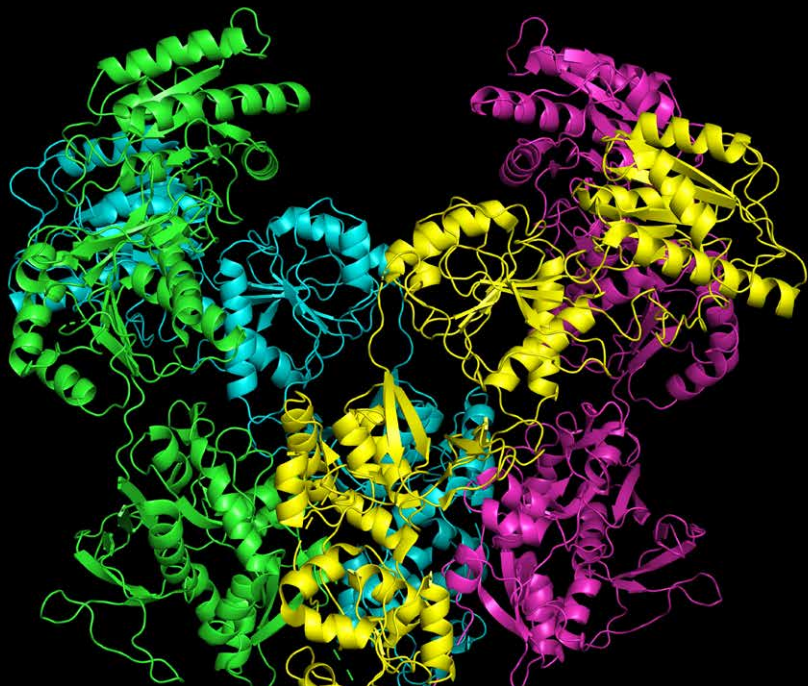


Jan Koolman, Klaus-Heinrich Röhms

Barevný atlas biochemie

Překlad 5. německého vydání

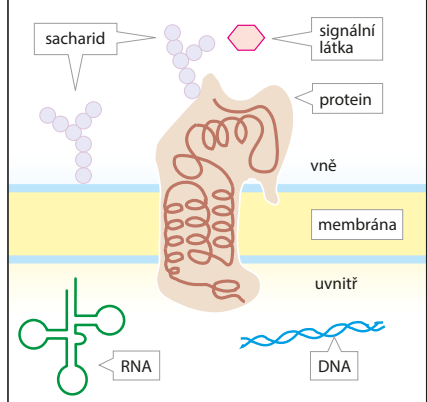
223 barevných obrazových tabulí od Jürgena Wirtha



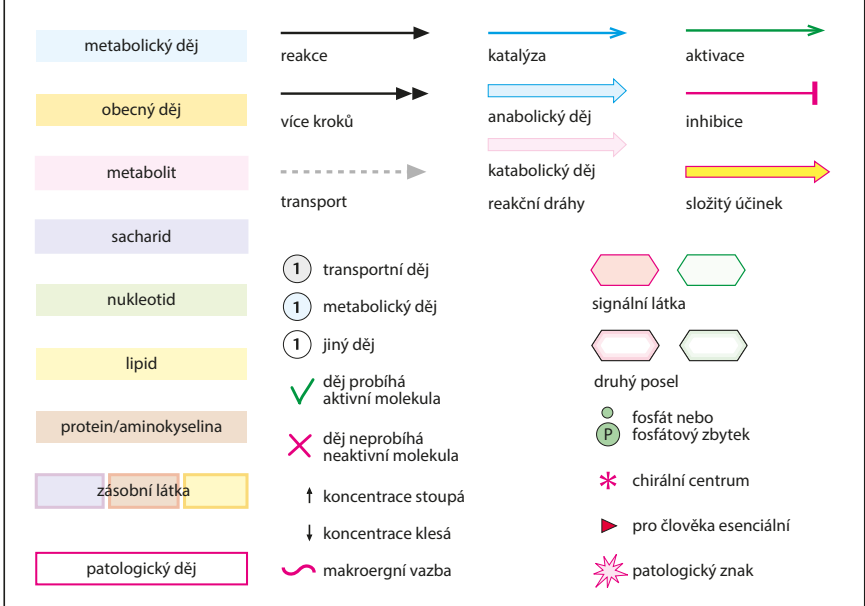
A. Důležité prvky

	symbol	van der Waalsův poloměr (pm)	relativní atomová hmotnost	kovalentní poloměr (pm)	
○	vodík	H	100	1,008	37
●	uhlík	C	170	12,011	77
●	dusík	N	150	14,007	70
●	kyslík	O	140	15,999	66
●	fosfor	P	190	30,974	110
●	síra	S	180	32,060	104
●	kov	Me	—	—	—

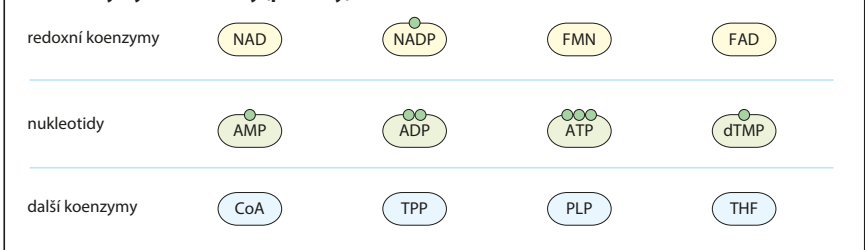
B. Biomolekuly



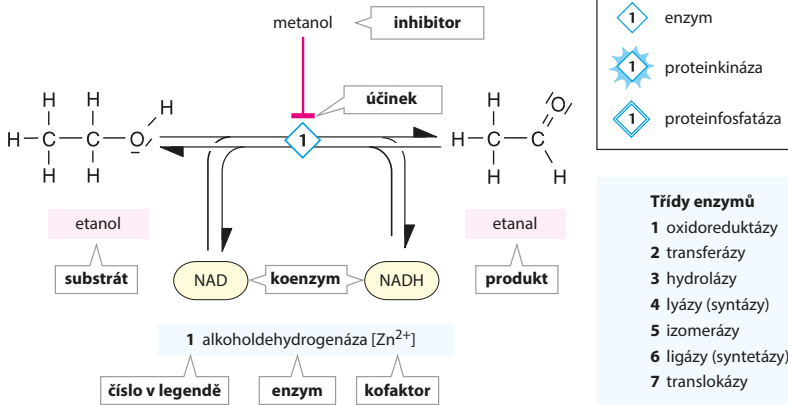
C. Děje, reakce a metabolismy



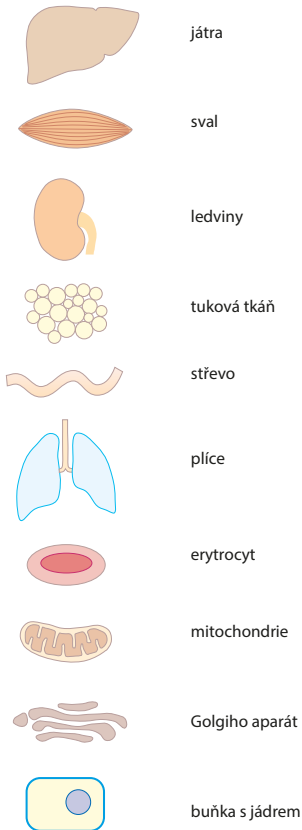
D. Koenzymy a nukleotidy (příklady)



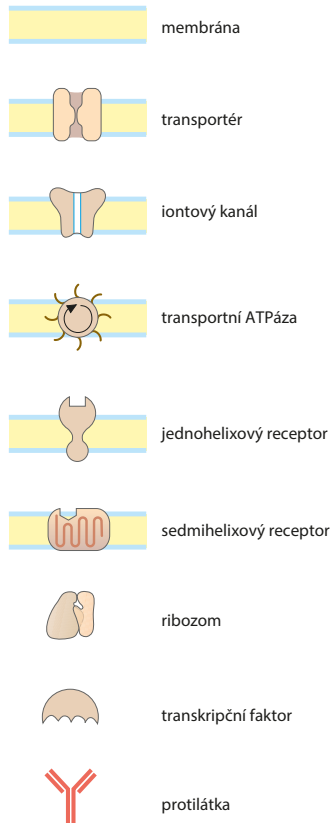
A. Znázornění enzymově katalyzovaných reakcí



B. Tkáně, orgány, organely



C. Struktury a složité molekuly



Jan Koolman, Klaus-Heinrich Röhm

Barevný atlas biochemie

Překlad 5. německého vydání

223 barevných obrazových tabulí od Jürgena Wirtha

Upozornění pro čtenáře a uživatele této knihy

Všechna práva vyhrazena. Žádná část této tištěné či elektronické knihy nesmí být reprodukována a šířena v papírové, elektronické či jiné podobě bez předchozího písemného souhlasu nakladatele. Neoprávněné užití této knihy bude **tretně stíháno**.

Automatizovaná analýza textů nebo dat ve smyslu čl. 4 směrnice 2019/790/EU a použití této knihy k trénování AI jsou **bez souhlasu nositele práv zakázány**.

BAREVNÝ ATLAS BIOCHEMIE

Překlad 5. německého vydání

Autoři:

Prof. Dr. rer. nat. Jan Koolman – Bergacker 11, 35091 Cölbe

Prof. Dr. rer. nat. Klaus-Heinrich Röhm – Krumme StraÙe 86, 10585 Berlin

Autoři barevných obrazových tabulí:

Prof. Jürgen Wirth – Visuelle Kommunikation, 63303 Dreieich

Nora Wirth – 3karat, Frankfurt

Překladatelé:

MUDr. Michal Horáček, DEAA

Ing. Eva Benešová, Ph.D. – spolupráce na kapitolách 1, 3.1–3.3, 5

Přeloženo z německého originálu „Taschenatlas Biochemie des Menschen“, 5. Auflage, ISBN 978-3-13-241740-3, a vydáno se souhlasem nakladatelství Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York.

Copyright © 2019 of the original German language edition by Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart, Germany. Original title: „Taschenatlas Biochemie des Menschen“, 5th edition, by Jan Koolman and Klaus-Heinrich Roehm.

Translation © Grada Publishing, a.s., 2025

Cover Photo © shutterstock.com, 2025

Vydala Grada Publishing, a.s.

U Průhonu 22, Praha 7

jako svou 9860. publikaci

Odpovědný redaktor Mgr. Luděk Neužil

Sazba a zlom Antonín Plicka

Počet stran 504

2. české vydání, Praha 2025

Předchozí vydání: české 2012; německé 1994, 1997, 2003, 2009; francouzské 1994, 1999, 2004, 2011; anglické 1996, 2004, 2012; japonské 1997, 2007, 2015; portugalské 2005, 2013; ruské 2000, 2017; řecké 1999, 2007; španělské 2004, 2012; turecké 2002, 2016; čínské 2008; indonéské 2002; italské 1997; korejské 2008; nizozemské 2004; polské 2005.

Tisk Iva Vodáková – Durabo

Názvy produktů, firem apod. použité v knize mohou být ochrannými známkami nebo registrovanými ochrannými známkami příslušných vlastníků, což není zvláštním způsobem vyznačeno.

Postupy a příklady v této knize, rovněž tak informace o lécích, jejich formách, dávkování a aplikaci jsou sestaveny s nejlepším vědomím autorů. Z jejich praktického uplatnění ale nevyplývají pro autory ani pro nakladatelství žádné právní důsledky.

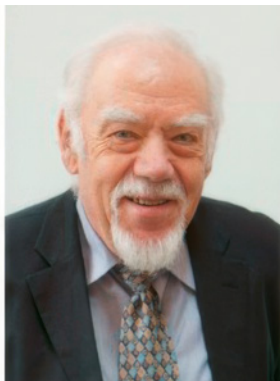
ISBN 978-80-271-7697-7 (pdf)

ISBN 978-80-271-3376-5 (print)

RYCHLÝ PŘEHLED

1	Základy	1
2	Biomolekuly	27
3	Metabolismus	71
4	Buněčné organely	193
5	Molekulární genetiky	229
6	Tkáně a orgány	267
7	Výživa	387
8	Signální systémy	403
9	Růst a vývoj	449
10	Příloha	465
	Rejstřík	475

O autorech



Jan Koolman (na fotografii vlevo) se narodil v Lübecku a vyrostl na pobřeží Baltského moře. Výrazně ho ovlivnilo studium na humanistickém gymnáziu v tomto hanzovním městě. V letech 1963–1969 studoval biochemii na Eberhardově-Karlově univerzitě v Tübingenu. V oboru chemie promoval u Petera Karlsona v Marburgu, kde se také začal zabývat biochemií hmyzu a dalších bezobratlých. V roce 1977 habilitoval v oboru humánní medicína a roku 1984 byl jmenován profesorem. Hlavními oblastmi jeho zájmu jsou biochemická endokrinologie a didaktika biochemie. Jan Koolman je ženatý s učitelkou umění.

Klaus-Heinrich Röhm (na fotografii uprostřed) pochází ze Stuttgartu. Po maturitě na rovněž humanisticky zaměřeném evangelicko-teologickém semináři v Urachu pokračoval studiem fyziky a poté diplomovým studiem biochemie na univerzitě v Tübingenu. Zde se oba autoři poprvé setkali. Od roku 1970 je aktivní na poli medicíny

v Marburgu. Promoval u Friedhelma Schneidera a habilitoval v roce 1980 v oboru chemie. Od roku 1986 působí jako profesor. Jeho pracovní skupina se zabývá strukturou a funkcí enzymů v metabolismu aminokyselin. Klaus-Heinrich Röhm je ženatý s bioložkou a má dvě děti.

Jürgen Wirth (na fotografii vpravo) studoval na Vysoké škole výtvarných umění v Berlíně a na Vysoké škole designu v Offenbachu. Jako specializaci si vybral volnou grafiku a ilustraci. V letech 1963–1977 se podílel na výstavách Muzea přírodní historie Senckenberg ve Frankfurtu nad Mohanem. Současně na volné noze spolupracoval s různými nakladatelstvími na ilustracích a grafice učebnic, odborných knih a vědeckých publikací. Za knižní grafiku a design získal řadu ocenění. V roce 1978 byl jmenován profesorem na švábské Vysoké škole designu v Gmündu a v roce 1986 profesorem v oboru design na vysoké škole v Darmstadtu. Zaměřuje se na vědeckou a informační grafiku a zobrazovací metody.

Předmluva

Biochemie je dynamický, rychle se rozvíjející obor. V tomto atlasu se ji snažíme vysvětlit názornou formou. Na barevných obrazových tabulkách v něm probíráme a vykládáme základy biochemie člověka. Důraz při tom klademe na grafické znázornění – texty slouží v první řadě jako rozšíření a doplnění legend k obrázkům.

Přesné vymezení biochemie od sousedních oborů, jako jsou buněčná biologie, anatomie, fyziologie, genetika nebo farmakologie, je obtížné a v mnoha případech nemožné. Přesah do těchto oborů však není náhodný, protože předmět zájmu – např. nervová buňka nebo mitochondrie – je totiž často stejný, liší se jen úhel pohledu konkrétního oboru. Barevný atlas biochemie se v tomto smyslu doplňuje s ostatními kapesními atlasy.

Nejvíce místa v knize věnujeme biochemii člověka, jakkoli je biochemie živočichů, rostlin a mikroorganismů neméně zajímavá. Při výběru obsahu jsme se soustředili na témata, která jsou obzvlášť důležitá pro studenty humánního lékařství, což je patrné na zahrnutí patobiochemických kapitol. Využíváme rovněž aktuální informace z předmětového katalogu Institutu pro medicínské a farmaceutické zkušební otázky (*Institut für medizinische und pharmazeutische Prüfungsfragen*, www.impp.de, pozn. překl.). Kvůli kompaktnímu formátu atlasu však nelze všechna témata vysvětlit důkladně a beze zbytku. Toto dílo proto doporučujeme jako doplněk k podrobným učebnicím nebo k dalším studijním zdrojům.

