

L'acqua



Prof.ssa Tiziana Bellini

L'acqua: struttura e proprietà

La vita come noi la conosciamo ha luogo in ambiente acquoso*

In biochimica l'acqua è estremamente importante perché:

- La struttura e funzione delle molecole biologiche dipende dalle proprietà chimiche e fisiche dell'acqua da cui sono circondate**
- Il trasporto dentro e fuori la cellula dei prodotti e reagenti delle reazioni metaboliche dipende dall'acqua**
- La reattività di molti gruppi funzionali di molte molecole biologiche dipende dalle concentrazioni relative degli ioni H_3O^+ e OH^-**
- L'acqua è il mezzo in cui avviene il trasferimento dell'energia chimica**
- E' l'ambiente dove avvengono le reazioni fisiologiche, è necessaria al trasporto delle sostanze nutritive, alla termoregolazione (ha alta entalpia di evaporazione) e a tutte le funzioni vitali.**
- L'acqua viene eliminata con le urine, fino a 1 l/die, con l'espiazione, 0,3 l/die, con l'aria espirata e con la sudorazione 0,5 l/die, il resto con le feci**

La struttura ed i processi biologici possono essere compresi solo conoscendo le proprietà chimiche e fisiche dell'acqua.

• **Proprietà fisiche dell'acqua:**

Struttura

Interazioni non covalenti

(Legami idrogeno, interazione dipolo-dipolo, Van der Waals e interazioni idrofobiche)

L'acqua come solvente

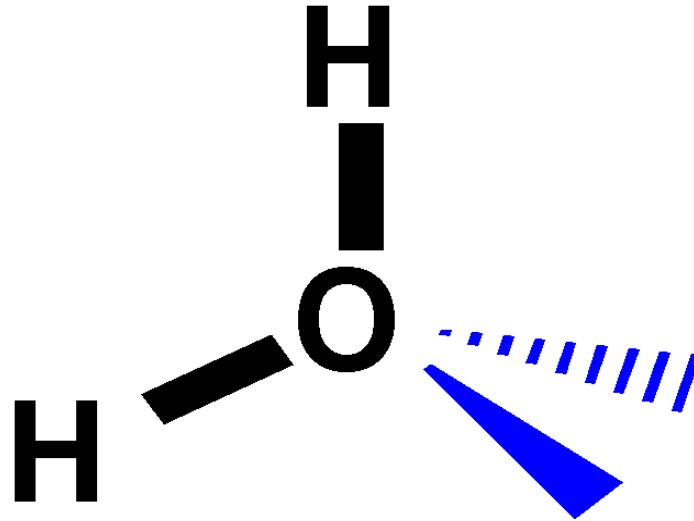
• **Proprietà chimiche:**

Ionizzazione

Acidi e basi

L'acqua come reagente

Proprietà fisiche



La sua molecola ha proprietà inusuali quando le si mettono a confronto con quelle di molecole simili in struttura o dimensione come NH₃, HF or H₂S.

Perchè?

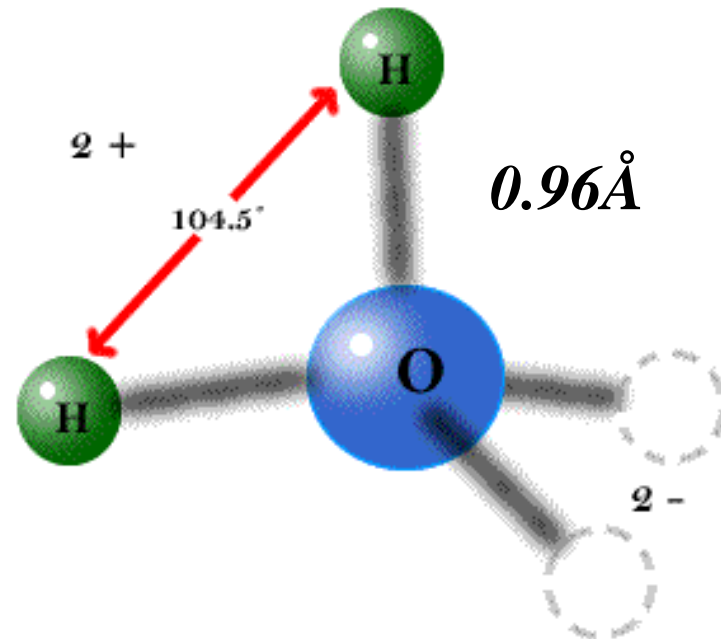
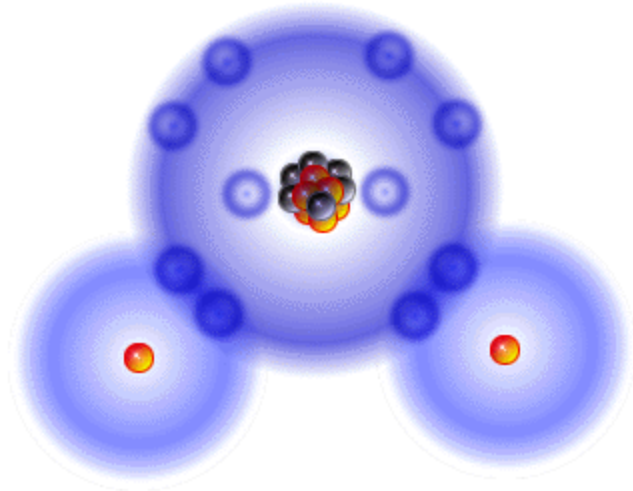
Proprietà dell'acqua liquida

- *elevata densità (massimo di densità a 4°C)*
- *elevata capacità termica*
- *Legami idrogeno si formano e rompono in qualche ps (10^{-12} s)*
- *Elevate temperature di fusione e di ebollizione:*

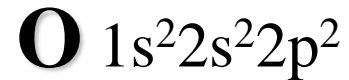
Molecola	P.M.	T_f(°C)	T_{eb}(°C)
NH ₃	17	-77.8	-33.5
H ₂ O	18	0	100
H ₂ S	34	-85.6	-60

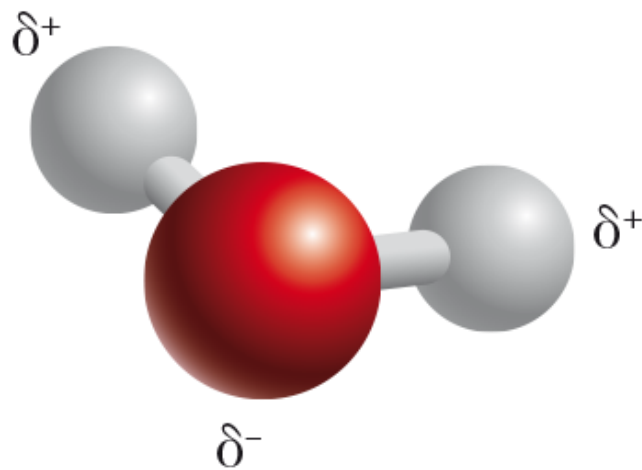
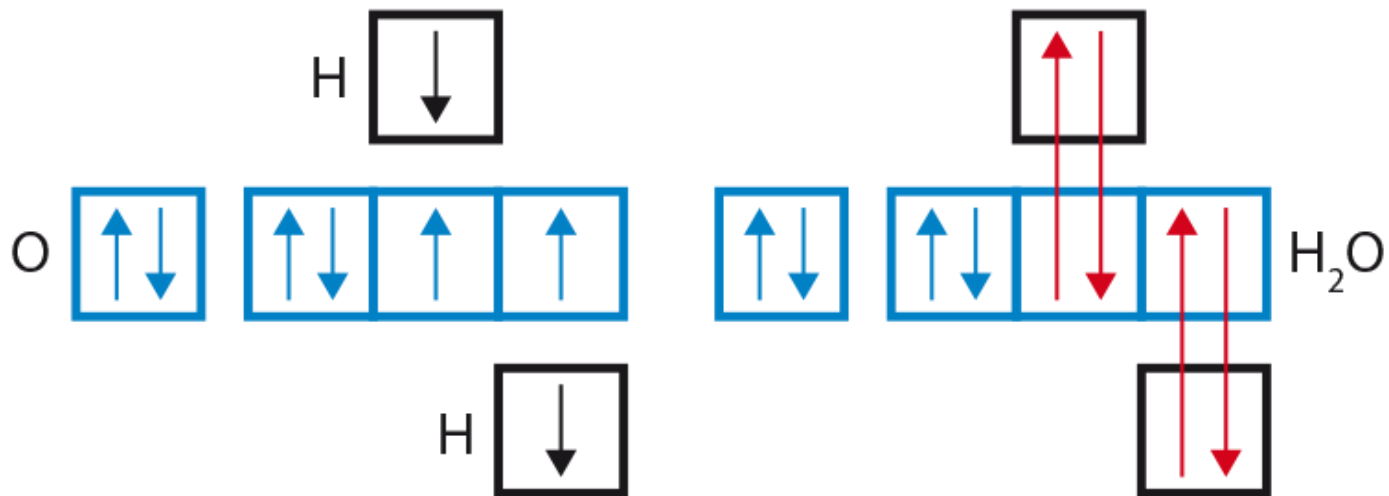
La molecola acqua

Water Molecule

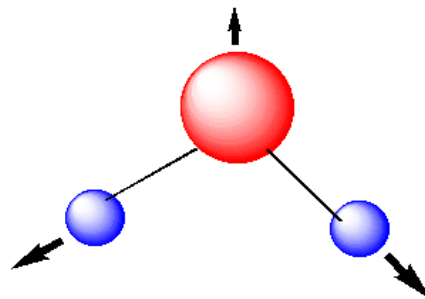
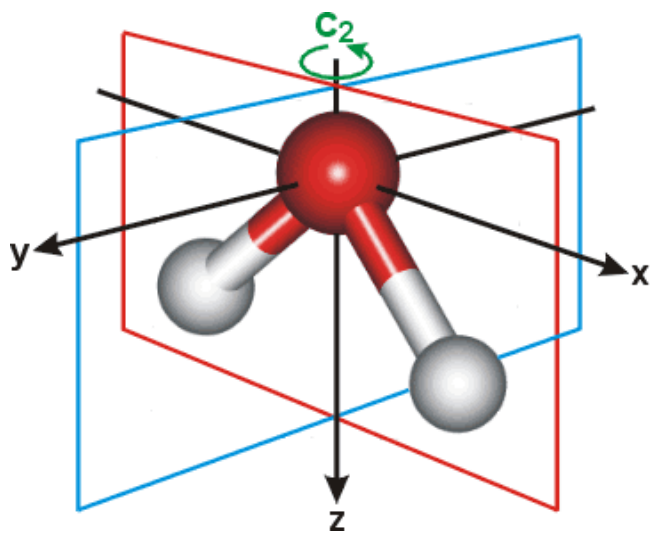


Ball and stick model of water.

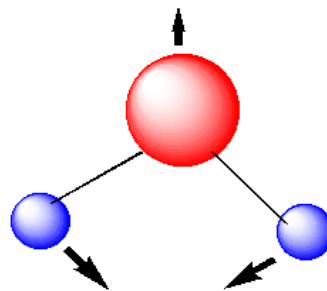




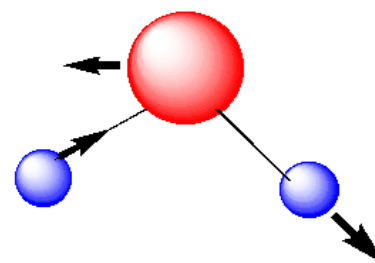
Una molecola simmetrica in vibrazione



Symmetric Stretch
 3657 cm^{-1}



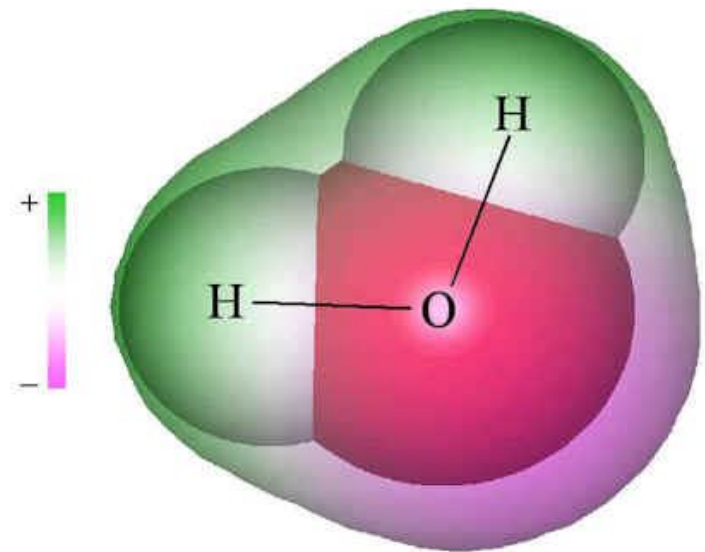
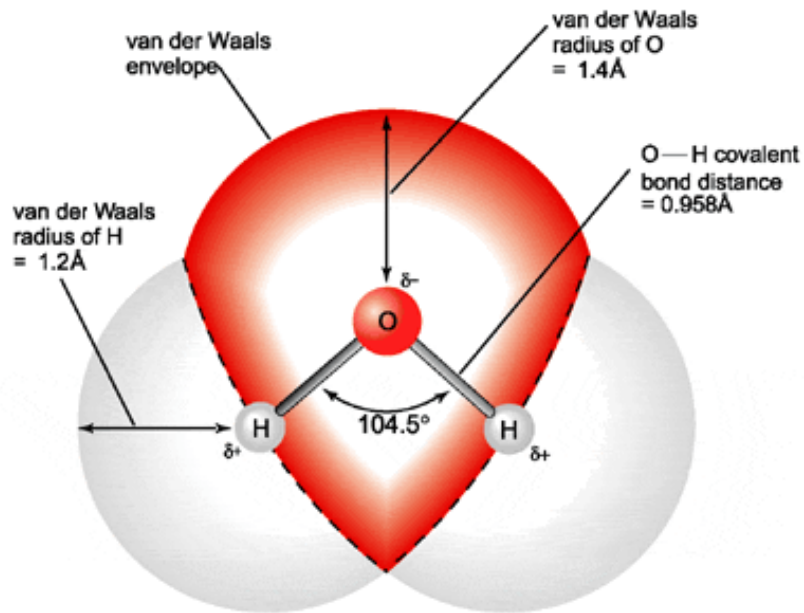
Bend 1595 cm^{-1}



