

ΙΑΤΡΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ



Π.ΜΟΥΤΣΑΤΣΟΥ

Καθηγήτρια Κλινικής Βιοχημείας-Ιατρικής Χημείας



- ▶ Αγαπητοί φοιτητές,
- ▶ Θα θέλαμε να σας ενημερώσουμε ότι η αντιγραφή, καταγραφή, αναπαραγωγή, μετάδοση ή διανομή με οποιοδήποτε τρόπο, του συνόλου ή μέρους των ηλεκτρονικών μαθημάτων, χωρίς προηγούμενη ρητή γραπτή συγκατάθεση του διδάσκοντος δεν επιτρέπεται βάσει νόμου.
- ▶ Το ίδιο ισχύει και για τις διαφάνειες/παρουσιάσεις που αναρτώνται στην ηλεκτρονική τάξη του μαθήματος, οι οποίες είναι στη διάθεσή σας για προσωπική χρήση και εκπαιδευτικούς σκοπούς.
- ▶

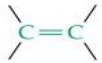

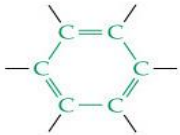
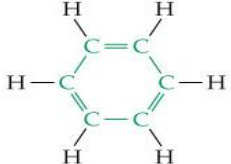
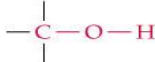
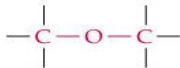



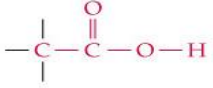
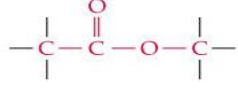
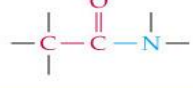
ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΑ ΒΙΟΜΟΡΙΑ

ΜΕΡΟΣ Β'

ΠΡΟΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΕΣ ΓΝΩΣΕΙΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

- Λειτουργικές ομάδες-οικογένειες οργανικών ενώσεων (αλκοόλες, αμίνες, αλδεΐδες, κετόνες, καρβοξυλικά οξέα)
- Χημικές αντιδράσεις μεταξύ των λειτουργικών ομάδων (δημιουργία εστέρα, αιθέρα, ανυδρίτη κ.ά)
- Χημικοί δεσμοί (δεσμός υδρογόνου, ιοντικοί δεσμοί, υδρόφοβος δεσμός, πολικός κ.ά)
- Ταξινόμηση οργανικών ενώσεων
- Ισομέρεια (Συντακτική ισομέρεια, Γεωμετρική ισομέρεια, Στερεοϊσομέρεια)
- Στερεοχημεία-Τρισδιάστατη διευθέτηση των λειτουργικών ομάδων στο χώρο

TABLE 23.2 Some Important Families of Organic Molecules

Family Name	Functional Group Structure	Simple Example	Name	Name Ending
Alkane	(contains only C—H and C—C single bonds)	CH ₃ CH ₃	Ethane	-ane
Alkene		H ₂ C=CH ₂	Ethene (Ethylene)	-ene
Alkyne		H—C≡C—H	Ethyne (Acetylene)	-yne
Arene (aromatic)			Benzene	None
Alcohol		CH ₃ OH	Methanol	-ol
Ether		CH ₃ OCH ₃	Dimethyl ether	ether
Amine		CH ₃ NH ₂	Methylamine	-amine
Aldehyde		CH ₃ CH	Ethanal (Acetaldehyde)	-al
Ketone		CH ₃ CCH ₃	Propanone (Acetone)	-one
Carboxylic acid		CH ₃ COH	Ethanoic acid (Acetic acid)	-oic acid
Ester		CH ₃ COCH ₃	Methyl ethanoate (Methyl acetate)	-oate
Amide		CH ₃ CNH ₂	Ethanamide (Acetamide)	-amide

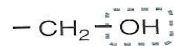
ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΕΣ
ΟΜΑΔΕΣ



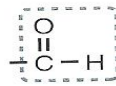
ΟΙΚΟΓΕΝΕΙΕΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ
ΕΝΩΣΕΩΝ

*The bonds whose connections aren't specified are assumed to be attached to carbon or hydrogen atoms in the rest of the molecule.

Ομάδες Άνθρακα-Οξυγόνου



Αλκοόλη



Αλδεύδη



Κετόνη



Καρβοξυλικό οξύ

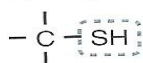


Αιθέρας



Οξικός ανυδρίτης

Ομάδες Άνθρακα-Θείου

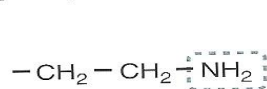


Ομάδα σουλφυδρυλίων

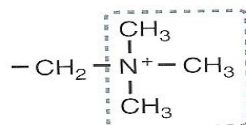


Δισουλφιδικός

Ομάδες Άνθρακα-Αζώτου



Αμινομάδα



Τεταρτοταγής αμίνη

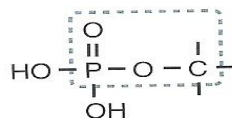
Εστέρες και αμίδια



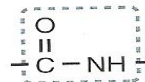
Εστέρας



Θειεστέρας



Φωσφορικός εστέρας



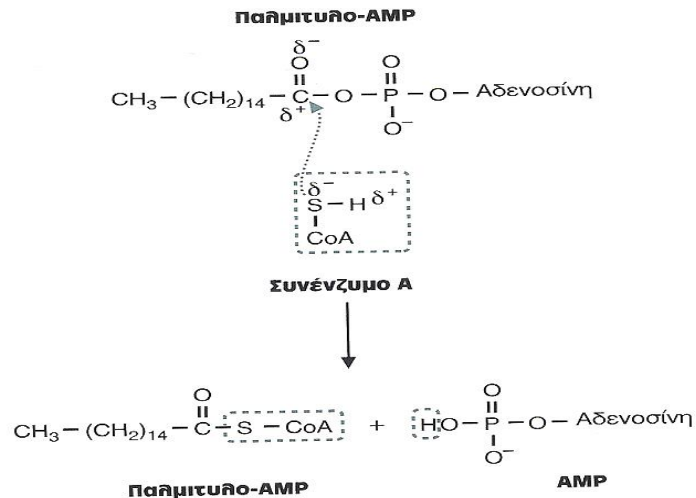
Αμίδιο

ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΕΣ ΟΜΑΔΕΣ

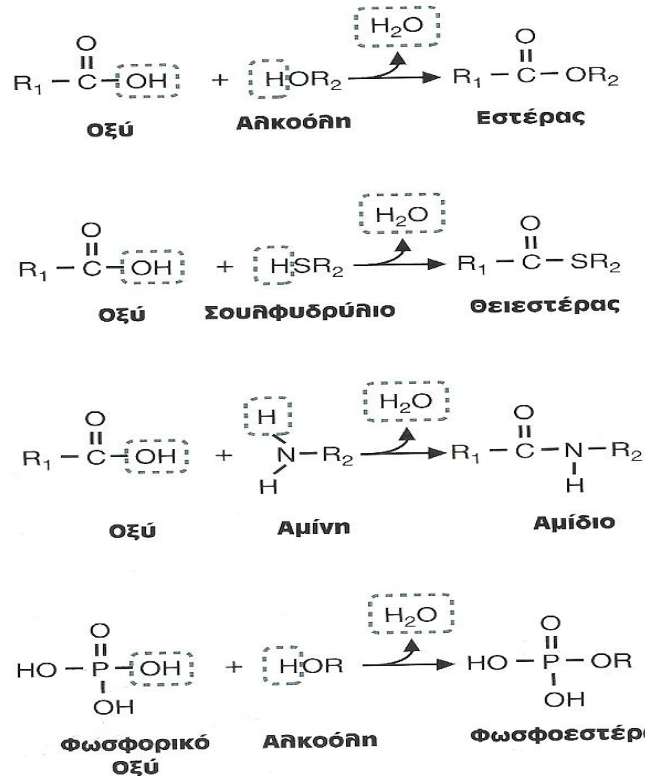


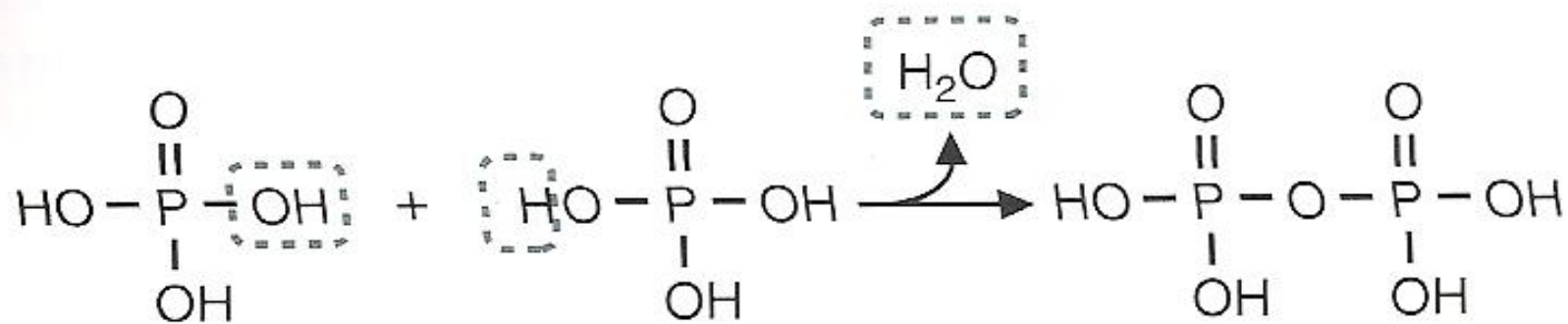
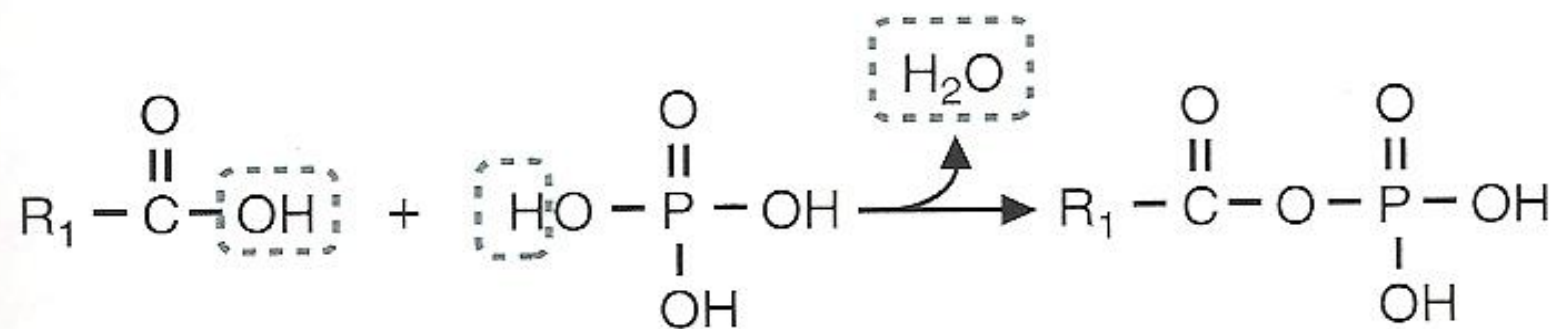
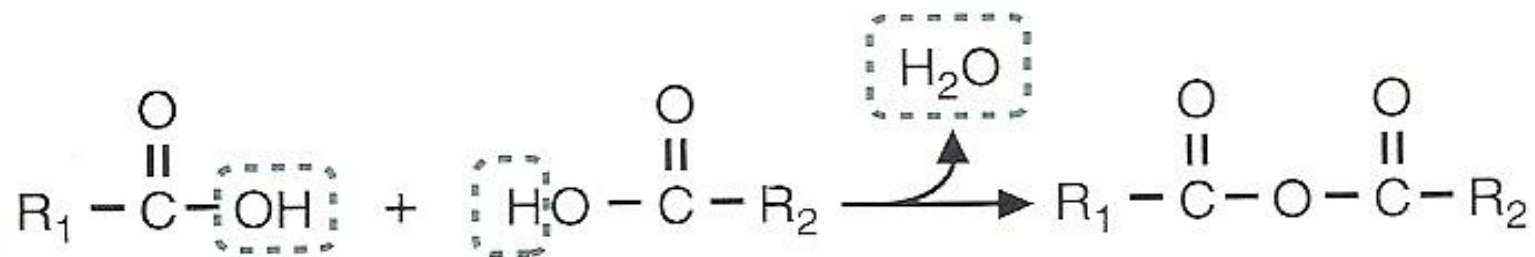
ΟΙΚΟΓΕΝΕΙΕΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΜΕΤΑΞΥ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΩΝ ΟΜΑΔΩΝ



Σχήμα 5.6. Σχηματισμός ενός λιπαρού ακυλο-CoA.



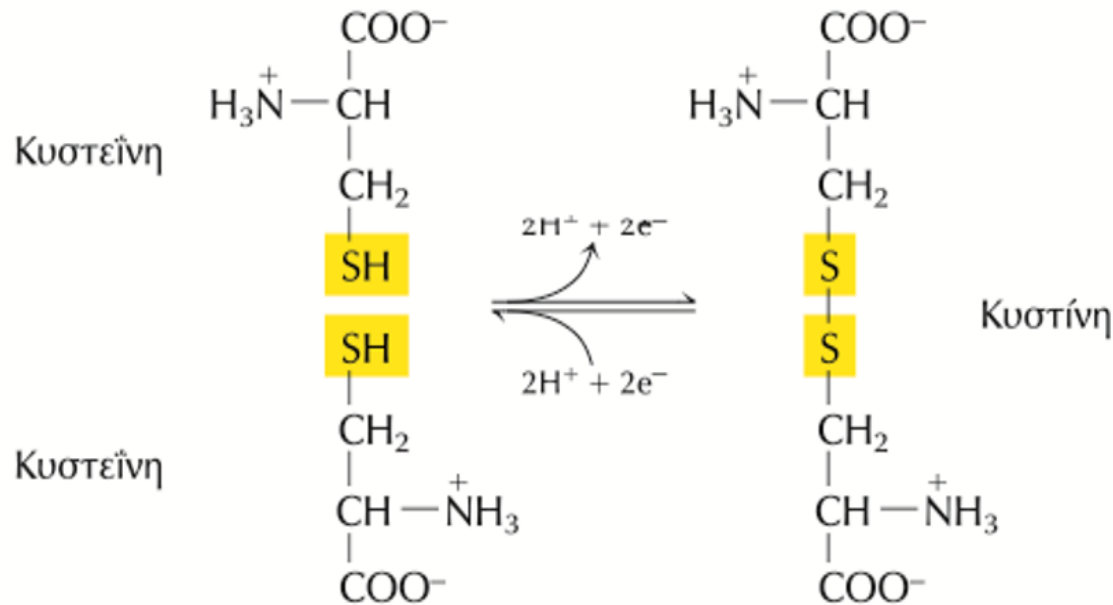


οξύ

οξύ

Ανυδρίτης

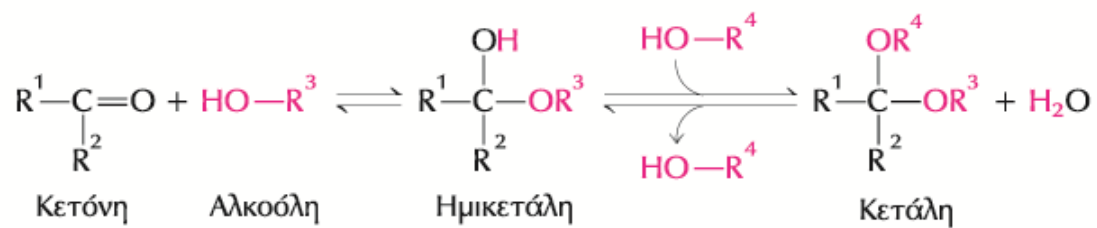
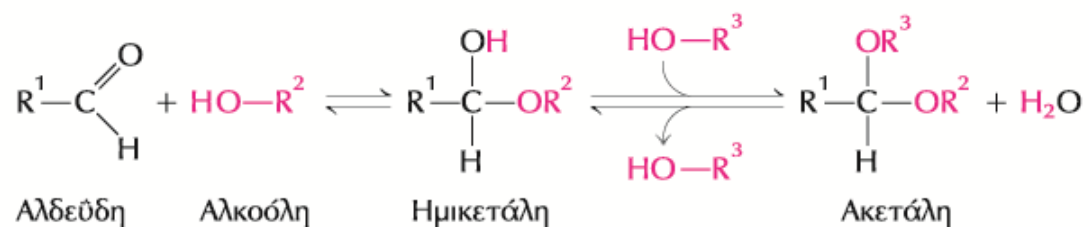
ΜΕ ΤΗΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΔΥΟ ΣΟΥΛΦΥΔΡΥΛΙΩΝ (SH) ΣΧΗΜΑΤΙΖΕΤΑΙ Ο ΔΙΣΟΥΛΦΙΔΙΚΟΣ ΔΕΣΜΟΣ ΣΗΜΑΝΤΙΚΟΣ ΣΤΗ ΔΟΜΗ ΠΡΩΤΕΪΝΩΝ



ΕΙΚΟΝΑ 3-7 Αντιστρεπτός σχηματισμός ενός δισουλφυδρικού δεσμού με οξείδωση δύο μορίων κυστεΐνης. Οι δισουλφυδρικοί δεσμοί μεταξύ καταλοίπων Cys σταθεροποιούν τη δομή πολλών πρωτεϊνών.

ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΗΜΙΑΚΕΤΑΛΗΣ ΚΑΙ ΚΕΤΑΛΗΣ

ΣΗΜΑΝΤΙΚΟ ΣΤΗ ΔΟΜΗ ΜΟΝΟΣΑΚΧΑΡΙΤΩΝ ΚΑΙ ΔΙΣΑΚΧΑΡΙΤΩΝ



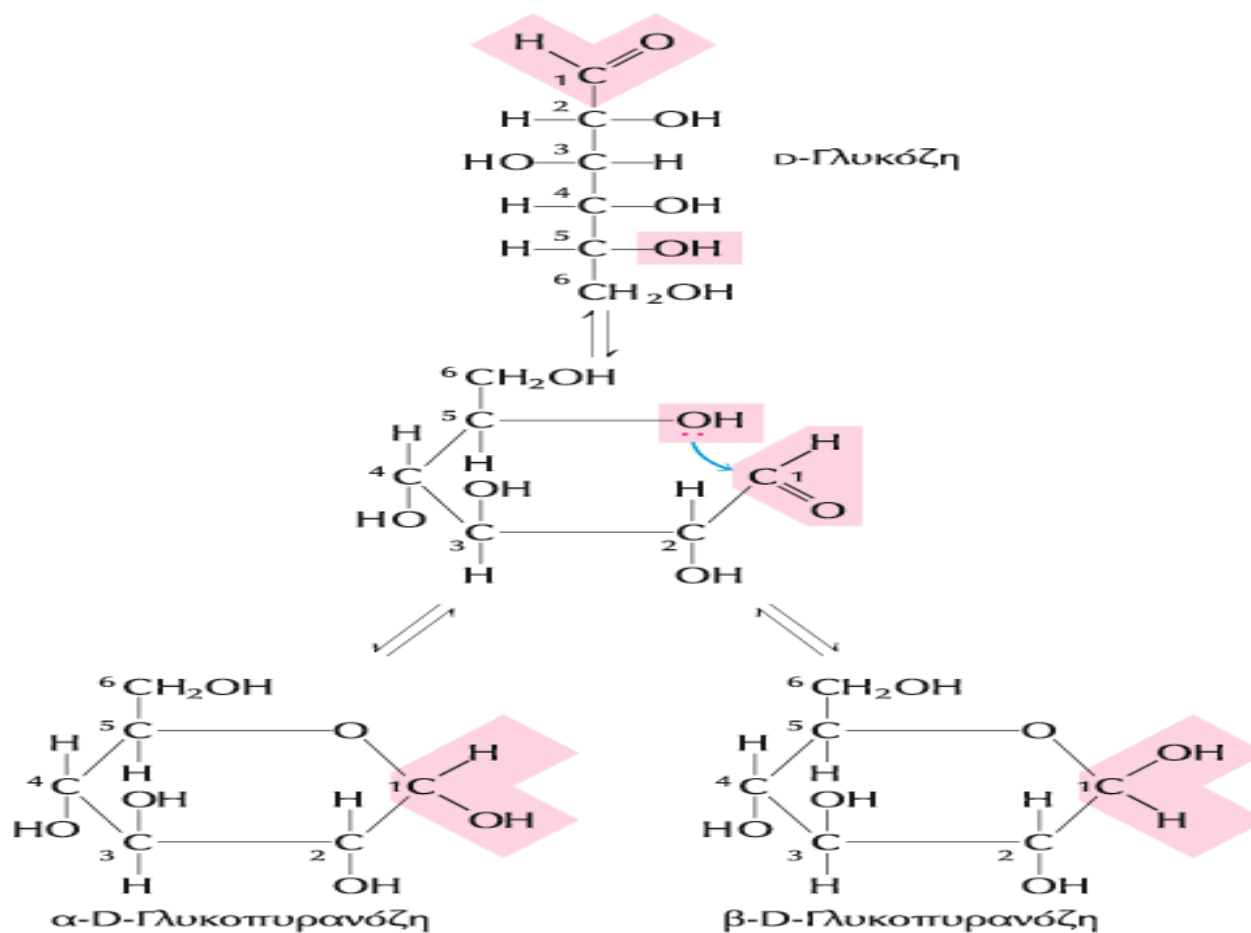
ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ

ΓΙΑ ΤΗΝ ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΩΝ ΠΑΡΑΠΑΝΩ
ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ/ΔΕΣΜΩΝ
ΣΤΗΝ ΔΟΜΗ ΤΩΝ ΒΙΟΜΟΡΙΩΝ

ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΟΜΟΙΟΠΟΛΙΚΩΝ ΔΕΣΜΩΝ

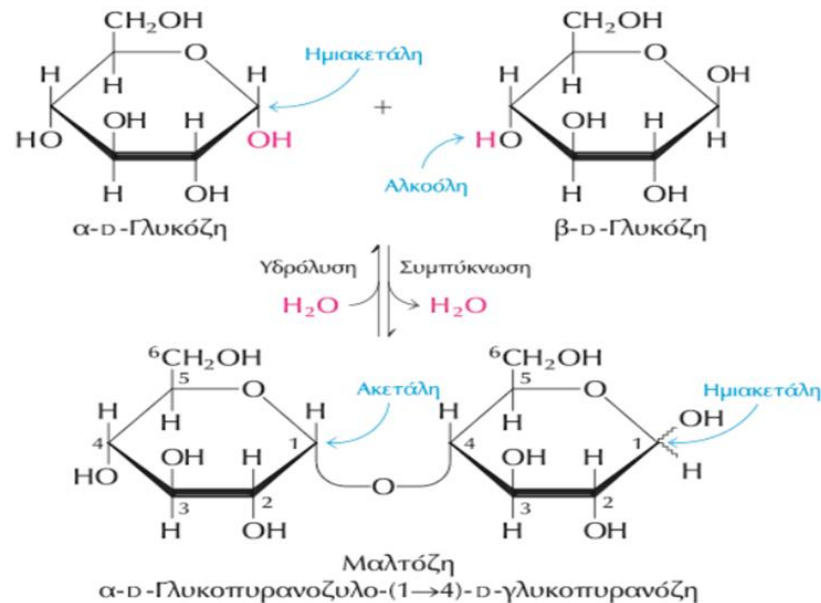
αμιδικός, φωσφοεστερικός, φωσφοανυδριτικός,
γλυκοζιτικός, δισουλφιδικός

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 1
ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΓΛΥΚΟΖΗΣ
ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΜΕΤΑΞΥ $-CH=O$ ΚΑΙ $-OH$
ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΗΜΙΑΚΕΤΑΛΗΣ-ΚΥΚΛΟΠΟΙΗΣΗ ΓΛΥΚΟΖΗΣ



ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 2

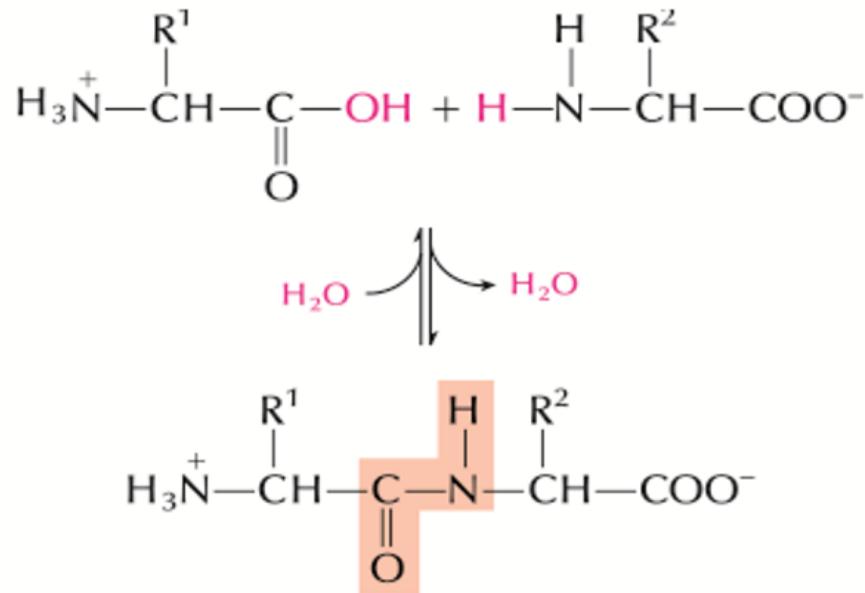
ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΔΙΣΑΚΧΑΡΙΤΩΝ / ΠΟΛΥΣΑΚΧΑΡΙΤΩΝ (ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΓΛΥΚΟΖΙΤΙΚΟΥ ΔΕΣΜΟΥ)



ΕΙΚΟΝΑ 7-10 Σχηματισμός μαλτόζης. Ένας δισακχαρίτης σχηματίζεται από δύο δισακχαρίτες (εδώ, δύο μόρια D-γλυκόζης), όταν μια -OH (αλκοόλη) ενός μορίου γλυκόζης (δεξιά) συμπυκνωθεί με την ενδομοριακή ημισακετάλη του άλλου μορίου γλυκόζης (αριστερά), οπότε αφαιρείται H_2O και δημιουργείται ένας γλυκοζιτικός δεσμός. Η αντίστροφη αντίδραση είναι υδρόλυση: επίθεση του H_2O στο γλυκοζιτικό δεσμό. Το μόριο της μαλτόζης διατηρεί μια αναγωγική ημισακετάλη στο άτομο C-1, το οποίο δεν εμπλέκεται στο γλυκοζιτικό δεσμό. Επειδή οι α και οι β μορφές της ημισακετάλης αλληλομετατρέπονται με πολυστροφισμό, μερικές φορές οι δεσμοί σε αυτή τη θέση αναπαρίστανται με κυματιστές γραμμές (όπως εδώ), υποδηλώνοντας ότι η δομή μπορεί να είναι είτε α είτε β.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 3

