



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

**F1190 Úvod do biofyziky
Masarykova Univerzita
Podzimní semestr 2023**

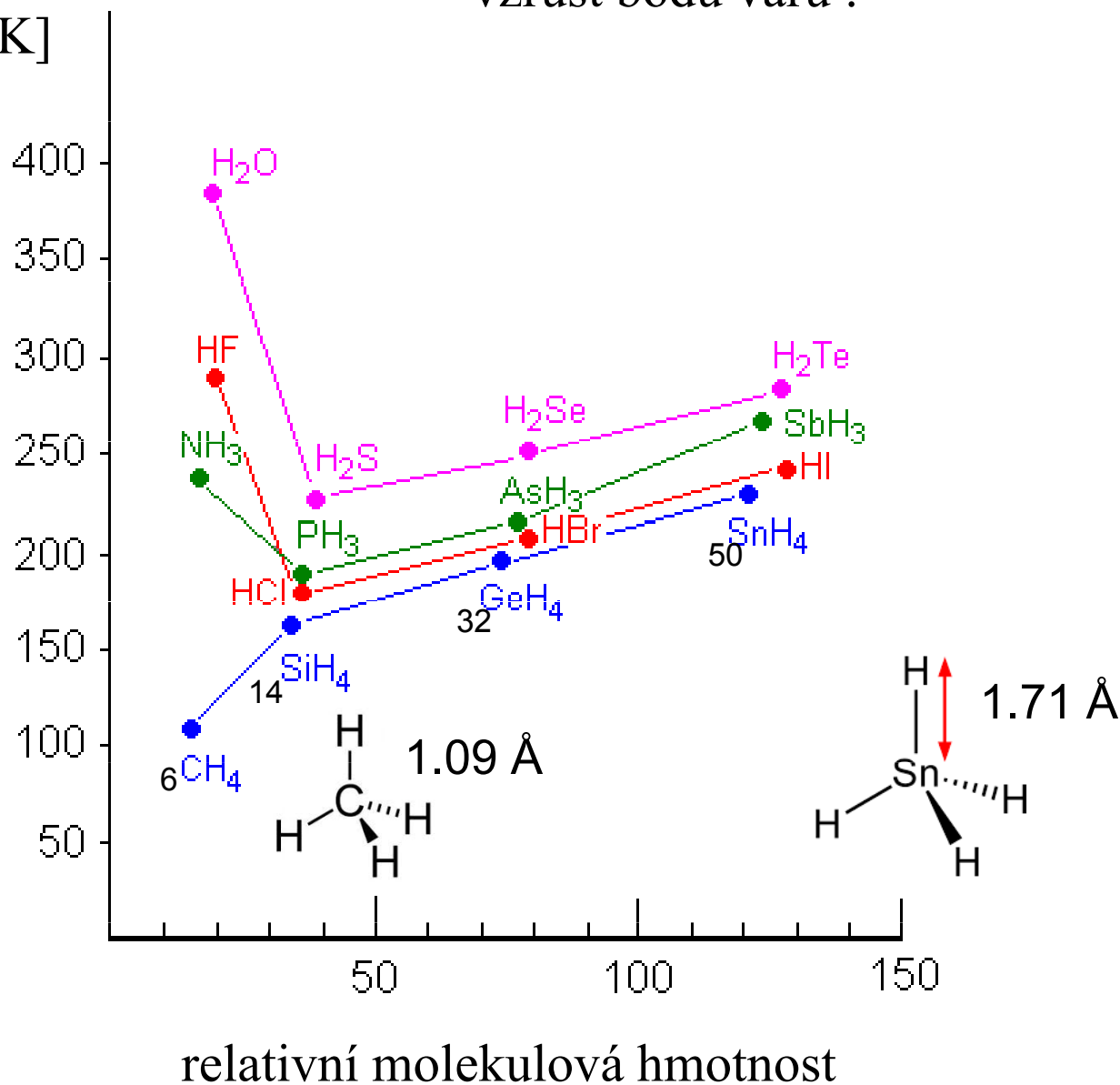
Přednáška ze 12.10.2023

Vyučující:

Prof. Jiří Kozelka, Biofyzikální Laboratoř, Ústav fyziky kondenzovaných látek, PŘF MU, Kotlářská 2, kozelka.jiri@gmail.com

Projevy přítomnosti vodíkové vazby v kapalinách
 - vzrůst bodu varu :

Bod varu [K]



