



# ΒΙΟΧΗΜΕΙΑ

## Ασθενείς Αλληλεπιδράσεις βιομορίων στο νερό

Διάλεξη 2

## Αλληλεπιδράσεις βιολογικών μακρομορίων

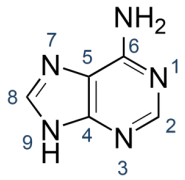
Τα βιολογικά μακρομόρια αποτελούνται από πολλές χιλιάδες άτομα, τα οποία συγκρατούνται μεταξύ τους με ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς.

Οι ομοιοπολικοί δεσμοί δε μπορούν να εξηγήσουν από μόνοι τους την πολυπλοκότητα της μοριακής δομής στη βιολογία.

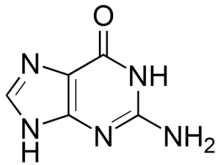
Διαμοριακές δυνάμεις μεταξύ ιόντων, μορίων και τμημάτων μορίων οφείλονται σε μη ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις.

Όλη η βιοχημική πολυπλοκότητα οφείλεται σε πλήθος μη ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων.

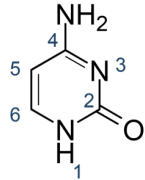
# Αλληλεπιδράσεις βιομορίων



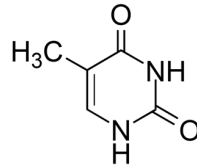
adenine (A)



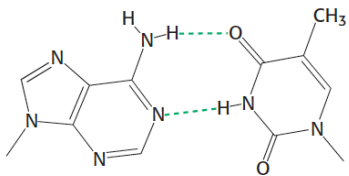
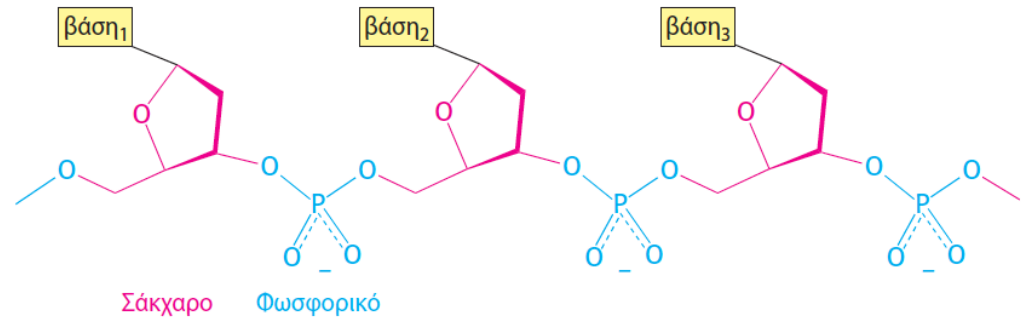
guanine (G)



cytosine (C)

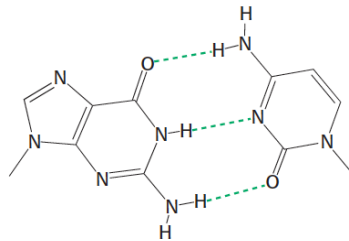


thymine (T)



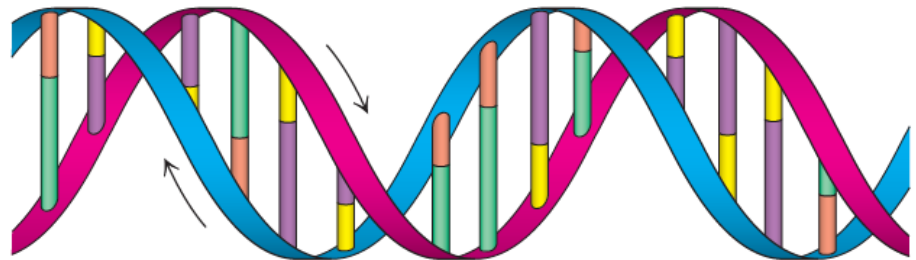
Αδερίνη (A)

Θυμίνη (T)



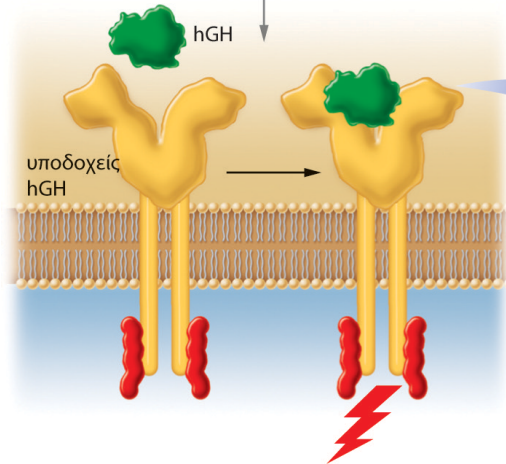
Γουανίνη (G)

Κυτοσίνη (C)



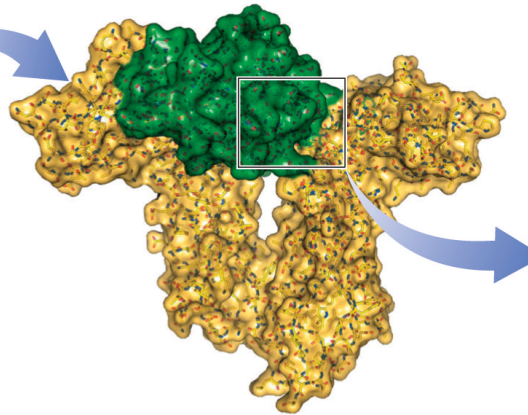
# Αλληλεπιδράσεις βιομορίων

Η πρόσδεση του hGH στον υποδοχέα hGH έχει ως αποτέλεσμα τον αυξημένο μεταβολισμό και την κυτταρική ανάπτυξη

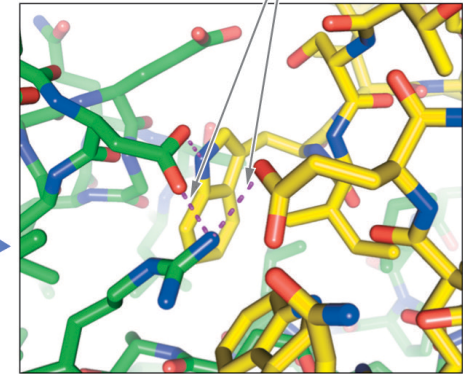


(α) Η πρόσδεση της ανθρώπινης αυξητικής ορμόνης (hGH) στον υποδοχέα της μεταδίδει ένα σήμα διαμέσου της κυτταρικής μεμβράνης, το οποίο με τη σειρά του διεγείρει την κυτταρική ανάπτυξη (επισημαίνεται με το σύμβολο του κεραυνού).

Η πρόσδεση του hGH στον υποδοχέα hGH οφείλεται σε συγκεκριμένες μη ομοιοπολικές δεσμικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ του hGH και των υποδοχέων



(β) Η κρυσταλλική δομή (όπως λαμβάνεται από κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ) του συμπλόκου υποδοχέα hGH δείχνει τις συμπληρωματικές επιφάνειες πρόσδεσης (διεπιφάνειες) μεταξύ αυτών των πρωτεϊνών.



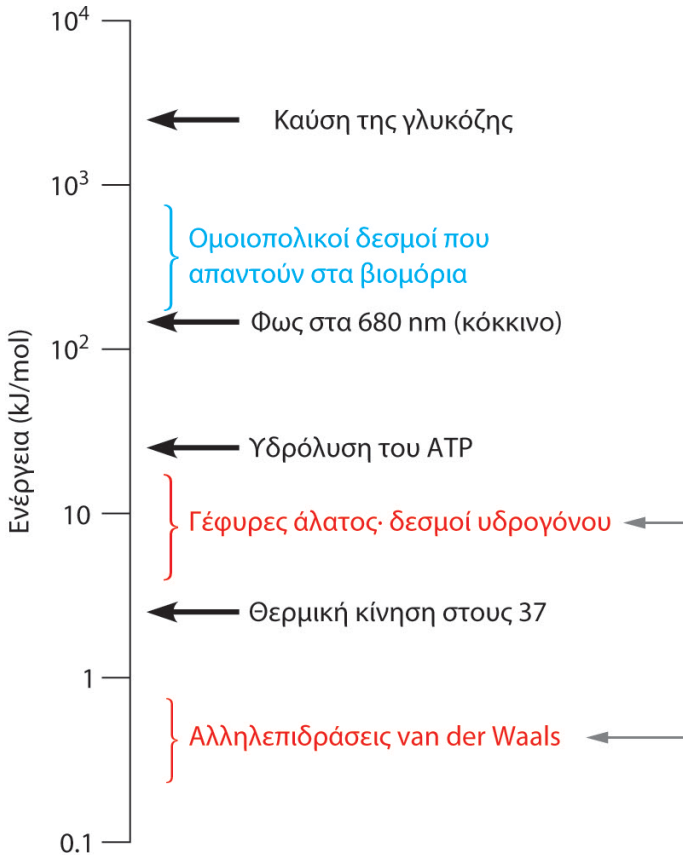
(γ) Μια μεγέθυνση στη διεπιφάνεια μεταξύ του hGH και του υποδοχέα δείχνει πολύ συγκεκριμένες μη ομοιοπολικές δεσμικές αλληλεπιδράσεις (οι μοβ διακεκομμένες γραμμές). Εδώ, τα άτομα O είναι χρωματισμένα κόκκινα, τα άτομα N είναι μπλε και τα άτομα C είναι είτε πράσινα (πάνω στο hGH) είτε κίτρινα (πάνω στον υποδοχέα).

## ΕΙΚΟΝΑ 2.1

Μη ομοιοπολικές δεσμικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ της ανθρώπινης αυξητικής ορμόνης και του κυτταρικού της υποδοχέα.



# Ενέργειες Αλληλεπιδράσεων



**ΠΙΝΑΚΑΣ 2.1** Ενέργειες μερικών μη ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων στα βιομόρια

Τύπος αλληλεπίδρασης	Ενέργεια προσεγγιστικά (kJ/mol)
Ηλεκτροστατική	13 έως 17
Δεσμού υδρογόνου	2 έως 21
van der Waals	0,4 έως 0,8

Πηγή: Δεδομένα από S. K. Burley and G. A. Petsko, Weakly polar interactions in proteins. *Advances in Protein Chemistry* (1988) 39:125-189.

Οι τυπικές ενέργειες των μη ομοιοπολικών δεσμών (0,5-20 kJ/mol, κόκκινο) είναι περίπου μία με δύο τάξεις μεγέθους ασθενέστερες απ' ό,τι οι ενέργειες των ομοιοπολικών δεσμών (150-400 kJ/mol, μπλε) που συνήθως απαντούν στις βιοχημικές ενώσεις.

## ΕΙΚΟΝΑ 2.2

**Ενέργειες ομοιοπολικών και μη ομοιοπολικών δεσμών.** Οι ενέργειες που είναι διαθέσιμες από τη θερμική κίνηση, την υδρόλυση του ATP, το κόκκινο φως και τον αερόβιο μεταβολισμό της γλυκόζης (όλα θα συζητηθούν λεπτομερώς σε επόμενα κεφάλαια) αποτελούν επίσης σημεία αναφοράς. Σημειώστε ότι οι τιμές της ενέργειας στο διάγραμμα είναι σε λογαριθμική κλίμακα.

