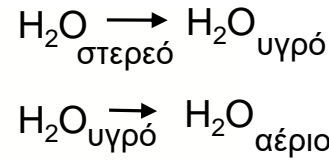


Νερό

καταλαμβάνει το 70% ή περισσότερο του βάρους των περισσότερων οργανισμών.

γνώση των ιδιοτήτων του νερού σαν διαλύτης καθώς και του ιοντισμού (pH) στα βιολογικά συστήματα είναι καίριας σημασίας για την κατανόηση της ζωής και των αλληλεπιδράσεων (πχ δεσμοί- H) που συντελούνται σε αυτήν



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

$\Delta G < 0$ γίνεται αυθόρμητα παρόλο που $\Delta H = +5,9 \text{ kJ/mol}$ απορροφά θερμότητα από το περιβάλλον αλλά $+\Delta S$

$\Delta G < 0$ γίνεται αυθόρμητα $\Delta H = +44 \text{ kJ/mol}$ αλλά $+\Delta S$

Η υψηλή ενέργεια διάσπασης των δεσμών-H γίνεται εμφανής

ενέργεια διάσπασης ενός δεσμού

υδρογόνου περίπου 23 kJ/mol

διάσπαση του ομοιοπολικού δεσμού O-H

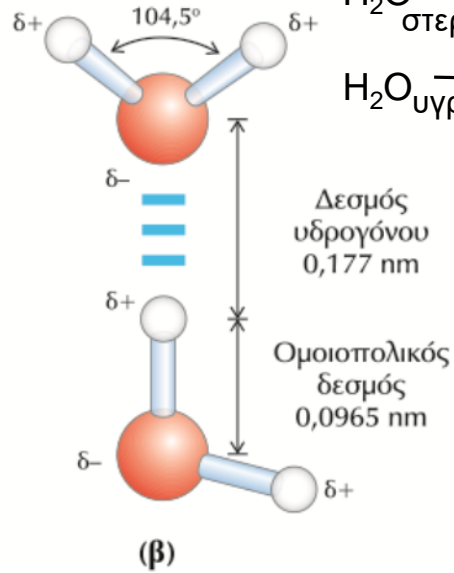
περίπου 470 kJ/mol C-C 348 kJ/mol

Είναι 10% ομοιοπολικός & 90%

ηλεκτροστατικός, με χρόνο ζωής $1 \text{ ps} = 10^{-12} \text{ sec}$,

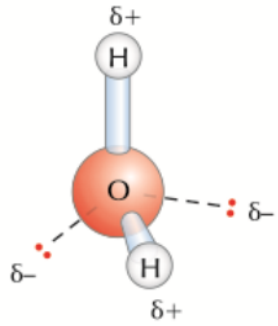
Μετά την διάσπαση σε $0,1 \text{ ps}$ σχηματίζεται

έννας νέος



Δεσμός υδρογόνου
0,177 nm

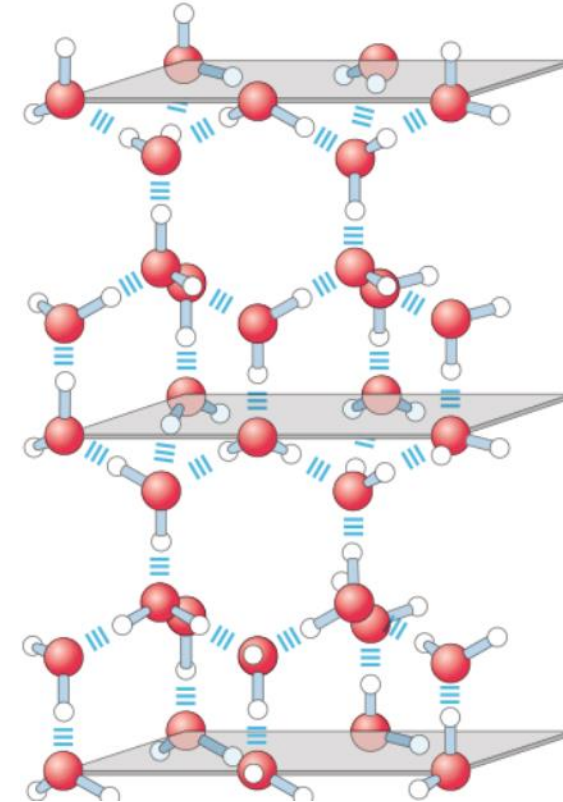
Ομοιοπολικός δεσμός
0,0965 nm



(α)

(β)

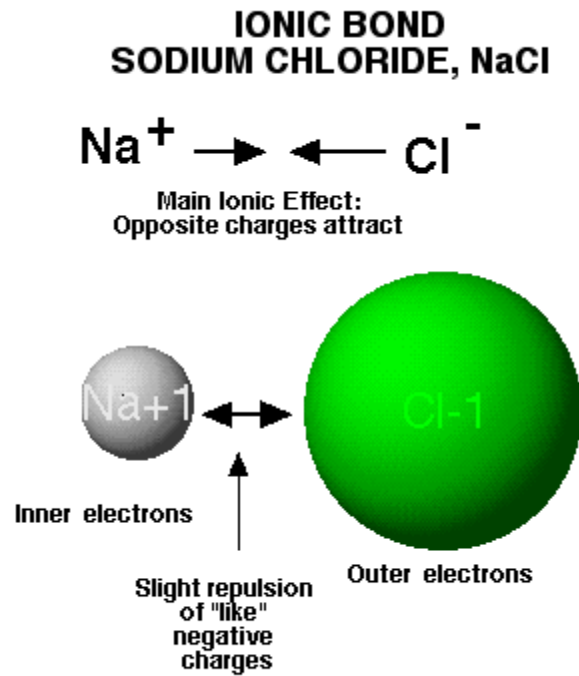
ΕΙΚΟΝΑ 2-1 Δομή του μορίου νερού. (α) Η διπολική φύση του μορίου του H_2O φαίνεται στο μοντέλο σφαιράς και ράβδου (α) Οι διακεκομμένες γραμμές παριστούν τα μη δεσμικά τροχιακά. Τα εξωτερικά ζεύγη ηλεκτρονίων διατάσσονται σχεδόν τετραεδρικά γύρω από το άτομο οξυγόνου: τα δύο άτομα υδρογόνου έχουν εντοπισμένα μερικώς θετικά φορτία ($\delta+$), ενώ το άτομο οξυγόνου έχει μερικά αρνητικά φορτία ($\delta-$). (β) Δύο μόρια H_2O συνδεδεμένα με ένα δεσμό υδρογόνου (αναπαριστάται εδώ και σε όλο το βιβλίο με τρεις μπλε παύλες) μεταξύ του ατόμου οξυγόνου του πάνω μορίου και ενός ατόμου υδρογόνου του κάτω μορίου. Οι δεσμοί υδρογόνου είναι πιο επιμήκεις κι ασθενέστεροι από τους ομοιοπολικούς δεσμούς O-H.



