

Energetika chemických reakcí

Bioenergetika

Kinetika

© Biochemický ústav LF MU (J.D.) 2013

Základní pojmy

System - část prostoru oddělená od svého okolí

- izolovaný – žádná komunikace s okolím
- uzavřený – výměna energie možná
- otevřený – výměna hmoty, energie a informací

Stavové veličiny

- **Intenzivní (lokální)**
nezávisí na množství látky v systému, charakterizují jednotlivé části systému, mají lokální význam, např. koncentrace (c), tlak (p), teplota (T), hustota (ρ)
- **Extenzivní (aditivní)**
charakterizují systém jako celek, závisí na celkovém množství látky v systému, např. hmotnost (m), objem (V), energie (E)

Termodynamické děje

- izobarické (konstantní tlak, $\Delta p = 0$)
- izochorické (konstantní objem, $\Delta V = 0$)
- izotermické (konstantní teplota, $\Delta T = 0$)

Energie

- schopnost systému konat práci
- systém = těleso, reakční směs, buňka, organismus atd.
- jednotka joule (J), rozměr $[J = Ws = Nm = kg\ m^2/s^2]$

Vnitřní energie (U)

- součet kinetické i potenciální energie všech částic systému
- nelze zjistit absolutní hodnotu, pouze změnu (ΔU)

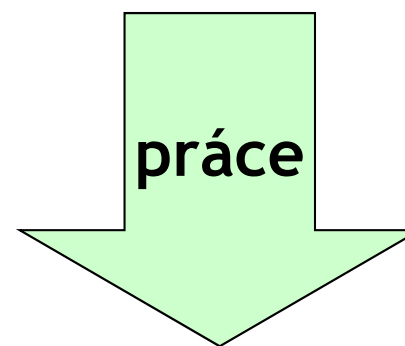
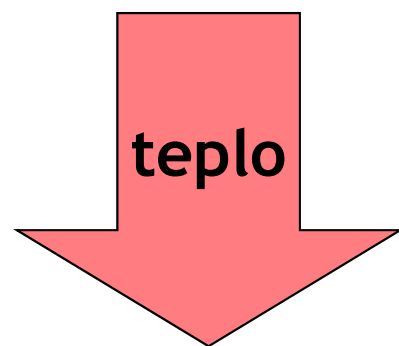
Změna vnitřní energie v uzavřeném systému

$$\Delta U = U_2 - U_1 = U_{\text{kon. stav}} - U_{\text{vých. stav}}$$

$\Delta U > 0$ energie systému se zvětšila

$\Delta U < 0$ energie systému se zmenšila

$$\Delta U = \Delta \text{ energie tepelná} + \Delta \text{ energie netepelná}$$



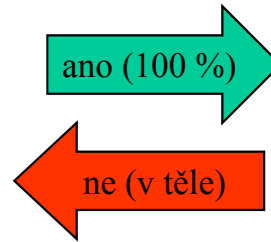
$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W$$

Poznámka. Matematický formalismus je různý:

$$\Delta U = Q + w, \quad \Delta U = Q + \Delta w, \quad dU = dQ + dw$$

Práce (W)

lat. *labor*, řec. *ergo*



Teplo (Q)

lat. *calor*, řec. *therme*

- **uspořádaný** (definovaný, cílený) transfer energie (např. posun částic)
 - systém je schopen překonat vnější sílu
 - **užitečná** energie, může se přeměnit na jiné formy energie
- k přijetí tepla je nutný rozdíl teplot mezi systémem a okolím
 - přijaté teplo zvýší kinetickou energii částic a tím teplotu systému, pohyb je **chaotický** (neuspořádaný), systém není schopen konat práci
 - **neužitečná** energie (odpad), v organismu se nemůže přeměnit na jiné formy energie

Rozlišujte

- **Energie** – veličina stavová, popisuje stav systému
- Říkáme: systém (sloučenina) má nějakou energii.

- **Práce, teplo** – veličiny procesové, jsou vždy spojeny s nějakým procesem v systému
- Nemůžeme říct: systém má nějaké teplo.
- Říkáme: při nějakém ději se uvolnilo/přijalo teplo.

1. věta termodynamická vyjadřuje zákon zachování energie

Součet všech druhů energie v izolovaném systému se nemění, bez ohledu na procesy probíhající uvnitř.

Alternativní formulace:

Energie nemůže být vytvořena ani zničena, může být pouze přeměněna z jedné formy na druhou.

viz také:
Biofyzika

Práce při chemických reakcích může být objemová při konstantním tlaku ($\Delta W = -p\Delta V$)

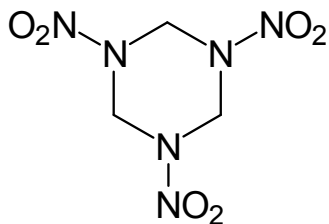
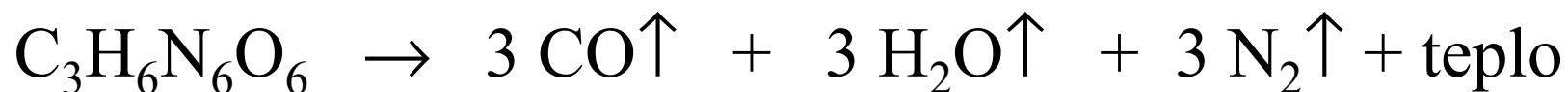
Kypřicí prášek do pečiva

(zvětšuje objem těsta - konstruktivní objemová práce)



Exploze semtexu

příklad destruktivní objemové práce konané chemickou reakcí



hexogen (1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyklohexan)

V organismu jsou objemové změny při biochemických přeměnách zanedbatelné.

Lidský organismus a výměna tepla

Exogenní příjem tepla: teplé tekutiny, slunce, solux ...

Endogenní tvorba tepla: jídlo, tělesná námaha, cvičení

metabolismus živin \rightarrow ATP + **teplo**

ATP \rightarrow práce + **teplo**

- příjmem tepla se nemůžeme živit
- pouze ušetříme tělu část chem. energie na udržování tělesné teploty

Výdej tepla:

- radiace
- kondukce + konvekce (usnadňuje vítr)
- odpařování potu

příjem a výdej tepla mají své limity a fyziologické regulační mechanismy

Výdej tepla v různých situacích

Způsob výdeje tepla	Podmínky (teplota prostředí, vlhkost)			
	20 °C / sucho	30 °C / sucho	36 °C / sucho	36 °C / vlhko
Radiace	61 %	46 %	0 %	0 %
Kondukcce	26 %	27 %	0 %	0 %
Odpařování potu	13 %	27 %	100 %	0 %

Termodynamicky neřešitelná situace, organismus nemůže vydat teplo, naopak jej přijímá a dochází k fatálnímu přehřátí.



Přehřátí organismu (tepelný/sluneční úžeh)

- produkce tepla převyšuje výdej, teplo je zadržováno v organismu, tělesná teplota stoupá (hypertermie)
- intenzivní cvičení/práce v horkém a vlhkém prostředí, nedostatek tekutin, působení IR složky slunečního záření
- velmi závisí na trénovanosti, aklimatizaci
- příznaky různé, od mírných (bolesti hlavy, tachykardie) až po letální průběh
- léčba: rychlé ochlazování a náhrada tekutin, sprchování vlažnou vodou. POZOR: přílišné ochlazení škodí, protože vazokonstrikce v kůži snižuje výdej tepla

Podchlazení organismu

- nadměrná ztráta tepla, nedostatečné regulační mechanismy (třes), pokles rektální teploty pod 35 °C (hypotermie)
- pobyt v chladu/studené vodě, mokrý oděv v chladu a větru, zhoršuje: hladovění, starší osoby, hypotyreóza, intoxikace alkoholem
- příznaky: těl. tepl. 33-35 °C: pocit chladu, třes, 31-33 °C: ospalost, neschopnost pohybu, pod 31 °C: letargie
- léčba: pasivní ohřívání (přikrývky, horké tekutiny), centrální aktivní ohřívání (laváž žaludku a rekta teplou tekutinou), externí ohřev (teplá lázeň) – nutná velká opatrnost!

Enthalpie (H) vyjadřuje tepelný obsah soustavy.

Změna enthalpie (ΔH) při chem. reakci odpovídá reakčnímu teplu.

(za konst. tlaku a objemu)

$$\Delta H = H_2 - H_1 = \Delta Q_p$$

ΔH udává rozdíl mezi energií vazeb produktů a reaktantů

$\Delta H < 0$ exotermní reakce,

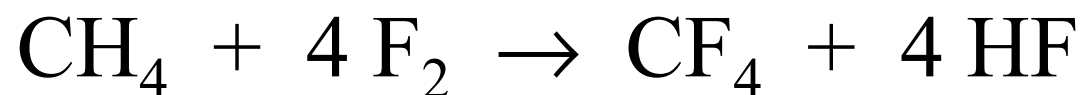
teplo se uvolňuje, produkty jsou energeticky výhodnější, mají nižší energii
(vazby jsou v nich pevnější než reaktanty)

$\Delta H > 0$ endotermní reakce,

teplo se spotřebovává, produkty mají vyšší energii

Příklad

Vypočtete z hodnot vazebných energií
tepelné zabarvení reakce:



C-H 415 kJ/mol

F-F 159 kJ/mol

C-F 485 kJ/mol

H-F 568 kJ/mol

- energii je třeba dodat na zánik (rozštěpení) vazby (kladné hodnoty)
- vznik vazby je spojen s uvolněním energie (záporné hodnoty)

Řešení

$\Delta H = \text{vazebná energie produktů} - \text{vazebná energie vých. látek}$

Vazebná energie vých. látek:

$$4 \times (-415) = -1660$$

$$4 \times (-159) = -636$$

$$\text{Celkem} = -2296 \text{ kJ/mol}$$

Vazebná energie produktů:

$$4 \times (-485) = -1940$$

$$4 \times (-568) = -2272$$

$$\text{Celkem} = -4212 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H = -4212 - (-2296) = -1916 \text{ kJ/mol} \Rightarrow \text{reakce je exotermní}$$

Změny enthalpie některých přeměn mají speciální názvy

- **Slučovací teplo**

prvky \rightarrow 1 mol sloučeniny + teplo

- **Spalné teplo**

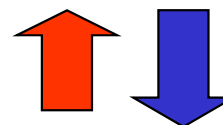
1 mol látky + nadbytek O_2 \rightarrow produkty spalování + teplo

- **Neutralizační teplo**

kyselina + hydroxid \rightarrow sůl + voda + teplo

- **Rozpouštěcí teplo**

látka(s) + voda \rightarrow roztok látky \pm teplo



- **Zřed'ovací teplo**

koncentrovaná kyselina + voda \rightarrow zřed'ená kyselina + teplo

Vždy se lije kyselina do vody, ne naopak !!!