# Μη ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις

Τύπος αλληλεπίδρασης	Μοντέλο	Παράδειγμα	Εξάρτηση της ενέργειας από την απόσταση
(α) Ηλεκτροστατική			$1/r$
(β) Ιόντος-διπόλου			$1/r^2$
(γ) Διπόλου-διπόλου			$1/r^3$
(δ) Ιόντος-επαγόμενου διπόλου			$1/r^4$
(ε) Διπόλου-επαγόμενου διπόλου			$1/r^5$
(στ) Διασποράς (van der Waals)			$1/r^6$
(ζ) Δεσμού υδρογόνου			Το μήκος του δεσμού είναι καθορισμένο

Ενέργεια αλληλεπίδρασης

$$E = kq_1q_2/\epsilon r$$

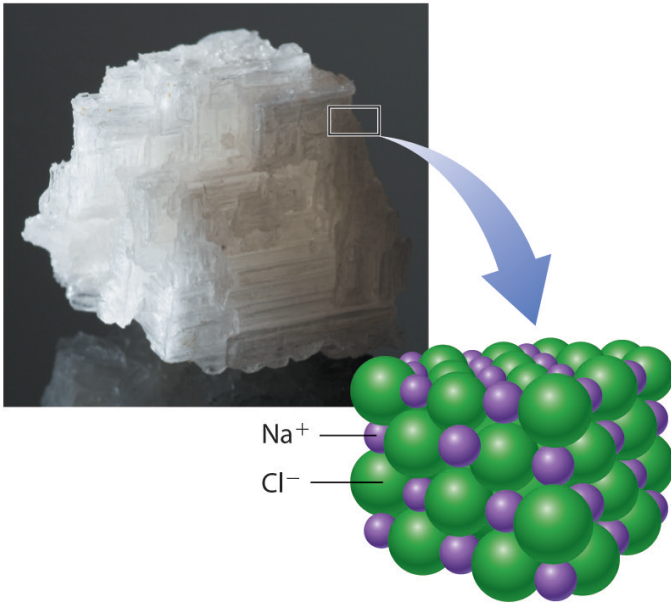
ε: διηλεκτρική σταθερά μέσου

Solvent	dielectric constant (F/m) (T=20°C, P=0.1MPa)
Water	80
n-Hexane	1.89
Cyclohexane	2.02
Benzene	2.27
Dichloromethane	8.93
Methyl ethyl ketone	18.51
Acetone	20.7
Ethanol	24
Methanol	33
Acetonitrile	37.5
Subcritical water (T=250°C, P=5MPa)	27
Supercritical Water (T>374°C P>22.1MPa)	5-15

## ΕΙΚΟΝΑ 2.3

Τύποι μη ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων. Καθεμιά από αυτές τις αλληλεπιδράσεις επεξηγείται με μεγαλύτερη λεπτομέρεια στο κείμενο. Τα  $\delta^-$  και  $\delta^+$  συμβολίζουν ένα κλάσμα του φορτίου του ηλεκτρονίου ή του πρωτονίου. Η διαφοροποίηση στην εξάρτηση της ενέργειας του δεσμού από την απόσταση υποδηλώνει ότι οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις είναι ισχυρότερες, ακόμη και σε μεγάλες αποστάσεις, απ' ό,τι οι αλληλεπιδράσεις van der Waals.

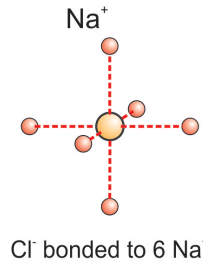
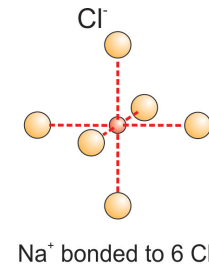
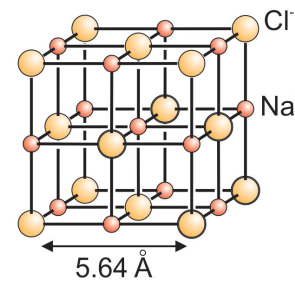
# Ιοντικές αλληλεπιδράσεις



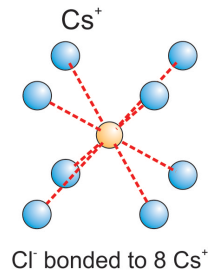
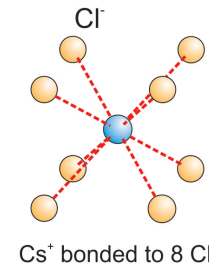
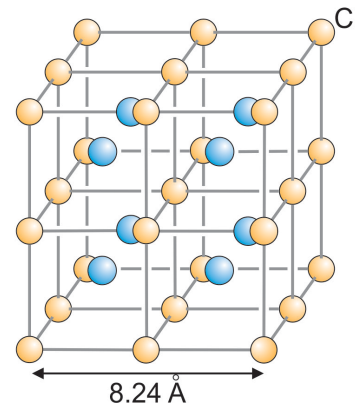
## ΕΙΚΟΝΑ 2.4

Ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις σε έναν ιοντικό κρύσταλλο. Οι ιοντικοί κρύσταλλοι συγκρατούνται από ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ θετικών και αρνητικών ιόντων. Σε έναν κρύσταλλο χλωριούχου νατρίου, κάθε θετικά φορτισμένο ιόν νατρίου περιβάλλεται από έξι αρνητικά φορτισμένα ιόντα χλωρίου και κάθε αρνητικά φορτισμένο ιόν χλωρίου περιβάλλεται από έξι θετικά φορτισμένα ιόντα νατρίου.

a. NaCl



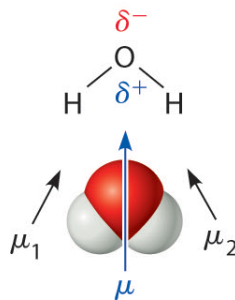
b. CsCl



# Αλληλεπιδράσεις διπόλου

**Πολικά μόρια** – Μόρια χωρίς καθαρό φορτίο αλλά με εσωτερική ασύμμετρη κατανομή φορτίου, έχουν διπολική ροπή (με κατεύθυνση κατά μήκος του πολικού δεσμού από το  $\delta^+$  στο  $\delta^-$ )

**Ισχυρώς πολικά μόρια:** Τα μόρια με μεγάλη διπολική ροπή

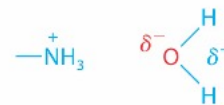
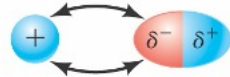


Νερό: το μερικό αρνητικό φορτίο του Ο μαζί με το μερικό θετικό φορτίο καθενός από τα Η δημιουργεί δύο διπολικές ροπές,  $\mu_1$  και  $\mu_2$ , με κατεύθυνση κατά μήκος των δεσμών Ο—Η. Το διανυσματικό τους άθροισμα ( $\mu$ , που φαίνεται με μπλε χρώμα) αντιπροσωπεύει τη συνολική διπολική ροπή του μορίου.

## ΕΙΚΟΝΑ 2.5

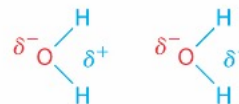
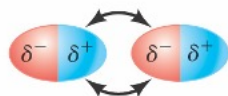
Η μοριακή διπολική ροπή του μορίου του νερού.

(β) Ιόντος-διπόλου



$$1/r^2$$

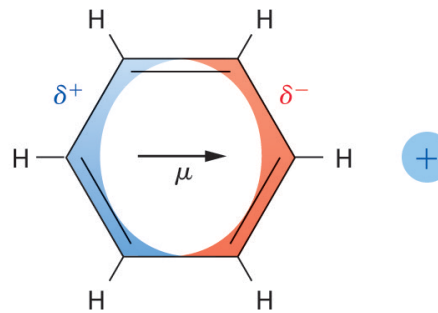
(γ) Διπόλου-διπόλου



$$1/r^3$$

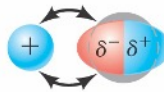
# Αλληλεπιδράσεις επαγόμενου διπόλου

- **Πολώσιμα μόρια:** Μόρια χωρίς μόνιμη διπολική ροπή καθίστανται πολικά παρουσία ηλεκτρικού πεδίου.
- Το ηλεκτρικό πεδίο μπορεί να προέρχεται από γειτονικό φορτισμένο ή πολικό σωματίδιο.



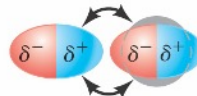
(α) Το βενζόλιο δεν έχει καθαρό φορτίο ούτε μόνιμη διπολική ροπή, αλλά ένα κοντινό φορτίο μπορεί να προκαλέσει ανακατανομή των ηλεκτρονίων μέσα στον δακτύλιο του βενζολίου, δημιουργώντας έτσι μια επαγόμενη διπολική ροπή (βέλος).

(δ) Ιόντος-επαγόμενου διπόλου



$1/r^4$

(ε) Διπόλου-επαγόμενου διπόλου



$1/r^5$

# Αλληλεπιδράσεις van der Waals / δυνάμεις διασποράς

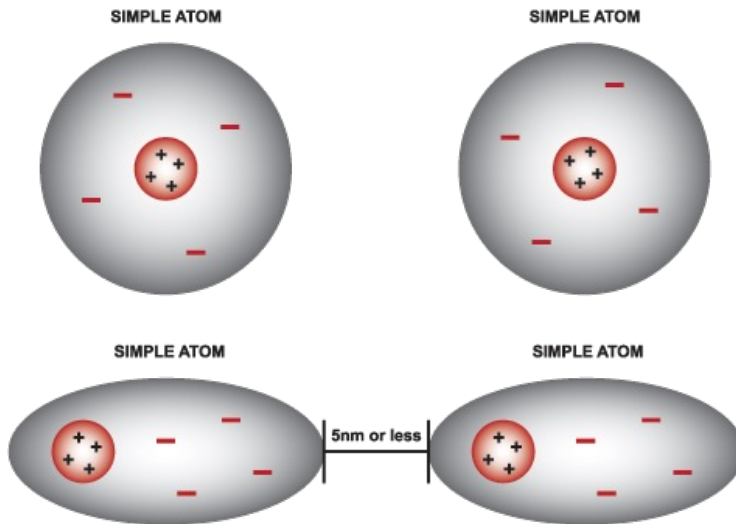
- Η κατανομή του ηλεκτρονικού φορτίου σε ένα μόριο δεν είναι ποτέ στατική – έχει διακυμάνσεις
- Μόρια μπορούν να έλκονται αν βρίσκονται αρκετά κοντά, ιδίως όταν στοιβάζονται το ένα πάνω στο άλλο.

VAN DER WAALS' FORCES (VDW)  
DIAGRAM

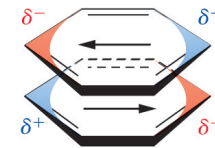
KEY

+ POSITIVE NUCLEUS

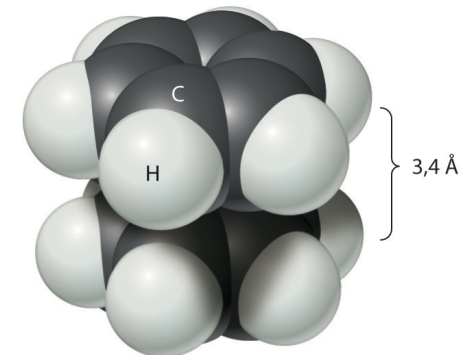
- NEGATIVE CHARGED ELECTRON CLOUD



When two atoms come within 5 nanometers of each other, there will be a slight interaction between them, thus causing polarity and a slight attraction.



(β) Τα επίπεδα μόρια, όπως το βενζόλιο, έχουν μια ισχυρή τάση να στοιβάζονται, επειδή οι διακυμάνσεις των ηλεκτρονιακών νεφών στην επιστοιβασία των δακτυλίων προκαλούν αύξηση των επαγόμενων διπόλων που έλκονται αμοιβαία (αλληλεπιδράσεις van der Waals).



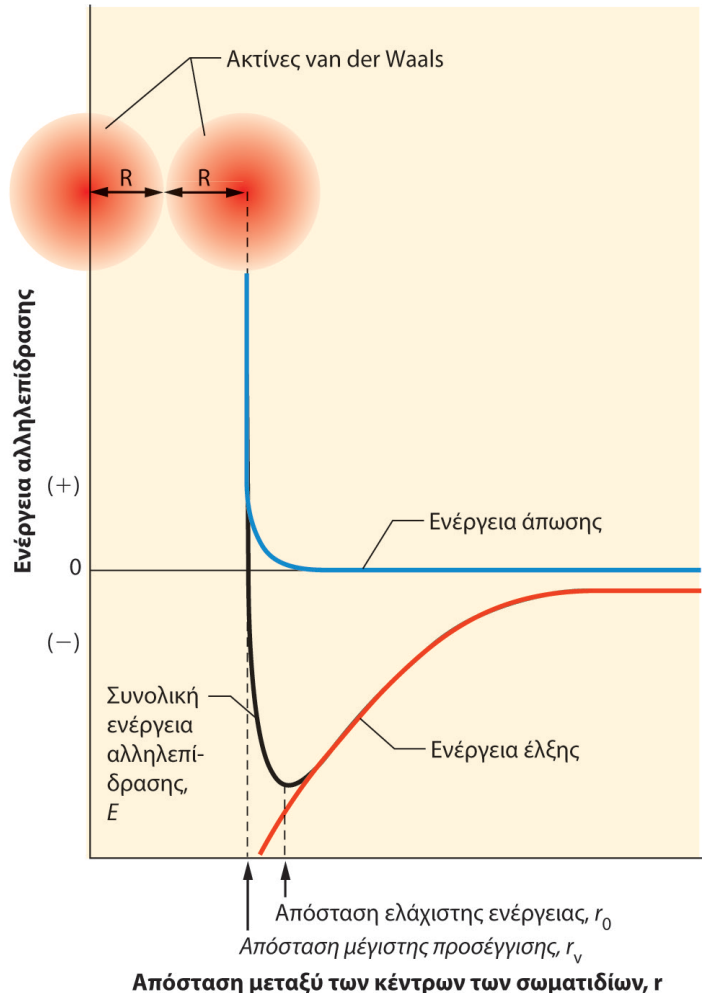
(γ) Αν και τα μόρια πλησιάζουν πολύ κοντά, δεν διεισδύουν το ένα στο άλλο.

## ΕΙΚΟΝΑ 2.6

Επαγόμενα δίπολα και αλληλεπιδράσεις van der Waals.

