε απελευθερώνεται το 1,3-διφωσφογλυκερικό και αναγεννάται το ένζυμο.

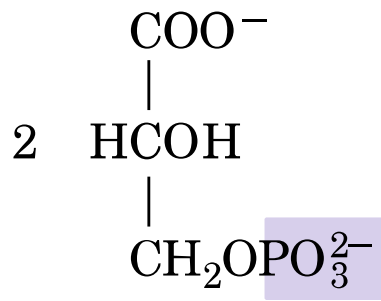
Το NADH που παράγεται πάνω στο ένζυμο είναι χαλαρότερα συνδεδεμένο και έτσι αντικαθίσταται από το NAD⁺ του διαλύματος.

7^η αντίδραση: Μεταφορά φωσφορικής ομάδας

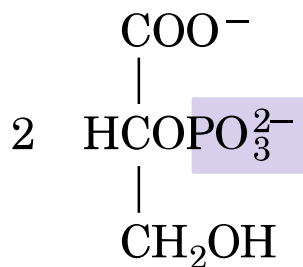


- Η **κινάση του φωσφογλυκερικού** μεταφέρει μία φωσφορική ομάδα από το 1,3-διφωσφογλυκερικό στο ADP για τον σχηματισμό ενός ATP.
- Παρά την πολύ αρνητική τιμή της ΔG° , η αντίδραση της κινάσης του φωσφογλυκερικού βρίσκεται σε ισορροπία στα ερυθροκύτταρα ($\Delta G = 0,1 \text{ kJ/mol}$).

8^η αντίδραση: Ενδομοριακή μετακίνηση φωσφορικής ομάδας



**3-φωσφογλυκερικό
(3-PG)**

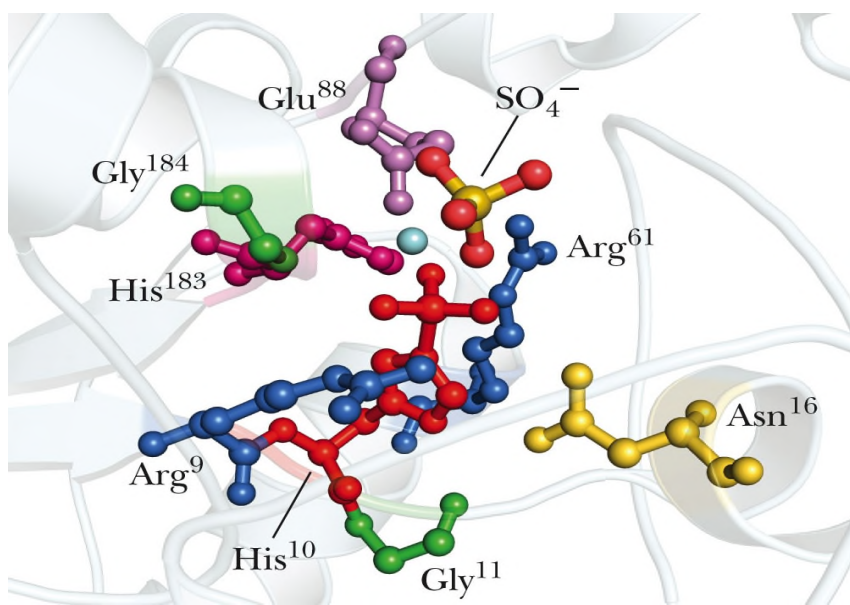
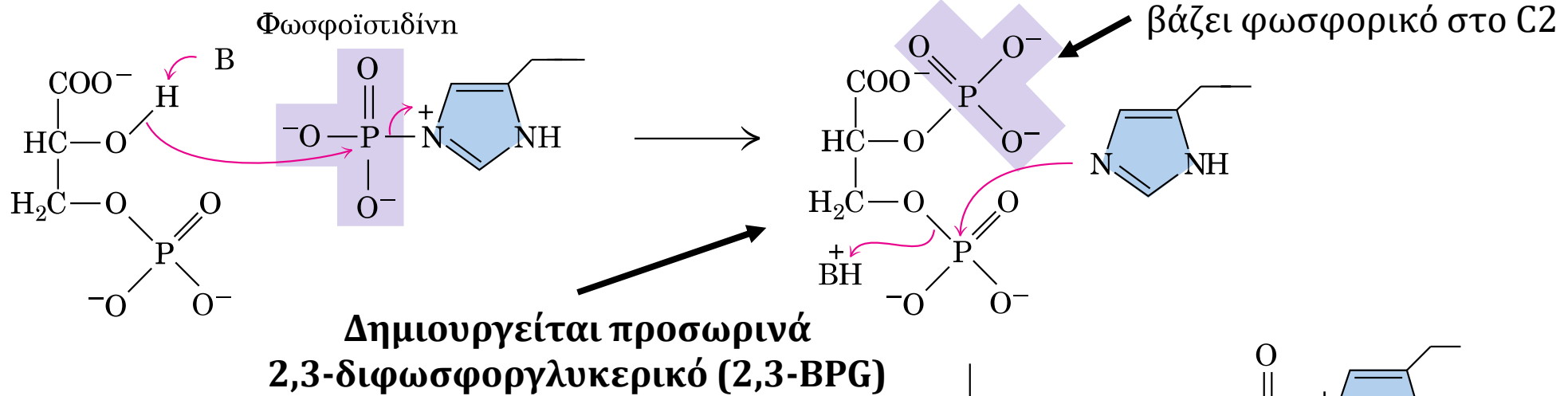


