

# **Fyzika biopolymerů**

**Struktura a vlastnosti vody, vodíková vazba**

# Pět základních podmínek pro život na Zemi

- přítomnost uhlíku a dalších důležitých prvků tvořících biomolekuly
- voda v blízkosti povrchu
- vhodná atmosféra
- dlouhá perioda termální stability, zaručující tekutou vodu
- bohaté zdroje ostatních prvků

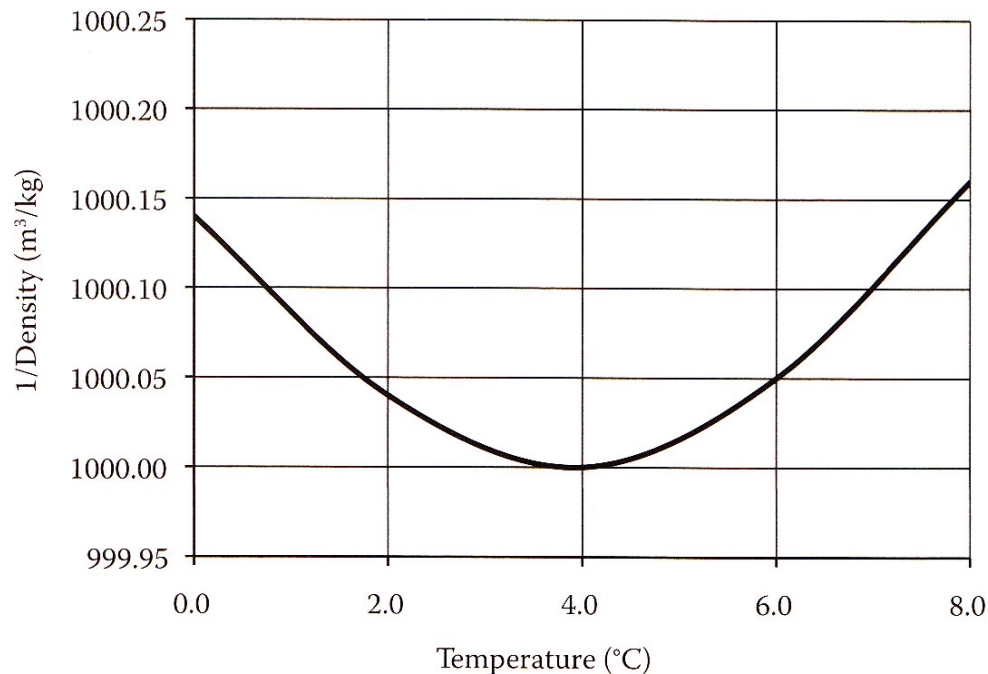
# Obecné vlastnosti vody

**TABLE 4.1** Common Properties of Water

<b>Molecular Formula</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>
Mass	18.0153 amu (or g/mol) $2.99072 \times 10^{-26}$ kg/molecule
Molecular volume (liquid)	$14.6 \text{ \AA}^3$ /molecule (van der Waals)
Concentration	55.345 M (mol/L)
Number density	$3.34 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$
Density	997.05 kg/m <sup>3</sup> (liquid, 25°C, 1 atm) 999.97 kg/m <sup>3</sup> (liquid, 3.984°C, 1 atm) 916.72 kg/m <sup>3</sup> (solid, 0°C, 1 atm)
Melting point	0°C (273.15 K)
Boiling point	100.0°C
Specific heat (constant pressure)	4182 J/(kg·K)
Dielectric constant	$78.5\epsilon_0$
Viscosity (dynamic)	$0.8909 \times 10^{-3}$ Pa s (25°C) $1.0016 \times 10^{-3}$ Pa s (20°C)
Surface tension	0.07198 J/m <sup>2</sup>

# Teplotní anomálie vody

- charakteristická vlastnost vody
- významná pro existenci života na Zemi
- hustotní maximum při 4 °C → led má menší hustotu než kapalná voda, a proto plave na hladině



# Neobvyklé fyzikální vlastnosti

- měrná tepelná kapacita
  - voda má silnou schopnost absorbovat teplo (teplota takového systému roste jen zvolna)

**TABLE 4.3** Heat Storage:<sup>a</sup>  $Q = mc_p\Delta T$

Substance	$c_p$ (kcal/kg·K)
Lead	0.031
Mercury	0.033
Copper	0.092
Glass	0.20
Marble	0.21
Aluminum	0.214
Ice (-10°C)	0.53
Ethanol	0.581
Sea water	0.93
<b>Water</b>	<b>1.00</b>

<sup>a</sup> Specific heats of substances at constant pressure.

# Neobvyklé fyzikální vlastnosti

- velká tepelná vodivost (~4x větší než jiné kapaliny)

**TABLE 4.4** Heat Transport: Thermal Conductivities of Selected Substances

Substance	Thermal Conductivity ( $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ )
Air	0.0256
Nitrogen (300 K/80 K)	0.026/0.13
Carbon tetrachloride	0.10
Diphenyl	0.14
Toluene	0.13
<b>Water</b>	<b>0.60</b>
Styrofoam	0.010
Ice (0°C)	2.2
Copper	390
Diamond	2450

# Neobvyklé fyzikální vlastnosti

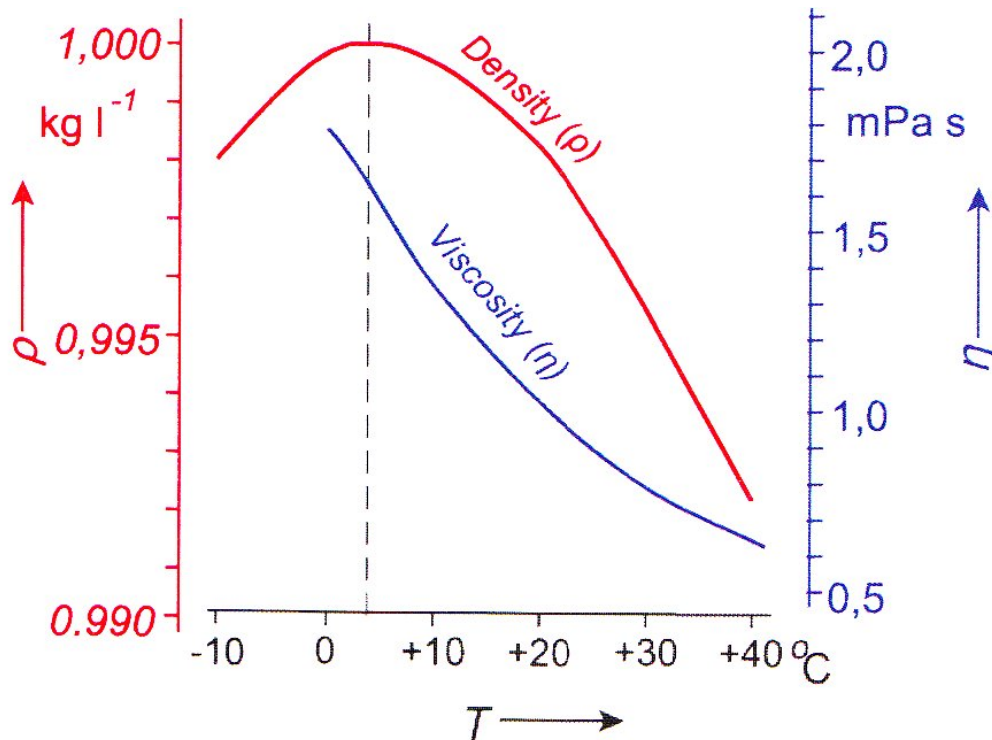
- fázové přechody - skupenské teplo je asi 3x větší než u ostatních kapalin

**Table 4.5** Latent Heats of Fusion, Vaporization, and Corresponding Temperatures for Water and Several Other Substances

	<b>Melting Point (°C)</b>	<b>Latent Heat of Fusion, <math>L_f</math> (J/kg)</b>	<b>Boiling Point (°C)</b>	<b>Latent Heat of Vaporization, <math>L_v</math> (J/kg)</b>
Ethanol	-114.4	$10.8 \times 10^4$	78.3	$8.55 \times 10^5$
Methanol	-96	$9.92 \times 10^4$	64.7	$10.7 \times 10^5$
Acetone	-94.7	$9.80 \times 10^4$	56.5	$5.51 \times 10^5$
Mercury	-38.9	$1.14 \times 10^4$	356.6	$2.96 \times 10^5$
<b>Water</b>	<b>0.0</b>	<b><math>33.5 \times 10^4</math></b>	<b>100.0</b>	<b><math>22.6 \times 10^5</math></b>
Benzene	5.5	$12.6 \times 10^4$	80.1	$13.7 \times 10^5$
Glycerol	17	$20.6 \times 10^4$	290	$9.57 \times 10^5$