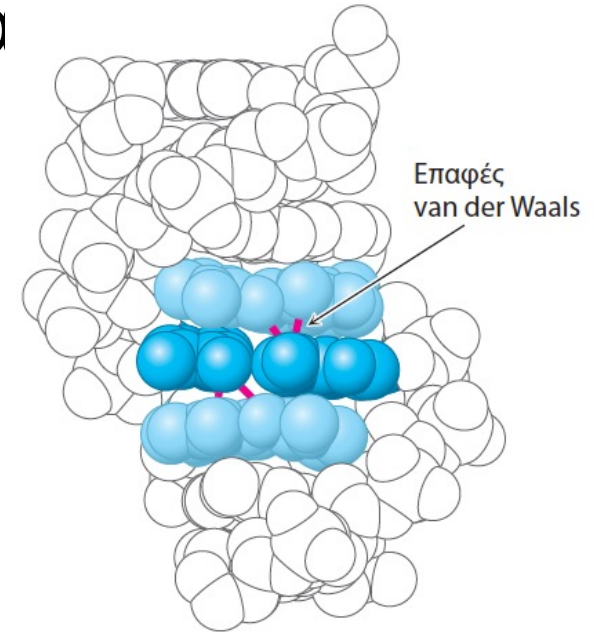


# Αλληλεπιδράσεις van der Waals / δυνάμεις διασπορά



**ΕΙΚΟΝΑ 2.7**

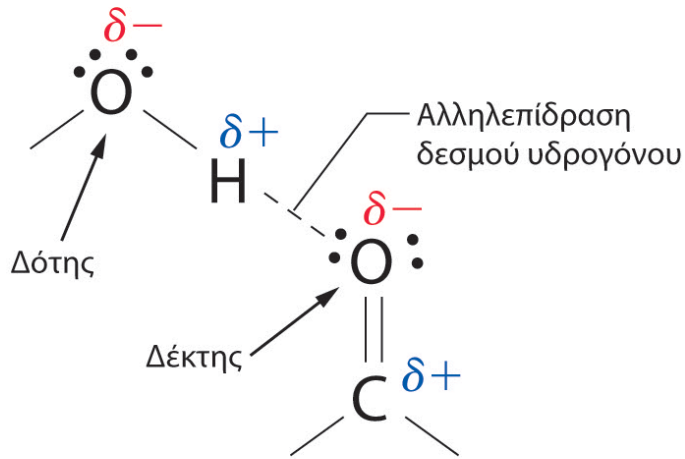
Η ενέργεια της μη ομοιοπολικής αλληλεπίδρασης δύο σωματιδίων τα οποία προσεγγίζουν το ένα το άλλο. Η ενέργεια αλληλεπίδρασης των δύο ατόμων, μορίων ή ιόντων αναπαριστάται ως προς την απόσταση μεταξύ των κέντρων τους,  $r$ . Η συνολική ενέργεια της αλληλεπίδρασης ( $E$ , μαύρη καμπύλη) σε οποιαδήποτε απόσταση είναι το άθροισμα της ενέργειας έλξης και της ενέργειας άπωσης. Καθώς η απόσταση μεταξύ των δύο σωματιδίων μειώνεται (από τα δεξιά προς τα αριστερά κατά μήκος του άξονα  $x$ ), τόσο η ενέργεια έλξης ( $<0$ , κόκκινη καμπύλη) όσο και η ενέργεια άπωσης ( $>0$ , μπλε καμπύλη) αυξάνονται σε μέγεθος αλλά με διαφορετικούς ρυθμούς. Αρχικά σε μεγαλύτερη απόσταση έλξη κυριαρχεί, μετά όμως η ενέργεια άπωσης αυξάνεται τόσο απότομα ώστε δρα ως φράγμα, καθορίζοντας την απόσταση μέγιστης προσέγγισης ( $r_v$ ) και τις ακτίνες van der Waals ( $R$ , απεικονίζεται με τις πορτοκαλί σφαίρες). Η θέση της ελάχιστης ενέργειας ( $r_0$ ) είναι συνήθως πολύ κοντά στην ( $r_v$ ).



**ΕΙΚΟΝΑ 1.14 Στοιβάγμα βάσεων.** Μέσα στη διπλή έλικα του DNA γειτονικά ζεύγη βάσεων στοιβάζονται το ένα επάνω στο άλλο, έτσι ώστε πολλά άτομα σε δύο γειτονικά ζεύγη βάσεων να απέχουν το ένα από το άλλο όσο και η μεταξύ τους απόσταση επαφής van der Waals. Το ζεύγος βάσεων αναφοράς φαίνεται με σκούρο μπλε χρώμα, ενώ τα δύο γειτονικά ζεύγη βάσεων είναι με ανοιχτό μπλε χρώμα. Τα διάφορα σημεία επαφής van der Waals υποδεικνύονται με κόκκινο.

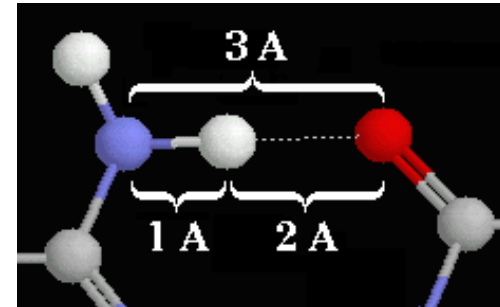


# Δεσμοί Υδρογόνου



## ΕΙΚΟΝΑ 2.8

Ο δεσμός υδρογόνου. Η εικόνα δείχνει έναν εξιδανικευμένο δεσμό υδρογόνου ο οποίος μπορεί να υπάρξει, για παράδειγμα, μεταξύ μιας αλκοόλης (ο δότης) και μιας κετόνης (ο δέκτης). Η αλληλεπίδραση του δεσμού υδρογόνου παριστάνεται με μια διάστικτη γραμμή μεταξύ του H και του ατόμου του δέκτη.



## Geometry and strength of hydrogen bonds

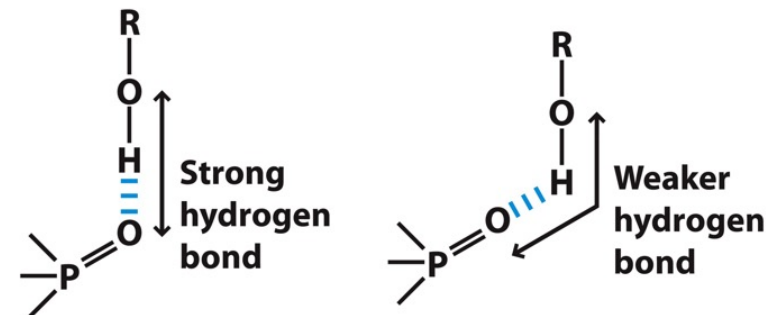
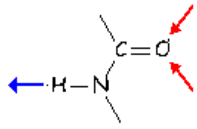
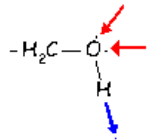


Figure 2-5  
Lehninger Principles of Biochemistry, Sixth Edition  
© 2013 W. H. Freeman and Company

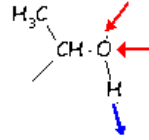
# Δεσμοί Υδρογόνου



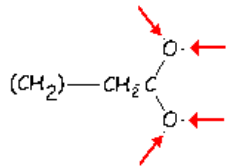
peptide



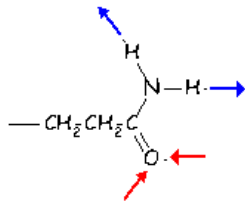
serine



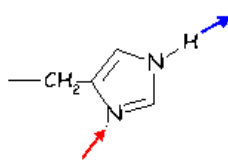
threonine



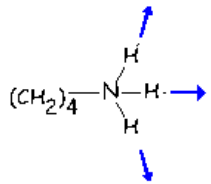
glutamic/aspartic acid



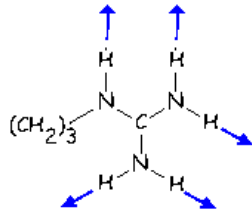
glutamine/asparagine



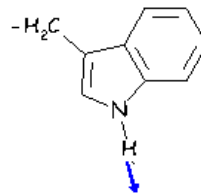
histidine



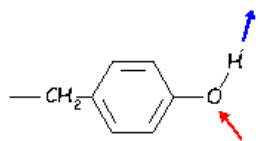
lysine



arginine



tryptophan



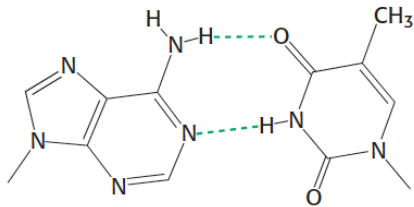
tyrosine

hydrogen bond donor →  
hydrogen bond acceptor ←

**ΠΙΝΑΚΑΣ 2.3** Κύριοι τύποι δεσμών υδρογόνου που απαντούν σε βιομοριακές αλληλεπιδράσεις

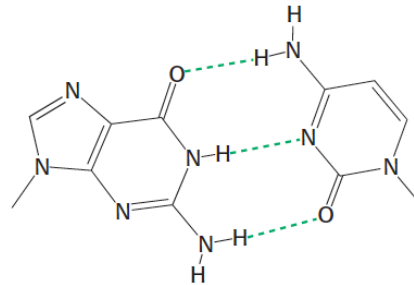
Δότης ... Δέκτης	Απόσταση μεταξύ δότη και δέκτη (Å)	Σχόλιο
$\text{—O—H} \cdots \text{O} \begin{array}{l} / \\ \text{H} \end{array}$	$2,8 \pm 0,1$	Δεσμός H που σχηματίζεται στο νερό
$\text{—O—H} \cdots \text{O}=\text{C} \begin{array}{l} / \\ \backslash \end{array}$	$2,8 \pm 0,1$	
$\begin{array}{l} \backslash \\ \text{N—H} \cdots \text{O} \begin{array}{l} / \\ \text{H} \end{array} \end{array}$	$2,9 \pm 0,1$	Δέσμευση του νερού σε άλλα μόρια συχνά περιλαμβάνει αυτά
$\begin{array}{l} \backslash \\ \text{N—H} \cdots \text{O}=\text{C} \begin{array}{l} / \\ \backslash \end{array} \end{array}$	$2,9 \pm 0,1$	
$\begin{array}{l} \backslash \\ \text{N—H} \cdots \text{N}=\begin{array}{l} / \\ \backslash \end{array} \end{array}$	$3,1 \pm 0,2$	Πολύ σημαντικός σε δομές πρωτεϊνών και νουκλεϊκών οξέων
$\begin{array}{l} \backslash \\ \text{N—H} \cdots \text{S} \begin{array}{l} / \\ \backslash \end{array} \end{array}$	$3,7$	

# Δεσμοί Υδρογόνου σε βιολογικά μόρια



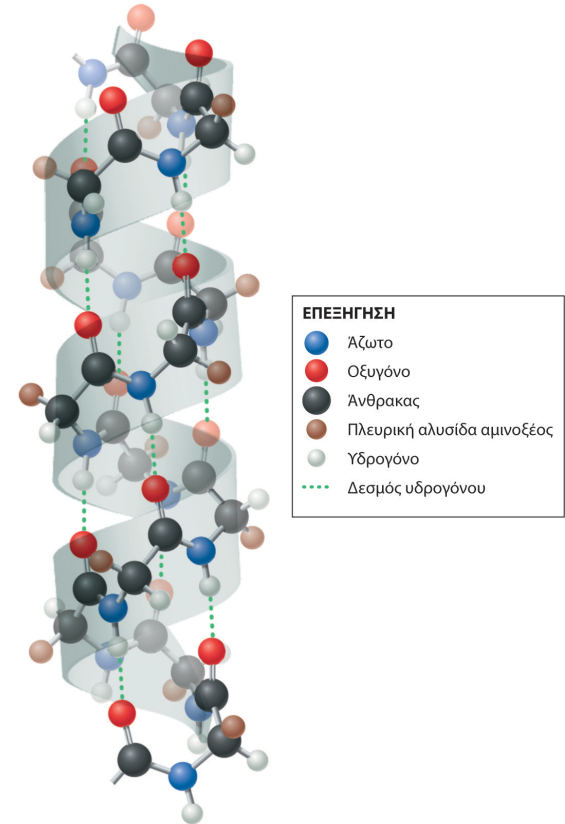
Αδενίνη (A)

Θυμίνη (T)



Γουανίνη (G)

Κυτοσίνη (C)

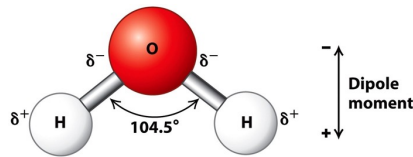


**ΕΙΚΟΝΑ 2.9**

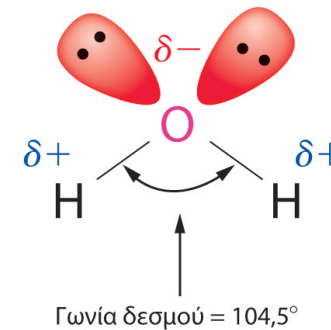
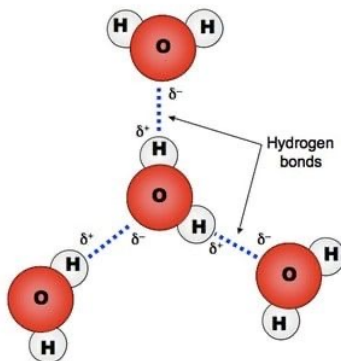
**Δεσμός υδρογόνου σε βιολογικά μόρια.** Παράδειγμα τμήματος μιας πρωτεΐνης σε α ελικοειδή διαμόρφωση. Η α έλικα, κοινό δομικό στοιχείο στις πρωτεΐνες, σταθεροποιείται από δεσμούς υδρογόνου  $\text{>N-H}\cdots\text{O=C}<$  μεταξύ των ομάδων στην πρωτεϊνική αλυσίδα. Ανατρέξτε στο Κεφάλαιο 6 για περισσότερες λεπτομέρειες σχετικά με τη δομή της α έλικας.