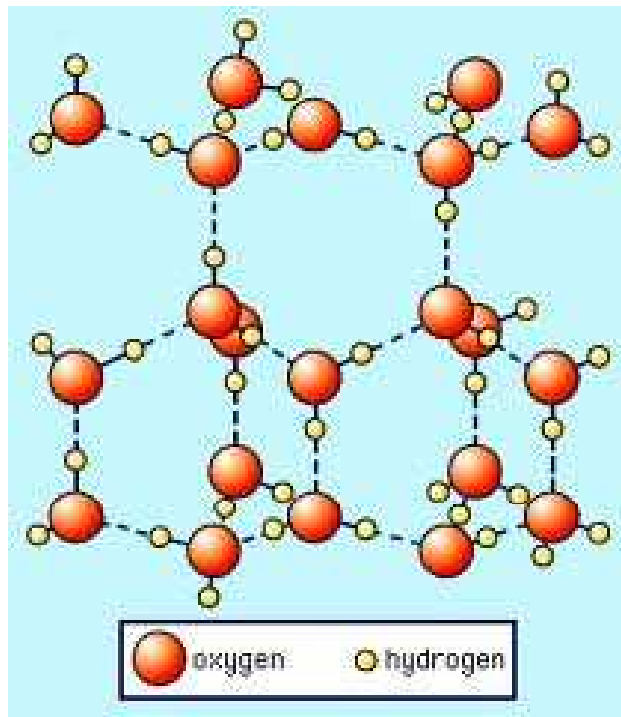
Vodíkové můstky určují krystalovou strukturu ledu.

Maximalizace počtu vodíkových můstků vede k poměrně malé hustotě

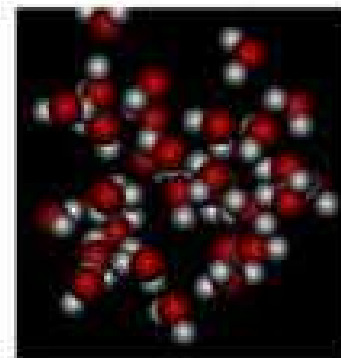
→ Led plave na vodě

→ Kanálky v mřížce ledu může difundovat kyslík

→ Vodíkové můstky mají zásadní význam pro život na Zemi.

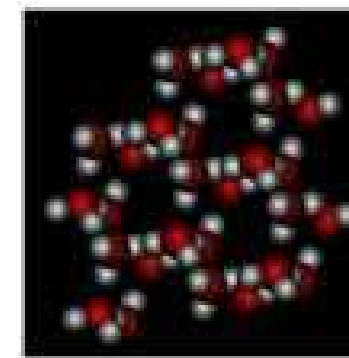


liquid (water)

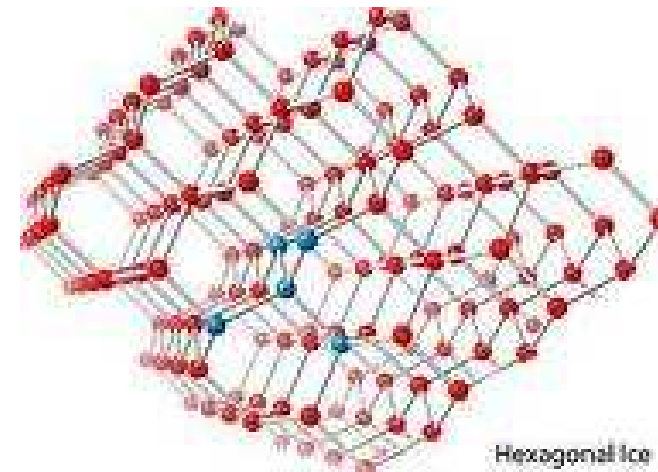


Fewer Hydrogen Bonds

solid (ice)



More Hydrogen Bonds

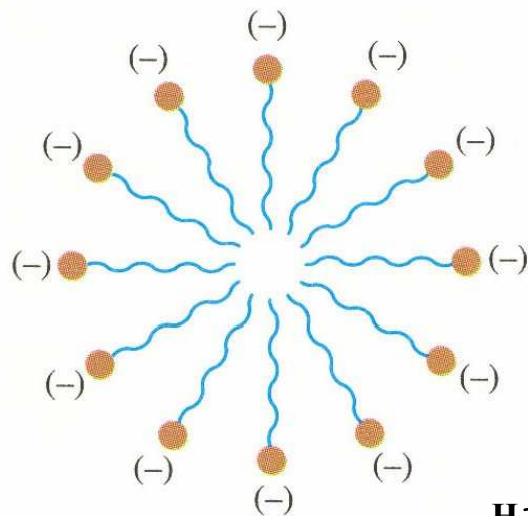


Hydrofobní a hydrofilní sloučeniny

Hydrofobní (z řečtiny: vody se bojíci; vodu nesnášející) sloučeniny mají molekuly nepolární a tedy jen slabě interagují s vodou. Ani mezi sebou, ani s molekulami vody netvoří tyto molekuly vodíkové můstky. Patří mezi ně například uhlovodíky. Ve vodě se tyto látky nerozpouštějí.

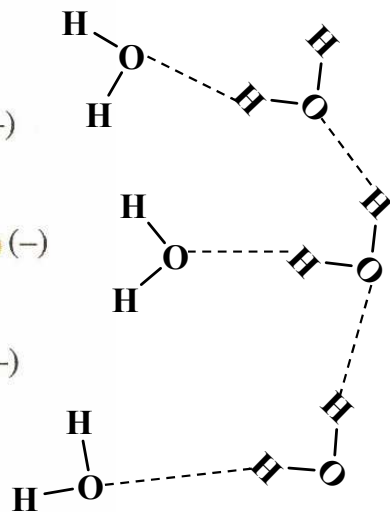
Opakem hydrofobních molekul jsou molekuly **hydrofilní**. Mezi sebou tvoří vodíkové můstky. S vodou jsou zpravidla mísitelné, přičemž vzniká síť vodíkových můstků mezi oběma druhy molekul. Příkladem hydrofilních látek jsou alkoholy a karboxylové kyseliny s krátkými řetězci, sacharidy.