# Neobvyklé fyzikální vlastnosti

- nízká viskozita



**TABLE 4.2** Resistance to Movement: Viscosities of Fluids (25°C)

Fluid	Viscosity (Pa·s)
Air	$1.8 \times 10^{-5}$
Acetone	$3.06 \times 10^{-4}$
Methanol	$5.44 \times 10^{-4}$
Benzene	$6.04 \times 10^{-4}$
<b>Water</b>	<b><math>1.0 \times 10^{-3}</math></b>
Ethanol	$1.07 \times 10^{-3}$
Methanol	$0.544 \times 10^{-3}$
Blood	$2.3 \times 10^{-3}$
Sulfuric acid	$2.42 \times 10^{-2}$
Motor oil (No. 10)	0.2
Glycerol	1.5
Glucose (solid)	$6.6 \times 10^{+10}$



# Neobvyklé fyzikální vlastnosti

- povrchové napětí
  - voda má velké povrchové napětí
  - znemožňuje vytečení malými otvory (důležité pro existenci buněk)
- poměr povrchového napětí a viskozity
  - většina kapalin má při nízkém povrch. napětí i nízkou viskozitu
  - voda má vysoké povrchové napětí a nízkou viskozitu

**TABLE 4.6** Surface Tensions and Surface Tension: Viscosity Ratio

Substance	Surface Tension <sup>a</sup> (w/air) $\Sigma$ , (N/m or J/m <sup>2</sup> )	$\Sigma/\eta$ (m/s)
Ethanol	0.0221	20.6
Methanol	0.0227	41.7
Acetone	0.0252	82.4
Benzene	0.0288	47.7
Pyridine	0.0380	—
Sulfuric acid	0.0551	2.28
Glycerol	0.0640	0.0445
Hydrazine	0.0667	—
<b>Water</b>	<b>0.0728 (25°C)</b> <b>0.0588 (100°C)</b>	<b>72.8</b>
Tissue fluids	0.050	—
Soapy water	0.037	—
Lung surfactant	0.001	—
Water (with butanol)	0.0018	—

<sup>a</sup> Interface with air, except as noted.

# Neobvyklé fyzikální vlastnosti

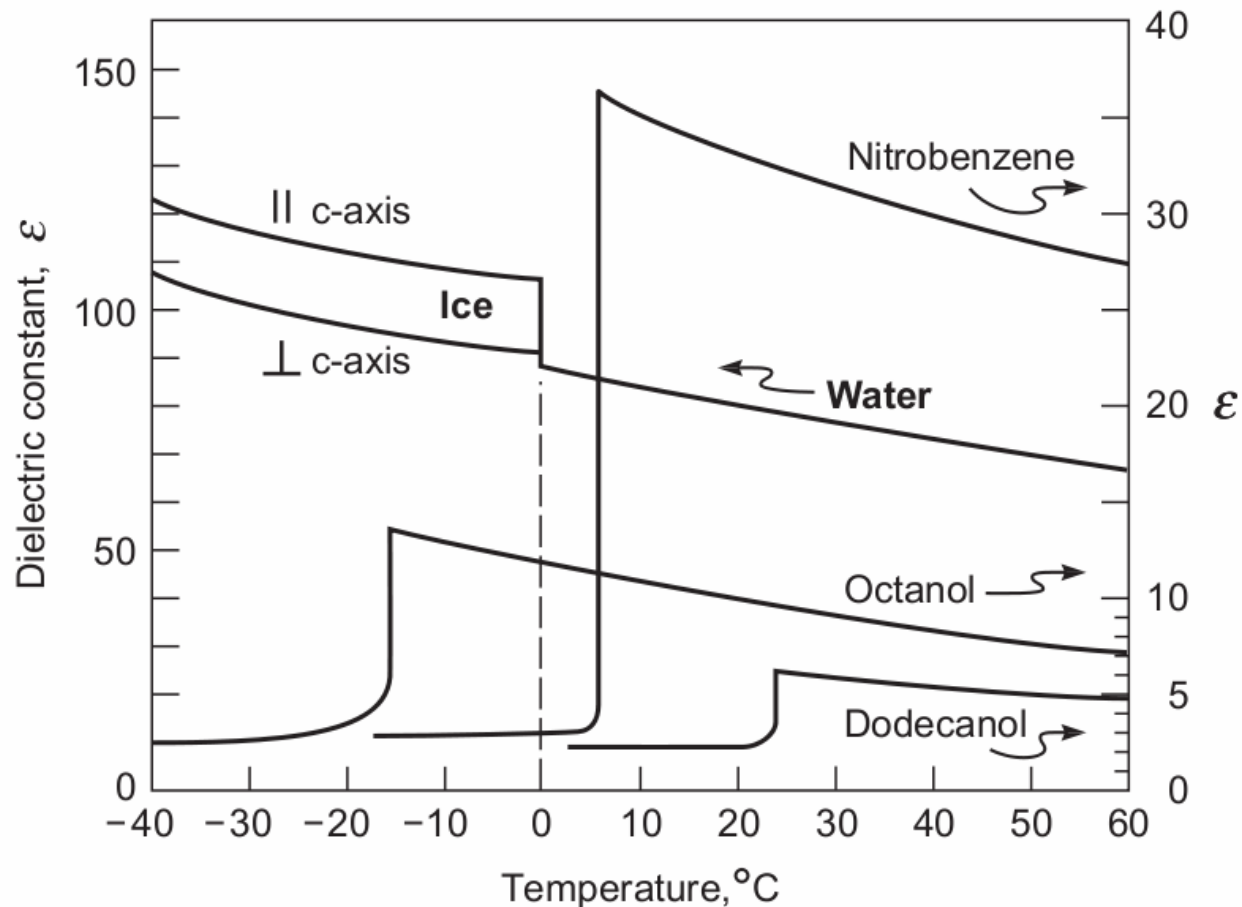
- dielektrické vlastnosti –  $\epsilon$   
dielektrická konstanta
  - udává, jak efektivně médium zmenšuje elektrickou sílu mezi náboji
  - voda má jednu z nejvyšších dielektrických konstant mezi kapalinami

TABLE 4.7 Dielectric Properties of Fluids<sup>a</sup>

Substance	Static Dielectric	
	Constant, $\epsilon$	Dipole Moment (Debye)
Hexane	1.9	0.00
Benzene	2.3	0.00
Diethyl ether	4.3	1.15
Chloroform	4.8	1.15
Ammonia	16.9	1.47
Acetone	20.7	2.72
Ethanol	24.3	1.68
Methanol	32.6	1.66
Dimethyl sulfoxide	48.9	3.96
<b>Water (298 K)</b>	<b>78.5</b>	<b>1.84 (gas)</b>
<b>(Liquid, 273 K)</b>	<b>88</b>	<b>2.5–3 (in liquid and solid?)</b>
<b>(Ice, 273 K)</b>	<b>91.5</b>	
Formamide	110.0	3.37

<sup>a</sup> Water has a high dielectric constant and relatively low permanent electric dipole moment.

# Závislost dielektrické konstanty na teplotě



Dielektrická konstanta vody roste až do  $-70^{\circ}\text{C}$ , až potom klesá.

**Table 6.3** Induction, Orientation, and Dispersion Free Energy Contributions to the Total Van der Waals Energy in a Vacuum for Various Pairs of Molecules at 293K