Η ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ «ΟΞΥ ΚΑΙ ΑΜΙΝΗ» ΣΧΗΜΑΤΙΖΕΙ ΠΕΠΤΙΔΙΚΟ ΔΕΣΜΟ ΣΗΜΑΝΤΙΚΟ ΣΤΗ ΔΟΜΗ ΠΕΠΤΙΔΙΩΝ / ΠΡΩΤΕΙΝΩΝ

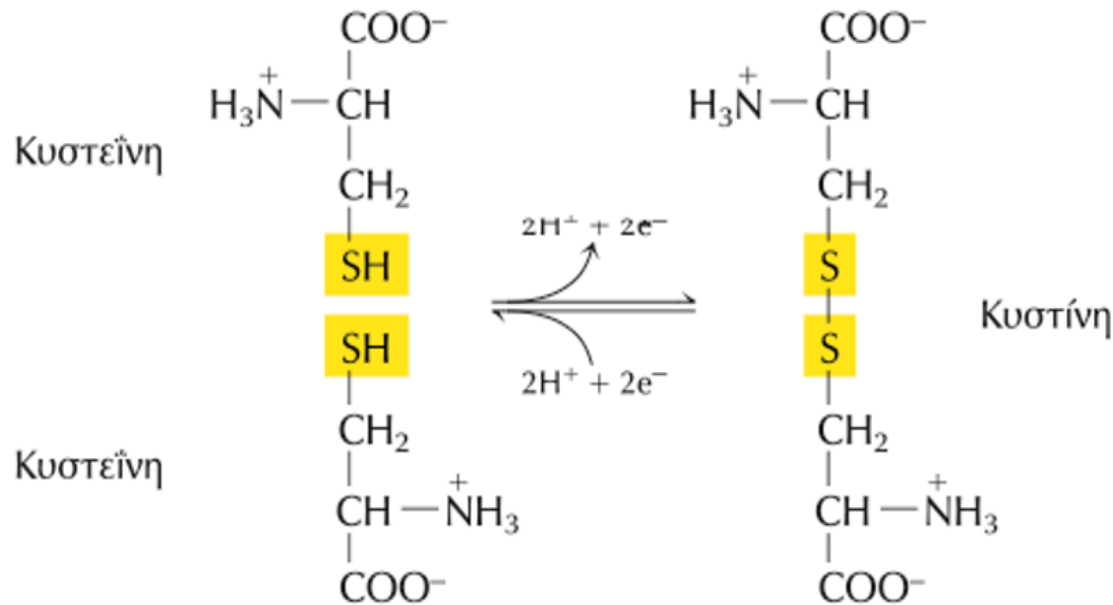


ΕΙΚΟΝΑ 3-13 Σχηματισμός ενός πεπτιδικού δεσμού με συμπύκνωση. Η α-αμινομάδα ενός αμινοξέος (εκείνου με την ομάδα R²) δρα ως πυρηνόφιλο και εκτοπίζει την υδροξυλομάδα ενός άλλου αμινοξέος (με την ομάδα R¹), σχηματίζοντας έναν πεπτιδικό δεσμό (σκιασμένος με κίτρινο χρώμα). Οι αμινομάδες είναι καλά πυρηνόφιλα, ενώ η υδροξυλομάδα απομακρύνεται δύσκολα. Σε κανονικό pH, η αντίδραση αυτή ουσιαστικά δεν συμβαίνει.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 4

Η ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΔΥΟ ΣΟΥΛΦΥΔΡΥΛΙΩΝ (SH) ΣΧΗΜΑΤΙΖΕΙ ΔΙΣΟΥΛΦΙΔΙΚΟ ΔΕΣΜΟ

ΣΗΜΑΝΤΙΚΟ ΣΤΗ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ ΤΩΝ ΠΡΩΤΕΙΝΩΝ



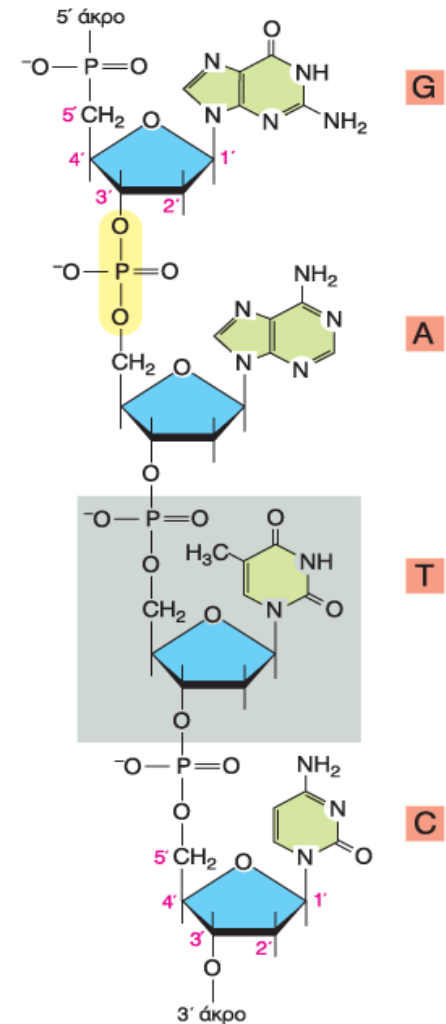
ΕΙΚΟΝΑ 3-7 Αντιστρεπτός σχηματισμός ενός δισουλφυδρικού δεσμού με οξείδωση δύο μορίων κυστεΐνης. Οι δισουλφυδρικοί δεσμοί μεταξύ καταλοίπων Cys σταθεροποιούν τη δομή πολλών πρωτεϊνών.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 5

ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΕΛΙΚΑΣ DNA

Η ΣΗΜΑΣΙΑ ΦΩΣΦΟΕΣΤΕΡΙΚΟΥ/ΦΩΣΦΟΔΙΕΣΤΕΡΙΚΟΥ ΔΕΣΜΟΥ

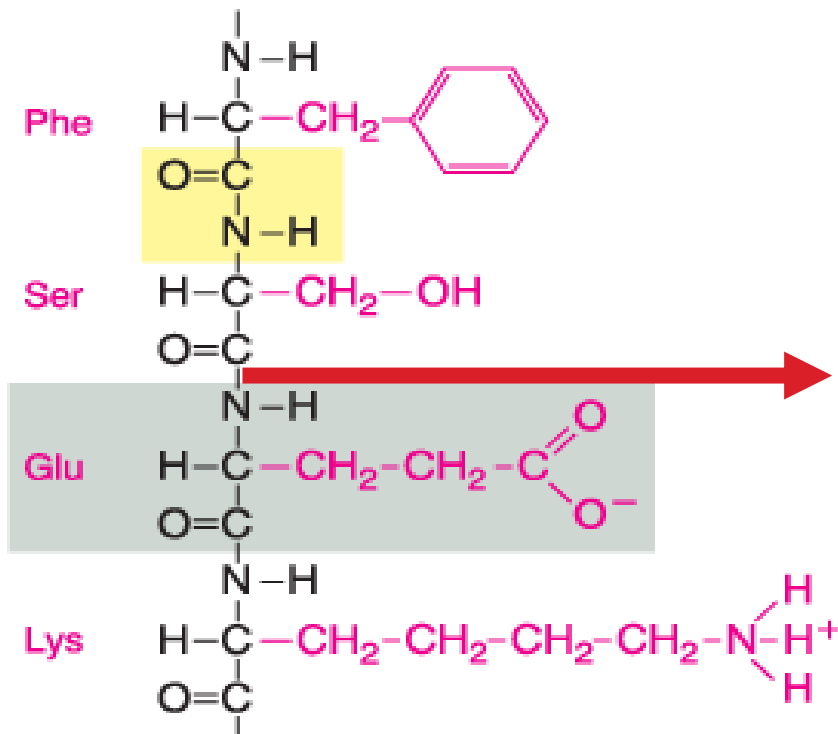
Εικόνα 2-25. Ένα μικρό μέρος της αλυσίδας ενός μορίου του δεοξυριβονουκλεϊνικού οξέος (DNA), αποτελούμενο από τέσσερα κατάλοιπα νουκλεοτιδίων. Ένας από τους φωσφοδιεστερικούς δεσμούς οι οποίοι συνδέουν γειτονικά κατάλοιπα νουκλεοτιδίων επισημαίνεται με κίτρινο χρώμα, ενώ ένα από τα νουκλεοτίδια αποδίδεται σκιασμένο γκρι. Τα νουκλεοτίδια συνδέονται μεταξύ τους με ένα φωσφοδιεστερικό δεσμό ανάμεσα σε συγκεκριμένα άτομα άνθρακα της ριβόζης, γνωστά ως 5' και 3' άτομα. Γι' αυτό, το ένα άκρο μιας πολυνουκλεοτιδικής αλυσίδας (5' άκρο) θα έχει μια ελεύθερη φωσφορική ομάδα, ενώ το άλλο (3' άκρο) είναι μια ελεύθερη ομάδα υδροξυλίου. Ένα από τα νουκλεοτίδια περιβάλλεται από γκριζό περίγραμμα, ένας φωσφοδιεστερικός δεσμός που σχηματίζεται από μία φωσφορική ρίζα του ενός νουκλεοτιδίου όταν συνδέεται με το επόμενο νουκλεοτίδιο έχει σκιασθεί με κίτρινο χρώμα. Η γραμμική αλληλουχία των νουκλεοτιδίων μιας πολυνουκλεοτιδικής αλυσίδας συνήθως αποδίδεται με το μονογραμματικό κώδικα των νουκλεοτιδίων. Επίσης, η αλληλουχία πάντοτε διαβάζεται από το 5' άκρο. Στο παράδειγμα της εικόνας, η αλληλουχία είναι: G-A-T-C.



ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 6

ΠΕΠΤΙΔΙΚΟΣ ΔΕΣΜΟΣ –ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΤΕΤΡΑΠΕΠΤΙΔΙΟΥ

αμινοτελικό άκρο της
πολυπεπτιδικής αλυσίδας



Πεπτιδικός δεσμός

καρβοξυτελικό άκρο της
πολυπεπτιδικής αλυσίδας

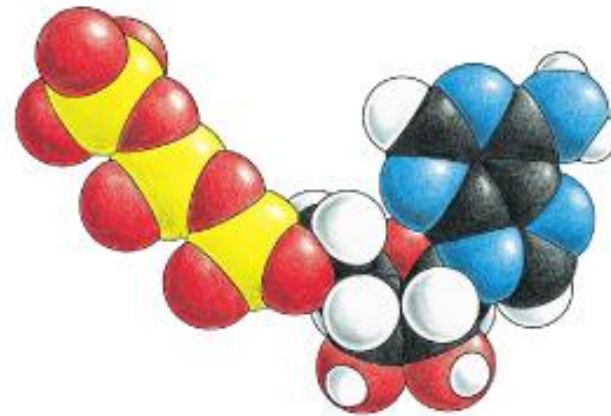
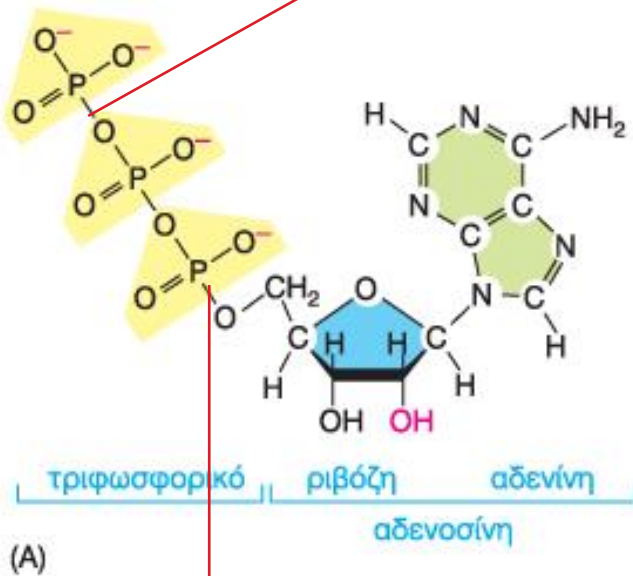
ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 7

ΔΟΜΗ ΑΤΡ

ΣΥΜΜΕΤΕΧΟΥΝ ΟΙ ΔΕΣΜΟΙ: ΦΩΣΦΟΕΣΤΕΡΙΚΟΣ, ΦΩΣΦΟΑΝΥΔΡΙΤΙΚΟΣ, ΓΛΥΚΟΖΙΤΙΚΟΣ

ΑΤΡ

Φωσφο-ανυδριτικός δεσμός



(B)

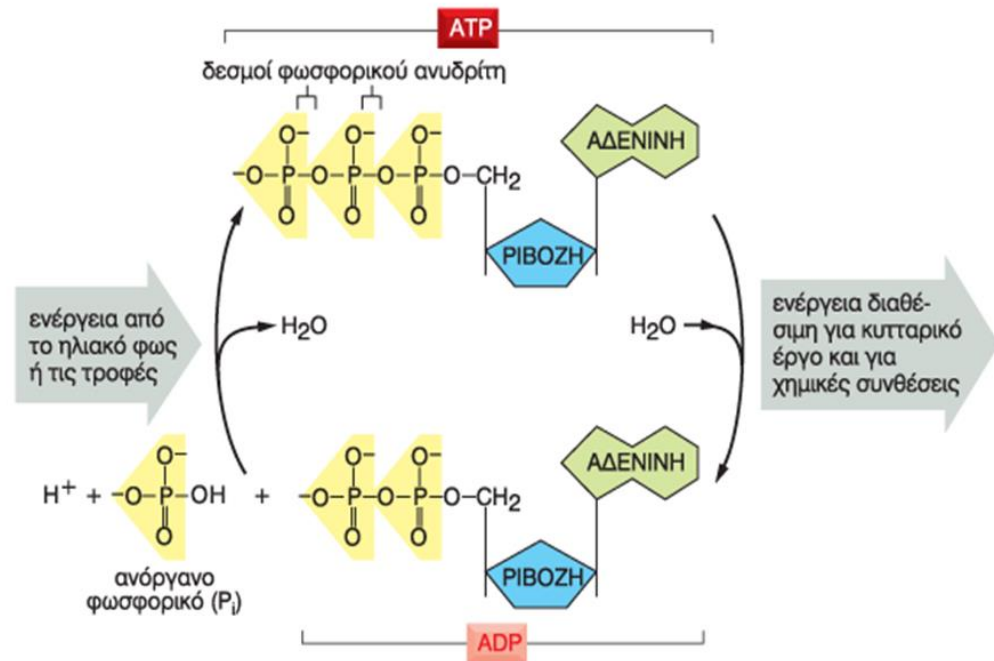
Φωσφο-εστερικός δεσμός

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 8

ΔΟΜΗ ΑΤΡ

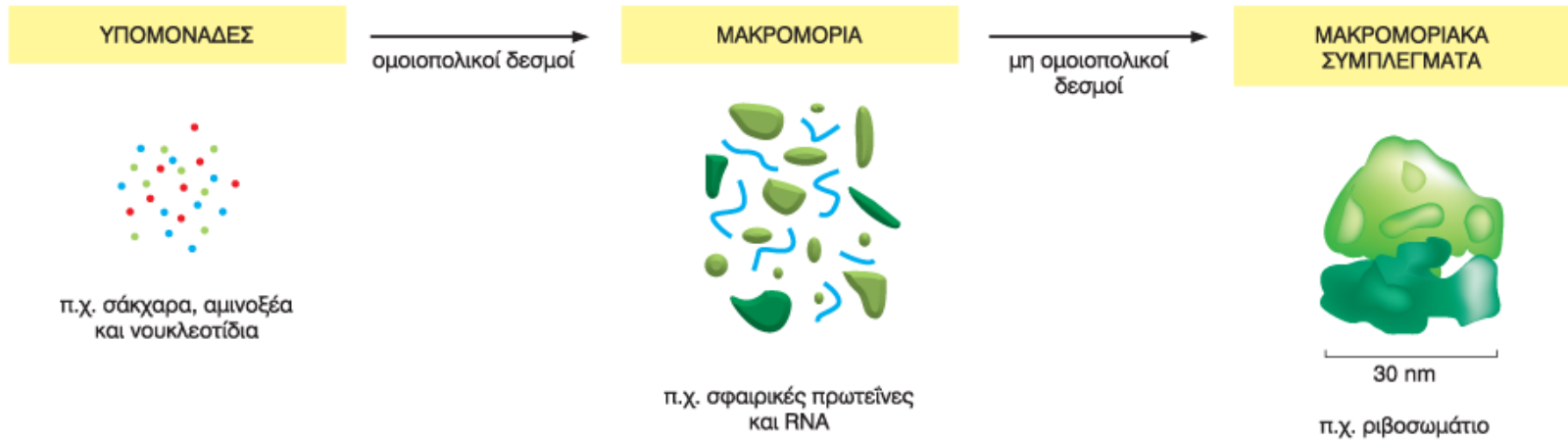
ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ/ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΔΕΣΜΩΝ – ΑΠΕΛΕΥΘΕΡΩΣΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Εικόνα 2-24. Το μόριο του ΑΤΡ λειτουργεί ως φορέας ενέργειας στα κύτταρα. Ο σχηματισμός του ΑΤΡ από το ΑΔΡ και ανόργανο φωσφορικό είναι μια αντίδραση που απαιτεί ενέργεια. Η αντίδραση αυτή είναι συζευγμένη με την οξειδωση των συστατικών των τροφών (στα ζωικά κύτταρα, τους μύκητες και ορισμένα βακτήρια) ή με τη δέσμευση του φωτός (στα φυτικά κύτταρα και σε ορισμένα βακτήρια), δηλαδή με δύο διεργασίες που απελευθερώνουν ενέργεια. Η υδρόλυση του ΑΤΡ σε ΑΔΡ και ανόργανο φωσφορικό παρέχει την ενέργεια που ωθεί πολλές κυτταρικές αντιδράσεις. Συλλογικά, αυτές οι αντιδράσεις σχηματίζουν τον κύκλο του ΑΤΡ.



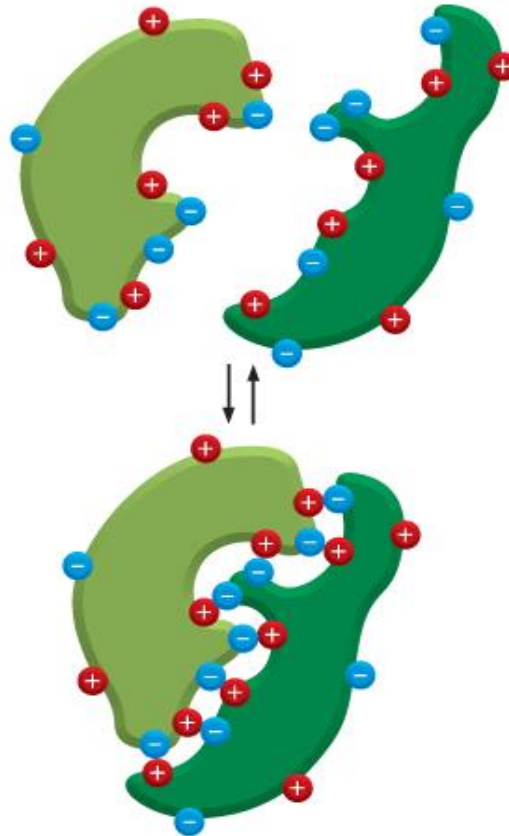
ΜΙΚΡΑ ΜΟΡΙΑ ΣΥΝΔΕΟΝΤΑΙ ΣΕ ΜΑΚΡΟΜΟΡΙΑ

Η ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΩΝ ΟΜΟΙΟΠΟΛΙΚΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΔΕΣΜΩΝ



Εικόνα 2-33. Μικρά μόρια συνδέονται για το σχηματισμό μακρομορίων, τα οποία συναρμολογούνται σε μεγάλα μακρομοριακά σύμπλοκα. Οι υπομονάδες, οι πρωτεΐνες και ένα ριβοσωμάτιο είναι σχεδιασμένα σε κλίμακα. Το ριβοσωμάτιο είναι μέρος του εξοπλισμού που χρησιμοποιεί το κύτταρο για την παρασκευή πρωτεϊνών. Κάθε ριβοσωμάτιο αποτελείται περίπου από 90 μακρομόρια (πρωτεΐνες και μόρια RNA) και μπορεί να παρατηρηθεί με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. (βλέπε Εικόνα 7-30).

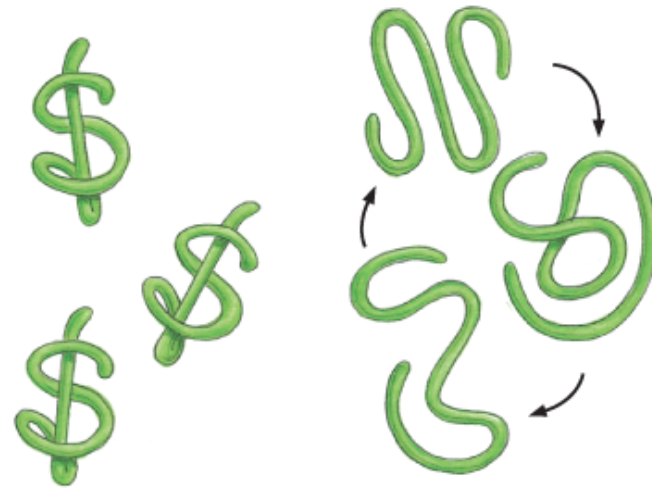
Η ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΩΝ ΑΣΘΕΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΔΕΣΜΩΝ (ΜΗ ΟΜΟΙΟΠΟΛΙΚΩΝ) ΣΤΗΝ ΣΤΕΡΕΟΔΟΜΗ/ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΒΙΟΜΟΡΙΩΝ



Εικόνα 2-13. Μεγάλα μόρια όπως οι πρωτεΐνες συνδέονται μεταξύ τους μέσω συμπληρωματικών φορτίων που φέρουν στις επιφάνειές τους.

Η ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΩΝ ΑΣΘΕΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΔΕΣΜΩΝ ΣΤΗ ΔΟΜΗ ΤΩΝ ΒΙΟΜΟΡΙΩΝ

Εικόνα 2-31. Οι περισσότερες πρωτεΐνες και πολλά μόρια RNA πτυχώνονται σε μια ιδιαίτερα σταθερή τρισδιάστατη δομή ή διαμόρφωση. Αν διαταραχθούν οι ασθενείς δεσμοί που συγκρατούν αυτή τη διαμόρφωση, τότε το μόριο θα μετατραπεί σε μια ευέλικτη αλυσίδα, η οποία, συνήθως, δεν έχει βιολογική αξία.



μια σταθερή,
πτυχωμένη διαμόρφωση

πολλές ασταθείς
διαμορφώσεις

Η ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΔΕΣΜΩΝ (ΜΗ ΟΜΟΙΟΠΟΛΙΚΩΝ) ΣΤΗΝ ΔΟΜΗ / ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΤΩΝ ΒΙΟΜΟΡΙΩΝ

ΣΧΕΣΗ ΔΟΜΗΣ-ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ

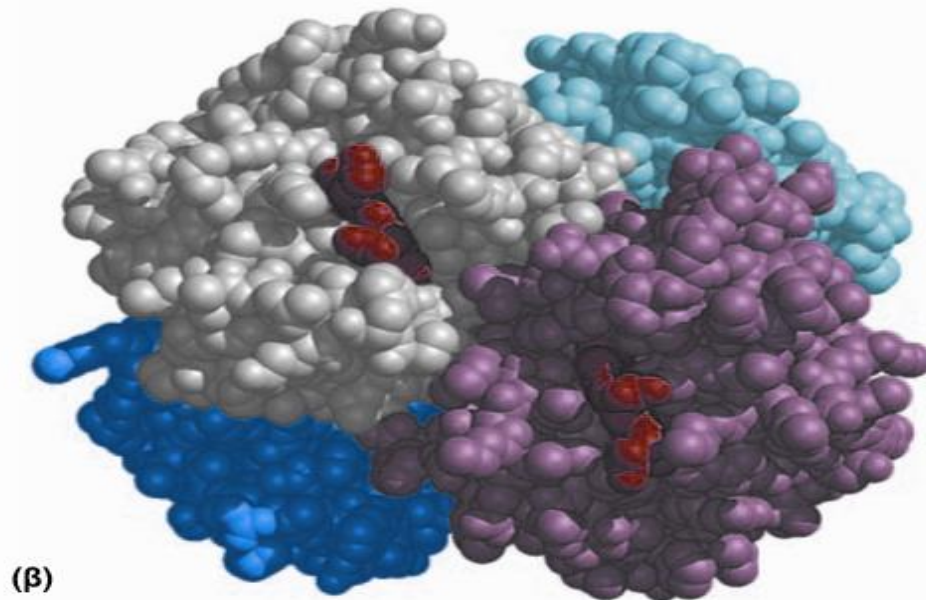
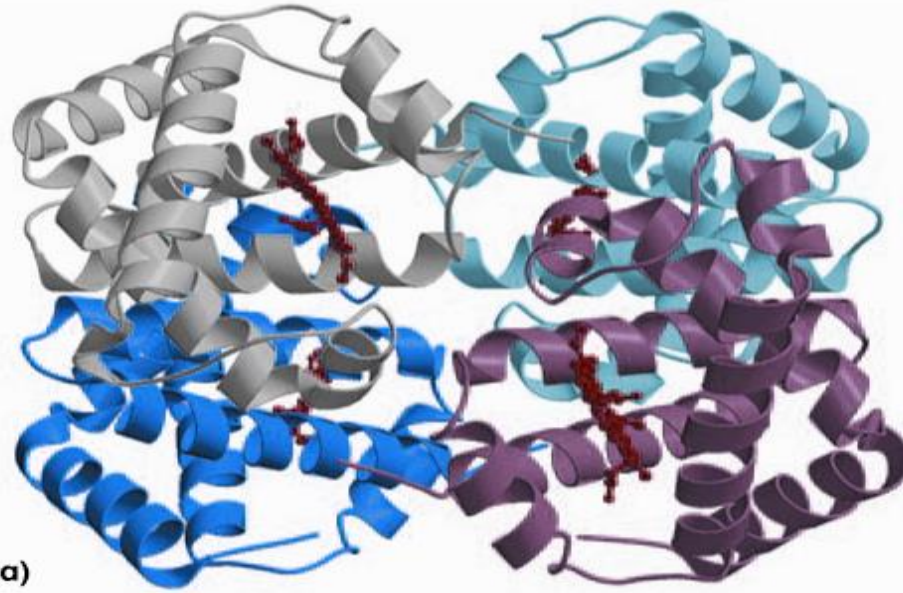
Η χημική ταυτότητα ενός βιομορίου καθορίζεται από τη χημεία των λειτουργικών ομάδων και τη μεταξύ τους αλληλεπίδραση. Αυτά τελικά καθορίζουν τη τρισδιάστατη διεύθυνση των βιομορίων στο χώρο.