Molekuly s hydrofobní a hydrofilní částí se nazývají amfipatické a jejich shlukování dává vznik takzvaným micelám. Tento proces, který nazýváme **hydrofobním efektem** (viz následující diapozitiv), je příčinou vzniku dvojvrstvných fosfolipidových dvojvrstvných fosfolipidových membrán buněk.



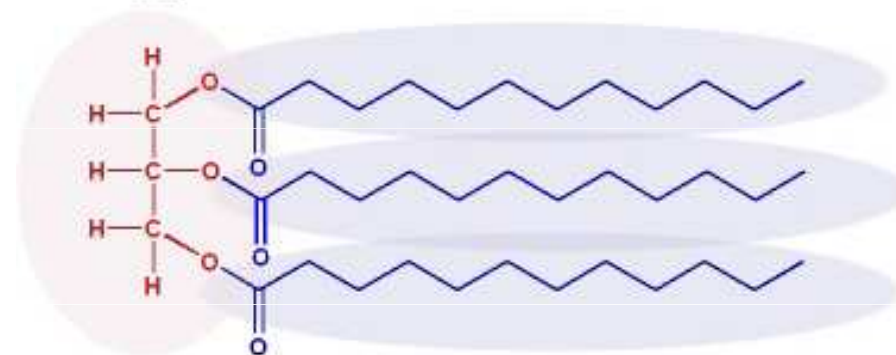


 nepolární část polární část



Sůl mastné kyseliny (mýdlo)

Triglyceride (tuk)



Hydrofobní efekt

Představme si, že do polárního rozpouštědla (vody) se dostanou molekuly, které mají část polární (ev. nesoucí el. náboj) a část nepolární (takovými molekulami jsou například tuky, které mají dlouhé nepolární uhlovodíkové řetězce navázané na slabě polárním glycerolu). Rozptýlení takovýchto látek ve vodě by zvýšilo výrazně energii systému, protože nepolární části molekul nejen že nemohou vytvářet vazby s molekulami vody, vedoucí ke snížení energie systému, ale dokonce brání mnoha molekulám vody ve vzájemných interakcích vodíkovými můstky. Proto dojde k tomu, že nepolární řetězce se k sobě naskládají tak, aby molekuly ve vodě rozptýlené látky byly polární částí orientovány směrem do vodního prostředí, nepolární částí dovnitř nově vzniklých útvarů, **micel**.

Energie disperzních interakcí mezi nepolárními řetězci není, jak bychom se mohli domnívat, hlavní hnací silou ke vzniku micel. Tou je jednak minimalizace ztrát na vodíkových můstcích mezi molekulami vody, a jednak interakce typu dipól-dipól mezi vodou a polárními (nabitými) konci rozptýlených molekul.

Obecný princip funkce enzymů v katalýze biologických procesů

Příklad: oxidace alifatických alkoholů na aldehydy enzymem *alkohol dehydrogenáza*

Alkohol dehydrogenázy (ADH) jsou enzymy usnadňující přeměnu mezi alkoholy najedné straně a aldehydy či ketony na straně druhé. Vyskytují se v mnoha organismech.

Obratlovci: ADH katalyzují redukci ethanolu na acetaldehyd (též methanolu na formaldehyd) jako první reakci při detoxifikaci

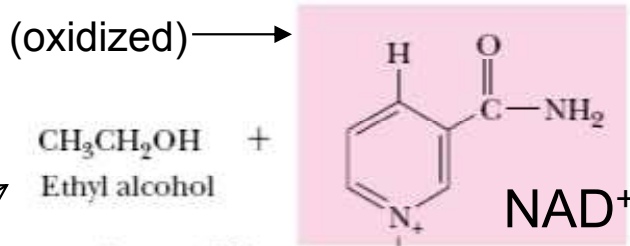
Kvasinky: ADH katalyzují opačnou reakci jako poslední krok alkoholového kvašení

Bakterie: ADH katalyzují oxidaci (poly)alkoholů v rámci jejich metabolismu

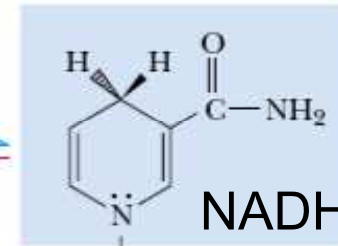
Rostliny: Přeměna mezi alkoholy a aldehydy hraje roli při regulaci růstu a vývoje rostlin, má řadu různých jiných funkcí

Příklad reakce **katalyzované dehydrogenázou**: odbourávání etanolu pomocí enzymu alkohol dehydrogenáza s kofaktorem NAD⁺

