

Monografie

D. VOET, J. G. VOETOVÁ: Biochemie

Victoria Publishing a.s., Praha 1995; překlad Arnošt

Kotyk a kol.; 1362 str., 101 tab., 1206 obr.;

Ostatní autoři: [Geis, Irving](#); [Pecák, Milan](#); [Voet, Judith G.](#); [Kotyk, Arnošt](#),

Atom

Proton

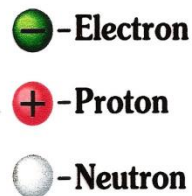
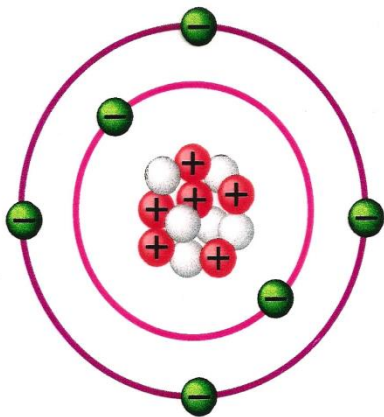
- pozitivní elektrický náboj
- počet protonů v jádře udává atomové číslo (určuje charakter prvku)

Neutron

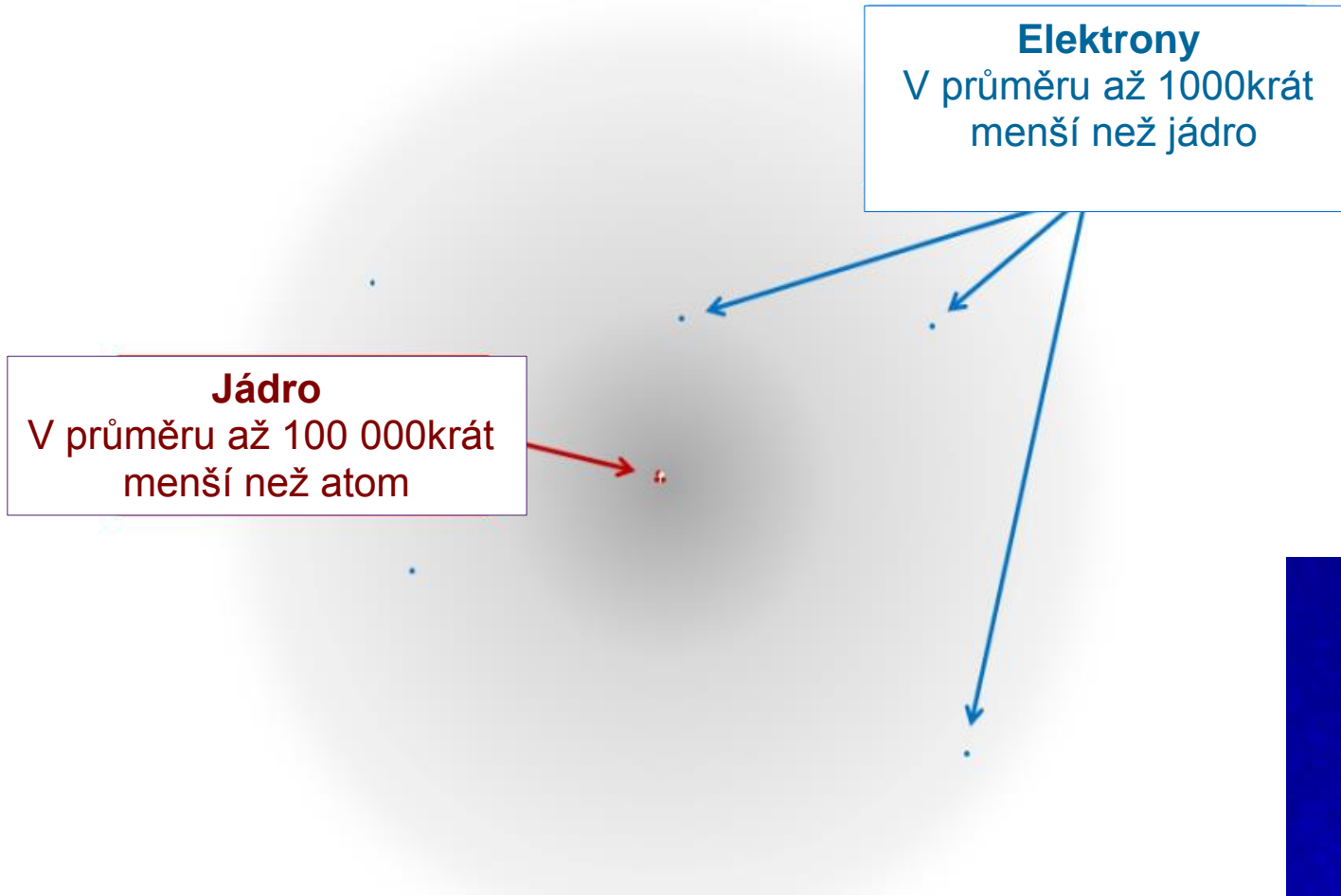
- počet neutronů v jádře atomu udává neutronové číslo (určuje izotyp daného prvku)
- počet neutronů reguluje stabilitu samotného jádra

Elektron

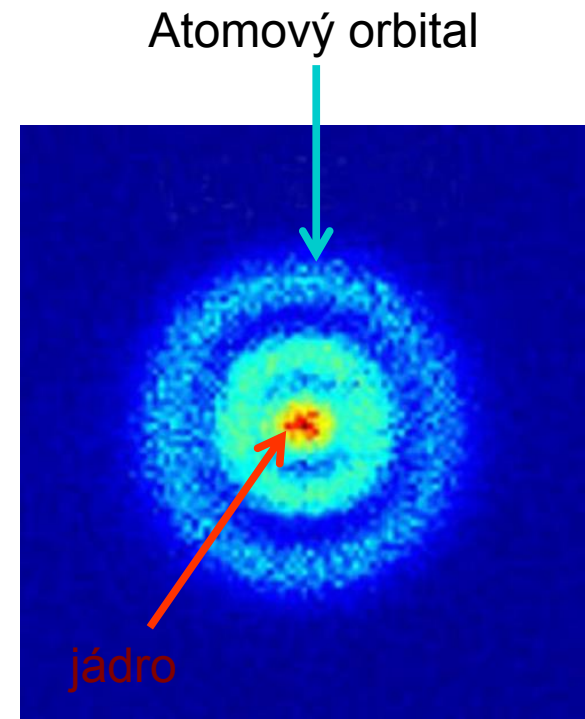
- negativní elektrický náboj
- určuje vodivost, magnetismus a náboj prvku
- Elektrony zprostředkovávají stabilitu molekul pomocí chemické vazby



Atom - struktura



Elektrony se nachází v oblastech s daným kvantovým stavem – oblast (funkce) s nejpravděpodobnějším výskytem elektronu se nazývá **atomový orbital**.



Mikroskopický obraz atomu vodíku

Atom - popis

Nukleonové číslo

(počet protonů + neutronů)

Určuje izotop

32

P

3-

Oxidační číslo

(definuje rozdíl elektronů a protonů)

Negativní – vyšší počet elektronů

Pozitivní – vyšší počet protonů

15

2

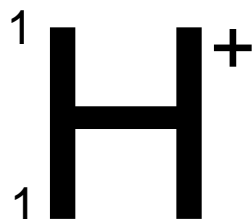
Atomové číslo

(počet protonů)

Určuje prvek




















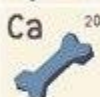




















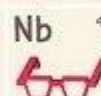


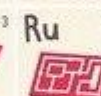





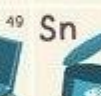





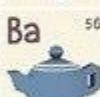




















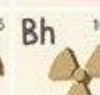
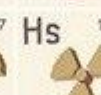



Počet atomů v molekule








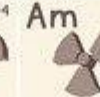



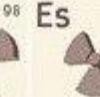

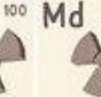
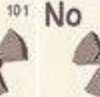

Pozor!!!