Biochemie není přirozeně tak názorná jako např. anatomie. Vedle obvyklých vzorců proto často používáme i prostorové modely molekul. Využíváme při tom zpravidla strukturní informace, které jsou k dispozici v *Protein Data Bank* (PDB). Trojrozměrné modely jsou nejen názor-

nější, ale v mnoha případech rovněž napovídají i o funkci molekul. Vezmeme-li v úvahu prostoro-
vé uspořádání podjednotek, lze tak například lépe odvodit biochemické mechanismy účinku mnoha enzymů.

Biochemické funkce jsou kromě toho znázorněny různými typy šipek. Reakční šipky jsou vždy černé, transportní šipky zase čárkované, kdežto modré šipky symbolizují katalytickou funkci. Je to součástí jednotného pojetí designu obrazových tabulí, jehož pravidla vysvětlujeme na vnitřní straně obálky vzadu. Biochemicky důležité skupiny látek i reakční prostory buněk se liší barevným kódováním a koenzymy znázorňujeme standardizovanými symboly, což grafiku činí na první pohled srozumitelnější.

5. vydání barevného kapesního atlasu biochemie člověka jsme přepracovali a rozšířili o aktuální témata z oblastí molekulární biologie, imunologie a metabolických regulací, současně jsme však zachovali osvědčený koncept.

Poděkování

Zvláštní poděkování patří paní Masche Friedrichové, paní Marianne Mauchové a dalším pracovnícům a pracovníkům nakladatelství Thieme za jejich odbornost a velké nasazení, které vynaložili při práci na tomto díle a při jeho uvádění na trh. Děkujeme rovněž pozorným čtenářkám a čtenářům za podněty a kritické i uznalé komentáře. I nadále se na tuto zpětnou vazbu těšíme, abychom mohli kapesní atlas biochemie zdokonalovat ku prospěchu čtenářské obce.

Jan Koolman, Marburg
Klaus-Heinrich Röhm, Berlín
Jürgen Wirth, Dreieich

Poznámka redakce k použitému názvosloví

V této knize nejsou beze zbytku respektovány zásady chemického názvosloví. Důvodem je určení knihy nejen chemikům, biochemikům a molekulárním biologům, ale především lékařům. Proto se překladatel po dohodě s redakcí držel terminologie spíše lékařské a současného pravopisu, jak tomu bylo již v prvním českém vydání *Barevného atlasu biochemie*. Oproti tomuto prvnímu vydání však byly tentokrát použity některé termíny spíše tradiční (např. adenosin) než úplně moderní (adenozin), a to i kvůli kolizím v prvním českém vydání (např. adenzin vs. adenosylkobalamin).

Jsme přesvědčeni, že odborná kniha by měla být nejen přesná, ale i čtivá a „uživatelsky příjemná“ pro současného čtenáře. O terminologických problémech v odborném textu píše velmi hezky prof. Kodíček v knize *Biochemie, chemický pohled na biologický svět* (VŠCHT Praha, 2022). Podle něj lze použít buď pravopis odvozený z mezinárodních základů, nebo pravopis moderní, nebo něco mezi. Jenže pak je obtížné udržet konzistentnost. Například u přípon -lysa/-lýza používá prof. Kodíček v obecných termínech modernější tvar (dialýza), ale jde-li o odborný chemický termín, píše např. glykolysa, což však bude na lékaře působit archaicky. Výsledkem těchto úvah je současný „jazykový“ stav našeho atlasu. Pro biochemiky bude zřejmě nedostatečně rigorózní, ale pro lékaře, doufáme, srozumitelný.

Obsah

O autorech	VI	Strukturní proteiny	58
Předmluva	VII	Rozpustné proteiny	60
1 Základy	1	Modifikace proteinů	62
1.1 Chemie	2	2.5 Nukleotidy	
Periodická soustava prvků	2	a nukleové kyseliny	64
Chemická vazba	4	Báze a nukleotidy	64
Izomerie	6	RNA	66
Skupiny látek	8	DNA	68
Chemické reakce	10	3 Metabolismus	71
Redoxní děje	12	3.1 Enzymy	72
Kyseliny a zásady	14	Základy	72
1.2 Fyzikální chemie	16	Enzymová katalýza	74
Energetika	16	Enzymová kinetika I	76
Termodynamika	18	Enzymová kinetika II	78
Katalýza	20	Alosterická regulace	80
Voda jako rozpouštědlo	22	Inhibitory	82
Hydrofobní interakce	24	Enzymová analýza	84
2 Biomolekuly	27	Koenzymy I	86
2.1 Sacharidy	28	Koenzymy II	88
Chemie sacharidů	28	Koenzymy III	90
Monosacharidy a disacharidy	30	Koenzymy IV	92
Polysacharidy	32	Patobiochemie enzymů	94
Glykoproteiny		3.2 Metabolické dráhy	96
a glykosaminoglykany	34	Intermediární metabolismus I	96
2.2 Lipidy	36	Intermediární metabolismus II	98
Přehled	36	Regulační mechanismy I	100
Mastné kyseliny a tuky	38	Regulační mechanismy II	102
Glycerolipidy	40	3.3 Energetický metabolismus ...	104
Sfingolipidy	42	ATP	104
Isoprenoidy	44	Energetické spřáhování	106
Steroidy	46	Uchovávání energie	
2.3 Aminokyseliny	48	na membránách	108
Vlastnosti	48	Přehled	110
Proteinogenní aminokyseliny	50	Dehydrogenázy oxokyselin	112
Selenocystein a neproteinogenní		Citrátový cyklus	114
aminokyseliny	52	Metabolické funkce citrátového	
2.4 Peptidy a proteiny	54	cyklu	116
Přehled	54	Mitochondriální transport	118
Struktura proteinů	56	Dýchací řetězec	120
		Syntéza ATP	122
		Regulace energetického	
		metabolismu	124
		Patobiochemie	126

3.4	Metabolismus sacharidů	128	4.2	Membrány	198
	Přehled	128		Struktura a součásti	198
	Glykolýza	130		Transportní procesy	200
	Pentózový cyklus	132		Transportní proteiny	202
	Glukoneogeneze	134		Endocytóza a exocytóza	204
	Metabolismus glykogenu	136	4.3	ER a Golgiho aparát	206
	Regulace metabolismu sacharidů I	138		Stavba a funkce	206
	Regulace metabolismu sacharidů II	140		Třídění proteinů	208
	Patobiochemie	142		Syntéza proteinů na granulórním ER	210
3.5	Metabolismus lipidů	144		Zrání proteinů	212
	Přehled	144	4.4	Buněčné jádro a mitochondrie	214
	Odbourávání mastných kyselin: β-oxidace	146		Buněčné jádro	214
	Odbourávání mastných kyselin: vedlejší dráhy	148		Mitochondrie	216
	Biosyntéza mastných kyselin	150	4.5	Vezikuly	218
	Metabolismus mastných kyselin: další reakce	152		Lysozomy	218
	Biosyntéza složených lipidů	154		Peroxisomy	220
	Biosyntéza cholesterolu	156	4.6	Cytoskelet	222
	Patobiochemie	158		Složky	222
3.6	Metabolismus proteinů	160		Struktura a funkce	224
	Přehled	160		Motorické proteiny	226
	Proteolýza	162	5	Molekulární genetika	229
	Metabolismus dusíku	164	5.1	Kódování a exprese genetické informace	230
	Transaminace a deaminace	166		Přehled	230
	Odbourávání aminokyselin I	168		Geny a genomy	232
	Odbourávání aminokyselin II	170		Chromatin	234
	Cyklus močoviny	172		Epigenetika	236
	Biosyntéza aminokyselin	174		Enzymy modifikující nukleové kyseliny	238
	Patobiochemie	176		Replikace	240
3.7	Metabolismus nukleotidů	178		Transkripce	242
	Přehled	178		Kontrola transkripce	244
	Odbourávání nukleotidů	180		Zrání RNA	246
	Biosyntéza purinů a pyrimidinů	182		Genetický kód	248
	Biosyntéza nukleotidů	184		Translace I	250
	Patobiochemie	186		Translace II	252
3.8	Metabolismus porfyrinů	188		Antibiotika	254
	Biosyntéza hemu	188		Mutace a opravné mechanismy	256
	Odbourávání porfyrinů	190	5.2	Genové technologie	258
4	Buněčné organelly	193		Klonování DNA	258
4.1	Základy	194		Sekvenování DNA	260
	Stavba buňky	194		Polymerázová řetězová reakce (PCR)	262
	Součásti buňky a cytoplazma	196		Genové technologie v medicíně	264

6	Tkáně a orgány	267	6.7	Svaly	344
6.1	Trávicí systém	268		Svalová kontrakce	344
	Přehled	268		Řízení svalové kontrakce	346
	Trávicí sekrety	270		Metabolismus svalů	348
	Trávicí procesy	272		Patobiochemie	350
	Resorpce I	274	6.8	Pojivová tkáň	352
	Resorpce II	276		Kosti a zuby	352
	Patobiochemie	278		Kolageny	354
6.2	Krev	280		Extracelulární matrix I	356
	Složení a funkce	280		Extracelulární matrix II	358
	Plazmatické proteiny	282		Patobiochemie	360
	Lipoproteiny I	284	6.9	Mozek a smyslové orgány	362
	Lipoproteiny II	286		Přenos signálu v CNS	362
	Hemoglobin a transport			Klidový potenciál a akční	
	krevních plynů	288		potenciál	364
	Reaktivní formy kyslíku	290		Neurotransmitery	366
	Metabolismus erytrocytů	292		Receptory neurotransmiterů	368
	Acidobazická rovnováha	294		Metabolismus CNS	370
	Srážení krve (hemokoagulace)	296		Zrak	372
	Antikoagulace, fibrinolýza	298		Patobiochemie	374
	Krevní skupiny	300	6.10	Integrace metabolismu	376
	Patobiochemie	302		Integrace metabolismu I	376
6.3	Imunitní systém	304		Integrace metabolismu II	378
	Imunitní systém	304		Integrace metabolismu III	380
	Nespecifická imunitní odpověď	306		Integrace metabolismu IV	382
	Komplementový systém	308		Integrace metabolismu V	384
	Specifická imunitní odpověď	310	7	Výživa	387
	Aktivace T-buněk	312	7.1	Živiny	388
	Protilátky	314		Organické látky	388
	Patobiochemie	316		Minerální látky a stopové prvky	390
6.4	Játra	318		Metabolismus vápníku	392
	Funkce	318		Metabolismus železa	394
	Metabolismus sacharidů	320		Patobiochemie	396
	Metabolismus tuků	322		Vitaminy I	398
	Žlučové kyseliny	324		Vitaminy II	400
	Biotransformace	326	8	Signální systémy	403
	Systémy cytochromu P450	328	8.1	Přenos signálu	404
	Metabolismus etanolu	330		Přehled	404
	Patobiochemie	332		Membránové receptory	406
6.5	Tuková tkáň	334		Iontové kanály	408
	Funkce	334		Proteiny vázající GTP	
	Patobiochemie	336		(G-proteiny)	410
6.6	Ledviny	338		Druhý posel I	412
	Funkce	338		Druhý posel II	414
	Vylučování elektrolytů	340			
	Metabolismus	342			

Proteinkinázy a proteinfosfatázy ...	416	Tkáňové hormony a mediátory	442
Signální kaskády	418	Eikosanoidy	444
8.2 Hormonální systémy	420	Cytokiny	446
Základy	420	9 Růst a vývoj	449
Plazmatické koncentrace		9.1 Proliferační buněk	450
a hierarchie hormonů	422	Buněčný cyklus I	450
8.3 Lipofilní signální látky	424	Buněčný cyklus II	452
Mechanismus účinku	424	Apoptóza	454
Kortikosteroidy	426	Onkogeny	456
Pohlavní steroidy		Nádory	458
a menstruační cyklus	428	Cytostatika	460
Metabolismus steroidních		Viry	462
hormonů	430	10 Příloha	465
Hormony štítné žlázy	432	10.1 Zkratky a akronymy	466
8.4 Hydrofilní signální látky	434	10.2 Veličiny a jednotky	473
Inzulin	434	Rejstřík	475
Diabetes mellitus	436		
Další hormony	438		
Katecholaminy	440		

Kapitola

Základy

1

1.1	Chemie	2
1.2	Fyzikální chemie	16

Periodická soustava prvků

A. Biologicky významné prvky

V přírodě existuje 81 stabilních prvků. Patnáct z nich se vyskytuje ve všech živých bytostech, dalších 8–10 se nachází jen v některých organismech. Na protější straně je vyobrazena první polovina **periodické soustavy prvků**, která obsahuje všechny biologicky významné prvky. Kromě fyzikálních a chemických údajů (protonové číslo, relativní atomová hmotnost, příslušnost ke skupině a elektronová konfigurace) jsou zde uvedeny i informace o rozšíření těchto prvků v živé přírodě a o jejich výskytu v lidském těle.

Více než 99 % všech atomů v živočišném organismu představují pouhé čtyři prvky – vodík (H), kyslík (O), uhlík (C) a dusík (N). Vodík a kyslík jsou stavební prvky **vody**, jež sama o sobě tvoří 60–70 % hmotnosti buněk (str. 196). Spolu s uhlíkem a dusíkem jsou vodík a kyslík rovněž hlavními složkami **organických sloučenin**, které se účastní většiny životních pochodů. Mnohé biomolekuly obsahují navíc ještě síru (S) a fosfor (P). Výše uvedené prvky se označují jako **makroelementy**, jsou nepostradatelné pro život.

Druhou biologicky důležitou skupinu prvků, z níž však pochází jen asi 0,5 % všech atomů v těle, tvoří téměř výhradně anorganické ionty. K těmto tzv. **elektrolytům** patří *alkalické kovy* sodík (natrium, Na) a draslík (kalium, K), *kovy alkalických zemin* hořčík (magnézium, Mg) a vápník (kalcium, Ca). Výhradně v ionizované formě se pak v buňkách vyskytuje *halový prvek* chlór (Cl). Všechny ostatní životně důležité prvky jsou přítomny v tak malých množstvích, že se označují jako **stopové prvky** (str. 390). Řadí se k nim převážně kovy z přechodných (tranzitivních) skupin jako např. železo (Fe), zinek (Zn), měď (Cu), kobalt (Co) nebo mangan (Mn). Mezi nepostradatelné stopové prvky lze počítat i několik *nekovů* jako jod (I) či selen (Se).