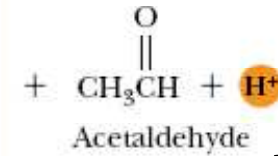
Nicotinamide (oxidized)
(kofaktor)



Reduction
Oxidation



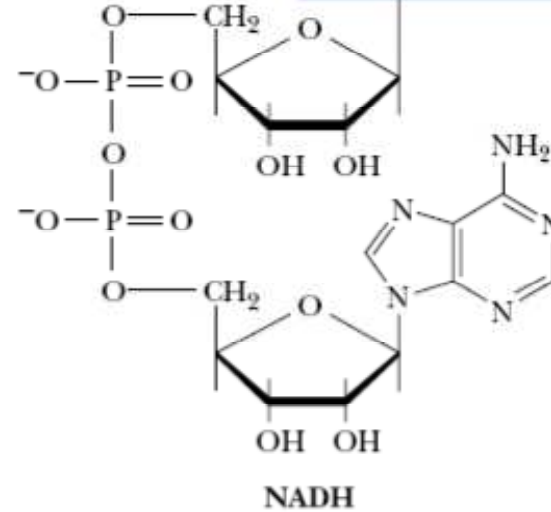
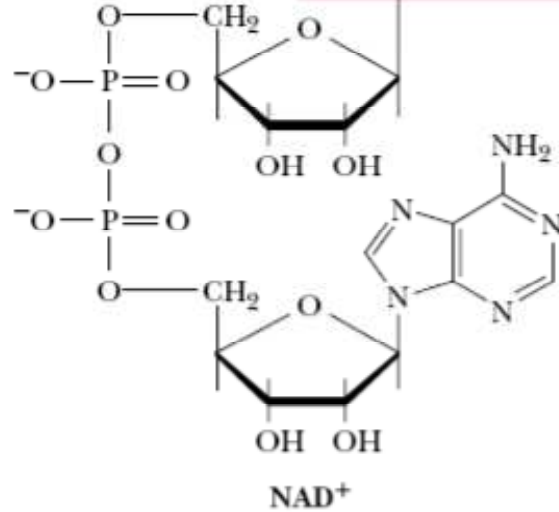
Nicotinamide (reduced)



Acetaldehyde

Produkt

Substrát

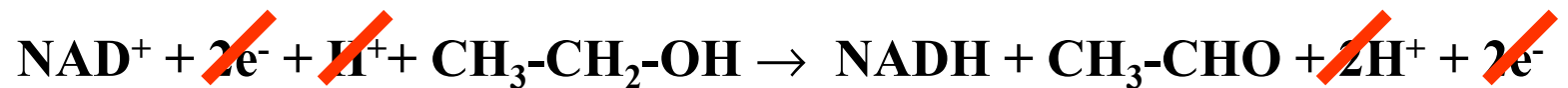
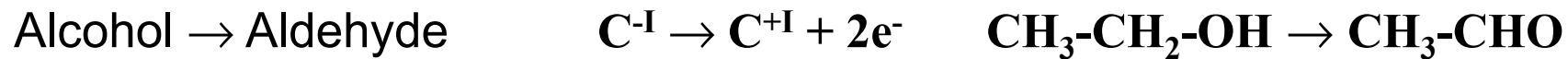
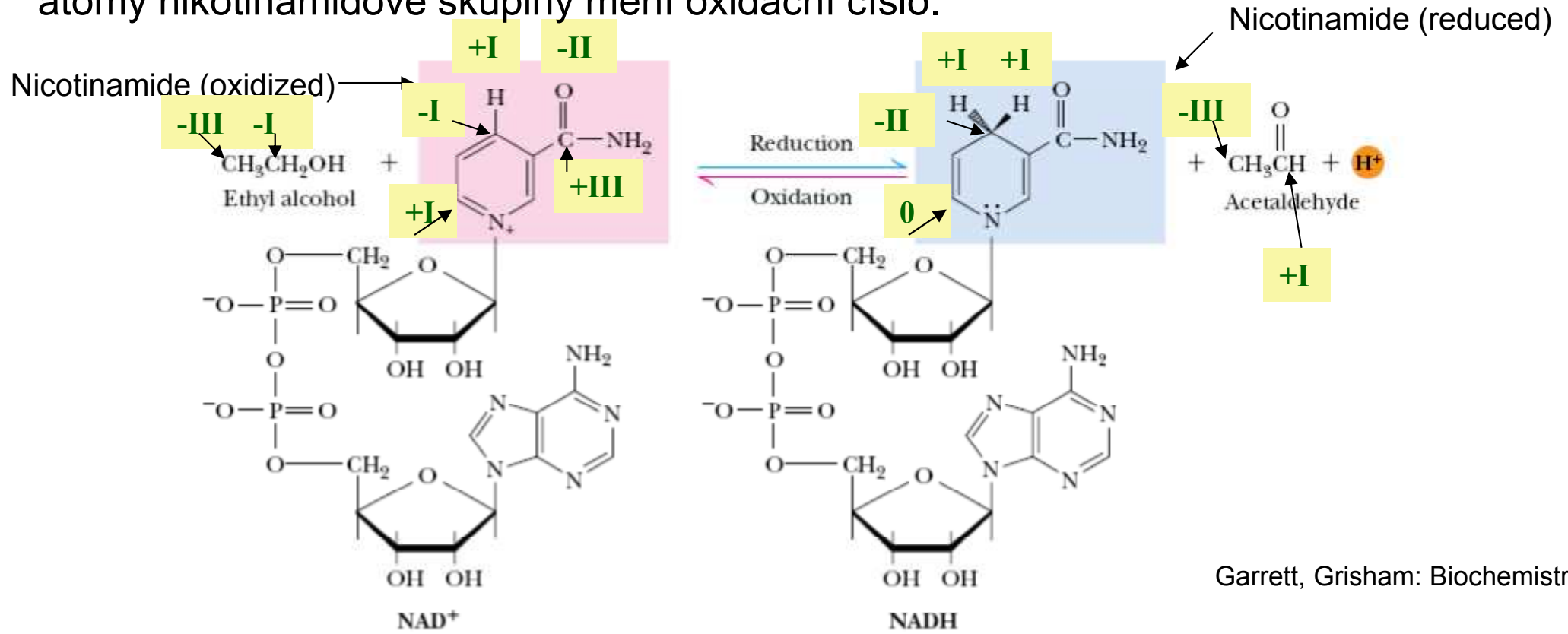