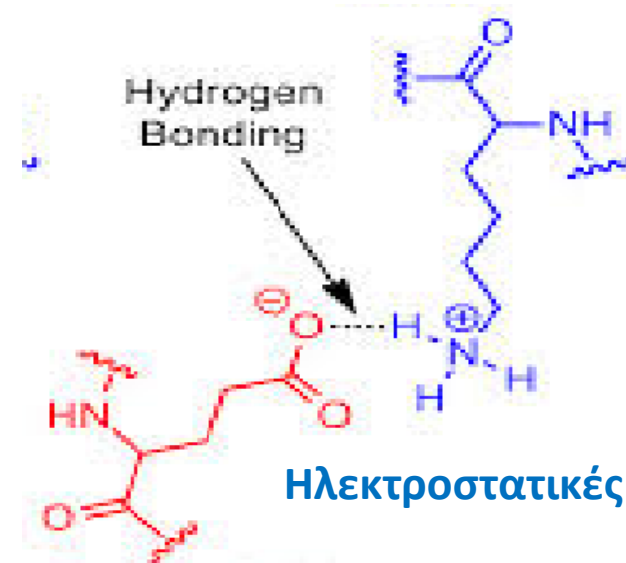
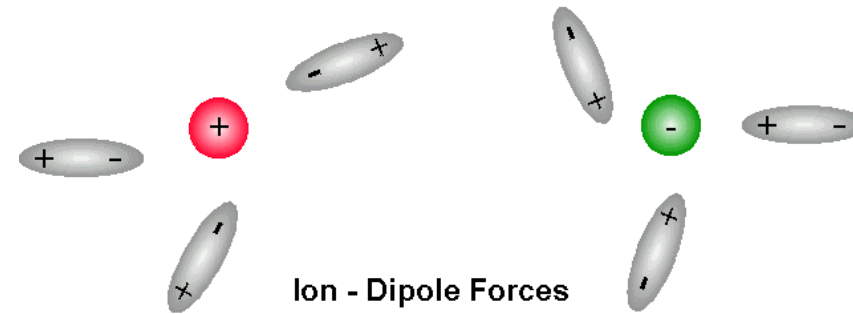
Προαπαιτούμενες γνώσεις

Δεσμοί μεταξύ μορίων Ετεροπολικές (ιοντικές) αλληλεπιδράσεις

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



C. Ophardt, c. 2003



Προαπαιτούμενες γνώσεις

Πολικότητα, Ηλεκτραρνητικότητα

- **Τι είναι ηλεκτραρνητικότητα?**

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

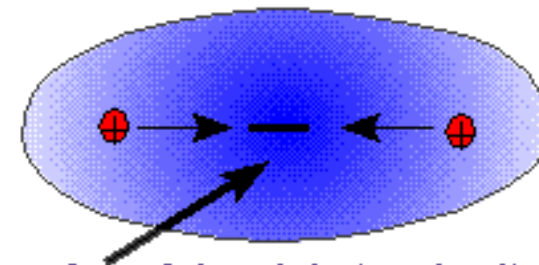
- **Επιδράσεις της πόλωσης**

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

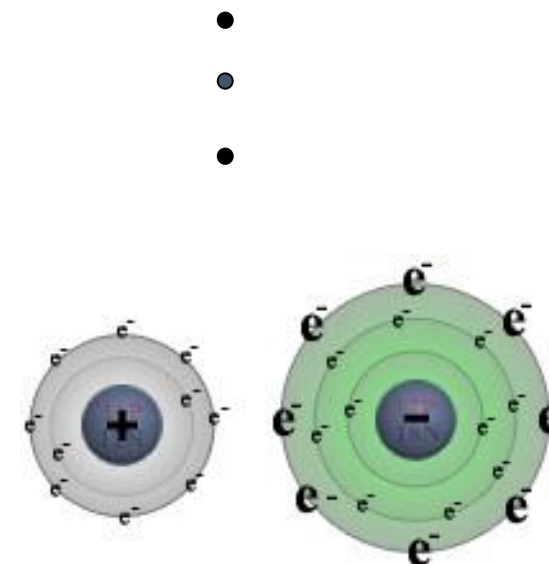
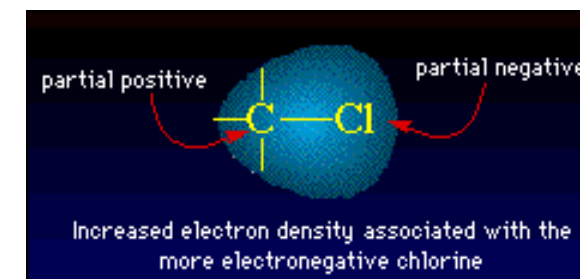
Ηλεκτραρνητικότητα στοιχείων

F	4	C	2.5
O	3.5	P	2.2
Cl	3.2	H	2.1
N	3.0	Na	0.9
S	2.6	K	0.8

<https://en.wikipedia.org/wiki/Electronegativity>

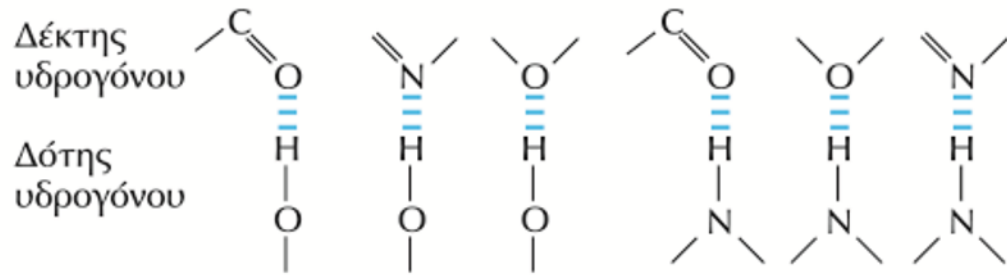


Area of shared electron density drawing positive nuclei in.



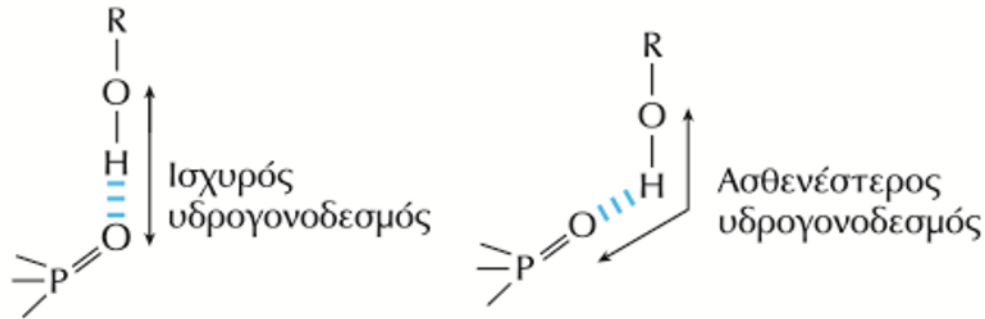
Μείωση μεγέθους ατόμου → Αύξηση Ενέργειας Ιονισμού → αύξηση ηλεκτραρνητικότητας

το νερό σχηματίζει δεσμούς υδρογόνου με τις πολικές διαλυμένες ουσίες



ΕΙΚΟΝΑ 2-3 Συνήθεις δεσμοί υδρογόνου στα βιολογικά συστήματα. Ο δέκτης υδρογόνου συνήθως είναι το οξυγόνο ή το άζωτο, ενώ ο δότης υδρογόνου είναι ένα άλλο ηλεκτραρνητικό άτομο.

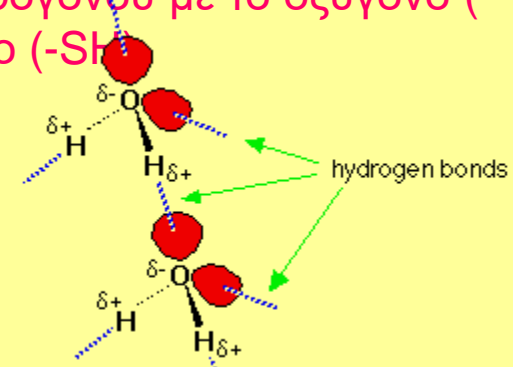
γεωμετρία δεσμών υδρογόνου



ΕΙΚΟΝΑ 2-5 Χαρακτηριστικά κατεύθυνσης του δεσμού υδρογόνου. Η έλξη μεταξύ των μερικών ηλεκτρικών φορτίων (βλ. Εικόνα 2-1) είναι μεγαλύτερη όταν τα τρία άτομα που συμμετέχουν (σε αυτήν την περίπτωση O, H και O) βρίσκονται σε ευθεία γραμμή. Όταν τα υδρογονοδεσμικά συνδεόμενα μέρη περιορίζονται δομικά (π.χ. όταν αποτελούν μέρη ενός πρωτεϊνικού μορίου), αυτή η ιδανική γεωμετρία μπορεί να μην είναι δυνατή κι ο δεσμός υδρογόνου που προκύπτει είναι ασθενέστερος.