# Το νερό και οι ιδιότητές του

- Πολικό μόριο – ασύμμετρη κατανομή φορτίων

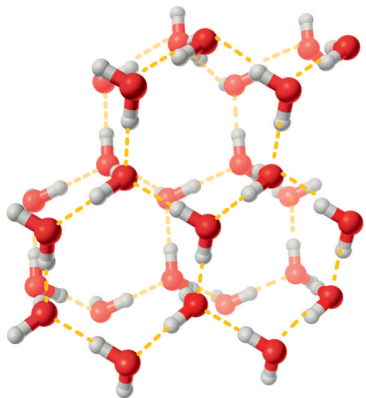
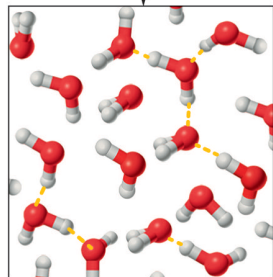
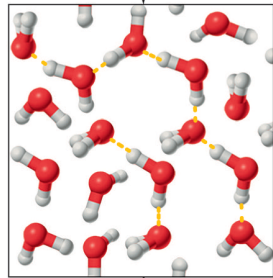
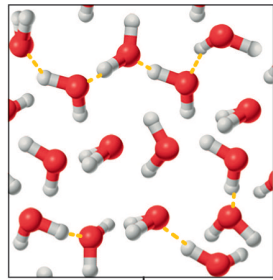
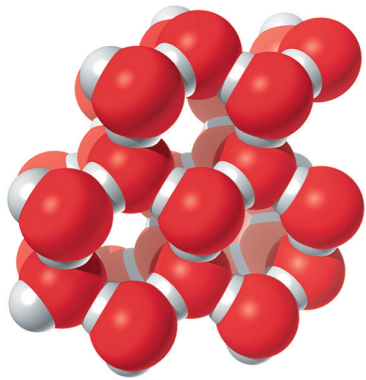


- Μεγάλη συνοχή -- δεσμοί H



## ΕΙΚΟΝΑ 2.10

Δότες και δέκτες του δεσμού υδρογόνου στο νερό. Τα δύο μη δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων στο οξυγόνο δρουν ως δέκτες του δεσμού υδρογόνου και οι δύο δεσμοί O—H δρουν ως δότες του δεσμού υδρογόνου. Η γωνία μεταξύ των πολικών δεσμών O—H είναι 104,5°, επομένως το νερό έχει μεγάλη διπολική ροπή, στην οποία οφείλεται η υψηλή πολικότητά του (βλ. Εικόνα 2.5).



# Το νερό και οι ιδιότητές του

(α) Μοντέλο πλήρωσης χώρου για τη δομή του πάγου. Ο πάγος είναι ένα μοριακό πλέγμα που σχηματίζεται από την επ' αόριστον επανάληψη ενός τετραεδρικού μοτίβου δεσμών υδρογόνου. Κάθε μόριο δρα ως δότης δεσμού υδρογόνου σε δύο άλλα και ως δέκτης από δύο άλλα. Εξαιτίας του μήκους των δεσμών υδρογόνου, η δομή είναι σχετικά ανοιχτή, και σε αυτό οφείλεται η χαμηλή πυκνότητα του πάγου.

(γ) Η δομή του υγρού νερού. Όταν ο πάγος τήκεται, το σύννηθες τετραεδρικό πλέγμα σπάει αλλά σημαντικές ποσότητες του παραμένουν, ειδικά σε χαμηλές θερμοκρασίες. Στο υγρό νερό, συστοιχίες μορίων συγκρατούνται μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου οι οποίοι διαρκώς διασπώνται και δημιουργούνται ξανά. Σε αυτή τη σχηματική εικόνα, τα διαδοχικά στιγμιότυπα αναπαριστούν μεταβολές που λαμβάνουν χώρα μέσα σε picoseconds ( $10^{-12}$  s).

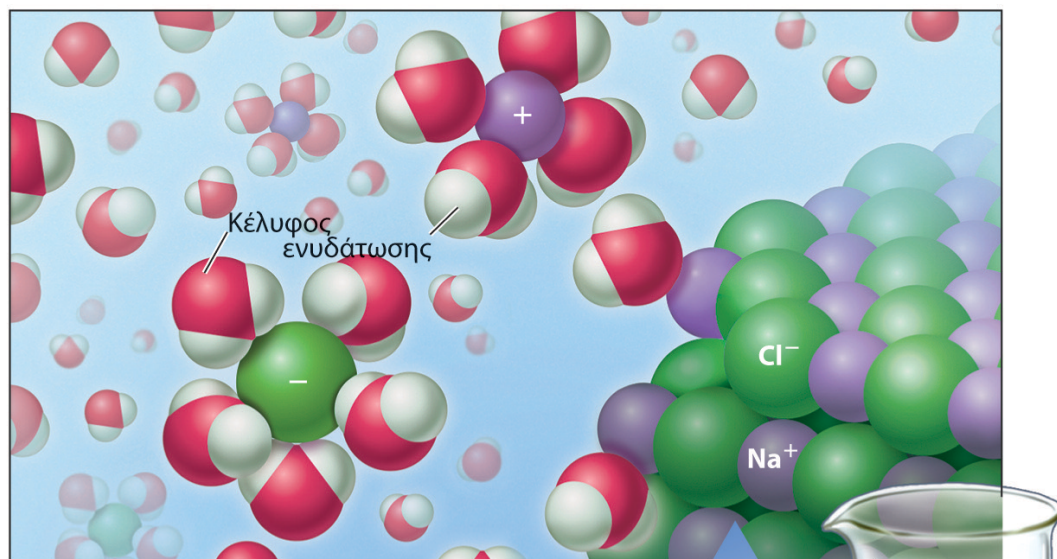
(β) Μοντέλο ράβδων για το πλέγμα του πάγου. Οι δεσμοί υδρογόνου επισημαίνονται με τις κίτρινες διακεκομμένες γραμμές.

**ΠΙΝΑΚΑΣ 2.4** Οι ιδιότητες του νερού συγκρινόμενες με εκείνες μερικών ενώσεων που περιέχουν υδρογόνο και είναι χαμηλού μοριακού βάρους

Ένωση	Μοριακό βάρος	Σημείο τήξης (°C)	Σημείο βρασμού (°C)	Θερμότητα εξατμίσης (kJ/mol)
CH <sub>4</sub>	16,04	-182	-164	8,16
NH <sub>3</sub>	17,03	-78	-33	23,26
H <sub>2</sub> O	18,02	0	+100	40,71
H <sub>2</sub> S	34,08	-86	-61	18,66

**EIKONA 2.11**  
Το νερό ως μοριακό πλέγμα.

# Ιοντικές ενώσεις σε υδατικό διάλυμα

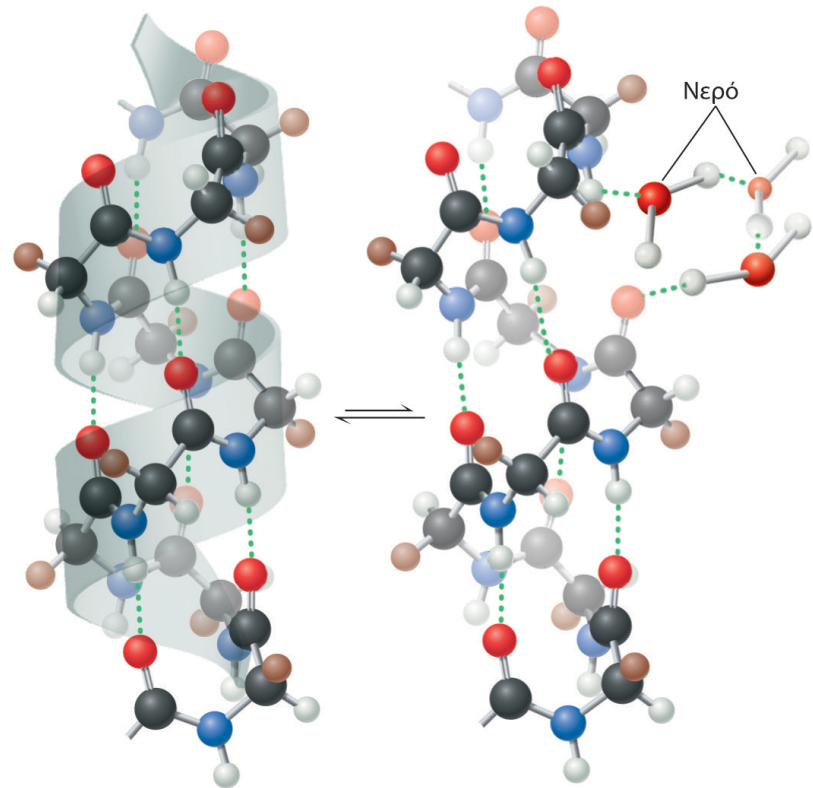


## ΕΙΚΟΝΑ 2.12

**Ενυδάτωση ιόντων σε διάλυμα.** Ένας κρύσταλλος άλατος φαίνεται να διαλύεται σε νερό. Οι μη ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ αυτών των ιόντων και τα διπολικά μόρια του νερού δημιουργούν μια σφαίρα προσανατολισμένων μορίων νερού, ή ένα *κέλυφος ενυδάτωσης*, γύρω από κάθε διαλυμένο ιόν. Για την απεικόνιση του σχηματισμού των κελυφών ενυδάτωσης, σχεδιάζονται λίγα μόνο μόρια νερού – στην πραγματικότητα, υπάρχει πολύ λίγος κενός χώρος ανάμεσα στα μόρια του νερού μέσα στο διάλυμα.



# Υδρόφιλα μόρια σε υδατικό διάλυμα



Όλοι οι εσωτερικοί δεσμοί υδρογόνου·  
η έλικα είναι άθικτη

Μερικοί δεσμοί υδρογόνου με το νερό·  
η έλικα καταστρέφεται

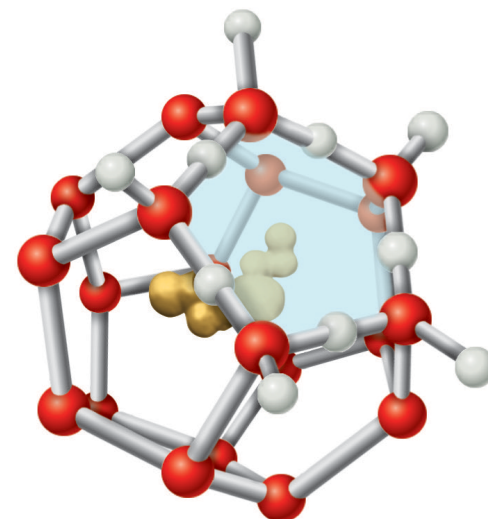
## **EIKONA 2.13**

**Ανταλλαγή των εσωτερικών δεσμών υδρογόνου με τους δεσμούς υδρογόνου του νερού.** Ένα τμήμα ενός μορίου πρωτεΐνης όπως η  $\alpha$  έλικα της Εικόνας 2.9, απεικονίζεται εδώ, στο οποίο έχουν αντικατασταθεί μερικοί από τους εσωτερικούς δεσμούς υδρογόνου με δεσμούς υδρογόνου με τον διαλύτη, το νερό. Αυτή η δυναμική (μεταβατική) ανταλλαγή των δεσμών υδρογόνου παρατηρείται πολύ πιο συχνά στα άκρα απ' ό,τι στο μέσο της έλικας.