Η Χημική Ταυτότητα και Τρισδιάστατη Δομή Καθορίζει την Λειτουργία του Βιομορίου

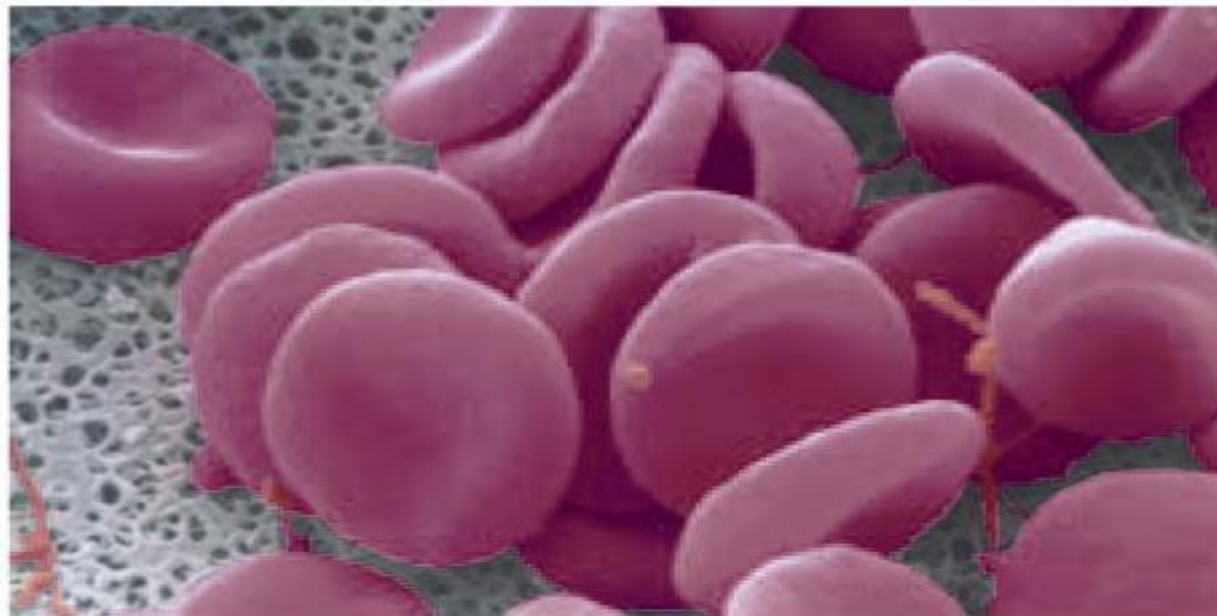
ΑΛΛΑΓΗ ΣΤΗΝ ΧΗΜΙΚΗ ΤΑΥΤΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΤΡΙΣΔΙΑΣΤΑΤΗ ΔΟΜΗ ΔΙΑΤΑΡΑΣΣΕΙ ΤΗΝ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΤΟΥ ΒΙΟΜΟΡΙΟΥ ΜΕ ΣΥΝΕΠΕΙΑ ΤΗΝ ΕΜΦΑΝΙΣΗ ΝΟΣΗΜΑΤΟΣ

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ Η ΑΙΜΟΣΦΑΙΡΙΝΗ
ΔΙΑΤΑΡΑΧΗ ΣΤΗ ΧΗΜΙΚΗ ΔΟΜΗ ΤΗΣ ΠΡΩΤΕΙΝΗΣ ΕΥΘΥΝΕΤΑΙ ΓΙΑ ΤΟ
ΝΟΣΗΜΑ ΔΡΕΠΑΝΟΚΥΤΤΑΡΙΚΗ ΑΝΑΙΜΙΑ

ΦΥΣΙΟΛΟΓΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ ΑΙΜΟΣΦΑΙΡΙΝΗ



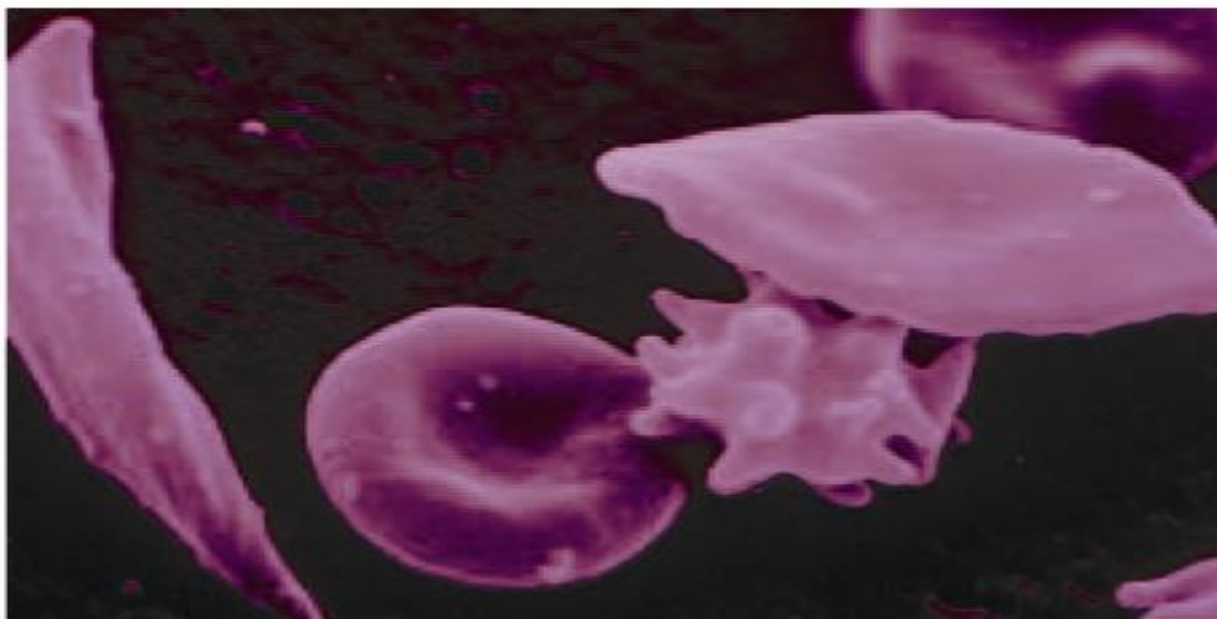
**Ερυθρό αιμοσφαίριο με
φυσιολογικού τύπου
αιμοσφαιρίνη**



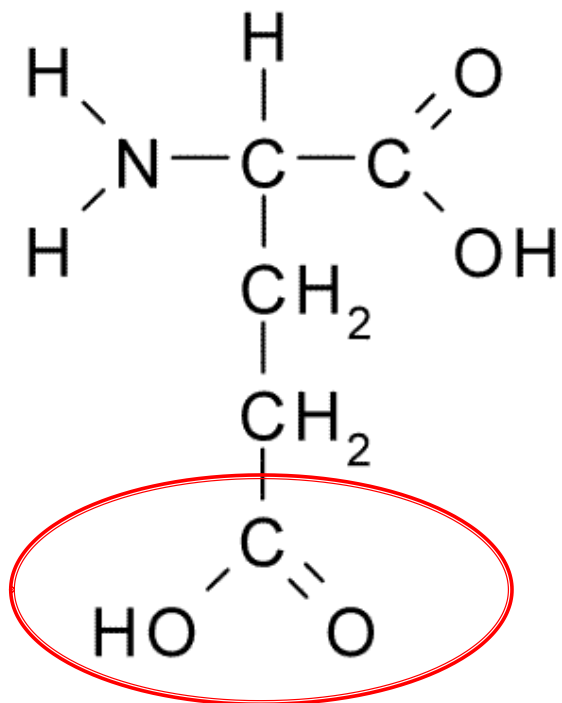
(α)

2 μm

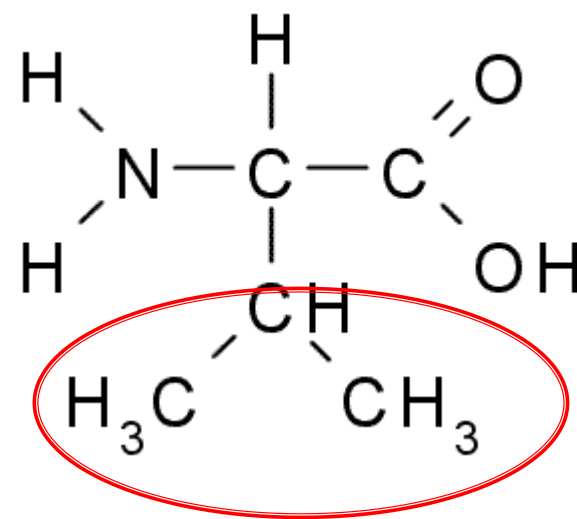
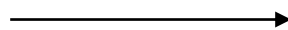
**Ερυθρό αιμοσφαίριο με
μεταλλαγμένη
αιμοσφαιρίνη**



(β)



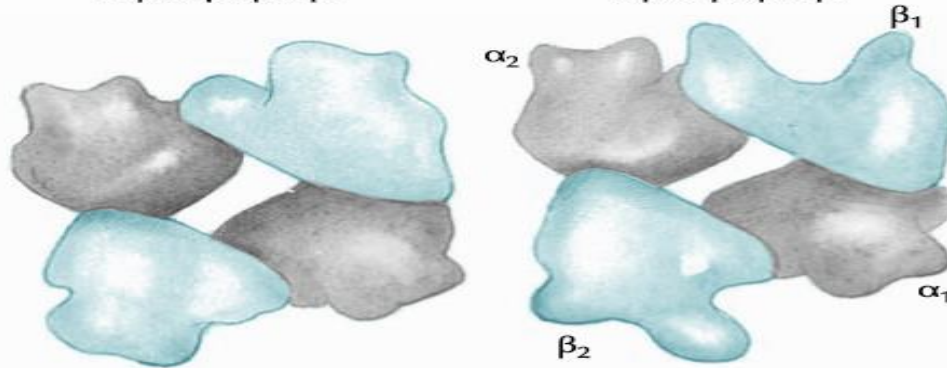
Γλουταμινικό οξύ



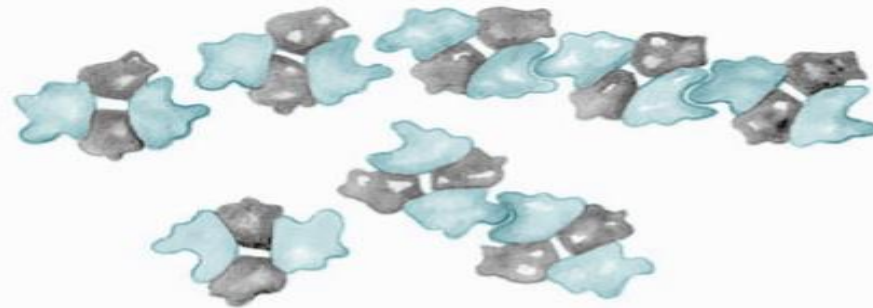
Βαλίνη

Αιμοσφαιρίνη A

Αιμοσφαιρίνη S



(α)



Αλληλεπίδραση μεταξύ των μορίων



Δημιουργία κλώνων



Ευθυγράμμιση και κρυστάλλωση
(δημιουργία ινών)

(β)

**Η ΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΑΝΔΡΟΓΟΝΩΝ (H)
ΕΞΑΡΤΑΤΑΙ ΑΠΟ ΤΗΝ
ΧΗΜΙΚΗ ΤΟΥΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΜΕ ΤΟΝ ΥΠΟΔΟΧΕΑ ΑΝΔΡΟΓΟΝΩΝ (R)
ΕΙΝΑΙ ΚΑΘΟΡΙΣΤΙΚΗ ΓΙΑ ΤΗΝ ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΑΝΔΡΙΚΟΥ ΦΑΙΝΟΤΥΠΟΥ**

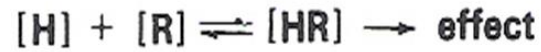


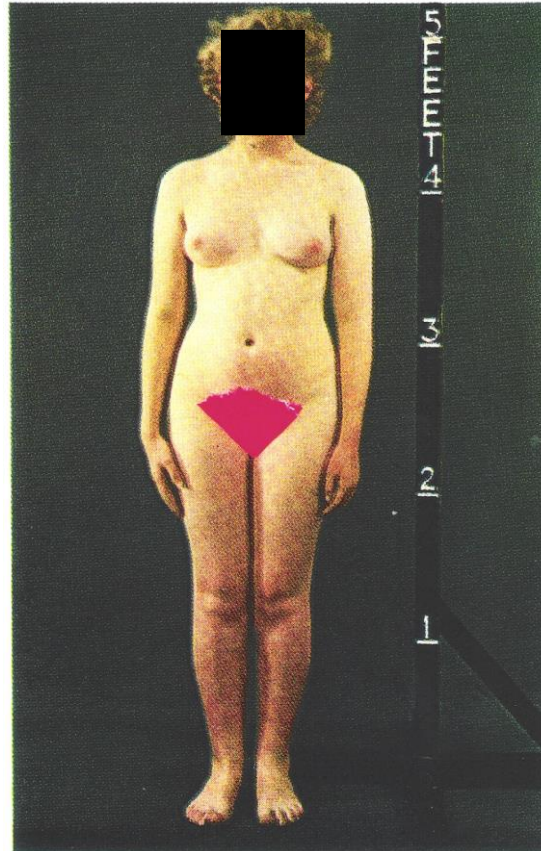
Figure I.5 The formation of the hormone-receptor complex, HR, is *reversible*. The concentration of HR is fundamental in determining the magnitude of the hormonal effect. Hormone concentration at the target level depends on the blood concentration, and after interaction with the receptor, the hormone may return to the circulation or be metabolized in situ. The receptor is synthesized by the cell, and is either recycled or degraded as such or in the form of hormone-receptor complexes.

ΜΕΤΑΛΛΑΞΕΙΣ ΣΤΟΝ ΥΠΟΔΟΧΕΑ ΤΩΝ ΑΝΔΡΟΓΟΝΩΝ

ΔΙΑΤΑΡΑΧΗ ΣΤΗ ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΓΓΕΝΕΙΑ ΤΩΝ ΑΝΔΡΟΓΟΝΩΝ ΜΕ ΤΟΝ ΥΠΟΔΟΧΕΑ ΑΝΔΡΟΓΟΝΩΝ

ΔΙΑΤΑΡΑΧΗ ΣΤΗ ΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΑΝΔΡΟΓΟΝΩΝ – ΕΛΛΕΙΨΗ ΑΝΔΡΙΚΟΥ ΦΑΙΝΟΤΥΠΟΥ

ΣΥΝΔΡΟΜΟ ΘΗΛΕΟΠΟΙΗΤΙΚΩΝ ΟΡΧΕΩΝ

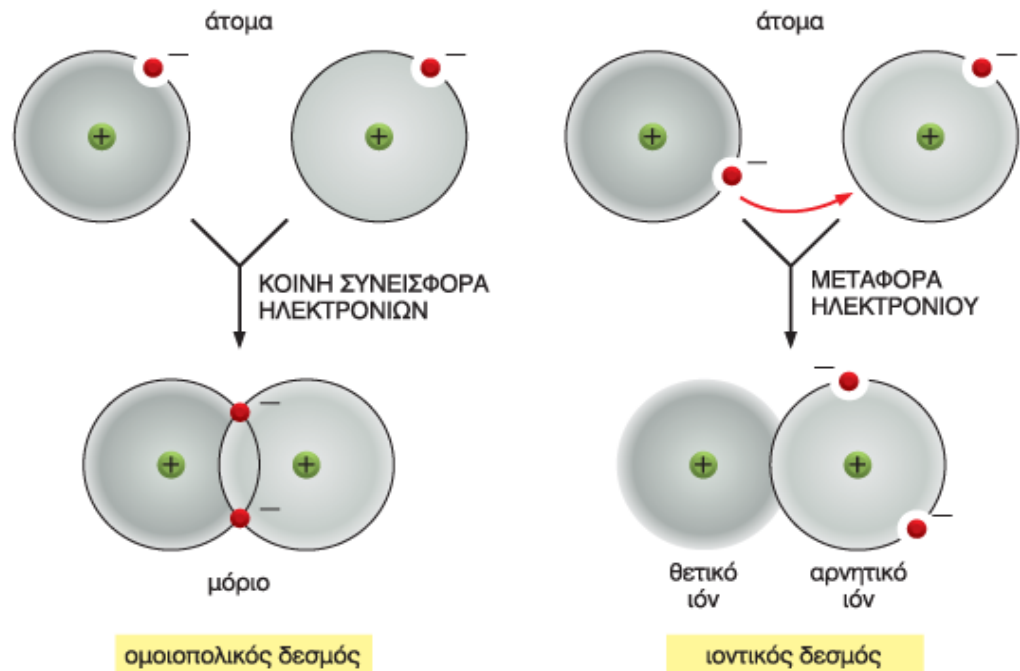


ΧΗΜΙΚΟΙ ΔΕΣΜΟΙ ΣΤΑ ΒΙΟΜΟΡΙΑ

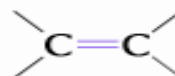
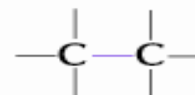
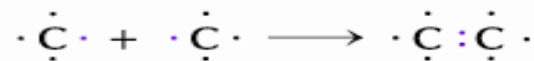
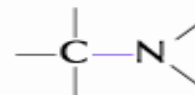
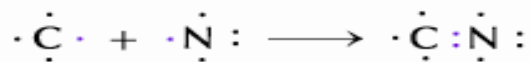
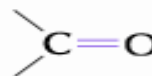
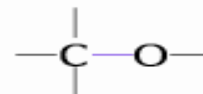
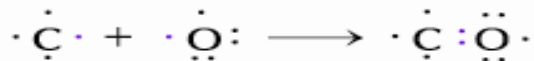
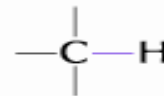
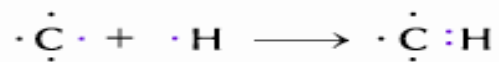
- ▶ **ΟΜΟΙΟΠΟΛΙΚΟΙ ΕΪΝΑΙ**
- ▶ Ο ΑΜΙΔΙΚΟΣ (ΠΕΠΤΙΔΙΚΟΣ) ΔΕΣΜΟΣ, Ο ΓΛΥΚΟΣΙΔΙΚΟΣ ΔΕΣΜΟΣ, Ο ΔΙΣΟΥΛΦΙΔΙΚΟΣ ΔΕΣΜΟΣ, Ο ΦΩΣΦΟΕΣΤΕΡΙΚΟΣ,
- ▶ **ΜΗ ΟΜΟΙΟΠΟΛΙΚΟΙ (ΔΙΑΜΟΡΙΑΚΕΣ ΔΥΝΑΜΕΙΣ) ΕΙΝΑΙ**
- ▶ Ο ΔΕΣΜΟΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ, ΟΙ ΥΔΡΟΦΟΒΟΙ ΔΕΣΜΟΙ, ΟΙ ΙΟΝΤΙΚΕΣ ΕΛΞΕΙΣ, ΟΙ ΔΥΝΑΜΕΙΣ VAN DER WAALS

ΧΗΜΙΚΟΙ ΔΕΣΜΟΙ

Εικόνα 2-6. Αλληλεπιδρώντας μεταξύ τους, τ' άτομα μπορεί ν' αποκτήσουν μια πιο σταθερή διάταξη ηλεκτρονίων της εξώτατης στιβάδας τους. Ένας ιοντικός (ετεροπολικός) δεσμός σχηματίζεται όταν ηλεκτρόνια μεταφέρονται από το ένα άτομο στο άλλο. Ένας ομοιοπολικός δεσμός σχηματίζεται με κοινή συνεισφορά ηλεκτρονίων από δύο άτομα. Οι δύο περιπτώσεις που παρουσιάζονται στην εικόνα αντιπροσωπεύουν ακραίες καταστάσεις. Συχνά, ομοιοπολικοί δεσμοί σχηματίζονται με μερική μεταφορά (ανισότιμη κατανομή ή μοίρασμα ηλεκτρονίων). Οι δεσμοί που προκύπτουν σε αυτή την περίπτωση χαρακτηρίζονται ως πολικοί ομοιοπολικοί δεσμοί (βλ. Εικόνα 3-12).



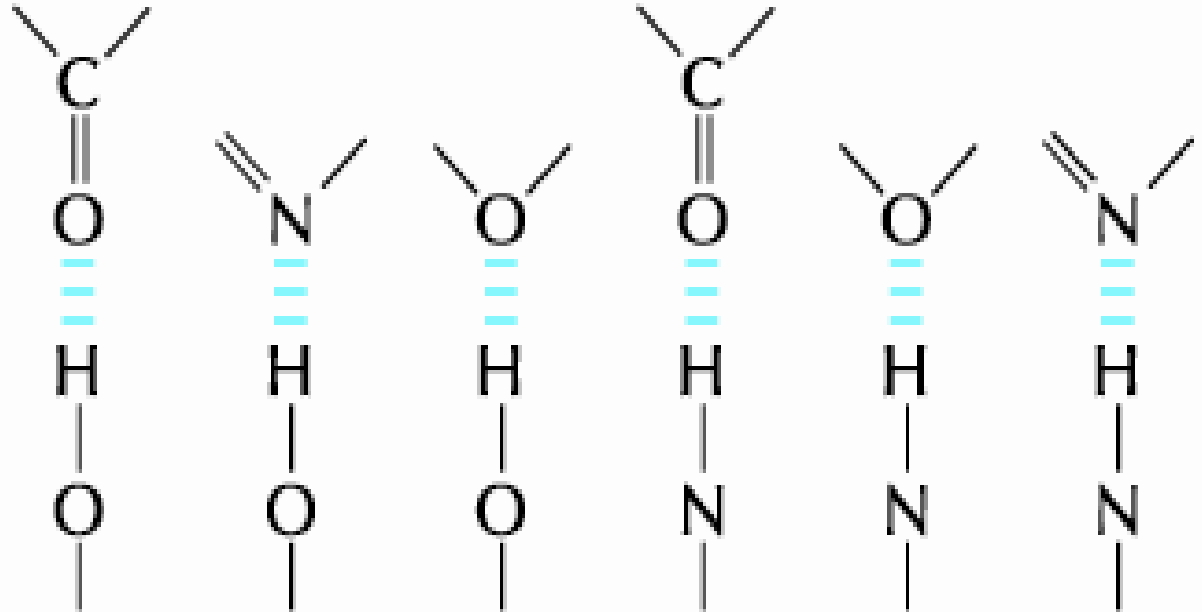
ΧΗΜΙΚΟΙ ΔΕΣΜΟΙ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ



ΔΕΣΜΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

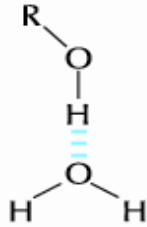
Δέκτης
υδρογόνου

Δότης
υδρογόνου

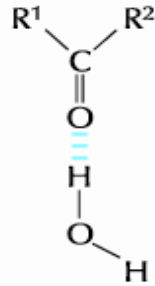


ΔΕΣΜΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΣΤΑ ΒΙΟΜΟΡΙΑ

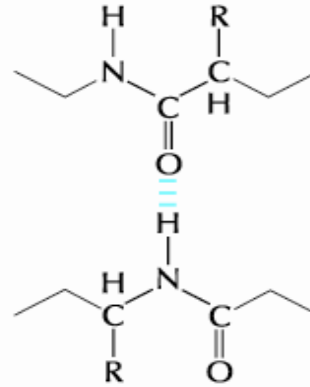
Μεταξύ της
υδροξυλομάδας
μιας αλκοόλης
και του ύδατος



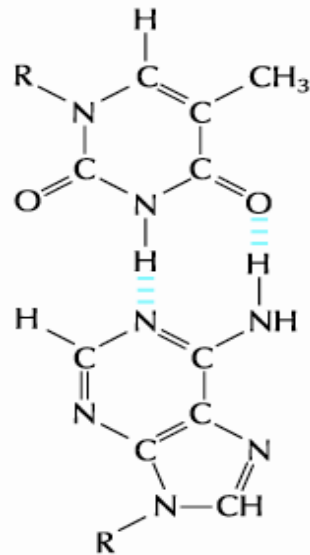
Μεταξύ της
καρβonyλομάδας
μιας κετόνης και
του ύδατος



Μεταξύ των
πεπτιδικών ομάδων
στα πολυπεπτιδία



Μεταξύ των
συμπληρωματικών
βάσεων του DNA



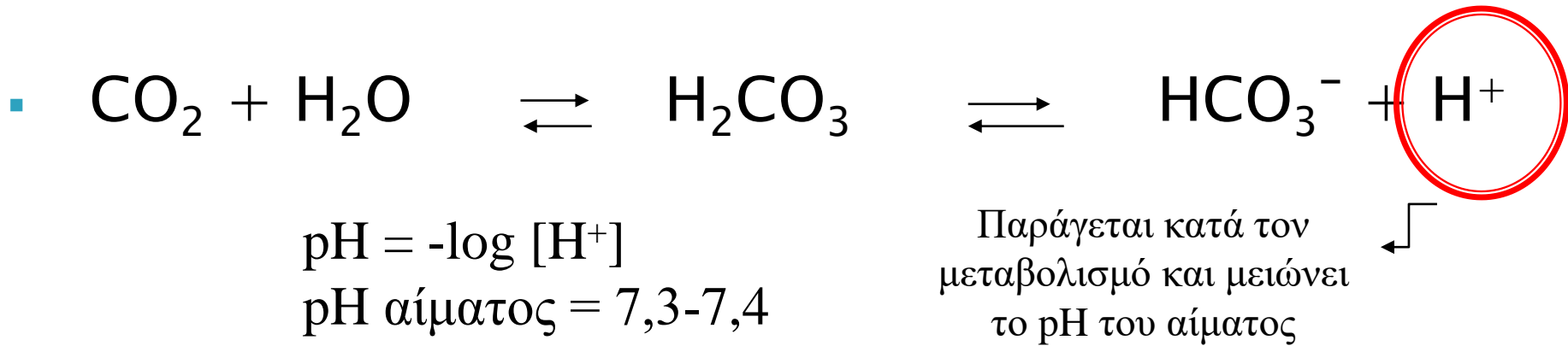
Θυμίνη

Αδενίνη

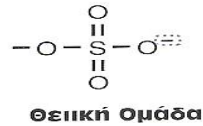
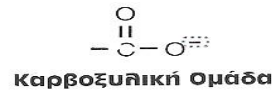
ΜΕΡΙΚΑ ΣΗΜΑΝΤΙΚΑ ΟΞΕΑ ΓΙΑ ΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ

- ▶ Ανθρακικό οξύ
- ▶ Φωσφορικό οξύ
- ▶ Θειϊκό οξύ
- ▶ Γαλακτικό οξύ
- ▶ Κιτρικό οξύ
- ▶ Κετονικά σώματα: Ακετοξικό οξύ και β-Υδροξυβουτυρικό οξύ

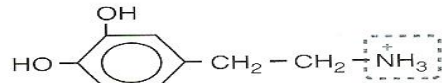
ΣΗΜΑΝΤΙΚΑ ΟΞΕΑ



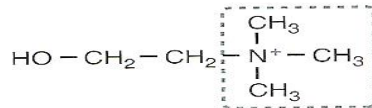
- Η αιμοσφαιρίνη φέρει το αμινοξύ ιστιδίνη το οποίο είναι δέκτης πρωτονίων και διατηρεί σταθερό το pH του αίματος



Σχήμα 5.3. Παραδείγματα αρνητικά φορτισμένων ομάδων.