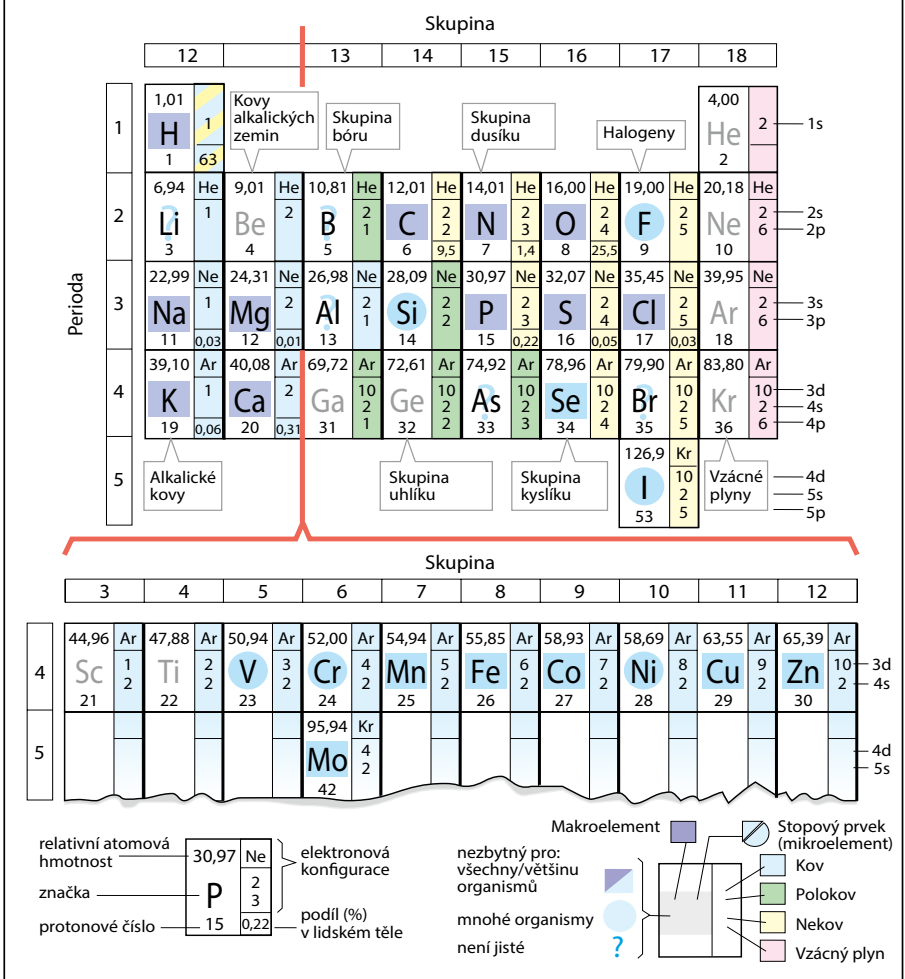
B. Elektronové konfigurace

Chemické vlastnosti atomů a typy vazeb, jimiž se atomy vzájemně spojují, záleží na stavbě jejich elektronového obalu. Na obr. A jsou proto rovněž uvedeny i **elektronové konfigurace** prvků, na obr. B jsou pak vysvětleny používané symboly a zkratky. Podrobněji se touto problematikou zabývají učebnice chemie.

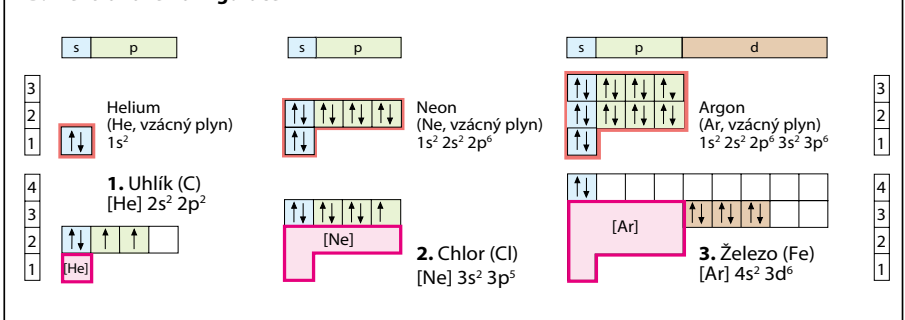
Přípustné stavy elektronů atomu se nazývají **orbitaly**. Označují se číslicí, tzv. hlavním kvantovým číslem, a písmenem (např. s [sharp], p [principal] nebo d [diffuse], pozn. překl.). Se stoupajícím elektronovým číslem elektrony jednotlivé orbitály postupně obsazují, přičemž v každém orbitálu mohou být nejvýše dva elektrony, jež musejí mít opačně orientované „spiny“. Na obr. A je tak u každého prvku uvedeno rozdělení elektronů v orbitalech. Např. šest elektronů uhlíku (obr. B1) obsazuje orbitály 1s, 2s a dva orbitály 2p. Naplněný orbital 1s má stejnou elektronovou konfiguraci jako vzácný plyn helium (He), a proto je tato oblast elektronového obalu uhlíku na obr. A označena zkráceně jako „He“. Pod ní jsou udány počty elektronů v ostatních naplněných orbitalech vyjmenovaných na pravém okraji (v případě uhlíku v orbitalech 2s a 2p). Elektronový obal chloru (obr. B2) se např. skládá z části totožné s neonem a ze sedmi dalších elektronů v orbitalech 3s a 3p. V železu (obr. B3), v přechodném kovu z první vedlejší skupiny, je orbital 4s již obsazen, ačkoli orbital 3d není ještě zaplněn. Právě tyto ne zcela zaplněné orbitály d se pak podílejí na mnoha reakcích přechodných kovů, např. na tvorbě komplexů s bázeňmi nebo na redoxních reakcích.

Obzvláště stabilní elektronová konfigurace vzniká, je-li u prvků druhé a třetí periody vnější slupka plně obsazena osmi elektrony („**oktetové pravidlo**“). Je tomu tak např. u vzácných plynů, ale i u iontů, jako jsou Cl^- ($3s^2 3p^6$) nebo Na^+ ($2s^2 2p^6$). Pouze vodíku a heliu stačí jen dva elektrony, aby zcela zaplnily vnější orbital 1s, a tím rovněž dosáhly stabilní elektronové konfigurace.

A. Biologicky významné prvky



B. Elektronové konfigurace



Obr. 1.1 Periodická soustava prvků

Chemická vazba

A. Typy vazeb

Chemické vazby vznikají částečnou nebo úplnou výměnou valenčních elektronů mezi atomy. V tabulce jsou uvedeny důležité typy vazeb a jejich molekulární podstata.

B. Hybridizace orbitalů

Kovalentní vazby mezi dvěma nekovovými atomy vznikají, když se orbitály (str. 2) obou atomů sloučí do **molekulového orbitalu** obsazeného vždy jedním elektronem zúčastněných atomů. Čtyři vazebné elektrony uhlíku obsazují orbitály $2s$ a $2p$. Orbital $2s$ je kulově symetrický, kdežto tři orbitály $2p$ ve tvaru dvou rotačně symetrických laloků („činky“) směřují podél os x , y a z . Dalo by se tudíž očekávat, že jeden atom uhlíku vytvoří nejméně dva různé typy molekulových orbitalů. Skutečnost, že tomu tak není, je způsobena jevem označovaným jako **hybridizace** (energetické sjednocení, pozn. překl.) **orbitalů**. Kombinací orbitalu s a tří orbitalů p atomu uhlíku vznikají čtyři ekvivalentní do čtyřstěnu (tetraedricky) uspořádané atomové orbitály sp^3 (**sp^3 hybridizace, 1a**). Překrývají-li se tyto orbitály s orbitalem $1s$ atomů vodíku, vytvoří se čtyři ekvivalentní molekulové orbitály σ (sigma; **1b**). Uhlík proto může mít čtyři vazby – je čtyřvazný. Podobně jako čtyři vazby σ neboli čtyři **jednoduché vazby** v metanu (CH_4) existují jednoduché vazby i mezi dalšími nekovovými atomy. Tetraedrickou strukturu mají např. hydrogenfosfátový (HPO_4^{2-}) či amonný ion (NH_4^+) (**1c**).

Druhý typ hybridizace orbitalů při tvorbě molekulových orbitalů zahrnuje vedle orbitalu $2s$ jen dva ze tří orbitalů $2p$ (**2a**). Tento typ se proto označuje jako **hybridizace sp^2** . Vznikají při ní tři ekvivalentní hybridní orbitály sp^2 , které leží v jedné rovině a zaujímají vzájemně úhel asi 120° . Zbývající orbital $2p_x$ je orientovaný kolmo na tuto rovinu. Na rozdíl od sp^3 hybridizovaných atomů vytvářejí sp^2 hybridizované atomy dvě různé vazby, když se slučují do molekulových orbitalů (**2b**): tři sp^2 orbitály vytvářejí jednoduché σ -vazby, jak je popsáno výše. Elektrony v obou orbitalech $2p_x$

(π elektrony) navíc vstupují do jednoho dalšího, podlouhlého molekulového orbitalu π , jenž leží nad a pod rovinou σ -vazeb. **Dvojně vazby** tedy sestávají z jedné σ -vazby a jedné π -vazby a na rozdíl od jednoduchých vazeb nejsou volně otáčivé, protože rotace by molekulový orbital π zničila. Všechny atomy leží v jedné rovině (**2c**), nado se zde projevuje *cis-trans* izomerie (str. 6). V biomolekulách jsou dvojně vazby $C=C$ a $C=O$ časté. Vazby $C=N$ se nalézají např. v aldiminech, v tzv. Schiffových bázích (str. 166). Trojně vazby, které vznikají hybridizací sp , jsou v biomolekulách naopak velmi vzácné.

C. Mezomerie

Mnohé molekuly s více dvojnými vazbami nejsou zdaleka tak reaktivní, jak by se čekalo, protože dvojně vazby se v nich nedají jednoznačně lokalizovat. Jejich orbitály π se totiž neprostríhají jen v prostoru mezi atomy spojenými dvojnou vazbou, nýbrž tvoří jeden společný, rozsáhlý **molekulový orbital π** (zelený). Podobné struktury jsou označovány jako **mezomery**, protože se skutečné vazebné poměry v nich nedají uspokojivě znázornit tradičními vzorci. Zobrazují se pak – jako na obrázku – **hraniční struktury** spojené oboustrannými šipkami, v nichž jsou π elektrony přiřazeny určitým atomům nebo delokalizované orbitály symbolizují čárkované linie nebo kruhy. K mezomerním systémům patří např. karboxylátové anionty (**1**) a mezomerní kruhové systémy, které se označují jako **aromatické**. Známý aromát je benzen, v jehož kruhu je delokalizováno šest π elektronů (**2**).

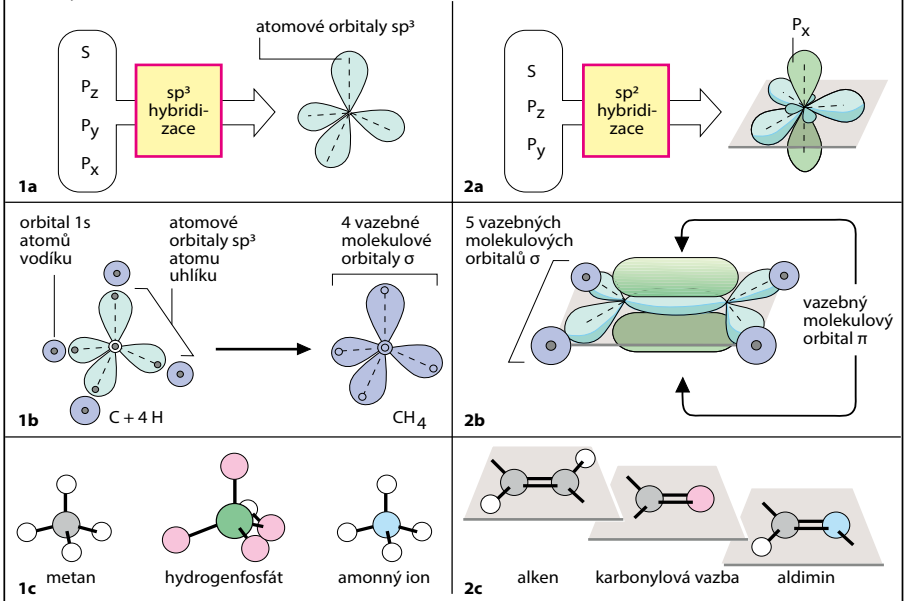
D. Heterocykly

Kruhové systémy, které vedle uhlíku obsahují i další typy atomů (tzv. heteroatomy), jsou označovány jako **heterocykly**. Obrázek ukazuje biochemicky důležité heterocykly a jejich výskyt. U aromatických kruhů jsou elektronové páry účastníci se mezomerie znázorněny modře. Podle tzv. Hückelova pravidla jsou kruhy aromatické, obsahují-li v molekulovém orbitalu $\pi 4n + 2$ elektrony, např. 6π elektronů pro $n = 1$ a 10π pro $n = 2$.

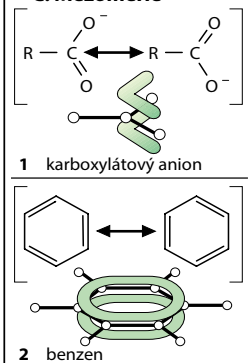
A. Typy vazeb

typ vazby	zakládá se na...	příklady
kovalentní vazba (spojení atomů)	...společných vazebných elektronech v molekulových orbitalech	organické sloučeniny
polární vazba	...tvorbě částečných nábojů v důsledku rozdílné elektronegativity	vodíkové můstky
iontová vazba	...elektrostatické přitažlivosti mezi úplně ionizovanými atomy	solí, např. NaCl, hydroxyapatit
kovová vazba	...volně pohyblivých elektronech v krystalické mřížce z kovových iontů	v biochemii nemá význam

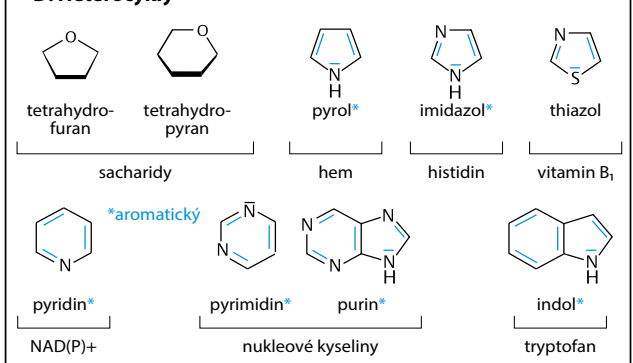
B. Hybridizace orbitalů



C. Mezomerie



D. Heterocykly



Obr. 1.2 Chemická vazba

Izomerie

A. Definice izomerie

Jako **izomery** se označují molekuly, které obsahují stejné atomy ve stejném počtu (tzn. mají stejný *sumární vzorec*), ale liší se svou strukturou. Je-li odlišné spojení atomů v molekule, jedná se o **konstituční izomery**. Příklady konstitučních izomerů jsou leucin a isoleucin (str. 50) nebo citrát a isocitrát (str. 114). **Stereoizomery** se liší prostorovým uspořádáním substituentů vzhledem k vazbě (B, C), nebo izomerie spočívá v přítomnosti chirálního centra v molekule (D). Pokud se stereoizomery chovají jako obraz a jeho odraz v zrcadle, mluví se o **enantiomerech**, všechny ostatní stereoizomery se označují jako **diastereoizomery**.

B. Cis-trans izomerie

(též *E/Z izomerie*, pozn. překl.)

Dvojně vazby se nemohou volně otáčet (rotovat). Nesou-li atomy spojené dvojnou vazbou různé substituenty, jsou možné dvě různé orientace těchto skupin. V dikarboxylové **kyselině fumarové** (str. 114), která je meziproduktem v citrátovém cyklu, leží karboxylové skupiny na *různých* stranách dvojně vazby (poloha E [z německého *entgegen* = proti, pozn. překl.] čili *trans*), kdežto v izomerní **kyselině maleinové**, která se v metabolismu živočichů nevyskytuje, jsou karboxylové skupiny na *téže* straně vazby (poloha Z [z německého *zusammen* = společně, pozn. překl.] neboli *cis*). *Cis-trans* izomery (**geometrické izomery**, starší název, pozn. překl.) se zřetelně liší svými chemickými a fyzikálními vlastnostmi, např. bodem tání či hodnotami pK_a . Jejich vzájemná přeměna je možná jen chemickou reakcí, viz např. *cis-trans* izomerace prolinu (str. 212).