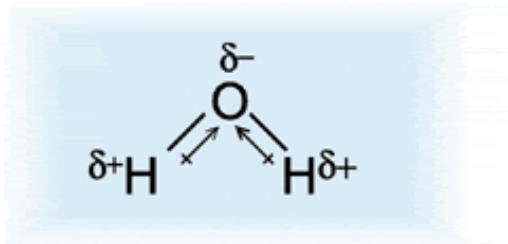
Asymmetric Stretch
 3756 cm^{-1}

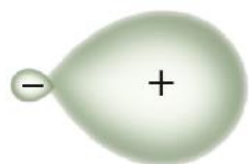
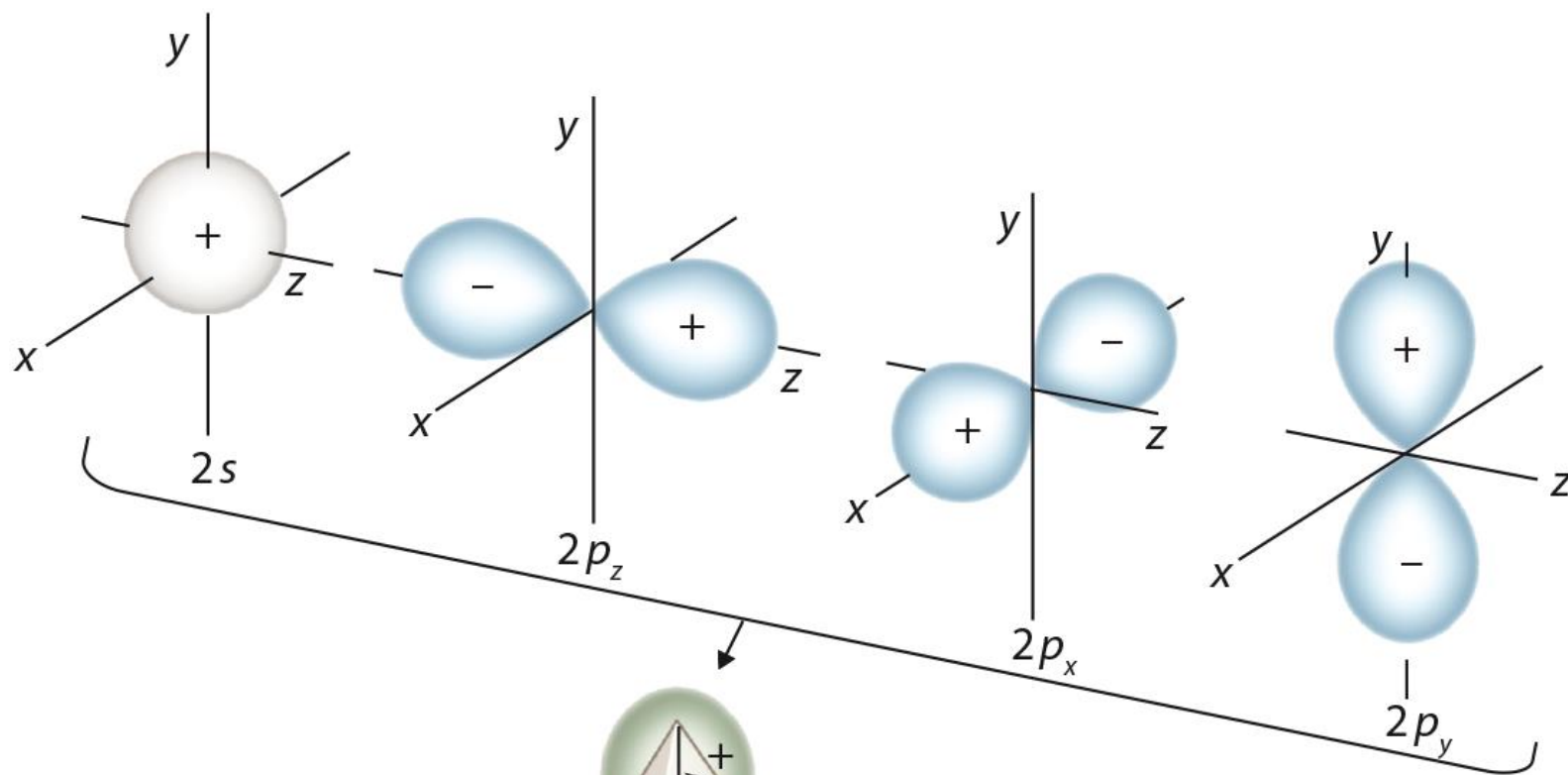
$1000 \text{ cm}^{-1} = 3 \cdot 10^{13}$ vibrazioni al secondo

La molecola d'acqua è polare

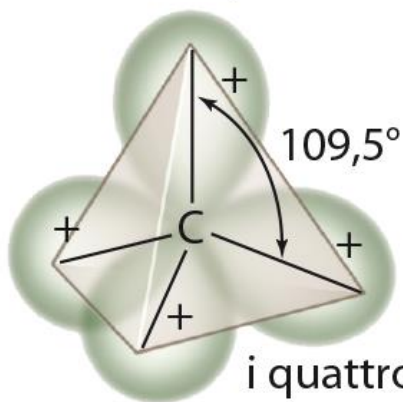


$\mu=1.8$ Debye

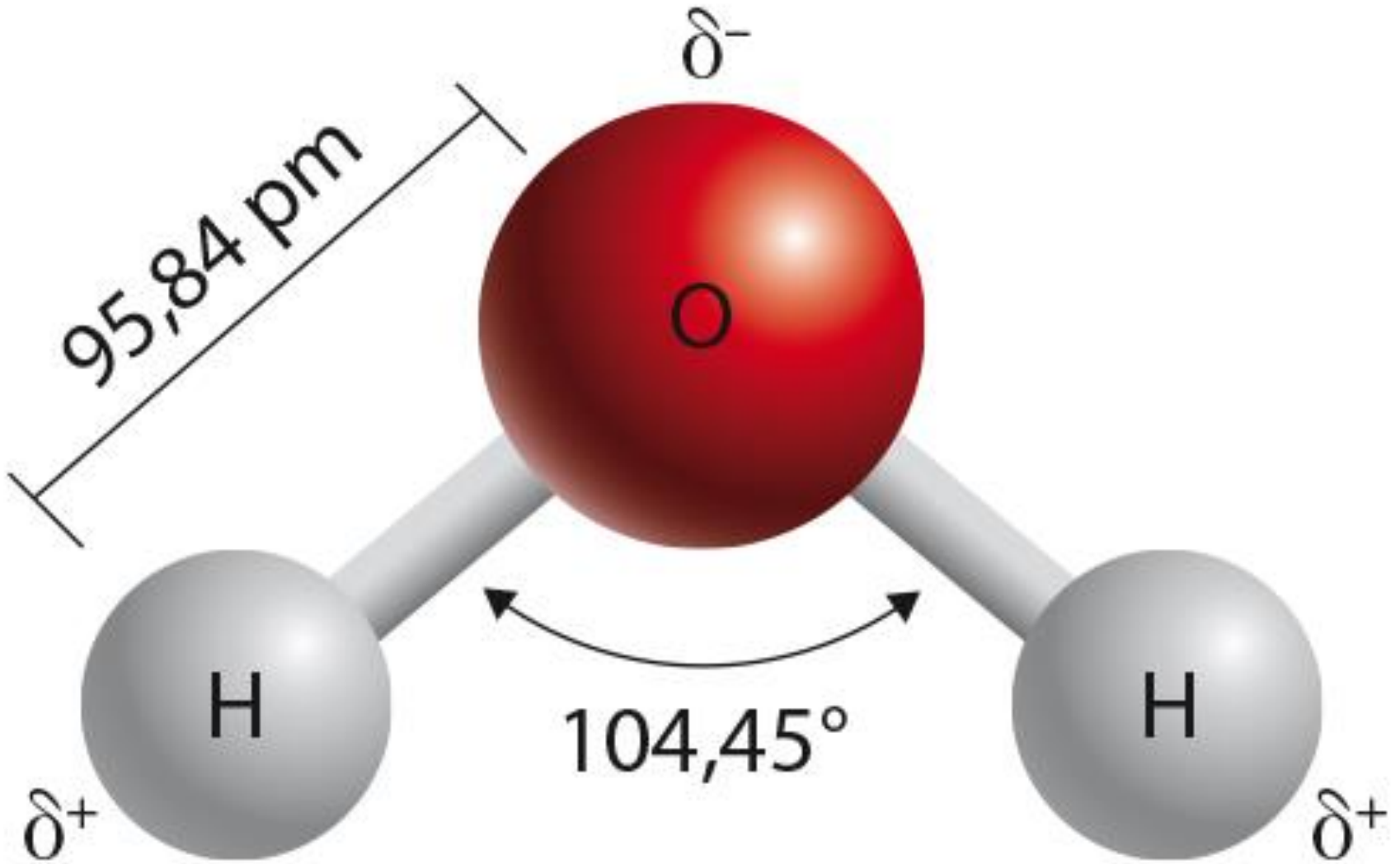




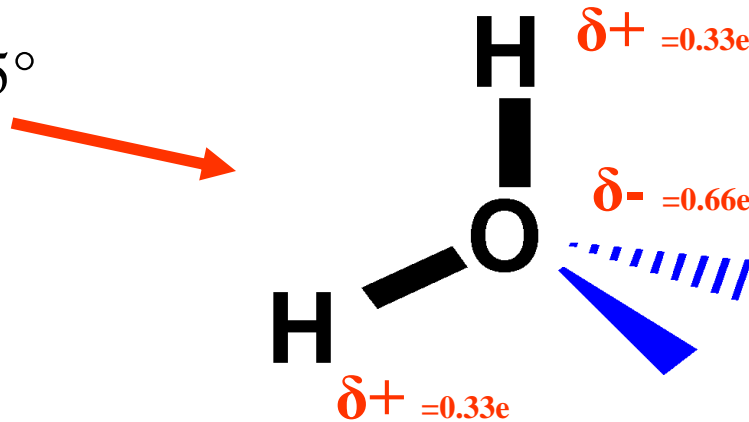
un orbitale sp^3



i quattro orbitali sp^3

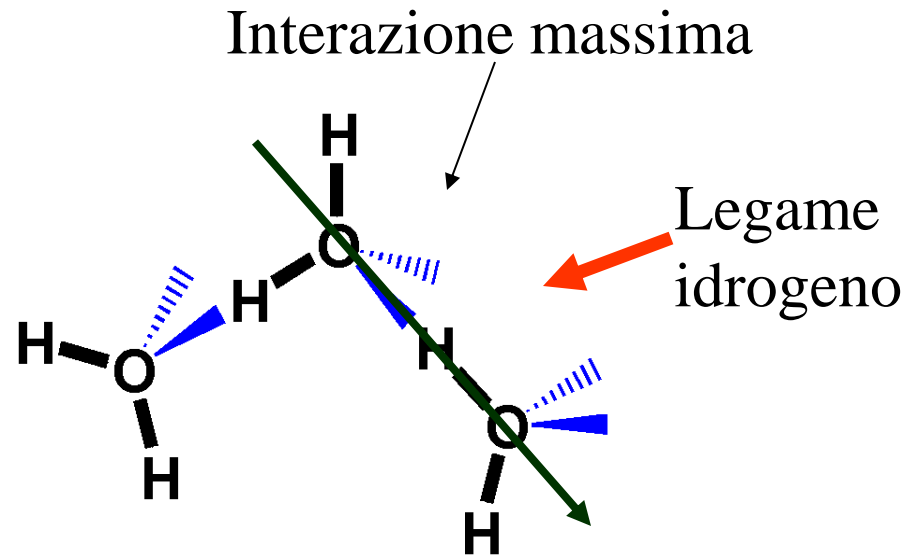


Angolo di
legame = 104.5°



La geometria angolare delle molecole di acqua ha enormi implicazioni sui sistemi viventi.

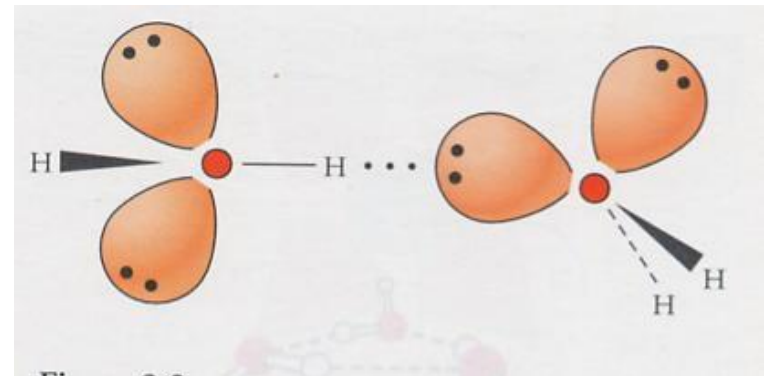
E' una molecola polare e le interazioni tra i dipoli sono cruciali per le proprietà dell'acqua stessa e per le sue proprietà come solvente.