προκαλούνται μεταξύ ομάδων

Δότη: ένα μόνιμο δίπολο ως αποτέλεσμα σχηματισμού ενός ομοιοπολικού δεσμού του υδρογόνου με το οξυγόνο (-OH), το άζωτο (-NH₂, -NH-), το θείο (-SH) και



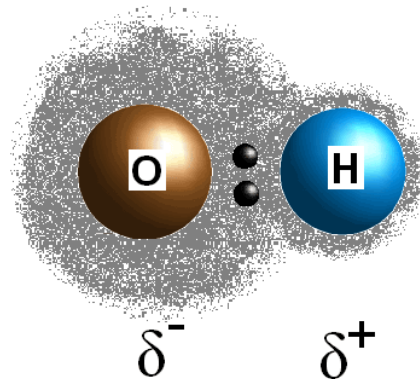
Δέκτη: άτομο που περιέχει μονήρες ζεύγος/η ηλεκτρονίων (N, O, S, F, Cl, P δες διαφάνεια 3)

Δεσμοί υδρογόνου δημιουργούνται σε: νερό (H₂O), αμίνη (-NH₂), υδροξείδιο (-OH) αλκοόλες όπως η μεθανόλη (-CH₂OH), καρβοξυλικές ομάδες (-COOH)

Διαλυτότητα και πολικότητα

Ηλεκτροαρνητικότητα ατόμου \Rightarrow πολικότητα ομάδας \Rightarrow πολικότητα μορίου \Rightarrow διαλυτότητα

Αδιάλυτο \leftarrow δεσμοί μεταξύ της διαλυμένης ουσίας \leftrightarrow δεσμοί με τον διαλύτη \Rightarrow διαλυτότητα



πολικότητα ομάδων

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

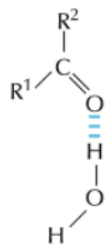
Ομάδα	Παράδειγμα	Διαλυτότητα H ₂ O (g/100 ml)
alkane	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	0
ether	CH ₃ CH(OH)CH ₂ CH ₃	8
ketone	CH ₃ CH ₂ COCH ₃	26
amine	CH ₃ CH ₂ NHCH ₂ CH ₃	πολύ
alcohol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	8
carboxylic	CH ₃ CH ₂ COOH	πολύ
amino acid	NH ₂ CH ₂ COOH	πολύ

ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ το νερό αλληλεπιδρά ηλεκτροστατικά με φορτισμένες διαλυμένες ουσίες (υδρόφοβες, υδρόφιλες και αμφίφιλες (αμφιπαθείς))

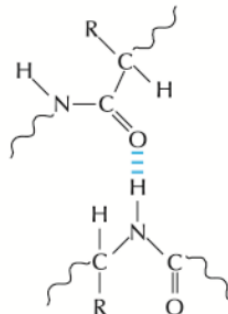
Μεταξύ της υδροξυλομάδας μιας αλκοόλης και νερού



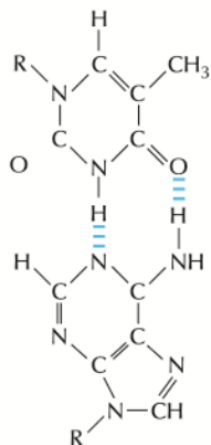
Μεταξύ της ομάδας καρβονυλίου μιας κετόνης και νερού



Μεταξύ πεπτιδικών ομάδων στα πολυπεπτιδία



Μεταξύ συμπληρωματικών βάσεων του DNA



Θυμίνη

Αδενίνη

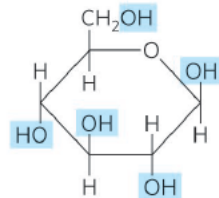
ΕΙΚΟΝΑ 2-4 Μερικοί βιολογικά σημαντικοί δεσμοί υδρογόνου.

Polar, Nonpolar, and Amphipathic Biomolecules

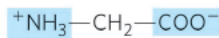
TABLE 2-1 Some Examples of Polar, Nonpolar, and Amphipathic Biomolecules (Shown as Ionic Forms at pH 7)

Polar

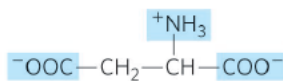
Glucose



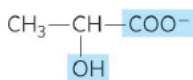
Glycine



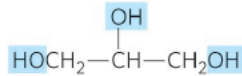
Aspartate



Lactate

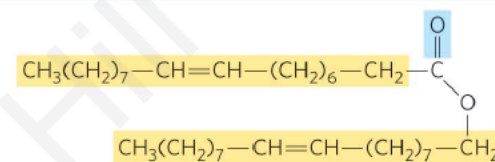


Glycerol



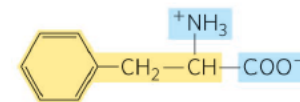
Nonpolar

Typical wax

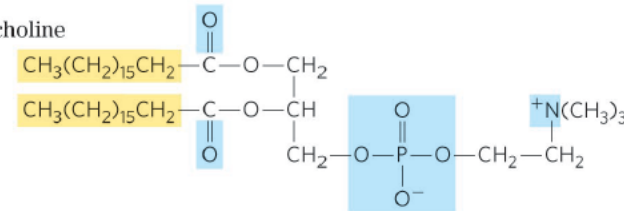


Amphipathic

Phenylalanine



Phosphatidylcholine



Polar groups

Nonpolar groups

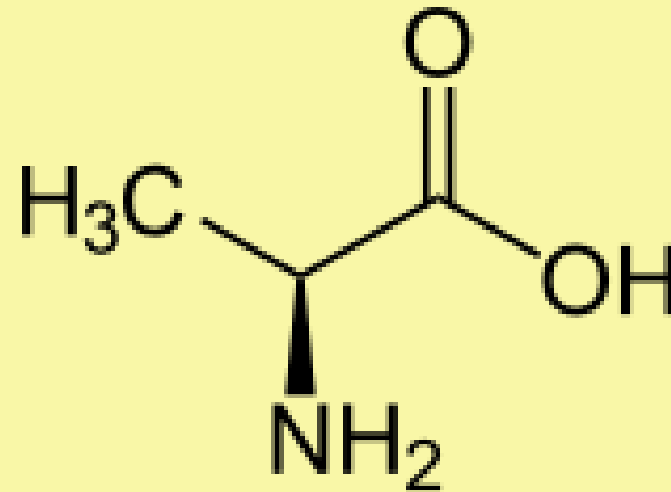
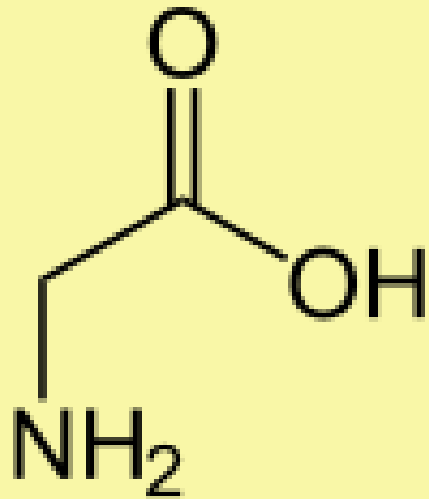
Παράγοντες που επηρεάζουν την διαλυτότητα