Garrett, Grisham: Biochemistry

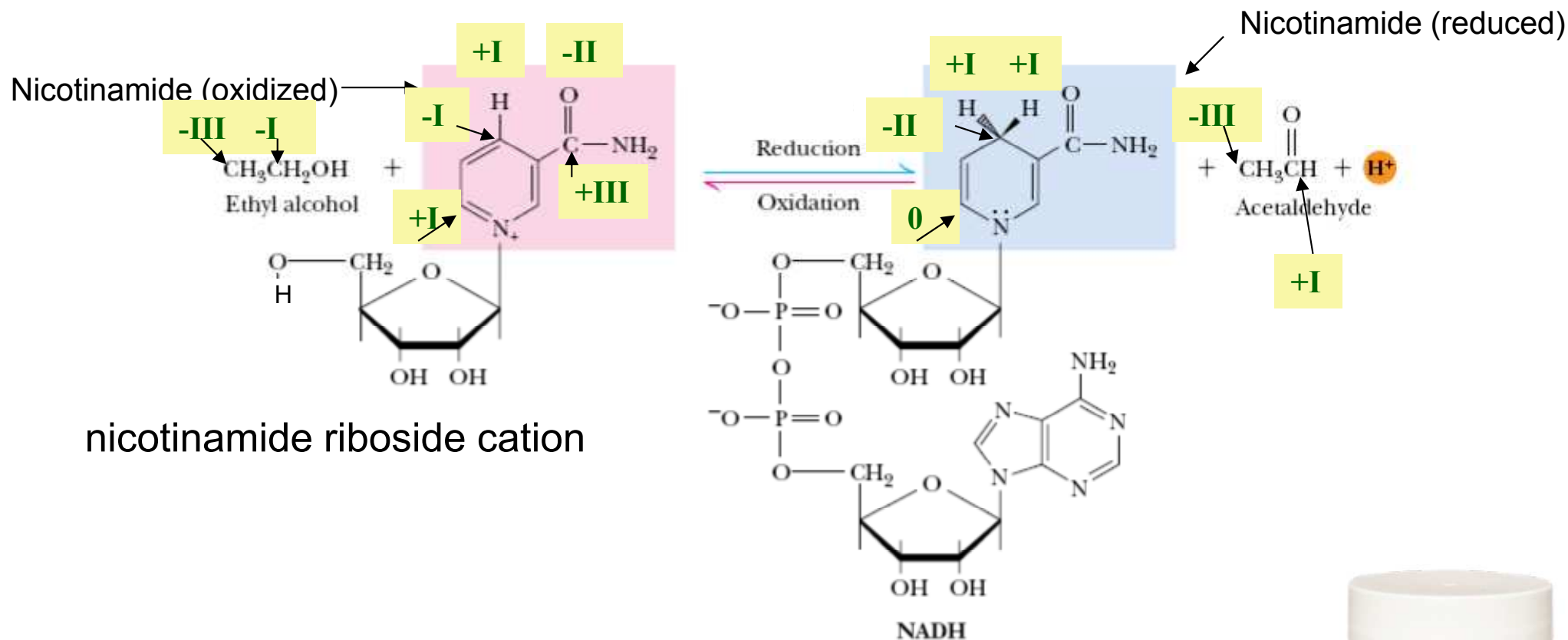
Cvičení:

- Ukažte, které atomy alkoholu, aldehydu a nikotinamidové skupiny mění oxidační číslo.
- Formulujte oxidačně-redukční reakci s využitím oxidačních čísel.
- Zkuste zodpovědět tuto otázku: Proč se oxidace alkoholu na aldehyd někdy nazývá dehydrogenace?