Značka H^+ je značka pro jádro vodíku, ale také je nutné jej brát jako značku pro volný proton

THE PERIODIC TABLE OF ELEMENTS

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|--|---|---|---|---|---|--|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|--|---|---|---|--|--|--|--|--|--|---|---|---|
| H ¹  | | | | | | | | | | | | | | | | | He ²  | | | | | | | | | | | | | | | |
| Li ³  | Be ⁴  | | | | | | | | | | | | | | | | | B ⁵  | C ⁶  | N ⁷  | O ⁸  | F ⁹  | Ne ¹⁰  | | | | | | | | | |
| Na ¹¹  | Mg ¹²  | | | | | | | | | | | | | | | | | Al ¹³  | Si ¹⁴  | P ¹⁵  | S ¹⁶  | Cl ¹⁷  | Ar ¹⁸  | | | | | | | | | |
| 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  | | | | | | | | | | | | | | | |
| 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  | | | | | | | | | | | | | | | |
| Cs ⁵⁵  | Ba ⁵⁶  | | | | | | | | | | | | | | | | | 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  |
| Fr ⁸⁷  | Ra ⁸⁸  | Rf ¹⁰⁴  | Db ¹⁰⁵  | Sg ¹⁰⁶  | Bh ¹⁰⁷  | Hs ¹⁰⁸  | Mt ¹⁰⁹  | Ds ¹¹⁰  | Rg ¹¹¹  | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

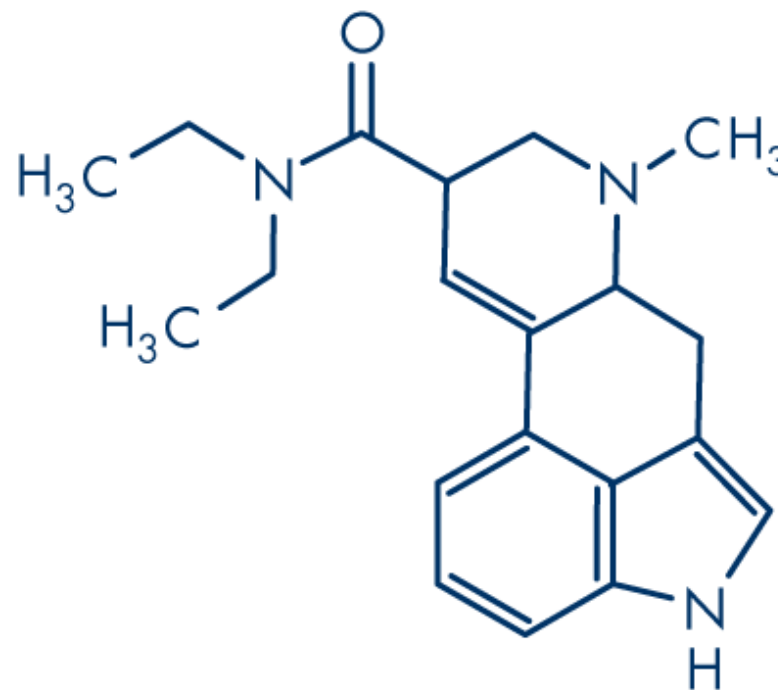
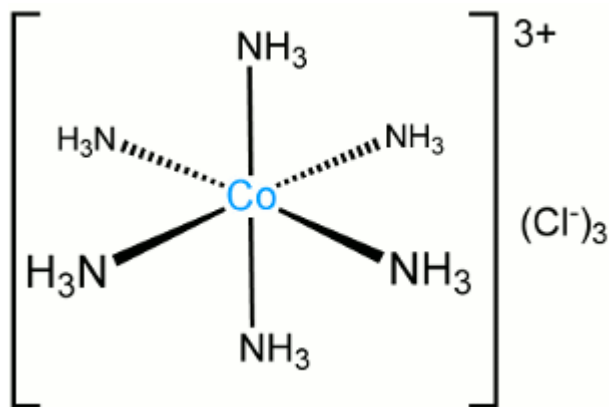
| | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|--|---|---|--|---|---|---|---|--|--|--|--|
| La ⁵⁷  | Ce ⁵⁸ | Pr ⁵⁹ | Nd ⁶⁰ | Pm ⁶¹ | Sm ⁶² | Eu ⁶³ | Gd ⁶⁴ | Tb ⁶⁵ | Dy ⁶⁶ | Ho ⁶⁷ | Er ⁶⁸ | Tm ⁶⁹ | Yb ⁷⁰ | Lu ⁷¹ |
| Ac ⁸⁹  | Th ⁹⁰  | Pa ⁹¹  | U ⁹²  | Np ⁹³  | Pu ⁹⁴  | Am ⁹⁵  | Cm ⁹⁶  | Bk ⁹⁷  | Cf ⁹⁸  | Es ⁹⁹  | Fm ¹⁰⁰  | Md ¹⁰¹  | No ¹⁰²  | Lr ¹⁰³  |

Molekula

Struktura složená z atomů, které jsou k sobě vázané chemickou vazbou

Anorganická molekula

Organická molekula

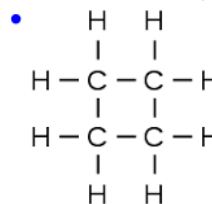


Organické látky

Organická sloučenina se skládá z atomu C,H a také může obsahovat atomy O, N, S, P..

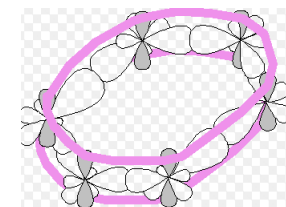
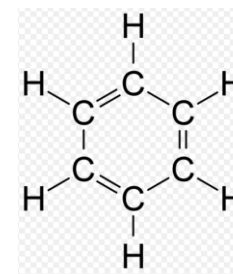
Organické sloučeniny obsahující C a H mohou být alifatické a aromatické.

- *Alifatické uhlovodíky jsou alifatické (tedy nearomatické) sloučeniny tvořené pouze atomy uhlíku a vodíku. Mohou být nasycené (alkany) i nenasycené (alkeny, alkyny)*



- *Aromatické sloučeniny jsou organické sloučeniny, které splňují pravidla aromaticity (delokalizovaný systém π -elektronů v planární molekule)*

Organické sloučeniny mohou být necyklické a **cyklické**.