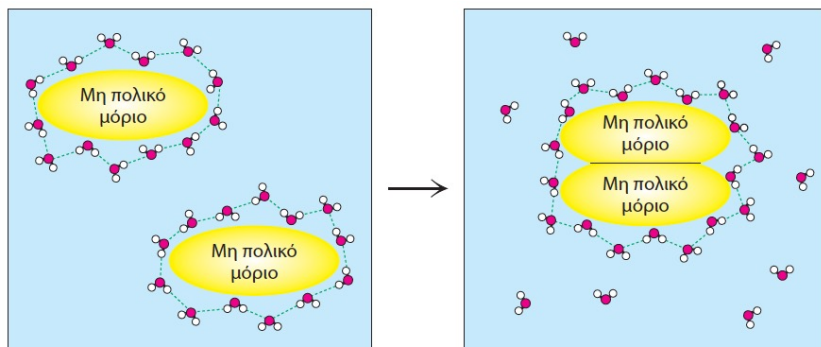
# Υδρόφοβα μόρια σε υδατικό διάλυμα

- Παρουσιάζονται κλωβοί γύρω από τα μη πολικά μόρια -> ελάττωση εντροπίας
- Οι υδρόφοβες ουσίες ενώνονται μεταξύ τους αντί για διαλύονται (1 κλωβός αντί για 2)
- Η απελευθέρωση νερού από μη πολικές επιφάνειες ευνοείται εντροπικά



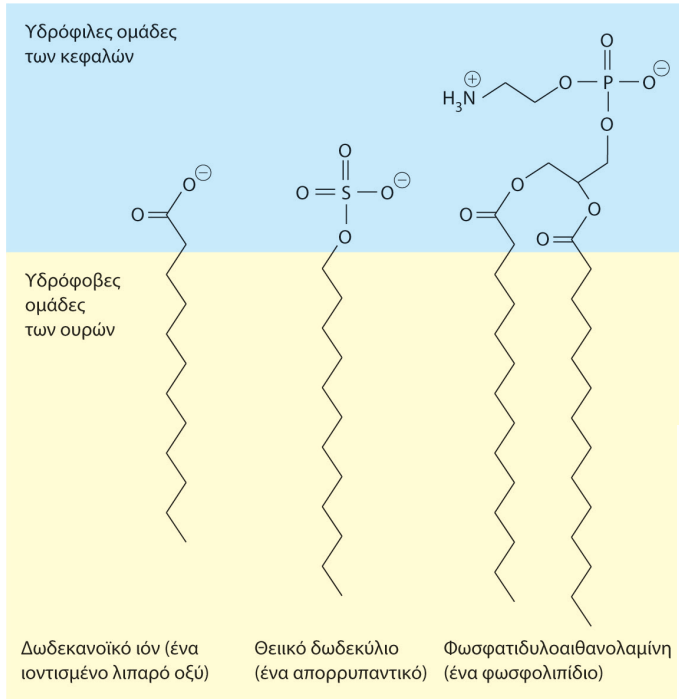
**ΕΙΚΟΝΑ 2.14**

Μία μονάδα της κλαθρικής δομής η οποία περιβάλλει ένα υδρόφοβο μόριο (με κίτρινο χρώμα). Τα άτομα του οξυγόνου των μορίων του νερού απεικονίζονται με κόκκινο χρώμα. Τα υδρογόνα απεικονίζονται ως ένα πεντάγωνο από οξυγόνα (στην υπόλοιπη δομή οι γκρι δεσμοί αντιπροσωπεύουν H-δεσμούς μεταξύ των μορίων του νερού). Η οργανωμένη δομή μπορεί να εκτείνεται σε σημαντική απόσταση μέσα στο περιβάλλον νερό.



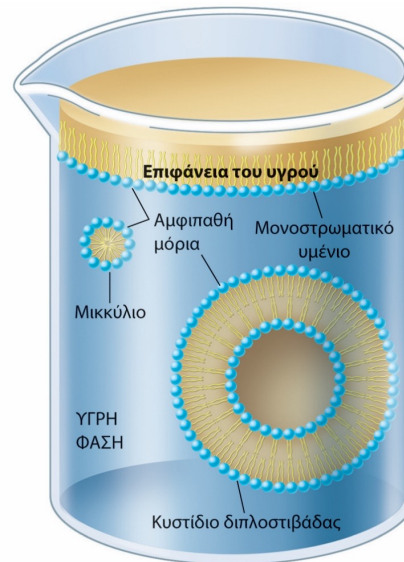
**ΕΙΚΟΝΑ 1.12 Το φαινόμενο της υδροφοβικότητας.** Η συσσωμάτωση μη πολικών ομάδων στο νερό οδηγεί στην απελευθέρωση μορίων ύδατος (που αρχικά αλληλεπιδρούσαν με τη μη πολική επιφάνεια), προς το υπόλοιπο νερό. Η απελευθέρωση των μορίων ύδατος στο διάλυμα ευνοεί τη συσσωμάτωση των μη πολικών ομάδων.

# Αμφιπαθή μόρια σε υδατικό διάλυμα

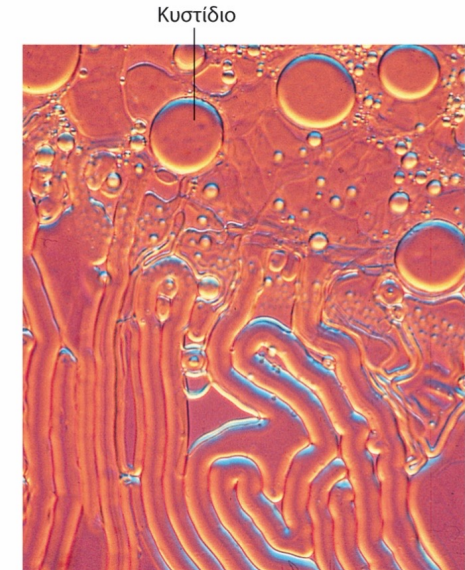


**ΕΙΚΟΝΑ 2.15**

**Αμφιπαθή μόρια.** Αυτά τα τρία παραδείγματα αναδεικνύουν τη διττή φύση των αμφιπαθών μορίων, τα οποία έχουν μια υδρόφιλη ομάδα ως κεφαλή που συνδέεται σε μια υδρόφοβη ουρά.



**(α) Δομές που σχηματίζονται στο νερό.** Οι δομές οι οποίες μπορούν να σχηματιστούν όταν αμφιπαθείς ουσίες αναμειγνύονται με το νερό περιλαμβάνουν ένα μονοστρωματικό υμένιο στην επιφάνεια του νερού, ένα μικκύλιο και ένα κυστίδιο διπλοστιβάδας, μια κενή σφαίρα με το νερό να βρίσκεται εξωτερικά και εσωτερικά. Σε κάθε περίπτωση, οι υδρόφιλες ομάδες των κεφαλών βρίσκονται σε επαφή με την υγρή φάση, ενώ οι υδρόφοβες ουρές συνενώνονται μεταξύ τους.



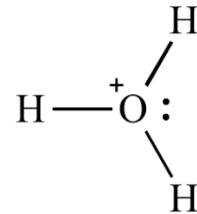
**(β) Σχηματισμός κυστιδίου.** Όταν τα φωσφολιπίδια αναμειγνύονται με το νερό, τα αμφιπαθή μόρια συγκεντρώνονται για να σχηματίσουν υμένια παρόμοια με τις βιολογικές μεμβράνες. Η ανάδευση έχει ως αποτέλεσμα το υμένιο να σπάσει προς τον σχηματισμό κυστιδίων.

**ΕΙΚΟΝΑ 2.16**

**Αλληλεπιδράσεις των αμφιπαθών μορίων με το νερό.**

# Αντιδράσεις οξέος - βάσης

- Ιδιαίτερα σημαντικές στη βιοχημεία
- Ιόντα υδρογόνου προστίθενται σε μόρια ή αφαιρούνται από αυτά
- Ιόντα υδρογόνου δεσμευμένα σε νερό – ιόντα οξωνίου  $\text{H}_3\text{O}^+$



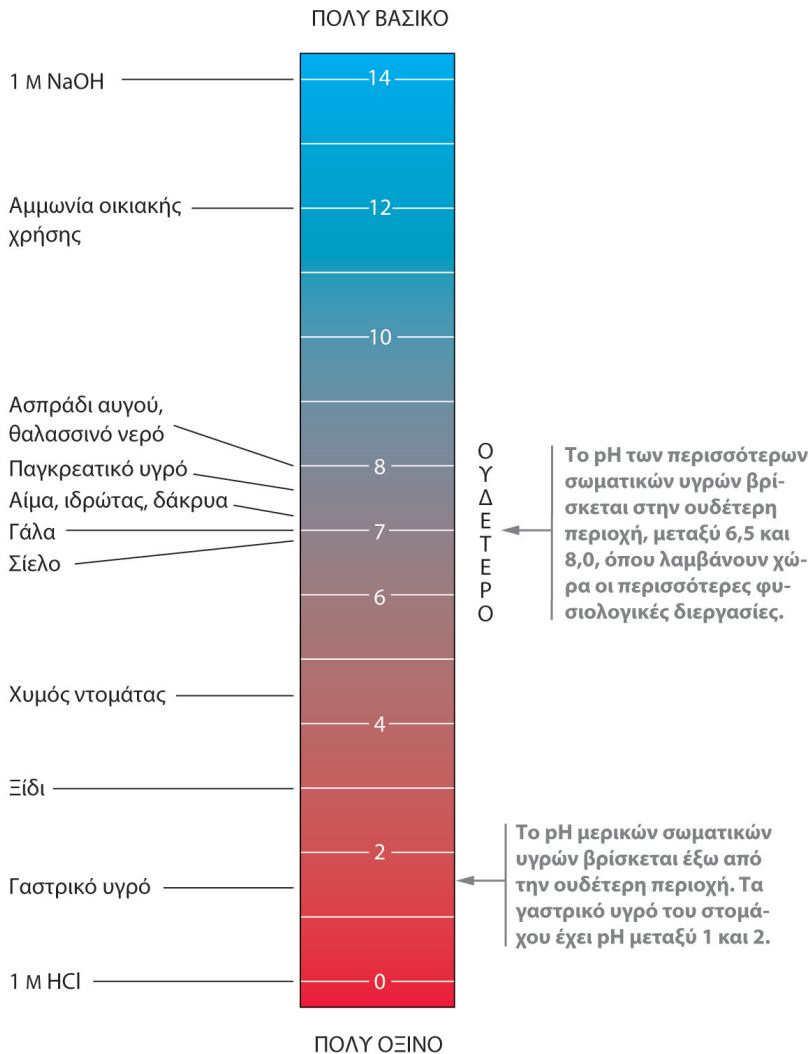
- $\text{pH}$  : συγκέντρωση  $\text{H}^+$  σε διάλυμα  
$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$$

**ΠΙΝΑΚΑΣ 2.6** Μερικά ασθενή οξέα και οι συζυγείς τους βάσεις

Οξύ (δότης πρωτονίου)		Συζυγής βάση (δέκτης πρωτονίου)		pK <sub>a</sub>	K <sub>a</sub> (M)
HCOOH Μυρμηκικό οξύ	$\rightleftharpoons$	HCOO <sup>-</sup> Μυρμηκικό ιόν	+H <sup>+</sup>	3,75	1,78 × 10 <sup>-4</sup>
CH <sub>3</sub> COOH Οξικό οξύ	$\rightleftharpoons$	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> Οξικό ιόν	+H <sup>+</sup>	4,76	1,74 × 10 <sup>-5</sup>
$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{CH}_3\text{CH}-\text{COOH} \end{array}$ Γαλακτικό οξύ	$\rightleftharpoons$	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{CH}_3\text{CH}-\text{COO}^- \end{array}$ Γαλακτικό ιόν	+H <sup>+</sup>	3,86	1,38 × 10 <sup>-4</sup>
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> Φωσφορικό οξύ	$\rightleftharpoons$	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> Δισόξινο φωσφορικό ιόν	+H <sup>+</sup>	2,14	7,24 × 10 <sup>-3</sup>
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> Όξινο φωσφορικό ιόν	$\rightleftharpoons$	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> Όξινο φωσφορικό ιόν	+H <sup>+</sup>	6,86	1,38 × 10 <sup>-7</sup>
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> Όξινο φωσφορικό ιόν	$\rightleftharpoons$	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> Φωσφορικό ιόν	+H <sup>+</sup>	12,4	3,98 × 10 <sup>-13</sup>
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> Ανθρακικό οξύ	$\rightleftharpoons$	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> Όξινο ανθρακικό ιόν (διττανθρακικό ιόν)	+H <sup>+</sup>	6,3*	5,1 × 10 <sup>-7*</sup>
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> Όξινο ανθρακικό ιόν	$\rightleftharpoons$	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> Ανθρακικό ιόν	+H <sup>+</sup>	10,25	5,62 × 10 <sup>-11</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH Φαινόλη	$\rightleftharpoons$	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sup>-</sup> Φαινολικό ιόν	+H <sup>+</sup>	9,89	1,29 × 10 <sup>-10</sup>
<sup>+</sup> NH <sub>4</sub> Ιόν αμμωνίου	$\rightleftharpoons$	NH <sub>3</sub> Αμμωνία	+H <sup>+</sup>	9,25	5,62 × 10 <sup>-10</sup>

\* Φαινόμενες τιμές των pK<sub>a</sub> και K<sub>a</sub> (βλ. κείμενο για επεξήγηση).

