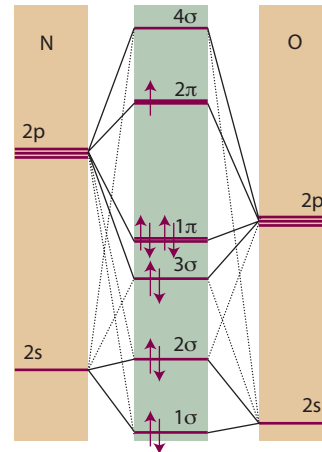


ΕΠΙΔΡΑΣΗ 14 ...ΣΤΗ ΒΙΟΧΗΜΕΙΑ: Η δραστηριότητα των O₂, N₂, και NO

Στο επίπεδο της θάλασσας, ο αέρας αποτελείται από περίπου 23,1 τοις εκατό O₂ και 75,5 τοις εκατό N₂ κατά μάζα. Η θεωρία των μοριακών τροχιακών προβλέπει σωστά ότι το O₂ διαθέτει ασύζευκτα σπιν ηλεκτρονίων. Το οξυγόνο αποτελεί ένα δραστικό συστατικό της ατμόσφαιρας της Γης: ο πιο σπουδαίος βιολογικός του ρόλος είναι αυτός του οξειδωτικού παράγοντα. Εν αντιθέσει, το N₂, το κύριο συστατικό του αέρα που αναπνέουμε, είναι τόσο σταθερό (λόγω του τριπλού δεσμού που συνδέει τα άτομα) και μη δραστικό ώστε η **δέσμευση αζώτου**, η διεργασία αναγωγής του ατμοσφαιρικού N₂ σε NH₃, είναι μια από τις θερμοδυναμικά πιο απαιτητικές βιοχημικές αντιδράσεις, υπό την έννοια ότι απαιτεί μεγάλη παραγωγή ενέργειας από τον μεταβολισμό. Μόνο ορισμένα βακτήρια και αρχαία (Σ.τ.Μ.: προκαρυωτικά μικρόβια) έχουν την ικανότητα να πραγματοποιήσουν αυτή τη διεργασία, κάνοντας το άζωτο διαθέσιμο αρχικά στα φυτά και σε άλλους μικροοργανισμούς υπό μορφήν αμμωνίας. Μόνο αφού ενσωματωθεί σε αμινοξέα από τα φυτά το άζωτο αποκτά μια χημική μορφή η οποία, όταν καταναλωθεί, μπορεί να χρησιμοποιηθεί από τα ζώα στη σύνθεση πρωτεϊνών και άλλων μορίων που περιέχουν άζωτο.

Η δραστηριότητα του O₂, αν και πολύ σημαντική για τις βιολογικές ενεργειακές μετατροπές, θέτει επίσης σοβαρά προβλήματα φυσιολογίας. Κατά τη διαδικασία του μεταβολισμού, μερικά ηλεκτρόνια ανάγουν το O₂ σε ιόν του υπεροξειδίου, O₂⁻, το οποίο πρέπει να απορροφηθεί για να αποφευχθεί η βλάβη των συστατικών των κυττάρων. Υπάρχουν ολόένα και περισσότερα πειραματικά δεδομένα για την εμπλοκή των *δραστικών μορφών του οξυγόνου* (ROS), όπως τα O₂⁻, H₂O₂, και ·OH (η ρίζα του υδροξυλίου), στον μηχανισμό της γήρανσης και στην ανάπτυξη καρδιαγγειακών νόσων, καρκίνου, εμφραγμάτων, λοιμωδών ασθενειών, και άλλων συνθηκών. Για τον λόγο αυτό, έχει γίνει μεγάλη προσπάθεια στη μελέτη της βιοχημείας των αντιοξειδωτικών, ουσιών που μπορούν είτε να απενεργοποιήσουν τα ROS απευθείας ή να εμποδίσουν την εξέλιξη της κυτταρικής βλάβης αντιδρώντας με τις ρίζες που σχηματίζονται από διαδικασίες οι οποίες εκκινούν από τα ROS. Σημαντικά παραδείγματα αντιοξειδωτικών είναι η βιταμίνη C (ασκορβικό οξύ), η βιταμίνη E (α-τοκοφερόλη) και το ουρικό οξύ.



Σχήμα 1 Το διάγραμμα ενεργειακών επιπέδων των μοριακών τροχιακών για το NO.

Το μονοξείδιο του αζώτου (NO) είναι ένα μικρό μόριο που διαχέεται γρήγορα ανάμεσα στα κύτταρα, μεταφέροντας χημικά μηνύματα που βοηθούν στην έναρξη μιας ποικιλίας διεργασιών, όπως η ρύθμιση της πίεσης του αίματος, η αναστολή της συσσώρευσης των αιμοπεταλίων, καθώς και η άμυνα εναντίον των λοιμώξεων και των επιθέσεων στο ανοσοποιητικό σύστημα. Στο Σχ. 1 φαίνεται το δεσμικό σχήμα στο NO και απεικονίζεται ένας αριθμός παρατηρήσεων που έχουμε κάνει στο βιβλίο για τα ετεροπυρηνικά διατομικά μόρια. Η διάταξη της θεμελιώδους κατάστασης είναι $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4 2\pi^1$. Τα τροχιακά 3σ και 1π είναι κατά κύριο λόγο χαρακτήρα O καθώς αυτό είναι το πιο ηλεκτραρνητικό στοιχείο. Το υψηλότερης ενέργειας κατειλημμένο τροχιακό είναι το τροχιακό 2π· καταλαμβάνεται από ένα ηλεκτρόνιο και έχει περισσότερο χαρακτήρα N από όσο O. Έπεται ότι το NO είναι μια ρίζα με ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο που μπορεί να θεωρηθεί εντοπισμένο περισσότερο στο άτομο του N από ό,τι στο άτομο του O. Το χαμηλότερης ενέργειας κατειλημμένο τροχιακό είναι το τροχιακό 4σ, το οποίο είναι επίσης εντοπισμένο κυρίως στο N. Επειδή το NO είναι μια ρίζα, αναμένεται να είναι δραστικό. Η ημιζωή του εκτιμάται σε περίπου 1–5 s, έτσι χρειάζεται να συντίθεται συχνά μέσα στο κύτταρο. Όπως είδαμε παραπάνω, η δραστηριότητα των βιολογικών ριζών απαιτεί την πληρωμή ενός βιοχημικού αντιτίμου.