Organické sloučeniny mohou obsahovat atomy:

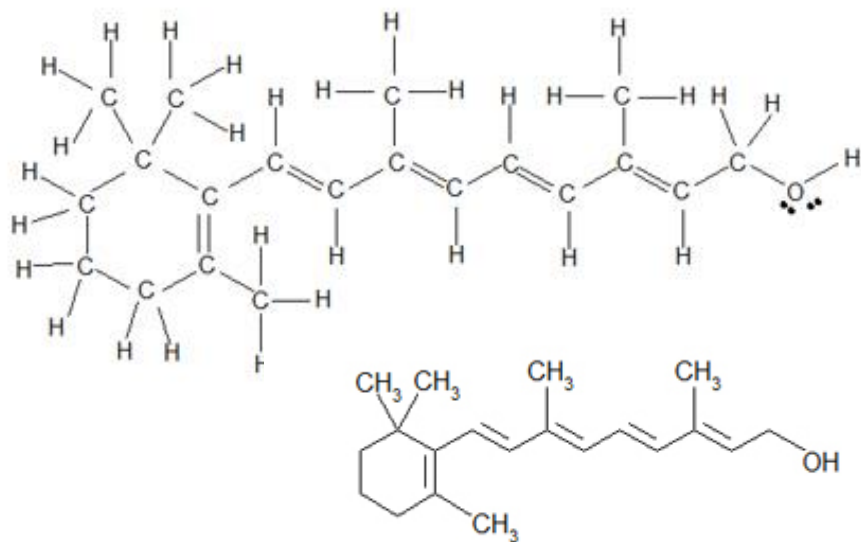
Halogenovou skupinu (F, Cl, I, Br)

Hydroxylovou skupinu (OH, alkoholy, fenoly)

Kyslík vázaný k uhlíku dvojnou vazbou (C=O, aldehydy, ketony, karboxylové kyseliny COOH, estery COOC)

dusík (aminy - NH₂, -NH-, -N<, nitryly -C≡N, amidy -CONH₂, -CONH-)

Jak interpretovat základní vzorec organické molekuly?



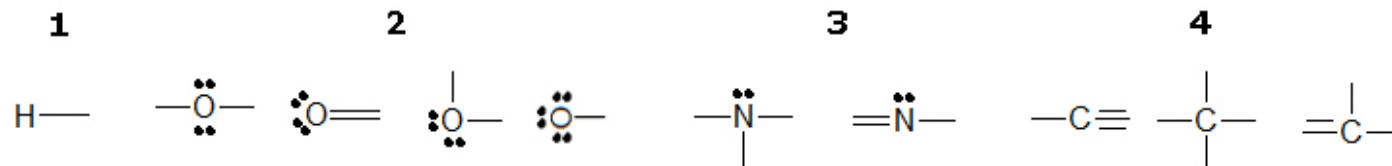
Vodík je jednovazebný (jinak už je to H⁺)
 Uhlík může nabídnout 4 vazby (Pokud mu chybí vazba, je označován jako radikál - např. **CH₃·** methyl).

Uhlík může vytvářet dvojně a trojně vazby (ztrácí tím vazebné elektrony pro interakci s dalšími atomy)

Halogeny poskytují 1 vazbu, kyslík 2 a dusík 3 nebo 5 (v závislosti na oxidačním čísle) vazeb. Síra 2 (sulfidy), 4 nebo 6.

Ve zjednodušeném vzorci se vodíky a uhlíky nepíší (uhlíky jsou na koncových bodech úseček, vodíky se dají dopočítat).

Possible Bonds:



($\cdot\cdot$ nad znakem atomu znamená volný elektronový pár, + a - oxidační stav molekuly - tedy ztráta nebo příjem elektronů).

Chemická vazba – Kovalentní vazba

Chemická vazba vzniká sdílením atomových elektronů v molekule. Elektrony vytvářející chemickou vazbu se nachází v nejvyšších orbitalech atomů a mají nejnižší energii. Vzniklá molekula má nižší energii, tzn. je stabilnější než jednotlivé atomy.

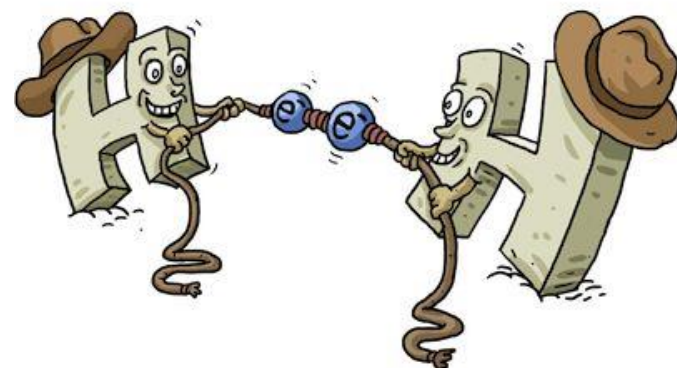
Elektronegativita - schopnost atomu přitahovat elektron z orbitalu svého vazebného partnera.

Je to bezrozměrná relativní veličina, značí se χ (řecké písmeno chí).

Podle rozdílu elektronegativity rozlišujeme vazby na:

- a) **nepolární** (rozdíl elektronegativity je menší je 0,4)
- b) **polární** (rozdíl je 0,4 - 1,7)
- c) **iontová** = extrémně polární (1,7 a více)

Non-Polar Covalent Bond



→ Atomový poloměr se zmenšuje → Ionizační energie vzrůstá → Elektronegativita vzrůstá →

Nepolární Kovalentní vazba

Mezi stejnými atomy nebo atomy s rozdílem elektronegativity menší než 0,4. Jeden nebo oba elektrony jsou rovnoměrně sdíleny mezi oběma atomy.

Silná chemická vazba mezi atomy, ale stabilita molekuly brání interakcím s dalšími molekulami (kovalentní sloučeniny jsou často plyny s nízkou teplotou tání a varu nebo makromolekuly s vysokou teplotou tání a varu, například diamant).

Polární vazba

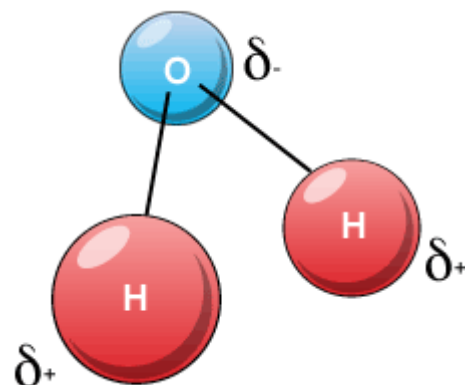
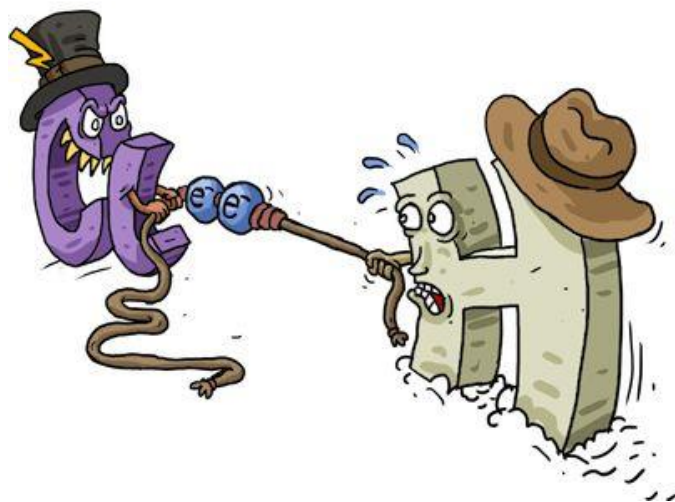
V polárních chemické vazbě dochází k tomu, že vazebný elektron méně elektronegativního atomu se častěji nachází v elektronovém obalu atomu s vyšší elektronegativitou (to vede ke ke vzniku částečného, parciálního negativního δ^- a pozitivního δ^+ náboje).

Za polární vazbu se považuje vazba dvou atomu s rozdílem elektronegativit mezi 0.4 - 1.7.

Polární molekuly mohou vzájemně interagovat (negativní dipól je přitahován k pozitivnímu), proto jsou rozpustné ve vodě.

V organických sloučeninách -OH skupina zvyšuje rozpustnost molekul.