C. Konformery

Molekulové formy, které vznikají rotací kolem vazeb umožňujících volné otáčení (např. jednoduché vazby C-C), se nazývají **konformery**. I malé molekuly tak mohou v roztoku nabývat mnoha velmi rozdílných konformací. Znázorněné konformery **kyseliny jantarové** (anion skupinát, pozn. překl.) mají podobné uspořádání atomů jako kyselina fumarová (*trans* izomer, pozn. překl.), resp. ma-

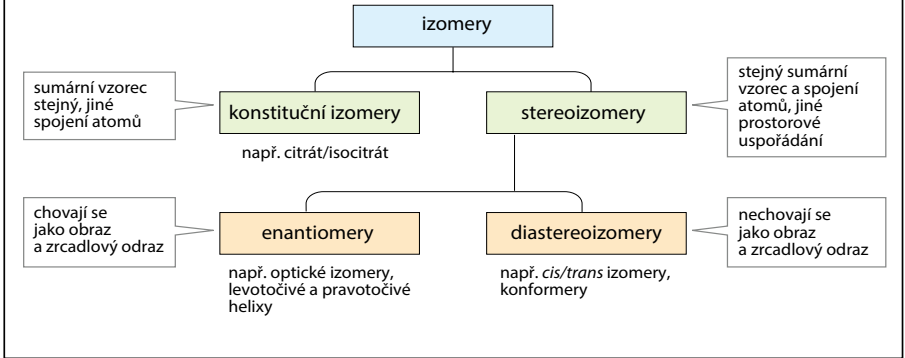
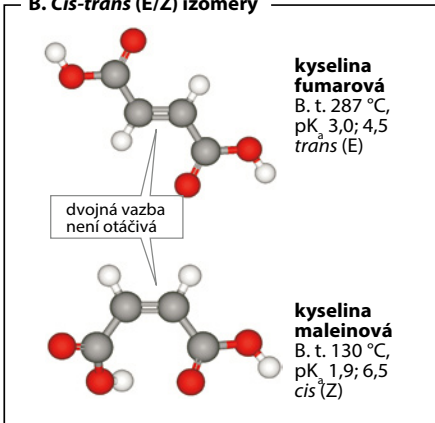
leinová (*cis* izomer, pozn. překl.). V roztoku se tato uspořádání objevují spolu s mnoha dalšími, přičemž konformace 1 (nahore) je kvůli většímu odstupu COOH skupin výhodnější, a proto častější. Biologicky aktivní makromolekuly jako proteiny nebo nukleové kyseliny obsahují tisíce volně otáčivých vazeb a teoreticky proto mohou zaujímat ohromné množství konformací. Většinou se však vyskytují jen v jedné dobře definované („*nativní*“) konformaci (str. 60), kterou stabilizují interakce v molekule (str. 68). Pokud se nativní konformace makromolekuly **denurací** ztratí, zmizí tím i její biologická aktivita.

D. Optické izomery

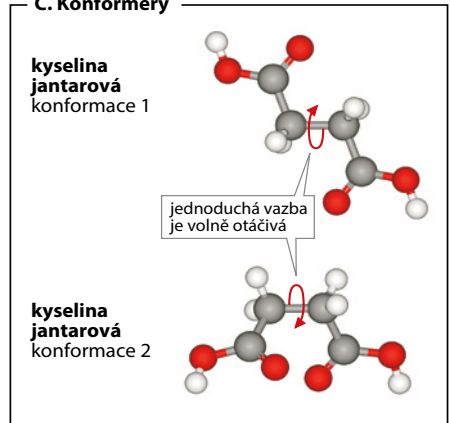
Další typ izomerie vzniká, obsahuje-li molekula chirální centrum, nebo je celá chirální. Chiralita (z řečtiny *cheir* = ruka) vede k tomu, že existují struktury, které se chovají jako obraz a jeho odraz v zrcadle a nelze je otočit tak, aby se shodovaly (*zrcadlové izomery*). Nejčastější příčinou chirálního chování je přítomnost nasyceného atomu uhlíku se čtyřmi různými substituenty. Sloučenina pak existuje ve dvou formách (**enantiomerech**) s různou **konfigurací**. Enantiomery téže sloučeniny mají velmi podobné chemické vlastnosti a dají se chemicky jen obtížně rozdělit. K rozlišení se využívá skutečnosti, že enantiomery stácejí rovinu polarizovaného světla různým směrem (**optická aktivita**, udává se jako specifická rotace $[\alpha]$ ve stupních, °).

Enantiomery téže molekuly se často označují jako D a L-forma (**D/L systém**, nahore). Pravootočivá kyselina L-mléčná ($[\alpha] > 0$), kterou produkují mikroorganismy, se vyskytuje u zvířat (str. 130), levotočivá kyselina D-mléčná ($[\alpha] < 0$) je v mléčných produktech. Jednoznačné přiřazení konfigurace dovoluje **R/S systém** (dole). Na chirální centrum se nejdříve vynesou substituenty v pořadí podle protonového čísla atomu přímo spojeného s centrem (zde: 1 = OH, 2 = COOH, 3 = CH₂, 4 = H). Pak se na tetraedr hledí ze směru ligandu s nejnižší prioritou, tj. substituent 4 (zde H) leží vzadu. Probíhá-li nyní kružnice z 1 přes 2 na 3 ve směru hodinových ručiček, jedná se o R-formu, jinak jde o S-formu. Ekvimolární směs enantiomerů se označuje jako **racemát**.

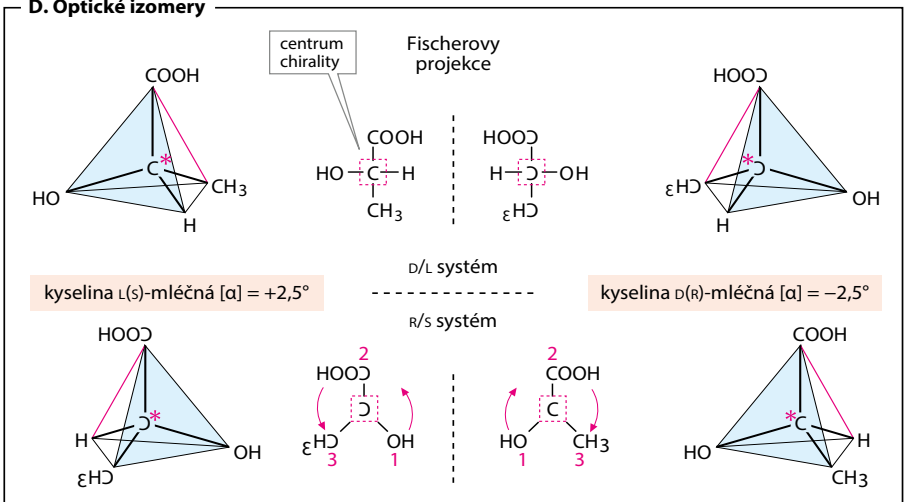
A. Definice izomerie

B. *Cis-trans (E/Z)* izomery

C. Konformery



D. Optické izomery



Obr. 1.3 Izomerie

Skupiny látek

A. Významné skupiny sloučenin

Biomolekuly jsou většinou deriváty („odvozeniny“) jednoduchých sloučenin nekovů uhlíku (C), kyslíku (O), dusíku (N), síry (S) a fosforu (P). V biochemii významné sloučeniny obsahující kyslík, dusík či síru se zpravidla dají formálně odvodit od jejich hydridů (sloučenin s vodíkem), tzn. od H_2O , NH_3 a H_2S . Fosfor se v biologických systémech vyskytuje téměř výhradně ve formě derivátů kyseliny fosforečné (H_3PO_4).

Nahradí-li se formálně v hydridech nekovů jeden nebo dva atomy vodíku jinými skupinami, např. alkylovými zbytky, vznikají odvozené sloučeniny typu $R-XH_{n-1}$, $R-XH_{n-2}-R$ atd. Z vody se tak např. odvozují **alkoholy** ($R-OH$), resp. **étery** ($R-O-R$), z amoniaku (NH_3) primární **aminy** ($R-NH_2$), sekundární aminy ($R-NH-R'$) a terciární aminy ($R-N-R'R''$), kdežto ze sirovodíku (H_2S) **thioly** ($R-SH$) a thioétery ($R-S-R'$). V mnoha organických sloučeninách se jako substituenty nacházejí polární skupiny jako $-OH$ či $-NH_2$, které jsou mnohem reaktivnější než uhlovodíkové kostry, k nimž jsou připojeny. Označují se proto jako **funkční skupiny**.

Oxidací jmenovaných sloučenin vznikají nové funkční skupiny. Např. oxidací thiolu se získá **disulfid** ($R-S-S-R$). Dvojnásobnou oxidací primárního alkoholu ($R-CH_2-OH$) vzniká nejdříve **aldehyd** ($R-C(O)-H$), pak **karboxylová kyselina** ($R-C(O)-OH$), kdežto oxidace sekundárního alkoholu vede ke vzniku **ketonu** ($R-C(O)-R'$). Pro aldehydy a ketony je charakteristická karbonylová skupina ($C=O$).

Adicí aminu na karbonylovou skupinu aldehydu vzniká po odštěpení vody **aldimin** (není zobrazen). Aldiminy jsou meziprodukty v metabolismu aminokyselin a slouží mj. spojení aldehydů s aminoskupinami v proteinech (str. 166). Adicí alkoholu na karbonylovou skupinu aldehydu vzniká **poloacetal** (hemiacetal, $R-O-C(H)OH-R$). K poloacetalům patří např. kruhové formy cukrů

(str. 28). Oxidací poloacetalů vznikají estery karboxylových kyselin.

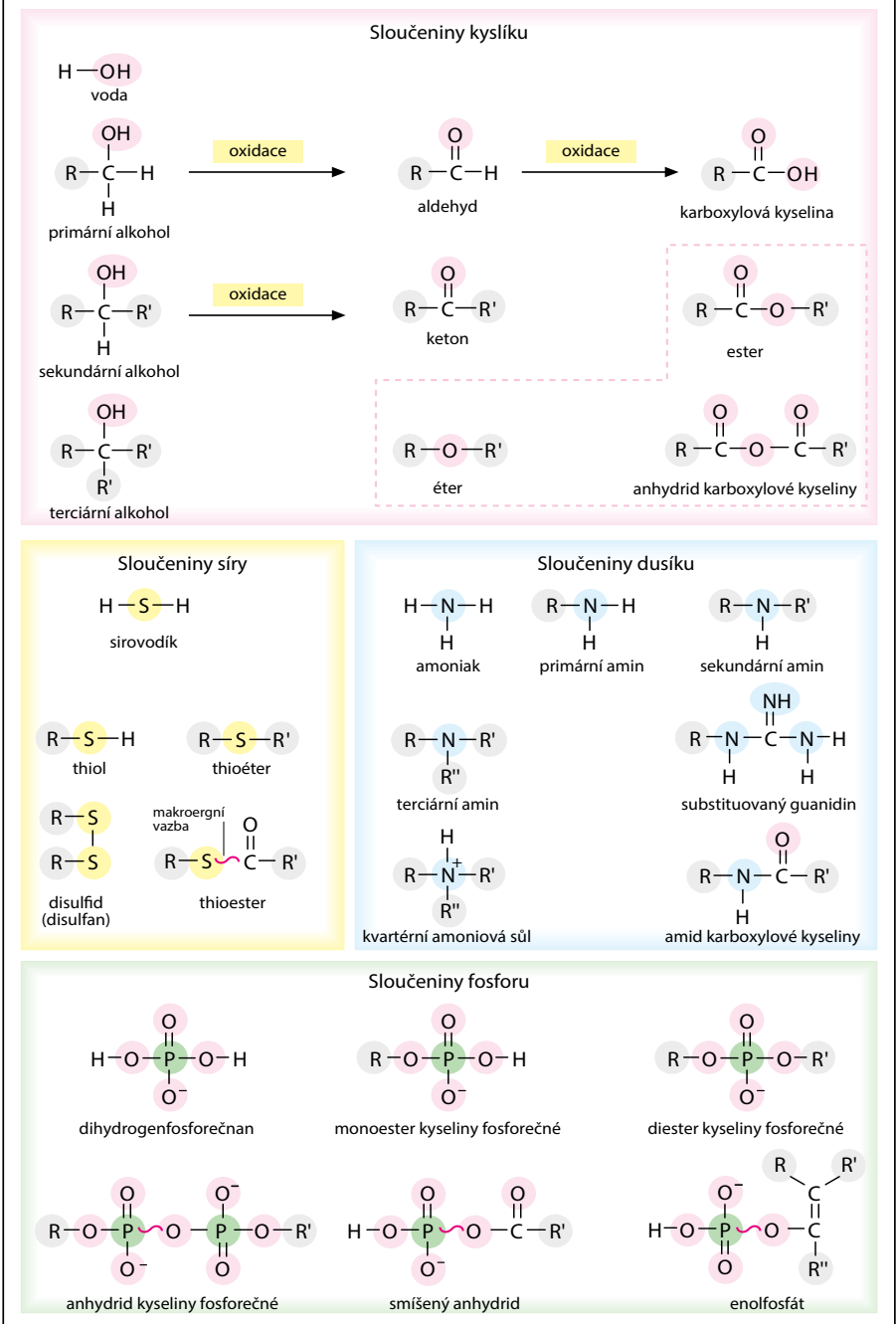
Zvláště důležité jsou **karboxylové kyseliny** a jejich deriváty, které lze formálně získat výměnou OH skupiny za jiné skupiny. Ve skutečnosti však takové deriváty vznikají nukleofilní substitucí (str. 10) aktivovaných intermediárních sloučenin za odštěpení vody. Z karboxylových kyselin a alkoholů tak vznikají **estery karboxylových kyselin** ($R-O-C(O)-R'$). Patří k nim např. tuky (str. 38). Z karboxylové kyseliny a z thiolu se analogicky získají **thioestery** ($R-S-C(O)-R'$). Thioestery hrají význačnou roli v metabolismu karboxylových kyselin. Nejznámější sloučeninou tohoto typu je acetyl-CoA (str. 88).

Z karboxylových kyselin a z primárních aminů vznikají **amidy karboxylových kyselin** ($R-NH-C(O)-R'$). Jelikož jsou aminokyselinové stavební kameny peptidů a proteinů spojeny amidovou vazbou, nazývá se tento typ vazby rovněž **peptidová vazba** (str. 56).

Kyselina fosforečná (H_3PO_4) je trojsytná kyselina, tzn. že obsahuje tři hydroxylové skupiny, které mohou odštěpovat H^+ ionty. Za fyziologických podmínek je nejméně jedna z těchto tří skupin úplně disociována. Obě další mohou reagovat s alkoholy. Vznikají tak monoestery ($R-O-P(O)(O)-OH$), resp. diestery ($R-O-P(O)(O)-O-R'$) kyseliny fosforečné. **Monoestery kyseliny fosforečné** se nalézají např. v metabolismu sacharidů (str. 28), kdežto **diesterové sloučeniny kyseliny fosforečné** jsou ve fosfolipidech (str. 40) a v nukleových kyselinách (str. 64).

Sloučeniny vzniklé reakcí dvou různých kyselin mezi sebou se označují jako **anhydridy kyselin**. K vytvoření anhydridové vazby (str. 104) je nutné dodat velké množství energie. Anhydridové vazby kyseliny fosforečné proto hrají význačnou roli v uchovávání a v uvolňování chemické energie (str. 106) v buněčném metabolismu. Smíšené anhydridy kyseliny fosforečné a karboxylových kyselin nebo enolfosfáty jsou „makroergní metabolity“ (str. 106).

A. Významné skupiny sloučenin



Obr. 1.4 Skupiny látek

Chemické reakce

Chemické reakce jsou děje, při nichž se elektrony nebo skupiny atomů připojují na molekuly, vyměňují se mezi molekulami nebo se uvnitř molekul přesouvají. Na několika jednoduchých příkladech jsou zde uvedeny nejdůležitější typy reakcí organické chemie. Přesuny elektronů jsou vyznačeny červenými šipkami.