πολικότητα ομάδας/ομάδων

Όσο πιο πολλές και πολικές τόσο πιο διαλυτό το μόριο

Ποσοστό πολικών και μη πολικών ομάδων

Η αναλογία κρίνει πόσο διαλυτό θα είναι το μόριο



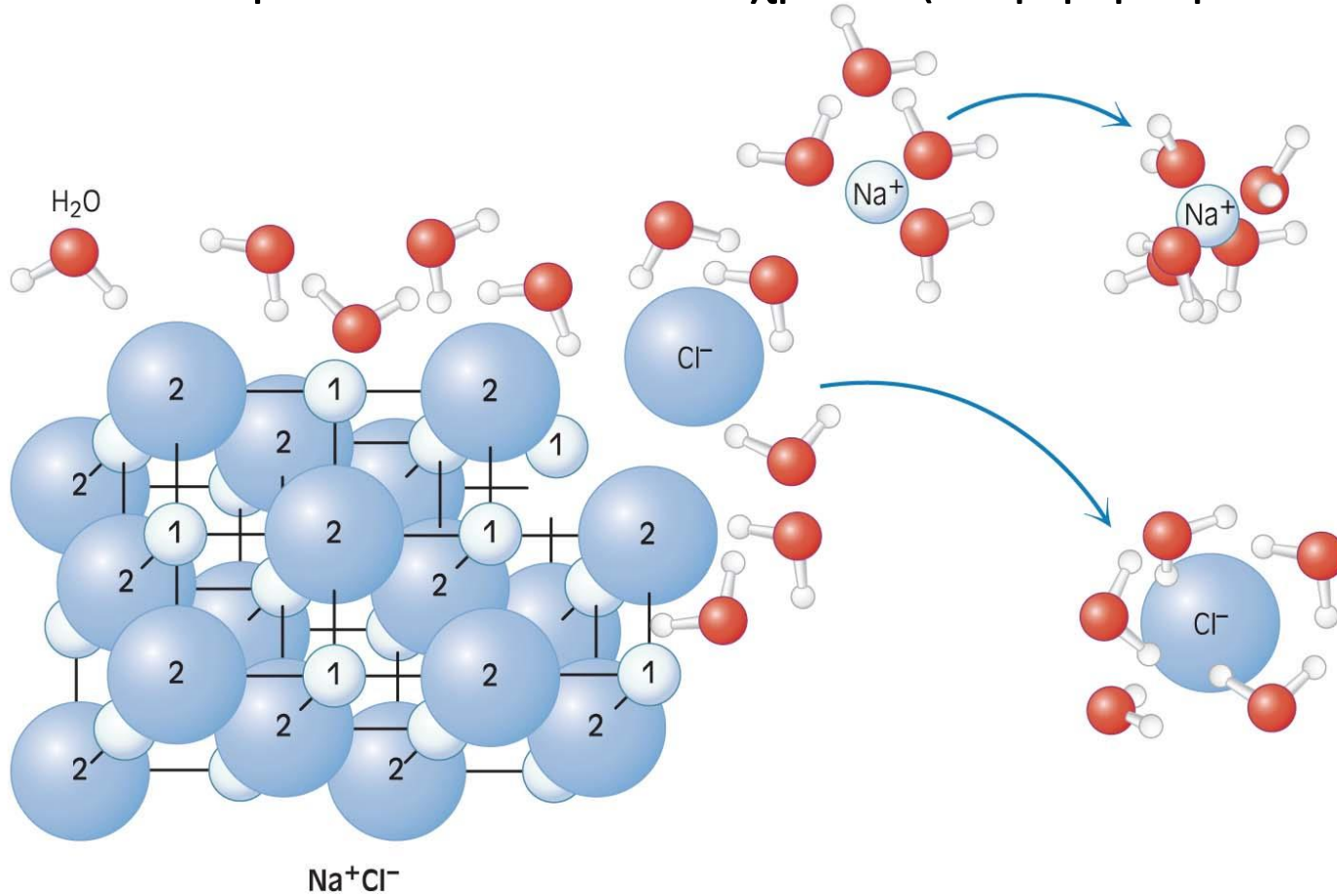
Γλυκίνη 250 G/L H₂O

Αλανίνη 166 G/LH₂O

διεργασία διαλυτότητας

Φυσικά ...σε όλα τα παραπάνω θα πρέπει να προσθέσουμε και το χρόνο που απαιτείται για την διεργασία της διαλυτότητας (διάχυση)

ακόμα και σε ουσίες πολύ διαλύτες στο νερό (NaCl) αυτές οι διεργασίες παίζουν σημαντικό ρόλο και απαιτούν χρόνο (πέψη τροφών και απορρόφηση τους, φάρμακοκινητική)



Με όρους θερμοδυναμικής ο σχηματισμός του διαλύματος (διάλυση ουσίας) είναι ευνοούμενη $\Delta G \ll 0$ ή ΔH μικρή θετική και η $T\Delta S$ μεγάλη θετική

ΕΙΚΟΝΑ 2.3 Το χλωριούχο νάτριο διαλύεται στο νερό

Καθώς τα ιόντα νατρίου διασπείρονται, τα θετικά τους φορτία εξουδετερώνονται από τα μερικώς αρνητικά φορτία των ατόμων του οξυγόνου του νερού. Τα ιόντα χλωρίου περικυκλώνονται από τα μερικώς θετικά φορτία των ατόμων του υδρογόνου. [Κατά D. L. Nelson and M. M. Cox, *Lehninger Principles of Biochemistry*, 5η εκδ. (W. H. Freeman and Company, 2008), σ.47.]

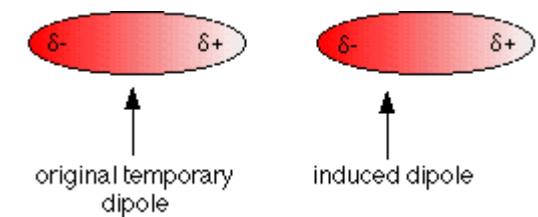
Οι ασθενείς αλληλεπιδράσεις είναι καθοριστική σημασία για τη δομή και τη λειτουργία των μακρομορίων

Προαπαιτούμενες γνώσεις

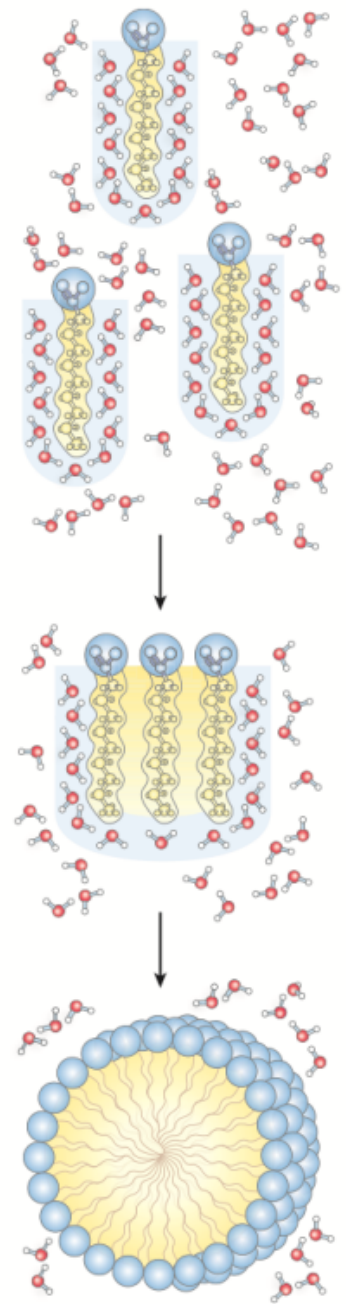
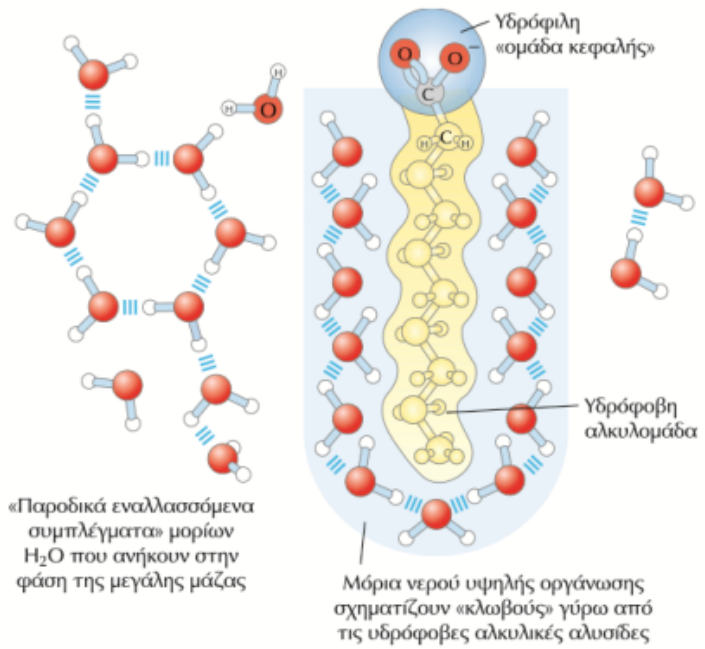
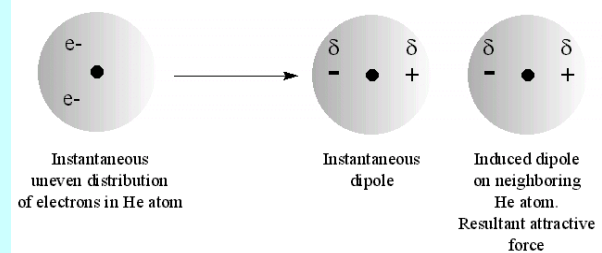
Δεσμοί μεταξύ μορίων
Van der Waals δυνάμεις
 ανάλογες της επιφάνειας (MW) του ατόμου ή του μορίου