ZC011

Instant Cold/Hot Packs



- využívá se rozpuštěcí teplo
- úderem na obal se roztrhne sáček s vodou a začne se rozpouštět připravená látka, rozpouštění je spojeno s výraznou změnou enthalpie (**↑80 °C**, **↓0 °C**, 20 min)
- první pomoc při zraněních v terénu apod.
- $\text{CaCl}_2(\text{s}) \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Cl}^{-}(\text{aq})$ $\Delta H_{\text{rozp}} < 0$ **hot pack**
- $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{NH}_4^{+}(\text{aq}) + \text{NO}_3^{-}(\text{aq})$ $\Delta H_{\text{rozp}} > 0$ **cold pack**

Entropie (S)

- míra **neuspořádanosti** systému nebo spontánního **rozptýlení energie**
- entropie je definována jako množství energie v systému, které **nemůže**

být přeměněno na práci: $\Delta S = Q / T$ [kJ/mol K]

- čím je systém neuspořádanější, tím je jeho pravděpodobnost vyšší a tím vyšší má hodnotu entropie
- čím je systém uspořádanější, tím více informací je v něm obsaženo

Srovnejte následující spontánní procesy

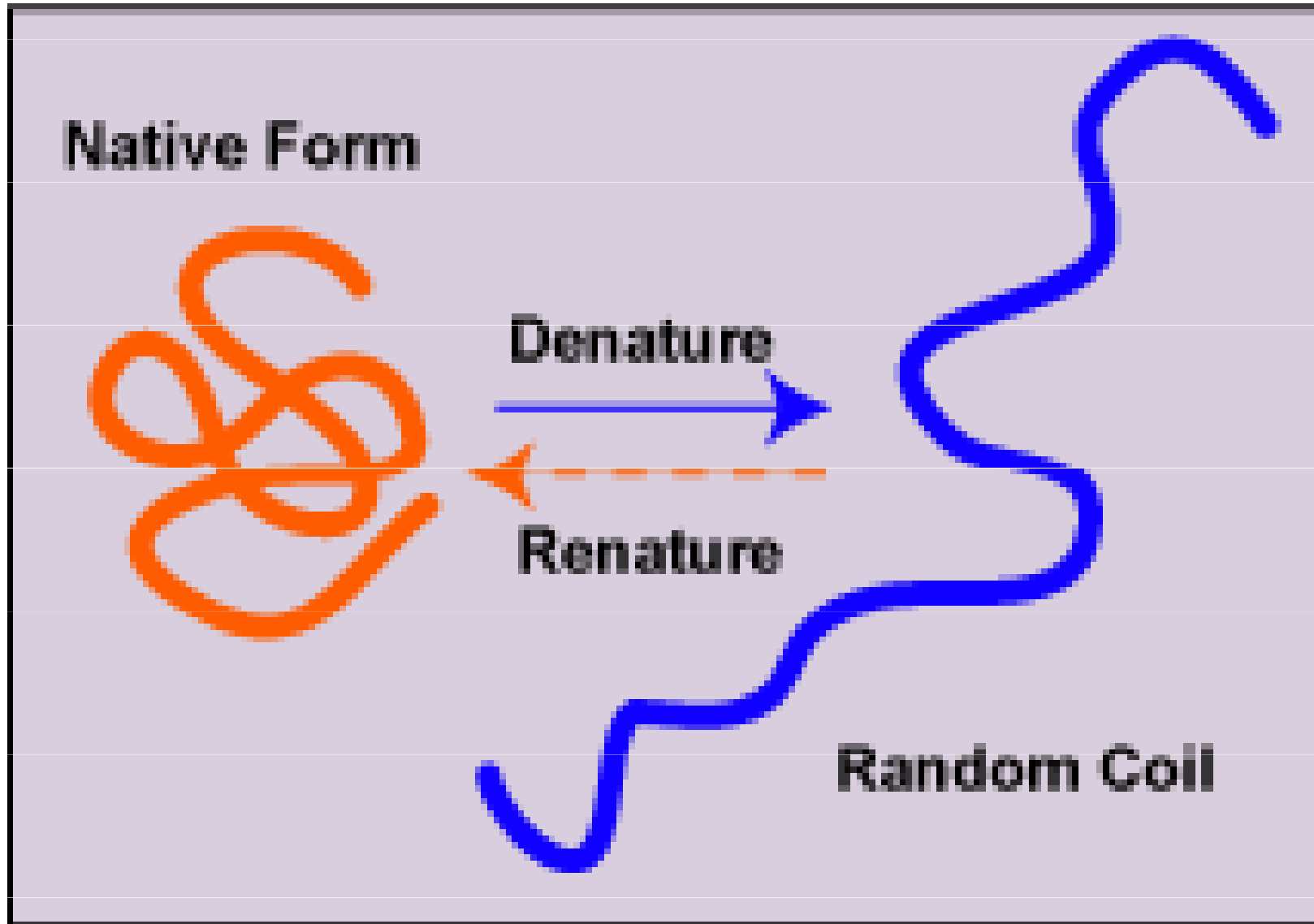
- horký čaj chladne
- zmrzlina se roztéká
- železné předměty rezaví
- budovy chátrají a rozpadají se
- živé organismy umírají

- všechny mají jeden společný rys:
- koncentrovaná (lokalizovaná) forma energie se stává rozptýlenou (dispergovanou, méně koncentrovanou)

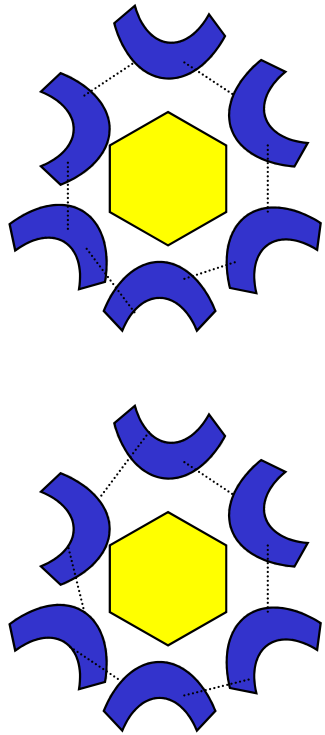
Entropie systému se zvyšuje při těchto dějích ($\Delta S > 0$)

- zvyšování teploty (zahřívání systému)
- látka (*s*) \rightarrow látka (*l*) (tání pevné látky)
- látka (*l*) \rightarrow látka (*g*) (vypařování kapaliny)
- látka (*s*) \rightarrow látka (*sol*) (rozpuštění pevné látky)
- smíchání dvou a více látek
- 1 molekula \rightarrow *n* molekul (rozpad molekuly, zvyšování počtu částic)
- denaturace biomolekul

Při denaturaci biomolekul se entropie zvyšuje

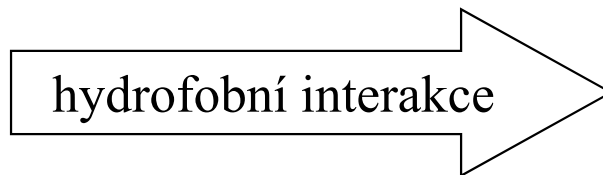


Příklad: Hydrofobní interakce ve vodném prostředí

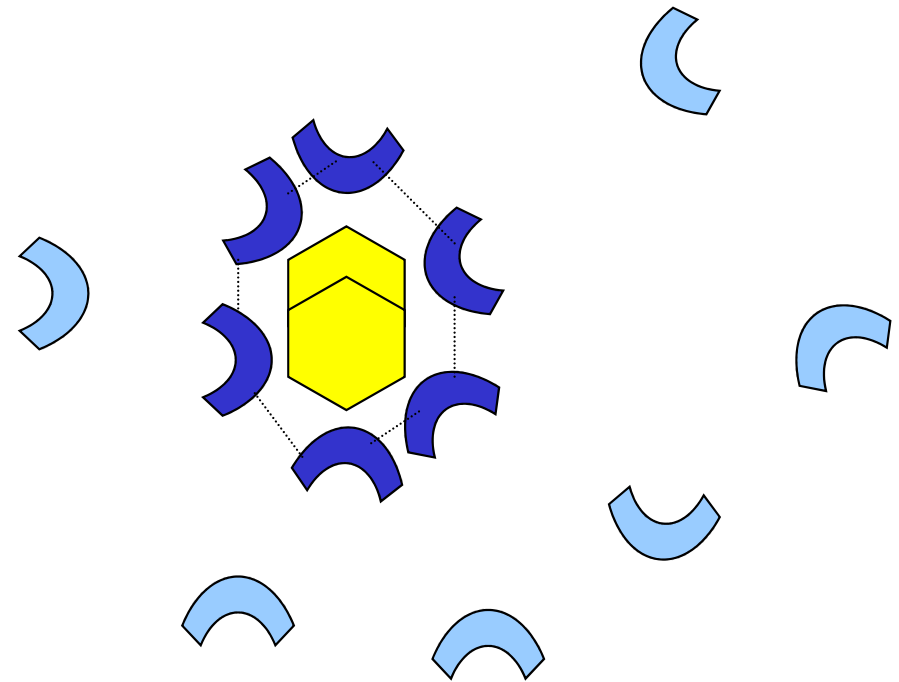


dvě nepolární molekuly
ve vodném prostředí

molekuly vody jsou „násilně“
organizované (klíčka, klastr)
– mají **nízkou entropii**