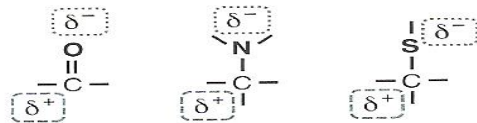


Ντοπαμίνη (μια πρωτοταγής αμίνη)



Χολίνη (μια τεταρτοταγής αμίνη)

Σχήμα 5.4. Παραδείγματα θετικά φορτισμένων ομάδων.



Σχήμα 5.5. Μερικά φορτία στους δεσμούς άνθρακα-οξυγόνο, άνθρακα-άζωτο και άνθρακα-θείο.

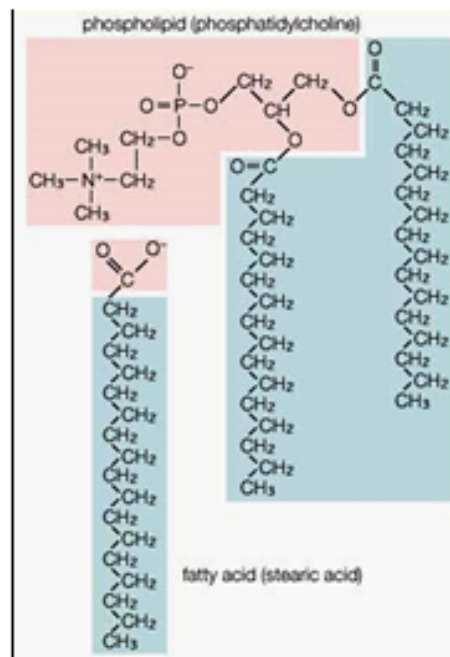
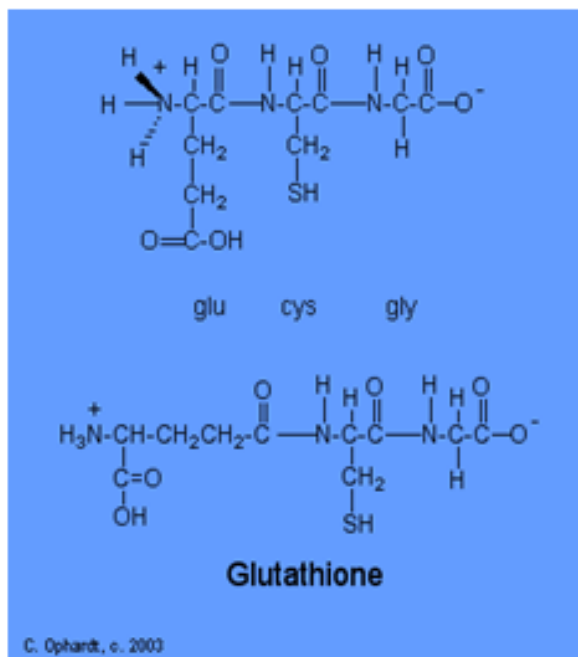
ΑΡΝΗΤΙΚΑ ΚΑΙ ΘΕΤΙΚΑ ΦΟΡΤΙΑ ΣΤΙΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΕΣ ΟΜΑΔΕΣ

Ταξινόμηση οργανικών ενώσεων

Ανάλογα με την μορφή της ανθρακικής αλυσίδας, οι οργανικές ενώσεις χαρακτηρίζονται ως :

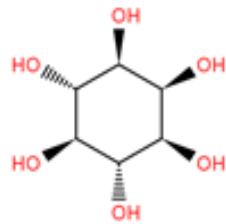
I. Ακυκλες ενώσεις, στις οποίες τα άτομα που συμμετέχουν σχηματίζουν ευθείες ή διακλαδισμένες αλυσίδες

α-Λινολενικό οξύ



|| Κυκλικές ενώσεις, στις οποίες τα άτομα που συμμετέχουν σχηματίζουν κυκλικούς δακτυλίους και διακρίνονται σε

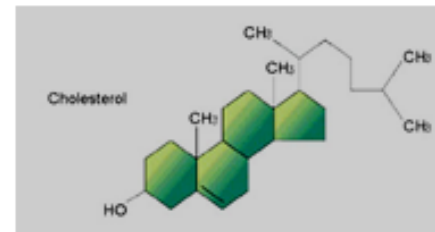
α. Ισοκυκλικές ενώσεις, στις οποίες μόνο άτομα C συμμετέχουν στο σχηματισμό κυκλικών δακτυλίων.



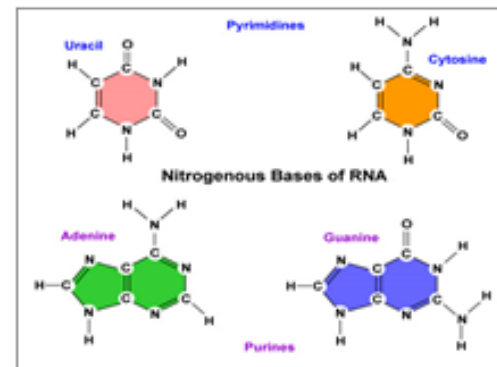
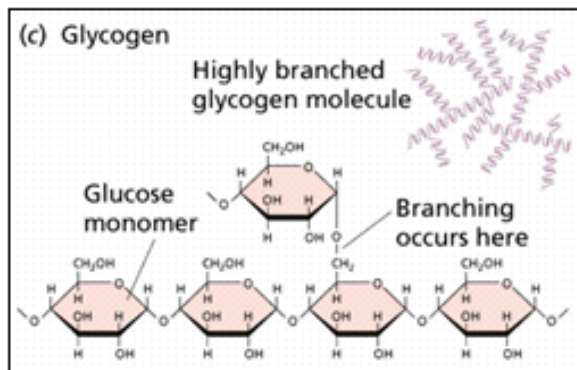
Ινοσιτόλη

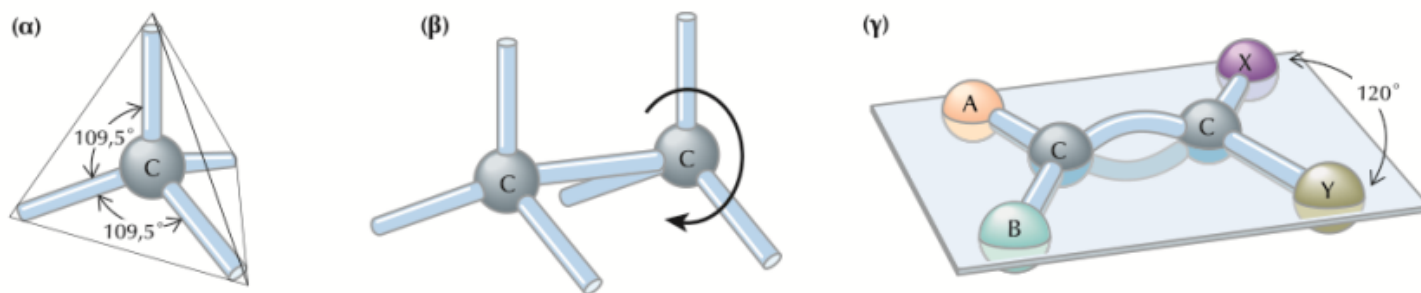


Ασπιρίνη



β. Ετεροκυκλικές ενώσεις, στις οποίες και άτομα άλλων στοιχείων (ετεροάτομα) πλην των ατόμων C συμμετέχουν στον σχηματισμό κυκλικών δακτυλίων.





ΕΙΚΟΝΑ 1-16 Γεωμετρία των δεσμών άνθρακα. (α) Τα άτομα του άνθρακα αποκτούν μια χαρακτηριστική τετραεδρική διεύθυνση στο χώρο όταν σχηματίζουν τέσσερις απλούς δεσμούς. (β) Οι απλοί δεσμοί άνθρακα-άνθρακα περιστρέφονται ελεύθερα, όπως φαίνεται στο παράδειγμα του αιθανίου (CH_3-CH_3). (γ) Οι διπλοί δεσμοί έχουν μικρότερο μήκος και δεν επιτρέπουν την ελεύθερη περιστροφή. Τα δύο άτομα άνθρακα που ενώνονται με διπλό δεσμό και τα άτομα που συμβολίζονται με Α, Β, Χ και Υ βρίσκονται όλα στο ίδιο άκαμπτο επίπεδο.

ΙΣΟΜΕΡΕΙΑ

Γενικά ο όρος ισομέρεια σημαίνει κατανομή σε ίσα μέρη. Το αντίθετο είναι η ανισομέρεια.

Ειδικότερα στη Χημεία ισομέρεια, ή ισομερισμός (ως αποτέλεσμα επιδράσεων), λέγεται το φαινόμενο κατά το οποίο δύο ή περισσότερες χημικές ενώσεις αν και αποτελούνται από τα ίδια χημικά στοιχεία, του αυτού αριθμού ατόμων εκάστου, δηλαδή έχουν τον ίδιο μοριακό τύπο, εντούτοις παρουσιάζουν διαφορές στις φυσικές ή χημικές ιδιότητές τους.

Πρώτος που εισήγαγε τον όρο αυτό ήταν ο Σουηδός χημικός Μπερτσέλιους, το 1830.

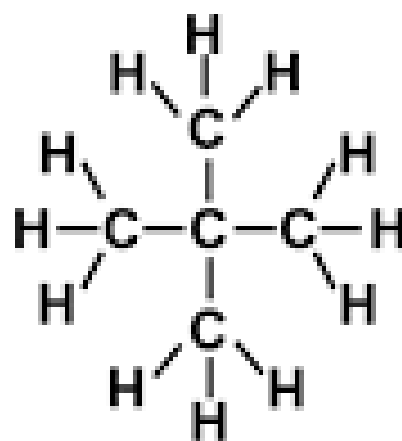
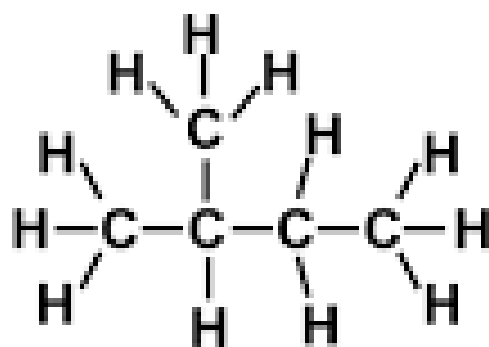
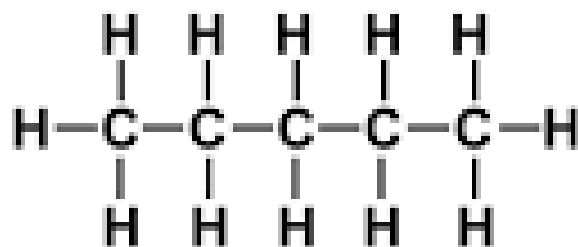
ΣΥΝΤΑΚΤΙΚΗ ΙΣΟΜΕΡΕΙΑ-ΣΤΕΡΕΟΪΣΟΜΕΡΕΙΑ

Η ισομέρεια οφείλεται στο διαφορετικό τρόπο διάταξης των ατόμων του μορίου στο επίπεδο (οπότε μιλούμε για συντακτική ισομέρεια) ή το χώρο (οπότε μιλούμε για στερεοϊσομέρεια). Το φαινόμενο της ισομέρειας εμφανίζεται πολύ συχνά στις οργανικές ενώσεις, υπάρχουν όμως και περιπτώσεις ισομέρειας σε ανόργανες ενώσεις.

ΣΥΝΤΑΚΤΙΚΗ ΙΣΟΜΕΡΕΙΑ

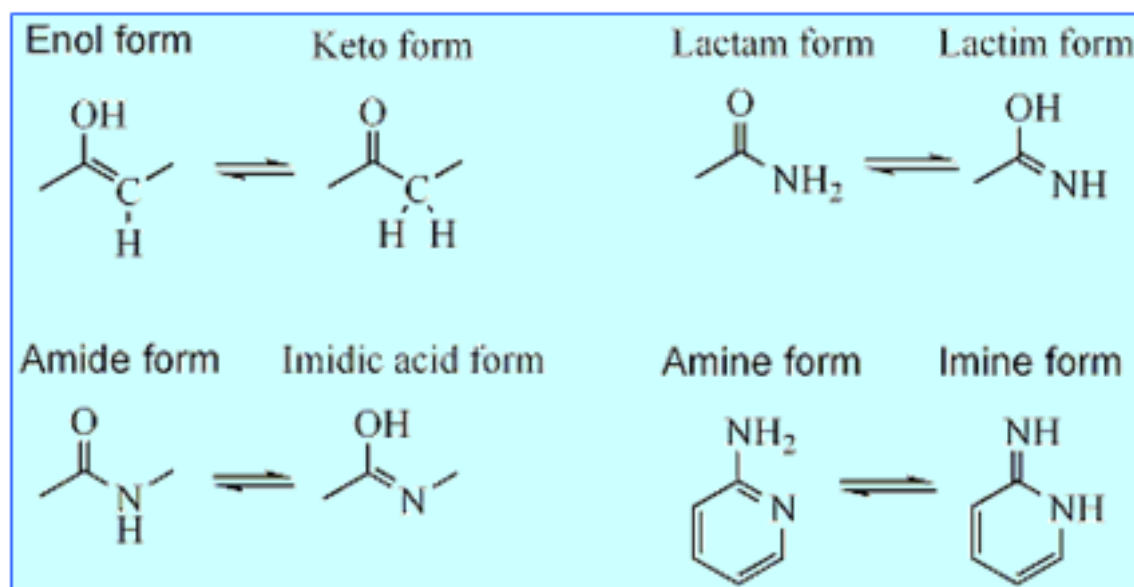
Συντακτική Ισομέρεια: είναι το φαινόμενο κατά το οποίο δύο ή περισσότερες ενώσεις έχουν ίδιο μοριακό τύπο αλλά διαφορετικούς συντακτικούς τύπους. Οι ενώσεις αυτές ονομάζονται συντακτικώς ισομερείς.

Hydrocarbon Isomers

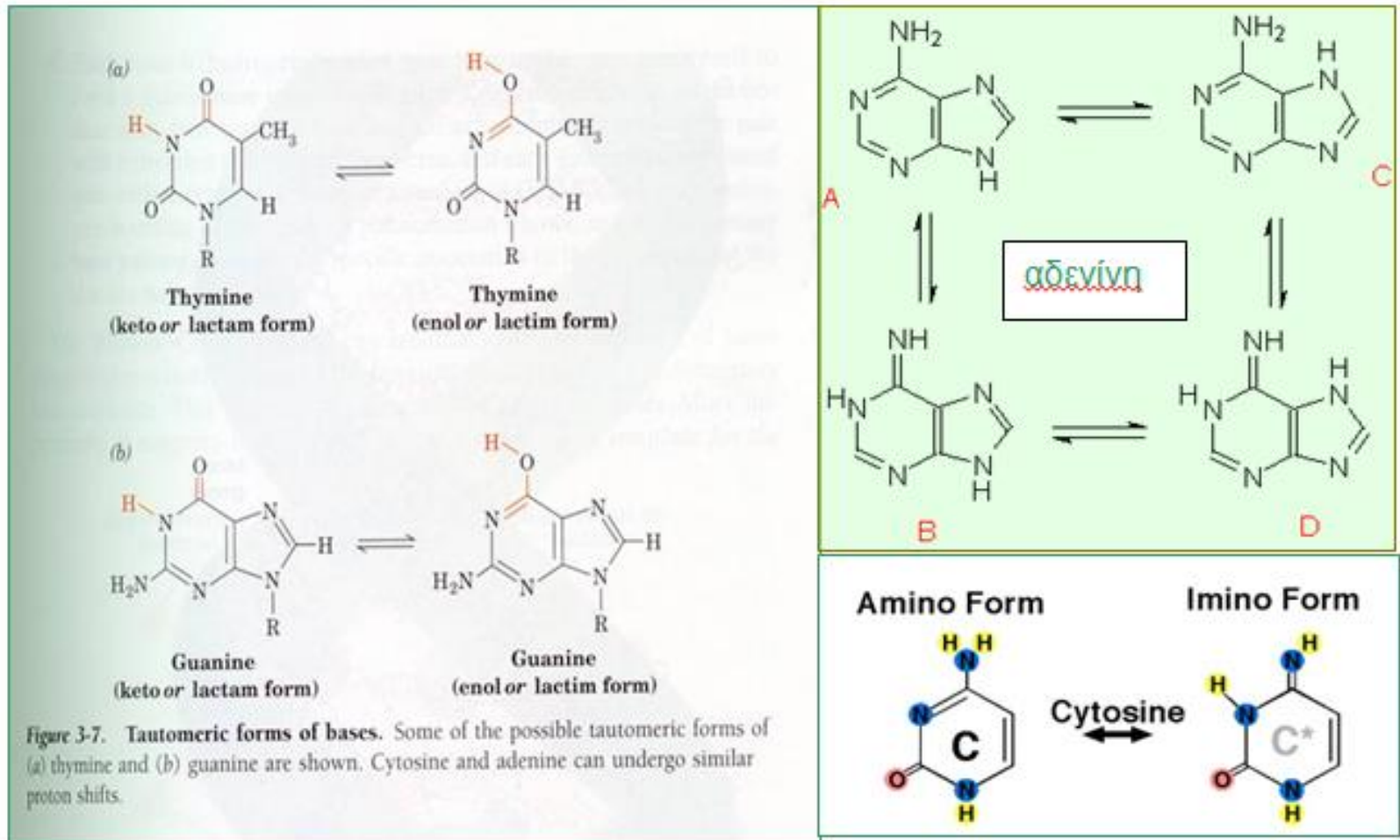


Ταυτομέρεια

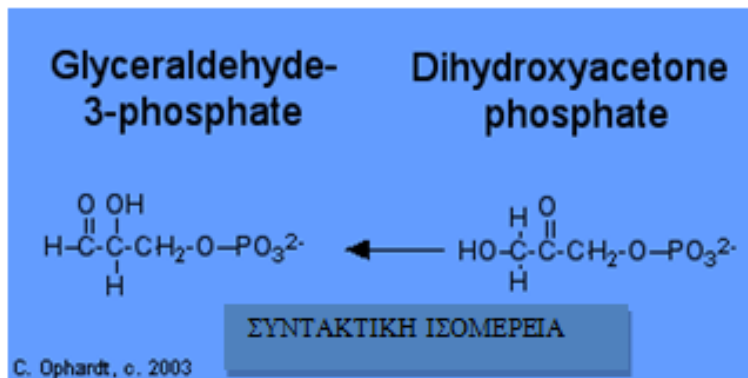
Με τον όρο ταυτομέρεια εννοούμε ένα ιδιαίτερο είδος συντακτικής ισομέρειας στην οποία τα ισομερή διαφέρουν μόνο ως προς την θέση ενός ατόμου H και ενός διπλού δεσμού. Τα συντακτικά ισομερή αυτού του είδους ονομάζονται ταυτομερή, βρίσκονται σε χημική ισορροπία, είναι απομονώσιμα και αλληλομετατρέπονται στις διάφορες μορφές τους σύμφωνα με τις αντιδράσεις :



Παραδείγματα ταυτομερών μορφών βάσεων νουκλεϊνικών οξέων

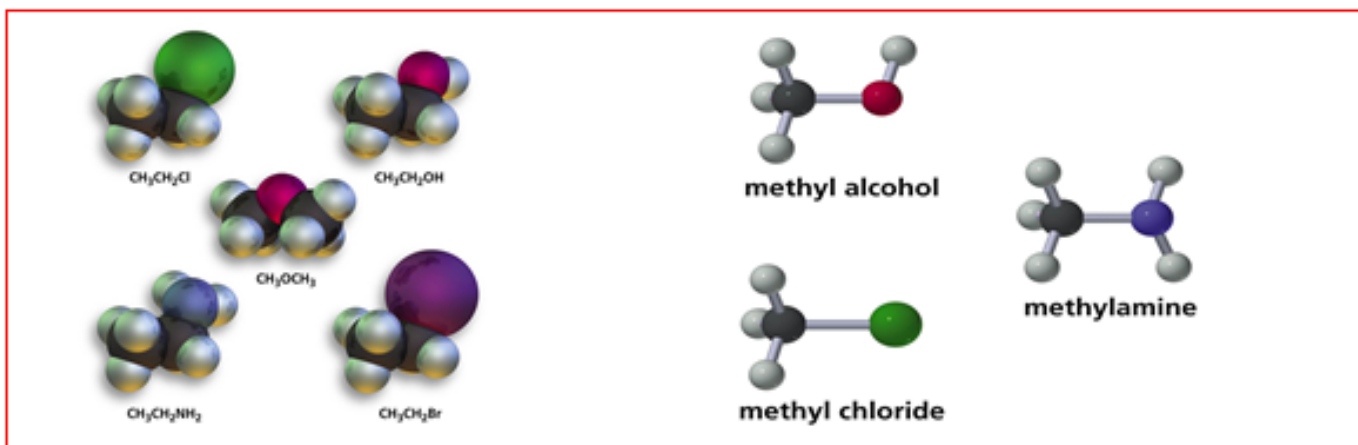


Στεreoχημεία είναι ο κλάδος της χημείας ο οποίος εξετάζει την δομή των χημικών ενώσεων στο χώρο. Η στεreoχημεία αναπτύχθηκε όταν διαπιστώθηκε

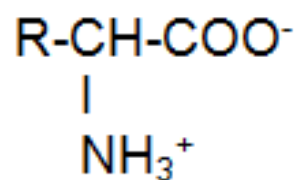


ότι, ορισμένες ενώσεις διαθέτουν περισσότερα ισομερή από τα προβλεπόμενα από την συντακτική ισομέρεια. Τα συντακτικά ισομερή είναι ενώσεις οι οποίες έχουν ίδιο Μοριακό αλλά διαφορετικό Συντακτικό

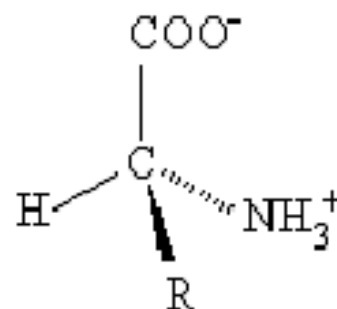
Τύπο, διαφέρει δηλαδή ο τρόπος σύνδεσης των ατόμων στο μόριο της ένωσης. Η αναπαράσταση της δομής των χημικών ενώσεων στο χώρο πραγματοποιείται με την βοήθεια στεreoχημικών μοντέλων.



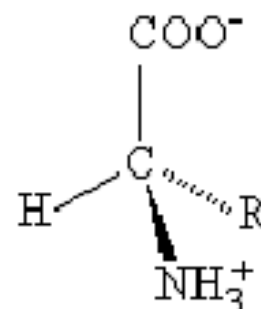
Τα στερεοϊσομερή ή στερεοχημικά ισομερή είναι ενώσεις οι οποίες έχουν ίδιο Μοριακό και Συντακτικό τύπο, αλλά διαφέρει η διευθέτηση των ατόμων του μορίου στο χώρο. Η απεικόνιση της τρισδιάστατης δομής των χημικών ενώσεων στο επίπεδο πραγματοποιείται με τους στερεοχημικούς τύπους.



Amino Acid

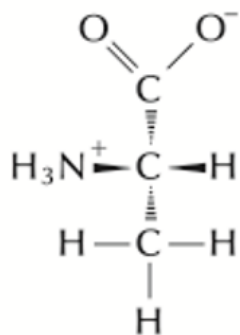


L-Amino Acid

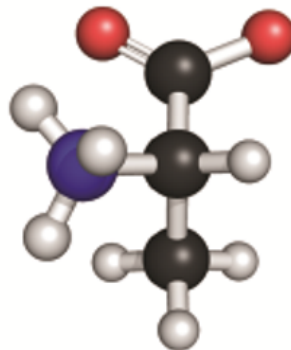


D-Amino Acid

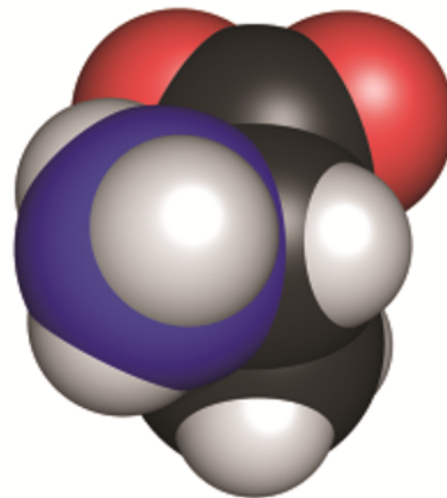
ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ ΤΩΝ ΜΟΡΙΩΝ



(α)



(β)



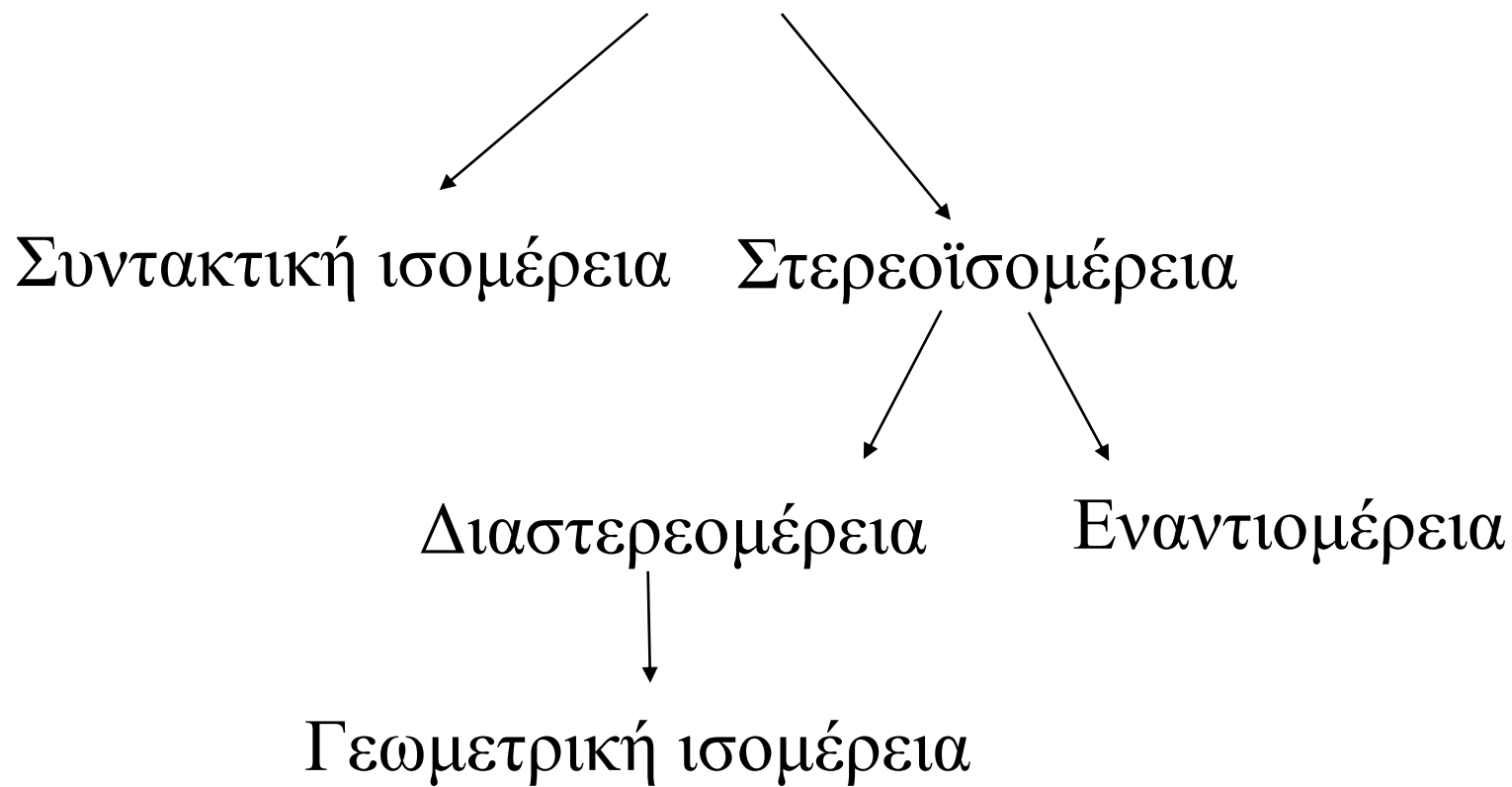
(γ)

ΕΙΚΟΝΑ 1-19 Αναπαράσταση μορίων. Τρεις τρόποι για την αναπαράσταση της δομής του αμινοξέος αλανίνη (απεικονίζεται η ιοντική μορφή σε ουδέτερο pH). (α) Ο συντακτικός τύπος σε προοπτική προβολή: η συμπαγής σφήνα (\blacktriangleleft) αντιπροσωπεύει ένα δεσμό στον οποίο το άτομο που βρίσκεται στο φαρδύ άκρο εκτείνεται έξω από το επίπεδο του χαρτιού προς τον αναγνώστη, η διακεκομμένη σφήνα (\dashv) αντιπροσωπεύει ένα δεσμό που εκτείνεται πίσω από το επίπεδο του χαρτιού. (β) Το μοντέλο σφαιρών και ραβδίων δείχνει τις γωνίες και το σχετικό μήκος των δεσμών. (γ) Το χωροπληρωτικό μοντέλο, στο οποίο κάθε άτομο φαίνεται με την ορθή σχετική ακτίνα van der Waals.