Legame H

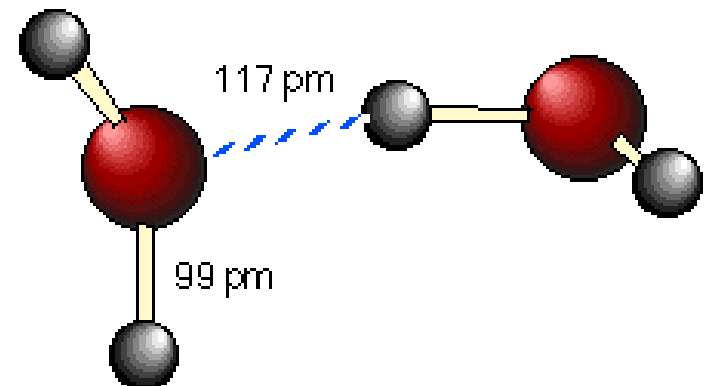
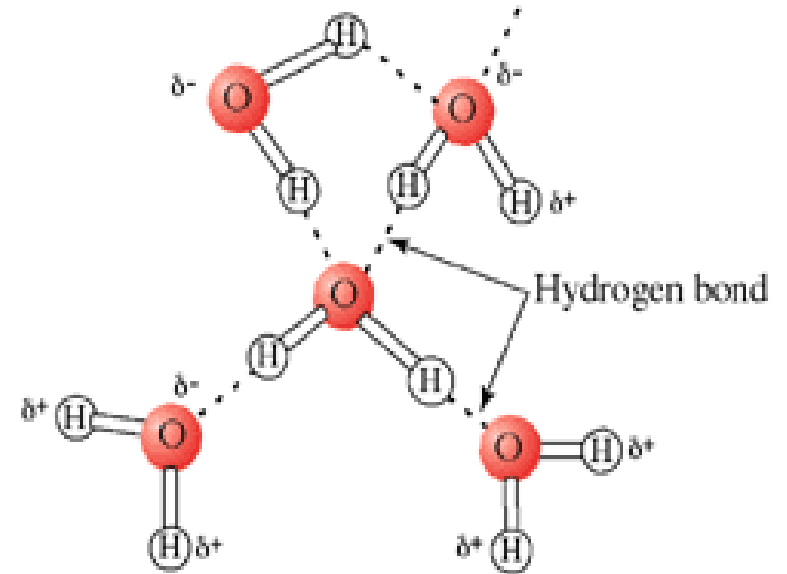
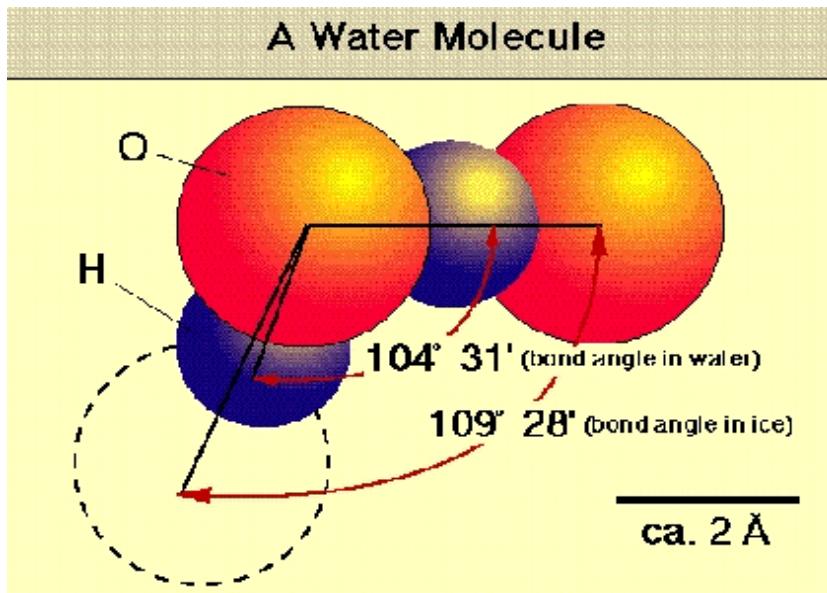
Energie di legame

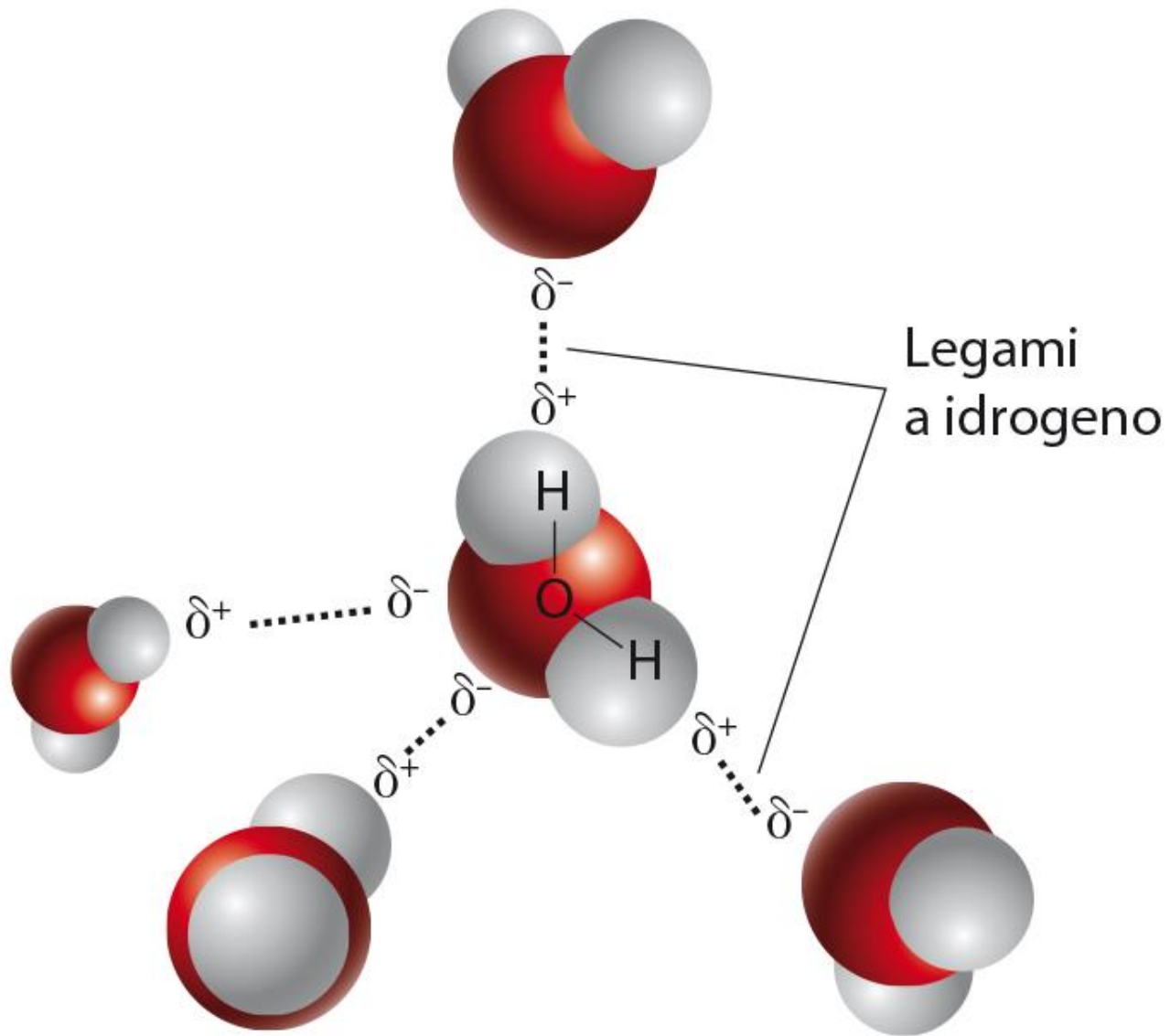
Grande coesione interna



Il legame a Idrogeno

***Energia di legame idrogeno:
20-40 kJ/mole***





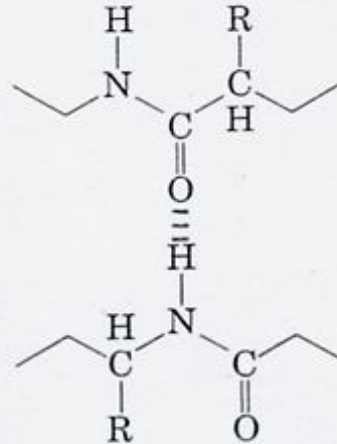
Tra il gruppo ossidrilico di un alcol e l'acqua



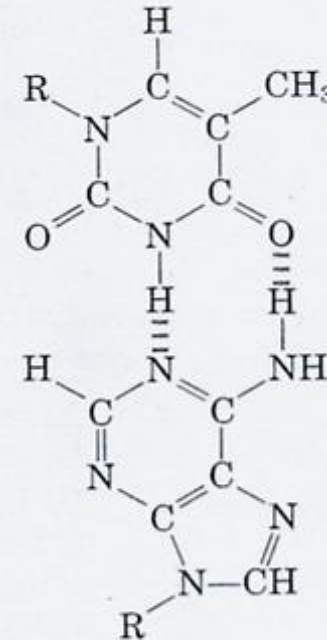
Tra il gruppo carbonilico di un chetone e l'acqua



Tra due catene polipeptidiche



Tra due basi complementari di due catene di DNA

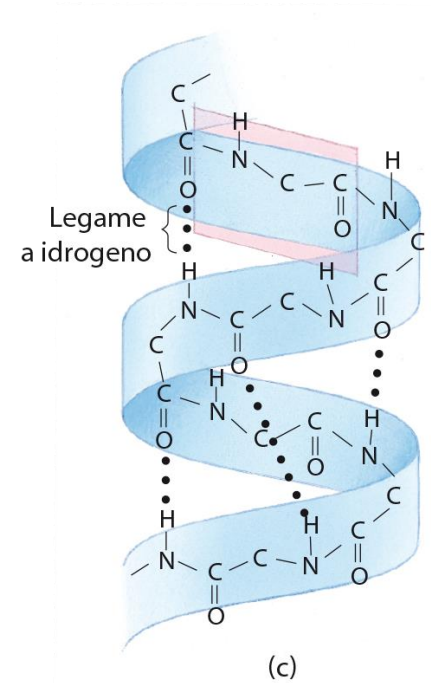
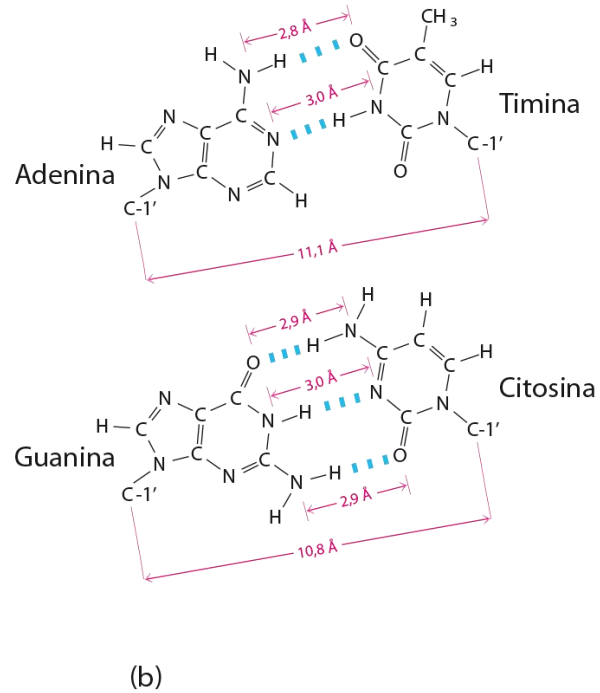
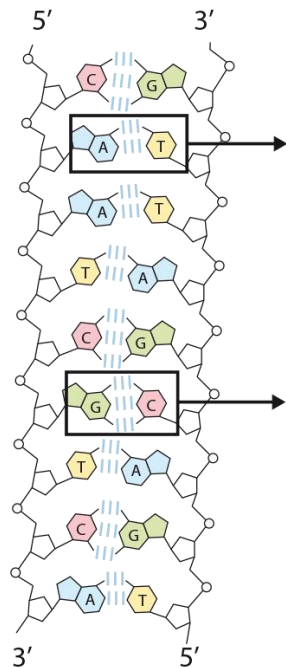
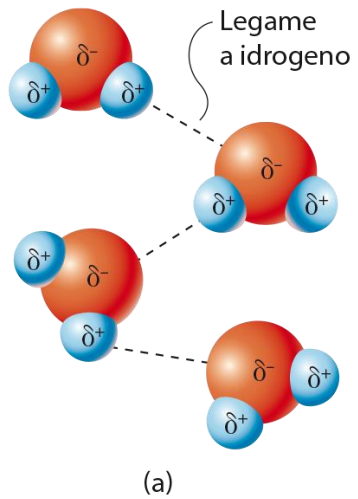


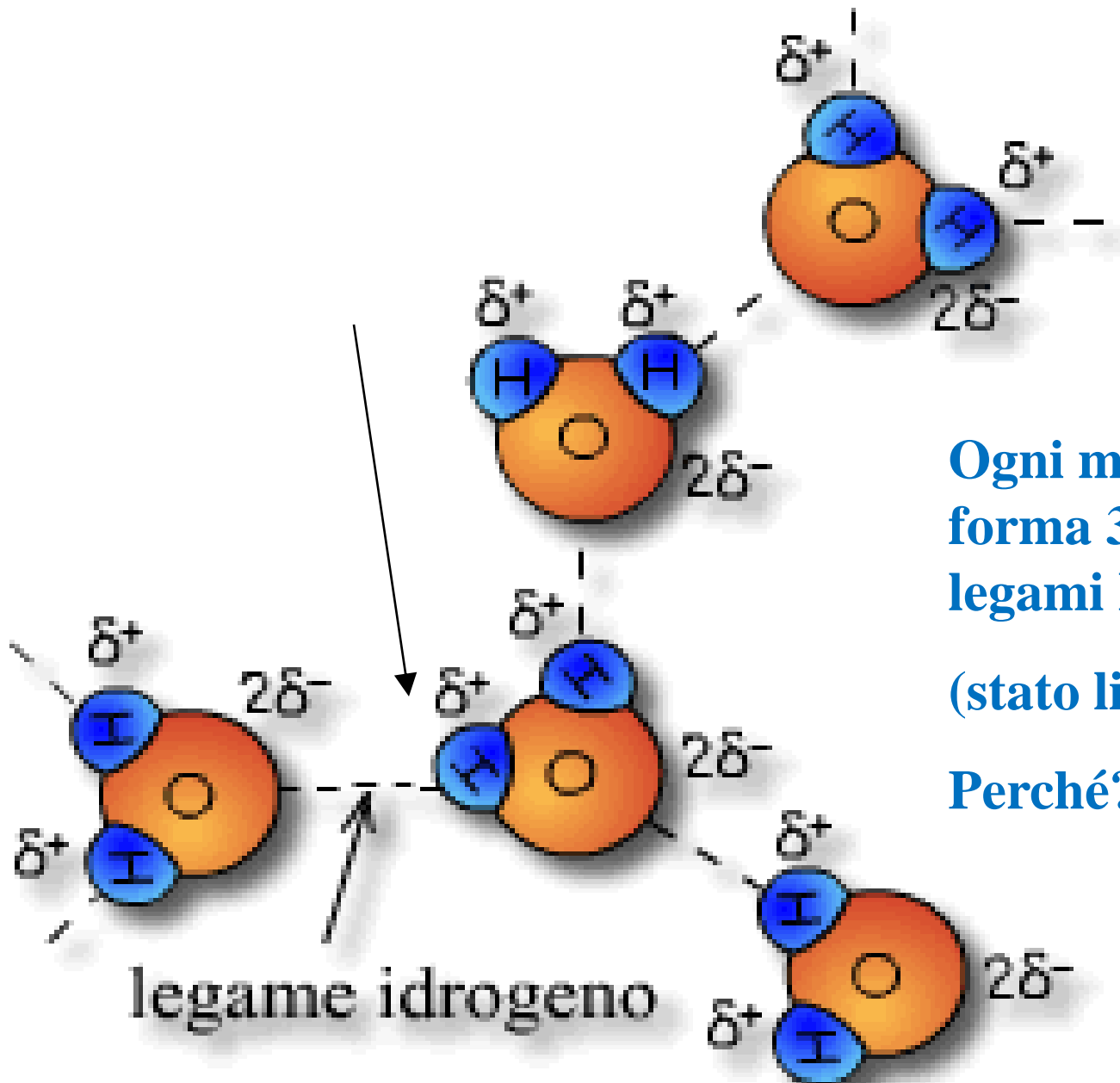
Timina

Adenina

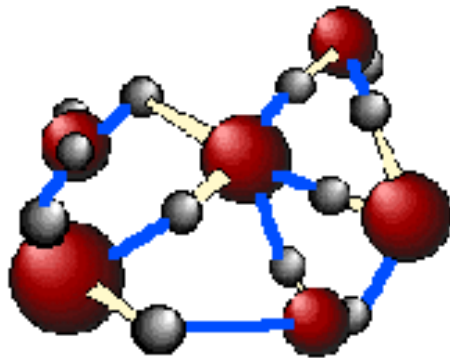
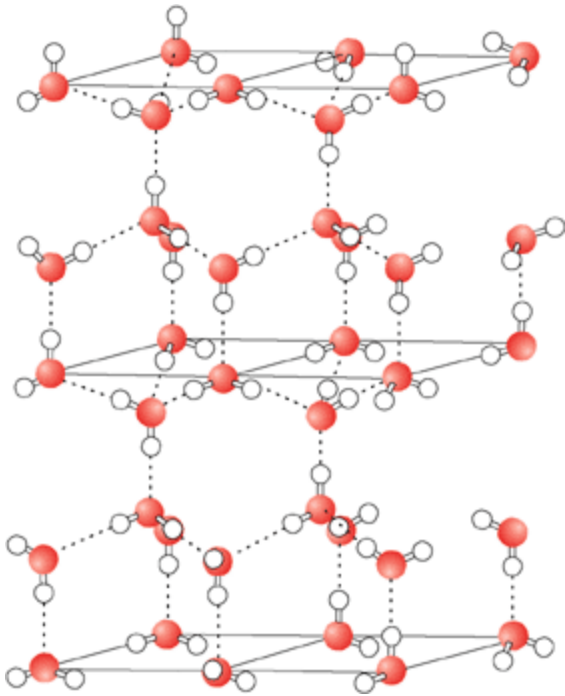
Alcuni legami idrogeno di importanza biologica