A. Redoxní reakce

Při oxidačně redukčních (redoxních) reakcích (str. 12) se **přenášejí elektrony** z jedné molekuly (z redukčního činidla) na druhou (na oxidační činidlo). Často se při tom **přenášejí** i jeden nebo dva protony, rozhodujícím kritériem pro redoxní povahu děje je však právě přenos elektronu. Redukční činidlo se během reakce oxiduje, zatímco oxidační činidlo se redukuje. Na obrázku je znázorněna oxidace alkoholu na aldehyd, resp. redukce aldehydu na alkohol. V reakci se přenáší jeden *hydridový ion* (dva elektrony a jeden proton; str. 12), který přechází z alkoholu na oxidační činidlo A. Přebytečný proton se naváže na bázi B, která funguje jako katalyzátor (str. 20). Při redukci aldehydu jako redukční činidlo slouží A-H, jako katalyzátor se účastní kyselina H-B.

B. Acidobazické reakce

Při acidobazických reakcích (str. 14) se na rozdíl od redoxních reakcí nepřenesou elektrony, nýbrž **protony (H⁺ ionty)**. Při disociaci kyseliny (zde kyselina chlorovodíková, HCl) slouží jako akceptor protonů (zásada) voda, která tím přechází v oxoniový (hydroniový) ion H₃O⁺. Při zpětné reakci se voda chová naopak jako kyselina a protonuje konjugovanou bázi Cl⁻.

Kdyby s vodou reagovala zásada NH₃ (amoniak), vznikl by hydroxylový ion (OH⁻) a jako konjugovaná kyselina amonny ion (NH₄⁺).

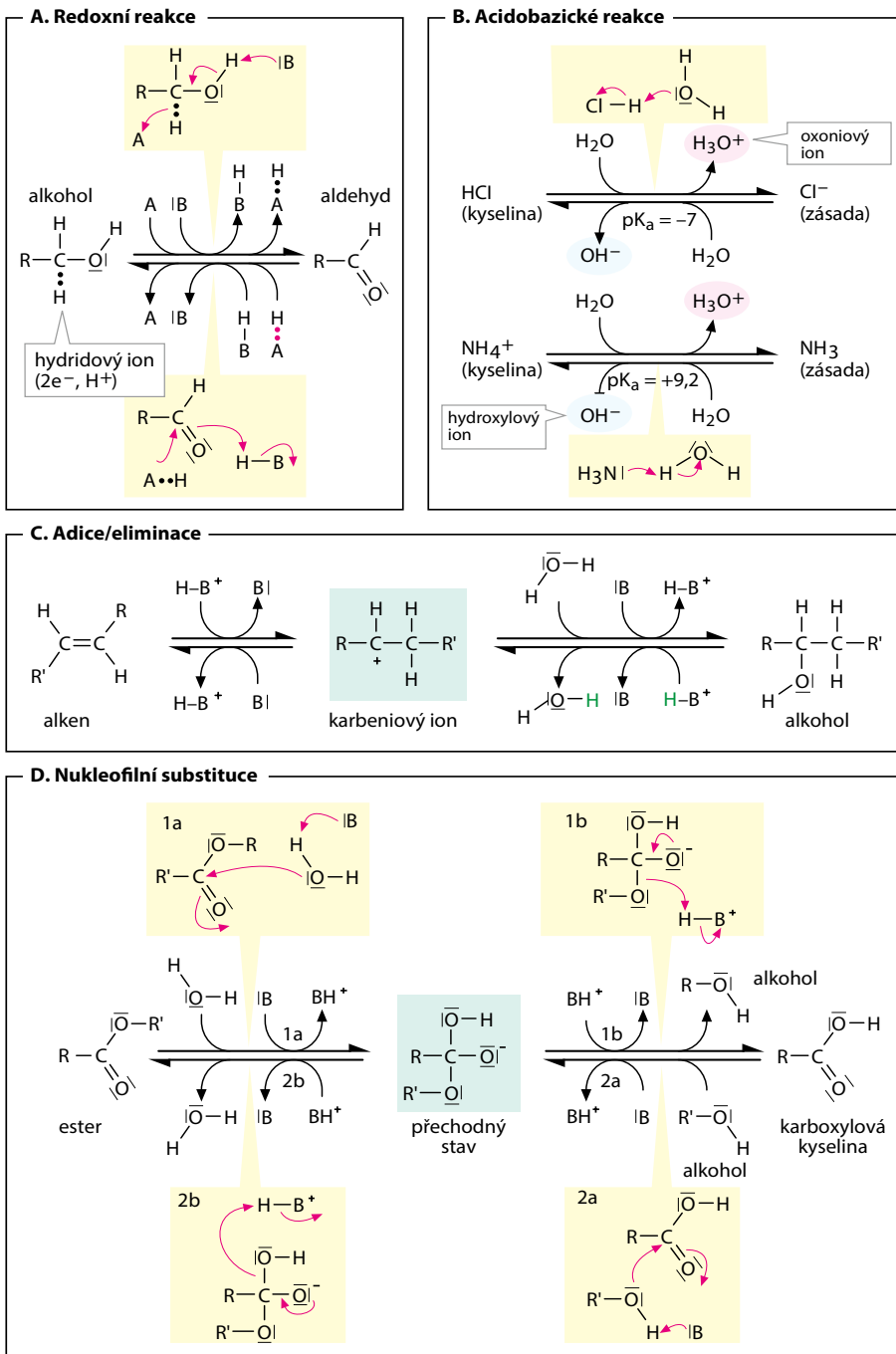
C. Adice/eliminace

Reakce, při nichž se atomy nebo molekuly připojují na vícenásobné vazby, se označují jako **adice**. Jejich opak, tzn. odštěpení molekul za vzniku dvojnásobné vazby, se jmenuje **eliminace**. Při adici vody na alken se na výchozí sloučeninu (edukt) nejdříve přenesou proton. Na vzniklý nestabilní meziproduct, *karbeniový ion*, se následně připojí voda, načež odštěpením protonu vznikne alkohol. Eliminace vody z alkoholu (*dehydratace*) probíhá podobně za kyselých katalýz přes stejný meziproduct jako adice.

D. Nukleofilní substituce

Reakce, při nichž se jedna funkční skupina nahrazuje jinou, se označují jako **substituce**. Podle průběhu se rozlišuje *nukleofilní* a *elektrofilní substituce* (viz učebnice chemie). Nukleofilní substituce začínají adicí jedné molekuly na druhou, po níž následuje eliminace nahrazené skupiny. Jako příklad tzv. mechanismu S_N2 může sloužit hydrolyza esteru na alkohol a kyselinu, resp. esterifikace kyseliny alkoholem. Oba děje usnadňuje výrazná polarita dvojnásobné vazby C=O. Při esterové hydrolyze, jejíž mechanismus je zobrazen, odejme katalyticky účinná báze B molekule vody proton. Vzniklý, silně nukleofilní ion OH⁻ atakuje kladně nabitý karbonylový uhlík esteru (**1a**), čímž vzniká nestabilní, sp³-hybridizovaný *přechodný stav*. Následně se buď eliminuje voda (**2b**) za opětovného vzniku esteru, anebo dojde k eliminaci alkoholu R-OH (**1b**) za vzniku volné kyseliny. Při esterifikaci (**2**) probíhá tentýž proces obráceným směrem.

Při **přesmyku** (izomerace, není zobrazeno) se přesouvají skupiny uvnitř jedné a téže molekuly. Jako příklady z biochemie lze uvést izomeraci fosforylovaných cukrů (str. 128) nebo přesmyk metylmalonyl-CoA na sukcinyl-CoA (str. 170).



Obr. 1.5 Chemické reakce

Redoxní děje

A. Redoxní reakce

Redoxní reakce (viz i str. 10) jsou přeměny, při nichž si reakční partneri vyměňují elektrony. Podobně jako u acidobazických reakcí se jich vždycky účastní dvojice sloučenin. Takové dvojice se označují jako **redoxní systém**. Jeho složky (A_{ox} a A_{red}) se liší počtem elektronů, které obsahují. Složka bohatší na elektrony (A_{red}) se nazývá **redukováná**, složka chudší na elektrony (A_{ox}) je **oxidovaná forma** konkrétní sloučeniny. Tzv. **redoxní potenciál** E systému je míra jeho tendence k výměně elektronů, tzn. jeho snahy elektrony vydávat, resp. přijímat. **Nernstova rovnice** ho vyjadřuje prostřednictvím standardního potenciálu E^0 nezávislého na koncentraci obou složek systému. Měří se ve voltech (V). Před sebou má znaménko, může být tedy záporný, nebo kladný vůči referenčnímu potenciálu tabelovanému jako nula.

Při **redoxních reakcích** předává redukováná forma systému (**redukční činidlo**, B_{red}) elektrony oxidované formě druhého systému (**oxidační činidlo**, A_{ox}). Redukční činidlo se tím oxiduje a oxidační činidlo se redukuje. Každé redukční činidlo může redukovat pouze některé jiné systémy. Rozdíly potenciálů mezi dvěma redoxními systémy lze měřit tzv. **galvanickými články**. Je to znázorněno na příkladu reakce pyruvát + NADH + H^+ → laktát + NAD⁺. Za normálních podmínek má systém NAD⁺/NADH + H^+ zápornější potenciál. Zpětná reakce (laktát + NAD⁺ → pyruvát + NADH + H^+) proto v tomto případě není možná. Redoxní soustavy lze podle jejich redoxních potenciálů uspořádat do tzv. **redoxních řad**. Přenosy elektronů mohou probíhat spontánně jen tehdy, je-li redoxní potenciál donoru **zápornější** než redoxní potenciál akceptoru (viz např. dýchací řetězec, str. 120).

B. Standardní potenciály

V tabulce jsou uvedeny standardní potenciály biologicky důležitých redoxních systémů. Za standardních podmínek (všechny koncentrace včetně

koncentrace H_2O^+ jsou $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) je potenciál systému $[2 H^+/H_2]$ tabelárně stanoven jako $E^0 = 0 \text{ V}$. V biochemii se většinou používají obdobné potenciály E^0 při $\text{pH} = 7$.

C. Biologické redoxní systémy

Většinu redoxních reakcí v buňce katalyzují enzymy, které spolupracují s rozpuštěnými nebo s vázanými redoxními kofaktory.

Některé z těchto kofaktorů obsahují jako redoxně aktivní složky **ionty kovů**. V těchto případech se většinou přenášejí jednotlivé elektrony (e^-), čímž kovový ion mění své mocenství. Při tom se často objevují nepárové elektrony, které však zůstávají v orbitalech d (str. 2), a proto nejsou tak nebezpečné jako jednotlivé elektrony v nekovových atomech („volné radikály“, viz dole).

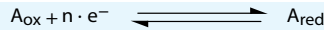
Jiné redoxní systémy sestávají z **disulfidů** (R-S-S-R) a z odpovídajících **thiolů** (R-SH). K redukci disulfidů jsou nutné $2 e^-$ a $2 H^+$. Přenos probíhá ve dvou dílčích krocích, přičemž jako meziprodukt vzniká vysoce reaktivní thiolový radikál. V buňce existují speciální ochranné systémy, které dokážou volné radikály zneškodňovat (str. 290). K úplné redukci **flavinů** FMN a FAD (str. 86) jsou také třeba $2 e^-$ a $2 H^+$, přičemž jako meziprodukt vzniká **semichinonový radikál**.

Při redukci, resp. při oxidaci **systému chinon/chinol** se jako meziprodukty rovněž vyskytují volné radikály, jež však nejsou tak reaktivní jako flavinové radikály.

Pyridinové nukleotidy NAD⁺ a NADP⁺ (str. 86) fungují jako volné kofaktory. Oxidované koenzymy obsahují aromatický nikotinamidový kruh, v němž je kladný náboj delokalizován. **Hraniční struktura** zobrazená vpravo obsahuje v *p*-pozici k atomu dusíku jeden kladně nabitý atom uhlíku postrádající jeden elektron. Pokud se na toto místo aduje **hydridový ion** (H^-), vzniknou redukováne formy NADH, resp. NADPH. Radikálové meziprodukty se v tomto případě nevyskytují. Jelikož se současně uvolňuje jeden H^+ ion, je korektní označení redukováných pyridinových nukleotidů NAD(P)H + H^+ - nikoliv NAD(P)H₂.

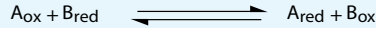
A. Redoxní reakce

pro redoxní systém

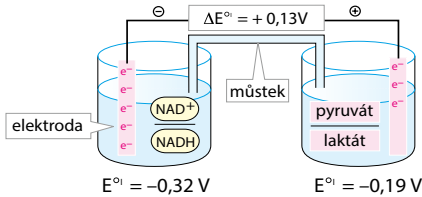


$$E = E^\circ + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{[A_{\text{Ox}}]}{[A_{\text{red}}]}$$

pro redoxní reakci



$$\Delta E = E_{\text{akceptor}} - E_{\text{donor}} \quad \Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta E$$

**B. Standardní potenciály**

redoxní systém	n	E° [V] pH 0	E°' [V] pH 7
feredoxin Fe ³⁺ /Fe ²⁺	1	-0,43	-0,43
H ⁺ /½ H ₂	1	0	-0,41
NAD(P) ⁺ /NAD(P)H+H ⁺	2	+0,09	-0,32
liponamid _{ox} + 2H ⁺ / liponamid _{red}	2	+0,21	-0,23
pyruvát + 2H ⁺ /laktát	2	+0,24	-0,19
FAD(FMN)/FADH ₂ (FMNH ₂)	2	+0,22	-0,13*
GSSG/2 GSH + 2H ⁺	2	+0,31	-0,10
fumarát/sukcinát + 2H ⁺	2	+0,38	-0,03
ubichinon + 2H ⁺ /ubichinol	2	+0,51	+0,13
Cyt c (Fe ³⁺)/Cyt c (Fe ²⁺)	1	+0,24	+0,24
½ O ₂ + 2H ⁺ /H ₂ O	2	+1,23	+0,82

GSH – glutathion; GSSG – disulfid glutathionu
*) závisí na okolní bílkovině

C. Biologické redoxní systémy

1e ⁻	kovové komplexy	
1e ⁻ 1H ⁺	disulfid/ 2 thiohy	
	flavin	
	chinon/ hydro- chinon	
1H ⁻	NAD(P) ⁺	

Obr. 1.6 Redoxní děje

Kyseliny a zásady

A. Kyseliny a zásady

Kyseliny jsou podle Brønstedtovy definice látky, které mohou odštěpovat vodíkové ionty (protony, H^+ ionty), kdežto **zásady (báze)** jsou sloučeniny, které mohou protony přijímat. Samotná voda se může chovat jako zásada, nebo jako kyselina, a proto může zvyrazňovat kyselé, resp. bazické vlastnosti rozpuštěných látek. Ve vodném roztoku kyselina HA odevzdává proton do rozpouštědla, čímž vznikají anion kyseliny A^- a protonovaná molekula vody (**oxoniový ion** H_3O^+ ; většinou označovány jednoduše jako „ H^+ “). Zásady naopak ionty H^+ od molekul vody přebírají. Vznikají při tom **hydroxylové ionty** OH^- (str. 10) a protonované báze (není zobrazeno).

Použije-li se na acidobazickou reakci zákon o zachování hmoty, pak jako rovnovážná konstanta vychází **disociační konstanta** K_a . Vyjádří-li se koncentrace H^+ a hodnota K_a formou záporných dekadických logaritmů pH a pK_a , získá se **Hendersonova-Hasselbalchova rovnice**. Ta popisuje míru disocie kyseliny v závislosti na **hodnotě pH**. Jejím grafickým znázorněním je **titrační křivka** kyseliny (dole). **Hodnota pK_a** systému odpovídá hodnotě pH v inflexním bodu křivky.

B. Konjugované páry

Acidobazických reakcí se účastní vždy **páry** složené z **kyseliny** a z příslušné **konjugované zásady**. Mírou **síly kyseliny** je její hodnota pK_a . Čím je *nižší*, tím je kyselina *silnější*. Silné kyseliny tvoří konjugované páry se slabými bázemi a naopak. K velmi silným kyselinám patří např. kyselina chlorovodíková (HCl), která je konjugována s velmi slabou zásadou chloridovým aniontem (Cl^-). Velmi slabá kyselina H_2O je naproti tomu konjugována s velmi silnou zásadou OH^- .