ΣΤΕΡΕΟΪΣΟΜΕΡΕΙΑ

Στερεοϊσομέρεια: είναι το φαινόμενο κατά το οποίο δύο ή περισσότερες ενώσεις έχουν ίδιο μοριακό τύπο και ίδιο συντακτικό αλλά διαφορετικούς στερεοχημικούς τύπους. Οι ενώσεις αυτές ονομάζονται στερεοϊσομερείς

ΙΣΟΜΕΡΕΙΑ



Γεωμετρική Ισομέρεια

Αυτό το είδος ισομέρειας εμφανίζουν οι ακόρεστες ενώσεις που περιέχουν στο μόριό τους διπλό δεσμό μεταξύ ανθράκων. Αιτία της γεωμετρικής ισομέρειας είναι το γεγονός ότι η ύπαρξη του πολλαπλού δεσμού εμποδίζει την ελεύθερη περιστροφή γύρω από τον άξονα του διπλού δεσμού. Έτσι οι υποκαταστάστες που είναι ενωμένοι με τα άτομα του άνθρακα του διπλού δεσμού μπορούν να έχουν διαφορετική διάταξη ως προς στον άξονα του διπλού δεσμού, και δεν εμφανίζουν σχέση ειδώλου-αντικειμένου).

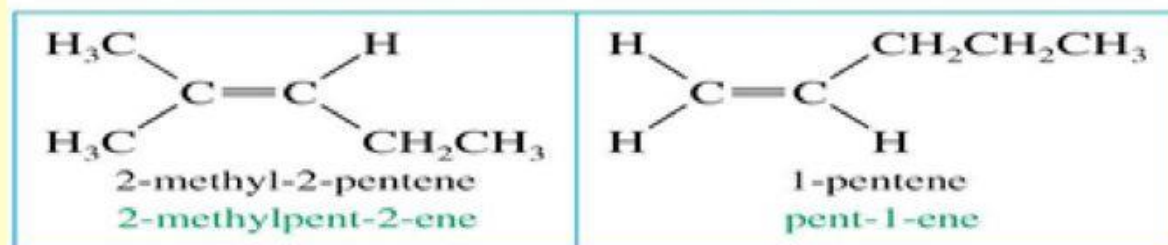
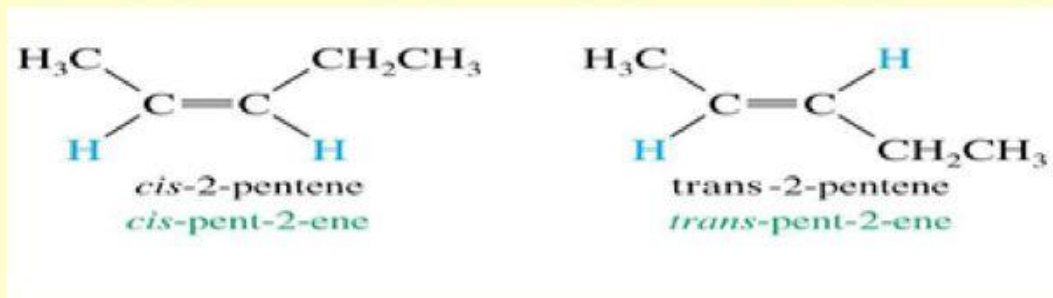
Γεωμετρική Ισομέρεια

Απαραίτητη προϋπόθεση για την ύπαρξη γεωμετρικής ισομέρειας είναι το κάθε άτομο άνθρακα του διπλού δεσμού να είναι ενωμένο με δύο διαφορετικούς υποκαταστάτες.

Αναφερόμαστε σε cis και trans απεικονίσεις μιας ένωσης(διαστερεοίσομερή).

Γεωμετρική Ισομέρεια (cis- /trans- ή Z- /E-

- ✓ **Διπλός δεσμός** (δεν επιτρέπει την ελεύθερη περιστροφή)
- ✓ Κάθε άτομο άνθρακα του διπλού δεσμού πρέπει να έχει **διαφορετικούς υποκαταστάτες**
- ✓ **cis-** όμοιοι υποκαταστάτες στην **ίδια πλευρά**
- ✓ **trans-** όμοιοι υποκαταστάτες στην **αντίθετη πλευρά**



ΔΕΝ παρουσιάζουν γεωμετρική ισομέρεια (όμοιο υποκαταστάτες)

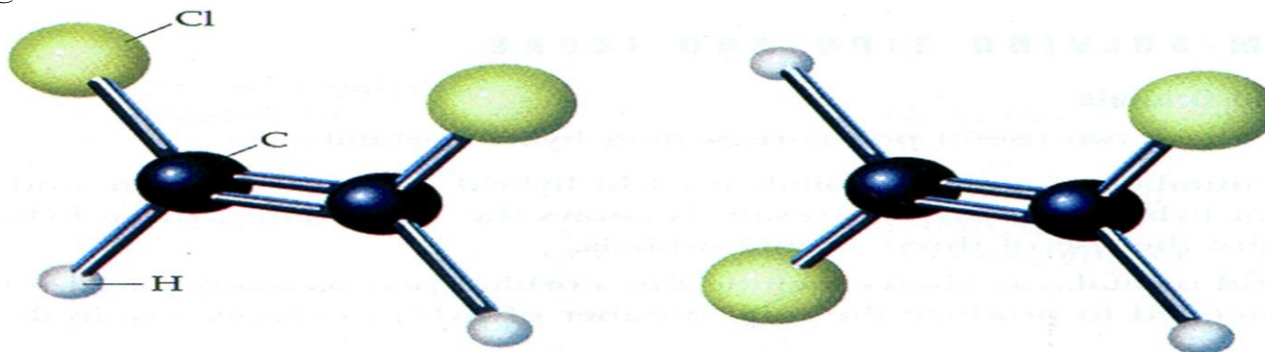
Γεωμετρική ισομέρεια

Όπως μάθαμε στο διπλό δεσμό ($>C=C<$) στερεοϊσομέρεια αυτής της μορφής προϋποθέτει την παρουσία σε κάθε άτομο άνθρακα του διπλού δεσμού δύο διαφορετικών υποκαταστατών.

Αν πάρουμε για παράδειγμα το 2-βουτένιο, αυτό εμφανίζεται σε δύο στερεοϊσομερείς μορφές.

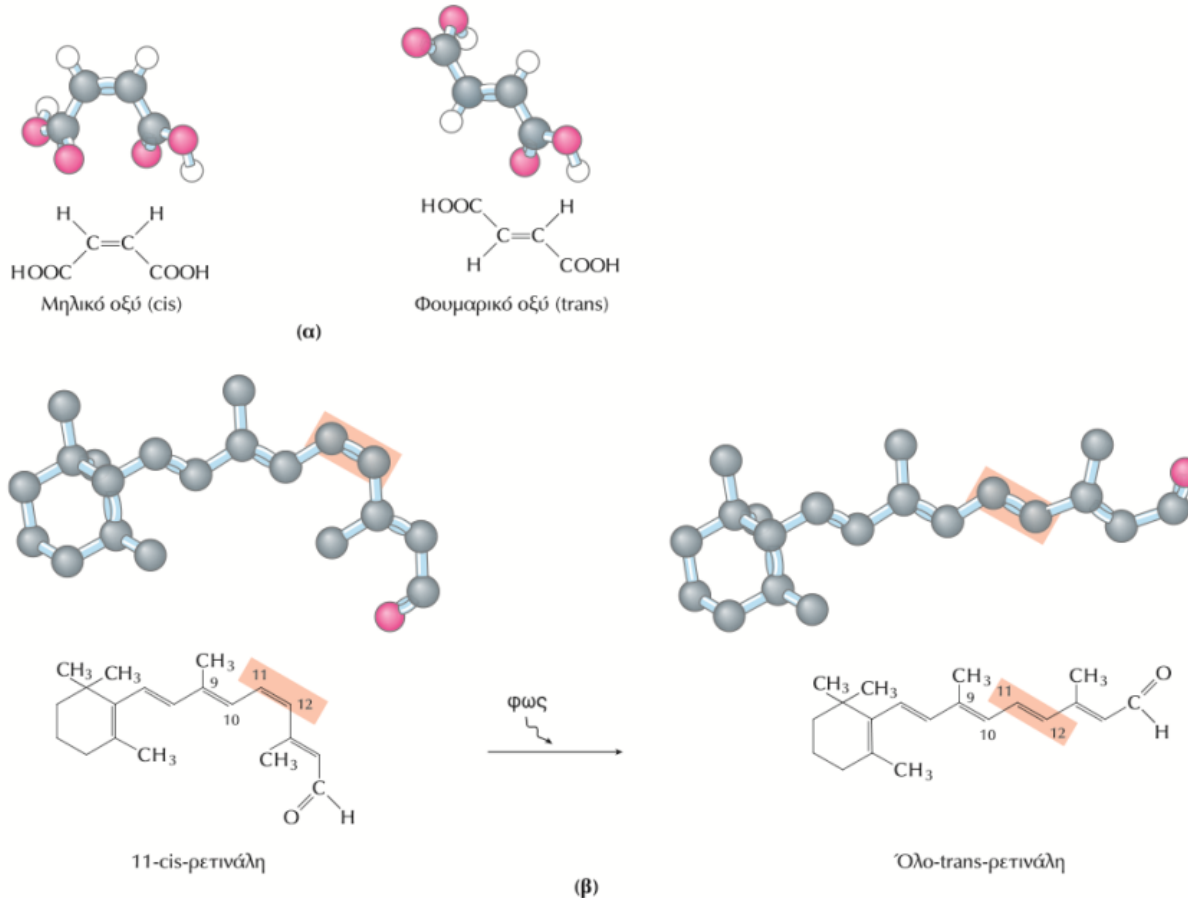


Η πρώτη μορφή όπου δύο όμοιες ομάδες (τα δύο υδρογόνα) είναι από το ίδιο μέρος του επιπέδου, ονομάζεται cis και η άλλη μορφή, όπου δύο όμοιες ομάδες (τα δύο υδρογόνα) δεν είναι από την ίδια πλευρά, ονομάζεται trans. Αυτή η περίπτωση στερεοϊσομέρειας ονομάζεται *γεωμετρική* και απαντά μόνο σε οργανικές ενώσεις που έχουν διπλό δεσμό $>C=C<$



ΣΧΗΜΑ 5.22 Η γεωμετρική ισομέρεια με μοριακά μοντέλα. Αριστερά έχουμε το cis-1,2 διχλωροβουτένιο και δεξιά το trans -1,2 διχλωροβουτένιο.

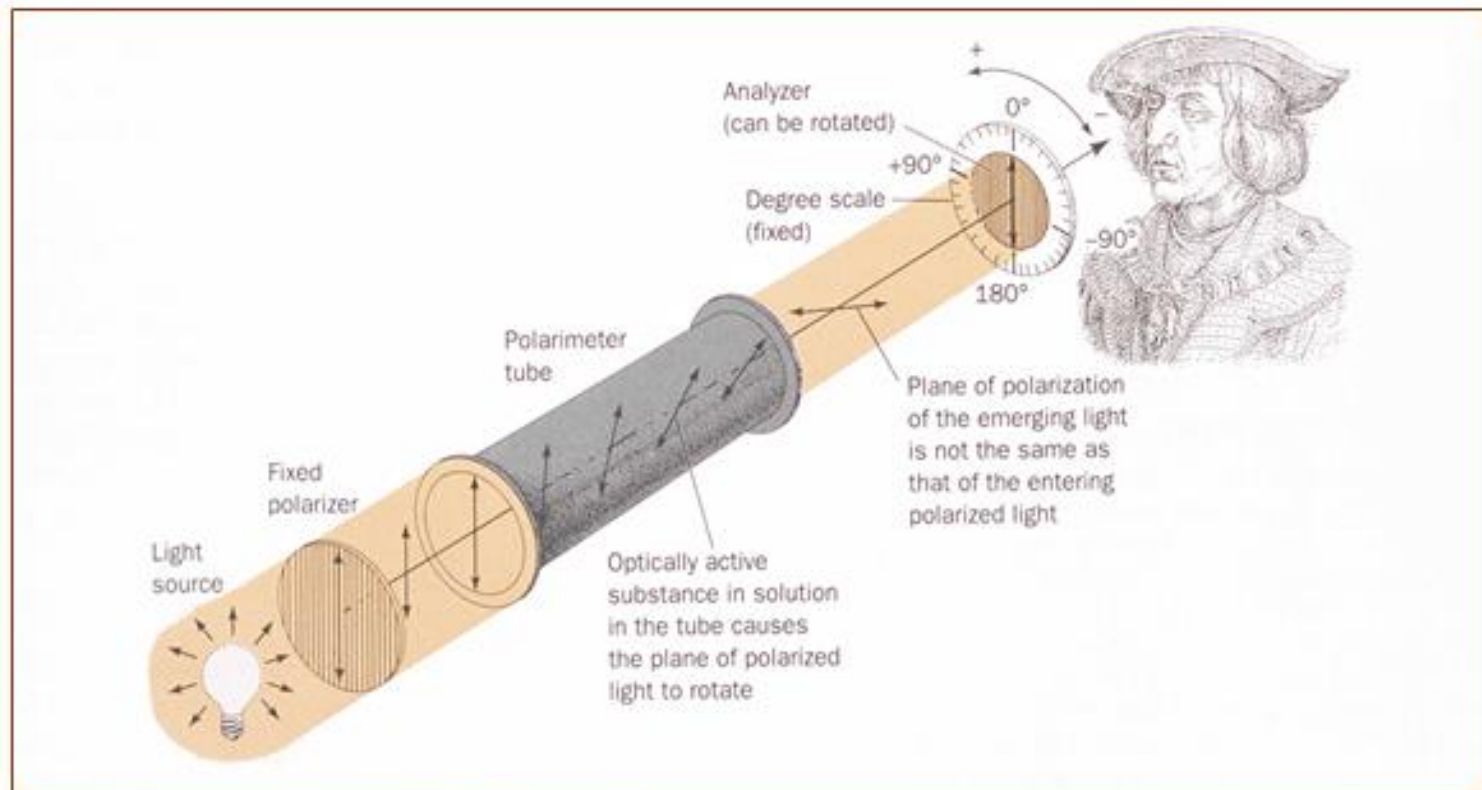
ΓΕΩΜΕΤΡΙΚΗ ΙΣΟΜΕΡΕΙΑ



ΕΙΚΟΝΑ 1-20 Στερεοδιατάξεις των γεωμετρικών ισομερών. (α) Ισομερή όπως το μηλικό οξύ και το φουμαρικό οξύ δε μπορούν να μετατραπούν το ένα στο άλλο χωρίς διάσπαση ομοιοπολικών δεσμών, διεργασία που απαιτεί εισροή πολύ μεγαλύτερης ποσότητας ενέργειας σε σχέση με τη μέση κινητική ενέργεια των μορίων σε φυσιολογικές θερμοκρασίες. (β) Στον αμφιβληστροειδή χιτώνα των σπονδυλωτών, το αρχικό γεγονός στην ανίχνευση του φωτός είναι η απορρόφηση του ορατού φωτός από την 11-cis-ρετινάλη. Η ενέργεια από το απορροφούμενο φως (περίπου 250 kJ/mol) μετατρέπει την 11-cis-ρετινάλη σε all-trans-ρετινάλη, προκαλώντας ηλεκτρικές αλλαγές στο κύτταρο που δημιουργούν μια νευρική ώση. (Από τα μοντέλα σφαιρών και ραβδίων της ρετινάλης έχουν παραλειφθεί τα άτομα υδρογόνου).

Εναντιομέρεια

Από τις αρχές του 19^{ου} αιώνα ήταν γνωστό ότι υπάρχουν ενώσεις που στρέφουν το επίπεδο πολώσεως του πολωμένου φωτός που διέρχεται μέσα απ' αυτές. Η ιδιότητα αυτή των ενώσεων ονομάζεται οπτική ενεργότητα ή οπτική στροφική ικανότητα και οι ενώσεις οπτικά ενεργές. Η οπτική ενεργότητα μετράται με την βοήθεια πολωσιμέτρου. Στο πολωσίμετρο η δέσμη φωτός διέρχεται κατ' αρχάς από ένα ειδικό πρίσμα (πολωτής) από το οποίο εξέρχεται ακτινοβολία μόνο μιας ορισμένης κατεύθυνσης (πόλωση φωτός). Στη συνέχεια το πολωμένο φως διέρχεται δια μέσου του διαλύματος του δείγματος το οποίο εξετάζουμε και καταλήγει στο μάτι του παρατηρητή αφού διέλθει προηγουμένως από ένα πρίσμα ανάλογο προς τον πολωτή (αναλυτής). Όταν το δείγμα δεν είναι οπτικά ενεργό η δέσμη εξέρχεται με την ίδια ένταση που εισέρχεται. Όταν το δείγμα είναι οπτικά ενεργό η ίδια ένταση επιτυγχάνεται στρέφοντας τον αναλυτή κατά ορισμένη γωνία α (γωνία στροφής).



Η γωνία στροφής α εξαρτάται από

- Το είδος της ένωσης
- Τη συγκέντρωση της ένωσης στο διάλυμα του δείγματος
- Το μήκος της διαδρομής της ακτινοβολίας εντός του δείγματος
- Το μήκος κύματος της ακτινοβολίας
- Τη θερμοκρασία του δείγματος

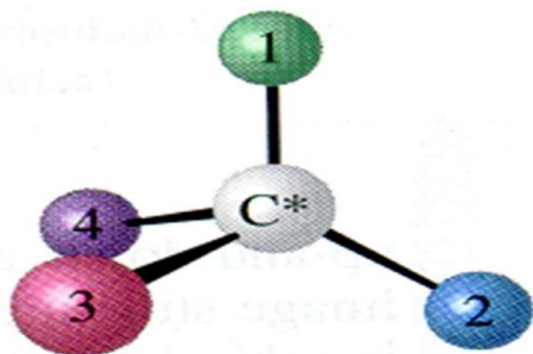
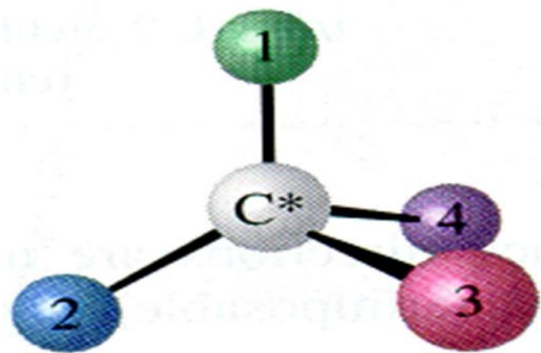
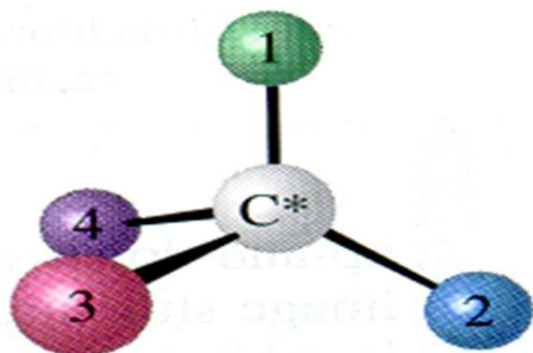
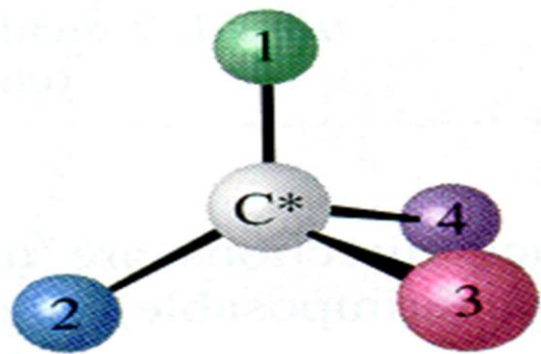
ΟΠΤΙΚΗ ΙΣΟΜΕΡΕΙΑ

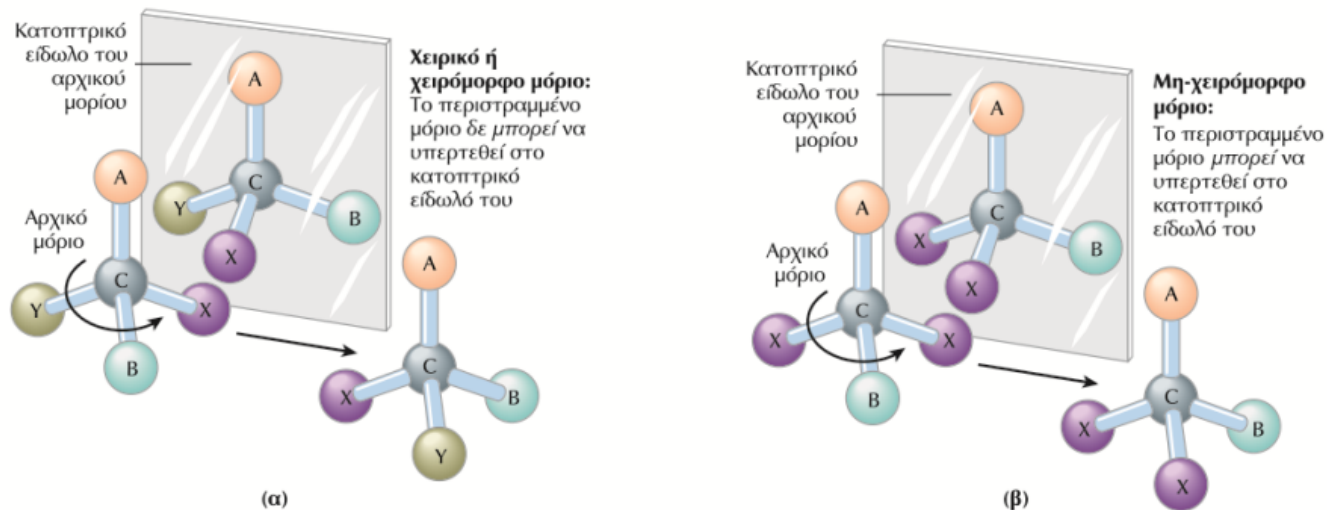
Οπτική Ισομέρεια: εμφανίζεται σε ενώσεις που έχουν στο μόριό τους ένα τουλάχιστον ασύμμετρο άτομο άνθρακα, (ασύμμετρο άτομο άνθρακα είναι το άτομο του άνθρακα που είναι ενωμένο με τέσσερις διαφορετικούς υποκαταστάτες). Οι ενώσεις που παρουσιάζουν οπτική ισομέρεια ονομάζονται και οπτικοί αντίποδες ή εναντιομερή ή και εναντιοστερεοϊσομερή και η μόνη διαφορά που έχουν στις ιδιότητές τους είναι το γεγονός πως ο ένας οπτικός αντίποδας στρέφει το επίπεδο διάδοσης του πολωμένου φωτός προς μια γωνιά αριστερά ενώ ο άλλος στρέφει το επίπεδο διάδοσης του πολωμένου φωτός προς την ίδια γωνιά δεξιά (όλες οι άλλες φυσικές ιδιότητές τους είναι ίδιες).

ΟΠΤΙΚΗ ΙΣΟΜΕΡΕΙΑ

Επίσης οι οπτικοί αντίποδες έχουν σχέση αντικειμένου - ειδώλου ως προς επίπεδο κάτοπτρο και δεν ταυτίζονται επομένως όταν το ένα εναποτεθεί πάνω στο άλλο.

Αναφερόμαστε σε (+)για τα ενεργά μόρια που στρέφουν το πολωμένο φως προς τα δεξιά και σε (-)για τα ενεργά μόρια που στρέφουν το πολωμένο φως προς τα αριστερά.





ΕΙΚΟΝΑ 1-21 Μοριακή ασυμμετρία: χειρόμορφα και μη-χειρόμορφα μόρια. (α) Όταν ένα άτομο άνθρακα έχει τέσσερις διαφορετικούς υποκαταστάτες (A, B, X, Y), αυτοί μπορούν να διαταχθούν με δύο τρόπους που αποτελούν κατοπτρικά είδωλα μεταξύ τους (εναντιομερή) και δεν μπορεί να υπερτεθεί το ένα στο άλλο. Αυτό το ασύμμετρο άτομο άνθρακα καλείται χειρικό άτομο ή κέντρο χειρομορφίας. (β) Όταν ένα τετράεδρο άτομο άνθρακα έχει μόνο τρεις ανόμοιες ομάδες (δηλαδή, μία ομάδα εμφανίζεται δύο φορές), μόνο μια στερεοδιάταξη είναι δυνατή και το μόριο είναι συμμετρικό ή μη-χειρόμορφο. Σε αυτή την περίπτωση, το μόριο μπορεί να υπερτεθεί στο κατοπτρικό είδωλό του: το μόριο στα αριστερά μπορεί να περιστραφεί αντίστροφα με τη φορά του ρολογιού (όταν κοιτάζει κανείς τον κάθετο δεσμό από το A στον C) για να δημιουργήσει το μόριο στον καθρέφτη.