Cooperatività del legame H

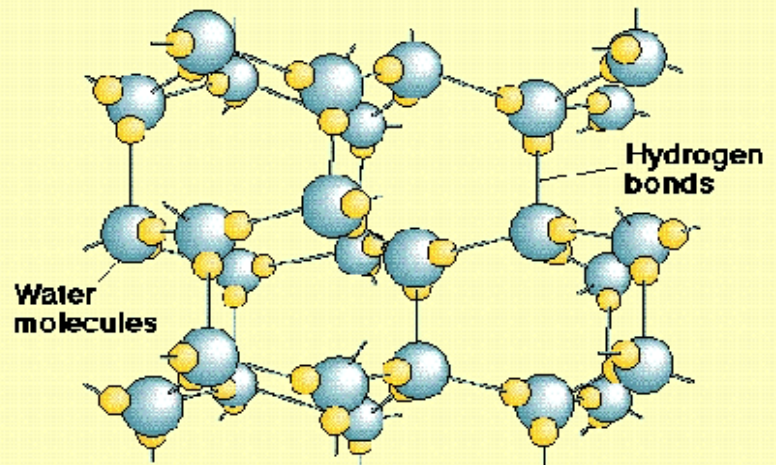


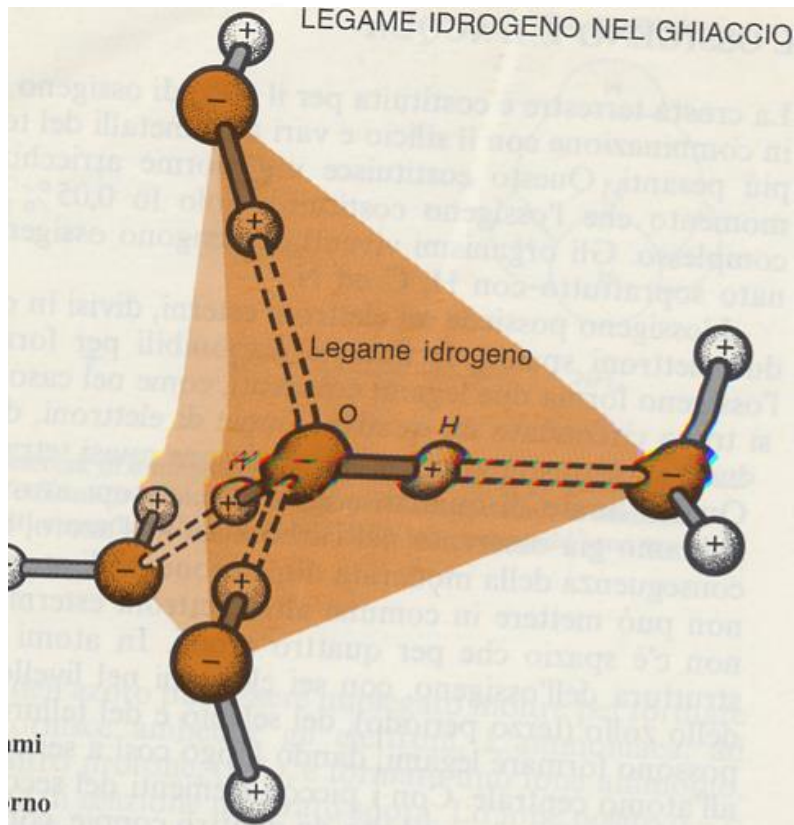


L'acqua come solido

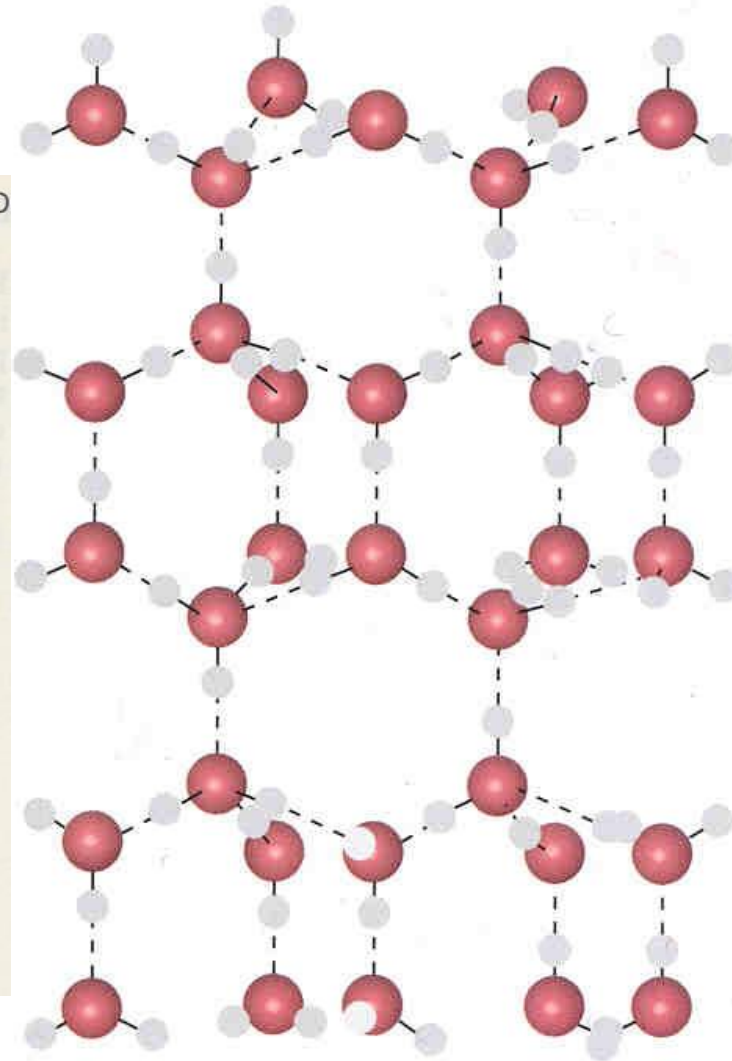


The Crystal Lattice Structure of Ice





4 legami H stato solido



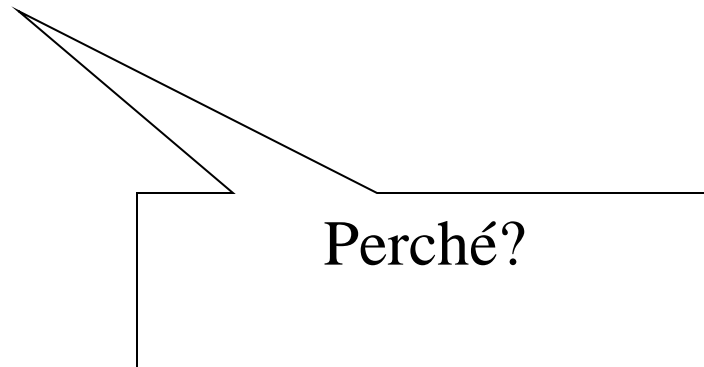
Espansione durante il congelamento dovuto alla struttura aperta quindi $d=0,92$ ghiaccio $d=1$ liquido

L'acqua come solvente

L'acqua è un solvente polare

Scioglie la maggior parte delle biomolecole cariche o polari (idrofiliche)

Scioglie i sali



L'acqua possiede

- **Alta costante dielettrica**
- **Carattere polare**
- **Capacità di formare legami idrogeno**

$$\mathbf{F=k[q_1q_2/\epsilon r^2]} \quad \text{dove } \epsilon = \text{cost dielettrica}$$

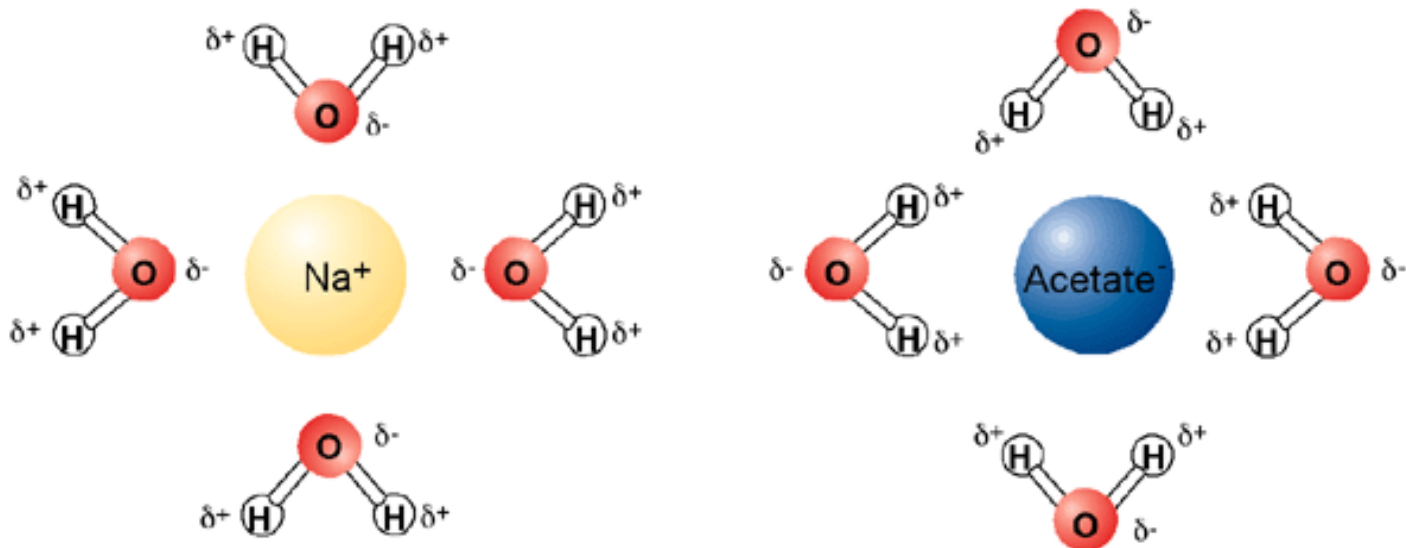
SE IL VALORE DELLA COST DIELETTRICA FOSSE 10 SIGNIFICA CHE LA FORZA DI ATTRAZIONE O REPULSIONE DI DUE CARICHE IMMERSE IN TALE SOSTANZA È 10 VOLTE INFERIORE RISPETTO A QUELLA CHE AVREBBERO NEL VUOTO O NELL'ARIA