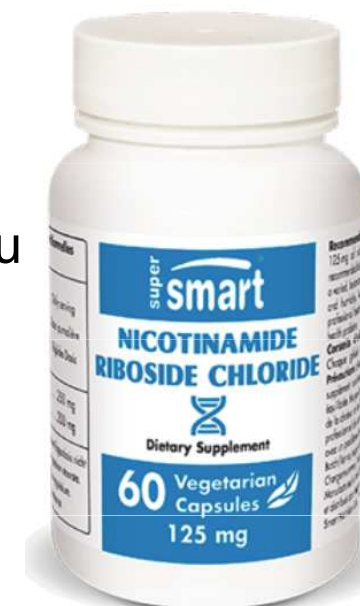
Proč se oxidace alkoholu na aldehyd někdy nazývá dehydrogenace? Ukažte, které atomy nikotinamidové skupiny mění oxidační číslo.

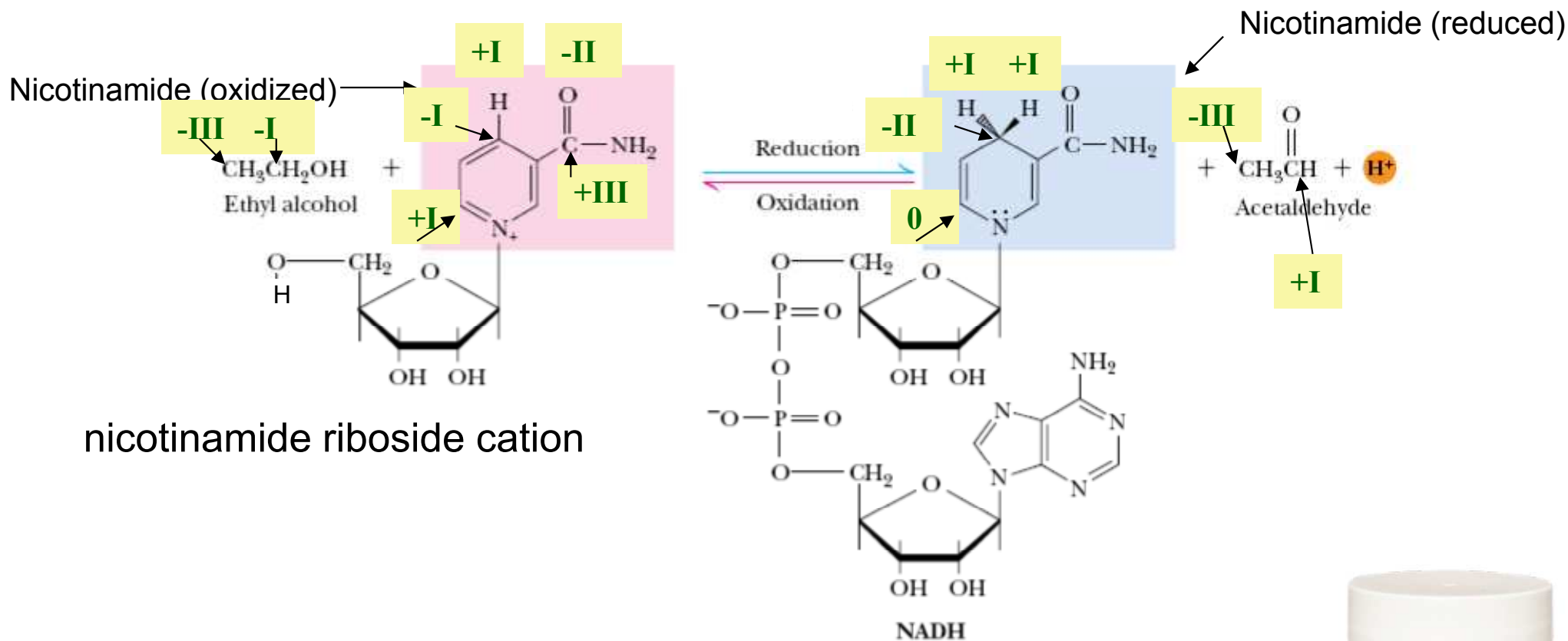


Aldehyd oproti alkoholu ztratil dva protony a dva elektrony, tedy v podstatě dva atomy vodíku. Proto se někdy mluví o dehydrogenaci. Jádro nikotinamidu naopak přijalo dva elektrony a jeden proton, tedy formálně hydridový ion H⁻. Proto se také někdy hovoří o transferu hydridu (anglicky hydride transfer).



Když jste nyní ověřili, že 1 mol nikotinamidu odbourá 1 mol etanolu, nenapadlo vás, proč nestačí při konzumaci alkoholu přijmout příslušnou dávku nikotinamidu (např. jako derivát Nicotinamide Riboside Chloride, volně ke koupi na trhu)? Proč musela evoluce vyvíjet komplikovaný enzym?