ΕΝΑΝΤΙΟΜΕΡΕΙΑ

1C* (εναντιομέρεια)

Αριθμός εναντιομερών 2^1

>1C*

Αριθμός εναντιομερών 2^2 (όταν υπάρχουν

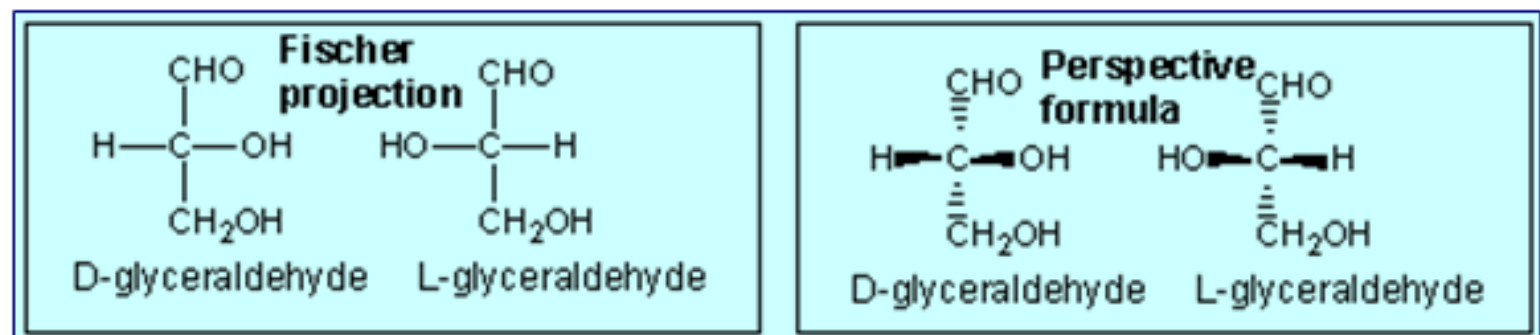
2C*) ή 2^3 (όταν υπάρχουν 3C*)

D- ΚΑΙ L- ΓΛΥΚΕΡΙΝΑΛΔΕΪΔΗ

Ο Fischer όρισε σαν πρότυπες ενώσεις τους αντίποδες της γλυκεραλδεΐδης που ονομάστηκαν αυθαίρετα D- και L-.

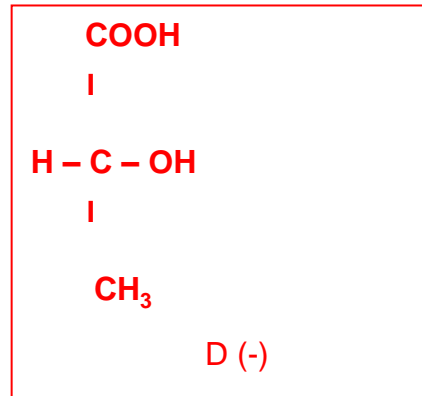
Μίγμα των δύο αντιπόδων σε ίσες ποσότητες είναι οπτικά ανενεργό (δεν στρέφει το επίπεδο πολωμένου φωτός) και ονομάζεται **ρακεμικό μίγμα**.

Ως προς την ονοματολογία η στερεοχημική δομή μιας ένωσης χαρακτηρίζεται σε σύγκριση με την αντίστοιχη δομή της γλυκεριναλδεύδης από την οποία μπορεί να θεωρηθεί ότι προέρχεται και που ορίσθηκε αυθαίρετα ως D ή L (η ομάδα -OH του ασύμμετρου *C δεξιά ή αριστερά αντίστοιχα)



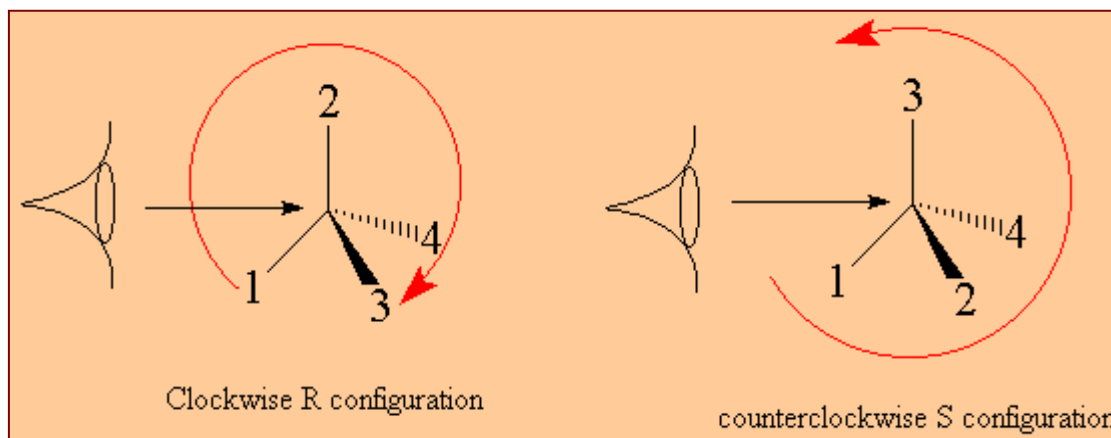
Ο τρόπος γραφής σε αυτή την περίπτωση είναι καθοριστικός. Ο σωστός χαρακτηρισμός του στερεοϊσομερούς ως D ή L προϋποθέτει την γραφή του μορίου με τρόπο ώστε τα δύο μη ασύμμετρα άτομα C να βρίσκονται στον κατακόρυφο άξονα και ο C με τον μεγαλύτερο αριθμό οξειδώσεως να βρίσκεται στο επάνω μέρος του μορίου .

ΓΑΛΑΚΤΙΚΟ ΟΞΥ

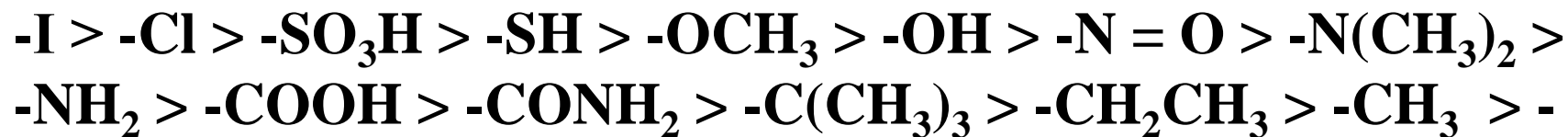


Το D γαλακτικό οξύ όμως στρέφει αριστερά το επίπεδο πλώσεως του πολωμένου φωτός και είναι αριστερόστροφο (-).

ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΕΝΩΣΕΩΝ ΣΥΜΦΩΝΑ ΜΕ ΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ R,S



Σειρά προτεραιότητας των υποκαταστατών.

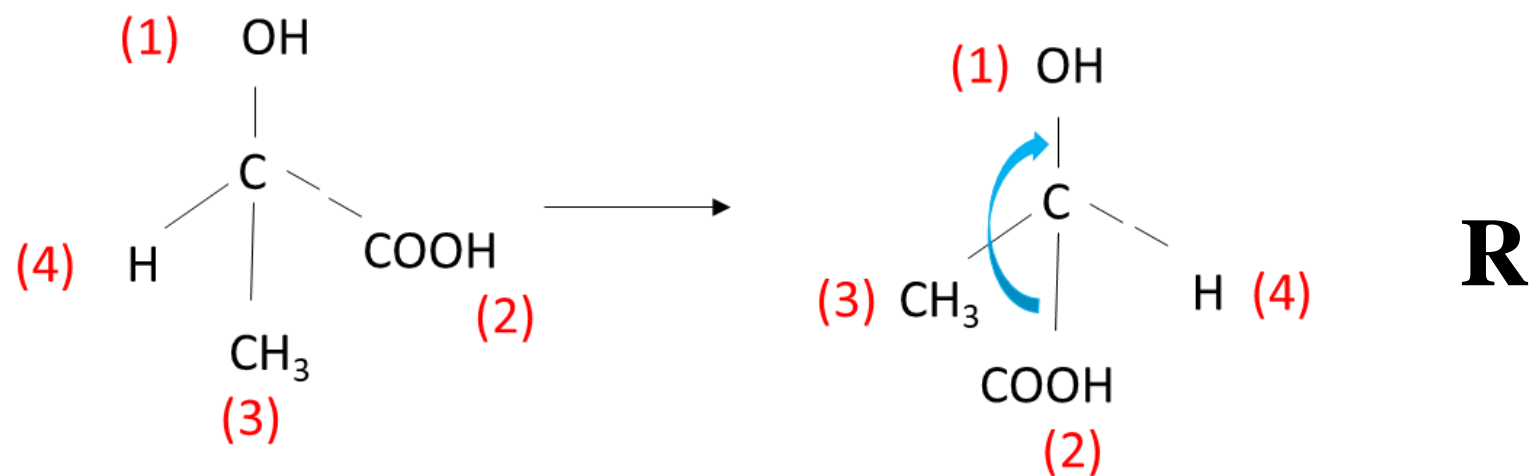


H

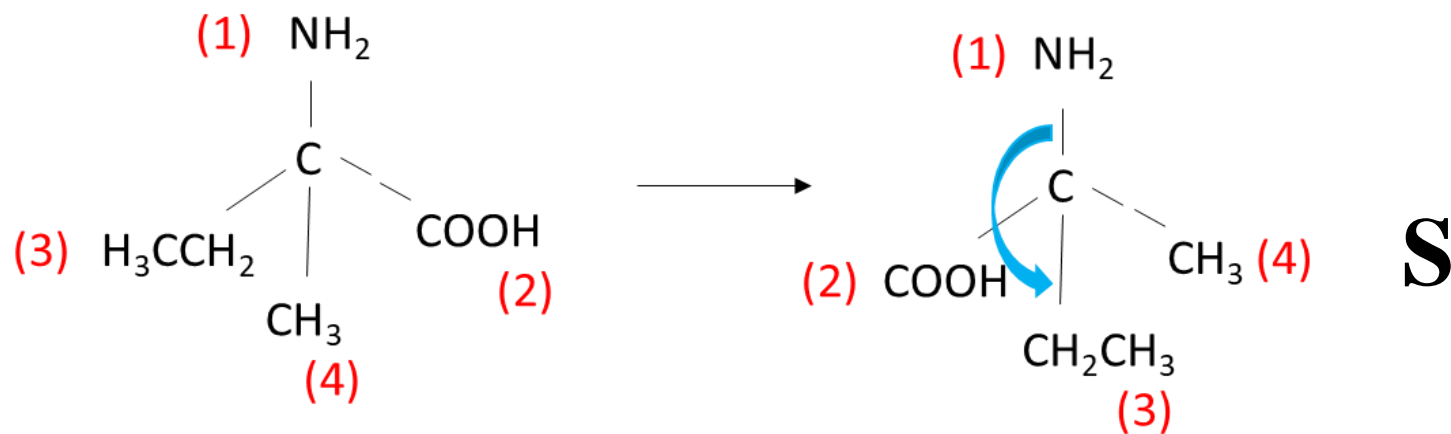
Οι κανόνες της αυθαίρετης προτεραιότητας για το σύστημα R,S είναι

Μεγαλύτερη προτεραιότητα δίνεται στην ομάδα που είναι συνδεδεμένη στο χειρομορφικό κέντρο με το άτομο του μεγαλύτερου ατομικού αριθμού (π.χ. I, Br, Cl, SH, F, OH, NH₂, CH₃, H με αυτή την σειρά μειούμενης προτεραιότητας). Άρα το υδρογόνο έχει πάντα την μικρότερη προτεραιότητα. Αν δύο ομάδες έχουν ίδια άτομα συνδεδεμένα με το χειρομορφικό κέντρο τότε διακρίνουμε μεταξύ τους αυτές τις ομάδες συγκρίνοντας τους ατομικούς αριθμούς των ατόμων που βρίσκονται μια θέση πιο μακριά (π.χ. CH₂Cl > CH₂OH > CH₂CH₃ > CH₃). Αν υπάρχουν περισσότερα άτομα με μέγιστο ατομικό αριθμό τότε μεγαλύτερη προτεραιότητα έχει η ομάδα με τα περισσότερα τέτοια άτομα σε δεύτερη θέση (π.χ. C(CH₃)₃ > CH(CH₃)₂ > CH₂CH₃). Άτομα με διπλό δεσμό μετρούν δύο φορές -C=CH₂ > CH₂CH₃, και CO₂H > CHO > CH₂OH.

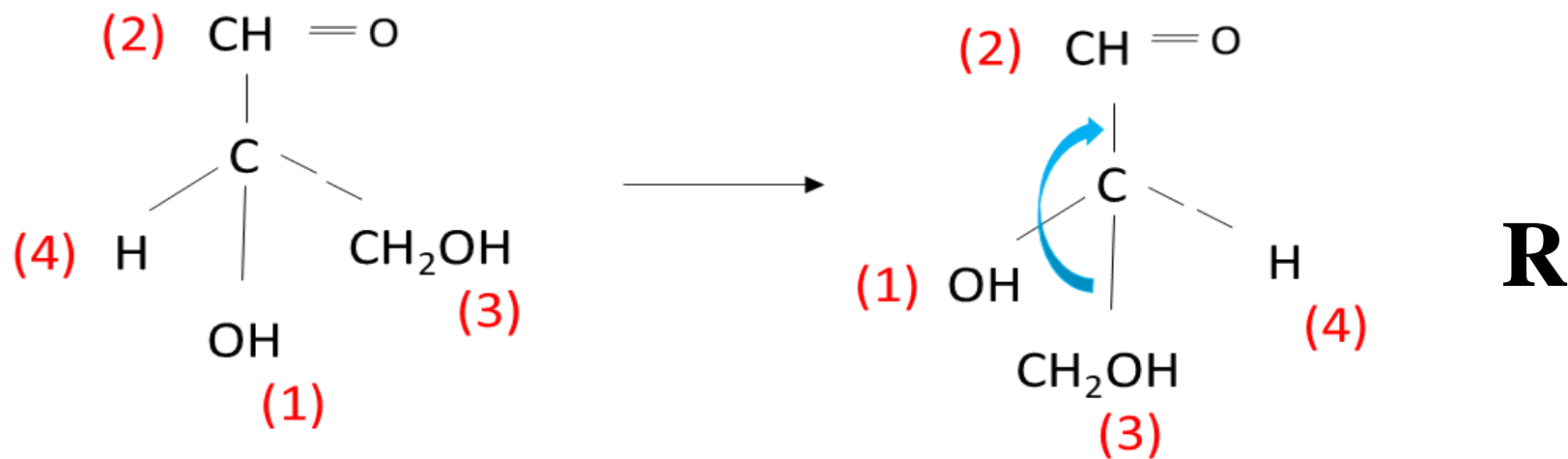
ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΕΝΩΣΕΩΝ ΣΥΜΦΩΝΑ ΜΕ ΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ R,S



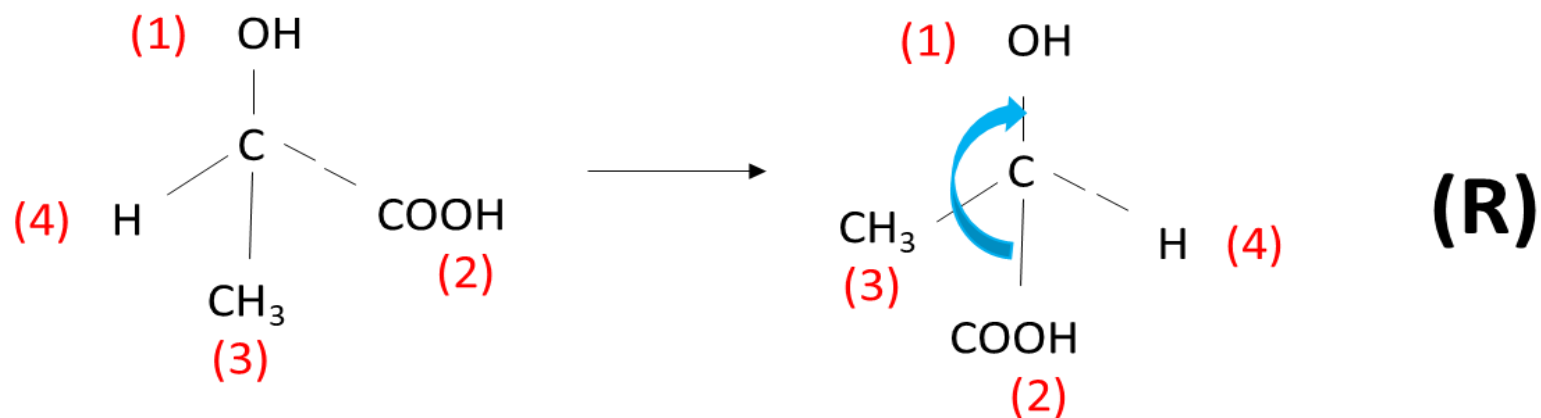
ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΕΝΩΣΕΩΝ ΣΥΜΦΩΝΑ ΜΕ ΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ R,S

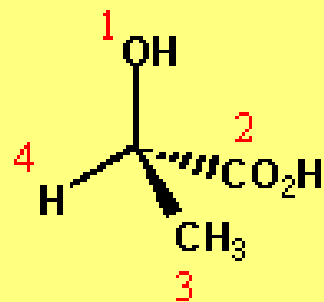


ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΕΝΩΣΕΩΝ ΣΥΜΦΩΝΑ ΜΕ ΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ R,S

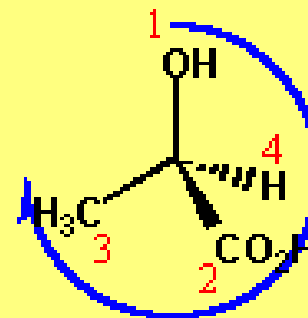


ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΕΝΩΣΕΩΝ ΣΥΜΦΩΝΑ ΜΕ ΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ R,S

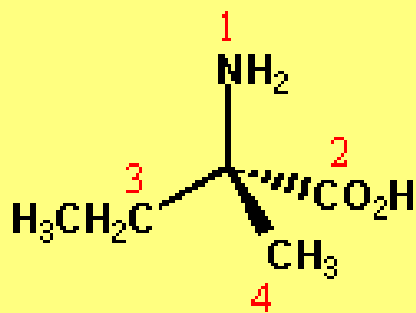




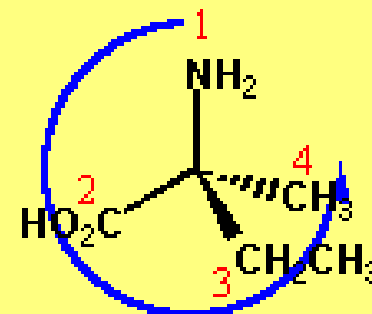
rotate so that lowest
priority group is at
the back



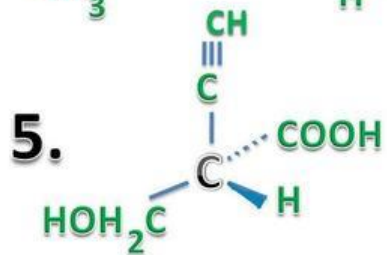
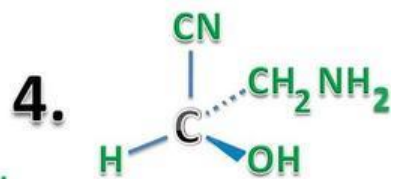
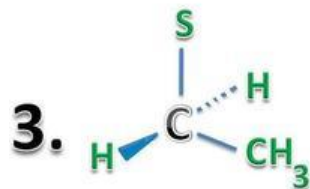
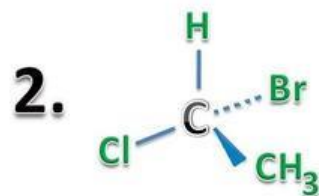
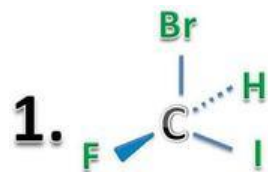
Stereochemistry is *R*



rotate so that lowest
priority group is at
the back



Stereochemistry is *S*



R? S?

ANSWER

1.S: $I > Br > F > H$. The lowest priority substituent, H, is already going towards the back. It turns left going from I to Br to F, so it's a S.

2.R: $Br > Cl > CH_3 > H$. You have to switch the H and Br in order to place the H, the lowest priority, in the back. Then, going from Br to Cl, CH_3 is turning to the right, giving you a R.

3.Neither R or S: This molecule is achiral. Only chiral molecules can be named R or S.

4.R: $OH > CN > CH_2NH_2 > H$. The H, the lowest priority, has to be switched to the back. Then, going from OH to CN to CH_2NH_2 , you are turning right, giving you a R. **(5)**

5.S: $-COOH-COOH > -CH_2OH-CH_2OH > C\equiv CH-C\equiv CH > HH$. Then, going from $-COOH-COOH$ to $-CH_2OH-CH_2OH$ to $-C\equiv CH-C\equiv CH$ you are turning left, giving you a S configuration.

ΟΠΤΙΚΑ ΙΣΟΜΕΡΗ ΚΑΙ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΔΡΑΣΗ

Το φυσικό (-)-ισομερές της επινεφρίνης παρουσιάζει 12-20 φορές μεγαλύτερη βιολογική δράση από το εναντιομερές του. Η (+)-μορφή της ακετυλο-β-μεθυλοχολίνης είναι περίπου 200 φορές περισσότερο δραστική στο γαστρεντερικό σύστημα από την (-)-μορφή.

Η νικοτίνη παρουσιάζει διαφορά της δραστηριότητας μεταξύ της φυσικής (-)-μορφής και του αντίποδά της [δηλ. (+)-μορφή] που εξαρτάται από την περιοχή (όργανο, ιστός) που γίνεται το βιολογικό πείραμα. Πειραματικά παρατηρήθηκαν αναλογίες φαρμακολογικής δράσης από 1:1 μέχρι 1:40 με την (-)-μορφή κατά κανόνα να είναι συγκριτικά περισσότερο δραστική.

Παραδείγματα εναντιομερών με ταυτόσημη βιολογική δράση

Τα εναντιομερή διαφόρων βαρβιτουρικών παρουσιάζουν εξίσου ισχυρή υπνωτική δράση. Η (+) και η (-) κοκαΐνη είναι ισχυρά τοπικά αναισθητικά. Η (+) και η (-) χλωροκίνη έχουν ισοδύναμη ανθελονοσιακή δράση. Η (+) και η (-) προμεθαζίνη παρουσιάζουν ισχυρή αντι-ισταμινική δράση.

ΕΝΑΝΤΙΟΜΕΡΗ ΚΑΙ ΕΝΖΥΜΙΚΗ ΔΡΑΣΗ

Συνήθως τα ένζυμα ασκούν την καταλυτική τους δράση συνδεδεμένα με το ένα εναντιομερές, αυτό που το σχήμα του ταιριάζει καλύτερα και δημιουργεί μη ομοιοπολικές συνδέσεις με την περιοχή πρόσδεσης του ενζύμου.

R, S ΙΣΟΜΕΡΕΙΑ ΚΑΙ ΦΑΡΜΑΚΑ

Η ισομέρεια R,S χρησιμοποιείται πολύ στα φάρμακα. Παραδείγματος χάριν, η ibuprofen υπάρχει ως R, και S ισομερή. Μόνον το S ισομερές είναι δραστικό και το σώμα μετατρέπει το R σε S και στο σώμα το μίγμα έχει αναλγητική δράση.

ΣΥΜΠΛΗΡΩΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΦΑΝΕΙΕΣ ΓΙΑ ΤΗ ΣΗΜΑΣΙΑ

- Της χημείας των λειτουργικών ομάδων
- Των χημικών δεσμών μεταξύ των λειτουργικών ομάδων
- Των χημικών αντιδράσεων μεταξύ των λειτουργικών ομάδων

**ΣΤΗ ΔΟΜΗ, ΣΤΗΝ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ ΚΑΙ ΣΤΗ
ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΤΩΝ ΒΙΟΜΟΡΙΩΝ**

ΣΚΕΛΕΤΟΙ ΑΠΟ ΑΝΘΡΑΚΑ

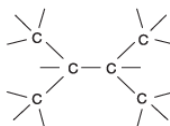
Ο άνθρακας έχει μοναδικό ρόλο στο κύτταρο χάρη στην ικανότητά του να σχηματίζει ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς με άλλα άτομα άνθρακα. Έτσι, άτομα άνθρακα μπορεί να ενωθούν και να σχηματίσουν αλυσίδες



επίσης γράφεται ως:



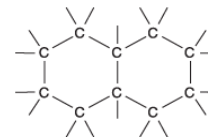
ή διακλαδιζόμενες δομές



επίσης γράφεται ως:



ή δακτύλιους



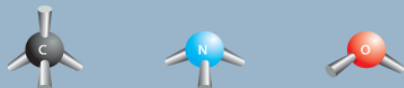
επίσης γράφεται ως:



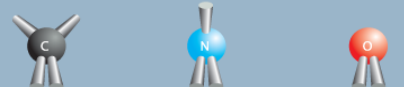
ΟΜΟΙΟΠΟΛΙΚΟΙ ΔΕΣΜΟΙ

Ένας ομοιοπολικός δεσμός σχηματίζεται όταν δύο άτομα πλησιάσουν πολύ το ένα στο άλλο και συνεισφέρουν ένα ή περισσότερα από τα ηλεκτρόνια τους. Κάθε άτομο σχηματίζει ένα σταθερό αριθμό ομοιοπολικών δεσμών με καθορισμένη χωροταξική διάταξη

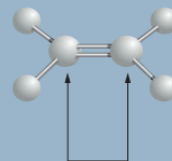
ΑΠΛΟΙ ΔΕΣΜΟΙ: 2 κοινά ηλεκτρόνια/δεσμό



ΔΙΠΛΟΙ ΔΕΣΜΟΙ: 4 κοινά ηλεκτρόνια/δεσμό



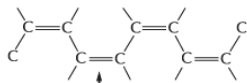
Η ακριβής χωροταξική διάταξη των ομοιοπολικών δεσμών επηρεάζει την τρισδιάστατη δομή – και χημεία – των μορίων. Σε αυτό το παράρτημα εξετάζουμε τη χρησιμοποίηση των ομοιοπολικών δεσμών σε ποικίλα βιολογικά μόρια



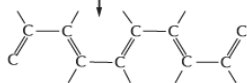
Τα άτομα που ενώνονται με δύο ή περισσότερους ομοιοπολικούς δεσμούς δεν είναι σε θέση να περιστραφούν ελεύθερα γύρω από τον άξονα του δεσμού. Ο περιορισμός αυτός επηρεάζει αποφασιστικά το τρισδιάστατο σχήμα πολλών μακρομορίων.