για να διασπαστεί ένα mol (6×10^{23}) δυνάμεων Van Der waals χρειάζεται μόλις 4 kJ για να διασπαστεί ένα mol δεσμών C-C απαιτούνται 350 kJ

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



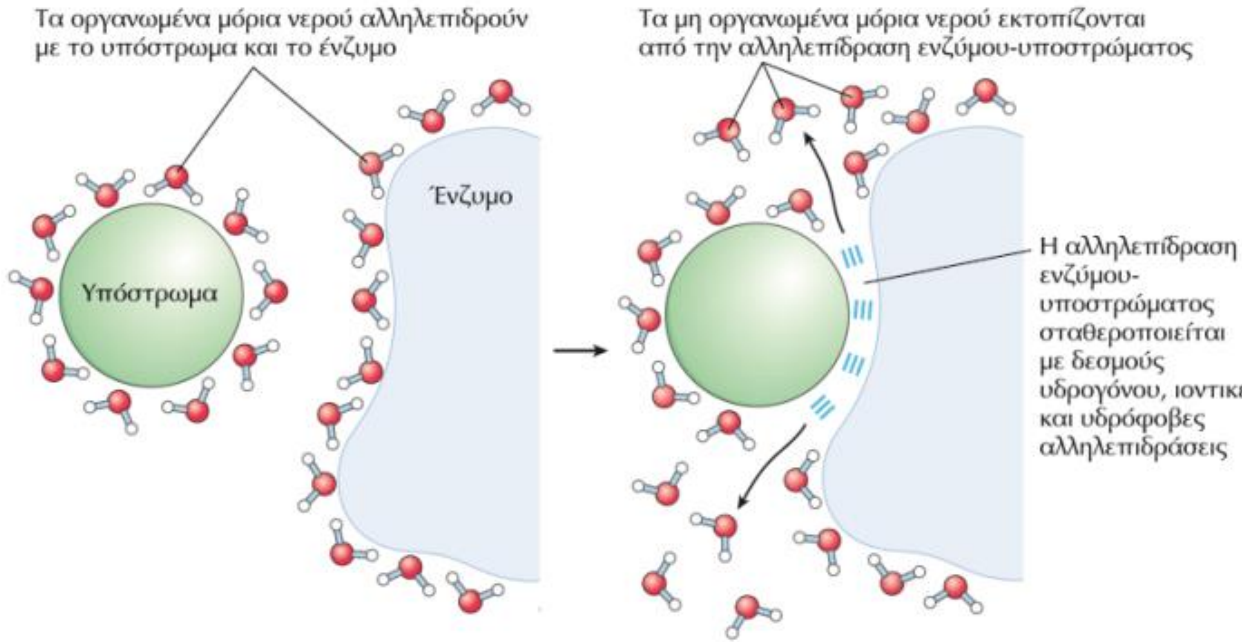
Δυνάμεις London (δυνάμεις διασποράς)
 Μη-πολικά μόρια (χωρίς πόλους)
 Έλξη μεταξύ προσωρινών προκαλούμενων διπόλων



ΕΙΚΟΝΑ 2-7 Αμφιπαθείς ενώσεις σε υδατικό διάλυμα. (α) Τα λιπαρά οξέα μακράς αλυσίδας έχουν πολύ υδροφοβές αλκυλικές αλυσίδες, η καθεμία εκ των οποίων περιβάλλεται από μια στοιβάδα μορίων νερού με μεγάλη οργάνωση. (β) Με τη συσσώρευσή τους σε μικκύλια, τα μόρια των λιπαρών οξέων εκθέτουν τη μικρότερη δυνατή υδροφοβή επιφάνεια στο νερό και λιγότερα μόρια νερού απαιτούνται για να σχηματιστεί ο φλοιός του οργανωμένου νερού. Το όφελος σε ενέργεια με την απελευθέρωση των ακινητοποιημένων μορίων νερού σταθεροποιεί το μικκύλιο.

Σημαντικές για υδροφοβικά ή λιπόφιλα μόρια (κυτταρικές μεμβράνες)

Οι ασθενείς αλληλεπιδράσεις είναι καθοριστική σημασία για τη δομή και τη λειτουργία των μακρομορίων



van der Waals Interactions Are Weak Interatomic Attractions

- **van der Waals interactions** (London dispersion forces) = distance-dependent weak attractions and repulsions between transient dipoles
- **van der Waals radius** = measure of how close an atom will allow another to approach

Table 2-3: van der Waals Radii and Covalent (Single-Bond) Radii of Some Elements

Element	van der Waals radius (nm)	Covalent radius for single bond (nm)
H	0.11	0.030
O	0.15	0.066
N	0.15	0.070
C	0.17	0.077
S	0.18	0.104
P	0.19	0.110
I	0.21	0.133

Sources: For van der Waals radii, R. Chauvin, *J. Phys. Chem.* 96:9194, 1992. For covalent radii, L. Pauling, *Nature of the Chemical Bond*, 3rd edn, Cornell University Press, 1950. Note: van der Waals radii describe the space-filling dimensions of atoms. When two atoms are joined covalently, the atomic radii at the point of the bonding are shorter than the van der Waals radii, because the joined atoms are pulled together by the shared electron pair. The distance between nuclei in a van der Waals interaction or a covalent bond is about equal to the sum of the van der Waals or covalent radii, respectively, for the two atoms. Thus, the length of a carbon-carbon single bond is about $0.077 \text{ nm} + 0.077 \text{ nm} = 0.154 \text{ nm}$.