Similar Molecules	Van der Waals Energy Coefficients C ( $10^{-79}$ J m <sup>6</sup> )						Total VDW Energy $C_{VDW}$		Dispersion Energy Contribution to Total (Theoretical) (%)
	Electronic Polarizability $\frac{\alpha_0}{4\pi\epsilon_0}$ ( $10^{-30}$ m <sup>3</sup> )	Permanent Dipole Moment $\mu$ (D) <sup>a</sup>	Ionization Potential $I = h\nu_1$ (eV) <sup>b</sup>	$C_{ind} \frac{2\mu^2\alpha_0}{(4\pi\epsilon_0)^2}$	$C_{orient} \frac{\mu^4}{3kT(4\pi\epsilon_0)^2}$	$C_{disp} \frac{3\alpha_0^2 h\nu_1}{4(4\pi\epsilon_0)^2}$	Theoretical Eq. (6.17)	From Gas Law Eq. (6.14)	
Ne–Ne	0.39	0	21.6	0	0	4	4	4	100
CH <sub>4</sub> –CH <sub>4</sub>	2.60	0	12.6	0	0	102	102	101	100
HCl–HCl	2.63	1.08	12.7	6	11	106	123	157	86
HBr–HBr	3.61	0.78	11.6	4	3	182	189	207	96
HI–HI	5.44	0.38	10.4	2	0.2	370	372	350	99
CH <sub>3</sub> Cl–CH <sub>3</sub> Cl	4.56	1.87	11.3	32	101	282	415	509	68
NH <sub>3</sub> –NH <sub>3</sub>	2.26	1.47	10.2	10	38	63	111	162	57
H <sub>2</sub> O–H <sub>2</sub> O	1.48	1.85	12.6	10	96	33	139	175	24
Dissimilar Molecules				$\frac{\mu_1^2\alpha_{02} + \mu_2^2\alpha_{01}}{(4\pi\epsilon_0)^2}$	$\frac{\mu_1^2\mu_2^2}{3kT(4\pi\epsilon_0)^2}$	$\frac{3\alpha_{01}\alpha_{02}h\nu_1\nu_2}{2(4\pi\epsilon_0)^2(\nu_1 + \nu_2)}$			
Ne–CH <sub>4</sub>				0	0	19	19 <sup>c</sup>	—	100
HCl–HI				7	1	197	205	—	96
H <sub>2</sub> O–Ne				1	0	11	12	—	92
H <sub>2</sub> O–CH <sub>4</sub>				9	0	58	67	—	87

<sup>a</sup>1 D =  $3.336 \times 10^{-30}$  Cm.

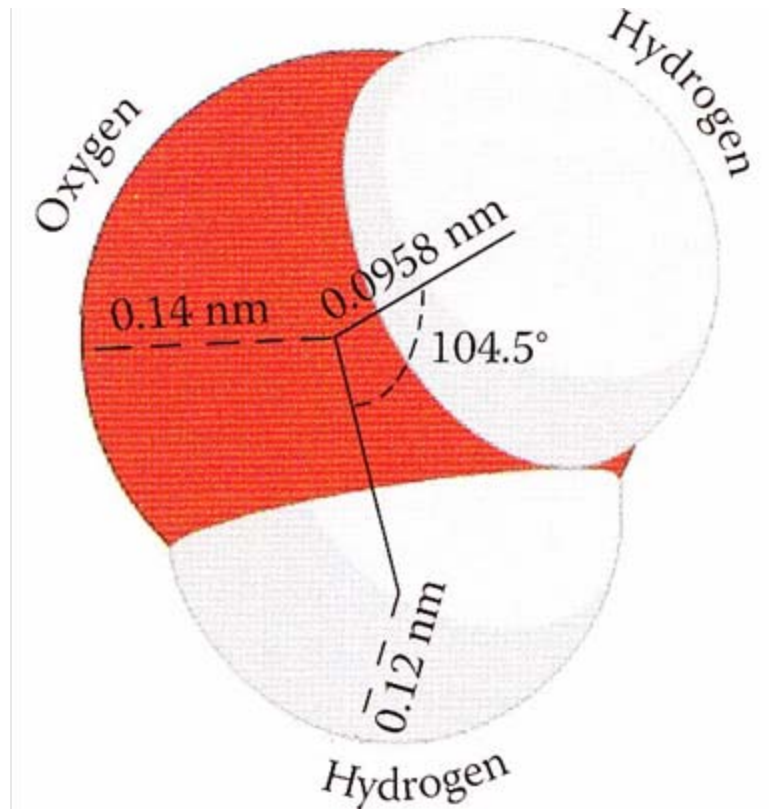
<sup>b</sup>1 eV =  $1.602 \times 10^{-19}$  J.

<sup>c</sup>This approximate value may be compared with the ab initio calculation by Fowler et al., (1989) that gives  $23 \times 10^{-79}$  J m<sup>6</sup>.

# Voda

- fyzikálně chemické vlastnosti jsou rozdílné od chemicky podobných látek (jako  $\text{H}_2\text{Te}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , atd.)
  - při extrapolaci vlastností těchto látek na vodu by  $T_{\text{tání}} \sim -100\text{ }^\circ\text{C}$  a  $T_{\text{varu}} \sim -30\text{ }^\circ\text{C}$
  - podobně při extrapolaci obecné řady alkoholů  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$  (1. člen řady pro  $n=0$  je HOH)
- **existence neobvykle silné interakce, která se nazývá **vodíková vazba****


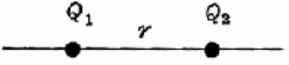
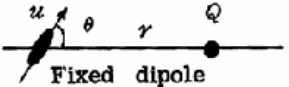
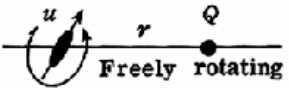
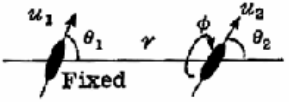
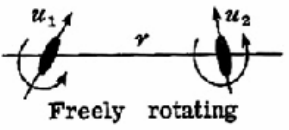
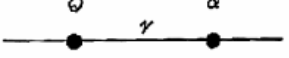
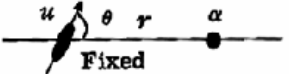
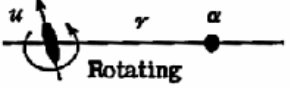
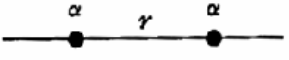
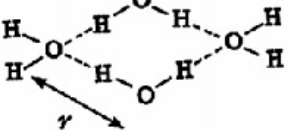
# Molekula vody



- každá voda se může podílet na 4 vodíkových vazbách (2x vodíky, 2x volnými elektronovými páry na kyslíku)

# Vodíková vazba

- vazba mezi dvěma elektronegativními atomy zprostředkovaná vodíkem
- kromě vody tvoří vodíkové vazby další elektronegativní atomy (O, F, N)
- neexistuje jednoduchá rovnice pro vyjádření interakčního potenciálu
- energie je úměrná  $1/r^2$
- tvorba H-vazeb je kooperativní proces (souvisí se změnou elektronové hustoty)

Type of interaction	Interaction energy $w(r)$
Covalent, metallic 	Complicated, short range
Charge-charge 	$+Q_1Q_2/4\pi\epsilon_0r$ (Coulomb energy)
Charge-dipole  Fixed dipole	$-Qu \cos \theta/4\pi\epsilon_0r^2$
 Freely rotating	$-Q^2u^2/6(4\pi\epsilon_0)^2kTr^4$
Dipole-dipole  Fixed	$-u_1u_2[2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \phi]/4\pi\epsilon_0r^3$
 Freely rotating	$-u_1^2u_2^2/3(4\pi\epsilon_0)^2kTr^6$ (Keesom energy)
Charge-non-polar 	$-Q^2\alpha/2(4\pi\epsilon_0)^2r^4$
Dipole-non-polar  Fixed	$-u^2\alpha(1 + 3 \cos^2 \theta)/2(4\pi\epsilon_0)^2r^6$
 Rotating	$-u^2\alpha/(4\pi\epsilon_0)^2r^6$ (Debye energy)
Two non-polar molecules 	$\frac{3}{4} \frac{h\nu\alpha^2}{(4\pi\epsilon_0)^2r^6}$ (London dispersion energy)
Hydrogen bond 	Complicated, short range, energy roughly proportional to $-1/r^2$



# Definice vodíkové vazby podle IUPAC (2011)

The hydrogen bond is an attractive interaction between a hydrogen atom from a molecule or a molecular fragment X-H in which X is more electronegative than H, and an atom or a group of atoms in the same or a different molecule, in which there is evidence of bond formation.