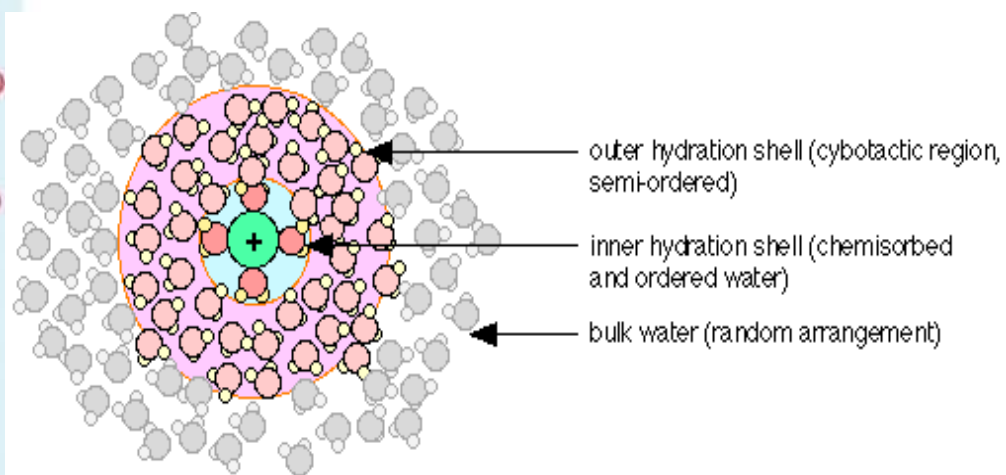
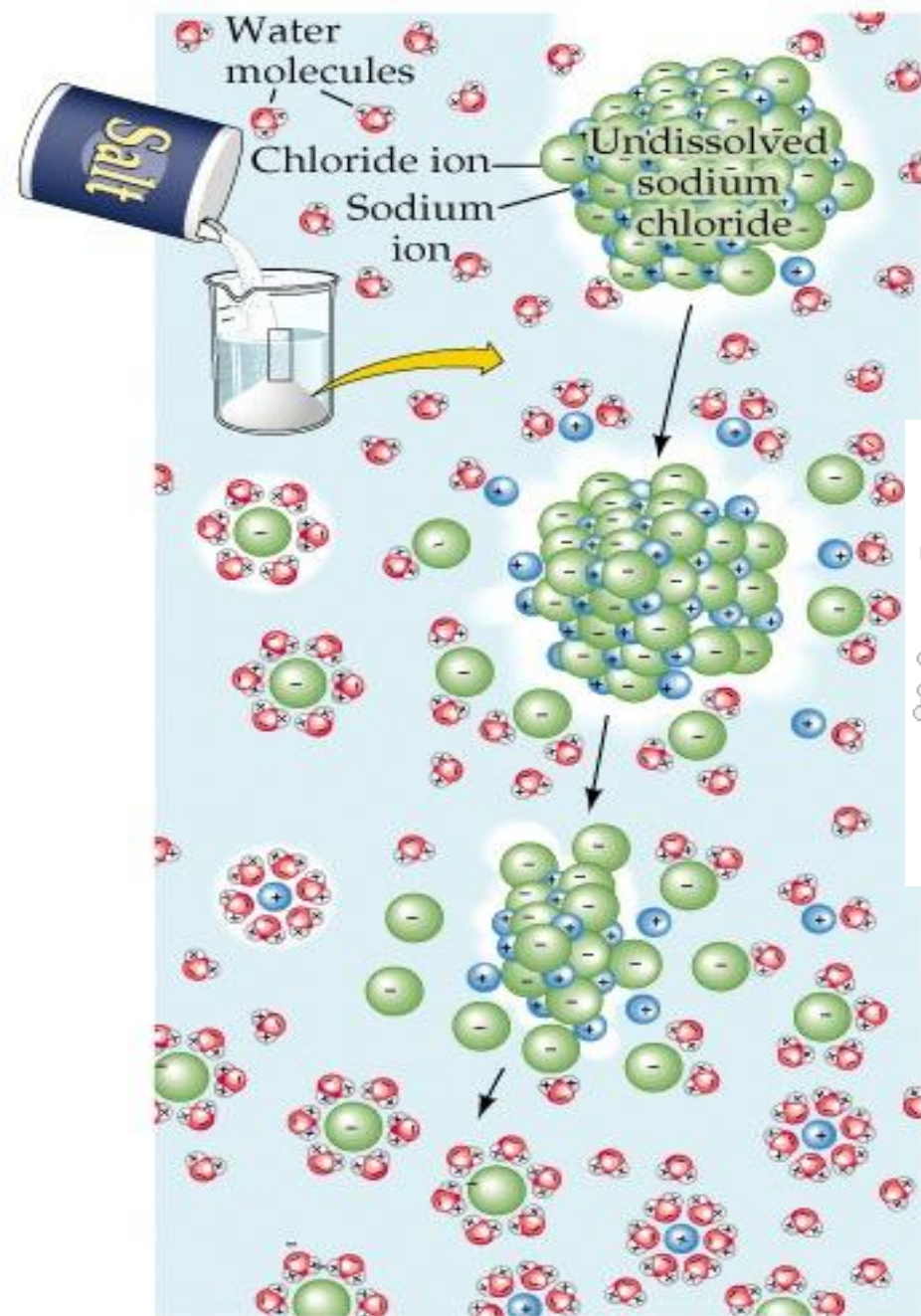
costante dielettrica
che è pari a **81,07**

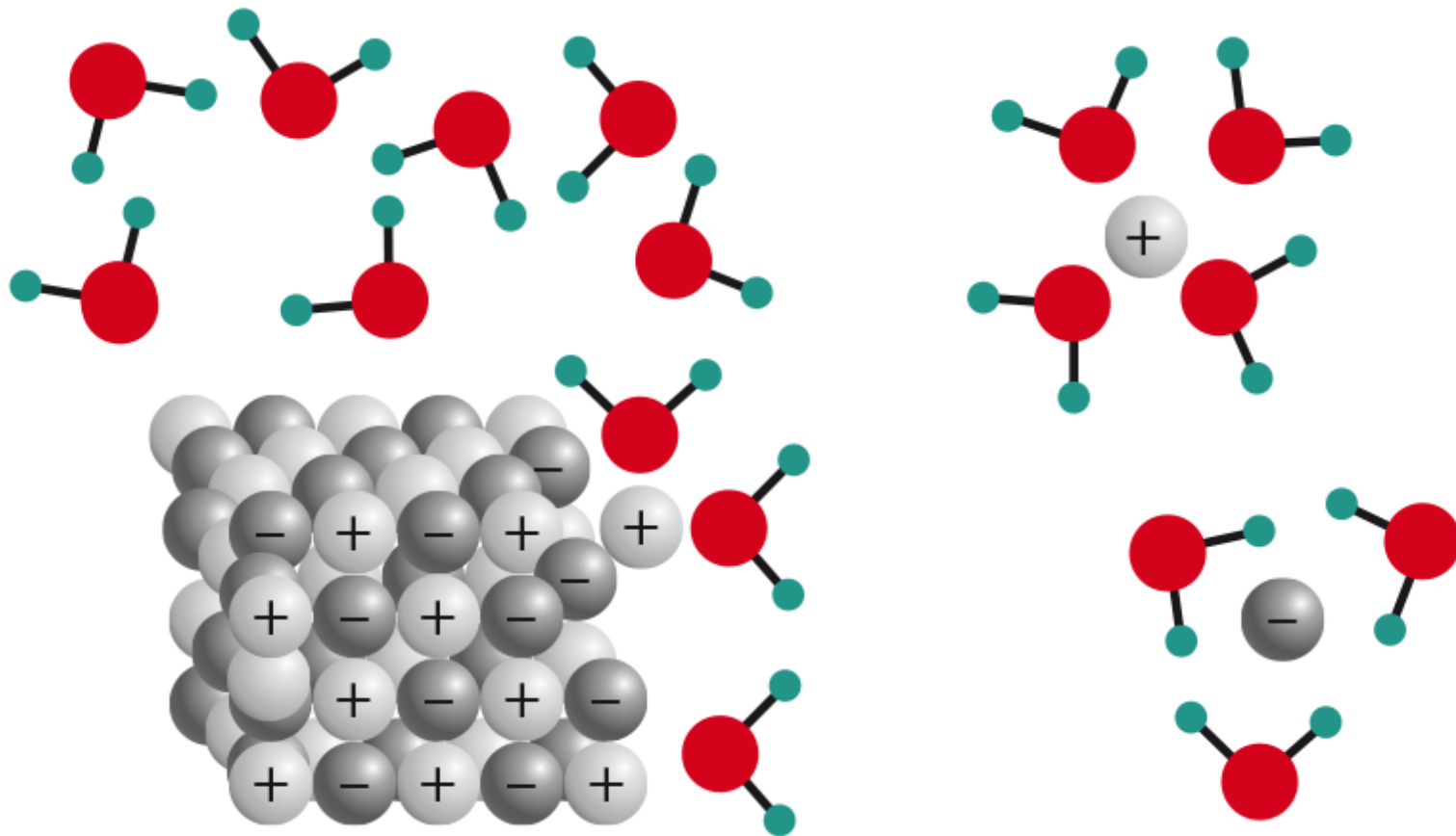
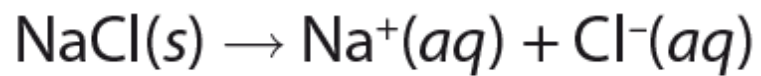
L'elevata costante dielettrica indica che due particelle cariche elettricamente, per esempio due ioni, immerse nell'acqua si attirano o si respingono con una forza che è circa 1/80 di quella che si manifesterebbe nell'aria

L'acqua come solvente

L'acqua forma strati di solvatazione intorno agli ioni.







Cristallo
ionico

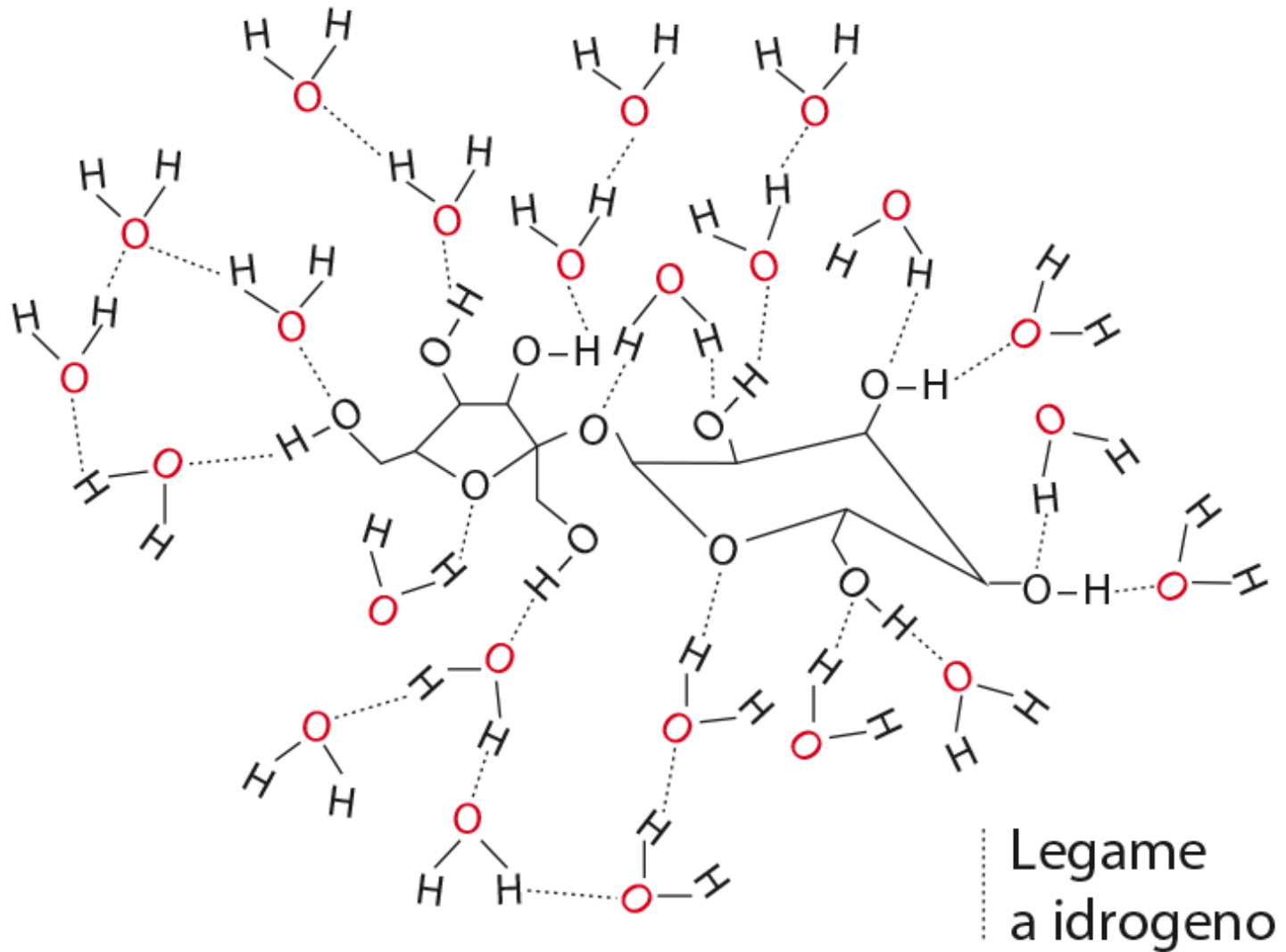
Ioni solvatati
(idrati)

La **solubilità** delle sostanze **dipende** dalla presenza di gruppi funzionali come :

- Ossidrile
- Carbonile
- Carbossile
- Amminico

che possono formare legami idrogeno con l'acqua
(es. proteine, acidi nucleici e carboidrati)

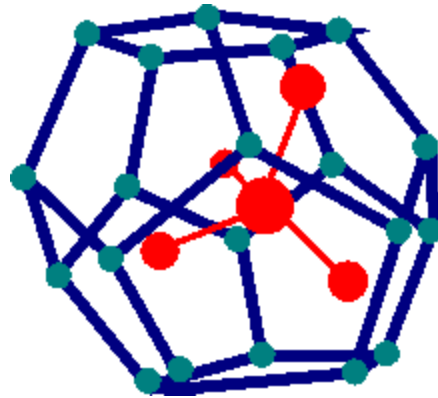
Soluzione di saccarosio



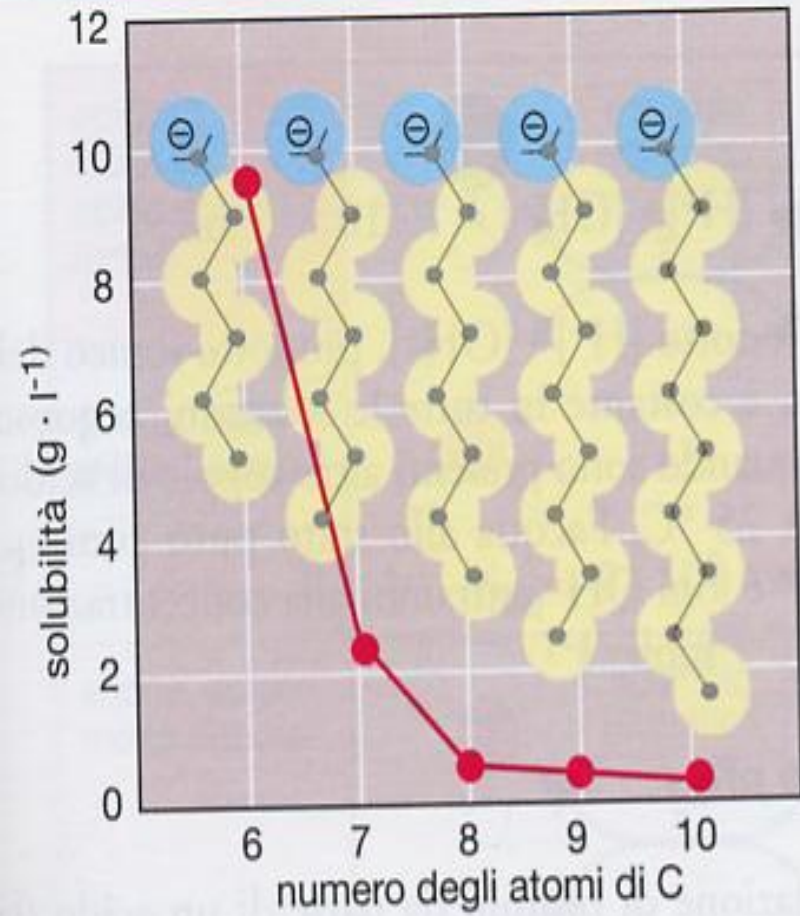
Interazioni idrofobiche

Le sostanze non polari (**idrofobiche**) non si sciolgono in acqua perché non sono in grado di generare interazioni energeticamente favorevoli con essa