ΣΥΖΥΓΙΑΚΟΙ ΔΙΠΛΟΙ ΔΕΣΜΟΙ

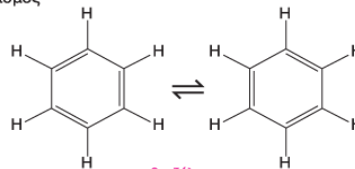
Η ανθρακική αλυσίδα μπορεί να περιλαμβάνει διπλούς δεσμούς. Αν οι δεσμοί αυτοί βρίσκονται σε διαδοχικά άτομα άνθρακα, τότε τα ηλεκτρόνια που συμμετέχουν στο σχηματισμό τους μετακινούνται μέσα στο μόριο, σταθεροποιώντας την όλη δομή μ' ένα φαινόμενο γνωστό ως συντονισμός



η αλήθεια βρίσκεται κάπου ανάμεσα στις δύο αυτές δομές



Σ' έναν δακτύλιο οι συζυγιακοί διπλοί δεσμοί δημιουργούν μια πολύ σταθερή δομή



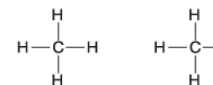
βενζόλιο

συνή γράφεται ως:



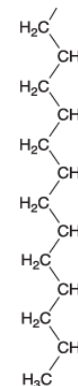
ΕΝΩΣΕΙΣ C-H

Ο άνθρακας μαζί με το υδρογόνο σχηματίζουν σταθερές ενώσεις (ή ομάδες) γνωστές ως υδρογονάνθρακες. Οι ενώσεις (ομάδες) αυτές είναι μη πολικές, δεν σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου και γενικά είναι αδιάλυτες στο νερό.



μεθάνιο

μεθυλομάδα



τιμήμα της υδρογονανθρακικής ουράς ενός μορίου λιπαρού οξέος

ΕΝΩΣΕΙΣ C-O

Πολλές βιολογικές ενώσεις περιέχουν ένα άτομο άνθρακα συνδεδεμένο μ' ένα άτομο οξυγόνου. Για παράδειγμα:

αλκοόλη



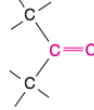
Η ομάδα -OH καλείται **υδροξύλιο**.

αλδεΐδη



Η ομάδα $\text{C}=\text{O}$ καλείται **καρβονύλιο**.

κετόνη



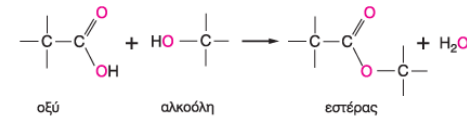
καρβοξυλικό οξύ



Η ομάδα -COOH καλείται **καρβοξύλιο**. Στο νερό χάνει ένα H^+ και μετατρέπεται σε $-\text{COO}^-$.

εστέρες

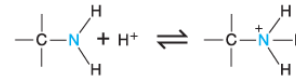
Εστέρες σχηματίζονται από την ένωση ενός οξέος και μιας αλκοόλης.



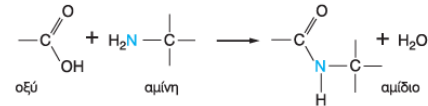
ΕΝΩΣΕΙΣ C-N

Οι αμίνες και τ' αμιδία είναι δύο σημαντικά παραδείγματα ενώσεων που περιέχουν ένα άτομο άνθρακα συνδεδεμένο μ' ένα άτομο αζώτου.

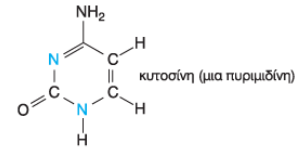
Στο νερό οι **αμίνες** προσλαμβάνουν ένα H^+ κι έτσι αποκτούν θετικό φορτίο.



Αμιδία σχηματίζονται από την αντίδραση ενός οξέος με μια αμίνη. Αντίθετα από τις αμίνες, όταν βρίσκονται στο νερό, τα αμιδία δεν είναι φορτισμένα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι ο πεπτιδικός δεσμός που συνδέει αμινοξέα σε μια πρωτεΐνη.



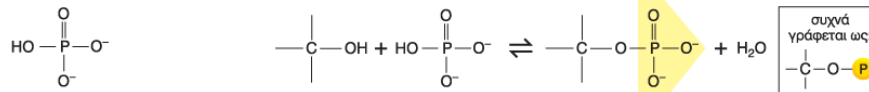
Το άζωτο βρίσκεται επίσης σε αρκετές κυκλικές ενώσεις. Σε αυτές περιλαμβάνονται σημαντικά συστατικά των νουκλεϊνικών οξέων, οι ποурίνες και οι πυριμιδίνες



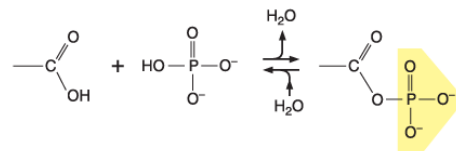
ΦΩΣΦΟΡΙΚΑ

Η ανόργανη φωσφορική ομάδα είναι ένα σταθερό ιόν που σχηματίζεται από το φωσφορικό οξύ, H_3PO_4 . Συχνά γράφεται ως P_i .

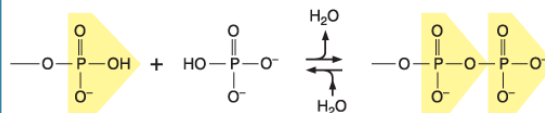
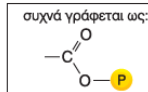
Φωσφορικοί εστέρες μπορεί να σχηματιστούν ανάμεσα σε μια φωσφορική ομάδα και μια ελεύθερη υδροξυλομάδα. **Φωσφορικές ομάδες** συχνά συνδέονται σε πρωτεΐνες κατ' αυτόν τον τρόπο.



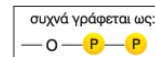
Από την ένωση μιας φωσφορικής ομάδας και μιας καρβοξυλομάδας, ή δύο ή περισσότερων φωσφορικών ομάδων, προκύπτει ένας όξινος ανυδρίτης.



ακυλοφωσφορικός δεσμός υψηλής ενέργειας (καρβοξυλικός-φωσφορικός όξιμος ανυδρίτης) βρίσκεται σε ορισμένους μεταβολίτες



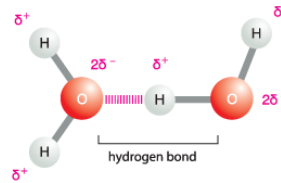
φωσφορικός ανυδρίτης - ένας δεσμός υψηλής ενέργειας βρίσκεται σε μόρια όπως το ATP



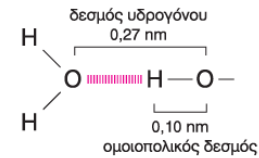
ΔΕΣΜΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

Επειδή το μόριο του νερού είναι πολωμένο, δύο γειτονικά μόρια H_2O μπορεί να σχηματίσουν έναν δεσμό γνωστό ως **δεσμός υδρογόνου**. Οι δεσμοί υδρογόνου έχουν ισχύ μόλις το 1/20 περίπου της ισχύος ενός ομοιοπολικού δεσμού.

Οι δεσμοί υδρογόνου είναι ισχυρότεροι όταν τα τρία άτομα παρατάσσονται σε μια ευθεία γραμμή

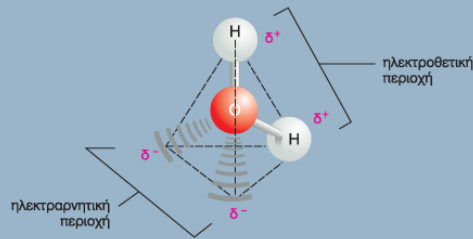


μήκος δεσμού



ΝΕΡΟ

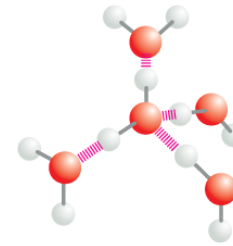
Δύο άτομα, που συνδέονται μεταξύ τους με έναν ομοιοπολικό δεσμό, μπορεί να ασκούν διαφορετική έλξη στα ηλεκτρόνια του δεσμού. Σε αυτές τις περιπτώσεις, ο δεσμός είναι **πολικός**, με το ένα άκρο του ελαφρώς αρνητικά φορτισμένο (δ^-) και το άλλο ελαφρώς θετικά φορτισμένο (δ^+).



Μολοντί ένα μόριο νερού συνολικά έχει ουδέτερο φορτίο (καθώς έχει ίσο αριθμό ηλεκτρονίων και πρωτονίων), εντούτοις τα ηλεκτρόνια κατανέμονται ασύμμετρα, γεγονός που κάνει το μόριο πολικό. Ο πυρήνας του οξυγόνου έλκει ηλεκτρόνια από τους πυρήνες των ατόμων υδρογόνου, αφήνοντας τους πυρήνες αυτούς με μικρό θετικό φορτίο. Η αυξημένη πυκνότητα ηλεκτρονίων στο άτομο του οξυγόνου δημιουργεί περιοχές με ασθενές αρνητικό φορτίο στις δύο άλλες γωνίες ενός υποθετικού τετραέδρου.

ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ

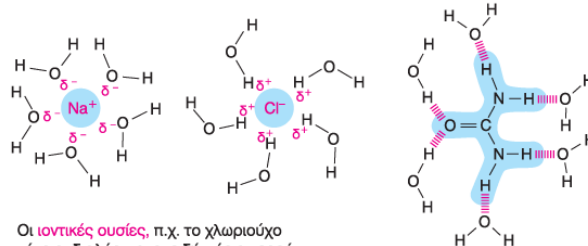
Τα μόρια του νερού συνδέονται πρόσκαιρα μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου, σχηματίζοντας ένα πλέγμα.



Η συνεκτική φύση του νερού ευθύνεται για πολλές από τις ασυνήθεις ιδιότητές του, όπως η μεγάλη επιφανειακή τάση, η ειδική θερμότητα και η θερμότητα εξάτμισης.

ΥΔΡΟΦΙΛΑ ΜΟΡΙΑ

Οι ουσίες που διαλύονται εύκολα στο νερό καλούνται **υδρόφιλες**. Αποτελούνται από ιόντα ή πολικά μόρια που προσελκύουν μόρια νερού με αλληλεπιδράσεις ηλεκτρικών φορτίων. Μόρια νερού περιβάλλουν κάθε ιόν ή πολικό μόριο στην επιφάνεια μιας στερεάς ουσίας και, με τον τρόπο αυτό, προκαλούν τη διάλυσή του.

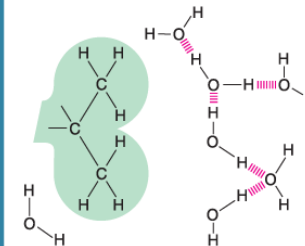


Οι **ιοντικές ουσίες**, π.χ. το χλωριούχο νάτριο, διαλύονται επειδή μόρια νερού έλκονται προς το θετικό (Na^+) ή το αρνητικό (Cl^-) φορτίο του κάθε ιόντος.

Οι **πολικές ουσίες**, π.χ. η ουρία, διαλύονται επειδή τα μόριά τους σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου με τα περιβάλλοντα μόρια του νερού.

ΥΔΡΟΦΟΒΑ ΜΟΡΙΑ

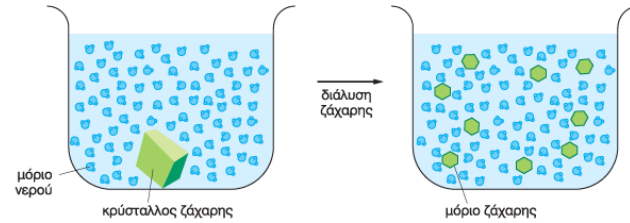
Υποστρώματα που περιέχουν κυρίως μη πολικούς δεσμούς συνήθως είναι αδιάλυτα στο νερό και αποκαλούνται **υδρόφοβα**. Μόρια νερού δεν έλκονται από τέτοια μόρια, οπότε παρουσιάζουν μικρή τάση να τα περιβάλλουν και να τα μεταφέρουν σε διάλυμα.



Ιδιαίτερα υδρόφοβοι είναι οι υδρογονάνθρακες, που περιέχουν πολλούς δεσμούς C-H.

ΤΟ ΝΕΡΟ ΩΣ ΔΙΑΛΥΤΗΣ

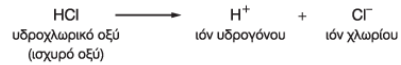
Πολλές ουσίες, όπως η γνωστή σε όλους ζάχαρη, **διαλύονται** στο νερό, που σημαίνει ότι τα μόριά τους διαχωρίζονται το ένα από το άλλο και το καθένα περιβάλλεται από μόρια νερού.



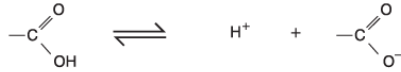
Όταν μια ουσία διαλύεται σ' ένα υγρό, το μείγμα που προκύπτει καλείται **διάλυμα**. Το υγρό που επιτελεί τη διάλυση (στην περίπτωση αυτή το νερό) καλείται **διαλύτης**, ενώ η ουσία που έχει διαλυθεί, **διαλυμένη ουσία**. Το νερό είναι ένας εξαιρετός διαλύτης λόγω των πολικών δεσμών του.

ΟΞΕΑ

Οι ουσίες που απελευθερώνουν ιόντα υδρογόνου σε διάλυμα αποκαλούνται οξέα.



Πολλά από τα οξέα που είναι σημαντικά για το κύτταρο δίστανται μερικώς κι επομένως είναι **ασθενή οξέα**. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η καρβοξυλομάδα (-COOH), η οποία δίσταται σε διάλυμα, αποδίδοντας ένα ιόν υδρογόνου.

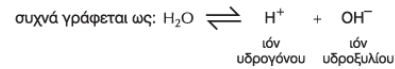
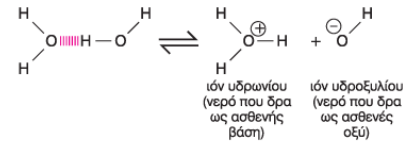


(ασθενές οξύ)

Σημειώστε ότι αυτή η αντίδραση είναι αντιστρεπτή.

ΑΝΤΑΛΛΑΓΗ ΙΟΝΤΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

Θετικά φορτισμένα ιόντα υδρογόνου (H⁺) μπορεί να μετακινηθούν αυτόματα από ένα μόριο νερού σ' ένα άλλο, δημιουργώντας έτσι δύο διαφορετικά ιόντα.



Επειδή η αντίδραση είναι ταχύτατα αντιστρεπτή, τα ιόντα υδρογόνου μετακινούνται συνεχώς ανάμεσα σε μόρια νερού. Το καθαρό νερό περιέχει μια σταθερή κατάσταση ίσης συγκέντρωσης ιόντων υδρογόνου και υδροξυλίου (αμφότερες 10⁻⁷ M).

pH

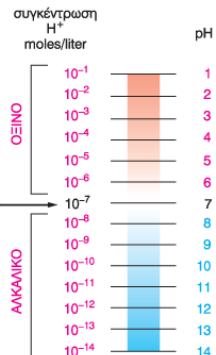
Η οξύτητα ενός διαλύματος καθορίζεται από τη συγκέντρωση των ιόντων H⁺ που διαθέτει. Για λόγους ευκολίας χρησιμοποιούμε την κλίμακα pH, όπου:

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+]$$

Για το καθαρό νερό:

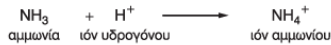
$$[\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ moles/liter}$$

$$\text{pH} = 7,0$$

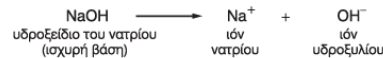


ΒΑΣΕΙΣ

Οι ενώσεις που ελαττώνουν τον αριθμό των ιόντων υδρογόνου σ' ένα διάλυμα καλούνται **βάσεις**. Ορισμένες βάσεις, π.χ. η αμμωνία, συνδέονται άμεσα με ιόντα υδρογόνου.



Άλλες βάσεις, π.χ. το υδροξείδιο του νατρίου, ελαττώνουν έμμεσα τον αριθμό των ιόντων H⁺ παράγοντας ιόντα OH⁻, τα οποία κατόπιν συνδέονται άμεσα με ιόντα H⁺ για να σχηματίσουν H₂O.

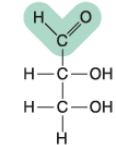
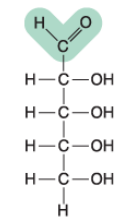
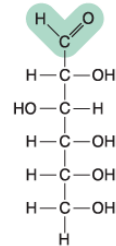
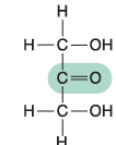
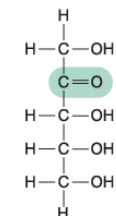
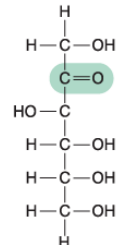


Πολλές από τις βάσεις που βρίσκονται στα κύτταρα υπάρχουν σε μερική διάσταση και αποκαλούνται **ασθενείς βάσεις**. Αυτό ισχύει ιδιαίτερα για ενώσεις που περιέχουν μια αμινομάδα (-NH₂), η οποία εμφανίζει ασθενή τάση ν' αποδέχεται αντιστρεπτά ένα ιόν H⁺ από το νερό, αυξάνοντας την ποσότητα των ελεύθερων ιόντων OH⁻.



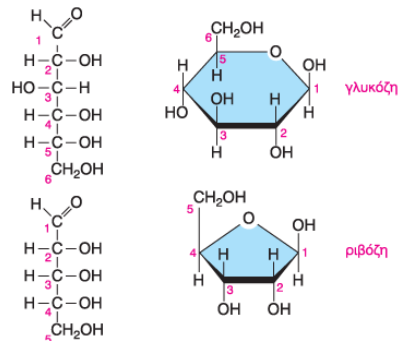
ΜΟΝΟΣΑΚΧΑΡΙΤΕΣ

Οι μονοσακχαρίτες συνήθως έχουν το γενικό τύπο $(\text{CH}_2\text{O})_n$, όπου n μπορεί να ισούται με 3, 4, 5 ή 6. Επίσης μπορεί να έχουν δύο ή περισσότερα υδροξύλια. Περιέχουν είτε μια αλδεϋδική ομάδα ($-\text{C}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{H}$), οπότε αποκαλούνται αλδόζες, είτε μια καρβονυλική ομάδα ($>\text{C}=\text{O}$), οπότε αποκαλούνται κετόζες.

	3 άτομα άνθρακα (ΤΡΙΟΖΕΣ)	5 άτομα άνθρακα (ΠΕΝΤΟΖΕΣ)	6 άτομα άνθρακα (ΕΞΟΖΕΣ)
ΑΛΔΟΖΕΣ	 <p>γλυκεριναλδεϋδη</p>	 <p>ριβόζη</p>	 <p>γλυκόζη</p>
ΚΕΤΟΖΕΣ	 <p>διϋδροξυακετόνη</p>	 <p>ριβουλόζη</p>	 <p>φρουκτόζη</p>

ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΔΑΚΤΥΛΙΟΥ

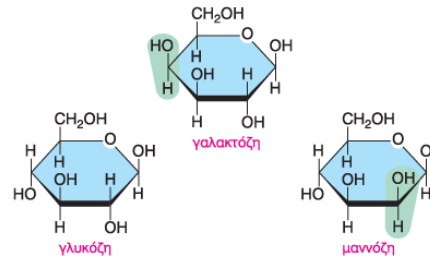
Σε υδατικό διάλυμα, η αλδεϋδική ή η κετονική ομάδα ενός μορίου σακχάρου τείνει ν' αντιδράσει με την υδροξυλομάδα του ίδιου μορίου, μετατρέποντας έτσι το μόριο σε κλειστό δακτύλιο.



Παρατηρήστε ότι κάθε άτομο άνθρακα έχει έναν αριθμό.

ΙΣΟΜΕΡΗ

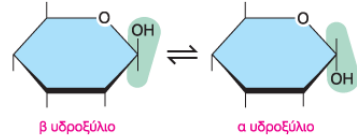
Πολλοί μονοσακχαρίτες διαφέρουν μόνο ως προς τη χωροταξική διάταξη των ατόμων τους, δηλαδή είναι **ισομερή**. Για παράδειγμα, η γλυκόζη, η γαλακτόζη και η μαννόζη έχουν τον ίδιο χημικό τύπο ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$), αλλά διαφέρουν ως προς τη διάταξη των ομάδων γύρω από ένα ή δύο άτομα άνθρακα.



Οι μικρές αυτές διαφορές επιφέρουν μικρές μεταβολές στις χημικές ιδιότητες των σακχάρων. Ωστόσο, αναγνωρίζονται από ένζυμα και άλλες πρωτεΐνες κι επομένως μπορεί να έχουν σημαντικές βιολογικές επιδράσεις.

α ΚΑΙ β ΔΕΣΜΟΙ

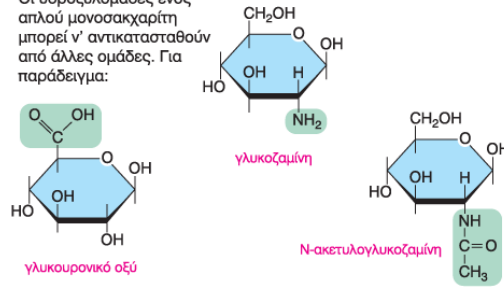
Η ομάδα του υδροξυλίου, που είναι συνδεδεμένη στον αλδεϋδικό ή κετονικό άνθρακα-1 του δακτυλίου μπορεί εύκολα ν' αλλάξει τοποθέτηση. Οι δύο αυτές τοποθετήσεις καλούνται α και β δομές.



Όταν ένα σάκχαρο συνδεθεί μ' ένα άλλο, καθλώνεται στην α ή τη β μορφή.

ΠΑΡΑΓΩΓΑ ΣΑΚΧΑΡΩΝ

Οι υδροξυλομάδες ενός απλού μονοσακχαρίτη μπορεί ν' αντικατασταθούν από άλλες ομάδες. Για παράδειγμα:

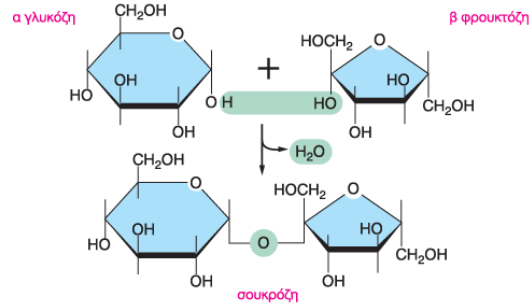


ΔΙΣΑΚΧΑΡΙΤΕΣ

Το άτομο του άνθρακα ενός μονοσακχαρίτη που έχει την αλδεϋδική ή την καρβονυλική ομάδα μπορεί ν' αντιδράσει με οποιαδήποτε υδροξυλομάδα ενός δεύτερου μονοσακχαρίτη, οπότε σχηματίζεται ένας **δισακχαρίτης**. Τρεις κοινοί δισακχαρίτες είναι:

- μαλτόζη (γλυκόζη + γλυκόζη)
- λακτόζη (γαλακτόζη + γλυκόζη)
- σουκρόζη (γλυκόζη + φρουκτόζη)

Δίπλα παρουσιάζεται η αντίδραση από την οποία παράγεται σουκρόζη.



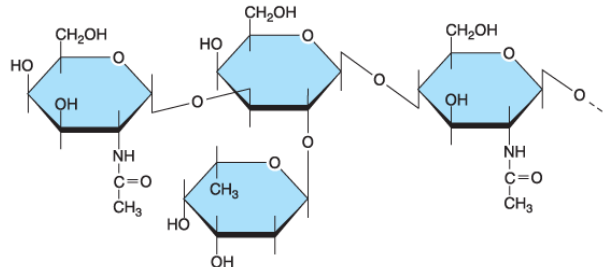
ΟΛΙΓΟΣΑΚΧΑΡΙΤΕΣ ΚΑΙ ΠΟΛΥΣΑΚΧΑΡΙΤΕΣ

Μεγάλα γραμμικά και διακλαδισμένα μόρια μπορεί να σχηματιστούν από απλές επαναλαμβανόμενες μονάδες. Οι βραχείες αλυσίδες καλούνται **ολιγοσακχαρίτες**, ενώ οι μακριές **πολυσακχαρίτες**. Για παράδειγμα, το γλυκογόνο είναι ένας πολυσακχαρίτης που αποτελείται αποκλειστικά από υπομονάδες γλυκόζης.



ΣΥΝΘΕΤΟΙ ΟΛΙΓΟΣΑΚΧΑΡΙΤΕΣ

Πολλές φορές, η αλληλουχία ενός σακχάρου δεν είναι επαναληπτική. Έτσι, ένας ολιγοσακχαρίτης μπορεί ν' αποτελείται από πολλά διαφορετικά μόρια. Οι σύνθετοι ολιγοσακχαρίτες συνήθως είναι συνδεδεμένοι με πρωτεΐνες ή λιπίδια. Αυτό ισχύει και για τον εικονιζόμενο ολιγοσακχαρίτη, ο οποίος είναι τμήμα ενός μορίου της κυτταρικής επιφάνειας που προσδιορίζει μια ορισμένη ομάδα αίματος.

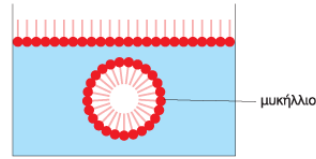


ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΜΑΤΑ ΛΙΠΙΔΙΩΝ

Τα λιπαρά οξέα έχουν μια υδρόφιλη κεφαλή και μια υδρόφοβη ουρά.



Στο νερό, μπορεί να σχηματίσουν ένα επιφανειακό φιλμ ή μικρά μυκήλλια.

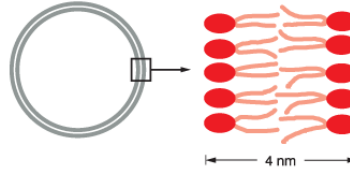


Τα παράγωγά τους μπορεί να σχηματίσουν μεγαλύτερα συσσωματώματα που συγκρατούνται με υδρόφοβες δυνάμεις:

Τα **τριγλυκερίδια** σχηματίζουν μεγάλα σφαιρικά λιποσταγονίδια στο κυτταρόπλασμα του κυττάρου.

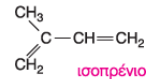


Τα **φωσφολιπίδια** και τα **γλυκολιπίδια** σχηματίζουν αυτοσυγκολλημένες λιπιδικές διπλοστιβάδες και αποτελούν τη βάση όλων των κυτταρικών μεμβρανών.



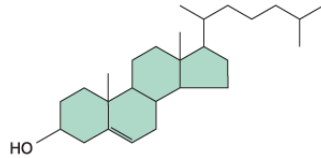
ΆΛΛΑ ΛΙΠΙΔΙΑ

Ως λιπίδια ορίζονται τα μόρια των κυττάρων που είναι αδιάλυτα στο νερό και διαλυτά στους οργανικούς διαλύτες. Δύο άλλα κοινά είδη λιπιδίων είναι τα στεροειδή και τα πολυίσοπρενοειδή. Αμφότερα σχηματίζονται από μονάδες ισοπρενίου.