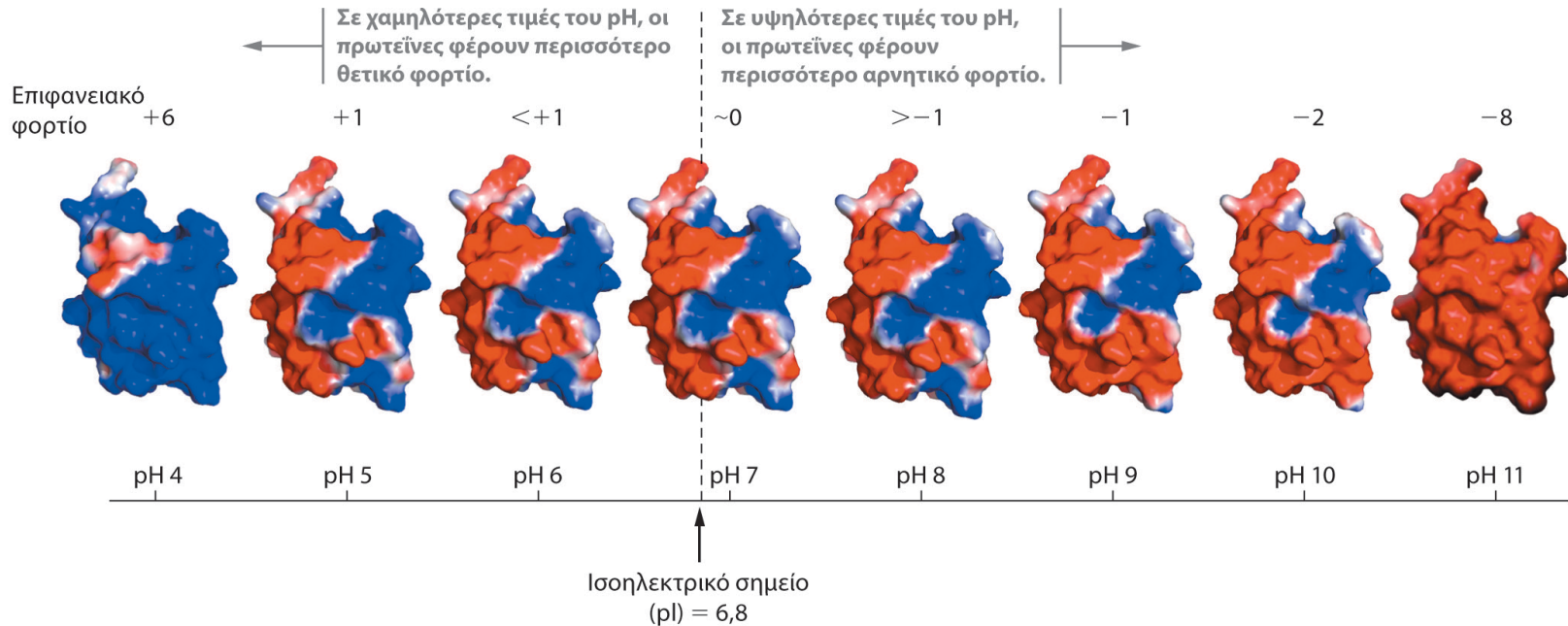
# Φυσιολογικά εύρη τιμών pH



## ΕΙΚΟΝΑ 2.17

Η κλίμακα pH και το φυσιολογικό εύρος τιμών του pH. Δίνονται οι τιμές του pH μερικών κοινών ουσιών και σωματικών υγρών, με το NaOH στο βασικό άκρο της κλίμακας που παρουσιάζεται εδώ και το HCl στο όξινο άκρο.

# Επίδραση του pH στο επιφανειακό φορτίο



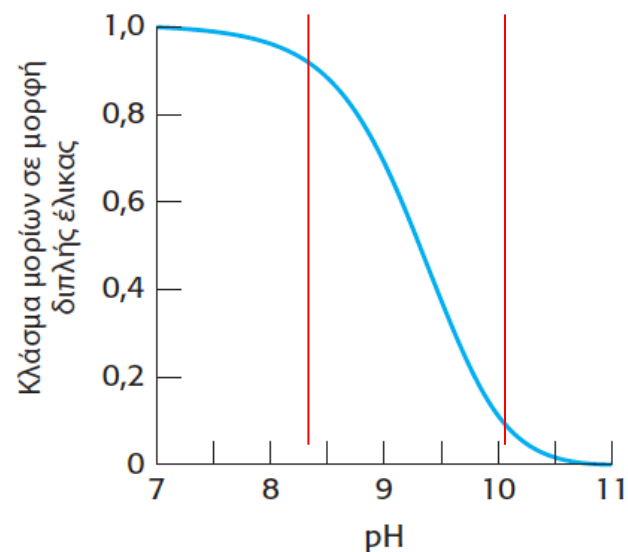
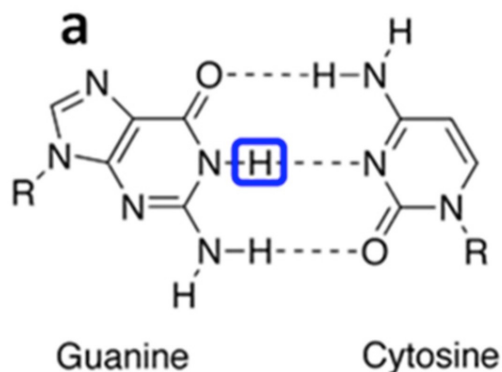
## ΣΧΗΜΑ 2.18

Η επίδραση του pH στο ολικό επιφανειακό φορτίο της ανθρώπινης ουβικουτίνης. Το φορτίο στην επιφάνεια van der Waals της ανθρώπινης ουβικουτίνης φαίνεται σε οκτώ τιμές του pH. Το ολικό φορτίο στην ουβικουτίνη σε μια δεδομένη τιμή του pH δίνεται πάνω από κάθε αναπαράσταση της πρωτεΐνης. Κατά συνθήκη, η πυκνότητα αρνητικού φορτίου απεικονίζεται με κόκκινο χρώμα και η πυκνότητα θετικού φορτίου με μπλε χρώμα. Αυτό αντικατοπτρίζει το γεγονός ότι το αρνητικό φορτίο συνδέεται με τις αποπρωτονιωμένες ομάδες καρβοξυλικού οξέος, ενώ το θετικό φορτίο με τις πρωτονιωμένες αμινικές ομάδες. PDB ID: 1 ubq.



# Αποδιάταξη του DNA με αύξηση του pH

- Σχηματισμός διπλής έλικας σε pH=7
- Προσθήκη βάσης – αύξηση pH
- Διάσπαση στους δύο κλώνους
- pKa Γουανίνης = 9,7
- Όταν pH= pKa ---  $C_{\text{deprot}} = C_{\text{prot}}$

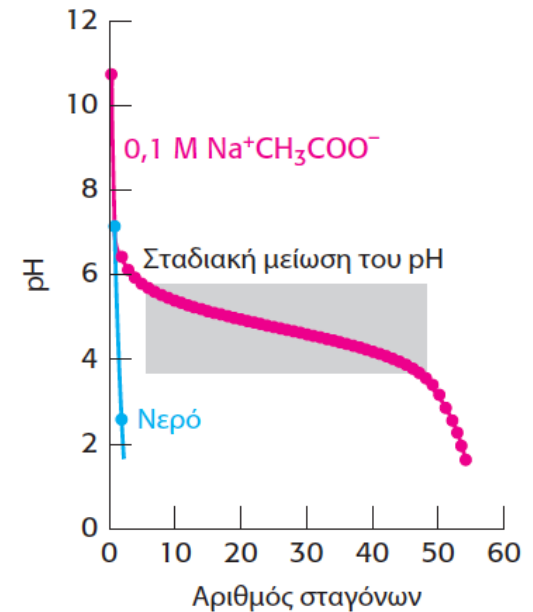


**EΙΚΟΝΑ 1.16** Αποδιάταξη του DNA με την προσθήκη βάσης. Η προσθήκη βάσης σε ένα διάλυμα διπλής έλικας DNA που βρίσκεται αρχικά σε pH 7, ωθεί τη διπλή έλικα να διαχωριστεί σε δύο μονές αλυσίδες. Η διεργασία ολοκληρώνεται κατά το ήμισυ σε pH ελαφρώς υψηλότερο του 9.

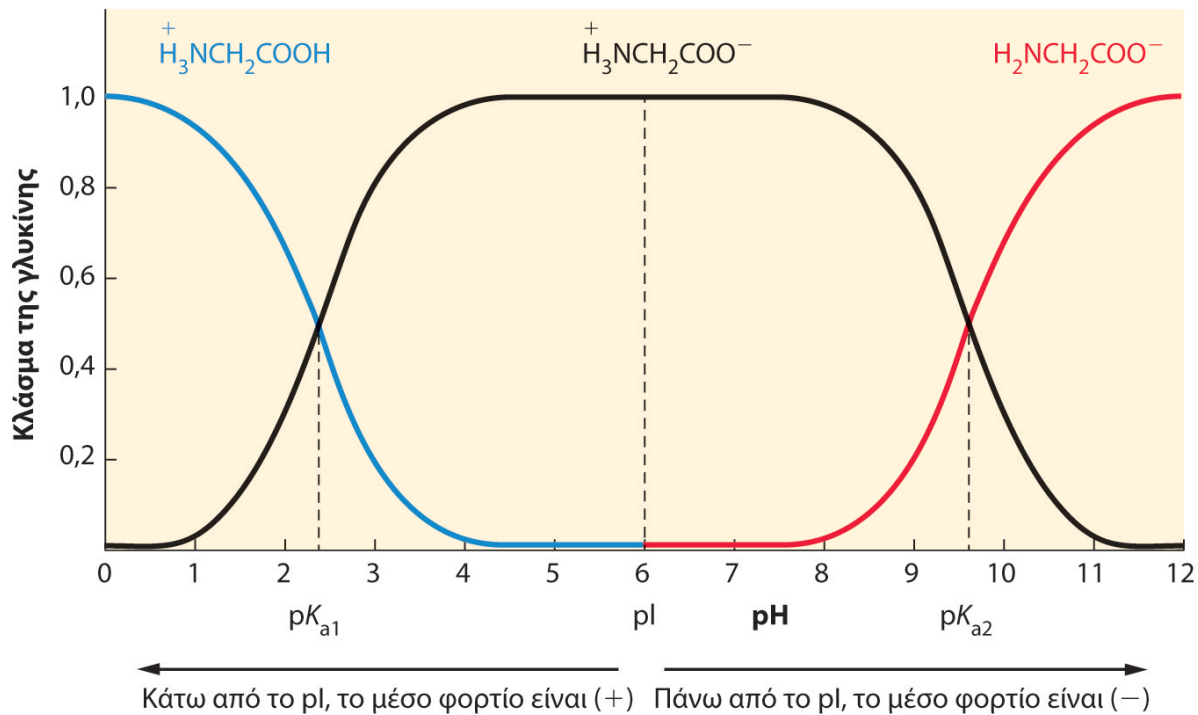


# Ρυθμιστικά διαλύματα

- Πρωτονίωση /αποπρωτονίωση με βάση τις αλλαγές στο pH.
  - Αλλαγή χημικών δομών
  - Διατάραξη ισορροπιών
  - Εκκίνηση βλαβερών αντιδράσεων
- 
- Μετρίαση αλλαγών στο pH μέσω ρυθμιστικών (buffers).