**2-φωσφογλυκερικό
(2-PG)**

Ο όρος **μουτάση** χρησιμοποιείται για ένζυμα, τα οποία καταλύουν τη μετακίνηση μιας λειτουργικής ομάδας μέσα σε ένα μόριο υποστρώματος.

Η διαφορά της ελεύθερης ενέργειας αυτής της αντίδρασης είναι πολύ μικρή υπό τις κυτταρικές συνθήκες ($\Delta G = 0,83 \text{ kJ/mol}$ στα ερυθροκύτταρα).

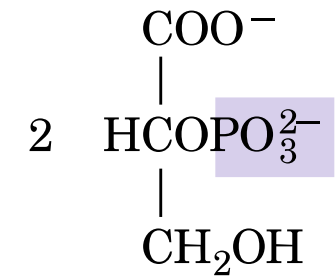
Μηχανισμός αντίδρασης της μούτάσης του φωσφογλυκερικού



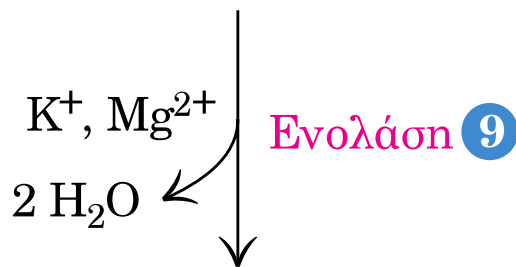
Η καταλυτική His¹⁸³ στο ενεργό κέντρο της **μούτάσης του φωσφογλυκερικού** της *E. coli*.

Το ένζυμο απαιτεί μια μικρή ποσότητα 2,3-BPG για να φωσφορυλιώσει την ιστιδίνη προτού προχωρήσει η αντίδραση.