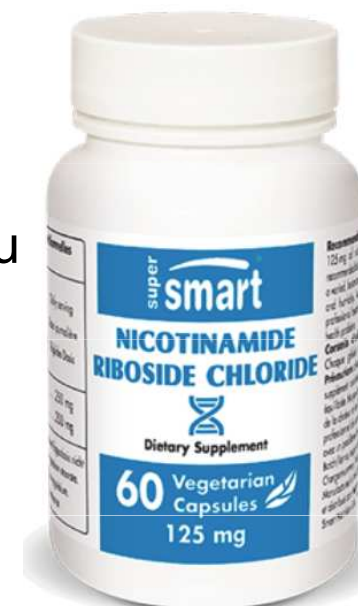


nicotinamide riboside cation

Když jste nyní ověřili, že 1 mol nikotinamidu odbourá 1 mol etanolu, nenapadlo vás, proč nestačí při konzumaci alkoholu přijmout příslušnou dávku nikotinamidu (např. jako derivát Nicotinamide Riboside Chloride, volně ke koupi na trhu)? Proč musela evoluce vyvíjet komplikovaný enzym?

Odpověď: Reakce by byla příliš pomalá!

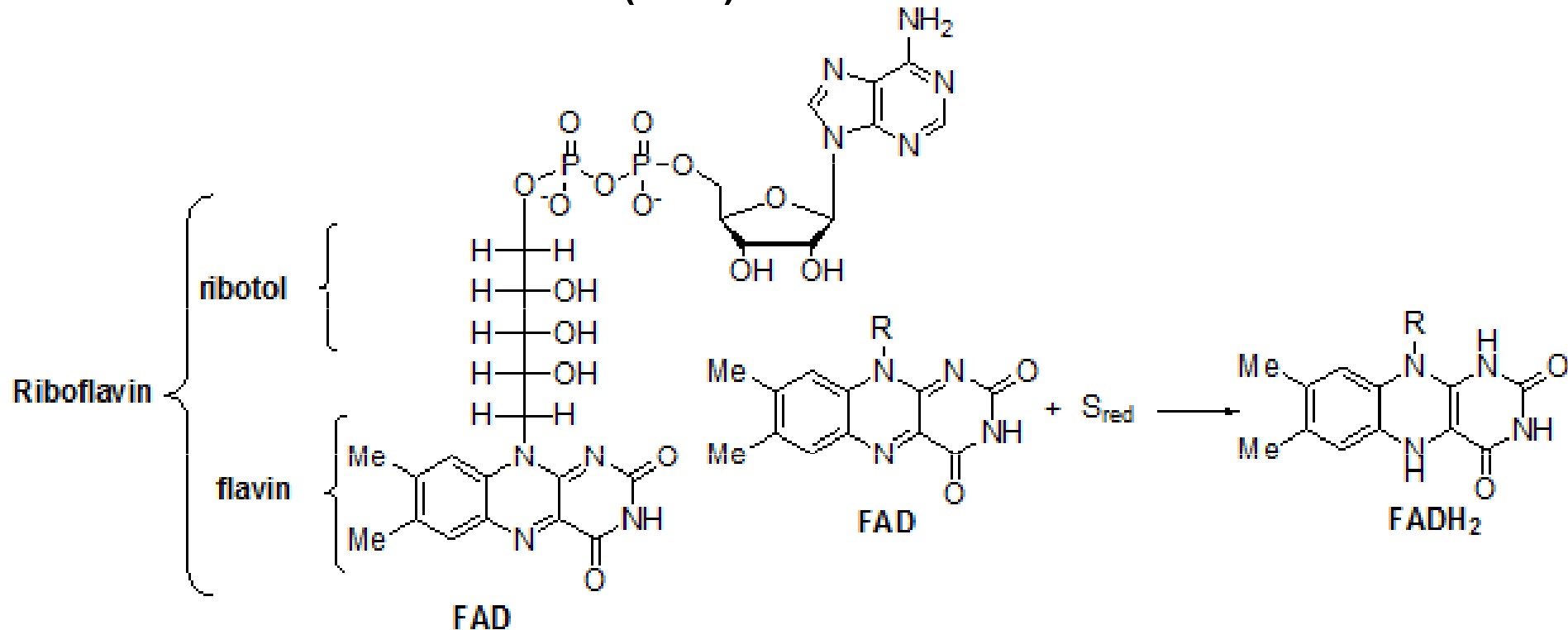
Jak enzym zařídí, aby reakce probíhala rychleji?



Vyčíslování oxidačně-redukčních reakcí pomocí oxidačních čísel

Cvičení 1

Jedním z nejrozšířenějších kofaktorů oxidačně-redukčních enzymů je Flavin-Adenin-Dinukleotid (FAD)



FAD je například kofaktorem enzymu sukcinát-dehydrogenáza. Tento enzym je důležitý při metabolismu cukrů, kde katalyzuje oxidaci sukcinátu ($-\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}^-$) na fumarát ($-\text{OOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}^-$), přičemž FAD je oxidační činidlo. FAD je přitom redukován na FADH₂. Pro regeneraci enzymu je nutné, aby následovně FADH₂ byl oxidován zpět na FAD. To se děje pomocí koenzymu NADH, který jsme poznali v jednom z předešlých cvičení.