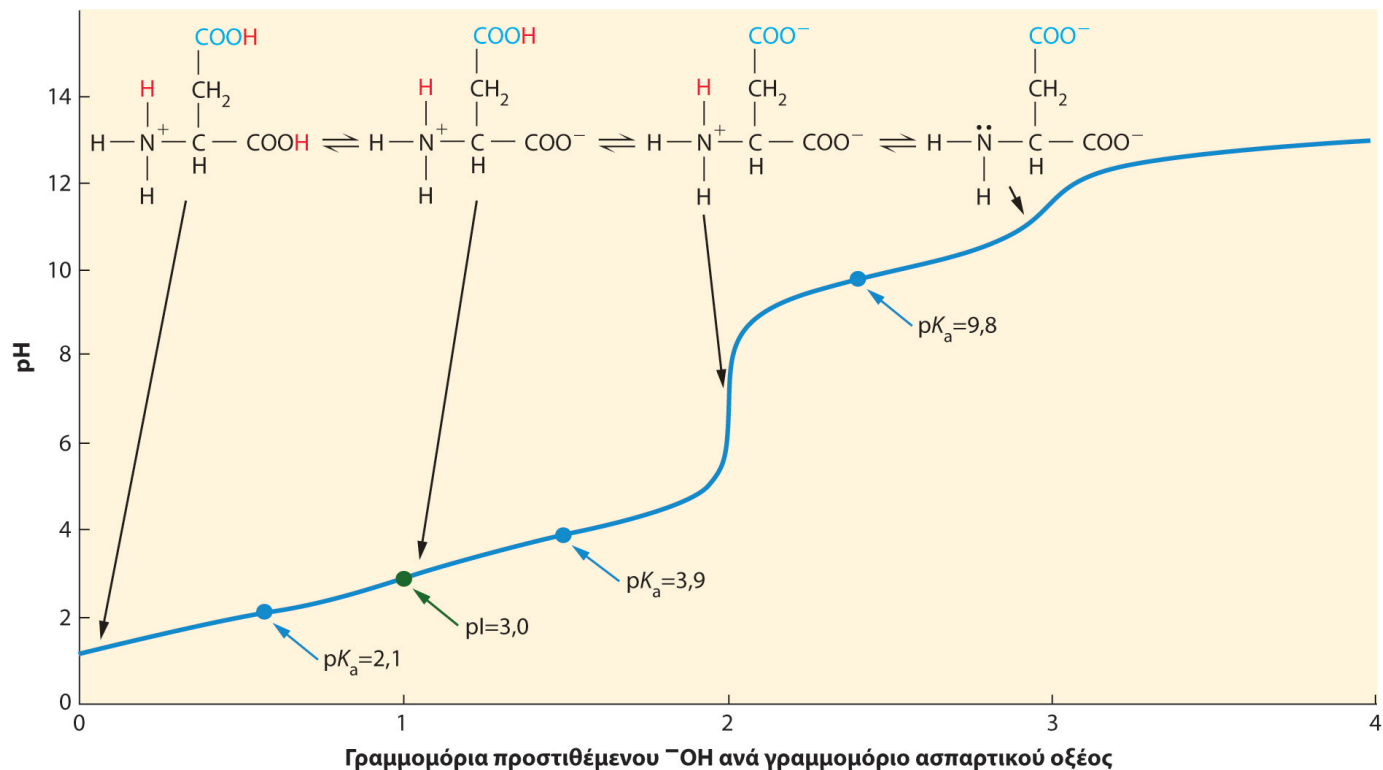


**ΕΙΚΟΝΑ 1.17 Δράση ρυθμιστικού διαλύματος.** Η προσθήκη ενός ισχυρού οξέος, 1 M HCl, σε καθαρό νερό έχει ως αποτέλεσμα την απότομη πτώση του pH κοντά στο 2. Αντίθετα, η προσθήκη οξέος σε ένα διάλυμα 0,1 M οξικού νατρίου (Na<sup>+</sup> CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) οδηγεί σε πολύ πιο σταδιακή μείωση του pH μέχρι αυτό να φθάσει σε τιμή χαμηλότερη του 3,5.



### ΕΙΚΟΝΑ 2.21

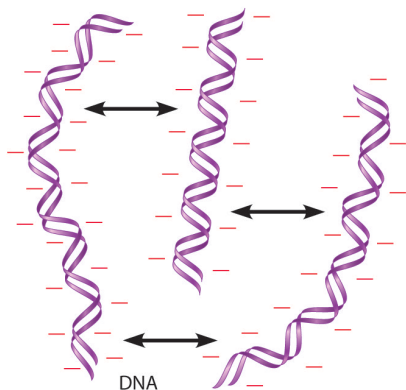
Οι σχετικές συγκεντρώσεις των τριών μορφών της γλυκίνης ως συνάρτηση του pH. Οι τρεις μορφές είναι η  $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH}$ , με την μπλε καμπύλη· η  $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$ , με τη μαύρη καμπύλη και η  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-$ , με την κόκκινη καμπύλη. Σημειώνονται οι δύο τιμές  $\text{pK}_a$  και το ισοηλεκτρικό σημείο ( $\text{pI}$ ). Καθώς το pH αυξάνεται, το μέσο φορτίο στο μόριο γίνεται περισσότερο αρνητικό και καθώς το pH ελαττώνεται το μέσο φορτίο στο μόριο γίνεται περισσότερο θετικό.



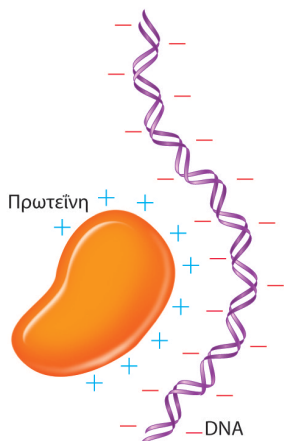
### ΕΙΚΟΝΑ 2.22

Η καμπύλη τιτλοδότησης του ασπαρτικού οξέος. Εφόσον τρεις ομάδες με διαφορετικές τιμές  $pK_a$  μπορούν να τιτλοδοτηθούν, πρόκειται για μια καμπύλη τιτλοδότησης τριών σταδίων. Καθώς η διαδικασία τιτλοδότησης οδεύει προοδευτικά από τις χαμηλότερες προς τις υψηλότερες τιμές του pH, το ασπαρτικό οξύ γίνεται ολοένα και πιο αποπρωτονιωμένο. Τα βέλη δείχνουν ποια κατάσταση ιοντισμού είναι επικρατέστερη για ένα συγκεκριμένο τμήμα της τιτλοδότησης.

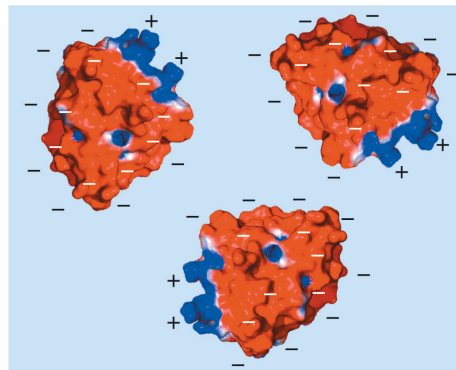
# Αλληλεπιδράσεις μεταξύ μακροϊόντων σε διάλυμα



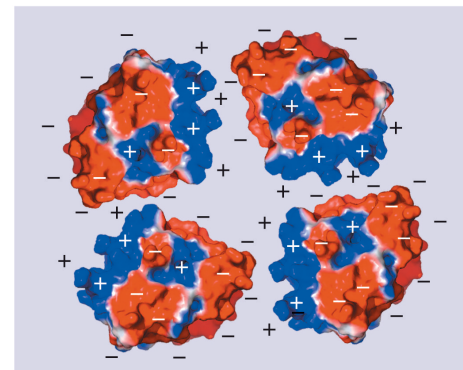
**(α) Άπωση.** Τα μόρια DNA, με πολλά αρνητικά φορτία, απωθούνται έντονα μεταξύ τους σε ένα διάλυμα.



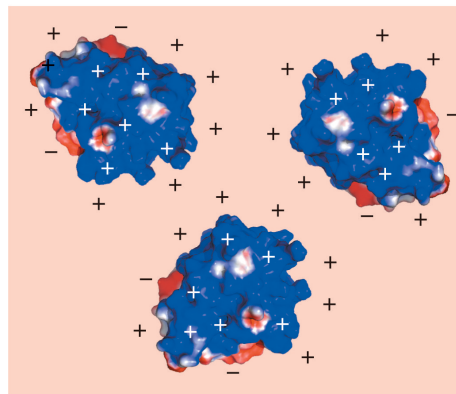
**(β) Έλξη.** Αν το DNA αναμειχθεί με θετικά φορτισμένες πρωτεΐνες, τότε αυτά τα μόρια έχουν μια ισχυρή τάση να συνδεθούν.



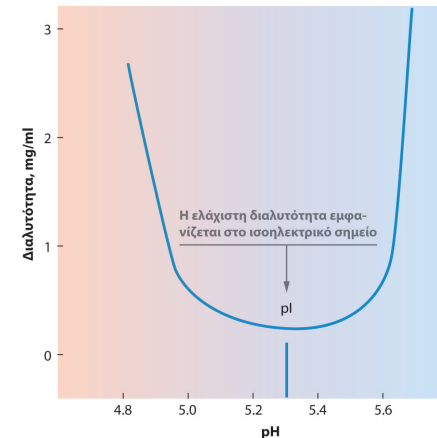
**(α)** Υψηλό pH: διαλυτή πρωτεΐνη (αποπρωτονωμένη). Οι περισσότερες πρωτεΐνες είναι ευδιάλυτες σε υψηλό pH, όπου τα μόρια είναι αρνητικά φορτισμένα και απωθούν το ένα το άλλο.



**(β)** Ισοηλεκτρικό σημείο: οι πρωτεΐνες συγκεντρώνονται. Στο ισοηλεκτρικό σημείο, όπου οι πρωτεΐνες δεν έχουν καθαρό φορτίο, τα μόρια διατηρούν περιοχές θετικού και αρνητικού φορτίου στις επιφάνειές τους, με αποτέλεσμα την αυξανόμενη τους τάση να συναθροίζονται και να καθιζάνουν.



**(γ)** Χαμηλό pH: διαλυτή πρωτεΐνη (πρωτονιωμένη). Σε χαμηλές τιμές pH οι πρωτεΐνες είναι διαλυτές εξαιτίας των απώσεων λόγω των θετικών τους φορτίων.



**(δ)** Διαλυτότητα της β-λακτοσφαιρίνης για μεταβλητό pH.

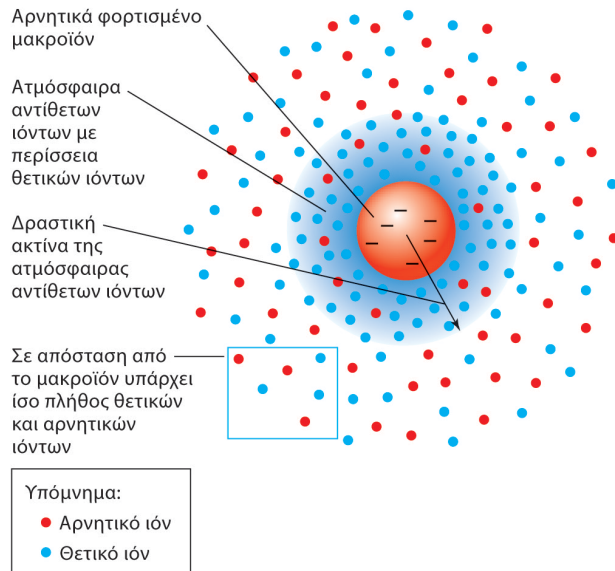
## ΕΙΚΟΝΑ 2.23

Ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ μακροϊόντων.

## ΕΙΚΟΝΑ 2.24

Εξάρτηση της διαλυτότητας της πρωτεΐνης από το pH. Το επιφανειακό φορτίο της β-λακτοσφαιρίνης έχει υπολογιστεί με χρήση συντεταγμένων από την PDB ID: 3blg.

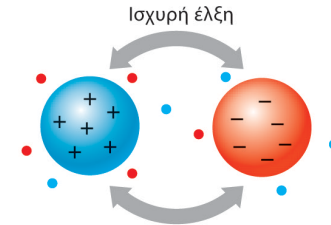
# Επίδραση μικρών ιόντων – Ιοντική ισχύς



(α) **Η ατμόσφαιρα αντίθετων ιόντων.** Όταν ένα μακροϊόν (σε αυτό το παράδειγμα, αρνητικά φορτισμένο) τοποθετείται σε υδατικό διάλυμα άλατος, μικρά ιόντα με αντίθετο πρόσημο τείνουν να συρρέουν γύρω του, σχηματίζοντας μια «ατμόσφαιρα» αντίθετων ιόντων. Υπάρχουν περισσότερα κατιόντα απ' ό,τι ανιόντα κοντά στο μακροϊόν, όπως φαίνεται εδώ- σε απόσταση από το μακροϊόν, οι μέσες συγκεντρώσεις των κατιόντων και των ανιόντων είναι ίσες.

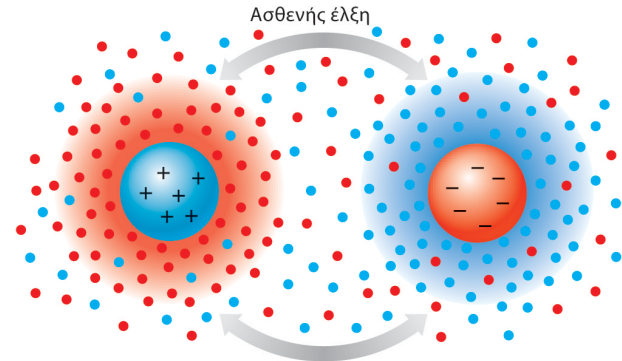
## ΕΙΚΟΝΑ 2.25

Η επίδραση των μικρών ιόντων στις αλληλεπιδράσεις των μακροϊόντων.



### Μακροϊόντα σε διάλυμα άλατος χαμηλής ιοντικής ισχύος

Σε χαμηλή ιοντική ισχύ, η ατμόσφαιρα των αντίθετων ιόντων είναι διάχυτη και παρεμβαίνει ελάχιστα στις αλληλεπιδράσεις των μακροϊόντων.