C. Stupnice pH

Z hodnoty pK_a vody 15,7 (**B**) vyplývá, že součin $[H^+] \cdot [OH^-]$, tzv. **iontový součin vody**, má konstantní hodnotu $1 \cdot 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, a to i tehdy, když se ve vodě rozpustí další kyseliny nebo zásady. Při 25 °C obsahuje čistá voda ionty H^+ a OH^- vždy v koncentracích $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, je **neutrální** a má

hodnotu pH 7. Vodné roztoky s vyšší koncentrací H^+ ($0 < pH < 7$) jsou **kyselé**, kdežto roztoky s nižší koncentrací H^+ ($7 < pH < 14$) jsou **zásadité**.

D. Hodnoty pH v organismu

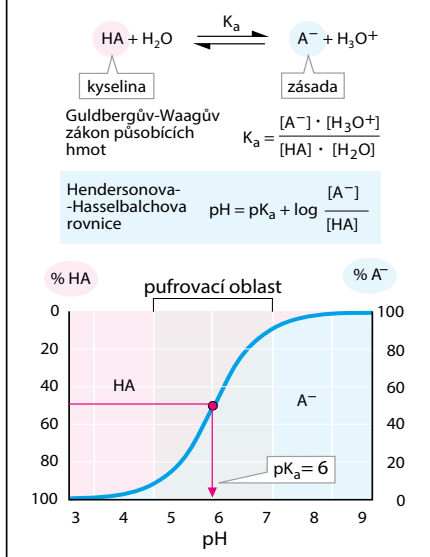
Hodnoty pH v buňkách a v extracelulární tekutině se neustále drží v úzkém rozmezí. V krvi kolísá hodnota pH (str. 294) za normálních okolností jen mezi 7,35–7,45, což odpovídá změnám koncentrace H^+ nejvýše asi o 30 %. V cytoplazmě je hodnota pH o něco nižší než v krvi, pohybuje se mezi 7,0–7,3. V lysozomech (str. 218), v nichž je pH 4,5–5,5, je koncentrace H^+ řádově stokrát vyšší než v cytoplazmě. Extrémní hodnoty se nacházejí v žaludku (pH kolem 2), resp. v tenkém střevě (pH > 8). Obzvláště silně se mění hodnota pH moči (pH 4,8–7,5), protože ledviny mohou vylučovat kyseliny i zásady (str. 340).

E. Pufrý

Krátkodobé odchylky pH v organismu tlumí **pufrovací (nárazníkové) systémy** (str. 294). Jsou to směsi slabých kyselin HA s jejich konjugovanými bázemi A^- , resp. slabých bází s jejich konjugovanými kyselinami. Takové systémy mohou neutralizovat oxoniové i hydroxylové ionty. V prvním případě (vlevo) zásada A^- váže velkou část přidaných protonů za vzniku kyseliny HA a vody. Přidávají-li se hydroxylové ionty (OH^-), reagují s HA na A^- a vodu (vpravo). V obou případech se sice posune poměr $[HA]/[A^-]$, ale hodnota pH se změní jen nepatrně. **Titrační křivka** (nahore) ukazuje, že nárazníkové systémy (pufrý) jsou neúčinnější při hodnotách pH odpovídajících hodnotě pK_a kyseliny. Zde je křivka nejstrmější, takže změna pH (ΔpH) je při daném zvýšení $[H^+]$, resp. $[OH^-]$ (Δc) nejmenší. Jinými slovy: **Pufrovací kapacita** $\Delta c/\Delta pH$ systému je nejvyšší v oblasti hodnot pK_a .

► **Další informace.** Podle Lewis je kyseliny elektrofilní atomy nebo sloučeniny, které mohou přijímat elektrony, kdežto molekuly s volnými elektronovými páry se řadí k zásadám. Podle této definice patří k acidobazickým reakcím např. i tvorba komplexů kovových kationtů s ligandy jako H_2O nebo NH_3 (str. 22).

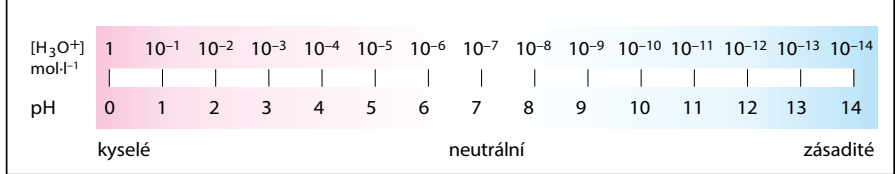
A. Kyseliny a zásady



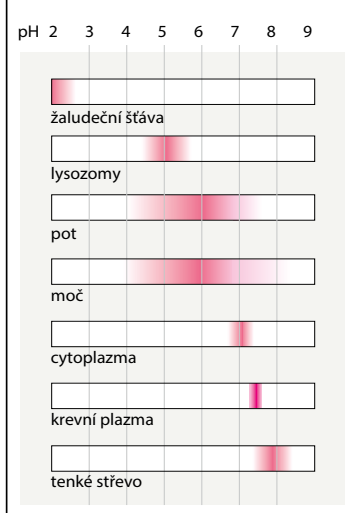
B. Konjugované páry

kyselina	konjugovaná zásada	K_a (mol ⁻¹)	$\text{p}K_a$
HCl	Cl^-	$9 \cdot 10^6$	-7
H_3PO_4	H_2PO_4^-	$7 \cdot 10^{-3}$	2,2
CH_3COOH	CH_3COO^-	$1,7 \cdot 10^{-5}$	4,8
H_2CO_3	HCO_3^-	$4,3 \cdot 10^{-7}$	6,4
H_2PO_4^-	HPO_4^{2-}	$6,3 \cdot 10^{-8}$	7,2
NH_4^+	NH_3	$5,6 \cdot 10^{-10}$	9,2
HCO_3^-	CO_3^{2-}	$5,6 \cdot 10^{-11}$	10,2
HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	$2,2 \cdot 10^{-13}$	12,7
H_2O	OH^-	$2,0 \cdot 10^{-16}$	15,7

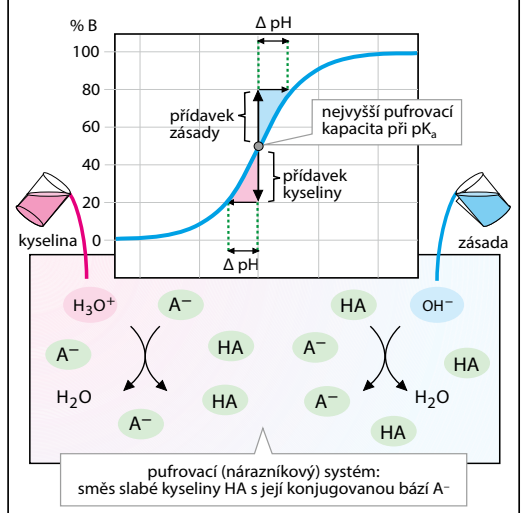
C. Stupnice pH



D. Hodnoty pH v organismu



E. Pufry



Obr. 1.7 Kyseliny a zásady

Energetika

K lepšímu pochopení dějů probíhajících v živých buňkách při ukládání a přeměnách energie je vhodné zabývat se nejdříve fyzikálními základy.

A. Práce a energie

Práce a energie jsou související veličiny. Společnou jednotkou je **joule** (J, $1 \text{ J} = 1 \text{ N}\cdot\text{m}$). Zastaralou jednotkou je **kalorie** (cal, $1 \text{ cal} = 4,187 \text{ J}$). **Energie** je definována jako schopnost soustavy konat práci.

Soustava koná práci, pokud se hmota pohybuje ve směru rozdílu (gradientu) potenciálů. Tuto definici lze objasnit na příkladu mechanické práce (1): přitažlivá síla Země způsobuje, že polohová energie (mechanický **potenciál**) tělesa je tím vyšší, čím je těleso dále od středu Země. Mezi výše a níže položeným místem tudíž existuje **rozdíl potenciálů ΔP** . Ve vodopádu se voda samovolně pohybuje podél tohoto gradientu a může přitom konat práci, např. roztáčet mlýnské kolo.

Práce, resp. energie tedy sestávají ze dvou veličin - z **intenzitního faktoru**, jenž je měřítkem rozdílu potenciálů, tj. „hnací síly“ děje (zde je to rozdíl výšek), a z **kapacitního faktoru**, udávajícího množství přenášené látky (zde hmotnost vody). V případě elektrické práce (2) je intenzitním faktorem elektrické napětí, tj. rozdíl elektrických potenciálů mezi zdrojem napětí a „zemí“, a kapacitním faktorem pak množství nábojů protékajících vodičem (elektrický proud).

Chemická práce a chemická energie jsou definovány podobně. Intenzitní faktor je v tomto případě **chemický potenciál** molekuly nebo kombinace molekul. Udává se jako **volná entalpie G**. Reagují-li molekuly spontánně mezi sebou, vznikají produkty s nižším potenciálem. Rozdíl chemických potenciálů eduktů (výchozí látky) a produktů, tj. **změna volné entalpie ΔG** , je mírou „hnací síly“ reakce. Kapacitní faktor chemické práce je **množství látky** (v molech).

B. Přeměna a uchování energie

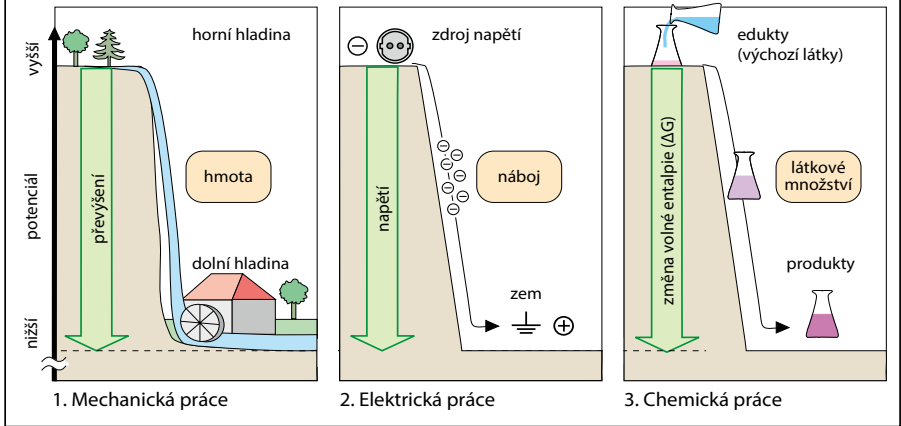
Energie se může vyskytovat v různých formách, např. jako energie mechanická, chemická či energie záření. Nelze ji vyrobit ani zničit, pouze je možné různé formy energie vzájemně přeměňovat. Tak např. při **fotosyntéze** se světelná energie mění na chemickou energii, kdežto ve světelných orgánech různých zvířat (např. světlušky, pozn. překl.) probíhají chemické reakce, při nichž naopak světlo vzniká. Ve **svalech** (str. 344) se chemická energie přeměňuje na mechanickou práci a na teplo, při tvorbě **elektrochemických gradientů** (str. 108) se zase chemická energie mění na energii elektrickou.

C. Energetika a průběh dějů

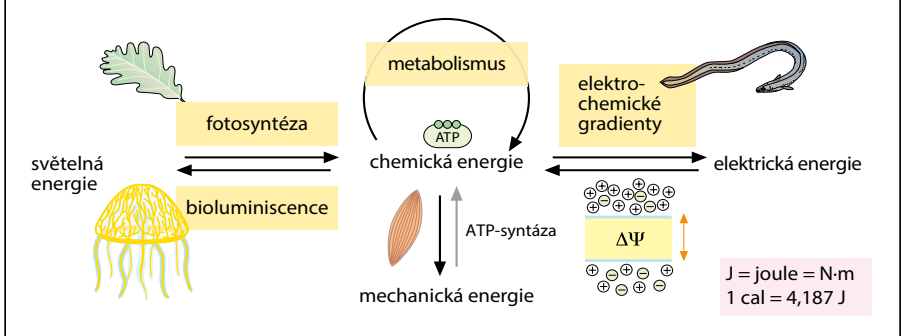
Každodenní zkušenost nás učí, že voda nikdy samovolně neteče do kopce. Jestli nějaký děj může probíhat **spontánně** či nikoliv, záleží na rozdílu potenciálů mezi výchozím a konečným stavem ($\Delta P = P_2 - P_1$), zda je kladný, nebo záporný. Je-li P_2 menší než P_1 , bude ΔP záporné a děj bude probíhat spontánně a vykonávat práci. Takové děje se označují jako **exergonické** (1). Je-li rozdíl potenciálů nula, nalézá se soustava v **rovnováze** (2). U **endergonických** dějů je ΔP kladné (3). Takové děje spontánně *neprobíhají*.

Je-li třeba endergonické děje vynutit, je nutné využít principu **energetického sprážení** (4). Tento jev lze objasnit mechanickým příkladem: spojí-li se tělesa M_1 a M_2 lanem, bude se těleso M_1 pohybovat vzhůru, přestože jde o endergonický děj. U sprážených dějů je totiž rozhodující **součet** obou rozdílů potenciálů $\Delta P_{\text{eff}} = \Delta P_1 + \Delta P_2$. Je-li $\Delta P_{\text{eff}} < 0$, celý děj probíhá. Formou uložení chemické energie (zásobní formou) využívanou všemi živými tvory je **adenosintrifosfát** (ATP; str. 104). Endergonické procesy totiž zpravidla umožňuje právě sprážení se silně exergonickým štěpením ATP (str. 106).

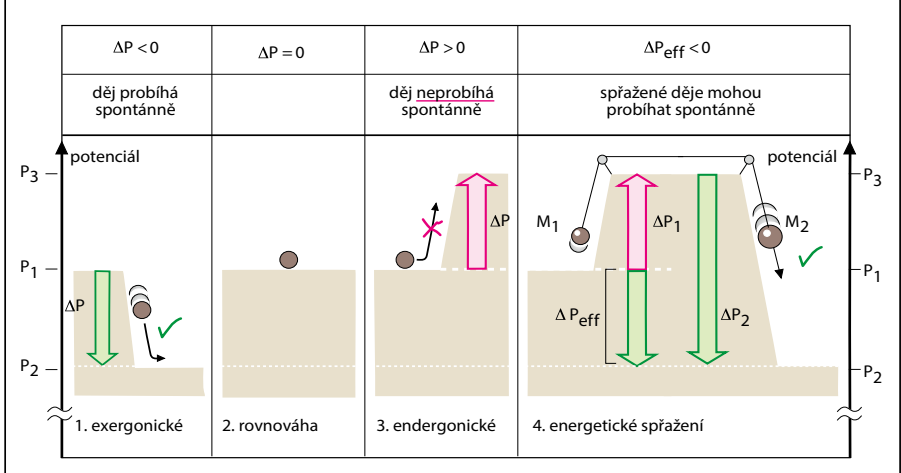
A. Práce a energie



B. Přeměna a uchovávání energie



C. Energetika a průběh dějů



Obr. 1.8 Energetika

Termodynamika

A. ΔG a chemická rovnováha

Každá chemická reakce časem dosáhne **rovnovážného stavu**, v němž dopředná a zpětná reakce probíhají toutéž rychlostí. **Guldbergův a Waagův zákon působících hmot** popisuje *rovnovážné* koncentrace eduktů (A, B) a produktů (C, D). **Rovnovážná konstanta K** je přímo úměrná ΔG_0 , změně volné entalpie G (str. 16) reakce za standardních podmínek ($\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln[K]$). Uvedená rovnice platí pro libovolné koncentrace. Je-li $\Delta G < 0$, probíhá reakce samovolně tak dlouho, dokud nedosáhne rovnováhy (tzn. dokud není $\Delta G = 0$). Je-li $\Delta G > 0$, není *spontánní* reakce možná (endergonický děj; str. 16). V biochemii se ΔG většinou uvádí pro pH 7, což se vyjadřuje čárkou v horním indexu (ΔG^{\prime} , resp. ΔG^{\prime}).