Polar Covalent Bond



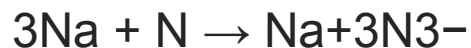
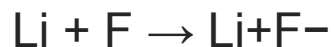
Chemická vazba – Iontová vazba

Rozdíl elektronegativit nad 1.7 je charakteristický pro iontovou vazbu. Jedná se o vazbu mezi atomem kovu a nekovu. V iontové vazbě dochází k tomu, že vazebné elektrony **méně elektronegativního atomu** přechází do elektronového obalu druhého atomu (nicméně nikdy nedochází k úplnému zrušení chemické vazby, rozdíl 1.7 v podstatě znamená 50% zastoupení iontové a kovalentní vazby).

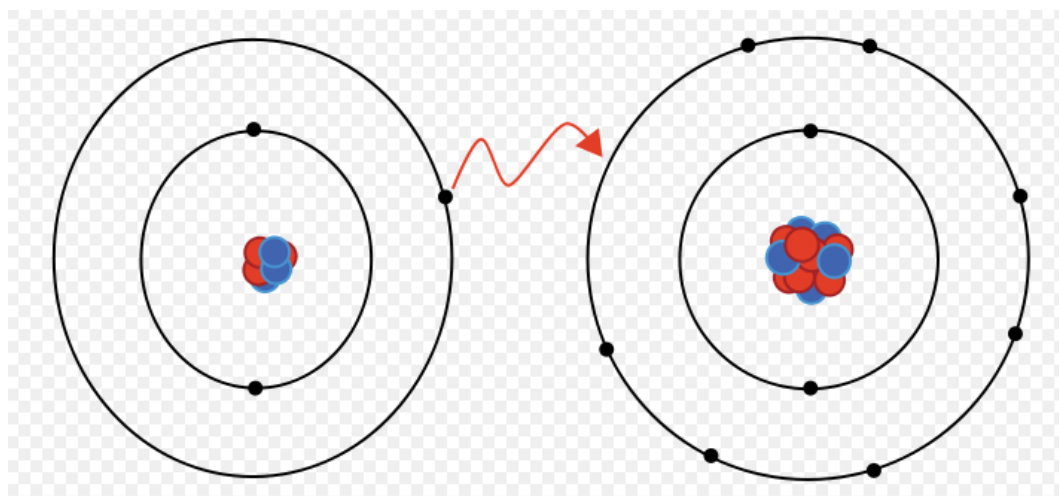
Ionty (atomy s vyšším počtem elektronů než protonů - záporně nabitě anionty, atomy s nižším počtem elektronů - kladně nabitě kationty) jsou stabilizovány interakcí s dalšími molekulami iontů.

Iontové sloučeniny jsou rozpustné ve vodě.

Příklady vzniku iontové vazby:



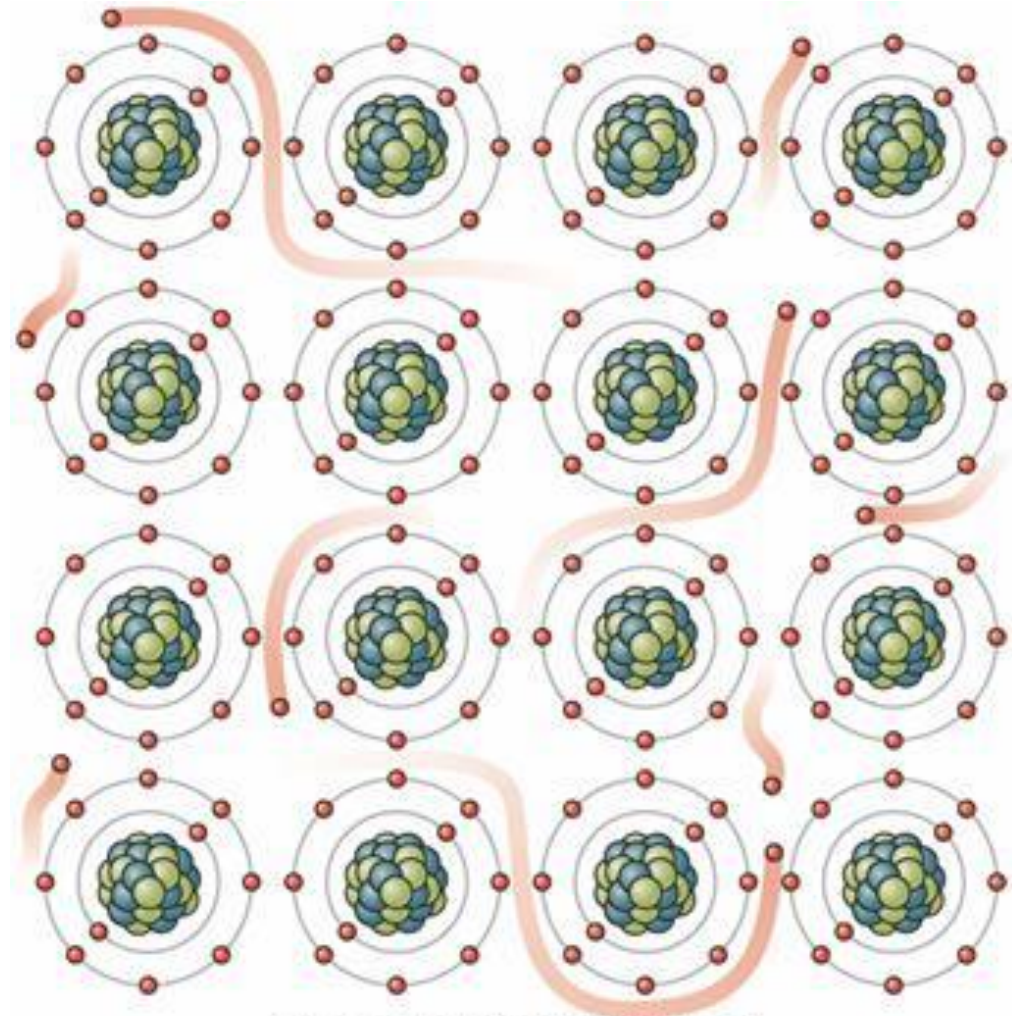
Nejsilnější iontová vazba se vyskytuje u solí kovů.



Chemická vazba – kovová vazba

Kovová vazba je charakteristická uspořádáním jader atomů v mřížce. Jádra obklopují vazebné elektrony s vysokou mobilitou, které mohou velmi snadno opouštět své místo - elektronový plyn.

Atomy jader jsou tedy neustále obklopeny a stabilizovány pohybujícími se elektrony. Volné elektrony umožňují kovu vést elektrický náboj nebo teplo.



Copyright © 2006 Pearson Prentice Hall, Inc.

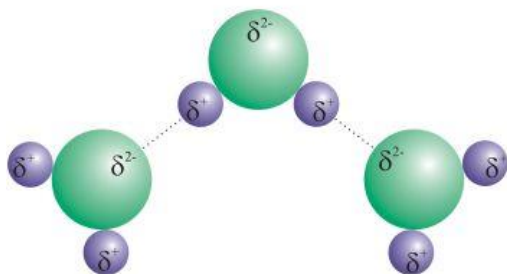
Označení kovová vazba vychází z představy moderní teorie kovů, podle které valenční elektrony atomů tvořící kov jsou volně sdílené mezi všemi atomy, takže kovové ionty jsou obklopeny a prostoupeny jakýmsi „elektronovým plynem“. Přítomnost takových volných elektronů velmi dobře vysvětluje vysokou tepelnou a elektrickou vodivost, kovový lesk, pravidelnou krystalickou mřížku, nízkou elektronegativitu, tvorbu kationtů, neprůhlednost a další vlastnosti kovů.