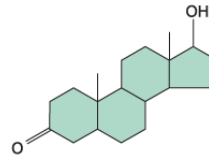


ΣΤΕΡΟΕΙΔΗ

Τα στεροειδή έχουν μια κοινή δομή πολλαπλών δακτυλίων.



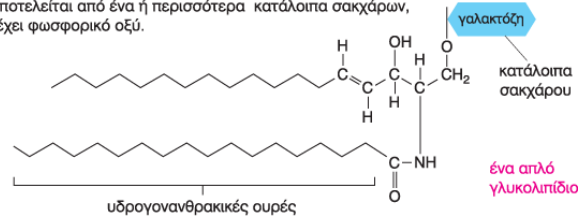
Χοληστερόλη-υπάρχει σε πολλές μεμβράνες



Τεστοστερόνη-η στεροειδής ορμόνη του αρσενικού φύλου

ΓΛΥΚΟΛΙΠΙΔΙΑ

Όπως και τα φωσφολιπίδια, αποτελούνται από μια υδρόφοβη περιοχή, η οποία περιέχει δύο υδρογονανθρακικές αλυσίδες και μια υδρόφιλη περιοχή που αποτελείται από ένα ή περισσότερα κατάλοιπα σακχάρων, αλλά δεν περιέχει φωσφορικό οξύ.



ένα απλό γλυκολιπίδιο

ΠΟΛΥΪΣΟΠΡΕΝΟΕΙΔΗ

Μακριά, γραμμικά πολυμερή ισοπρενίου



Φωσφορική δολιχόλη-χρησιμοποιείται για τη μεταφορά ενεργοποιημένων σακχάρων κατά τη σύνθεση γλυκοπρωτεϊνών και ορισμένων πολυσακχαριτών στη μεμβράνη.

ΟΙΚΟΓΕΝΕΙΣ ΑΜΙΝΟΞΕΩΝ

Τα κοινά αμινοξέα κατατάσσονται σε ομάδες με βάση το είδος της πλευρικής αλυσίδας τους:

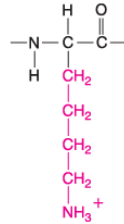
όξινη
βασική
μη φορτισμένη, πολική
μη πολική

Αυτά τα 20 αμινοξέα αποδίδονται με συντμήσεις είτε από τρία γράμματα είτε από ένα γράμμα.

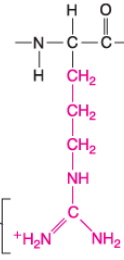
Έτσι: Αλανίνη = Ala = A

ΒΑΣΙΚΕΣ ΠΛΕΥΡΙΚΕΣ ΑΛΥΣΙΔΕΣ

λυσίνη
(Lys, ή K)

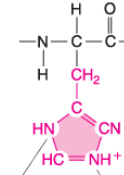


αργινίνη
(Arg, ή R)



Αυτή η ομάδα έχει πολύ βασικό χαρακτήρα, επειδή τα θετικά φορτία της σταθεροποιούνται με συντονισμό

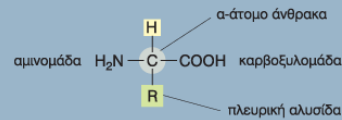
ιστιδίνη
(His, ή H)



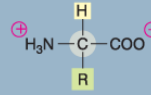
Αυτά τα άτομα αζώτου έχουν σχετικά χαμηλή συγγένεια για τα ιόντα H⁺ και, σε ουδέτερο pH, έχουν μόνο μερικώς θετικό φορτίο.

ΤΟ ΑΜΙΝΟΞΥ

Ο γενικός χημικός τύπος ενός αμινοξέος είναι:



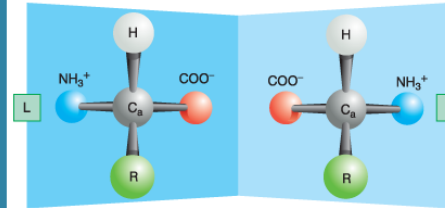
R = συνήθως μια από τις 20 διαφορετικές πλευρικές αλυσίδες. Σε pH 7,0, τόσο η αμινομάδα όσο και η καρβοξυλομάδα είναι ιονισμένες.



Στις σελίδες που ακολουθούν παρουσιάζονται τ' αμινοξέα που σχηματίζουν τις πρωτεΐνες και ο τρόπος με τον οποίο συνδέονται για να τις σχηματίσουν

ΟΠΤΙΚΑ ΙΣΟΜΕΡΗ

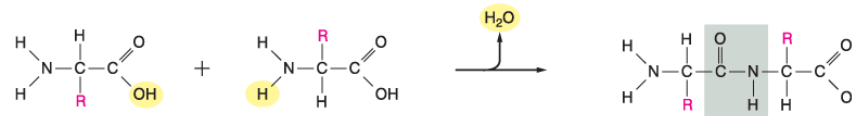
Το α-άτομο του άνθρακα είναι ασύμμετρο, γεγονός που επιτρέπει την ύπαρξη δύο ισομερών τα οποία είναι κατοπτρικά είδωλα το ένα του άλλου (στερεοϊσομερή), το L και το D.



Οι πρωτεΐνες αποτελούνται αποκλειστικά από L-αμινοξέα.

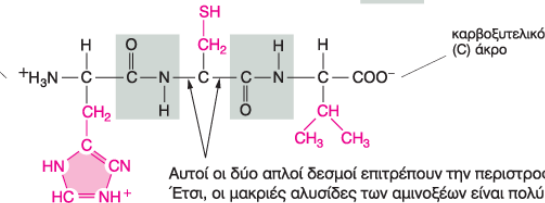
ΠΕΠΤΙΔΙΚΟΙ ΔΕΣΜΟΙ

Τ' αμινοξέα συνήθως συνδέονται μεταξύ τους μ' έναν αμιδικό δεσμό που αποκαλείται και πεπτιδικός δεσμός.



Πεπτιδικός δεσμός: Τα τέσσερα άτομα σε κάθε γκρι ορθογώνιο σχηματίζουν μια άκαμπτη, επίπεδη μονάδα. Η περιστροφή γύρω από τον άξονα C-N δεν είναι δυνατή.

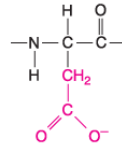
Οι πρωτεΐνες είναι μακριά πολυμερή αμινοξέων που συνδέονται μεταξύ τους με πεπτιδικούς δεσμούς και γράφονται αρχίζοντας από τ' αριστερά, από το αμινοτελικό άκρο. Η αλληλουχία αυτού του τριπεπτιδίου είναι: ιστιδίνη-κυστεΐνη-βαλίνη.



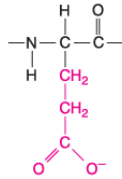
Αυτοί οι δύο απλοί δεσμοί επιτρέπουν την περιστροφή. Έτσι, οι μακριές αλυσίδες των αμινοξέων είναι πολύ εύκαμπτες.

ΟΞΙΝΕΣ ΠΛΕΥΡΙΚΕΣ ΑΛΥΣΙΔΕΣ

ασπαρτικό οξύ
(Asp, ή D)

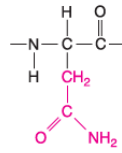


γλουταμικό οξύ
(Glu, ή E)

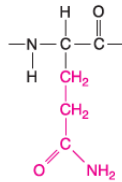


ΜΗ ΦΟΡΤΙΣΜΕΝΕΣ, ΠΟΛΙΚΕΣ ΠΛΕΥΡΙΚΕΣ ΑΛΥΣΙΔΕΣ

ασπαραγίνη
(Asn, ή N)

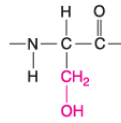


γλουταμίνη
(Gln, ή Q)

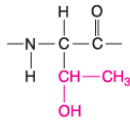


Μολονότι το αμιδικό N δεν είναι φορτισμένο, εντούτοις σε ουδέτερο pH είναι πολικό.

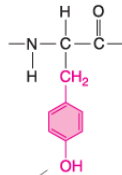
σερίνη
(Ser, ή S)



θρεονίνη
(Thr, ή T)



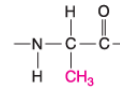
τυροσίνη
(Tyr, ή Y)



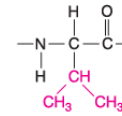
H ομάδα -OH είναι πολική

ΜΗ ΠΟΛΙΚΕΣ ΠΛΕΥΡΙΚΕΣ ΑΛΥΣΙΔΕΣ

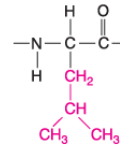
αλανίνη
(Ala, ή A)



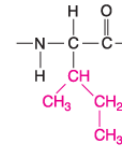
βαλίνη
(Val, ή V)



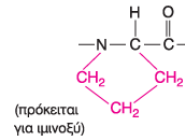
λευκίνη
(Leu, ή L)



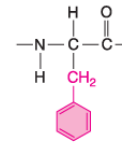
ισολευκίνη
(Ile, ή I)



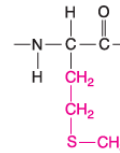
προλίνη
(Pro, ή P)



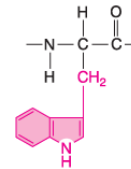
φαινυλαλανίνη
(Phe, ή F)



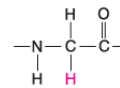
μεθειονίνη
(Met, ή M)



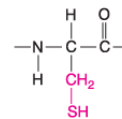
τρυπτοφάνη
(Trp, ή W)



γλυκίνη
(Gly, ή G)



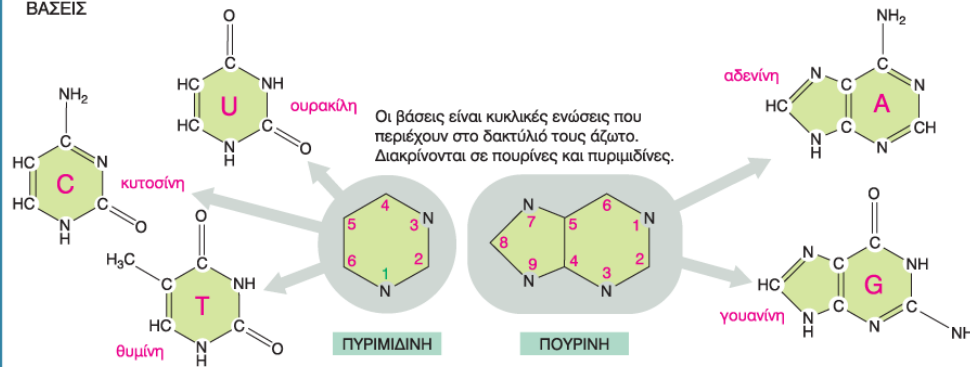
κυστεΐνη
(Cys, ή C)



Δισουλφυδρικοί δεσμοί μπορεί να σχηματιστούν ανάμεσα σε δύο πλευρικές αλυσίδες κυστεΐνης της ίδιας ή διαφορετικών πρωτεϊνών

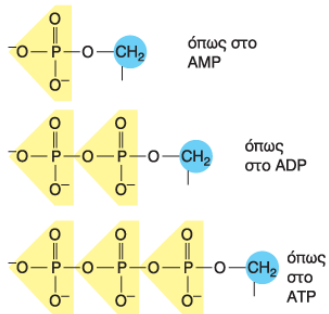


ΒΑΣΕΙΣ



ΦΩΣΦΟΡΙΚΑ

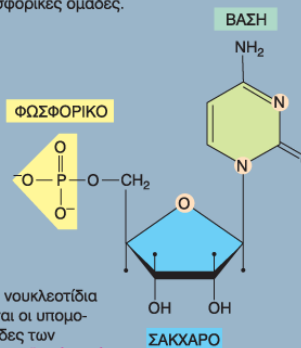
Οι φωσφορικές ομάδες συνήθως συνδέονται με το υδροξύλιο του πέμπτου ατόμου άνθρακα (C5) της ριβόζης ή της δεοξυριβόζης (ορίζεται 5').



Το φωσφορικό προσδίδει στο νουκλεοτίδιο αρνητικό φορτίο.

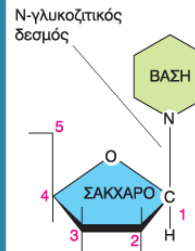
ΝΟΥΚΛΕΟΤΙΔΙΑ

Ένα νουκλεοτίδιο αποτελείται από μια αζωτούχο βάση, ένα σάκχαρο με πέντε άτομα άνθρακα (μια πεντόζη) και μια ή περισσότερες φωσφορικές ομάδες.



Τα νουκλεοτίδια είναι οι υπομονάδες των νουκλεϊνικών οξέων.

ΣΥΝΔΕΣΗ ΒΑΣΗΣ-ΣΑΚΧΑΡΟΥ

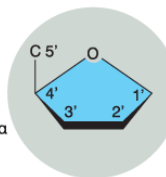


Η βάση συνδέεται με το ίδιο άτομο άνθρακα (C1) που χρησιμοποιείται σε δεσμούς μεταξύ σακχάρων.

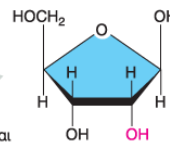
ΣΑΚΧΑΡΑ

ΠΕΝΤΟΣΗ

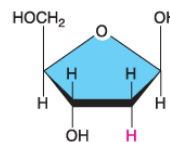
ένα σάκχαρο με πέντε άτομα άνθρακα



χρησιμοποιούνται δύο είδη



β-D-ριβόζη
χρησιμοποιείται στο ριβονουκλεϊνικό οξύ



β-D-2-δεοξυριβόζη
χρησιμοποιείται στο δεοξυριβονουκλεϊνικό οξύ

Κάθε αριθμημένο άτομο άνθρακα του σακχάρου ενός νουκλεοτιδίου ακολουθείται από ένα τόνο. Έτσι, π.χ., αναφερόμαστε στο 5' άτομο άνθρακα, κ.ο.κ.

ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ

Τα ονόματα μπορεί να προξενούν σύγχυση, οι συντημήσεις όμως είναι σαφείς.

ΒΑΣΗ	ΝΟΥΚΛΕΟΣΙΔΙΟ	ΣΥΝΤΗΜΗΣΗ
αδενίνη	αδενοσίνη	A
γουανίνη	γουανοσίνη	G
κυτοσίνη	κυτιδίνη	C
ουρακίλη	ουριδίνη	U
θυμίνη	θυμιδίνη	T

Τα νουκλεοτιδία αποδίδονται σε σύντηξη με τρία κεφαλαία γράμματα. Ακολουθούν ορισμένα παραδείγματα:



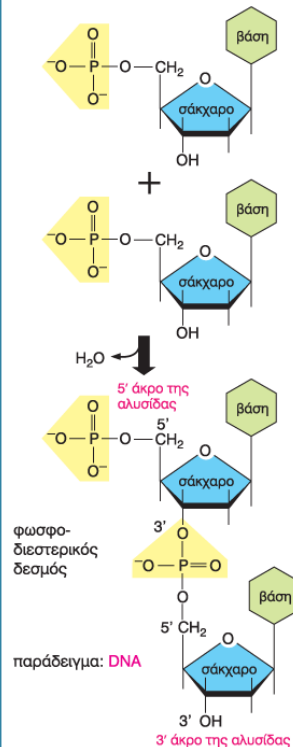
AMP = μονοφωσφορική αδενοσίνη
dAMP = μονοφωσφορική δεοξυαδενοσίνη
UDP = διφωσφορική ουριδίνη
ATP = τριφωσφορική αδενοσίνη



ΒΑΣΗ + ΣΑΚΧΑΡΟ + ΦΩΣΦΟΡΙΚΟ = ΝΟΥΚΛΕΟΤΙΔΙΟ

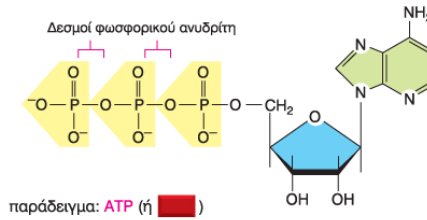
ΝΟΥΚΛΕΪΝΙΚΑ ΟΞΕΑ

Τα νουκλεοτιδία συνδέονται μεταξύ τους με **φωσφοδιεστερικούς δεσμούς** ανάμεσα στο 5' και 3' άτομο άνθρακα και σχηματίζουν νουκλεϊνικά οξέα. Η γραμμική αλληλουχία των νουκλεοτιδίων σε μια αλυσίδα νουκλεϊνικού οξέος συνήθως αποδίδεται με σύντηξη με το μονογραμματικό τους σύμβολο, A-G-C-T-T-A-C-A, αρχίζοντας από τ' αριστερά με το 5' άκρο της αλυσίδας.

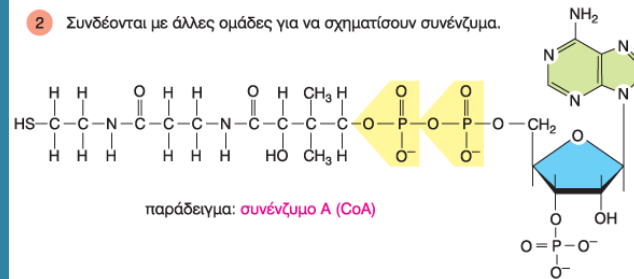


ΤΑ ΝΟΥΚΛΕΟΤΙΔΙΑ ΕΧΟΥΝ ΠΟΛΛΕΣ ΑΛΛΕΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΕΣ

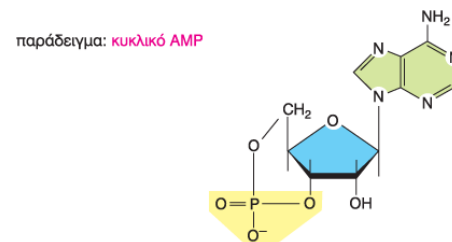
- 1 Περιέχουν χημική ενέργεια στους δεσμούς του φωσφορικού ανυδρίτη που υδρολύονται εύκολα.



- 2 Συνδέονται με άλλες ομάδες για να σχηματίσουν συνένζυμα.

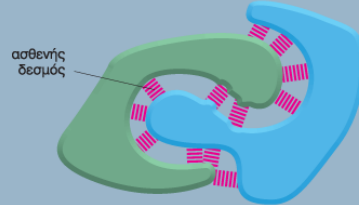


- 3 Χρησιμοποιούνται ως ειδικά σηματοδοτικά μόρια στο κύτταρο.



ΑΣΘΕΝΕΙΣ ΧΗΜΙΚΟΙ ΔΕΣΜΟΙ

Οργανικά μόρια μπορούν ν' αλληλεπιδρούν μεταξύ τους μέσω τριών τύπων βραχείας εμβέλειας ελκτικών δυνάμεων γνωστών ως ετεροπολικών δεσμών (ησοσοαιπεντ): δυνάμεις van der Waals, ηλεκτροστατικές έλξεις και δεσμούς υδρογόνων. Η απώθηση των υδρόφοβων ομάδων από το νερό έχει επίσης μεγάλη σημασία στην κατάταξη των βιολογικών μακρομορίων.



Οι ασθενείς χημικοί δεσμοί έχουν ισχύ μικρότερη από το 1/20 της ισχύος ενός ισχυρού ομοιοπολικού δεσμού. Αυτοί οι δεσμοί μπορεί να γίνουν αρκετά ισχυροί και να προσφέρουν ισχυρή προσδετική δύναμη μόνο όταν πολλοί δεσμοί σχηματιστούν ταυτόχρονα.

ΔΕΣΜΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

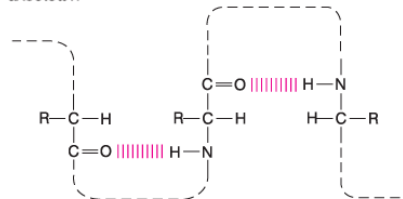
Όπως προαναφέραμε για το νερό (Παράρτημα 2-2, σελ. 74), **δεσμοί υδρογόνου** σχηματίζονται όταν ένα άτομο υδρογόνου παρεμβάλλεται ανάμεσα σε δύο άτομα που προσελκύουν ηλεκτρόνια (συνήθως οξυγόνο ή άζωτο).

Οι δεσμοί υδρογόνου είναι ισχυρότεροι όταν και τα τρία άτομα βρίσκονται στην ίδια ευθεία:

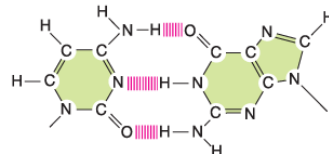


Παραδείγματα σε μακρομόρια:

Δεσμοί υδρογόνου ανάμεσα σε αμινοξέα πολυπεπτιδικών αλυσίδων.

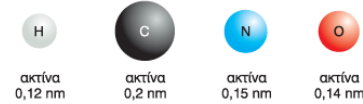


Δεσμοί υδρογόνου ανάμεσα στις βάσεις G και C του DNA ή του RNA.



ΔΥΝΑΜΕΙΣ VAN DER WAALS

Αν δύο άτομα πλησιάσουν πολύ κοντά το ένα στο άλλο, τότε θ' απωθηθούν πολύ ισχυρά. Γι' αυτό, ένα άτομο μπορεί να εκληφθεί ως σφαίρα με σταθερή (καθορισμένη) ακτίνα. Το χαρακτηριστικό «μέγεθος» κάθε ατόμου προσδιορίζεται από μια ιδιαίτερη **ακτίνα van der Waals**. Η απόσταση επαφής μεταξύ δύο μη ομοιοπολικών συνδεδεμένων ατόμων ισούται με το άθροισμα των ξεχωριστών ακτίνων van der Waals



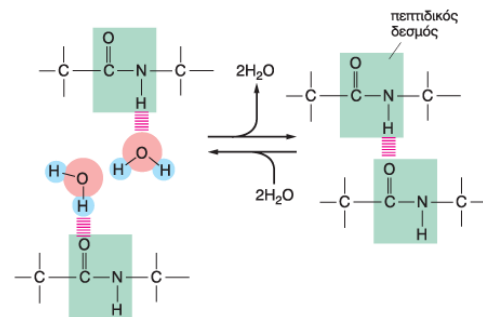
Όταν η απόσταση μεταξύ δύο οποιωνδήποτε ατόμων είναι πολύ μικρή, τότε ανάμεσά τους θ' αναπτυχθεί μια ασθενής αλληλεπίδραση που οφείλεται στα ταλαντευόμενα ηλεκτρικά φορτία τους. Τα δύο άτομα θα συνεχίσουν να έλκονται το ένα από το άλλο κατ' αυτόν τον τρόπο έως ότου η μεταξύ τους απόσταση γίνει ίση με το άθροισμα των ακτίνων der Waals του καθενός. Μεμονωμένα οι **δυνάμεις van der Waals** είναι πολύ ασθενείς· ωστόσο, αποκτούν σημασία όταν οι επιφάνειες δύο μακρομορίων ταιριάζουν πολύ μεταξύ τους, επειδή τότε εμπλέκονται πολλά άτομα.

Προσέξτε ότι όταν δύο άτομα σχηματίζουν έναν ομοιοπολικό δεσμό, τα κέντρα τους (οι πυρήνες) βρίσκονται σε απόσταση πολύ μικρότερη από το άθροισμα των δύο ακτίνων van der Waals. Έτσι:

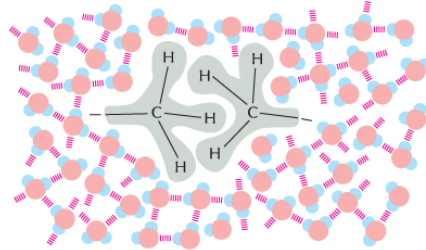
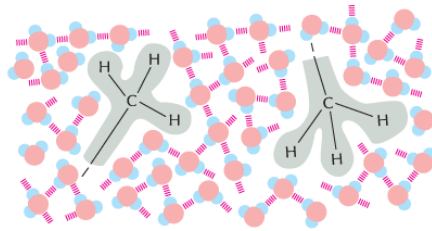


ΔΕΣΜΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΣΤΟ ΝΕΡΟ

Όλα τα μόρια που μπορεί να σχηματίσουν δεσμούς υδρογόνου μεταξύ τους μπορεί εναλλακτικά να σχηματίσουν δεσμούς υδρογόνου και με μόρια του νερού. Εξαιτίας αυτού του ανταγωνισμού με τα μόρια του νερού, οι δεσμοί υδρογόνου που σχηματίζονται ανάμεσα σε δύο μόρια διαλυμένα στο νερό είναι σχετικά ασθενείς.



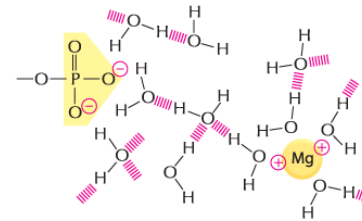
ΥΔΡΟΦΟΒΕΣ ΔΥΝΑΜΕΙΣ



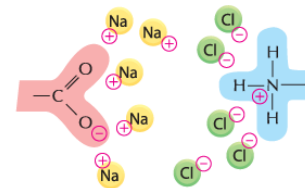
Το νερό συνωθεί τις υδρόφοβες ομάδες ώστε να ελαχιστοποιήσει τις διασπαστικές συνέπειές τους στους υδρογονοδεσμούς του δικτύου των μορίων του νερού. Ορισμένες φορές οι υδρόφοβες δυνάμεις λέγεται ότι συγκρατούνται με «υδρόφοβους δεσμούς». Ωστόσο, στην πραγματικότητα, η έλξη προκαλείται από την αποστροφή τους για το νερό.

ΙΟΝΤΙΚΟΙ ΔΕΣΜΟΙ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

Οι φορτισμένες ομάδες προσεγγίζονται από τις αλληλεπιδράσεις τους με μόρια νερού. Επομένως, όταν βρίσκονται στο νερό, οι ιοντικοί δεσμοί είναι αρκετά ασθενείς.



Παρομοίως, άλλα ιόντα που βρίσκονται σε διάλυμα μπορεί να συσσωρευθούν γύρω από φορτισμένες ομάδες και να εξασθενίσουν περαιτέρω τους ιοντικούς δεσμούς.



Παρόλο που αδυνατούν από το νερό και το αλάτι, οι ηλεκτροστατικές έλξεις είναι πολύ σημαντικές για τα βιολογικά συστήματα. Για παράδειγμα, ένα ένζυμο που συνδέεται μ' ένα θετικά φορτισμένο υπόστρωμα θα έχει συνήθως σε κατάλληλη θέση μια αρνητικά φορτισμένη πλευρική αλυσίδα.

ΗΛΕΚΤΡΟΣΤΑΤΙΚΕΣ ΕΛΞΕΙΣ

Ελκτικές αλληλεπιδράσεις (ιονικοί δεσμοί) υπάρχουν μεταξύ πλήρως φορτισμένων μορίων και μεταξύ μη πλήρως φορτισμένων πολικών μορίων.



Η δύναμη έλξης ανάμεσα στα δύο φορτία, δ^+ και δ^- , ελαττώνεται γρήγορα καθώς αυξάνει η μεταξύ τους απόσταση.

Απουσία νερού, οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις είναι πολύ ισχυρές. Ευθύνονται για την αντοχή ορυκτών, π.χ. το μάρμαρο και ο ασχάτης και για το σχηματισμό κρυστάλλων από το κοινό επιτραπέζιο αλάτι, το NaCl.