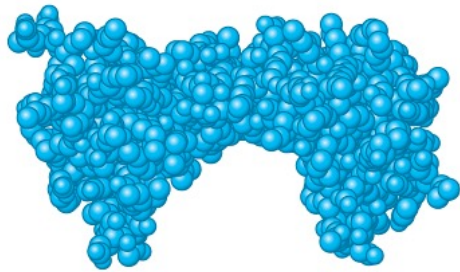
### Μακροϊόντα σε διάλυμα άλατος υψηλής ιοντικής ισχύος

Σε υψηλή ιοντική ισχύ, η ατμόσφαιρα των αντίθετων ιόντων είναι συγκεντρωμένη γύρω από τα μακροϊόντα και μειώνει κατά πολύ τις μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις.

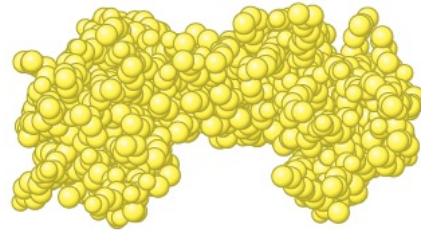
(β) **Η επίδραση της ιοντικής ισχύος.**



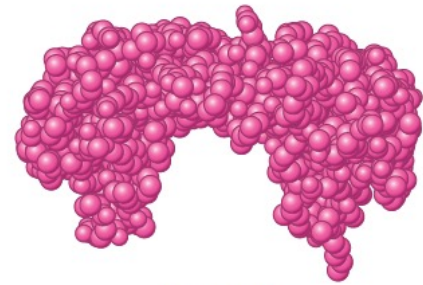
# Βιολογική ποικιλομορφία



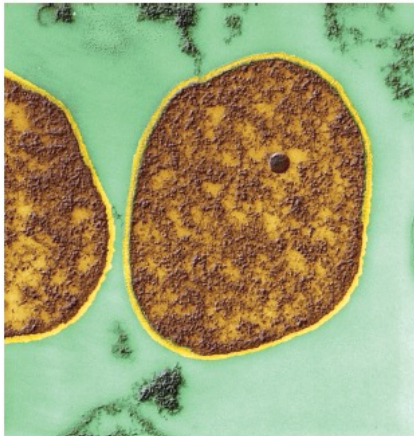
*Sulfolobus archaea*



*Arabidopsis thaliana*



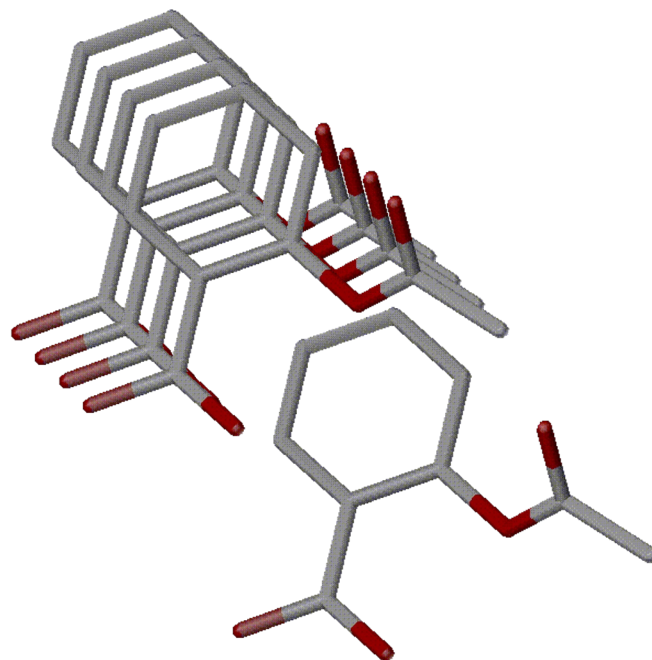
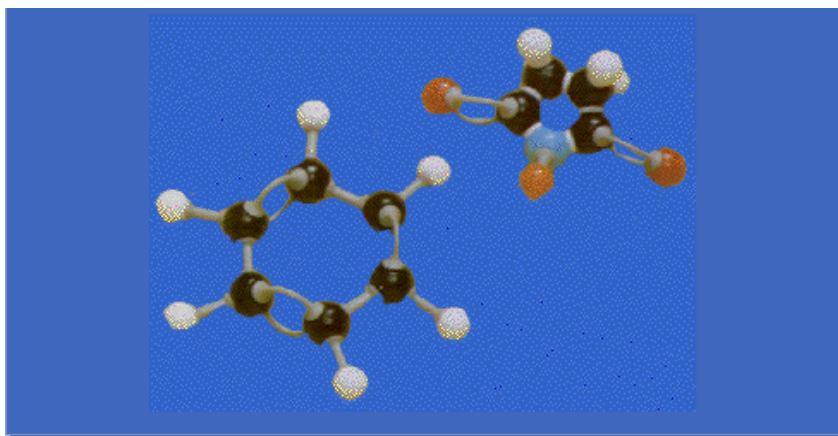
*Homo sapiens*



**ΕΙΚΟΝΑ 1.1 Βιολογική ποικιλομορφία και ομοιότητα.** Το σχήμα μορίων σημαντικών για τη γονιδιακή ρύθμιση (όπως η πρωτεΐνη που δεσμεύεται στο πλαίσιο TATA) είναι παρόμοιο σε τρεις οργανισμούς πολύ διαφορετικούς μεταξύ τους, που τους χωρίζουν στην εξελικτική κλίμακα δισεκατομμύρια χρόνια. [(Αριστερά) Eye of Science/Science Source (μεσαία εικόνα), Holt Studios/Photo Researchers (δεξιά) Time Life Pictures/Getty Images. Σ.τ.Μ.: Εικονίζεται ο Linus Pauling, από τους μεγαλύτερους χημικούς του 20ού αιώνα, με σημαντικότερη συνεισφορά στη βιοχημεία.]

# Απεικόνιση δομών στις 3 διαστάσεις

Μοριακά Μοντέλα:

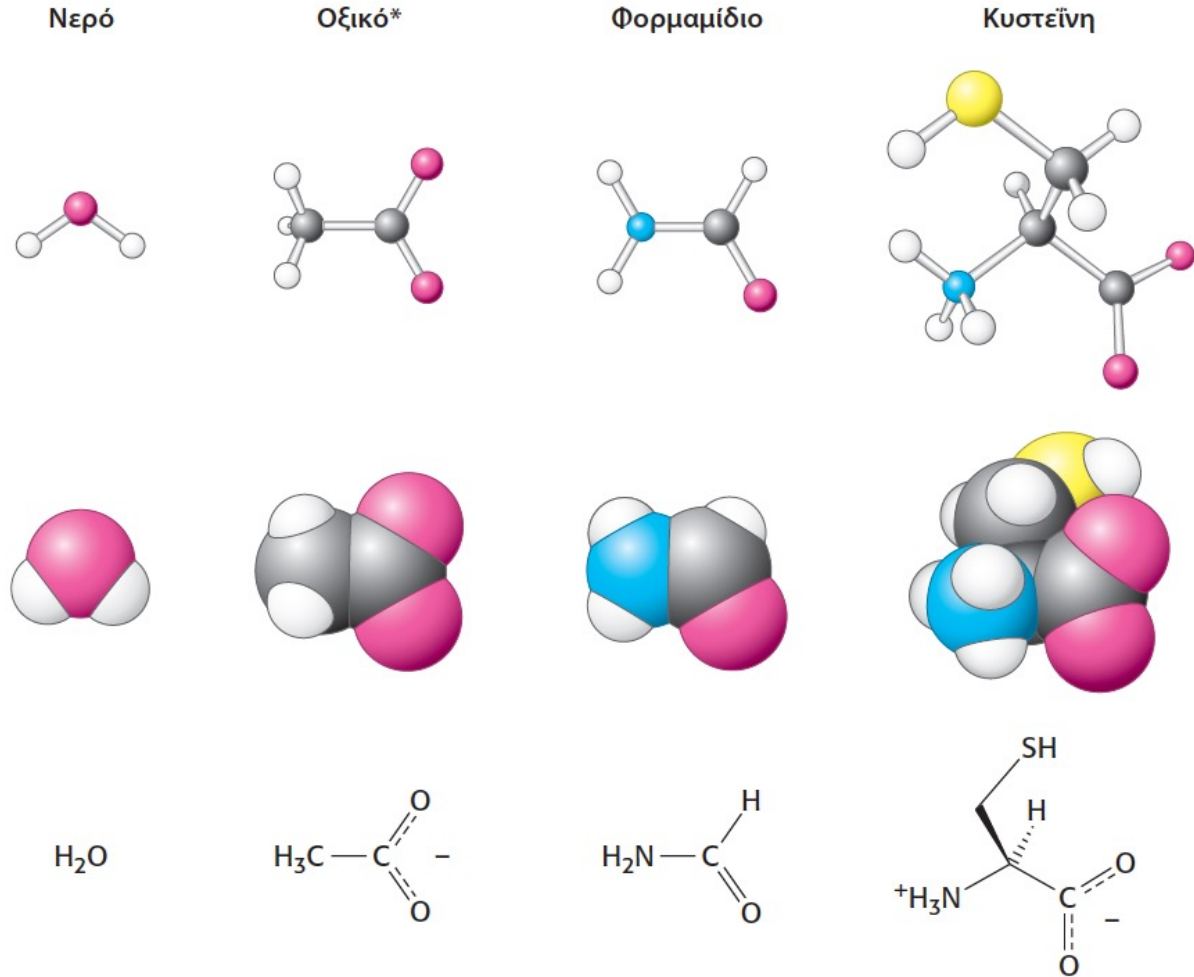




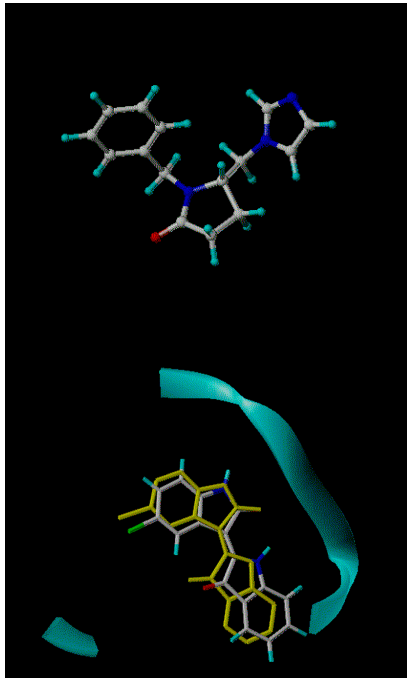
# Μοριακές Αναπαραστάσεις

**ΕΙΚΟΝΑ 1.24 Μοριακές αναπαραστάσεις.**

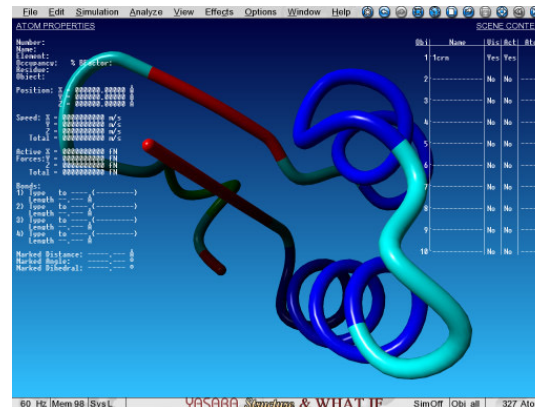
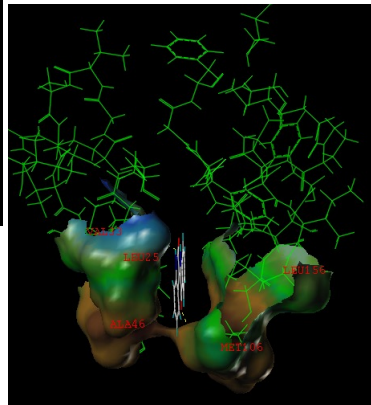
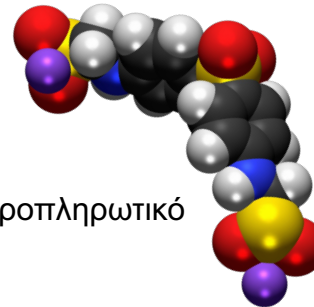
Φαίνονται οι μοριακοί τύποι (κάτω), τα χρωροπληρωτικά μοντέλα (μέση) και τα μοντέλα με σφαίρες και ράβδους (πάνω), επιλεγμένων μικρών μορίων. Μαύρο = άνθρακας, κόκκινο = οξυγόνο, άσπρο = υδρογόνο, κίτρινο = θείο, μπλε = άζωτο.



# Τύποι αναπαραστάσεων



- Σφαίρες-ράβδοι (B&S)
- Ράβδοι (Sticks only)
- Συμπαγείς σφαίρες/χωροπληρωτικό (spacefill)



- Κορδέλα (Ribbon)
- Κύλινδρος (Cylinders)
- Σωλήνας (Tubes)