Chemická vazba – slabé molekulární interakce

Vodíkový můstek

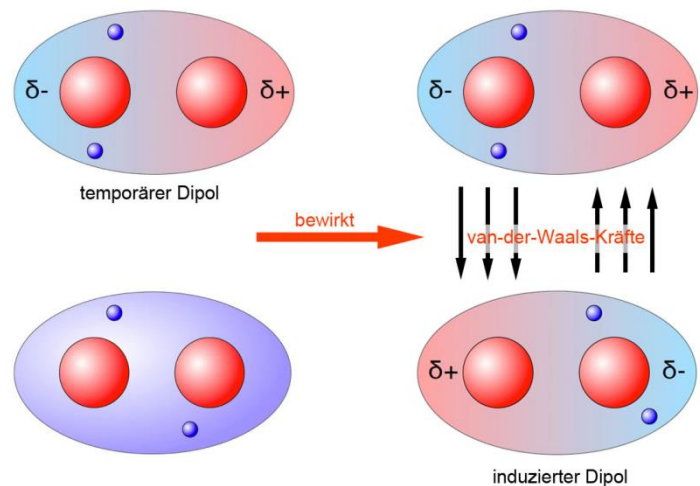
Vodík má pouze jeden vazebný elektron. Pokud je vázán v polární vazbě (s atomy s volným elektronovým párem ve vazebné vrstvě - F,O,N) může dojít k vzájemné velmi slabé vazbě. Jednotlivé molekuly (např. vody jsou k sobě přitahovány díky parciálnímu náboji v molekule).

V biologických molekulách má význam zejména pro orientaci molekul při jejich prostorovém uspořádání (viz komplementarita bází) a může molekuly významněji stabilizovat v případě, že se v molekule vyskytuje velké množství vodíkových můstků.



Van der Waalsovy síly

Nejedná se o chemickou vazbu. Jsou to slabé interakce mezi molekulami. Přesunem elektronu do blízkosti druhého atomu dochází ke vzniku parciálního náboje (δ) a k vytvoření dipólu (tedy molekuly s kladnou a zápornou částí). Celkový dipólový moment je definován vektorovým součtem všech jednotlivých dipólových momentů v molekule. I v nepolární vazbě může docházet k dočasnému vytvoření dipólového momentu. Jedná se o odpuzování nebo přitahování dipólových momentů - např. hydrofobní interakce, rozpouštění polárních molekul ve vodě.



Chemická reakce

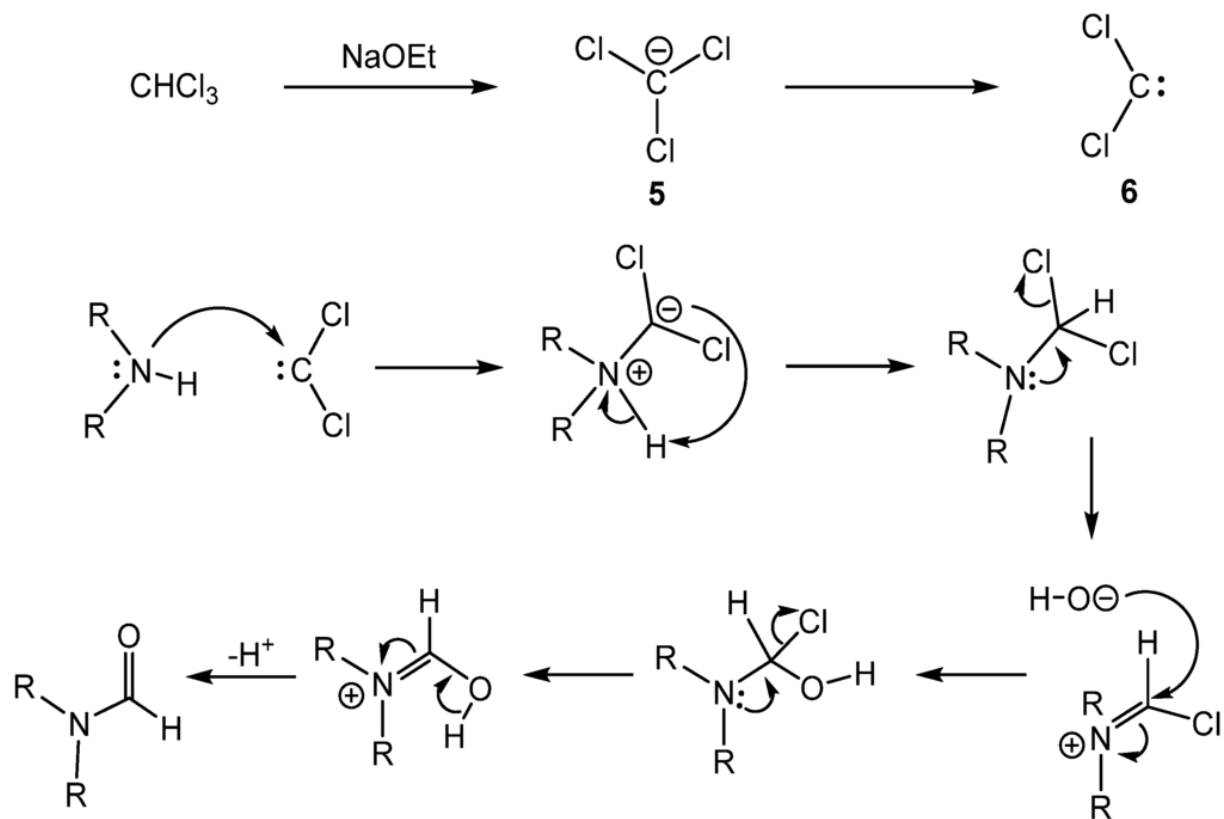
Proces, při kterém dochází k přeměně jedné chemické látky ve druhou. V chemické reakci dochází k relokalizaci vazebných elektronů a k záníku starých a vzniku nových chemických vazeb.



Chemická rovnice - slouží k popisu chemické reakce. Obsahuje chemický popis reaktantů a produktů. Šipka ukazuje, kterým směrem chemická reakce probíhá, obousměrná šipka nám říká že je reakce v rovnovážném stavu (to znamená, že dochází k částečné přeměně produktů zpět na reaktanty).

Počet atomů na levé a pravé straně chemické reakce je stejný, proto je třeba chemickou rovnici vyčíslit.

Chemická reakce



Reakční schémata - podrobnější popis chemické reakce používaný v organické chemii - reakční schémata nám ukazuje tvorbu meziproduktů a podrobný popis přesunu vazebných elektronů (šipka). Nad šipkou jsou uvedeny reakční podmínky (přítomnost katalyzátoru, rozpouštědla, kyseliny, zásady (sodiumetoxid) atd.)

Látkové množství

Je to jednotka, která nám vyjadřuje množství elementárních částic (atomů, molekul). Látkové množství je vyjádřeno poměrem částic ku počtu částic které jsou obsažené ve 12g C¹² (zde se nachází 6,022.10²³ atomů – Avogadrova konstanta).

$$n = \frac{N}{N_A}$$

Kde N je počet částic ve sledované látce a N_A je Avogadrovo číslo.

Látkové množství nám umožňuje přesně definovat množství látky potřebné do chemické reakce.

Molární hmotnost

Udává hmotnost jednotkového látkového množství - M_r (v kg/mol nebo v g/mol). Říká nám kolik molů látky je v naváženém množství.