Broken Hill July 2021

Δεσμοί υδρογόνου
Μεταξύ ουδέτερων ομάδων



Μεταξύ πεπτιδικών δεσμών



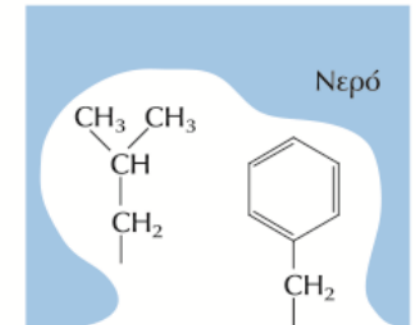
Ιοντικές αλληλεπιδράσεις
Έλξη



Άπωση

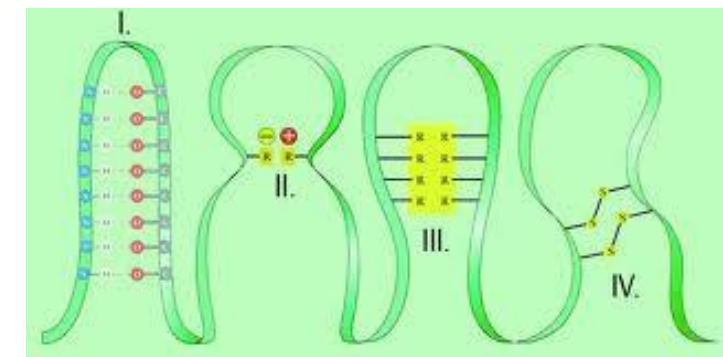


Υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις



Δυνάμεις van der Waals

Όλες αυτές οι αλληλεπιδράσεις οδηγούν στην τελική τριτοταγή διαμόρφωση



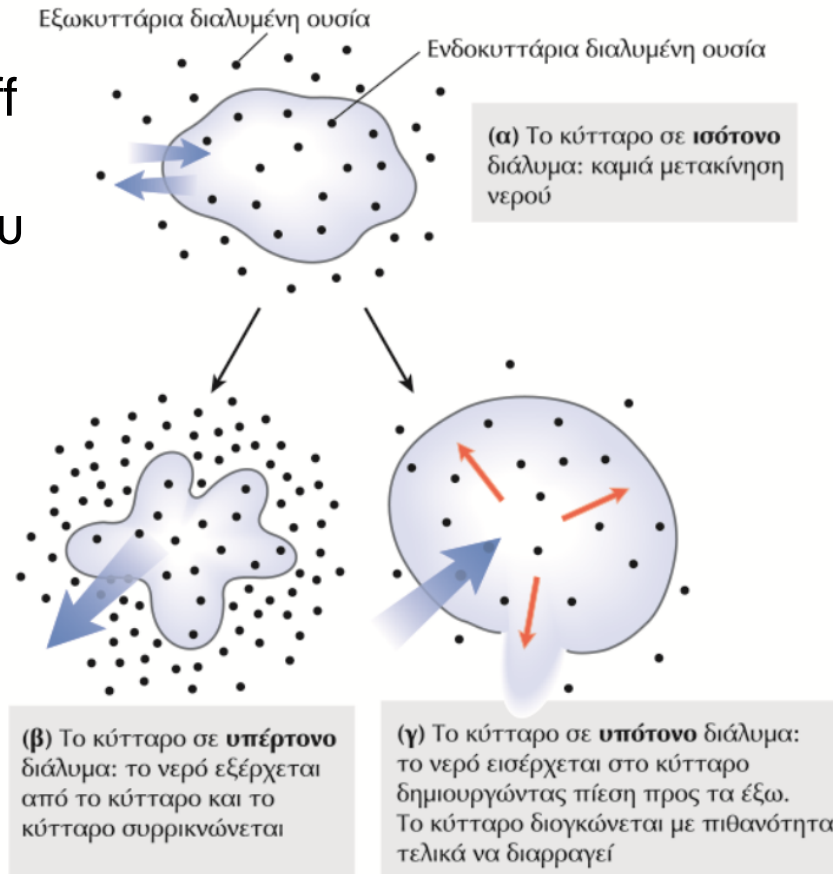
Ωσμωτική πίεση

Οσμωριακότητα $\pi = icRT$ Ικανότητα συγκράτησης ύδατος

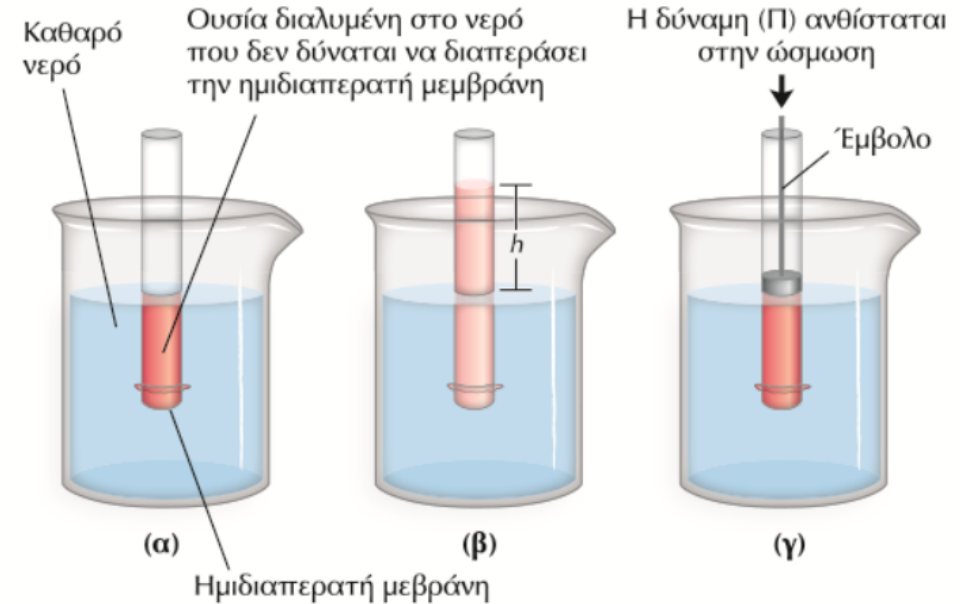
Ωσμωση: η κίνηση του νερού μέσω μια ημιπερατής μεμβράνης (διαπερατές σε νερό παρά σε μικρά μόρια, ιόντα και μακρομόρια) λόγω της ωσμωτικής πίεσης, σημαντικός παράγοντας στη ζωή των κυττάρων.

Ο συντελεστής van't Hoff (για NaCl που δίσταται πλήρως είναι 2) και όπου c γραμμομοριακή συγκέντρωση $\pi = RT(i_1c_1 + i_2c_2 + \dots + i_3c_3)$

Το i κυμαίνεται σπάνια σε $i < 1$ και μέγιστο αριθμό ιόντων που παράγονται. i για Γλυκόζη=1, για NaCl=2 ($\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$), θα είναι $i = 2$

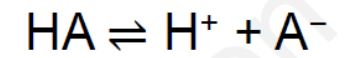


EIKONA 2-13 Η επίδραση της εξωκυττάριας οσμωριακότητας στην κίνηση του νερού μέσω της κυτταρικής μεμβράνης. Όταν ένα κύτταρο που βρίσκεται σε οσμωτική ισορροπία με το μέσο που το περιβάλλει—που σημαίνει ένα κύτταρο σε (α) ένα ισότονο μέσο—μεταφερθεί σε (β) ένα υπέρτονο ή σε (γ) ένα υπότονο διάλυμα, νερό θα μετακινηθεί διαμέσου της κυτταρικής μεμβράνης προς την κατεύθυνση που τείνει να εξισορροπήσει την οσμωριακότητα στο εξωτερικό και στο εσωτερικό του κυττάρου.