Jako příklad uvedme dvě rozdílné reakce přenosu skupin (vpravo). V ATP (str. 104) má terminální fosfátová skupina vysoký chemický potenciál. Její přenos na vodu (reakce **a**, dole) je proto výrazně **exergonický**. Rovnováhy ($\Delta G = 0$) se dosáhne až v okamžiku, kdy je hydrolyzováno 99,5 % původního množství ATP. ATP a podobné sloučeniny mají tedy vysoký **potenciál přenosu skupin** pro fosfátové zbytky. Kvantitativní měřítko je ΔG **hydrolýzy** (v tomto případě $\Delta G_0^{\prime} = -32 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Naproti tomu při **endergonickém** přenosu amoniového iontu (NH_4^+) na glutamát (Glu, reakce **b**, $\Delta G_0^{\prime} = +14 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) se dosáhne rovnováhy již po přeměně 4 % původního množství, takže tímto způsobem lze vytvořit jen malé množství produktu glutaminu (Gln). Efektivní syntéza glutaminu z glutamátu a NH_4^+ je proto možná jen **energetickým spřažením** (str. 106).

B. Gibbsova-Helmholtzova rovnice

Změna volné entalpie ΔG závisí na třech veličinách, jejichž vztah popisuje **Gibbsova-Helmholtzova rovnice**. Významné je jednak reakční teplo vyjádřené **změnou entalpie ΔH** . Pokud se teplo při reakci uvolňuje (exotermický průběh), je $\Delta H < 0$; pokud se teplo spotřebovává (endotermický průběh), je $\Delta H > 0$.

Zda mohou i endotermické reakce probíhat spontánně, závisí kromě teploty T i na **změně entropie ΔS** .

Entropie je fyzikální veličina, která popisuje **stupeň uspořádanosti soustavy**. Je tím vyšší, čím je stupeň uspořádanosti *nižší*. Stoupá-li neuspořádanost v průběhu děje, což je normální, jak nás učí každodenní zkušenost, bude ΔS tohoto děje kladné. Je-li třeba zvýšit stupeň uspořádanosti systému ($\Delta S < 0$), je na to třeba vynaložit energii. Obě tvrzení jsou důsledkem důležitého přírodního zákona, *druhého zákona termodynamiky*.

C. Děje poháněné entalpií a entropií

V **reakci „třaskavého plynu“ (1)** reaguje plynný kyslík s plynným vodíkem a vzniká tím kapalná voda. I tato reakce je jako mnoho redoxních reakcí výrazně exotermická (tj. $\Delta H \ll 0$). V jejím průběhu se však zvyšuje stupeň uspořádanosti, protože se počet molekul snižuje o jednu třetinu. Z volně pohyblivých molekul plynu navíc vzniká kapalina s vyšším stupněm uspořádanosti. Kvůli tomuto zvýšení uspořádanosti ($\Delta S < 0$) je součin v členu ($-T \cdot \Delta S$) kladný. Velké reakční teplo to však snadno překonává, reakce je tudíž výrazně exergonická ($\Delta G < 0$).

Rozpuštění kuchyňské soli ve vodě (2) je naopak endotermické ($\Delta H > 0$), čili nádoba i kapalina se ochlazuje. Přesto tento děj probíhá samovolně, protože se stupeň uspořádanosti soustavy *snižuje*. Ionty Na^+ a Cl^- jsou v soli fixovány v krystalové mřížce, kdežto v rozpuštěné formě se v roztoku pohybují jednotlivě a náhodným směrem. Výrazný pokles uspořádanosti ($\Delta S \gg 0$) způsobuje, že součin v členu ($-T \cdot \Delta S$) je záporný, což kompenzuje kladné ΔH a vede k celkově zápornému ΔG . Takové endotermické, a přesto samovolně probíhající děje se označují jako **děje poháněné entropií**. K příkladům těchto entropií poháněných dějů patří třeba tvorba uspořádaných lipidových struktur a membrán ve vodě (str. 24) nebo skládání proteinů (str. 60).

A. ΔG a chemická rovnováha

Při chemické rovnováze platí:

Guldbergův-Waagův zákon působících hmot
$$K = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}$$

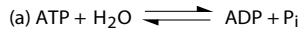
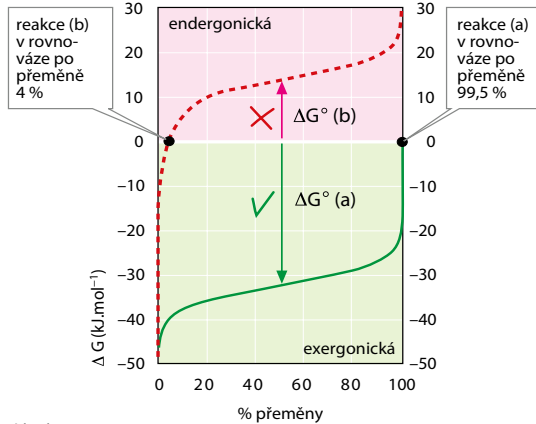
Vztah K a ΔG° za standardních podmínek:

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K$$

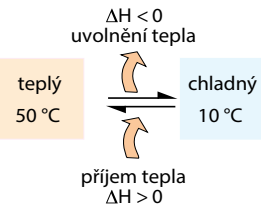
Při libovolné koncentraci reaktantů:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}$$

R – univerzální plynová konstanta ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
 T – termodynamická teplota (v K)



B. Gibbsova-Helmholtzova rovnice



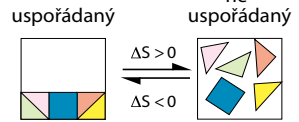
změna volné entalpie

teplota (K)

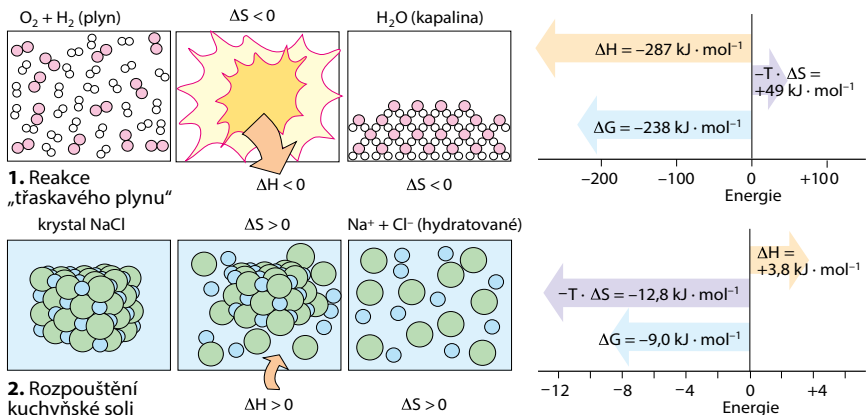
$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

změna entalpie

změna entropie



C. Děje poháněné entalpií a entropií



Obr. 1.9 Termodynamika

Katalýza

Katalyzátory jsou látky, které urychlují chemické reakce, ale samy se v reakci nespotebouvávají. Hlavní katalyzátory v buňkách jsou **enzymy**. Některé přeměny katalyzují rovněž zvláštní molekuly RNA, tzv. *ribozomy* (str. 72).

A. Aktivační energie

Většina reakcí v organické chemii probíhá v roztohu jen velmi pomalu, bez ohledu na hodnotu ΔG . Je tak tomu proto, že edukty (výchozí látky) musí mít určitou nejmenší energii, aby mohly vůbec reagovat. Názorně to lze objasnit na energetickém grafu (1), je zde popsána nejjednodušší reakce $A \rightarrow B$. Edukt A a produkt B se oba nacházejí na určitém **chemickém potenciálu** (G_e , resp. G_p). Entalpie reakce ΔG odpovídá rozdílu obou potenciálů. Dříve, než A může přejít do B, musí A ještě překonat potenciálovou bariéru. Její vrchol G_a leží vysoko nad G_e . Rozdíl potenciálů $G_a - G_e$ je **aktivační energie** reakce E_a (v $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). A může přejít do B pouze tehdy, když jeho jednotlivé molekuly tu a tam dosáhnou, např. srážkami s jinými molekulami, podstatně vyššího potenciálu. Přejít do B však mohou až tehdy, když při tom získají vyšší energii než E_a .

Na obrázcích (2) a (3) je znázorněno vypočítané rozdělení energie v jednom takovém souboru molekul. $\Delta n/n$ je podíl molekul, které dosáhly, nebo překročily energii E . Např. při 27°C má asi 10 % molekul energii vyšší než $6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (2). Průběh energetické funkce pro energii kolem $50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ je zobrazen na obr. 3. Při 27°C dosáhnou této energie – statisticky vzato – jen dvě molekuly z 10^9 , při 37°C jsou to již čtyři molekuly (3).

B. Princip katalýzy

Katalyzátor umožňuje, aby reakce probíhala jinou cestou („otevřít novou cestu“). Mají-li při tom vznikající přechodné stavy nižší aktivační energii než nekatalyzovaná reakce, bude alterna-

tivní, tj. katalyzovaná dráha (2) probíhat rychleji, ačkoliv počet meziproduktů může být vyšší. Katalyzátor neovlivňuje ΔG reakce, jelikož edukty i produkty obou drah jsou totožné. Katalyzátory – ani enzymy – tudíž zásadně *nemohou* změnit rovnovážnou polohu katalyzované reakce.

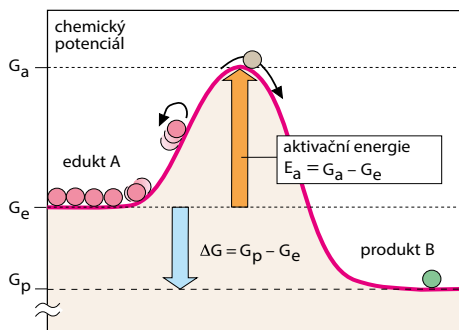
Časté tvrzení, že „katalyzátor snižuje aktivační energii reakce“ není – přísně vzato – správné, protože v přítomnosti katalyzátoru probíhá *úplně jiná reakce* než bez něj.

C. Katalýza rozkladu H_2O_2 jodidem

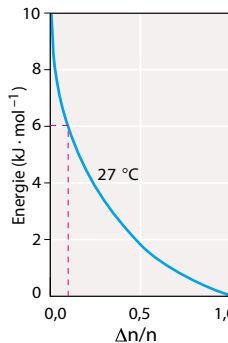
Jako jednoduchý příklad katalyzované reakce lze uvést disproportionaci peroxidu vodíku (H_2O_2) na kyslík a vodu. V nekatalyzované reakci (1a, 1b) se molekula H_2O_2 nejdříve rozpadá na H_2O a na atomární kyslík $[\text{O}]$, jenž reaguje s další molekulou H_2O_2 na vodu a na molekulární kyslík (O_2). Aktivační energie E_a této reakce je relativně vysoká ($75 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). V přítomnosti **jodidu** (I^-) jako katalyzátoru vzniká místo atomárního kyslíku jodnan (OI^-), jenž reaguje s další molekulou H_2O_2 rovněž za vzniku H_2O a O_2 (2a, 2b). Při tom se jodid (I^-) zase uvolní a může se reakce znovu účastnit. Nižší aktivační energie jodidem katalyzované reakce ($E_a = 56 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) ji tudíž urychluje asi 2100krát, neboť reakční rychlost závisí exponenciálně na E_a ($v \sim e^{-E_a/R\cdot T}$).

Ještě vyšší katalytickou účinnost má *kataláza*, enzym, jenž chrání buňky před toxickým účinkem peroxidu vodíku (str. 290). Aktivační energie enzymově katalyzované reakce činí jen $23 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, takže takto katalyzovaná reakce bude probíhat $1,3 \cdot 10^9$ krát rychleji než reakce nekatalyzovaná. Enzymy jako makromolekuly jsou totiž na rozdíl od jednoduchých chemických katalyzátorů schopny reaktanty specificky vázat a orientovat je v prostoru tak, že extrémně usnadňují štěpení vazeb a přenosy skupin (str. 74). Kataláza je navíc jedním z neúčinnějších enzymů vůbec. Jedna jediná její molekula přeměňuje za sekundu až 10^8 (sto milionů) molekul H_2O_2 .

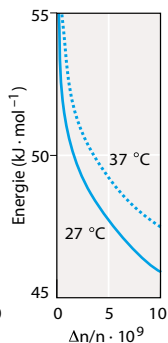
A. Aktivační energie



1. Energetický profil

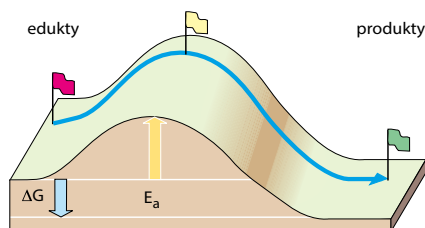


2.

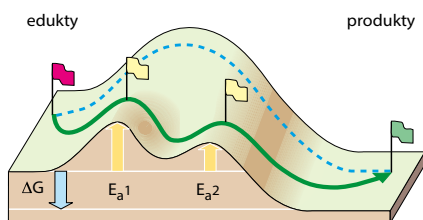


3.

B. Princip katalýzy



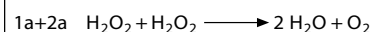
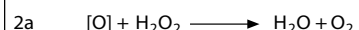
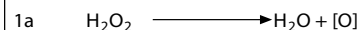
1. Energetický profil bez katalyzátoru



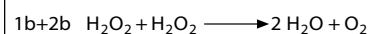
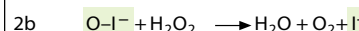
2. Energetický profil s katalyzátorem

C. Katalýza rozkladu H_2O_2 jodidem

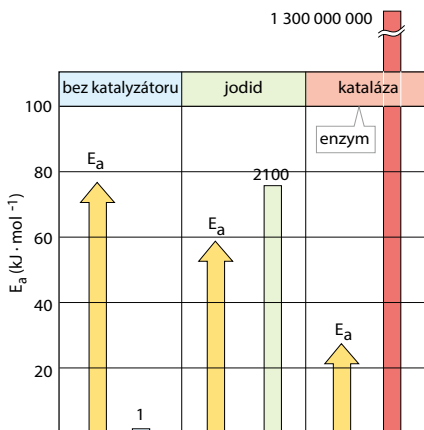
bez katalyzátoru



katalyzováno jodidem



1. Reakce



2. Aktivační energie

Obr. 1.10 Katalýza

Voda jako rozpouštědlo

Život se, jak je známo, vyvinul ve vodě a stále ještě je ve vodě absolutně závislý. Vlastnosti vody proto mají pro všechny živé bytosti zásadní význam.

A. Voda a metan

Zvláštní vlastnosti **vody** (H_2O) vyniknou při srovnání s vlastnostmi **metanu** (CH_4). Obě molekuly mají sice podobnou hmotnost a velikost, přesto však je bod varu vody ($+100\text{ }^\circ\text{C}$) mnohem vyšší než bod varu metanu ($-162\text{ }^\circ\text{C}$). Při teplotách na povrchu Země je proto voda kapalná, kdežto metan plyný. Vysoký bod varu vody je důsledkem vysoké entalpie odpařování, kterou zase působí nerovnoměrné rozdělení hustoty elektronů v její molekule. Dva vrcholy její molekuly tvaru trojbokého jehlanu (tetraedr) jsou totiž obsazeny volnými elektronovými páry (zelené), ve zbývajících vrcholech jsou atomy vodíku. Vazba H-O-H proto neleží v přímce, nýbrž je zahnutá. Navíc jsou vazby O-H polarizované v důsledku vysoké elektronegativity kyslíku. Jedna strana molekuly proto nese částečný záporný náboj d asi $-0,4$ nábojových jednotek, druhá strana je nabitá kladně. Prostorové oddělení kladného a záporného náboje způsobuje, že se molekula vody chová jako **elektrický dipól**. Molekuly vody se proto vzájemně přitahují jako malé magnety. Má-li se kapalná voda odpařit, je třeba tyto interakce rozvolnit za vynaložení velkého množství energie. Molekuly metanu charakter dipólu nemají, a proto mezi sebou interagují jen slabě. Kapalný metan se tudíž může odpařovat již při velmi nízkých teplotách.