Úkol: vyčíslete reakci sukcinátu s FAD na fumarát a FADH₂.

Lennard-Jonesův potenciál vyjadřuje závislost energie interakce dvou neutrálních nepolárních molekul na vzdálenosti jejich středů

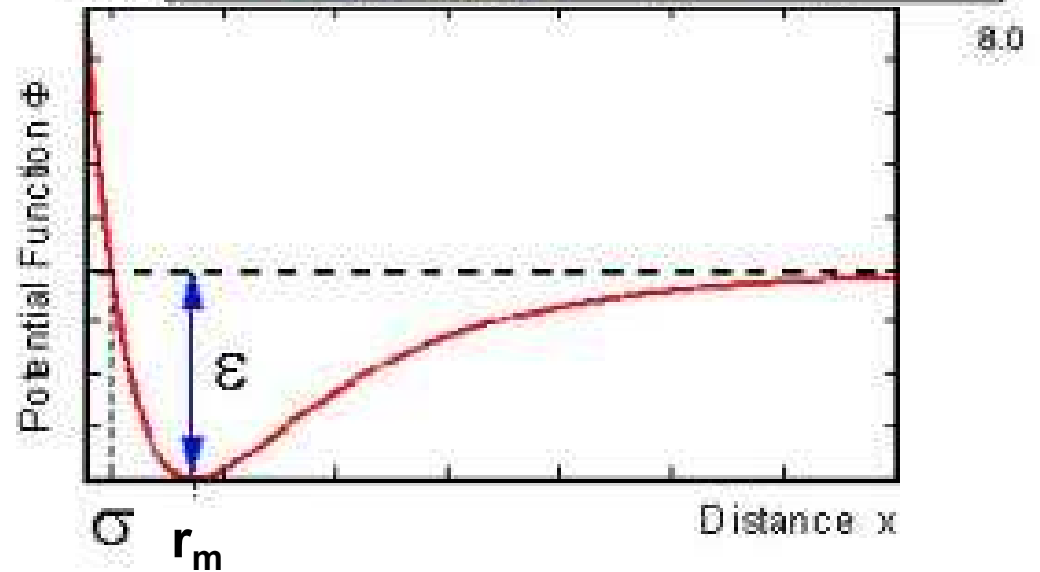
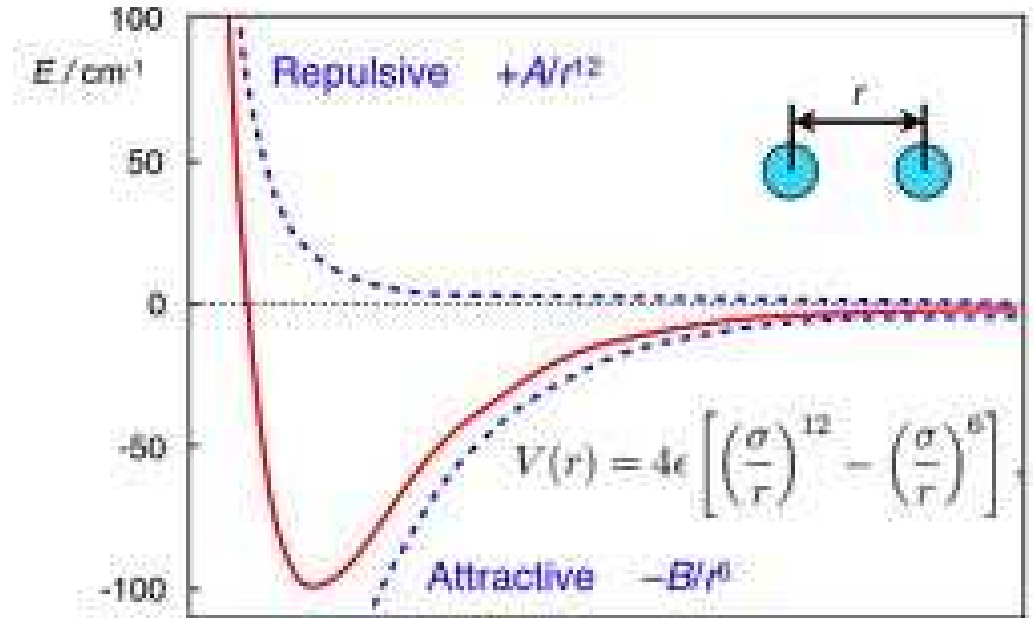
Celková energie = +překryvová repulze - disperze

$$V(r) = \underbrace{\frac{A}{r^{12}}}_{\text{rep.}} - \underbrace{\frac{B}{r^6}}_{\text{disp.}}$$

$$V(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

Cvičení 2: vyjádřete ε a σ pomocí parametrů A a B

Cvičení 3: odvod'te vzorec pro $V(r)$ pomocí parametrů ε a r_m vyjádřete A a B pomocí parametrů ε a r_m



$\sigma : r(V = 0)$

$r_m : r(V_{\min})$