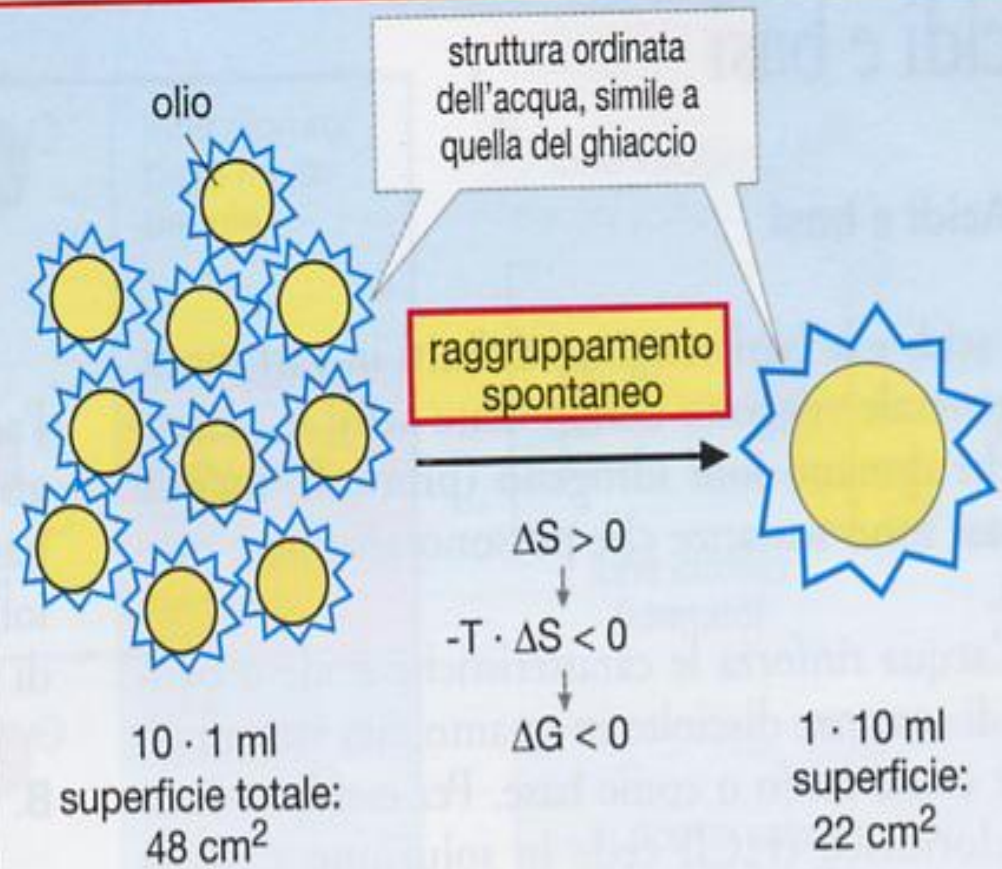
la presenza di una molecola apolare in acqua porta le molecole d'acqua stesse ad organizzarsi attorno alla molecola apolare per formare una struttura a forma di gabbia chiamata **CLATRATO**.



$$\Delta G > 0$$

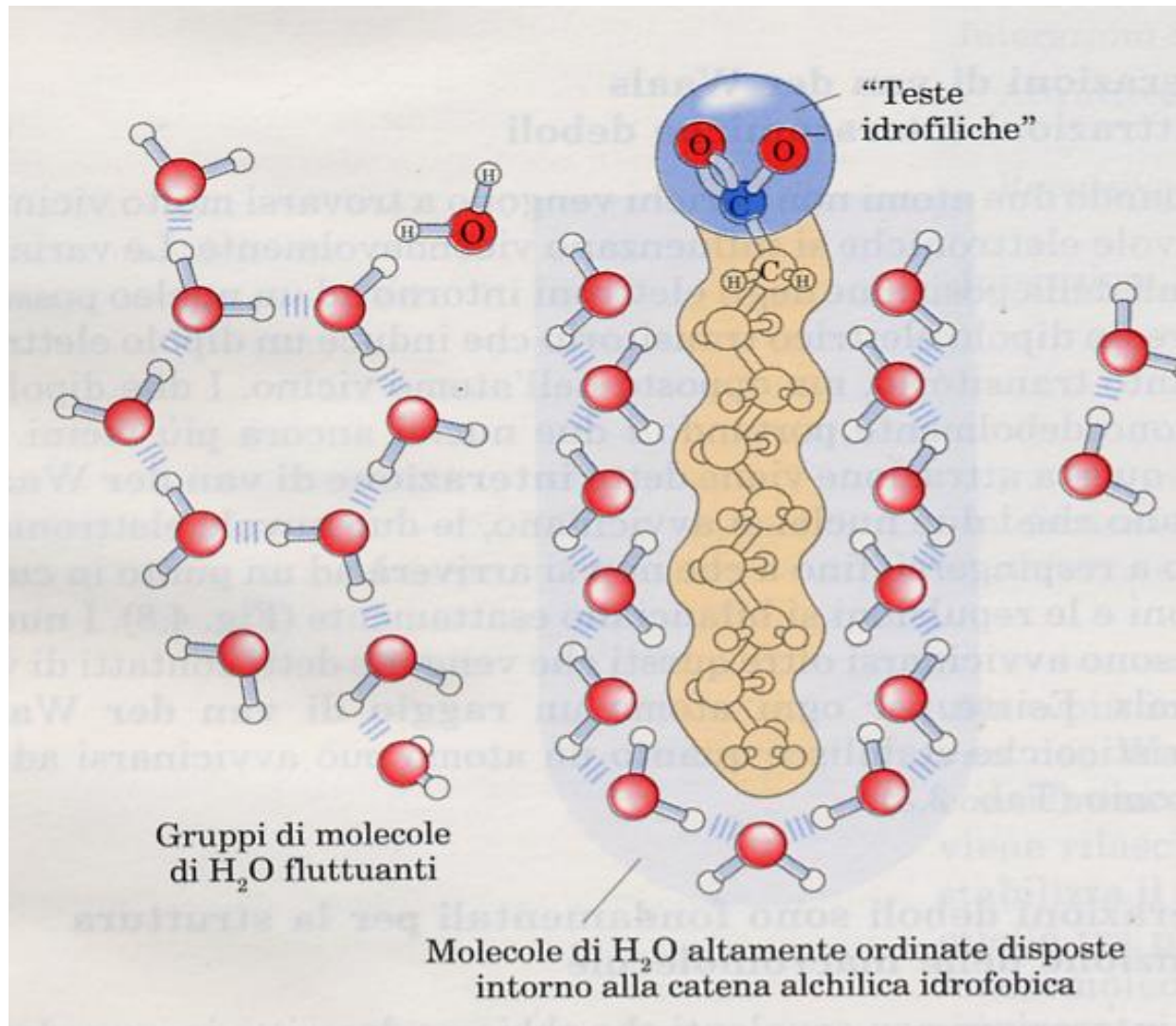


A. Solubilità degli acidi grassi in acqua



C. L'effetto goccia d'olio

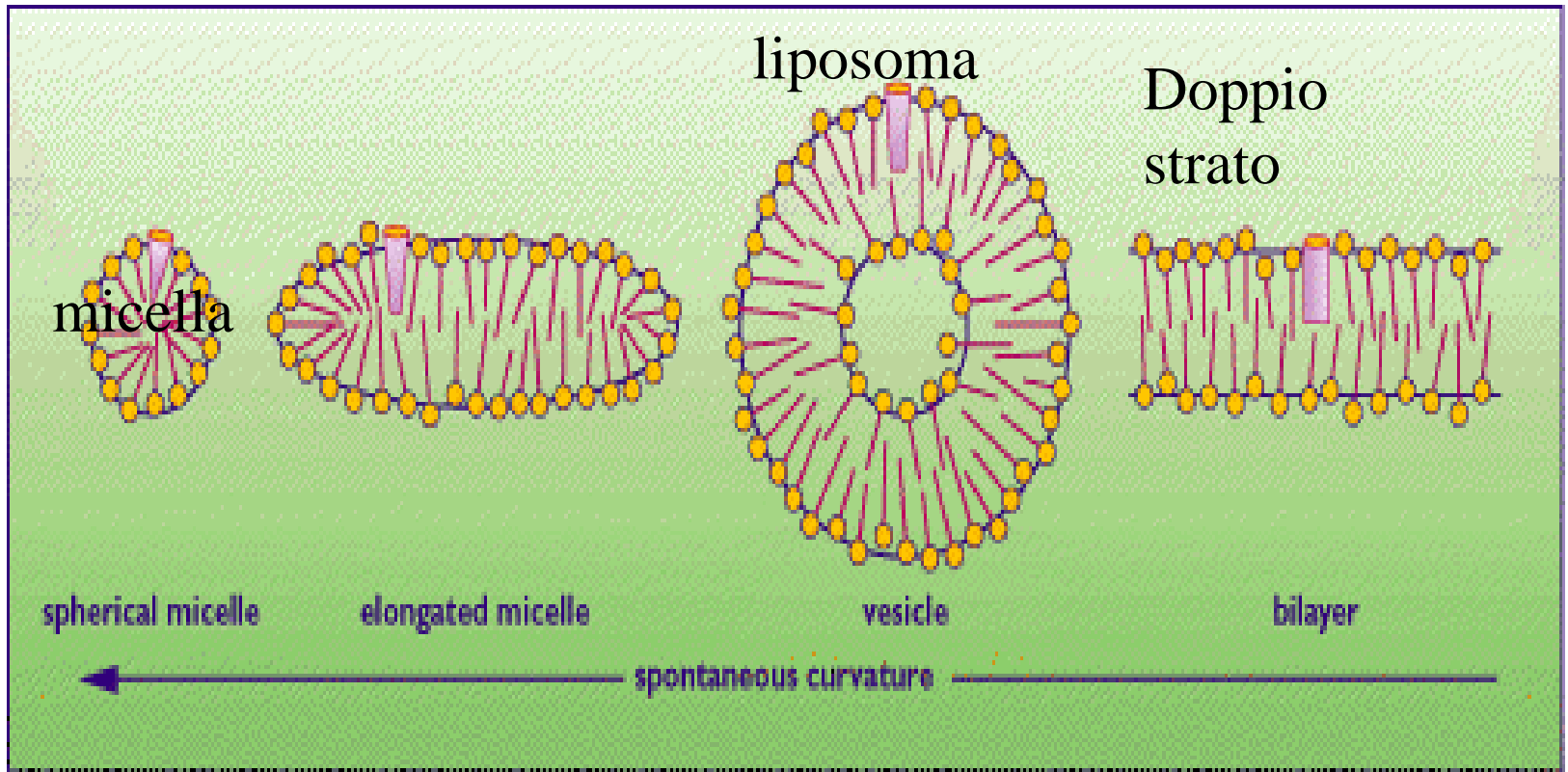
Molte molecole biologiche contengono sia parti polari che non polari (**anfipatiche**) es acidi grassi



Come interagiscono le molecole anfipatiche con l'acqua?

La regione polare o carica interagisce con l'acqua e tende a sciogliersi, la regione idrofobica evita il contatto con l'acqua

Le strutture stabili che assumono i composti anfipatici con l'acqua sono chiamate **Micelle**



Quando le singole unità hanno la sezione trasversale più grande della coda idrocarburica si forma la **micella**

Quando le singole unità hanno la sezione trasversale uguale alla coda idrocarburica si forma il **doppio strato** (fosfolipidi)

Se il doppio strato si ripiega su se stesso generando una sfera si forma il **liposoma**

Importanza biologica degli ioni idratati

gruppi

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18

periodi I VIII

1	H ¹																	He ²
2	Li ³	Be ⁴											B ⁵	C ⁶	N ⁷	O ⁸	F ⁹	Ne ¹⁰
3	Na ¹¹	Mg ¹²	metalli di transizione										Al ¹³	Si ¹⁴	P ¹⁵	S ¹⁶	Cl ¹⁷	Ar ¹⁸
4	K ¹⁹	Ca ²⁰	Sc ²¹	Ti ²²	V ²³	Cr ²⁴	Mn ²⁵	Fe ²⁶	Co ²⁷	Ni ²⁸	Cu ²⁹	Zn ³⁰	Ga ³¹	Ge ³²	As ³³	Se ³⁴	Br ³⁵	Kr ³⁶
5	Rb ³⁷	Sr ³⁸	Y ³⁹	Zr ⁴⁰	Nb ⁴¹	Mo ⁴²	Tc ⁴³	Ru ⁴⁴	Rh ⁴⁵	Pd ⁴⁶	Ag ⁴⁷	Cd ⁴⁸	In ⁴⁹	Sn ⁵⁰	Sb ⁵¹	Te ⁵²	I ⁵³	Xe ⁵⁴
6	Cs ⁵⁵	Ba ⁵⁶	La ⁵⁷	Hf ⁷²	Ta ⁷³	W ⁷⁴	Re ⁷⁵	Os ⁷⁶	Ir ⁷⁷	Pt ⁷⁸	Au ⁷⁹	Hg ⁸⁰	Tl ⁸¹	Pb ⁸²	Bi ⁸³	Po ⁸⁴	At ⁸⁵	Rn ⁸⁶
7	Fr ⁸⁷	Ra ⁸⁸	Ac ⁸⁹	Db ¹⁰⁴	Jl ¹⁰⁵	Rf ¹⁰⁶	Eh ¹⁰⁷	Hh ¹⁰⁸	Mt ¹⁰⁹									

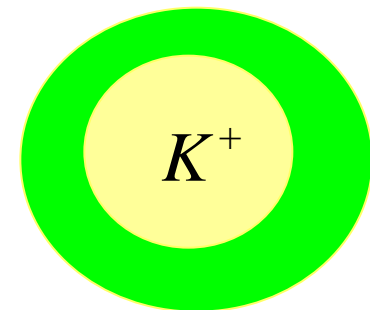
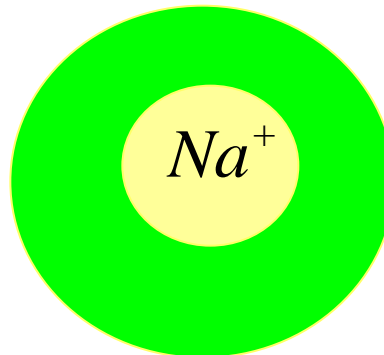
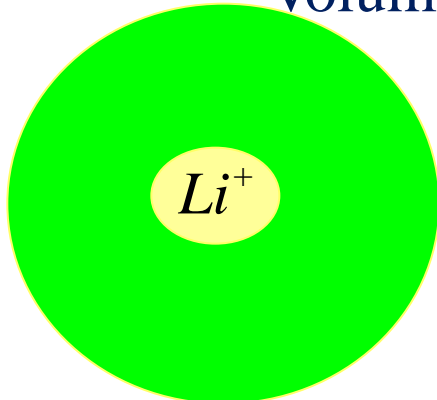
lantanidi