B. Vodíkové můstky

K soudržnosti mezi molekulami vody podstatně přispívají vedle interakcí mezi dipóly i vodíkové můstky. Jedná se o nekovalentní vazby, které existují nejen ve vodě, nýbrž i v proteinech (str. 56) a v DNA (str. 68). Lze je chápat jako výsledek neúplných reakcí mezi kyselinami a zásadami. Protóny ze skupin OH^- , NH^- nebo SH^- (donory vodíkových můstků) při nich vstupují

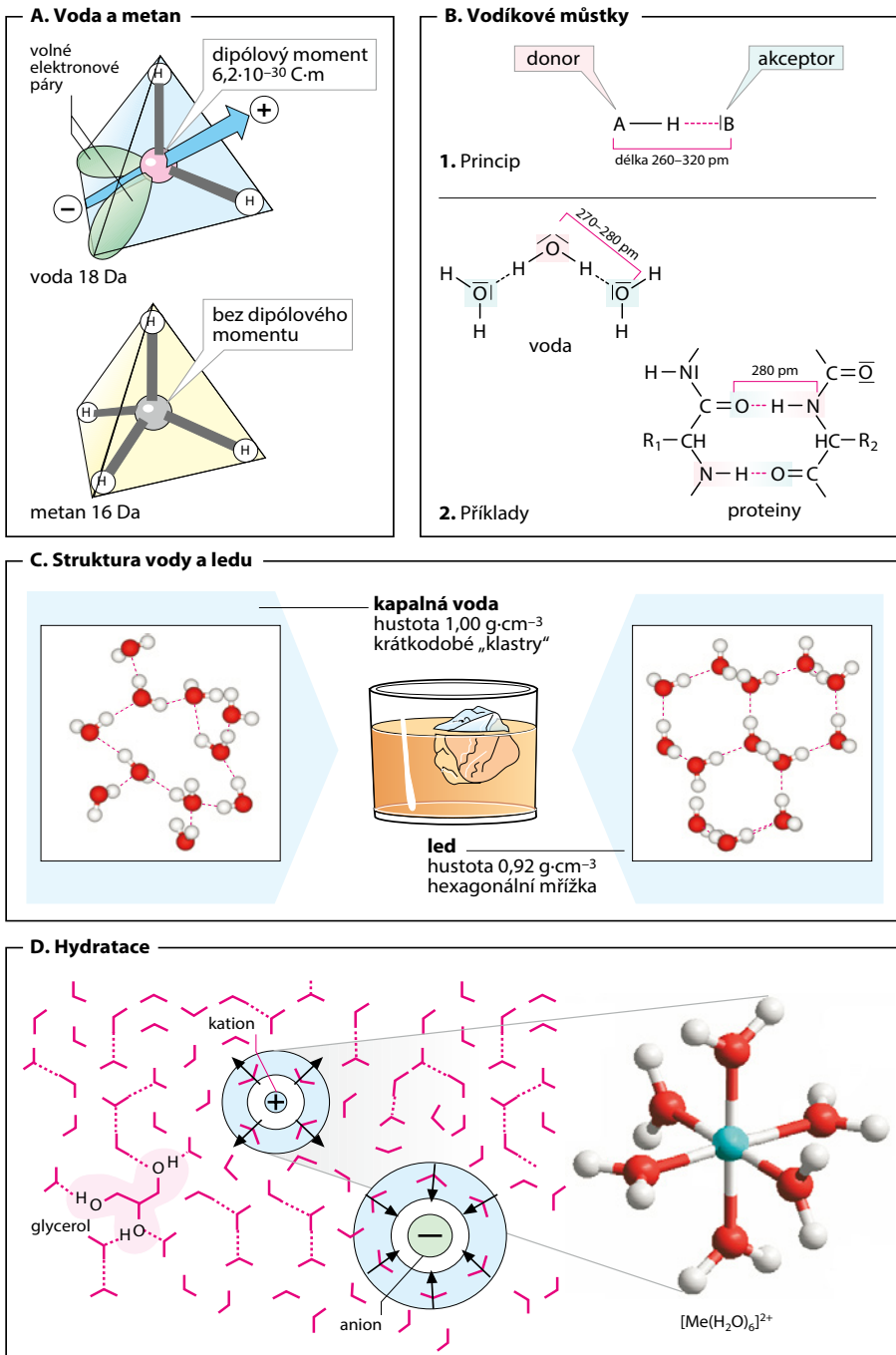
do interakcí s volnými elektronovými páry atomů akceptorů (především O, N nebo S), aniž by opustily donorovou skupinu. Vazebné energie vodíkových můstků ($10\text{--}40\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) jsou sice mnohem nižší než vazebné energie kovalentních vazeb (asi $400\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), jenže vodíkové můstky se ve vodě i v makromolekulách vyskytují ve vyšším počtu, takže významně podporují stabilitu těchto molekul.

C. Struktura vody a ledu

V kapalně vodě se molekuly neustále pohybují. Často vznikají tetraedricky do sítí uspořádané skupiny molekul, tzv. vodní „klastry“. Jejich výskyt se ochlazením zvyšuje, až voda začne při teplotě $0\text{ }^\circ\text{C}$ krystalizovat. V **ledu** je většina molekul vody uspořádána v **šestiúhelníkové krystalové mřížce** (vpravo). V pevném skupenství jsou vzdálenosti mezi jednotlivými molekulami vody v průměru větší než v kapalině, a proto je hustota ledu nižší než hustota kapalně vody.

D. Hydratace

Na rozdíl od jiných tekutin je voda výborné **rozpouštědlo iontů**. Dipolární molekuly vody se totiž v elektrickém poli kationtů a aniontů natáčejí podle náboje iontů pravidelným způsobem. Vzniká tím **hydratační obal**, jenž stíní centrální ion před opačně nabitými částicemi. Např. kovové (metalické) ionty se často vyskytují jako hexahydráty ($[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$), vpravo). V jejich vnitřní hydratační sféře jsou molekuly vody prakticky nepohyblivé, pohybují se jen spolu s centrálním iontem. Voda má vysokou dielektrickou konstantu 78, což znamená, že se elektrostatické přitažlivé síly mezi ionty snižují rozpouštědlem na $1/78$ hodnoty ve vakuu. Dobře hydratovány jsou i ionizované, elektricky nabitě skupiny v organických molekulách, což přispívá k jejich rozpustnosti ve vodě. Dobře rozpustné jsou též neutrální molekuly, které mají více hydroxylových skupin jako *glycerol* (vlevo) nebo *cukry*, protože mohou s molekulami vody vytvářet vodíkové můstky. Takové molekuly se označují jako **hydrofilní** („vodu milující“).



Obr. 1.11 Voda jako rozpouštědlo

Hydrofobní interakce

Voda (str. 22) výborně rozpouští ionty a sloučeniny s polárními vazbami. Takové sloučeniny se nazývají **polární** nebo **hydrofilní** („vodu milující“). Naproti tomu molekuly sestávající převážně z uhlovodíkových struktur se ve vodě rozpouštějí jen špatně. Tyto sloučeniny jsou **nepolární** neboli **hydrofobní** („vody se obávající“).

A. Rozpouštění metanu ve vodě

K pochopení příčin hydrofobních vlastností uhlovodíků je vhodné zabývat se nejdříve energetikou rozpouštění. V horní části obrázku jsou znázorněny členy Gibbsovy-Helmholtzovy rovnice (str. 18) pro nejjednodušší uhlovodík, **metan**. Je zřejmé, že rozpouštění plynného metanu ve vodě je exotermické ($\Delta H^0 < 0$). Přesto je změna volné entalpie ΔG^0 kladná (děj je endergonický), protože součin entropického členu rovnice ($-T \cdot \Delta S^0$) má zřetelně kladnou hodnotu. Změna entropie ΔS^0 tohoto děje tak musí být záporná, tzn. že roztok metanu ve vodě má *vyšší* stupeň uspořádanosti než samotná voda a plynný metan. Jedno vysvětlení je, že molekuly metanu nejsou ve vodném prostředí tak pohyblivé. Mnohem důležitější však je to, že voda vytváří kolem nepolárních molekul uspořádané, klíčkovité, tzv. **klatrátové struktury**, které se – podobně jako v ledu – stabilizují vodíkovými můstky (klatrát je krystalická sloučenina vzniklá vřazením cizí molekuly do dutiny krystalové mřížky hostitelské látky, pozn. překl.). Stupeň uspořádanosti vody se tím výrazně zvyšuje, a to tím více, čím větší je kontaktní plocha mezi vodou a nepolární fází.

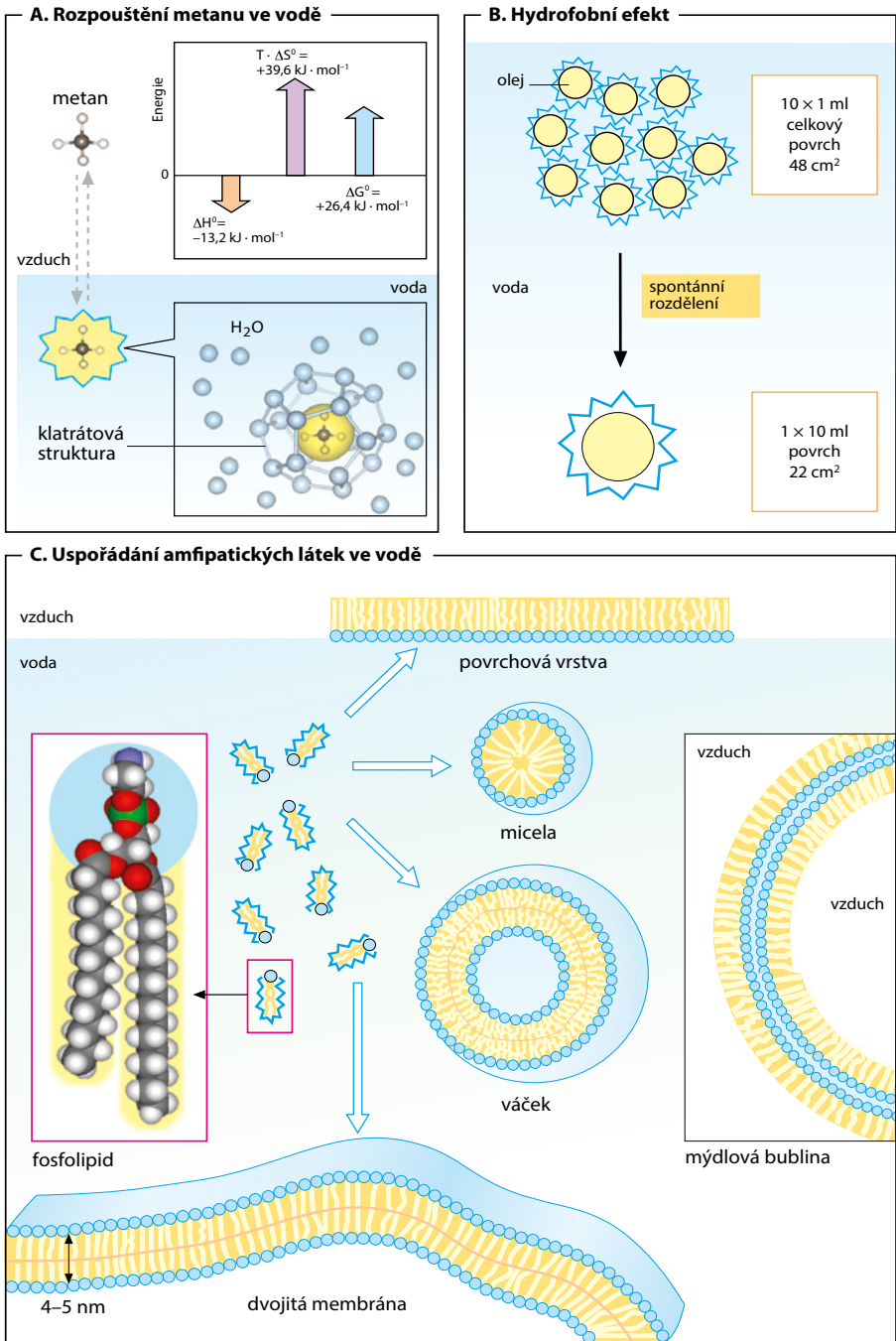
B. Hydrofobní efekt

Energeticky nevýhodná tvorba klatrátových struktur je příčinou jevu dobře známého z každodenní zkušenosti – samovolného rozdělení směsi oleje a vody. Při intenzivním třepání takové směsi se nejprve vytvoří mnoho malých olejových kapek, které se pak brzy zase postupně spojují do větších kapek – obě fáze se oddělují. Jedna větší kapka má totiž menší povrch než několik malých kapek,

jež mají dohromady stejný objem. Kontaktní plocha mezi vodou a olejem se tedy při oddělování fází zmenšuje, čímž klesá i počet klatrátů. Změna entropie ΔS tohoto děje je tedy kladná (*neuspořádanost* ve vodě stoupá) a záporný člen rovnice ($-T \cdot \Delta S$) znamená, že rozdělení je exergonické ($\Delta G < 0$), takže může probíhat samovolně.

C. Uspořádání amfipatických látek ve vodě

Molekuly, které obsahují polární i nepolární skupiny, se označují jako **amfipatické** neboli **amfifilní**. Patří k nim např. mýdla (str. 38), fosfolipidy (str. 40) či žlučové kyseliny (str. 324). V důsledku „hydrofobního efektu“ (**B**) se tyto látky snaží ve vodě zaujmout takovou polohu, aby kontaktní plocha mezi nepolárními částmi molekuly a vodou byla co nejmenší. Na vodní hladině proto většinou vytvářejí jednovrstevný **film** (nahore), u něhož jsou polární skupiny („hlavičky“) přivráceny k vodě. **Mýdlové bubliny** (vpravo) tvoří lipidová dvojvrstva s nepolárními skupinami obrácenými navenek, v níž je uzavřena tenká vrstvička vody. Ve vodě vytvářejí amfipatické sloučeniny podle koncentrace **micely**, tzn. kulovité agregáty s „hlavičkami“ otočenými ven, nebo rozsáhlé **dvojvrstvé membrány**. Většina biologických membrán (str. 198) se formuje právě podle tohoto principu. Uzavřené, duté membrány se nazývají **váčky** (**vezikuly**). V buňce a v krvi slouží transportu látek (str. 204). Umělé lipidové váčky, tzv. **lipozomy**, se používají v kosmetice. Samovolnému rozdělení směsi oleje a vody lze zabránit přidávkem výrazně amfipatické látky. Třepáním pak vzniká více či méně stabilní **emulze**, v níž je povrch olejových kapének pokryt amfipatickými molekulami, které kapénkám navenek propůjčují polární vlastnosti (není zobrazeno). Na tomto principu spočívá třeba emulgace živin žlučovými kyselinami a fosfolipidy ve střevě, která je zásadní pro účinné trávení a vstřebávání tuků (str. 276). Emulzemi jsou zpravidla i krémy a masti k použití na kůži, přičemž – podle složení – existuje emulze typu „olej ve vodě“ nebo typu „voda v oleji“.



Obr. 1.13 Hydrofobní interakce