hydrofobní interakce

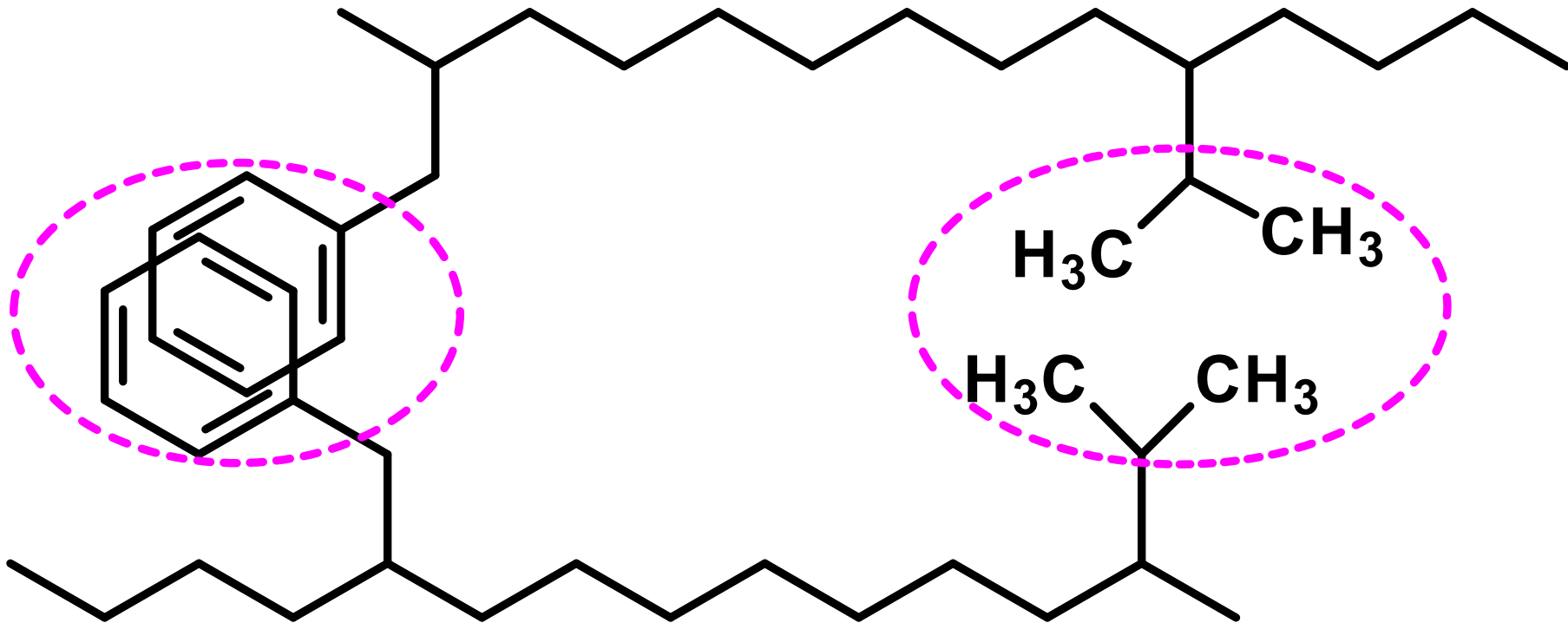


dvě nepolární molekuly se shlukly,
přiblížily k sobě

šest molekul vody se uvolnilo,
jsou „neorganizované“
– mají **vysokou entropii**

Při hydrofobní interakci se zvyšuje neuspořádanost většího počtu molekul
vody – celková entropie systému se zvyšuje

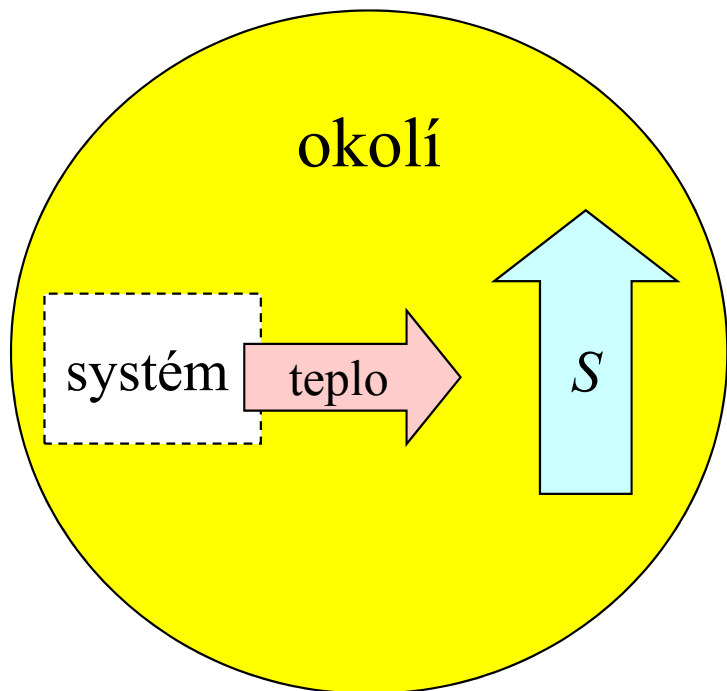
Hydrofobní interakce mezi nepolárními skupinami fenylalaninu a valinu



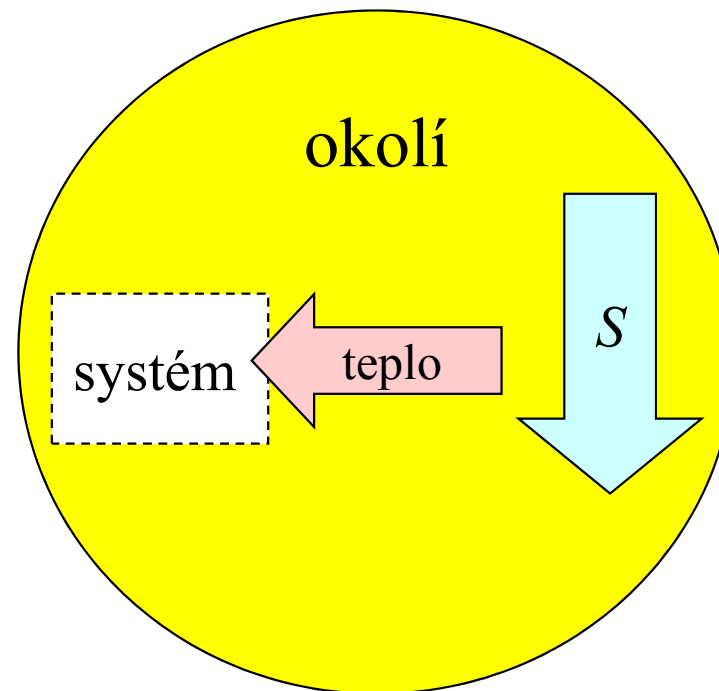
Stabilizují terciární a kvartérní strukturu bílkovin

U otevřených (živých) systémů je nutno zahrnovat též změny entropie v okolí systému

$$\Delta S_{\text{okolí}} = -\Delta H_{\text{systém}} / T$$



Exotermní děj uvolňuje teplo do okolí, entropie okolí vzrůstá



Endotermní děj absorbuje teplo od okolí, entropie okolí klesá

Samovolný děj: $\Delta S_{\text{celk}} = \Delta S_{\text{systém}} + \Delta S_{\text{okolí}} > 0$

Spontánní reakce v otevřeném systému je provázána zvýšením celkové entropie systému a okolí

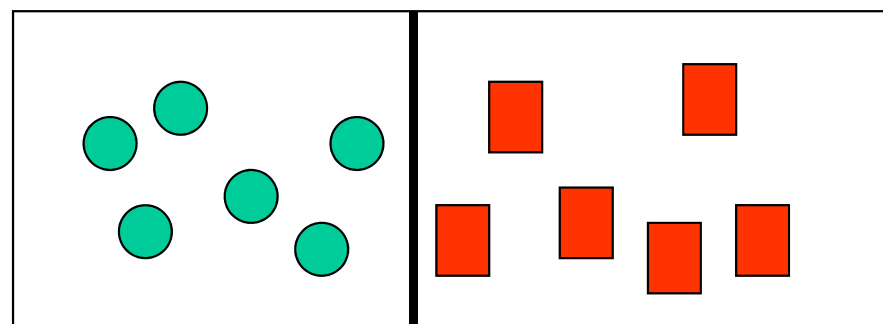
Příklad 1: Tuhnutí vody při $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$

- Systém = voda.
- Samovolný proces? Ano
- Uspořádanost systému (vody)? Stoupá
- Uspořádanost okolí? Klesá (na úkor tepla, které se uvolní při tuhnutí vody a je předáno do okolí – tzv. skupenské teplo)
- Z hlediska systému: exotermní reakce spojená se snížením entropie
- Celková entropie (systém + okolí) se zvyšuje

Příklad 2: Student dělá pořádek na psacím stole

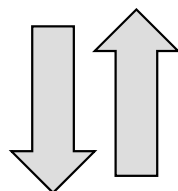
- Systém = psací stůl
- Samovolný proces? Ano (student je pořádný a dobře vychovaný)
- Uspořádanost systému? Stoupá
- Uspořádanost okolí? Klesá (student jako součást okolí musí vynaložit určitou energii na úklid, produkuje přitom teplo, které se předává do okolí stolu)
- Celková entropie (systém + okolí) se zvyšuje

Spontánní procesy jsou nevratné a spojené se vzrůstem entropie

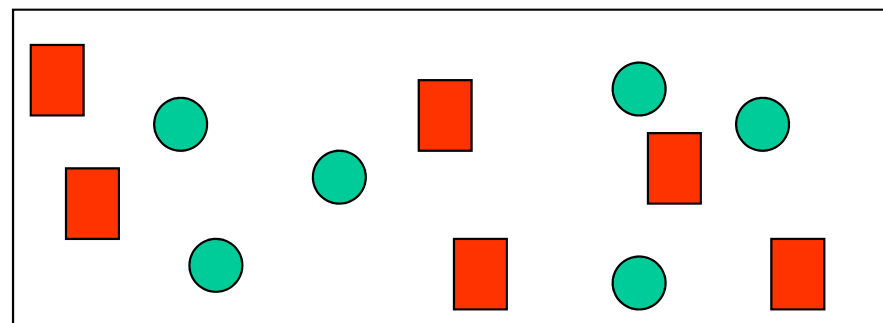


uspořádaný
stav

spontánně



nutno dodat energii



neuspořádaný
stav

Základní otázka termodynamiky

Proběhne určitá reakce?

ANO / NE

Enthalpie ani entropie nemohou dát odpověď.

Gibbsova energie (G) je definována jako rozdíl mezi celkovou energií a tepelnou ztrátou ($G = H - TS$)

ΔG odpovídá užitečné práci, kterou systém může vykonat za konst. tlaku a teploty

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

využitelná energie
(neobjemová práce ΔW)

odpovídá
tepelným ztrátám (ΔQ)

odpovídá vnitřní energii
systému (ΔU)

ΔG je mírou uskutečnitelnosti reakce

$\Delta G < 0$ reakce exergonní (samovolné, $A + B \rightarrow C + D$)

$\Delta G > 0$ reakce endergonní (neprobíhají samovolně,

$A + B \not\rightarrow C + D$, spontánní je reakce v opačném směru)

$\Delta G = 0$ rovnováha ($A + B \rightleftharpoons C + D$)

rychlosti
tvorby produktů
a jejich rozkladu
se vyrovnají

Co je hnací silou samovolných přírodních procesů?