## Kritéria existence H-vazby X-H...Y-Z:

-na vzniku H-vazby se podílejí interakce elektrostatického původu, interakce v důsledku přenosu náboje mezi donorem a akceptorem, které vedou k vytvoření částečné kovalentní vazby mezi H a Y, a disperzní interakce

-atomy X a H jsou spojeny kovalentní vazbou, která je polarizovaná, s rostoucí elektronegativitou X roste i síla vazby H...Y

-X-H...Y je obvykle planární, čím se úhel více blíží  $180^\circ$ , tím je vazba silnější a vzdálenost H...Y menší

# Definice vodíkové vazby podle IUPAC (2011)

## Kritéria existence H-vazby X-H...Y-Z:

-při vzniku H-vazby obvykle dochází k nárůstu délky X-H vazby → v IR spektroskopii pozorován červený posun

-vykazuje charakteristické signatury v NMR spektroskopii

Gibbsova energie H-vazby by měla být větší než termální energie

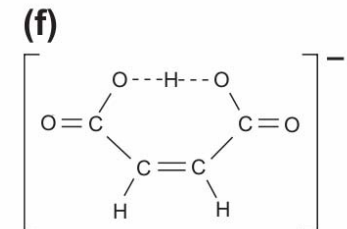
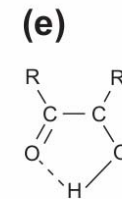
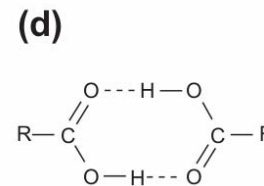
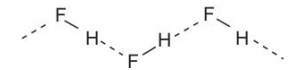
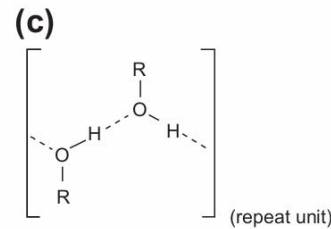
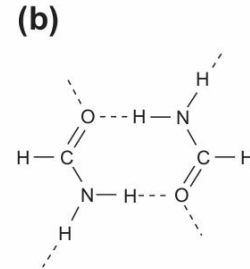
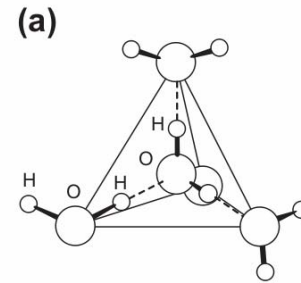
### Poznámky:

-kritérium, že délka H-vazby je menší než součet vdW poloměrů, neplatí obecně, pouze pro silné H-vazby

-existují i H-vazby, které způsobují modrý nebo žádný posun vibračních frekvencí

# Počet H-vazeb, které může molekula tvořit:

- **2** → tvorba 1D řetězců či cyklických útvarů (HF, alkoholy)
  - podobně dvojnásobné atomy Se a Te tvoří dlouhé řetězce kovalentně vázaných atomů
- **3** → tvorba 2D vrstevnatých struktur, které drží pohromadě slabými VDW silami (uhlík v grafitu)
- **4 a více** → tvorba 3D struktur (C, Si)
  - polymery, proteiny, DNA, uhlík v diamantu



- a) 3D struktura (led)
- b) 2D struktura (formamid)
- c) 1D struktura (alkohol, HF)
- d) dimer (mastné kys.)
- e) intramolekulární HB
- f) symetrická HB (sdílení H)

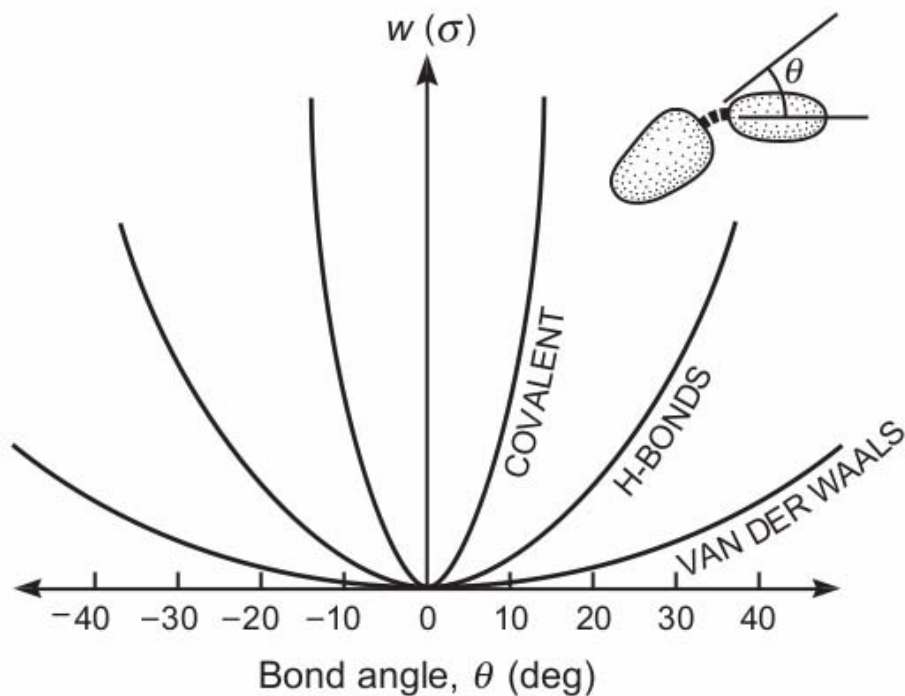
**Table 8.1** Relative Strengths of Different Types of Interactions as Reflected in the Boiling Points of Compounds<sup>a</sup>

Molecule	Molecular Weight (Da)	Dipole Moment (D)	Boiling Point (°C)	
Ethane	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	30	0	-89
Formaldehyde	HCHO	30	2.3	-21
Methanol	CH <sub>3</sub> OH	32	1.7	64
<i>n</i> -Butane	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	58	0	-0.5
Acetone	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	58	3.0	56.5
Acetic Acid	CH <sub>3</sub> COOH	60	1.5	118
<i>n</i> -Hexane	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	86	0	69
Ethyl propyl ether	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	88	1.2	64
1-Pentanol	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OH	88	1.7	137

<sup>a</sup>In order to make comparisons meaningful, molecules have been put into three groups of similar molecular weights and size. Within each group the first molecule is nonpolar and interacts purely via dispersion forces, the second is polar, and the third also interacts via H-bonds.

- dominance vodíkových vazeb dokonce i ve velmi polárních molekulách (např. aceton)
- vzrůstající důležitost disperzních interakcí u velkých molekul

# Směrrovost a síla vodíkové vazby



vodíkové vazby

– 10-40 kJ/mol (5-10 kT)

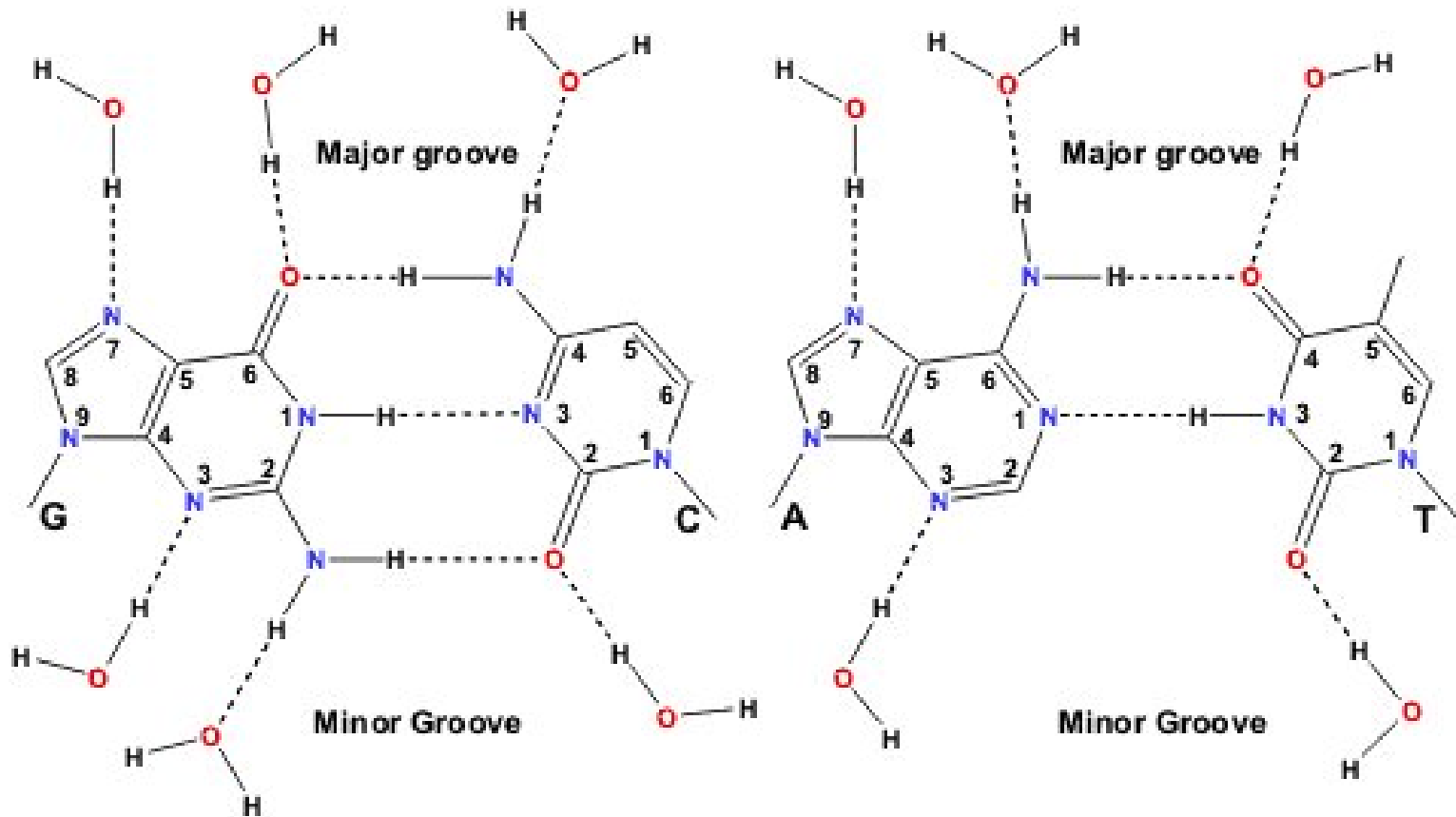
VDW interakce

– ~1 kJ/mol (~1 kT)