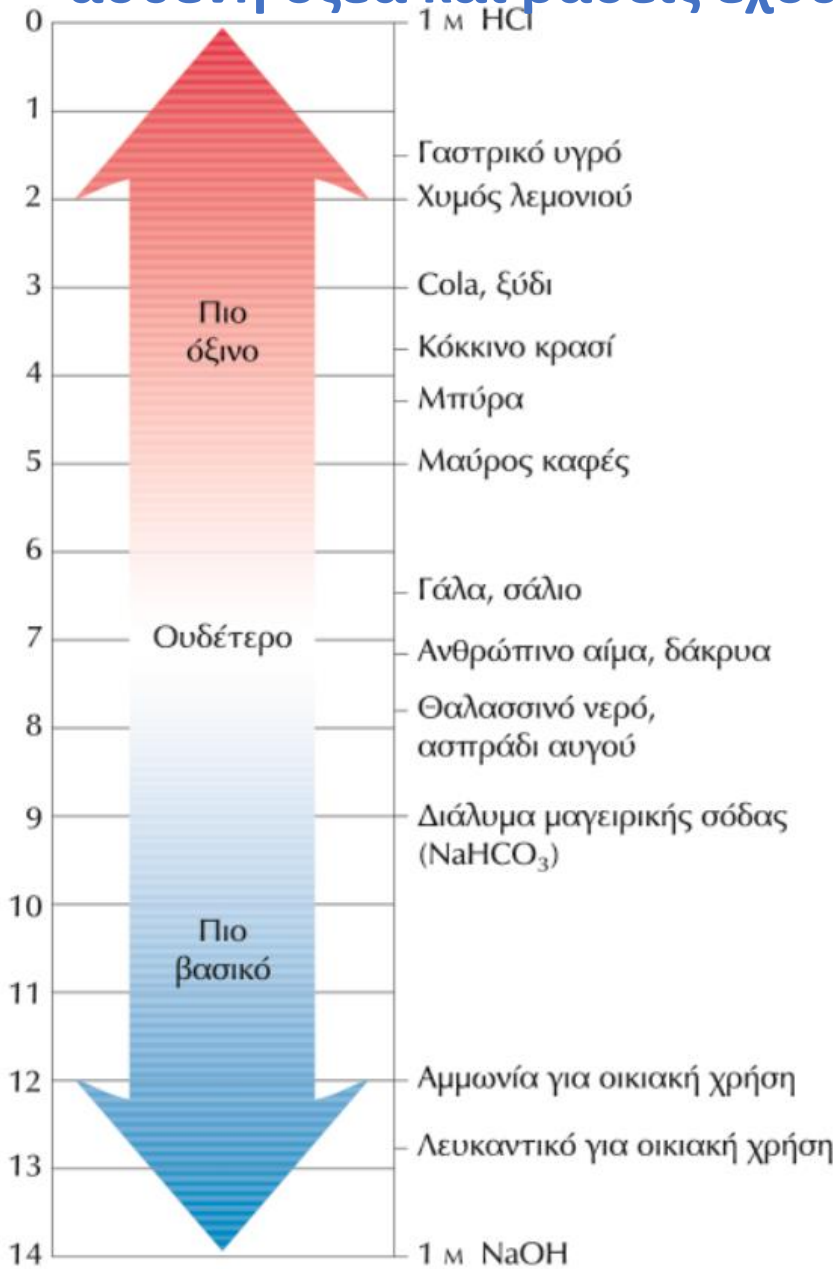


EIKONA 2-12 Ωσμωση και μέτρηση της ωσμωτικής πίεσης. (α) Αρχική κατάσταση. Ο σωλήνας περιέχει ένα υδατικό διάλυμα μιας ουσίας, ενώ το ποτήρι ζέσεως περιέχει καθαρό νερό και η ημιδιαπερατή μεμβράνη επιτρέπει τη διόδο νερού όχι όμως και της διαλυμένης ουσίας. Το νερό ρέει από το ποτήρι ζέσεως στον σωλήνα ώστε να εξισωθεί η συγκέντρωση από τις δύο πλευρές της μεμβράνης. (β) Τελική κατάσταση. Το νερό έχει μετακινηθεί στο διάλυμα με την ένωση που δε δύναται να διαπεράσει τη μεμβράνη, αραιώνοντάς το κι αυξάνοντας τη στήλη του νερού μέσα στον σωλήνα. Σε κατάσταση ισορροπίας, η δύναμη της βαρύτητας που ασκείται στο διάλυμα στον σωλήνα ισορροπεί ακριβώς με την τάση του νερού να κινείται μέσα στον σωλήνα όπου η συγκέντρωση είναι μικρότερη. (γ) Η ωσμωτική πίεση (Π) υπολογίζεται ως η δύναμη που πρέπει να εφαρμοστεί ώστε η στάθμη του διαλύματος στο σωλήνα να βρίσκεται στο ίδιο επίπεδο με τη στάθμη του διαλύματος στο ποτήρι ζέσεως. Αυτή η δύναμη είναι ανάλογη με το ύψος, h , στη στήλη του σχήματος (β).

ασθενή οξέα και βάσεις έχουν χαρακτηριστεί και σταθερές διαστάσεις



$$K_{eq} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = K_a$$



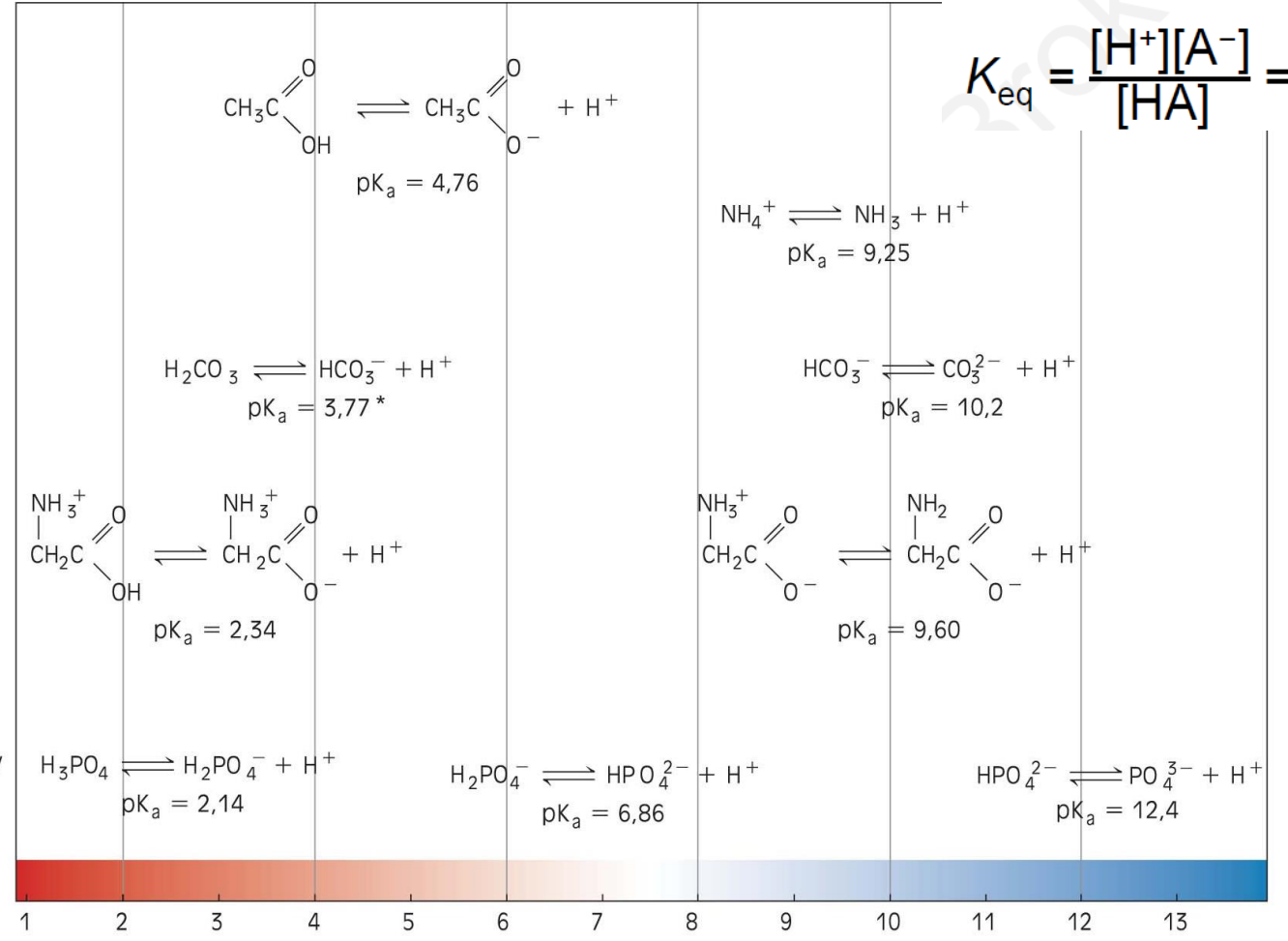
Μονοπρωτικά οξέα
 Οξικό οξύ
 ($K_a = 1,74 \times 10^{-5} M$)

Ιόν αμμωνίου
 ($K_a = 5,62 \times 10^{-10} M$)