1. dosáhnout co nejnižší energii
2. dosáhnout maximální neuspořádanost

ΔG zahrnuje
oba aspekty

Příklady samovolných dějů:

- vodopád teče shora dolů
- teplo přechází z teplého objektu na chladnější
- krystaly cukru se spontánně rozpouští ve vodě
- plyn expanduje do evakuovaného prostoru
- elementární železo v přítomnosti vody a kyslíku rezaví
- $\text{Na} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2 \uparrow + \text{NaOH}$

	ΔH	$T\Delta S$	ΔG	Charakter reakce
1	–	+	–	vždy samovolná
2	+	–	+	nikdy samovolná
3	–	–	– při nízkých T	samovolná při nízkých teplotách
4	+	+	– při vysokých T	samovolná při vysokých teplotách

Samovolné děje jsou:

- spojené se vzrůstem entropie a uvolněním tepla (1)
- děje spojené s poklesem entropie, ale výrazným uvolněním tepla (3)
- endotermní děje spojené s výrazným vzrůstem entropie (4)

Standardní stav látek

Je konvenčně definovaný, značí se indexem $^{\circ}$ nebo $^{\circ}$ '

Látka	Standardní stav
Pevná (s)	čistá pevná látka při udané teplotě*
Kapalná (l)	čistá kapalná látka při udané teplotě*
Plynná (g)	čistý plyn, $p = 1 \text{ atm} = 101,3 \text{ kPa}$, udaná teplota*
Roztok***	$c = 1 \text{ mol/l}$, udaná T , $p = 101,3 \text{ kPa}$, $\text{pH} = 0,00^{**}$

* často 298 K (25 °C) nebo 310 K (37 °C)

** v biologických systémech $\text{pH} = 7,00$; značí se indexem $^{\circ}$ '

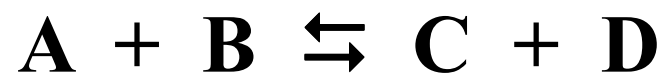
*** podmínky naprosto nefyziologické (1 mol/l = 1000 mmol/l)

Jazyková poznámka

- **standard** \Rightarrow **standardní**
konvenčně stanovená míra pro srovnávání
čehokoliv
- slova „standart“ a „standartní“ **neexistují**
- **standarta** \Rightarrow **standartový**
vyztužený praporec menších rozměrů

Standardní změna Gibbsovy energie ΔG°

Je to změna Gibbsovy energie potřebná, aby se soustava z počátečního stavu, v němž koncentrace všech látek (reaktantů i produktů) je jednotková (1 mol/l) dostala za standardních podmínek do stavu termodynamické rovnováhy.



Koncentrace na počátku: $[A] = [B] = [C] = [D] = 1 \text{ mol/l}$

Koncentrace na konci: **rovnovážné**

ΔG závisí na koncentraci látek

(ΔG = změna standardní + aktuální koncentrace)

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Q – reakční kvocient

[A], [B], [C], [D] jsou výchozí/aktuální koncentrace (jiné než rovnovážné)

Jsou-li koncentrace [A], [B], [C], [D] jednotkové:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln 1 = \Delta G^\circ$$

Rozlišujte: Q a K

Výchozí (nerovnovážné) koncentrace látek v reakci

$a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$ slouží k výpočtu reakčního kvocientu Q :

$$Q = \frac{[C]_i^c [D]_i^d}{[A]_i^a [B]_i^b}$$

Rovnovážná konstanta K popisuje rovnováhu

$$K = \frac{[C]_{eq}^c [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a [B]_{eq}^b}$$

Jestliže $Q < K$, reakce probíhá zleva doprava.

Jestliže $Q > K$, reakce probíhá v opačném směru.

Porušení rovnováhy (Le Chatelierův princip)

modelová rovnovážná reakce $A_{(aq)} + 2 B_{(g)} \rightleftharpoons C_{(g)} + \text{teplo}$

exothermická (= teplo je produkt), počet částic klesá (3 → 1)

Reakce probíhá zleva doprava	Reakce probíhá zprava doleva
Reaktant A nebo B je přidán	Produkt C je přidán
Produkt C je odstraňován	Reaktant A or B odstraněn
Tlak se zvyšuje	Tlak se snižuje
Objem se snižuje	Objem se zvyšuje
Teplota se snižuje (= teplo se odebírá)	Teplota se zvyšuje (= teplo se přidává)

Na základě čeho posoudíme zda reakce je samovolná?

Rozhodující je hodnota ΔG

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

ΔG° má pomocný význam - nelze z ní odvodit, zda za **aktuálních koncentracích** bude děj samovolný.

I když je ΔG° kladné, výraz v logaritmu může hodnotu zvrátit a reakce probíhá.

To je typicky u biochemických reakcí v ICT.

Vztah ΔG° a rovnovážné konstanty K

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Jsou-li koncentrace $[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$ rovnovážné \Rightarrow soustava je v rovnováze, $\Delta G = 0$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (\mathbf{J/mol})$$

obecný vztah

$$\Delta G^\circ = -5,7 \log K \quad (\mathbf{kJ/mol})$$

pro 25 °C + konverzní faktory

Bioenergetika

Přeměny energie v živých soustavách

(bude velmi užitečné pro Biochemii I)

Biochemické přeměny v těle

- exergonické reakce = **katabolické**
(rozklad a oxidace živin)
energie se uvolňuje
- endergonické reakce = **anabolické**
(syntézy)
energie se spotřebovává

Lidský organismus využívá chemickou energii živin

- přijímáme živiny s vysokou entalpií (chem. energií, která se uvolní při spalování) a nízkou entropií (složitá a uspořádaná struktura)
- živiny se přeměňují na odpadní produkty s nízkou enthalpií (energetické žebřáky: CO_2 , H_2O , NH_3) a vysokou entropií (jednoduché struktury)
- část energie se přemění na využitelnou formu (ATP), část na teplo
- nejvíce tepla vzniká při trávení a metabolismu bílkovin
- muži produkují více tepla než ženy (mají více svalů, větší obrat bílkovin, více fyzické práce \Rightarrow více se potí)

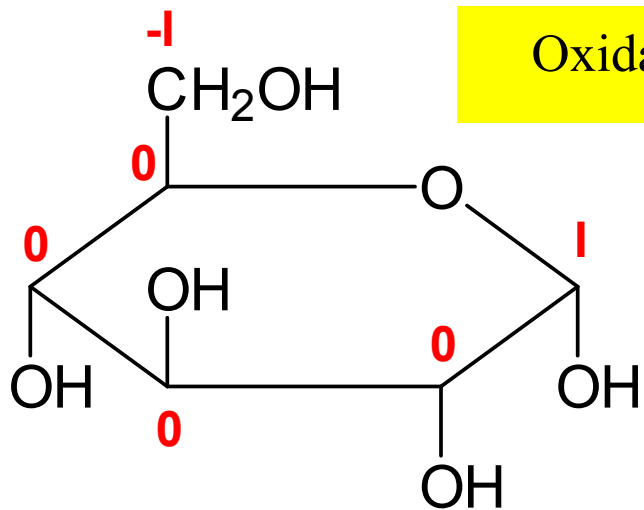
Chemická energie živin odpovídá enthalpii

Živina	Energie (kJ/g)	Termogeneze
Tuky	38	4 %
Sacharidy	17	6 %
Bílkoviny	17	30 %

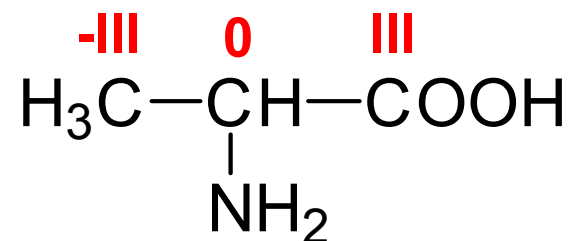
Termogeneze je vznik tepla 3-5 hodin po příjmu živiny. Vyjadřuje se v procentech přijaté energie pro danou živinu. Termogeneze souvisí s trávením, vstřebáváním, transportem a metabolismem živin.

Proč mají tuky více jak dvojnásobnou energetickou hodnotu než cukry?

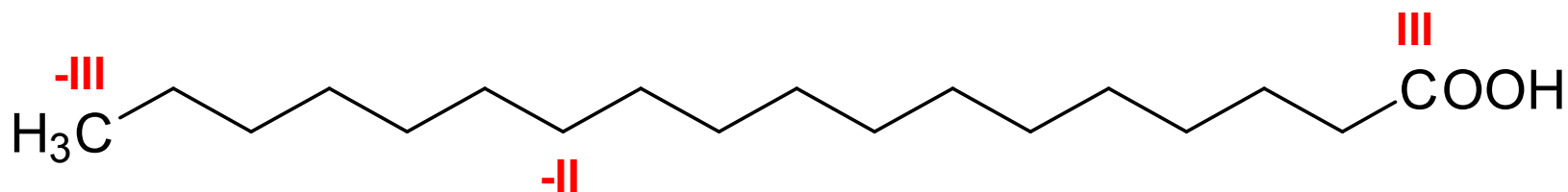
Oxidační čísla uhlíku v živinách



Průměrné ox.č. C = 0,0



Průměrné ox.č. C = 0,0



Průměrné ox.č. C = -1,8 \Rightarrow uhlík je nejvíce redukovaný

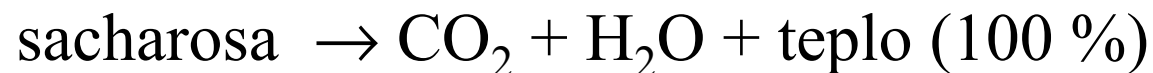
Pět kostek cukru

obsah chemické energie:

$$5 \times 2,8 \text{ (g)} \times 17 \text{ (kJ/g)} = 238 \text{ kJ}$$



Spálení v kalorimetru:



Konzumace v šálku kávy:



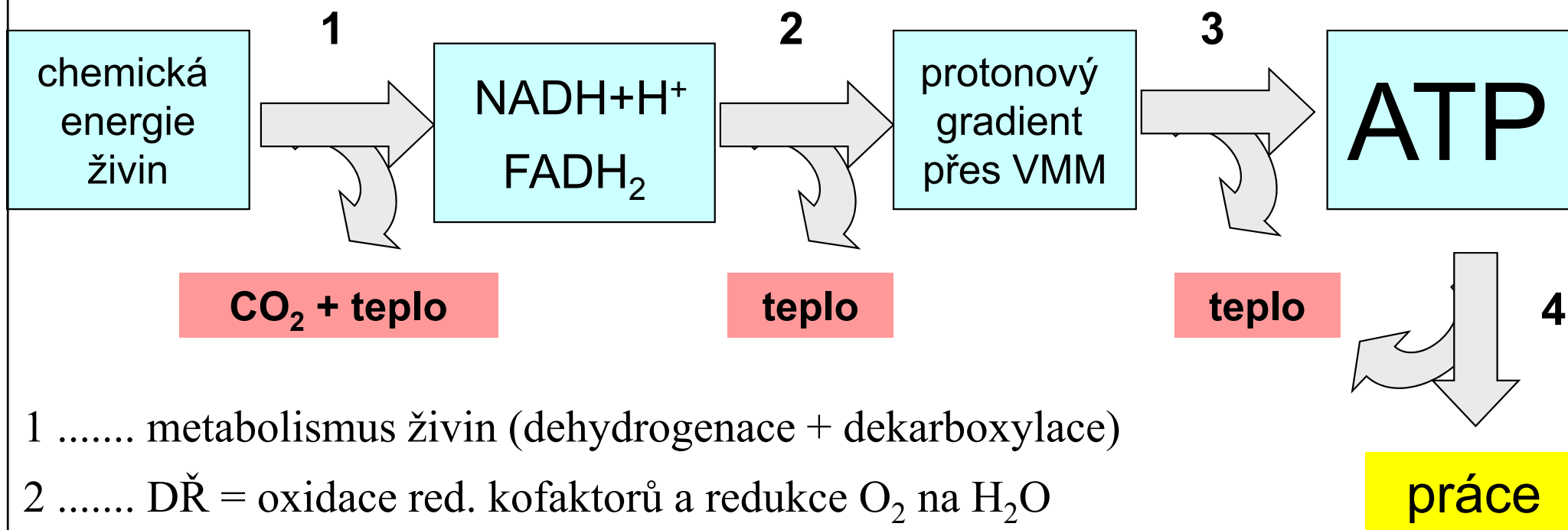
Podmínkou je v obou případech dostatečné množství O_2