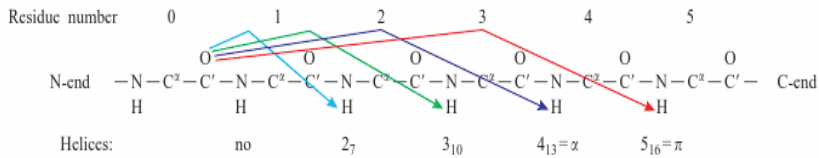
kovalentní vazby

– ~500 kJ/mol (~100 kT)

# Vodíkové vazby v nukleových kyselinách

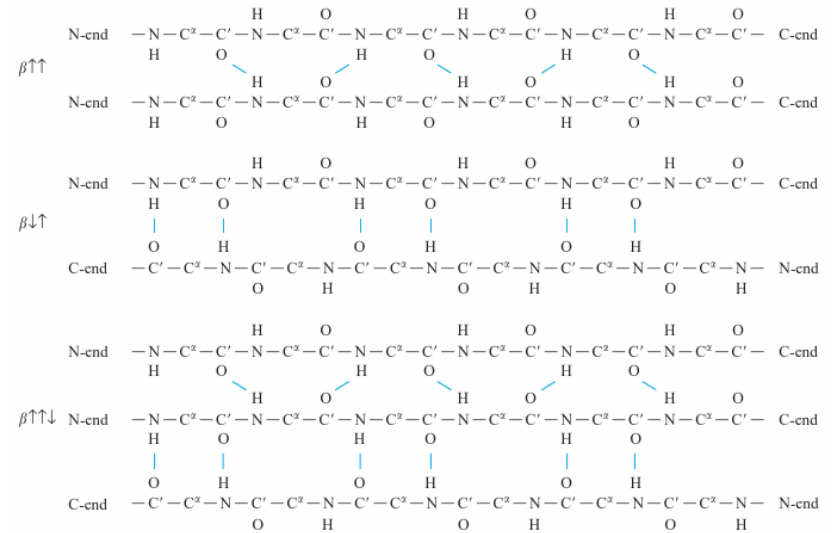


# Vodíkové vazby v proteinech

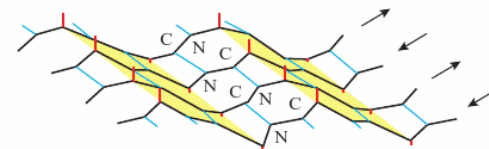


**Figure 7.3.** Hydrogen bonds (shown with arrows) typical of different helices. The chain residues are numbered from the N- to the C-end of the chain.

## Podíl na stabilizaci $\alpha$ -helixu a $\beta$ -sheetu

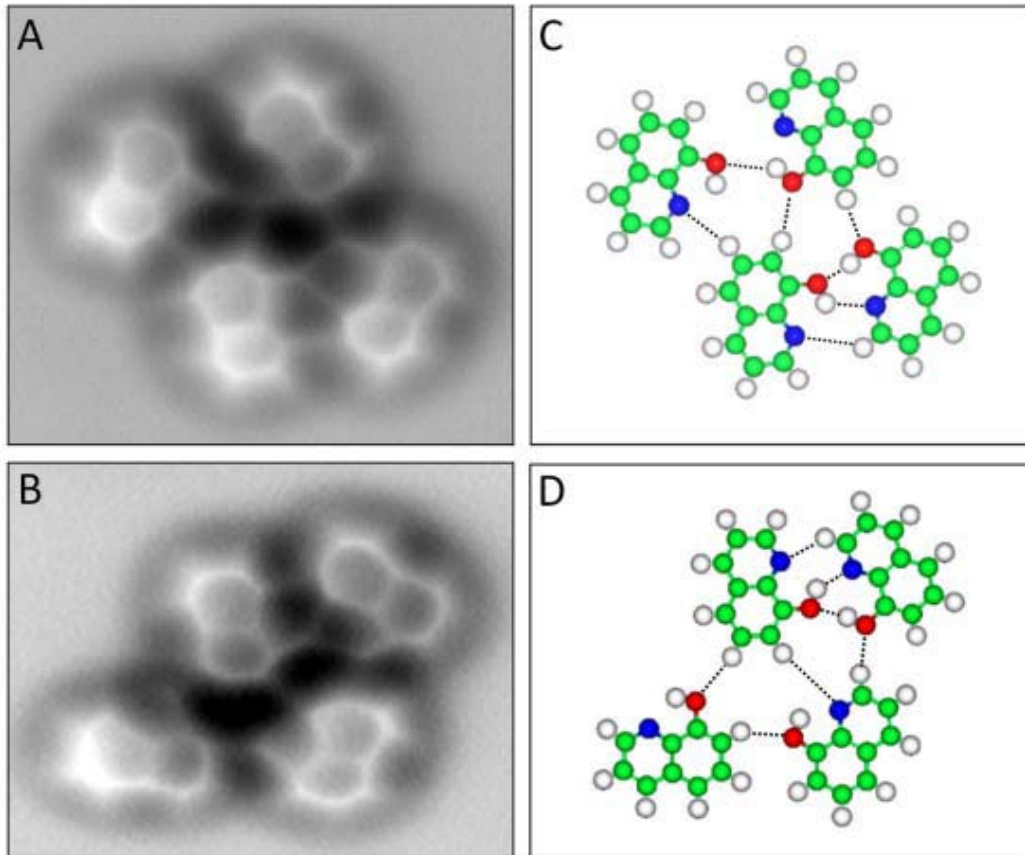


**Figure 7.6.** Chain pathway and location of hydrogen bonds in the parallel ( $\beta \uparrow \uparrow$ ), antiparallel ( $\beta \uparrow \downarrow$ ) and mixed ( $\beta \uparrow \downarrow \downarrow$ )  $\beta$ -structures. As shown, in each  $\beta$ -strand, the H-bonds (light blue) of one residue are directed oppositely to those of its neighbor in the chain.



**Figure 7.7.** The  $\beta$ -sheet surface is pleated. The side-chains (shown as short red rods) are at the pleats and directed accordingly; i.e., the upward and downward side-chains alternate along the  $\beta$ -strand. The H-bonds are shown in light-blue. Adapted from [12].

# H-vazby pozorované pomocí AFM

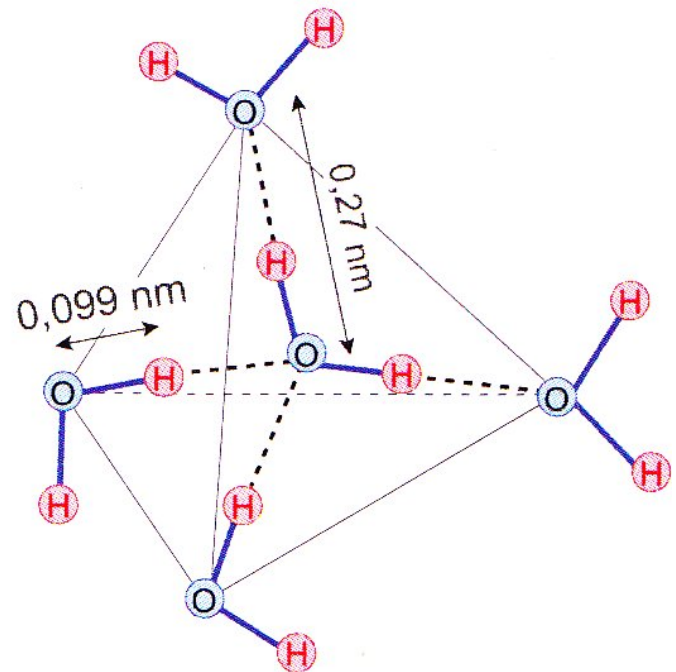


Zhang et al., Science,  
2013



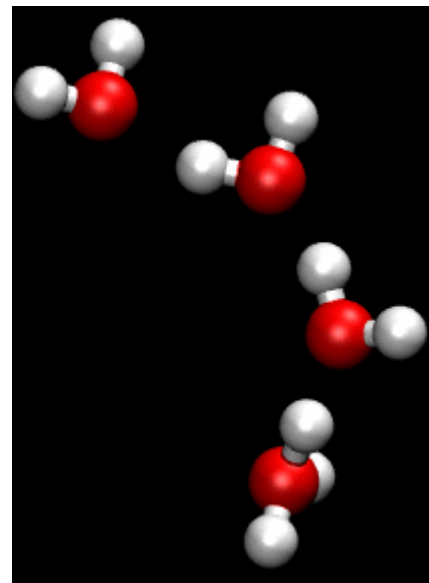
# Struktura ledu

- tetrahedrální struktura
- na každou molekulu vody připadají 4 vodíkové vazby
- úhel mezi vazbami je  $109.4^\circ$  (v kapalně vodě je to  $104.5^\circ$ )
- Vzdálenosti O-H:
  - intramolekulární 0.10 nm
  - intermolekulární 0.176 nmsoučet vdw poloměrů je ale 0.26 nm  
→ vodíková vazba