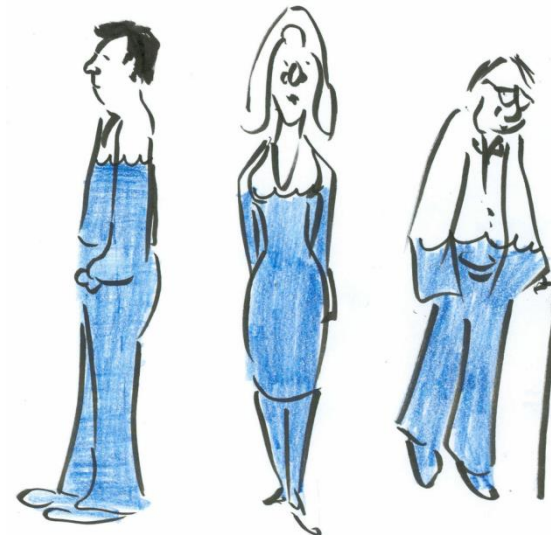
$$M_r = \frac{m}{n}$$

Kde m (kg,g) je hmotnost látky a n (mol) jeho látkové množství

Hodnota M_r jednotlivých prvků je snadno dostupná v periodické tabulce prvků. V případě molekul se Molární hmotnost rovná součtu molárních hmotností v molekule zastoupených prvků.

Př. Glukóza: $C_6H_{12}O_6$, tzn $6 \times C$ ($M_r = 12$) + $12 \times H$ ($M_r = 1$) + $6 \times O$ ($M_r = 16$) = 180 g/mol

Voda



Voda tvoří více jak 70% hmotnosti lidského těla.

Voda slouží jako rozpouštědlo a umožňuje tak volnou distribuci iontů, molekul a plynů v těle. Voda je polární molekula s elektrickým dipólem. Molekuly vody mezi sebou interagují přes vodíkové můstky - to jí dodává jedinečné vlastnosti:

Vysoké povrchové napětí

Kapilarita - vody vzlíná po stěnách úzké kapiláry proti gravitaci, mechanismus využívaný rostlinami.

Látky rozpustné ve vodě (soli, kyselina a zásady, plyny - jsou hydrofilní látky). Naopak nepolární oleje a tuky vykazují hydrofobní vlastnosti (molekuly se zhlukují s účelem minimalizovat interakci s vodou).

Ionty rozpustné ve vodě přenášejí elektrický náboj a udržují osmotický tlak.

Koncentrace

Velká část biochemicky aktivních látek je rozpuštěná ve vodě ve formě roztoku. Koncentrace nám říká, jak časté je zastoupení dané molekuly v daném objemu rozpouštědla.

Koncentrace může být udávána různě: jako hmotnostní nebo objemový zlomek (% z dané látky z celkové hmotnosti nebo objemu), hmotností koncentrace (v kg/l). Nejčastěji se využívá molární koncentrace (mol/l).

$$c = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V}$$

kde c je koncentrace (mol/l), m je hmotnost (kg), V je objem (l), M je molární hmotnost (kg/mol).

Označení roztoku např, 3mM NaHCO₃ znamená, že se jedná o roztok s koncentrací hydrogenuhličitanu sodného o koncentraci 3mmoly na 1 litr.

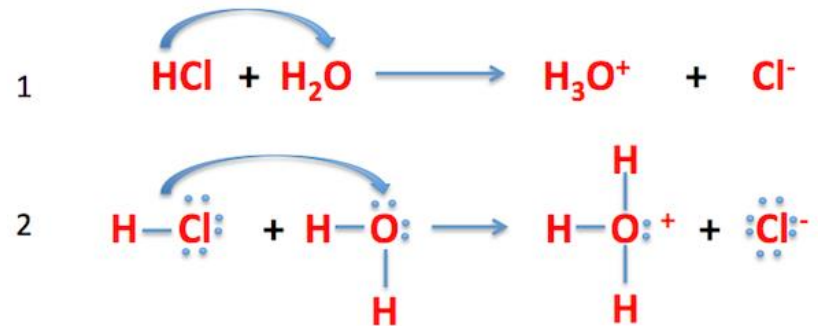
Teorie kyselin a zásad

Na kyseliny a zásady se lze dívat několika pohledy. Arrheniova ukazuje definici kyselin a zásad ve vodném roztoku. Naopak Brønsted-Lowryho a Lewisova teorie definuje kyseliny i v jiných prostředích (např. plynném prostředí).

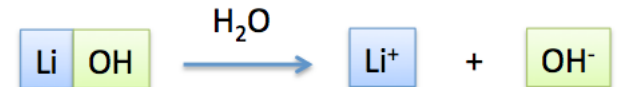
Lze říci, že **kyselina** je látka, která je schopna ve vodném prostředí uvolnit proton (H^+).
(Arrheniova definice)

Volný proton je extrémně reaktivní a reaguje s molekulou vody za vzniku hydroxoniového kationtu (H_3O^+).

Naopak zásada je látka, která se ve vodě disociuje za vzniku hydroxylového aniontu (OH^-).



Potassium Hydroxide

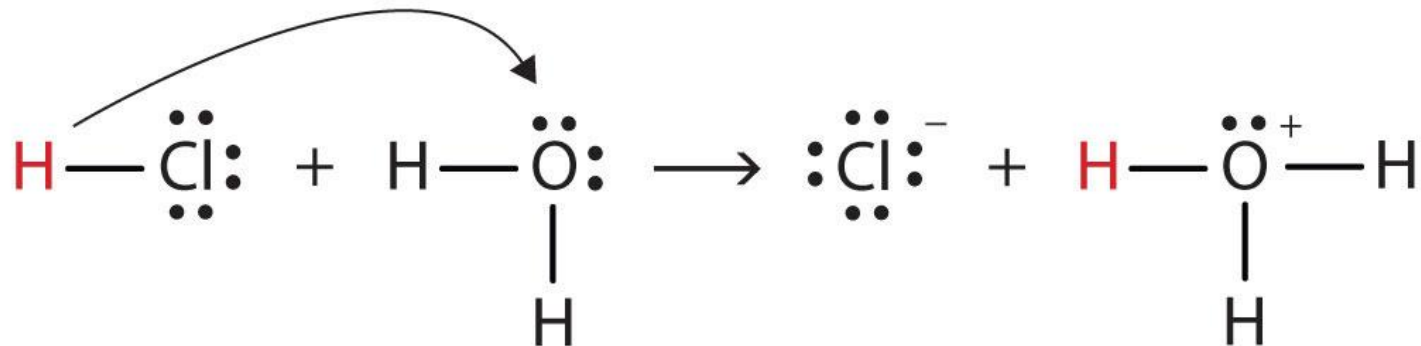


Lithium Hydroxide

Teorie kyselin a zásad

Brønsted-Lowryho teorie říká, že kyselina je látka, která je donorem (dárce) protonu. Naopak zásada je jejím akceptorem (příjemcem).

Po odstranění protonu z molekuly kyseliny vzniká **konjugovaná báze** (molekula, která je schopna proton pouze přijímat). Naopak z báze vzniká po přijetí protonu konjugovaná kyselina.