Typické energetické hodnoty potravin (kJ/100 g)

Voda	0	Chléb	900
Okurky	50	Rohlík	1100
Citron	100	Čočka	1200
<i>Coca-Cola</i>	180 ^a	Rýže	1300
Jablka	200	Těstoviny	1400
Brambory	280	Vepřové maso	1500
Banány	400	Cukr	1700 ^b
Vejce	500	Čokoláda	2200
Hovězí maso	600	Máslo	3000
Šunkový salám	700	Sádlo/olej	3800 ^c

^a 1 litr = 1800 kJ \approx 38-43 kostek cukru ^b 17 kJ/g ^c 38 kJ/g

Transformace energie v lidském těle jsou v každém kroku doprovázeny uvolněním tepla



1 metabolismus živin (dehydrogenace + dekarboxylace)

2 DŘ = oxidace red. kofaktorů a redukce O₂ na H₂O

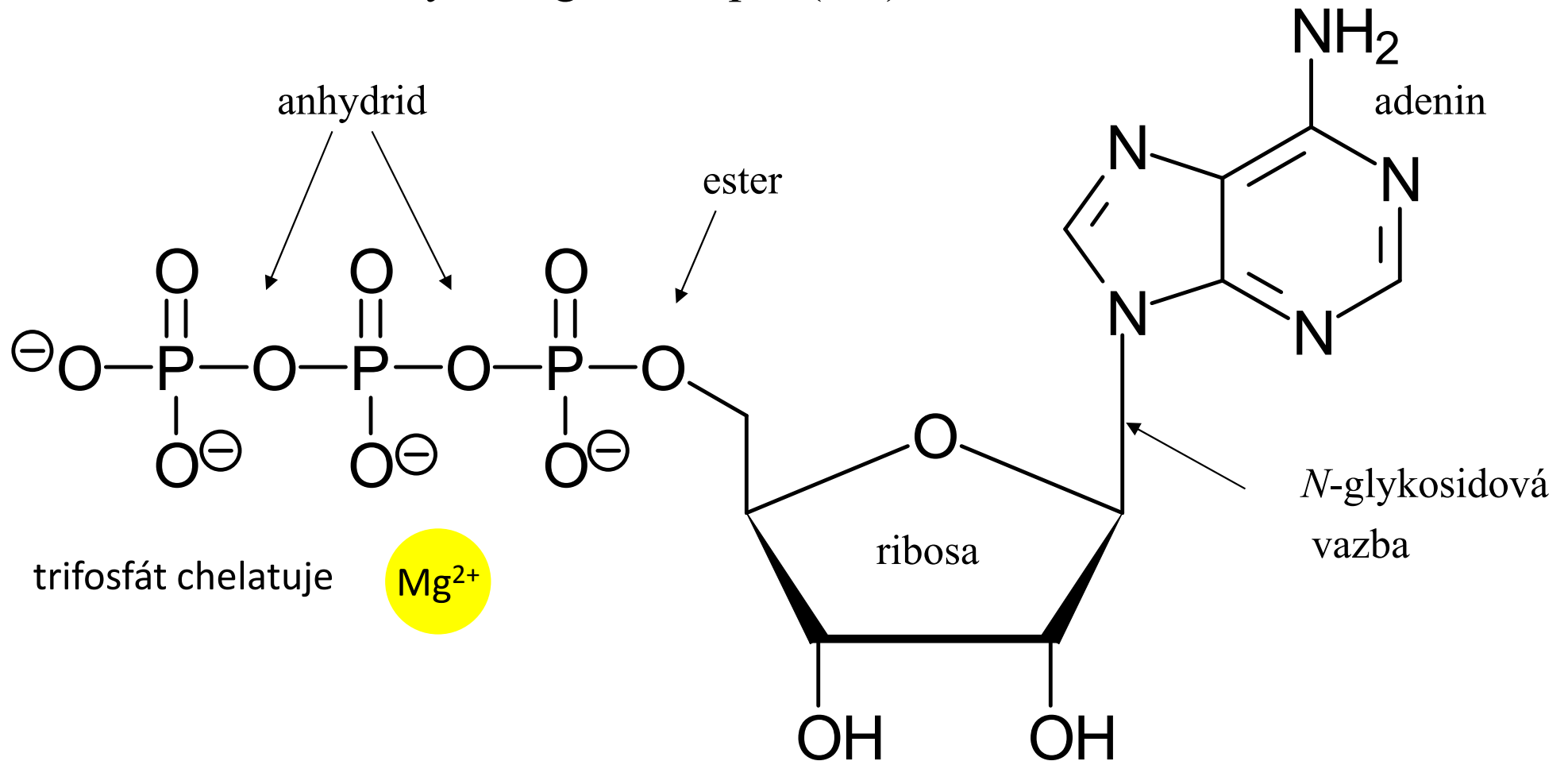
3 oxidační (aerobní) fosforylace (za přítomnosti kyslíku)

4 přeměna chemické energie ATP na užitečnou práci + teplo

■ vysokoenergetický systém

ATP (adenosintrifosfát) je makroergní sloučenina

za fyziologického pH (7,4) tetraanion

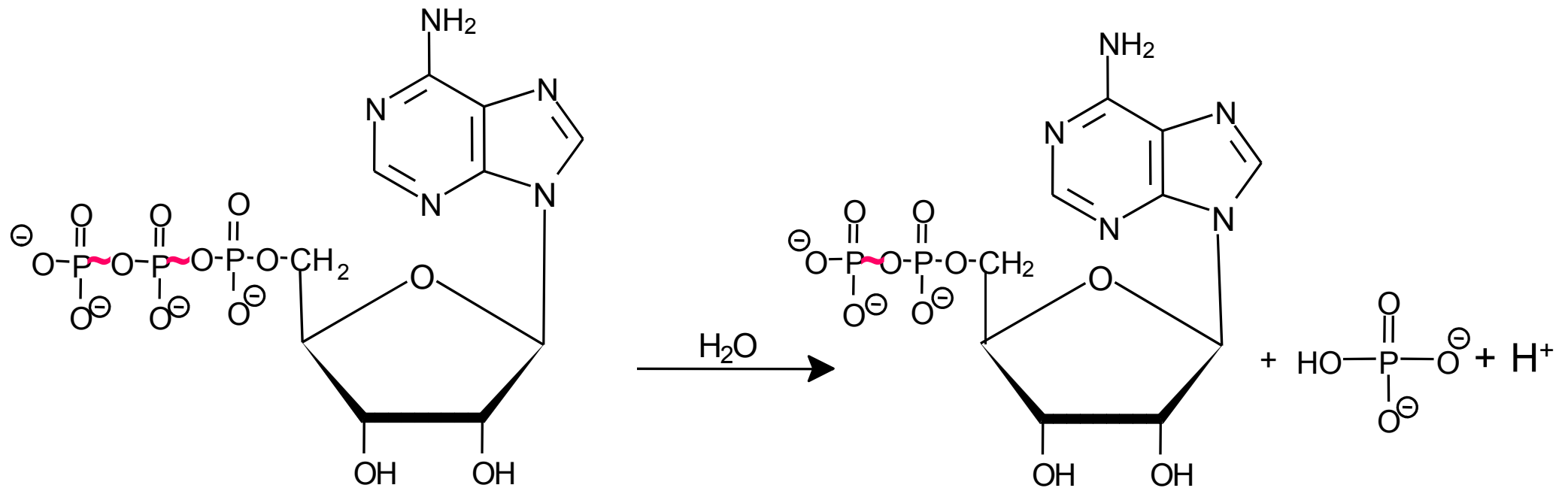


Jazyková poznámka: Není správný termín „makroergní vazba“.

Dva důvody proč má molekula ATP vysokou energii

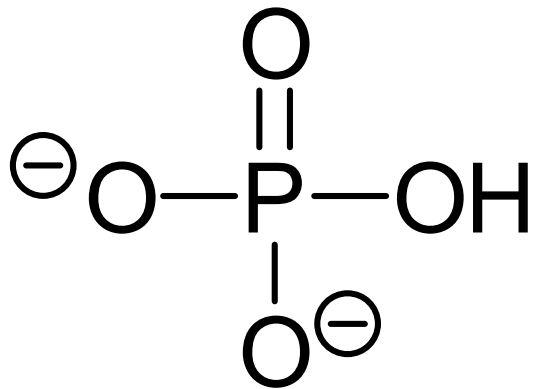
1. při fyziologickém pH (7,4) je trifosfát úplně disociován \Rightarrow **čtyři záporné náboje** na sebe působí odpudivou silou \Rightarrow rozklad na ADP a P_i sníží elektrostatickou energii
2. trifosfátový řetězec může existovat v několika rezonančních stavech - rozkladem se počet možných stavů zvyšuje \Rightarrow struktura se stabilizuje

Hydrolýza ATP snižuje počet záporných nábojů v molekule

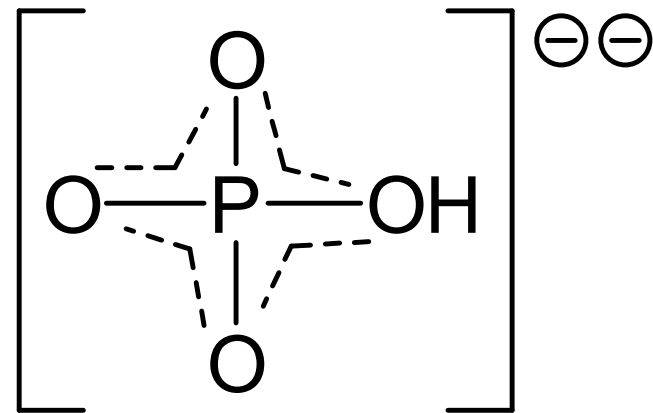


Rezonanční stavy fosfátu (P_i)