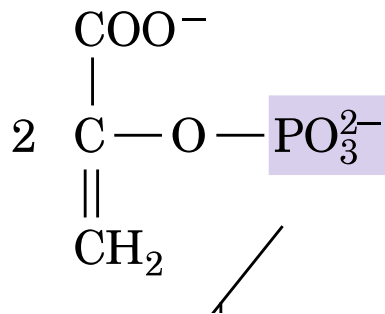
9^η αντίδραση: Αφυδάτωση



**2-φωσφογλυκερικό
(2-PG)**

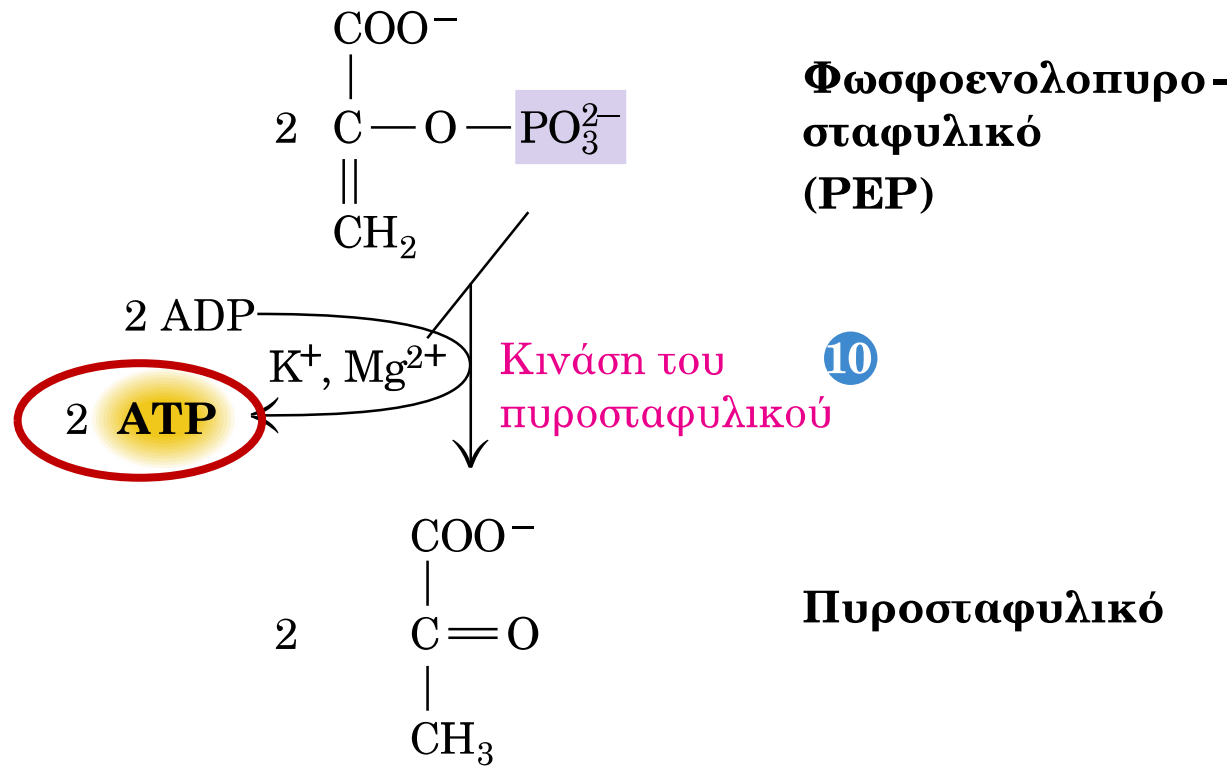


- Η αντίδραση αυτή σχηματίζει ένα φωσφορικό υψηλής ενέργειας κατά την προετοιμασία για τη σύνθεση του ATP.
- Σε κυτταρικές συνθήκες η ΔG είναι πολύ κοντά στο μηδέν.



**Φωσφοενολοπυρο-
σταφυλικό
(PEP)**

10^η αντίδραση: Μεταφορά φωσφορικής ομάδας



- Η K_{eq} στους 25°C είναι $3,63 \times 10^5$ και είναι σαφές ότι η αντίδραση της κινάσης του πυροσταφυλικού είναι μετατοπισμένη πολύ προς τα δεξιά.
- Η πολύ υψηλή αρνητική τιμή ΔG (στα ερυθροκύτταρα, -23,0 kJ/mol) καθιστά την αντίδραση κατάλληλο στόχο **ρύθμισης της γλυκόλυσης**.

Αντιδράσεις της γλυκόλυσης

Βήμα	Αντίδραση
1	Γλυκόζη + ATP → 6P-γλυκόζη + ADP + H ⁺
2	6P-γλυκόζη ⇌ 6P-φρουκτόζη
3	6P-φρουκτόζη + ATP → 1,6P-φρουκτόζη + ADP + H ⁺
4	1,6P-φρουκτόζη ⇌ DHAP + 3P-γλυκεραλδεΐδη
5	DHAP ⇌ 3P-γλυκεραλδεΐδη
6	3P-γλυκεραλδεΐδη + P _i + NAD⁺ ⇌ 1,3-διφωσφογλυκερικό + NADH + H ⁺
7	1,3-διφωσφογλυκερικό + ADP ⇌ 3-φωσφογλυκερικό + ATP
8	3-φωσφογλυκερικό ⇌ 2-φωσφογλυκερικό
9	2-φωσφογλυκερικό ⇌ φωσφο-ενολοπυροσταφυλικό + H ₂ O
10	φωσφο-ενολοπυροσταφυλικό + ADP + H ⁺ → πυροσταφυλικό + ATP

Αντιδράσεις της γλυκόλυσης

Βήμα	Αντίδραση
1	Γλυκόζη + ATP → 6P-γλυκόζη + ADP + H ⁺
2	6P-γλυκόζη ⇌ 6P-φρουκτόζη
3	6P-φρουκτόζη + ATP → 1,6-διφωσφορική φρουκτόζη + ADP + H ⁺
4	1,6-διφωσφορική φρουκτόζη ⇌ φωσφορική διυδροξυακετόνη + 3P-γλυκεραλδεΐδη
5	φωσφορική διυδροξυακετόνη ⇌ 3P-γλυκεραλδεΐδη
6	3P-γλυκεραλδεΐδη + P _i + NAD⁺ ⇌ 1,3-διφωσφογλυκερικό + NADH + H ⁺
7	1,3-διφωσφογλυκερικό + ADP ⇌ 3-φωσφογλυκερικό + ATP
8	3-φωσφογλυκερικό ⇌ 2-φωσφογλυκερικό
9	2-φωσφογλυκερικό ⇌ φωσφο-ενολοπυροσταφυλικό + H ₂ O
10	φωσφο-ενολοπυροσταφυλικό + ADP + H ⁺ → πυροσταφυλικό + ATP