Ce ⁵⁸	Pr ⁵⁹	Nd ⁶⁰	Pm ⁶¹	Sm ⁶²	Eu ⁶³	Gd ⁶⁴	Tb ⁶⁵	Dy ⁶⁶	Ho ⁶⁷	Er ⁶⁸	Tm ⁶⁹	Yb ⁷⁰	Lu ⁷¹
------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------

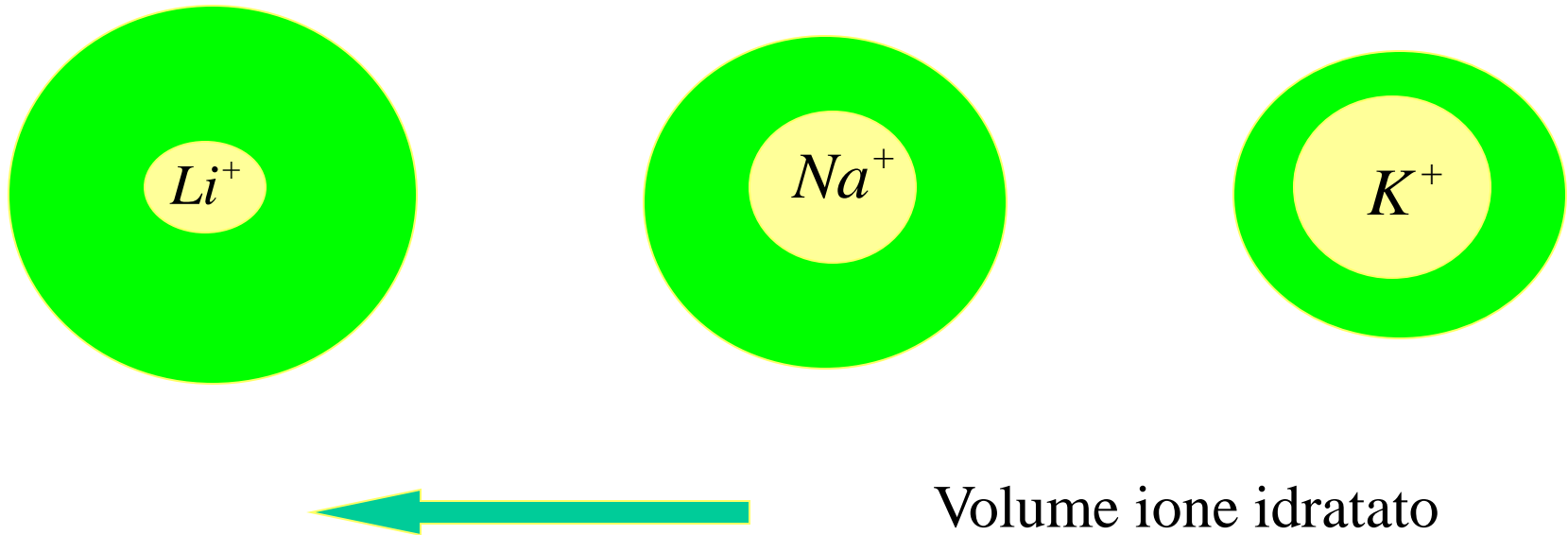
attinidi

Th ⁹⁰	Pa ⁹¹	U ⁹²	Np ⁹³	Pu ⁹⁴	Am ⁹⁵	Cm ⁹⁶	Bk ⁹⁷	Cf ⁹⁸	Es ⁹⁹	Fm ¹⁰⁰	Md ¹⁰¹	No ¹⁰²	Lr ¹⁰³
------------------	------------------	-----------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------

Volume ione



Volume ione idratato



La mobilità di un catione in acqua diminuisce all'aumentare del suo diametro:

Un catione idrato più grande, quale Na^+ si muove più lentamente in una soluzione e nella cellula attraversa con più fatica i pori delle membrane cellulari di uno ione idrato più piccolo, quale K^+ .

Dopo aver visto le proprietà
fisiche dell'acqua.....

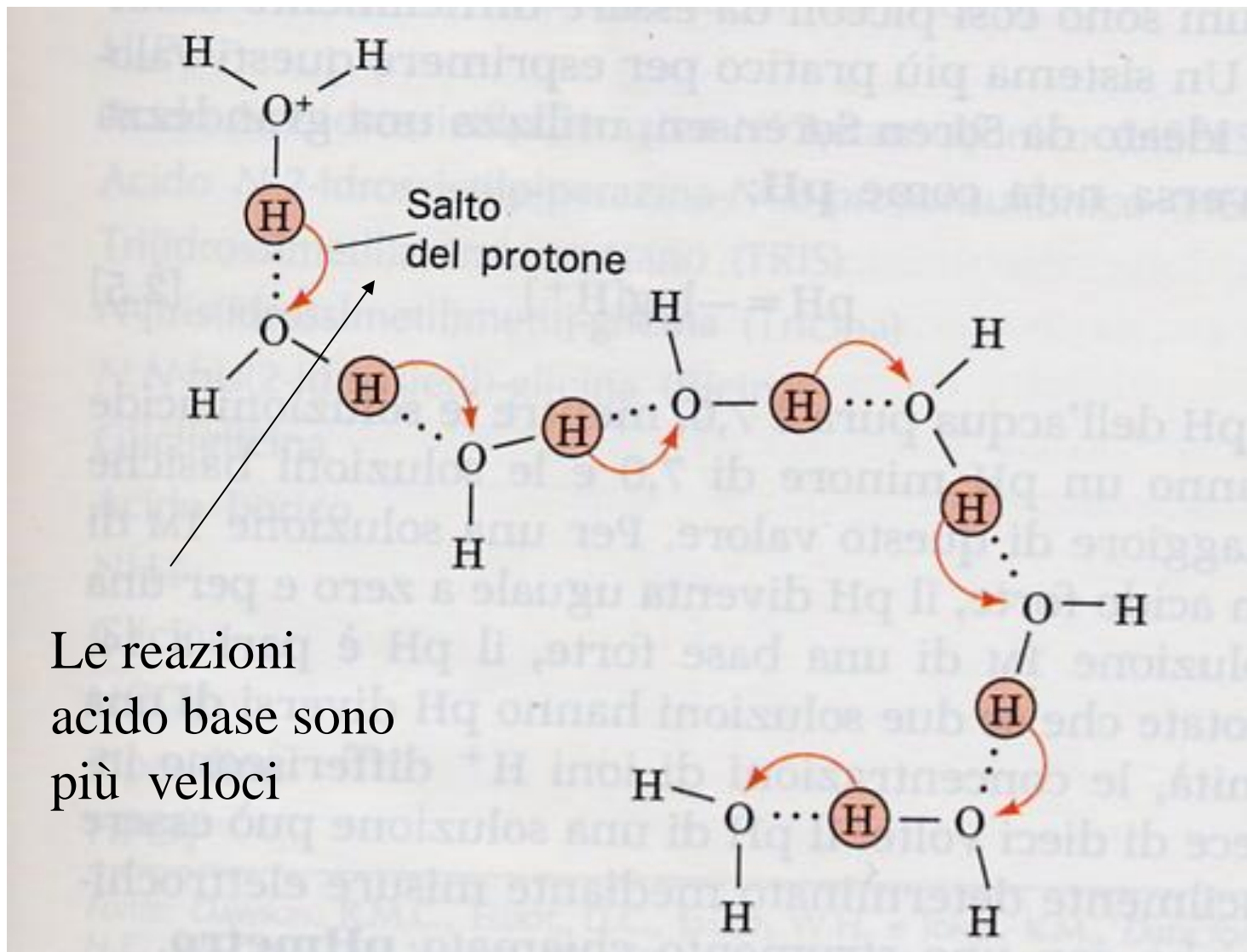
•Proprietà chimiche:

Ionizzazione

Acidi e basi

L'acqua come reagente

Mobilità dei protoni



Benché dalla teoria di Brønsted-Lowry abbiamo visto che è possibile considerare reazioni acido-base in un solvente qualunque, qui soffermeremo la nostra attenzione sugli equilibri acido-base che hanno luogo in acqua.

Nella descrizione di questi equilibri l'acqua riveste un ruolo particolare in quanto partecipa alla reazione non solo come solvente come abbiamo visto ma anche come reagente. Per questo motivo prima di prendere in considerazione la ionizzazione di acidi o basi in acqua analizziamo cosa accade in acqua pura.

acidi e basi

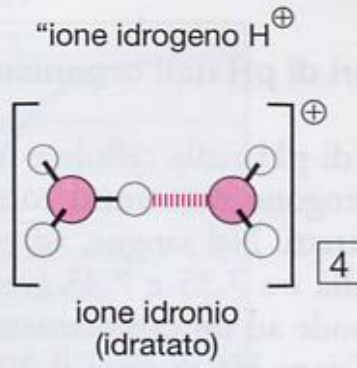
Acido (Bronsted) = donatore di protoni (HA)

Base (Bronsted) = accettore di protoni (A⁻)

La tendenza di un acido a donare il suo protone è

$$K_a = \frac{[H_3O]^+ \times [A^-]}{[HA]}$$

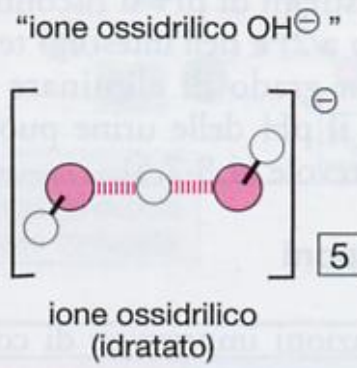
<p>acido cloridrico, acido molto forte</p> <p>1</p>	<p>scambio protonico</p>	<p>ione cloruro, base molto debole</p>
<p>acqua, base molto debole</p>	<p>$K_{eq} = 9 \cdot 10^6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$</p>	<p>ione idronio, acido molto forte</p>
<p>acqua, acido molto debole</p> <p>2</p>	<p>scambio protonico</p>	<p>ione ossidrilo, base molto forte</p>
<p>acqua, base molto debole</p>	<p>$K_{eq} = 2 \cdot 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$</p>	<p>ione idronio, acido molto forte</p>
<p>acqua, acido molto debole</p> <p>3</p>	<p>scambio protonico</p>	<p>ione ossidrilo, base molto forte</p>
<p>ammoniaca, base forte</p>	<p>$K_{eq} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$</p>	<p>ione ammonio, acido debole</p>



in acqua vale sempre

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

(circa 25 °C)



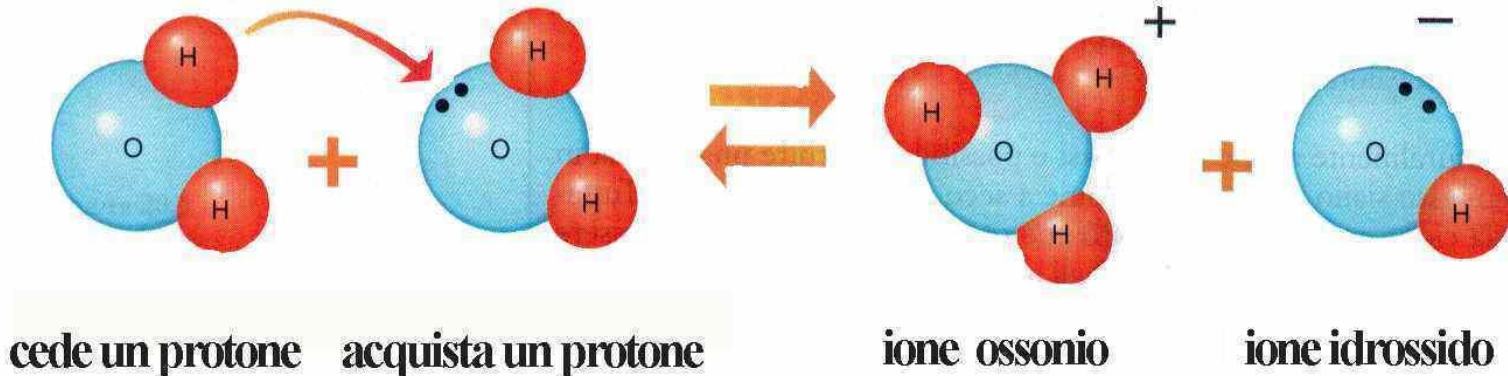
L'acqua rinforza le caratteristiche acide o basiche di sostanze disciolte in quanto può essa stessa agire da acido o da base

Proprietà chimiche dell'acqua



Questa ionizzazione è fondamentale per il ruolo dell'acqua nelle funzioni cellulari.