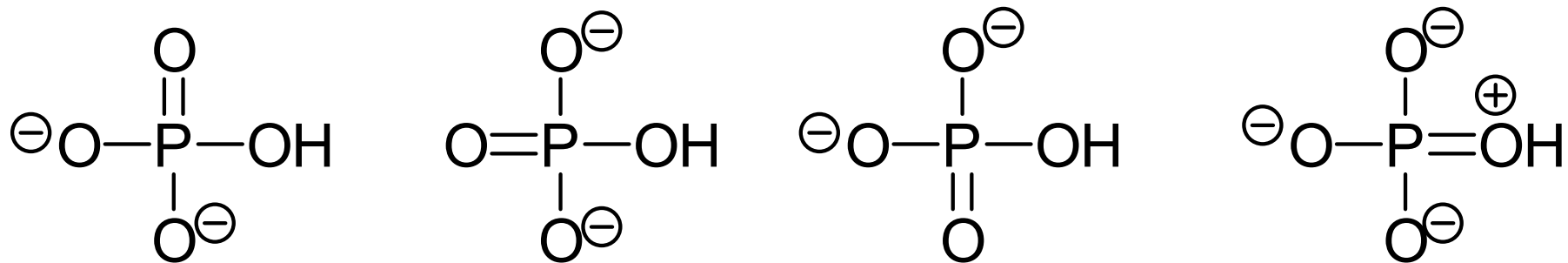
P_i = phosphate inorganic = HPO₄²⁻ (za fyziol. pH 7,4)



učebnicový vzorec



realita



čtyři možné rezonanční stavy fosfátu

Srovnejte dvě opačné reakce

hydrolýza ATP, exergonní, velmi běžná reakce



syntéza ATP, endergonní, velmi speciální reakce



Dva způsoby vzniku ATP v lidském těle

1. Oxidační fosforylace za přítomnosti O_2 (~ 95 % ATP)

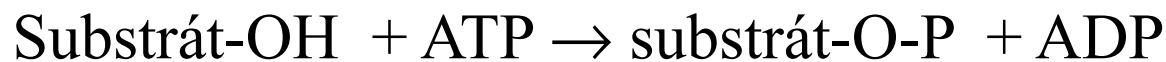


2. Substrátová fosforylace (~ 5 % ATP)



vyšší energetický obsah než ATP

Srovnejte: Fosforylace

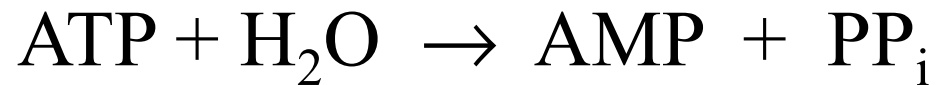


(např. fosforylace glukosy, proteinů aj., katalyzují kinasy)

Rozlišujte

Proces	ATP se
Oxidační (aerobní) fosforylace	produkuje
Substrátová fosforylace	produkuje
Fosforylace substrátu	spotřebovává

Méně obvyklé štěpení ATP je ekvivalentní ztrátě dvou ATP

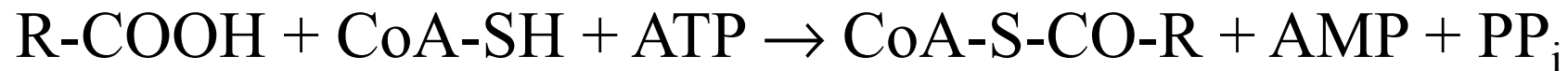


sumární rovnice:



Méně obvyklé štěpení ATP nastává při vzniku energeticky bohatých molekul

aktivace mastných kyselin:



volná mastná
kyselina

acyl-CoA
aktivovaná
kyselina

Chemická energie ATP se využívá například na:

- chemickou práci (syntézy, spřažení dvou reakcí)
- mechanickou práci (pohyb molekul, buněk, organismu)
- elektroosmotickou práci

(transport iontů tam kam patří – viz tabulka)

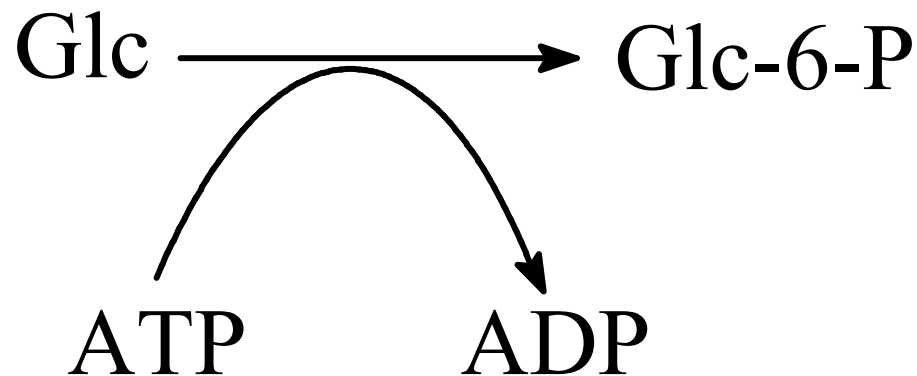
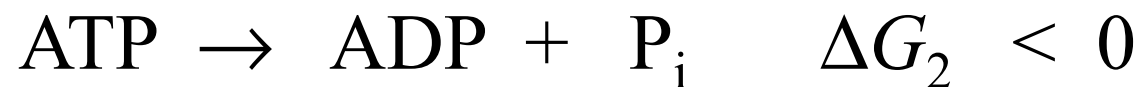
Průměrné koncentrace vybraných iontů (mmol/l)

Tekutina	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻
ECT	140	4	2,5	110
ICT	10	160	0,0001	3

Příklad spřažené reakce: fosforylace glukosy



$$(\Delta G_1 + \Delta G_2) < 0$$



Obě reakce mají společný meziprodukt s enzymem
(spřažení je zajištěno pomocí enzymu)

Jiné makroergní nukleosidtrifosfáty slouží jako zdroj energie při specializovaných reakcích

UTP – uridintrifosfát, pro aktivaci glukosy a dalších sacharidů

$\text{UTP} + \text{glukosa-1-P} \rightarrow \text{UDP-glukosa} + \text{PP}_i$ (syntéza glykogenu)

GTP – guanositrifosfát, glukoneogeneze, proteosyntéza

CTP – cytidintrifosfát, aktivace cholinu, ethanolaminu při syntéze fosfolipidů

Vratné a nevratné reakce z energetického hlediska

substrát(y) \rightleftharpoons produkt(y)

energeticky bohatý
substrát



energeticky chudý
produkt

+

teplo

V lidském těle probíhají jen reakce se zápornou ΔG

Příklad: kreatinkinasa (CK) katalyzuje **rovnovážnou** reakci:



(31 kJ/mol)

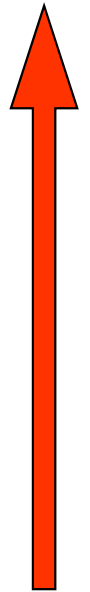
(43 kJ/mol) obsah energie za standardních podmínek

- za standardních podmínek reakce probíhá zprava doleva, tj. sloučenina s vyšší energií (kreatinfosfát) fosforyluje ADP
- ve svalových buňkách (ICT) jsou nestandardní podmínky, průběh reakce je zásadně ovlivněn **aktuálními koncentracemi** reagujících látek
- v klidových podmínkách je vysoká koncentrace kreatinu a ATP (dostatek energie) – reakce probíhá zleva doprava (fosforylace kreatinu)
- při (náhlé) svalové práci se vyčerpá ATP, je nízká koncentrace ATP a reakce probíhá zprava doleva (doplňování ATP z kreatinfosfátu)

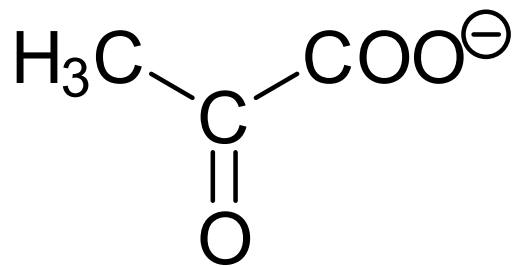
Makroergní fosfáty

a $\Delta G^{\circ'}$ jejich hydrolýzy (kJ/mol)

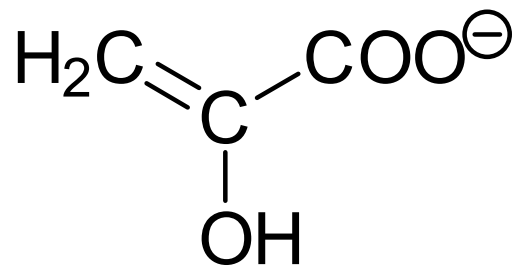
Makroergní fosfát	Funkční derivát H_3PO_4	$\Delta G^{\circ'}$
Fosfoenolpyruvát*	enolester (enolfosfát)	-62
Karbamoylfosfát	smíšený anhydrid (acylfosfát)	-52
1,3-Bisfosfoglycerát*	smíšený anhydrid (acylfosfát)	-50
Kreatinfosfát*	fosfoamid	-43
ATP	dvojnásobný fosfoanhydrid	-31



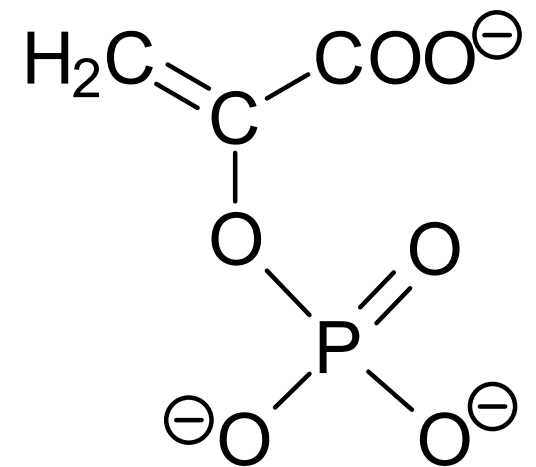
Formální* odvození struktury fosfoenolpyruvátu



pyruvát

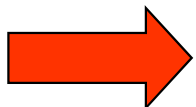


enolpyruvát



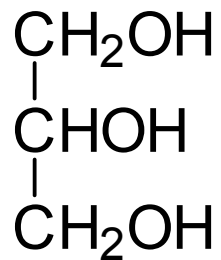
fosfoenolpyruvát

* v buňce vzniká jinak

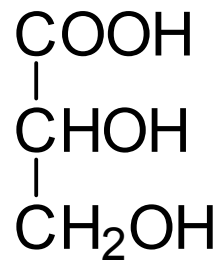


en + *ol* = hydroxylová skupina na dvojně vazbě C=C

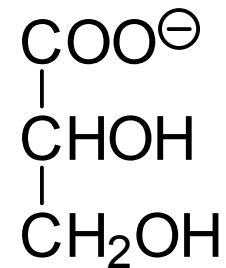
Formální* odvození 1,3-bisfosfoglycerátu



glycerol

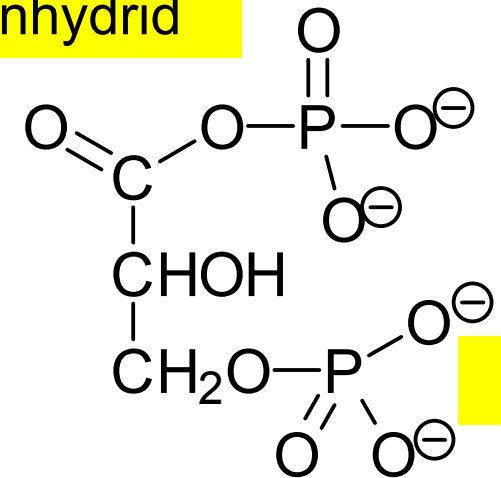


glycerová kys.