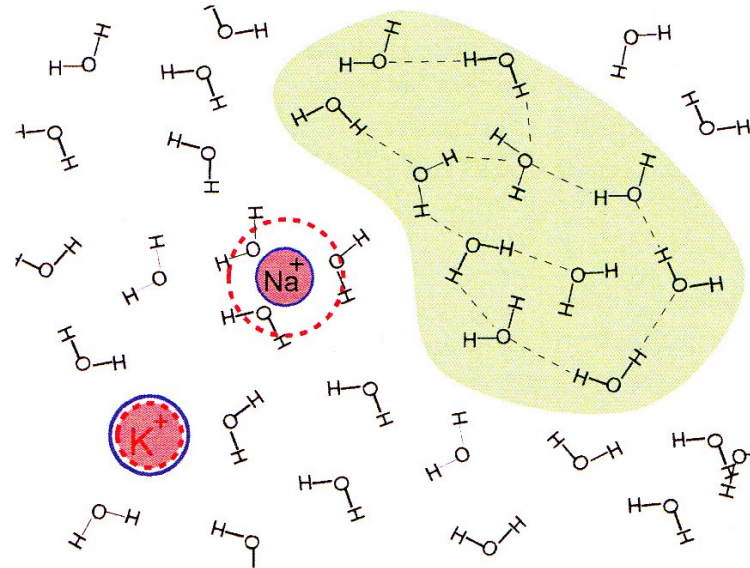


# Kapalná voda

- počet sousedů je 5, průměrný počet vodíkových vazeb na molekulu je  $\sim 3.5$ , úhel menší než v ledu
- v ledu je průměrný počet vodíkových vazeb 4, tetrahedrální uspořádání je částečně zachováno i po roztání ledu
- silné intermolekulární interakce vytvořené v ledu jsou částečně zachovány i v kapalině
- molekuly vody vyplňují mezery přítomné ve struktuře ledu
- v ledu je vyšší protonová vodivost a mobilita (protony přeskakují podél sítě vodíkových vazeb – Grotthussův mechanismus)



# Klastrování vody

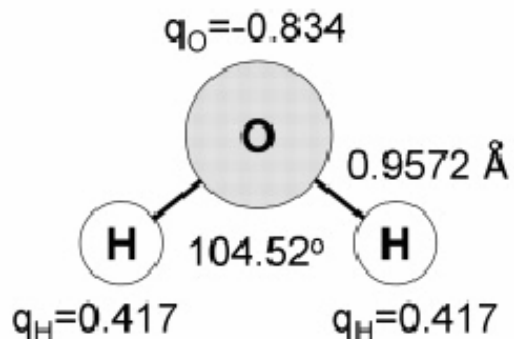


- se vzrůstající teplotou ubývá molekul vod v klastrech
  - T(tání) ~ 90-650 vod v klastru
  - T(varu) ~ 25-75 molekul v klastru
- vliv na viskozitu a její teplotní závislost
- doba života H-vazby:  $0.5 \cdot 10^{-12}$  s, klastru  $10^{-11}$ - $10^{-10}$  s

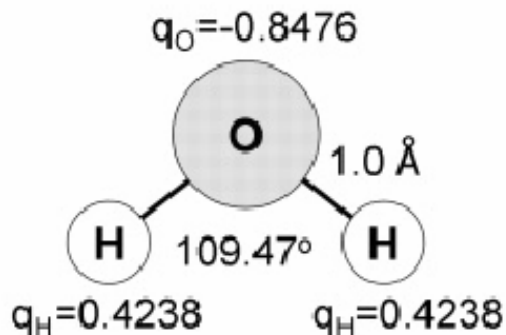
# Modely vody

- realistické modely jsou nezbytné pro úspěšné simulace v explicitním solventu
- 3-atomový model – nejrozšířenější (popis pomocí 8 parametrů)
- nejznámější 3-atomové modely TIP3P, SPC/E
- reprodukce experimentálních dat (struktura, hustota, měrné skupenské teplo varu, rychlost difúze, permitivita)
- TIP3P
  - měrné teplo, permitivita – dobře, hustota podceněna, difúze výrazně přeceněna
- SPC/E
  - hustota, difúze – dobře, měrné teplo přeceněno, permitivita podceněna
- problém s popisem vlastností v závislosti na teplotě

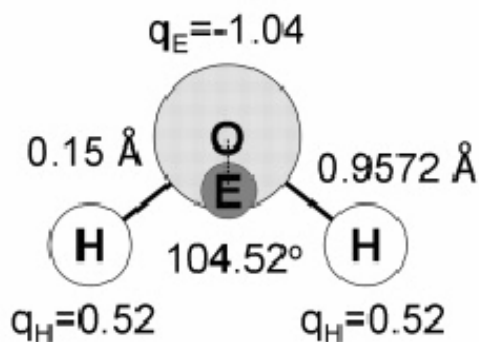
# Modely vody



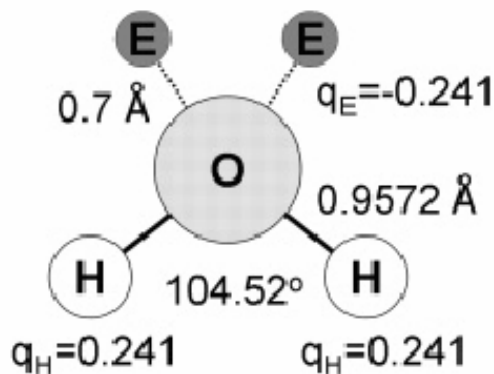
**TIP3P**



**SPC/E**



**TIP4P**



**TIP5P**

- vylepšené modely s nábojem mimo centrum O (TIP4P, TIP5P)
- modely s fixovanými náboji neumožňují změnu dipólového momentu (dipól. moment vody v plynné fázi 1.85 D, v kapalně 3 D)
- vývoj polarizačních modelů vody (TIP4P/FQ) – vyšší výpočetní náročnost

# Solvatace iontu

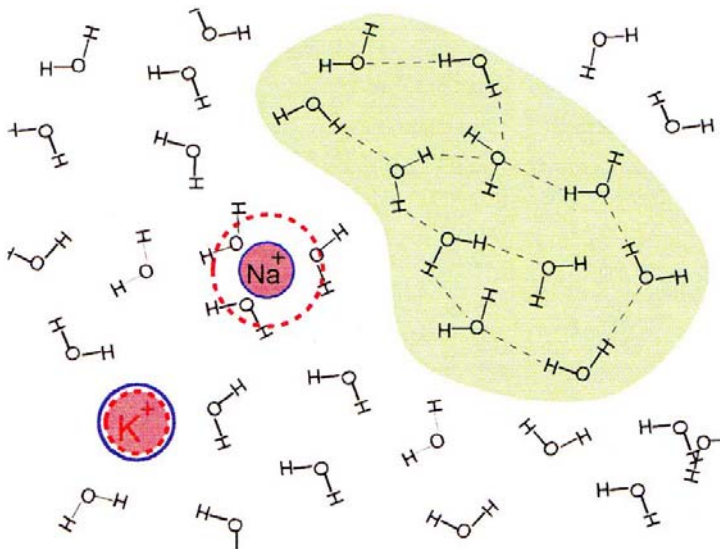
- primární hydratace
  - v přímém kontaktu s iontem
  - tvoří ji malá část molekul vody, které jsou silně orientované v elektrickém poli iontu (strukturovaná voda), omezen jejich pohyb
- sekundární hydratace
  - voda v kontaktu s vodou z primární hydratační vrstvy
  - elektrické pole iontu je již příliš slabé, aby zorientovalo molekuly vody, je však dost silné na narušení normální struktury vody
  - efekt je mnohem slabší a ve většině případů lze zanedbat (výjimkou jsou malé multivalentní ionty  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Cr}^{+3}$ )