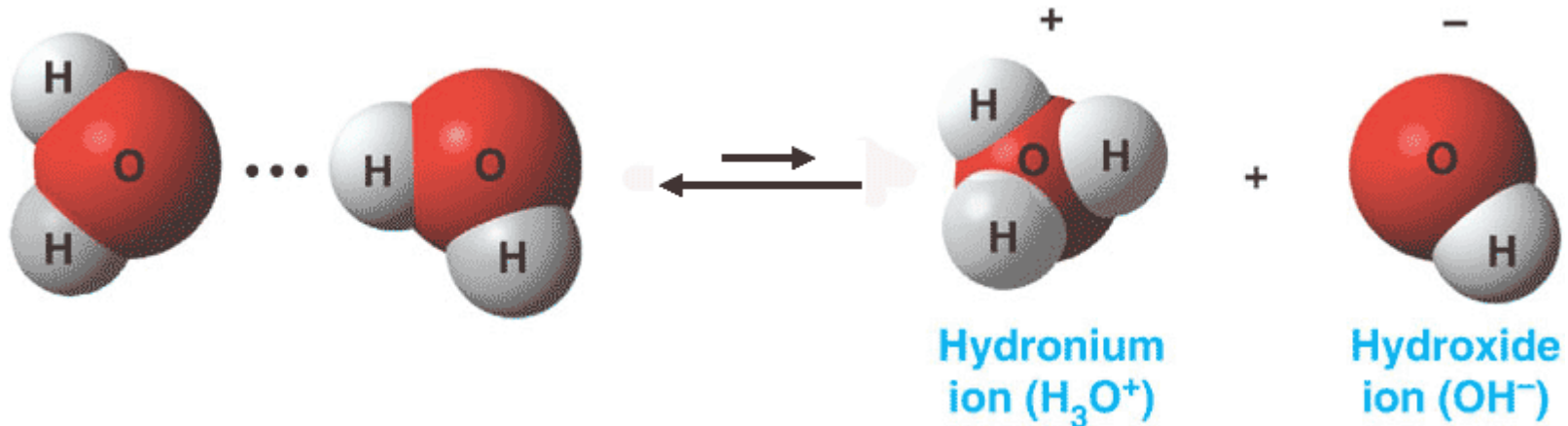


Brønsted-Lowryho teorie vysvětluje amfoterní charakter vody (voda se může chovat jako kyselina i jako báze).

Podle Lewisovy teorie[je kyselina sloučeninou akceptující volný elektronový pár (poskytuje svůj vakantní orbital), báze zase jeho donorem (resp. akceptorem vakantního orbitalu). Tato teorie je tedy ještě větším zobecněním pojmů kyselina a zásada. Jako částice akceptující volný elektronový pár (a poskytující volný elektronový orbital) totiž nemusí sloužit pouze hydron (má volný orbital 1s), ale i jiné sloučeniny (ionty kovů, sloučeniny kovů atd.).

Hydroxoniový kationt

Hydroxoniový kationt (H_3O^+) vzniká protonací vody.



V neutrálním a zásaditém prostředí je nestabilní a rychle se opět disociuje na vodu a volný H^+ . H^+ je následně reaguje s další molekulovou vody nebo s jinou molekulou, která je schopna proton přijímat. Čím je prostředí kyselejší, tím je H_3O^+ stabilnější. H_3O^+ je sám o sobě donorem protonů - kyselina musí být silnějším donorem proton více než H_3O^+ , jinak nedochází k její disociaci.

V prostředí velmi silných kyselin (kyselina chloristá) dokáže vytvářet stabilní soli.

Poměr hydroxoniových (H_3O^+) a hydroxylových iontů (OH^-) definují pH roztoku.

pH

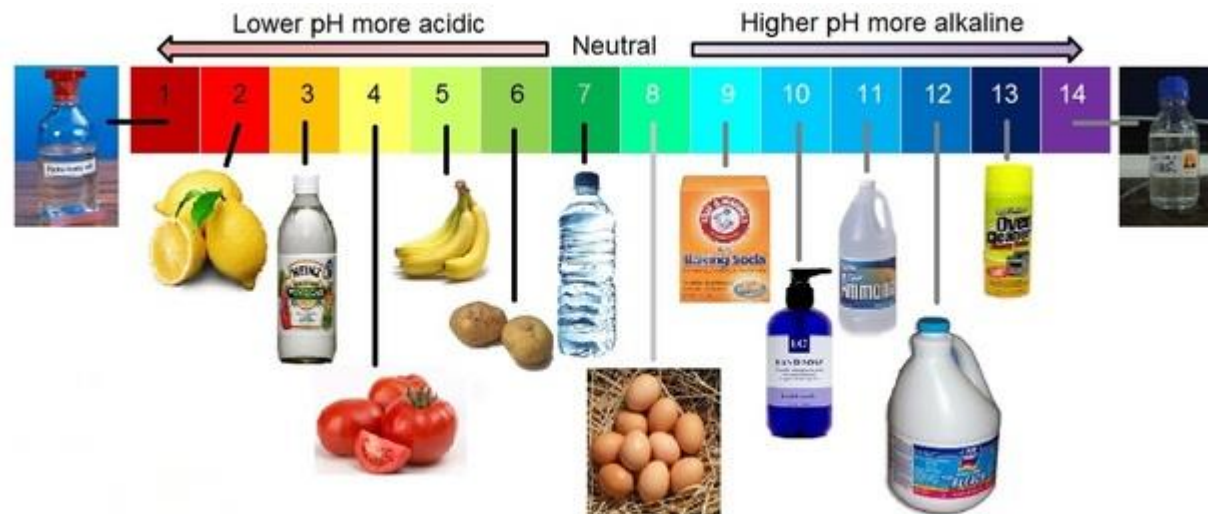
pH definuje kyselost roztoku - je to logaritmická (log10) stupnice.

pH7 je neutrální, pH>7 alkalická a pH<7 kyselá.

pH je definováno množstvím H_3O^+ ve vodě

$$pH = -\log [H_3O^+]$$

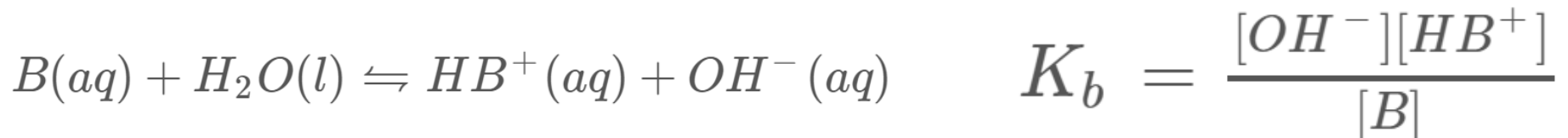
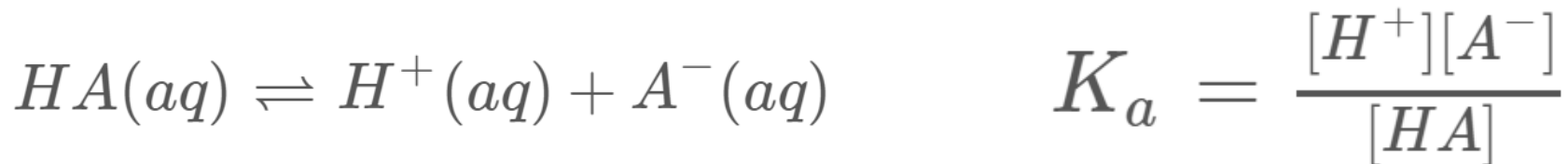
Hranaté závorky v chemii značí koncentraci (mol/l)



Síla kyselin

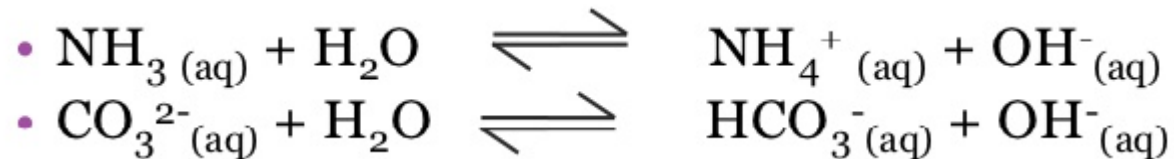
Co určuje sílu kyselin a zásad? Čím je kyselina silnější tím snadněji dokáže disociovat. Silné kyseliny jsou ve vodě skoro plně disociovány na konjugovanou bázi a proton. Síla kyselin je charakterizována disociační konstantou (K_a).

pK_a je podobně jako u pH záporný logaritmus K_a (rozsah K_a hodnot je velmi široký, proto se využívá logaritmická stupnice). Podobně jako u kyselin se síla báze definuje pomocí disociační konstanty K_b .