glycerát

anhydrid

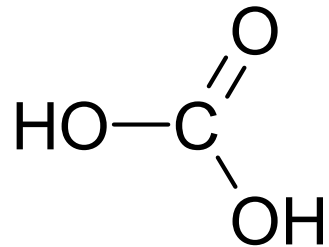


ester

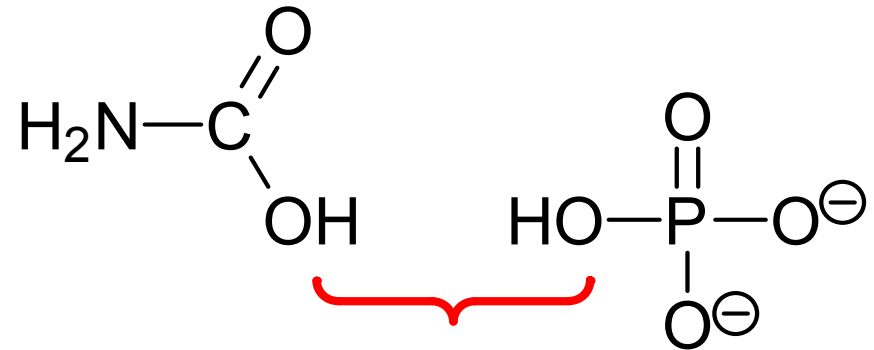
1,3-bisfosfoglycerát

* v buňce vzniká jinak

Formální* odvození karbamoylfosfátu

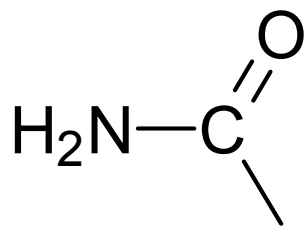


kys. uhličitá H_2CO_3

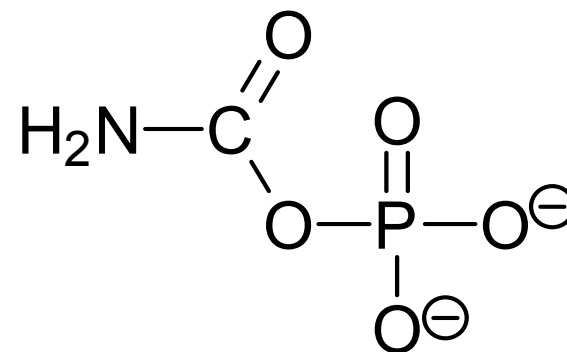


kys. karbamová

fosfát



karbamoyl
(acyl karbamové kys.)

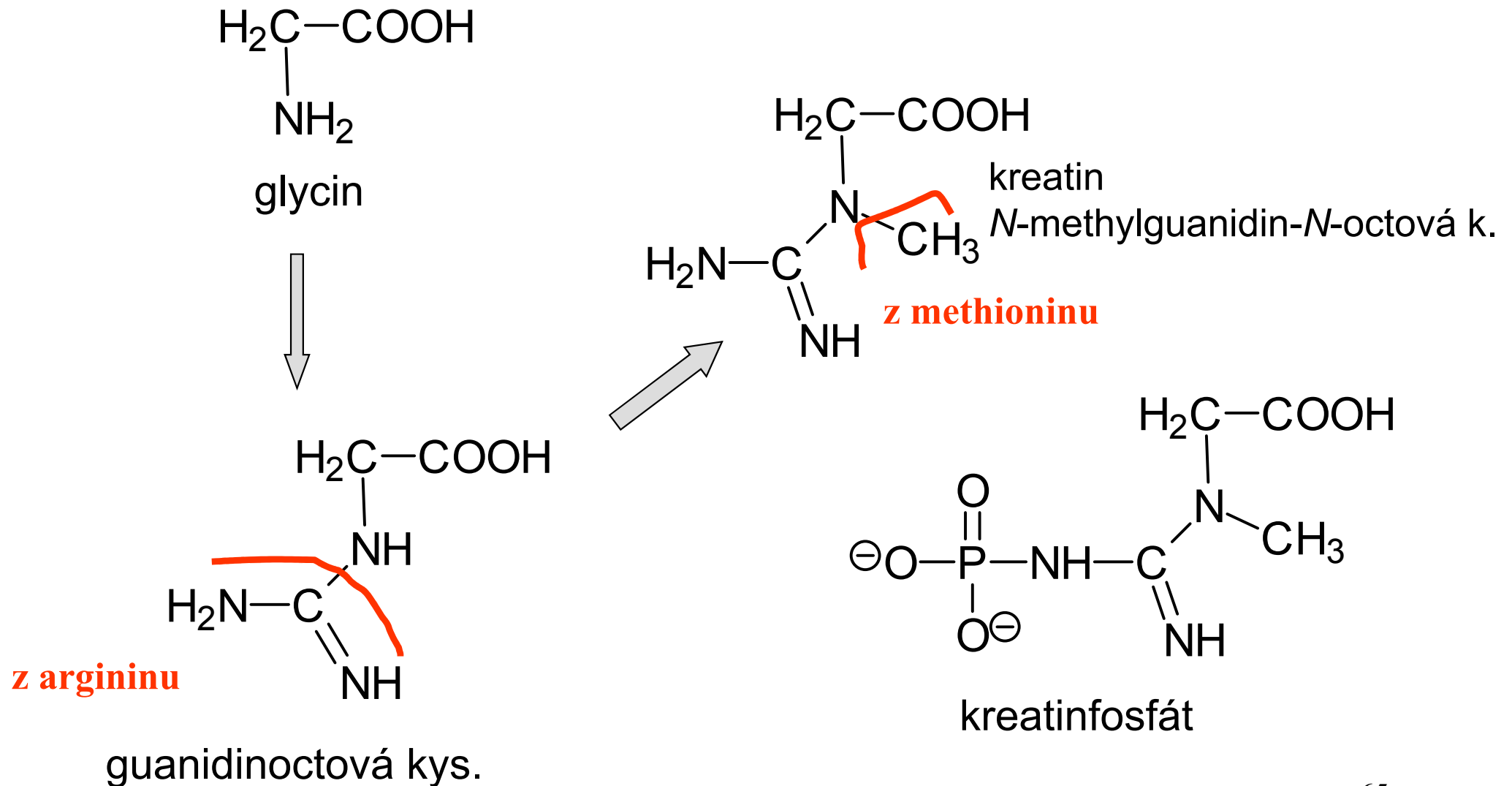


karbamoylfosfát

* v buňce vzniká jinak – viz další snímek

Biogenetické* odvození kreatinfosfátu

Kreatinfosfát se využívá při svalové práci



* skutečně takto vzniká v buňce

Srovnajte různé energetické úrovně sloučenin

Vysoký obsah energie (makroergní, aktivované sloučeniny):

ATP, UDP-glukosa, karbamoylfosfát, acyl-CoA, aminoacyl-AMP
(vysoce reaktivní = nestabilní)

Významný obsah energie:

glukosa, glukosa-6-P, lipidy, mastné kyseliny, proteiny, aminokyseliny
(obecně živiny, jejich složky a jednoduché deriváty)

Extremně nízký obsah energie:

H_2O , CO_2 , NH_3 , P_i
(nereaktivní = inertní = stabilní)

Aktivované formy vybraných sloučenin

Sloučenina	Aktivovaná forma	Komentář
CO ₂	karboxybiotin	ke vzniku karboxybiotinu je třeba jedno ATP, kofaktor karboxylačních reakcí, např.: pyruvát + karboxybiotin → oxalacetát + biotin
NH ₃	karbamoylfosfát	k aktivaci amoniaku jsou třeba dvě molekuly ATP, výchozí substrát pro syntézu močoviny
P _i	ATP	v lidském těle jsou jen dva způsoby vzniku ATP
Aminokyselina	aminoacyl-AMP	za účasti ATP je aminokyselina aktivována na smíšený anhydrid aminoacyl-AMP, tak začíná proteosyntéza
R-COOH	acyl-CoA (R-CO-S-CoA)	k aktivaci je třeba neobvyklé štěpení ATP: R-COOH + ATP + CoA-SH → R-CO-S-CoA + AMP + PP _i

Srovnejte dvě reakce z energetického hlediska

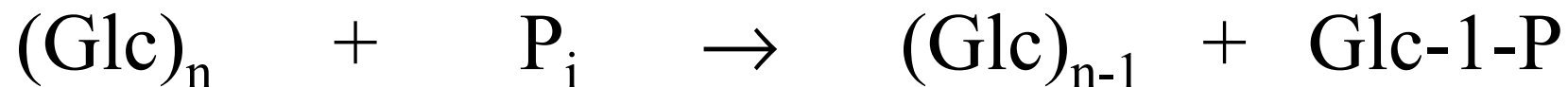
Syntéza glykogenu vyžaduje energii:



energeticky chudý
substrát
(zbytek glukosy)

energeticky bohatý
reagent
(aktivovaná glukosa)

Štěpení glykogenu nevyžaduje energii:



energeticky bohatý
substrát
(makromolekula
glykogenu)