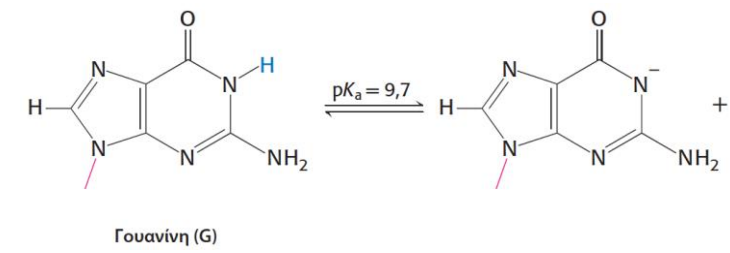
Διπρωτικά οξέα
 Ανθρακικό οξύ
 ($K_a = 1,70 \times 10^{-4} M$)
 Δικαρβονικό ιόν
 ($K_a = 6,31 \times 10^{-11} M$)

Γλυκίνη, καρβοξύλιο
 ($K_a = 4,57 \times 10^{-3} M$)
 Γλυκίνη, αμινομάδα
 ($K_a = 2,51 \times 10^{-10} M$)

Τριπρωτικά οξέα
 Φωσφορικό οξύ
 ($K_a = 7,25 \times 10^{-3} M$)
 Δισόξινο φωσφορικό ιόν
 ($K_a = 1,38 \times 10^{-7} M$)
 Μονοϋδρογονο-
 φωσφορικό ιόν
 ($K_a = 3,98 \times 10^{-13} M$)

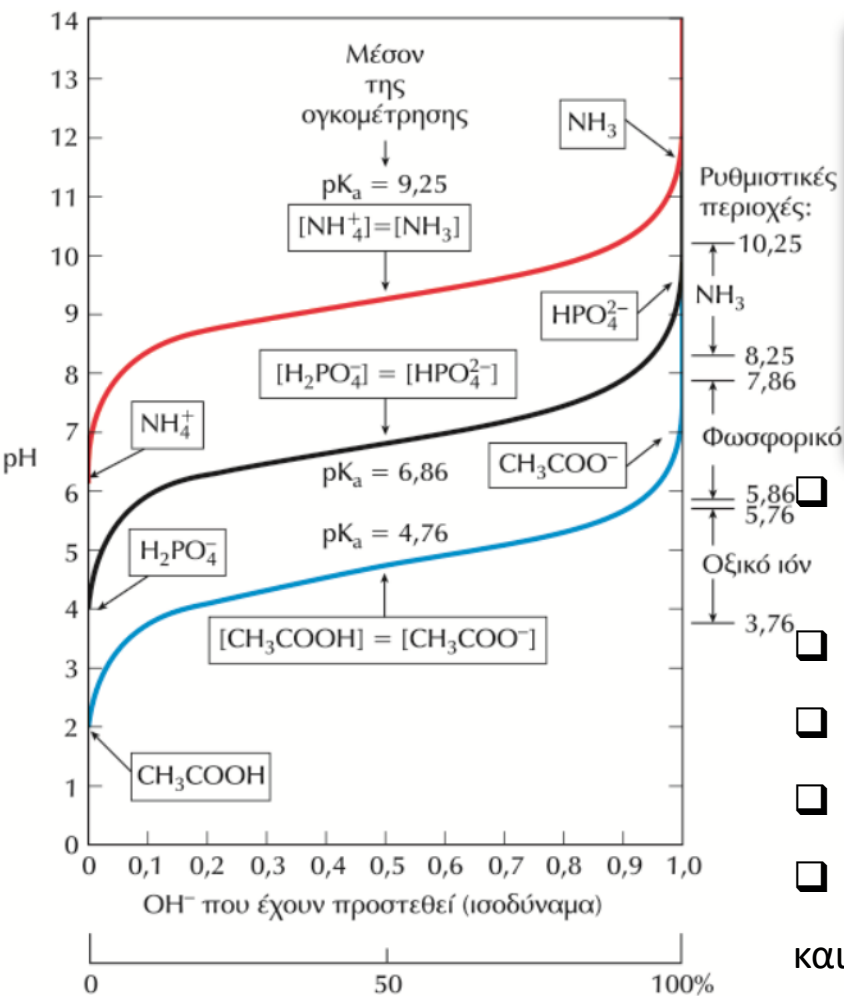


ισορροπία οξέων βάσεων εξηγεί τις διαλυτότητες ουσιών που περιέχουν τις παραπάνω ομάδες και την κατανόηση πολλών βιολογικών φαινομένων



ΕΙΚΟΝΑ 2-15 Το pH μερικών υδατικών υγρών.

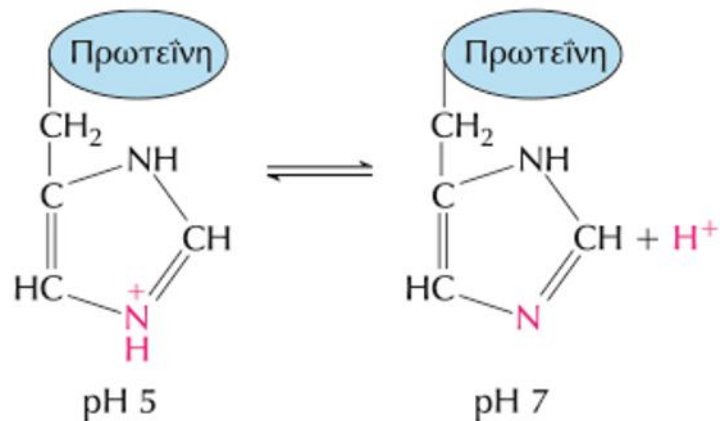
Τα ρυθμιστικά διαλύματα ρυθμίζουν το pH τόσο σε ζωντανούς οργανισμούς όσο και στο εργαστήριο



κάθε ομάδα (CH_3COO^- , HPO_4^{2-} , $R-NH_2$, NH_3) έχει την ικανότητα να ρυθμίσει το pH σε μία συγκεκριμένη περιοχή. Χρησιμοποιώντας την κατάλληλη ουσία (ιστοί, κύτταρα, κλπ) μπορούν να ρυθμίσουν το pH τους. Συνδυασμός ουσιών μπορεί να ρυθμίσει το pH και σε άλλο εύρος τιμών

- ❑ Αλλαγή στο pH μπορεί να αποδιατάξει τη δομή πολλών μακρομορίων και να εκκινεί βλαβερές αντιδράσεις.
- ❑ Στα βιολογικά συστήματα έχουν εξελιχθεί τρόποι ώστε να μετριάζονται οι αλλαγές στο pH.
- ❑ Τα διαλύματα που ανθίστανται σε τέτοιες αλλαγές ονομάζονται **ρυθμιστικά (buffer)**.
- ❑ Όταν προστεθεί οξύ σε ένα ρυθμιστικό διάλυμα η πτώση του pH είναι βαθμιαία.
- ❑ Τα ρυθμιστικά διαλύματα μετριάζουν επίσης την αύξηση του pH που προκαλεί η προσθήκη OH^- και τις αλλαγές του pH που οφείλονται σε αραίωση.
- ❑ Μπορούμε να αναλύσουμε τη δράση του ρυθμιστικού διαλύματος ποσοτικά ως εξής.

τα ασθενή οξέα οι βάσεις ασκούν ρυθμιστική δράση στα κύτταρα και στους ιστούς έναντι αλλαγών του pH



ΕΙΚΟΝΑ 2-20 Ιονισμός της ιστοιδίνης. Το αμινοξύ ιστοιδίνη, ένα συστατικό των πρωτεϊνών, είναι ένα ασθενές οξύ. Η pK_a του πρωτονιωμένου αζώτου της πλευρικής αλυσίδας είναι 6,0.

σταθερά ισορροπίας για τη διάσπαση του οξέος $K_a = [H^+][A^-] / [HA] \rightarrow$

$\log(K_a) = \log([H^+]) + \log([A^-] / [HA]) \rightarrow \mathbf{pH = pK_a + \log([A^-] / [HA])}$

Εξίσωση Henderson- Hasselbalch

$$\mathbf{[\text{οξικό ανιόν}] / [\text{οξικό οξύ}] = [A^-] / [HA] = 10^{pH - pK_a}}$$