Slabé kyseliny a soli

Slabé kyseliny disociují ve vodě pouze částečně a jsou v rovnováze se svoji konjugovanou bazí a zase obdobně to platí pro slabé báze):



Soli vznikají v chemické reakci zvané neutralizace - procesu ve kterém vzniká z kyseliny a zásady molekula soli a molekula vody.



Pokud spolu reaguje:

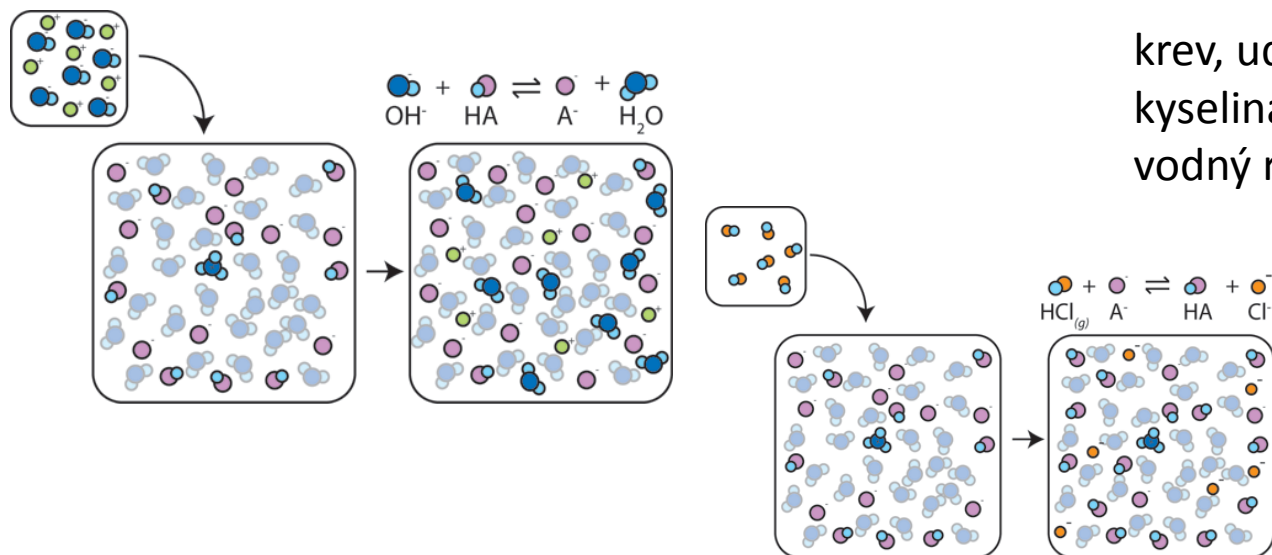
silná kyselina + silná zásada je vzniklá sůl neutrální

silná kyselina + slabá zásada je vzniklá sůl slabě kyselá (např. NH_4Cl)

slabá kyselina + silná zásada je vzniklá sůl bazická (Na_2CO_3)

Pufry

Pufr je koncentrovaný roztok obsahující zároveň slabé kyseliny (báze) s její soli. Tyto dvě složky jsou v chemické rovnováze (přechází na druhou formu pouze ztrátou/příjmem protonu).



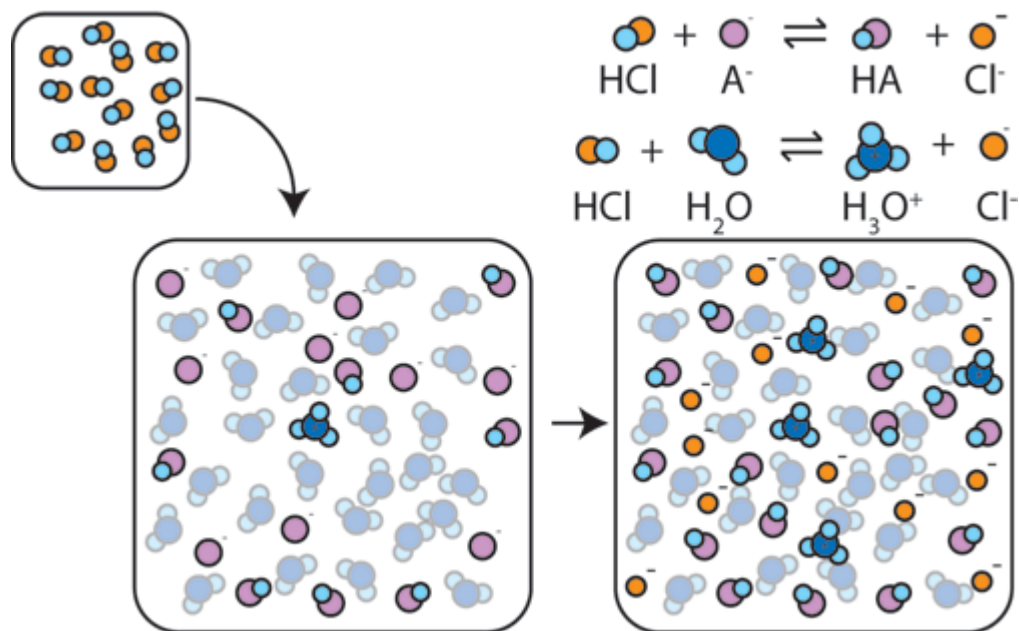
krv, udržuje stále pH cca 7,4
kyselina octová + octan sodný
vodný roztok amoniaku + chlorid amonný

Slabé kyseliny nesnadno disociují ve vodě (předávají proton molekule vody). Jejich soli jsou většinou zase jenom slabé báze, které nejsou ideálními protonovými akceptory. Pokud do pufru přidáme silnou bázi, tak slabá kyselina uvolní proton a interaguje s OH^- za vzniku molekuly vody (dojde k odstranění OH^- z roztoku, pH se výrazně nezmění). Se silnou kyselinou dojde k přijetí kyselého vodíku molekulou soli namísto vody, opět dochází pouze k malým změnám v pH.

Proto pufovaný roztok dokáže stabilizovat pH roztoku (důležité v organismu).

Pufrační kapacita

Pufrační kapacita - nám říká jak moc pufr dokáže čelit přidané kyselině/zásadě. Po překročení pufrační kapacity již nezbyvá volná kyselina (nebo její sůl) pro neutralizační reakci a dochází k přenosům protonů s molekulami vody. Pufrační kapacita je přímo závislá na množství složek v roztoku (ideálně by měli být obě dvě složky zastoupeny stejně).



Silné kyseliny nejsou pro pufrы vhodné - plně disociují ve vodě.

Prvky a organizmus

Makrobiogenní prvky - více jak 1%

Hlavní:

Uhlík - organické molekuly, CO₂, uhličitany

Kyslík - organické molekuly, dýchání, voda

Vodík - organické molekuly, voda

Dusík - organické molekuly (bílkoviny, nukleové kyseliny)

Fosfor - organické molekuly, kosti, nukleové kyseliny

Síra - organické molekuly

Vedlejší:

Draslík - osmotický tlak, přenos signálu

Sodík - osmotický tlak, přenos signálu

Chlor - osmotický tlak, doprovodný anion k Na a K

Vápník - kosti, přenos signálu

Hořčík - enzymy, fotosyntéza

Mikrobiogenní -

(složky aktivních center enzymů)

Zinek, Mangan, Měď, Molybden, Železo, Chrom

Jód - hormonální regulace

Fluor - sklovina zubů