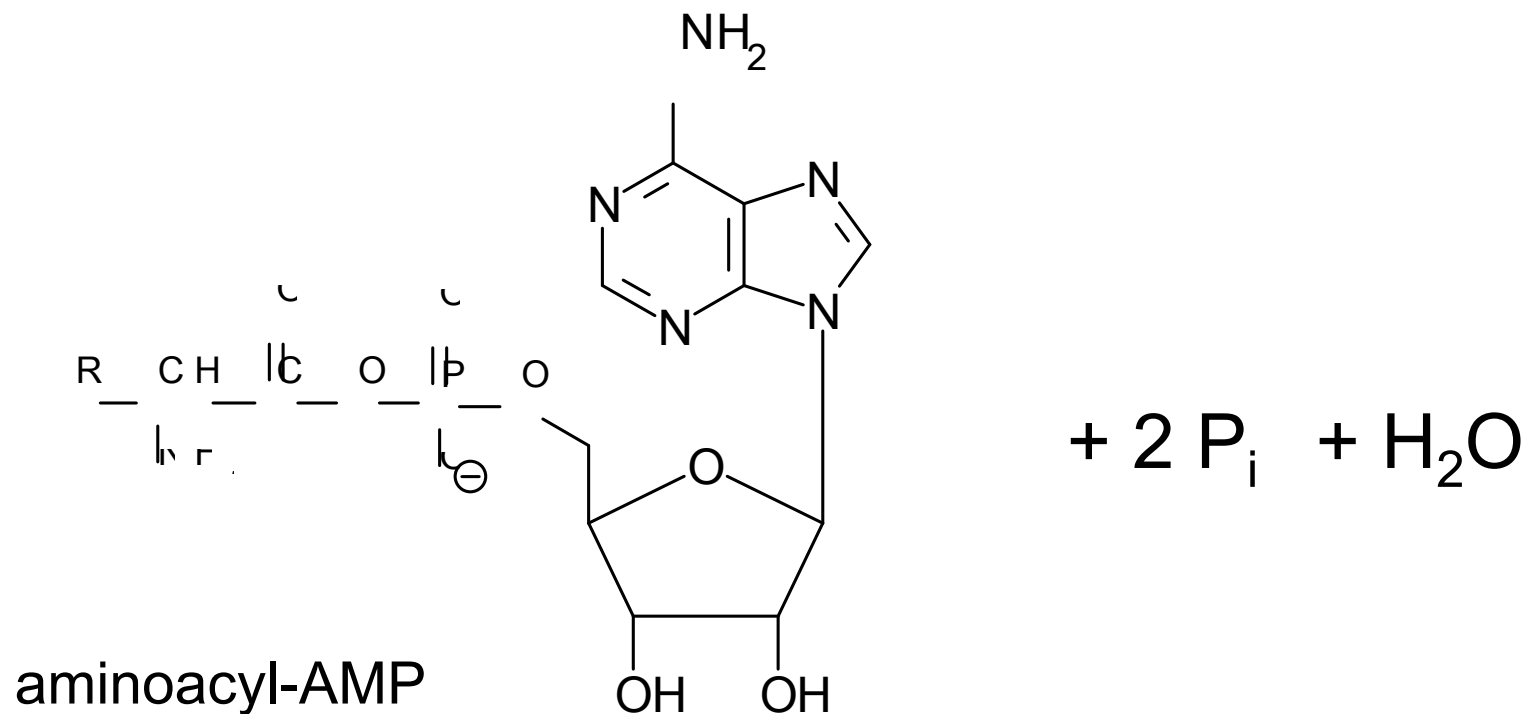
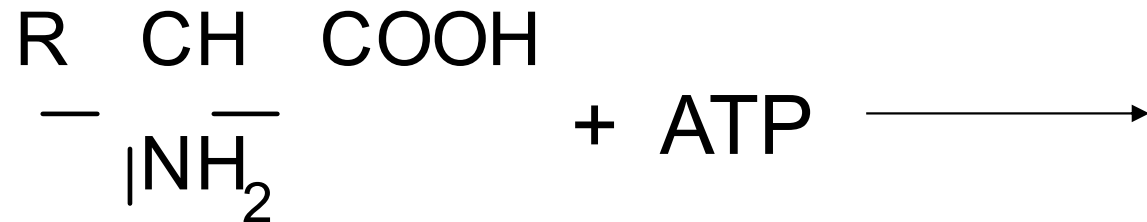
energeticky chudý
reagent
(fosfát)

Podobně

Lipidy: lipolýza × lipogeneze (syntéza)

Proteiny: proteolýza × proteosyntéza

Aktivace aminokyseliny reakcí s ATP poskytne smíšený anhydrid (při syntéze proteinů)



Kinetika

Základní pojmy z kinetiky

- reakce: $S \rightarrow P$ (S = substrát, P = produkt)
- definice reakční rychlosti:

$$v = -\frac{\Delta[S]}{\Delta t} = \frac{\Delta[P]}{\Delta t} > 0 \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}\cdot\text{s}} \right]$$

Poznámka: takto je definována průměrná reakční rychlost,
okamžitá rychlost: $d[S]/dt$ (derivace, podíl dvou nekonečně malých čísel)

Počáteční rychlost v_0

- rychlost změřená dříve než vznikne významnější množství produktu
- nejvyšší hodnota rychlosti
- není ovlivněna úbytkem substrátu ani vratnou přeměnou produktu
- **stanovuje se z kinetických křivek**

Na čem závisí rychlost reakce?

- na koncentraci substrátu [S] kinetická rovnice
- na teplotě ... Arrheniova rovnice
- u reaktantů v plynné fázi (g) na tlaku
- na přítomnosti efektoru (katalyzátoru, inhibitoru)
katalyzátory snižují aktivační energii (E_A)

U enzymových reakcí navíc:

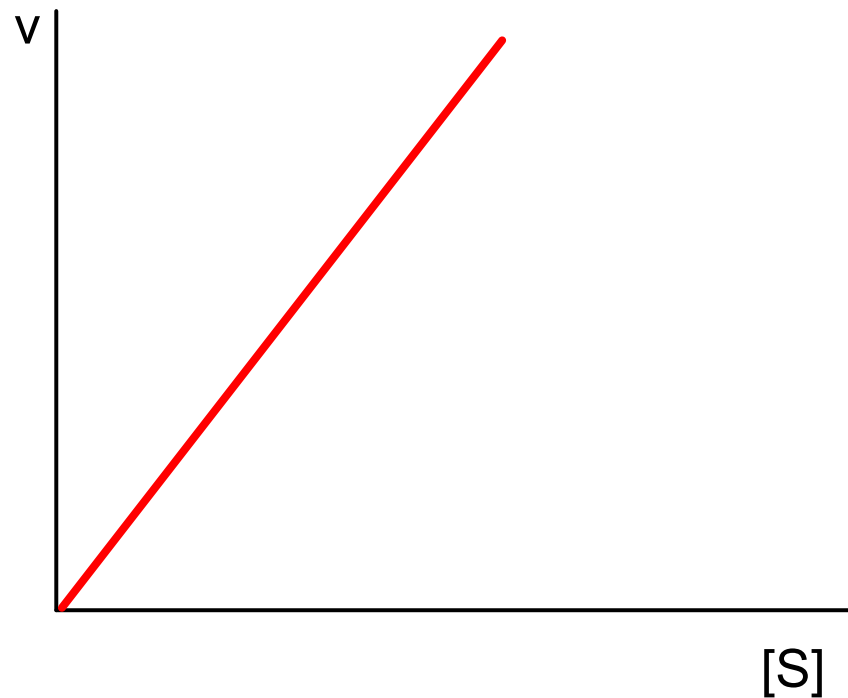
- koncentrace enzymu [E]
- pH

Reakce 1. řádu

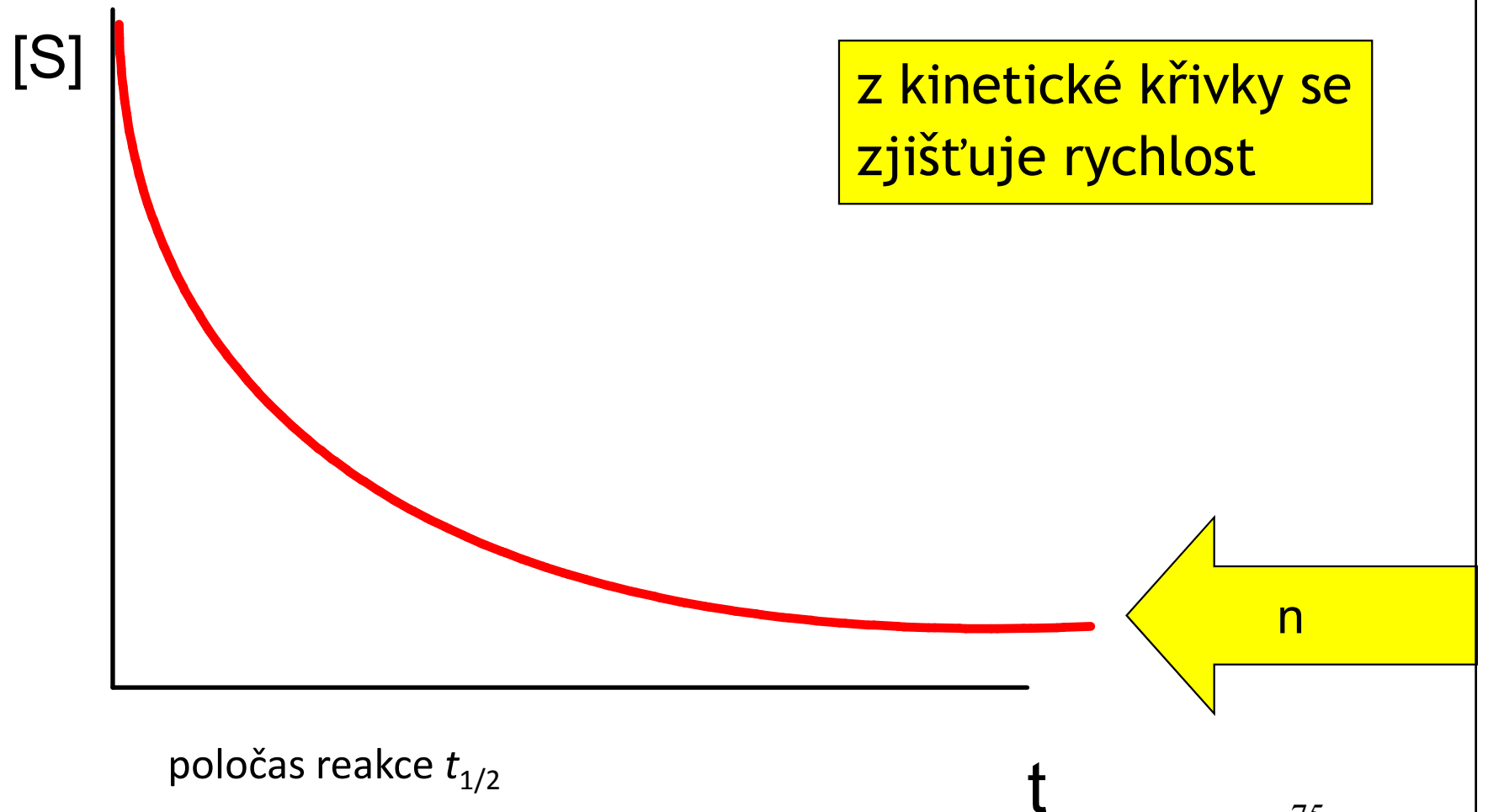
Kinetická rovnice pro reakci $S \rightarrow P$

$$v = k [S]$$

k = rychlostní konstanta



Koncentrace substrátu během reakce klesá ⇒ kinetická křivka pro substrát



[P]

kinetická křivka pro produkt P

t

Reakce 0. řádu je zvláštní případ

- rychlost reakce nezávisí na koncentraci substrátu
- $v = k [S]^0 = k \times 1 = k = \text{konstanta}$
- nastává při velkém nadbytku S, takže jeho úbytek je prakticky zanedbatelný

u enzymových reakcí
pouze v laboratorních
podmínkách