# Parametry solvatace

- solvatační číslo
  - počet vod ovlivněných iontem (lze zjistit pomocí NMR)
- relativní rezidenční časy
  - vlastní difúze (difúze vody ve vodě)
  - čas  $t_i$  (voda v blízkosti iontu),  $t$  (voda v blízkosti jiné vody),  $t_i/t$  určuje stupeň demobilizace vody v blízkosti iontu
  - $t_i/t > 1$  zvýšení strukturního stupně vody v blízkosti iontu
  - $t_i/t < 1$  narušení struktury vody (chaotropní ionty)
- Stokesův poloměr  $r_H$ 
  - efektivní poloměr makroskopické sféry s hydrofilním povrchem, může být uplatněn Stokesův zákon

$$\vec{F} = 6\pi\eta r\vec{v}$$

- **chaotropní** ionty:  $r_H < r_{\text{krystal}}$  (např.  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ )
  - oblast sekundární hydratace je větší než primární
- **kosmotropní** ionty  $r_H \gg r_{\text{krystal}}$  (např.  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ )
  - větší oblast primární hydratace



rozdíl  $\text{Na}^+$  a  $\text{K}^+$ :

oba nesou stejný náboj,  $r_{\text{krystal}}$  (efektivní poloměr vnější elektronové slupky je ale větší pro  $\text{K}^+$  díky dalšímu elektron. orbitalu  $\rightarrow$  větší vzdálenost od jádra vede k zeslabení el. pole a ovlivnění H-vazeb v přímém sousedství iontu

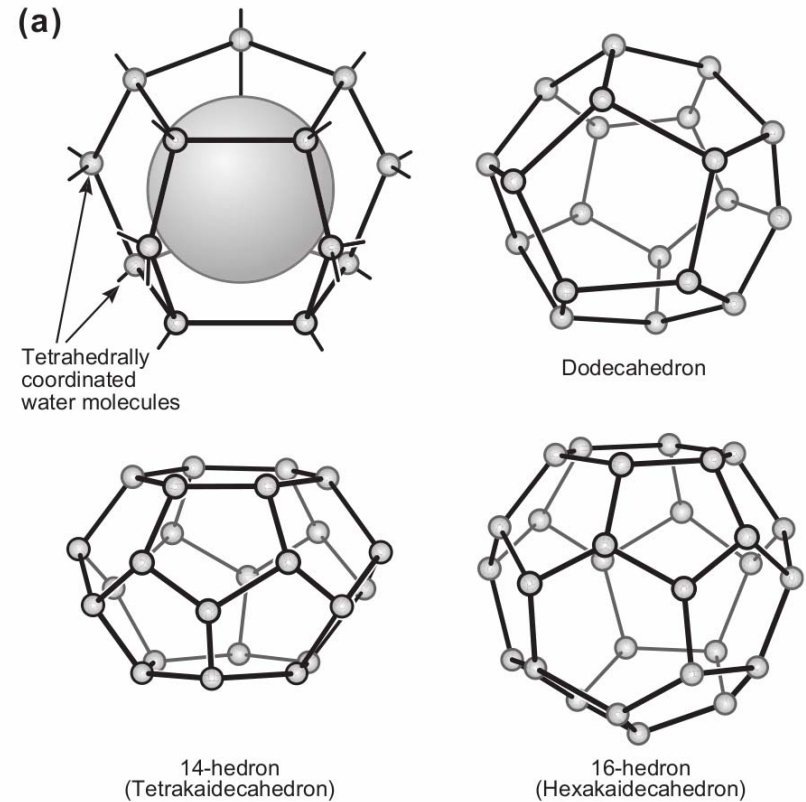
**Table 2.2** Several characteristic parameters of alkali ions

Ions	Relat. atomic mass M	Crystal radius $r_k$ (nm)	Hydration radius $r_H$ (nm)	Equivalent conductivity at infinite dilution ( $\text{Sm}^2\text{val}^{-1}$ )	Relative residence time of a $\text{H}_2\text{O}$ molecule $t_i/t$
$\text{Li}^+$	6.94	0.069	0.240	0.00387	2.60
$\text{Na}^+$	22.99	0.098	0.185	0.00501	1.27
$\text{K}^+$	39.10	0.133	0.126	0.00735	0.54
$\text{Rb}^+$	85.48	0.148	0.119	0.00778	
$\text{Cs}^+$	132.91	0.169	0.120	0.00772	0.59



# Hydrofobní efekt

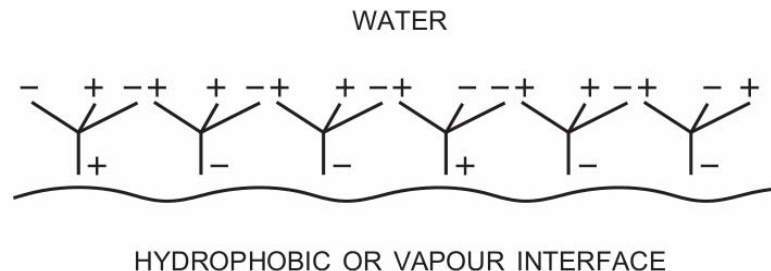
- molekuly vody mají tendenci se vzájemně spojovat pomocí vodíkových vazeb
- v okolí nepolárních molekul (netvoří vodíkové vazby) existuje riziko ztráty vodíkové vazby (max. počet vodíkových vazeb je 4)
- nejlepší konfigurace = všechny vodíkové vazby zachovány, směřují do vodní fáze (lze zajistit jen pokud solut není příliš velký)



# Hydrofobní efekt

- v kapalně vodě tvoří každá molekula průměrně ~3.0-3.5 vodíkových vazeb
- pokud se kolem inertní molekuly vytvoří útvar se 4 vodíkovými vazbami na molekulu
  - tyto molekuly mají díky vyšší koordinaci nižší energii (entalpii) než vody v okolním solventu
  - entropicky je toto uspořádání velmi nevýhodné, protože ruší existující struktury vody a vytváří nové organizovanější struktury vody v okolí nepolární molekuly
- velké povrchy – jiná situace (zde existují jen 3 vodíkové vazby), závislost na velikosti a povrchu solutu

(b)



# Hydrofobní interakce

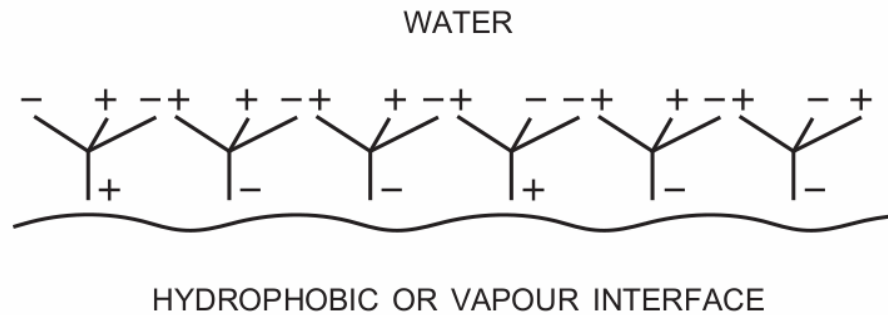
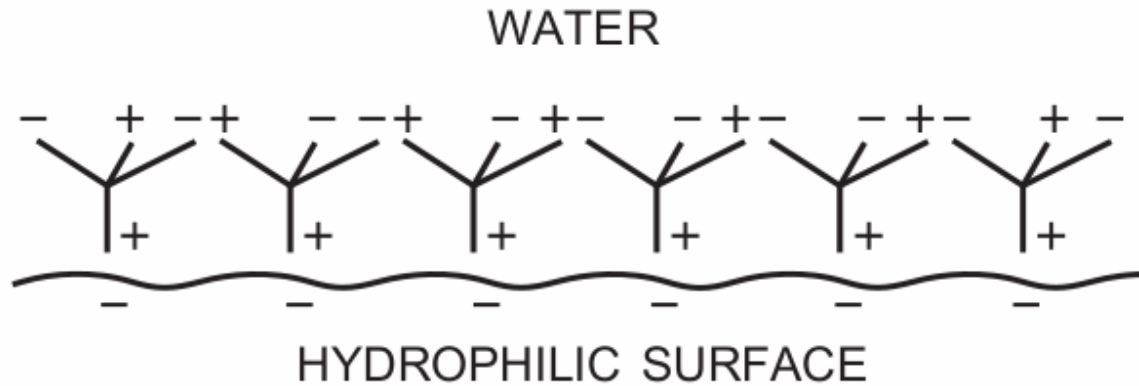
- neobvykle silná přitažlivá interakce mezi hydrofobními molekulami a povrchy ve vodě
- často je silnější než jejich přitahování ve vakuu
  - VDW energie 2 molekul CH<sub>4</sub>:

vakuum	-2.5 · 10 <sup>-21</sup> J
voda	-14 · 10 <sup>-21</sup> J
- původ není v žádné specifické vazbě, je to **entropický** fenomén v důsledku přeskupení vodíkových vazeb
- dosud neexistuje žádná uspokojivá teorie pro výpočet této interakce (příliš komplexní, dalekodosahová, nutnost zahrnutí mnoha dalších molekul)