(è necessario esprimerla in termini quantitativi)



$$K_W = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14}$$

A 25°C

$$K_{eq} = \frac{[H^+] \times [OH^-]}{[H_2O]}$$

$$[H_2O] = 55.5M$$

$$K_{eq} 55.5 = [H^+] \times [OH^-]$$

PRODOTTO IONICO dell' ACQUA

$$K_w = [H^+] \times [OH^-] = 10^{-14} \quad \text{a } 25^\circ\text{C}$$

Che è la base della scala del pH

$$pH = -\log [H^+]$$

Environmental Effects	pH Value	Examples
-----------------------	----------	----------

ACIDIC



NEUTRAL



BASIC

	pH = 0	Battery acid
	pH = 1	Sulfuric acid
	pH = 2	Lemon juice, Vinegar
	pH = 3	Orange juice, Soda
All fish die (4.2)	pH = 4	Acid rain (4.2-4.4) Acidic lake (4.5)
Frog eggs, tadpoles, crayfish, and mayflies die (5.5)	pH = 5	Bananas (5.0-5.3) Clean rain (5.6)
Rainbow trout begin to die (6.0)	pH = 6	Healthy lake (6.5) Milk (6.5-6.8)
	pH = 7	Pure water
	pH = 8	Sea water, Eggs
	pH = 9	Baking soda
	pH = 10	Milk of Magnesia
	pH = 11	Ammonia
	pH = 12	Soapy water
	pH = 13	Bleach
	pH = 14	Liquid drain cleaner

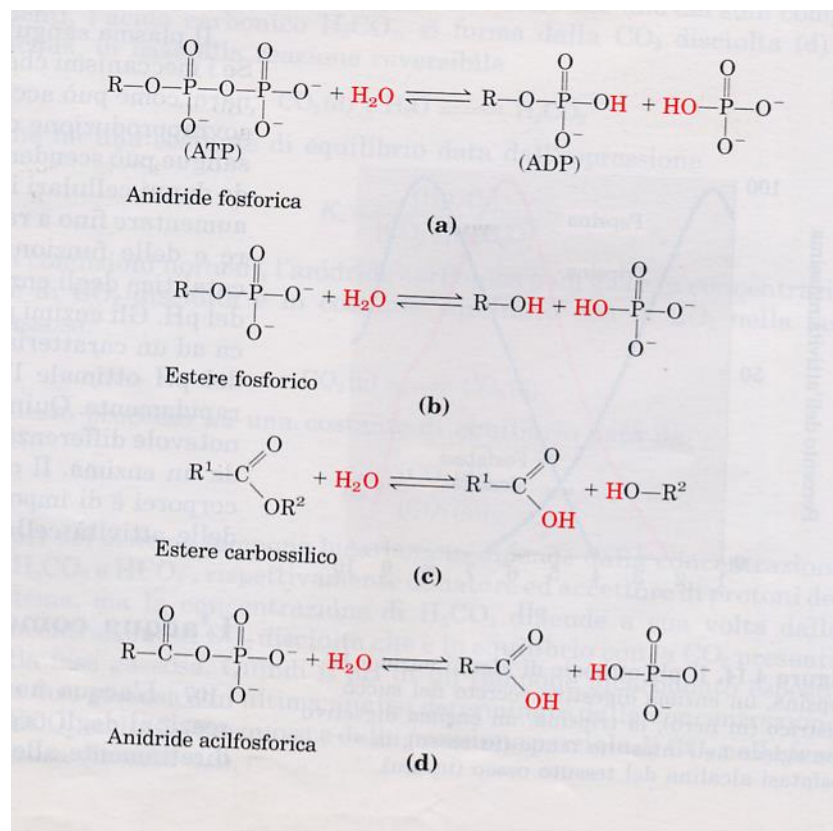
Il pH di una soluzione di un acido debole è quantitativamente correlato al suo pKa ed è il rapporto tra le concentrazioni tra le due specie donatore ed accettore di protoni mediante l'Equazione di HH

Una coppia acido debole base coniugata può agire da tampone e resistere alle variazioni di pH; questa sua capacità è massima quando il $\text{pH} = \text{pKa}$

L'acqua come reagente

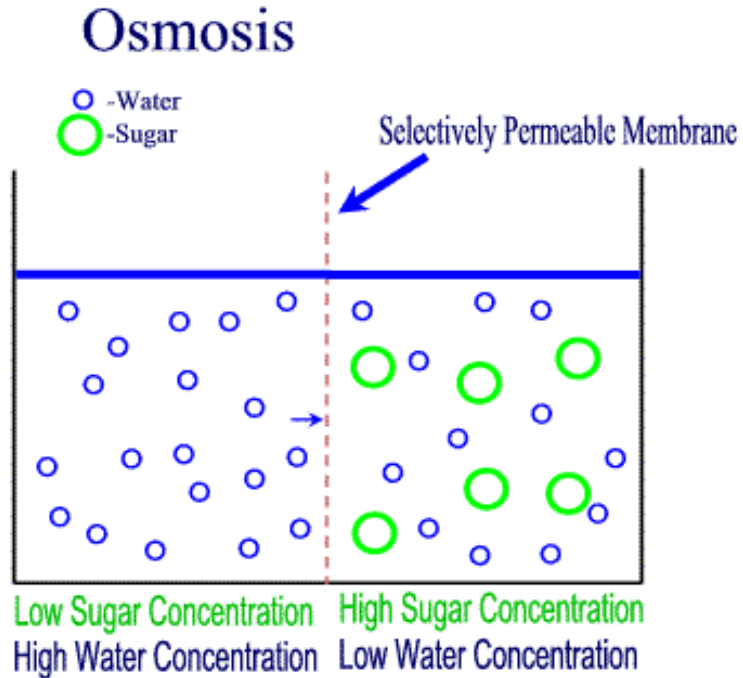
L'acqua non è solo il solvente in cui avvengono tutte le reazioni degli organismi viventi ma partecipa anche direttamente alle reazioni

Es. reazioni di condensazione e idrolisi



Diffusione attraverso una membrana semipermeabile:

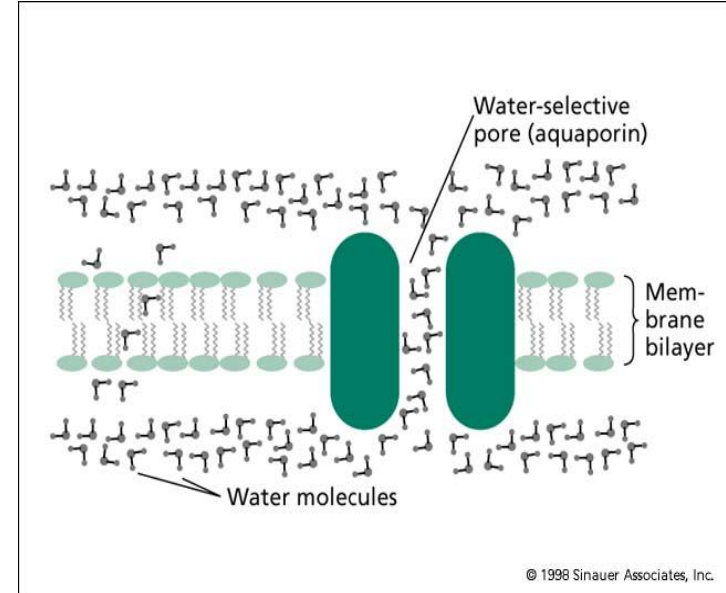
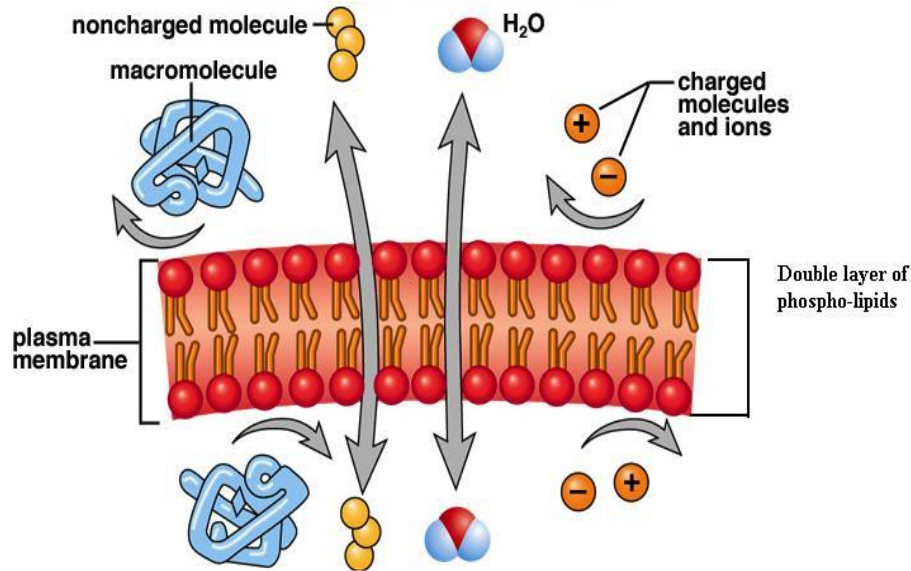
OSMOSI



L'Osmosi è un processo spontaneo, passivo. La Direzione la velocità dell'osmosi dipendono da due importanti fattori:

Pressione e Gradiente di concentrazione

L'acqua attraversa la membrana semipermeabile per diffusione libera O attraverso proteine transmembrana : Acquaporine



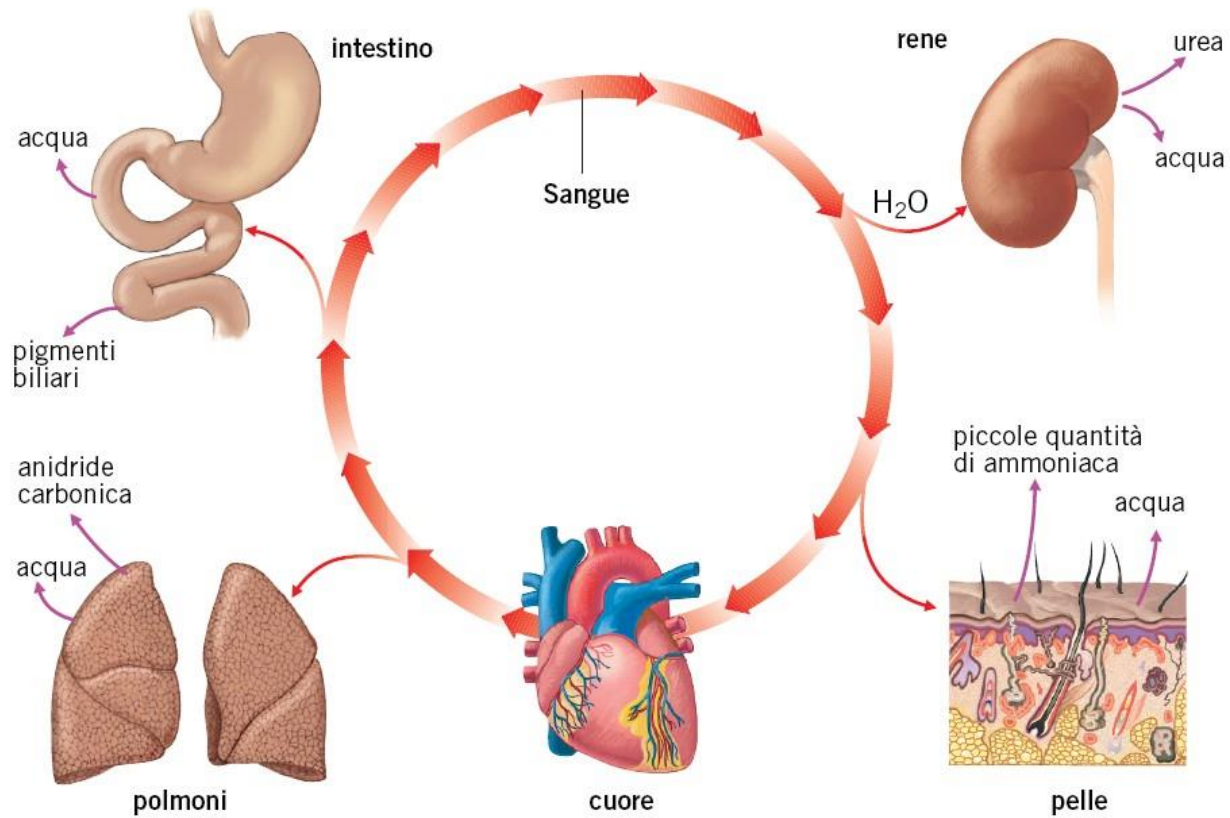
Le acquaporine, sono una famiglia di proteine intrinseche, che si trovano nel mezzo del *doppio strato lipidico di membrana* e che consentono il flusso dell'acqua *bidirezionalmente*. Il loro peso molecolare si aggira intorno ai 36 – 78 kD.

Le acquaporine facilitano il flusso molto veloce delle molecole d'acqua all'interno o all'esterno delle cellule di specifici tessuti che richiedono questa capacità (tubuli prossimali, eritrociti, membrane dei vacuoli delle cellule vegetali).

Concetto di omeostasi

*“L’incessante riequilibrarsi dei processi fisiologici che mantengono la stabilità e ristabiliscono lo stato di normalità quando questo viene alterato”
(C. Bernard, fisiologo del XIX sec.)*

L’acqua ne è l’artefice



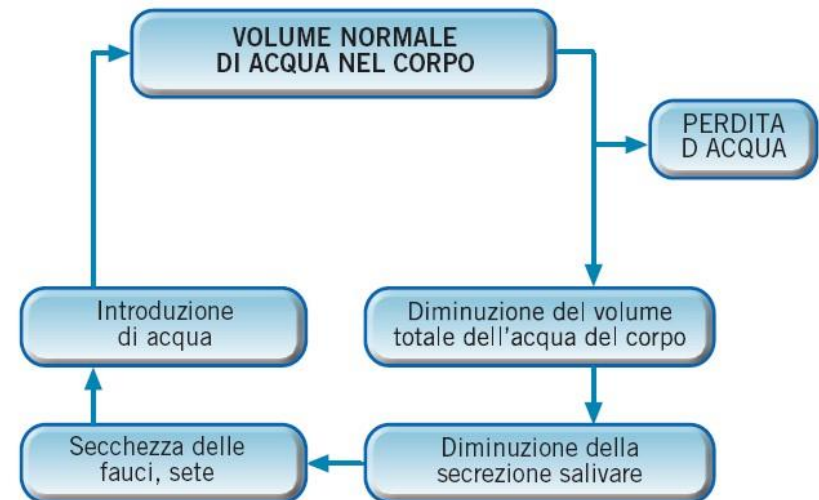
organi che allontanano dall'organismo materiali inutili o dannosi e acqua	
organo	sostanze eliminate
polmoni	anidride carbonica, acqua
intestino	rifiuti non digeriti (cellulosa, componenti connettivali ecc.), alcuni rifiuti metabolici (ad esempio i pigmenti biliari; anche sali di calcio e metalli pesanti), batteri
reni	rifiuti azotati (dal catabolismo delle proteine), tossine (ad esempio dai batteri), acqua (dall'ingestione e dal catabolismo), sali minerali
pele (ghiandole sudoripare)	acqua, sali minerali, piccole quantità di rifiuti azotati

L'equilibrio idrico e salino



Il bilancio idrico giornaliero è normalmente in pareggio

Un **meccanismo omeostatico** induce l'introduzione di liquidi quando si verifica una eccessiva perdita di acqua.



es

**Osmoregolazione dei liquidi interni:
regolazione dell'equilibrio idro-salino**

Escrezione: eliminazione di metaboliti

Dall'OMS

il farmaco è una sostanza in grado di influenzare i processi fisiologici o patologici di un organismo vivente. I farmaci possono essere naturali (animale, vegetale, minerale), semisintetici (si inseriscono radicali nei prodotti naturali), sintetici.

Possono essere utilizzati:

- come trattamento sostitutivo (es. insulina)**
- come preventivi (es. vaccini)**
- per combattere le cause delle patologie (es. antibiotico antibatterico, antivirale)**
- per correggere sintomi di una patologia (es. antinfiammatorio)**

Definizione

Un farmaco è una sostanza esogena, organica o inorganica, naturale o sintetica, capace di indurre modificazioni funzionali in un organismo vivente, positivamente o negativamente, attraverso un'azione fisica, chimica o chimico fisica

La parola farmaco deriva dal greco *pharmakon*, che vuol dire veleno

L'acqua quindi può essere un farmaco?