# Hydrofilní interakce

- hydrofilní molekuly upřednostňují kontakt s vodou (více než vzájemný kontakt)
- často jsou hygroskopické
  - hydrofilní polymery se mohou ve vodě zvětšit až 1000x = hydrogely
- jsou to silně hydratované ionty, zwitterionty, ale také některé nenabitě či nepolární molekuly (požadavek správné geometrie a schopnosti tvořit vodíkové vazby s vodou)
  - např. kyslíky v C=O, -OH, dusíky v aminech
- polární skupina nemusí být vždy hydrofilní a nepolární skupina nemusí být vždy hydrofobní!

# Hydrofilní interakce



# Experimentální metody studia solvatace

- **rentgenová difrakce**

- přímá evidence přítomnosti vody v interakci s biomolekulou
- elektron. hustota se průměruje přes čas a velké množství struktur
- dynamická povaha vody – horší určení polohy vody
- kryogenetické podmínky – ovlivnění struktury solventu (klastry)

- **neutronová difrakce**

- vidí vodíky, vhodná ke studiu vody

- **SAXS, SANS**

- **NMR**

- strukturní i dynamické informace o vodě v blízkosti biomolekuly
- NOE: sledování solventu v přímé interakci s danou biomolekulou, omezené časové rozlišení (přecenění rezidenčních časů)

# Experimentální metody studia solvatace

- optická spektroskopie
  - femtosekundová fluorescenční spektroskopie
    - fluorescenč. pík je citlivý na dipól. moment sondy, který závisí na polarizaci solventu
    - kombinace vysokého časového rozlišení s prostorovým rozlišením
  - infračervená spektroskopie
    - spektra jsou zvláště citlivá na tvorbu H-vazeb, umožňuje studovat specifické interakce solut-solvent, kvalitativní informace
- dielektrická disperze
  - frekvenční závislost permitivity, omezené rozlišení

# Solvatace biomolekul

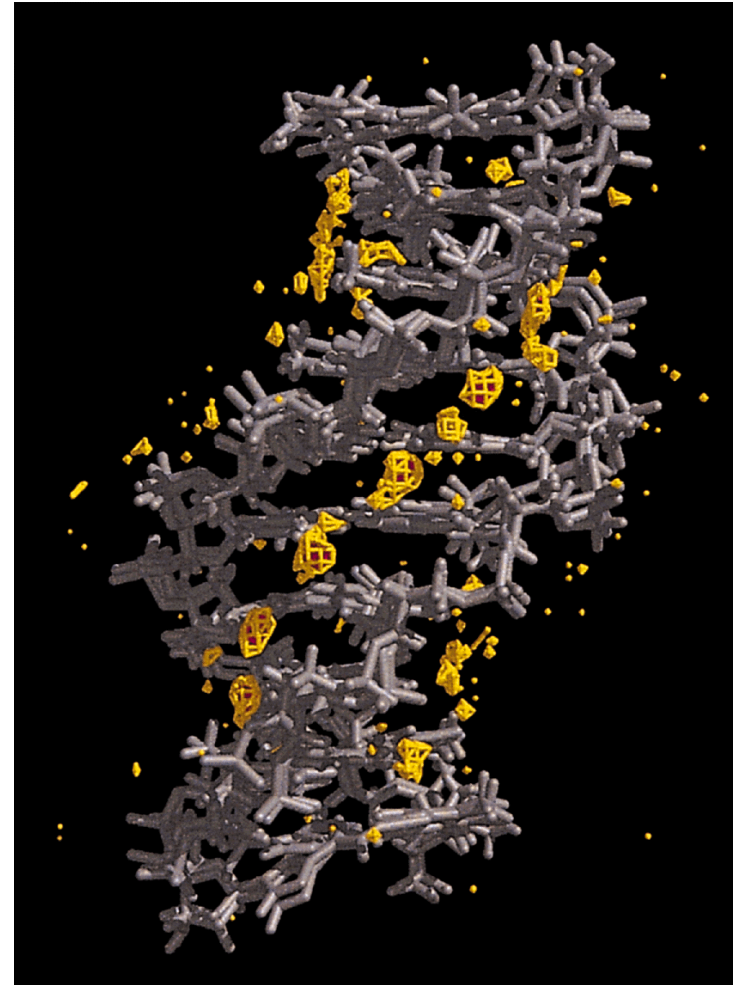
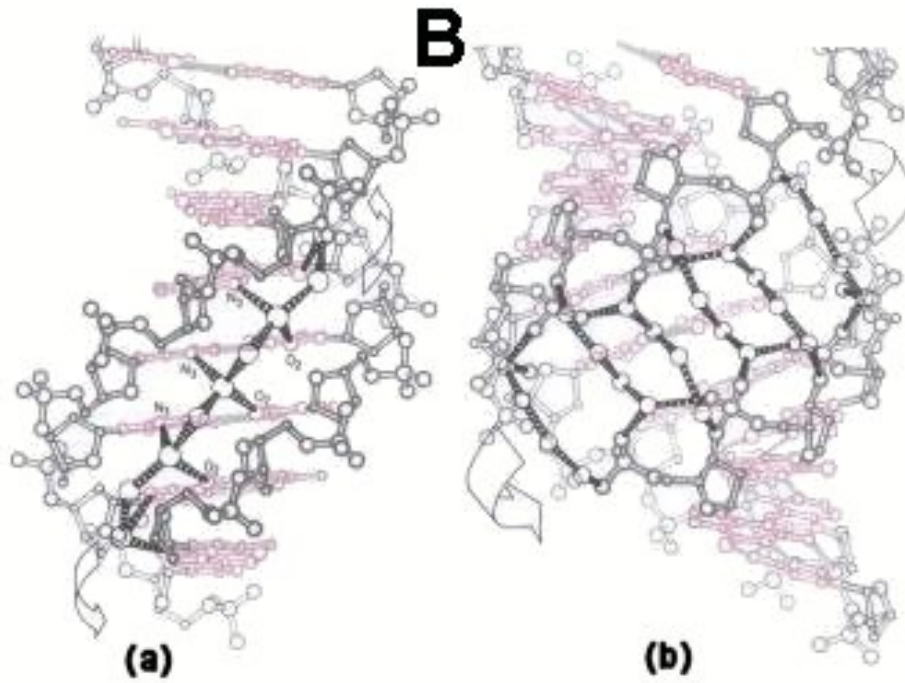
- solvent je nezbytný pro funkci biologických systémů, které ovlivňuje:
  - přímo (aktivní účast v biologických procesech)
  - nepřímo (stabilizace biologicky aktivních konformací biomolekul)
- interakce solut-voda silně ovlivňuje konformace peptidů
  - hydrofobní efekt u protein foldingu, sekundární strukturní preference u peptidů
- solvent hraje klíčovou roli při tvorbě komplexů, rozpoznávání ligandů, interakcí mezi DNA a proteiny
- voda se účastní řady biochemických procesů
  - může působit jako báze či kyselina



# Hydratace biopolymerů

- **proteiny**
  - hydrofóbní efekt
  - elektrostatický screening
- **nukleové kyseliny**
  - oproti proteinům mají 2 rozdíly:
    - každý nukleotid nese záporný náboj (proteiny jsou skoro neutrální)
    - netvoří globulární struktury (RNA tvoří kompaktnější struktury, folding řízen jinak než u proteinů)
    - interakce se solventem jsou silnější než u proteinů

# spine of hydration



# Vázaná voda

- biomolekuly mají vodu semipermanentně navázanou na povrchu nebo uvnitř, některé vody mají specifickou chemickou roli
- vázané molekuly vody mají často jiné vlastnosti než voda v okolním solventu

