



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

**F1190 Úvod do biofyziky  
Masarykova Univerzita  
Podzimní semestr 2024**

**Přednáška ze 3.10.2024**

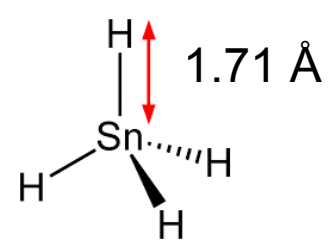
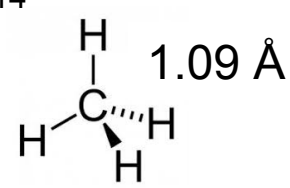
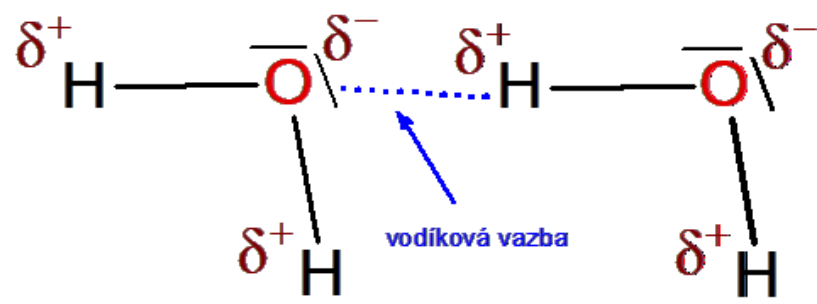
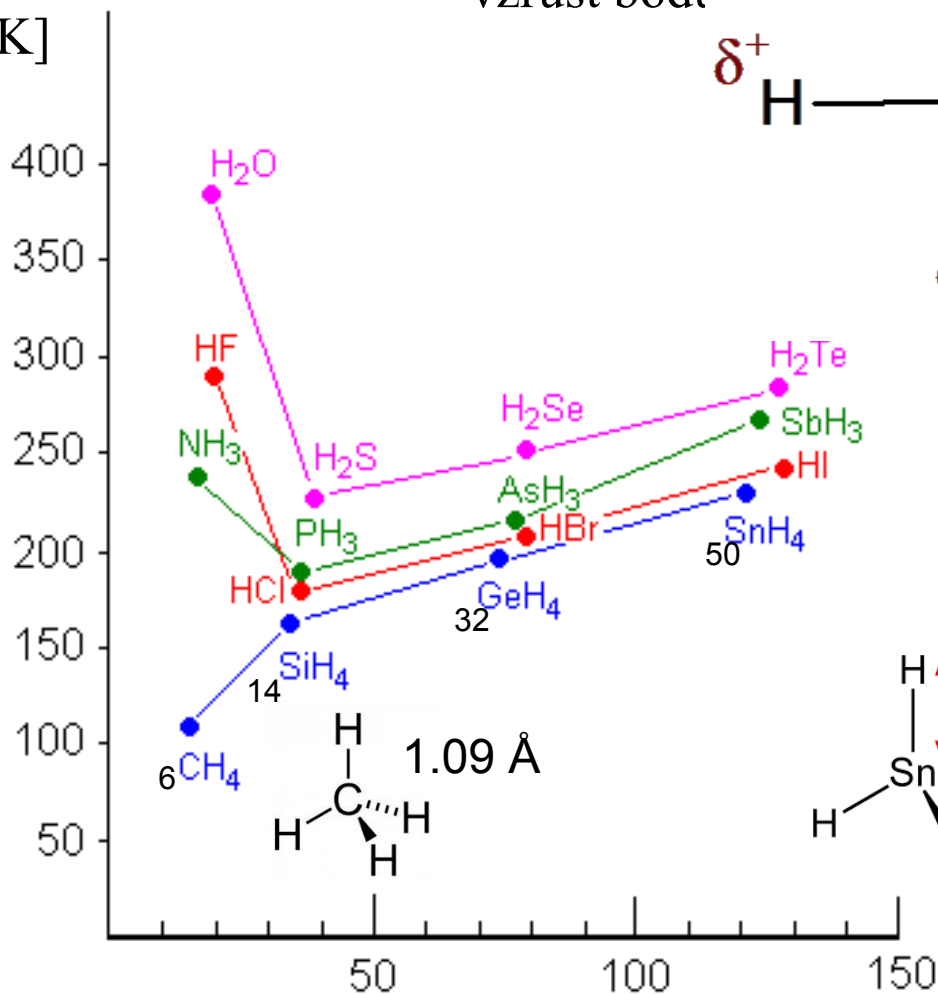
**Vyučující:**

**Prof. Jiří Kozelka, Biofyzikální Laboratoř, Ústav fyziky kondenzovaných látek, PŘF MU, Kotlářská 2, [kozelka.jiri@gmail.com](mailto:kozelka.jiri@gmail.com)**

# Projevy přítomnosti vodíkové vazby v kapalinách

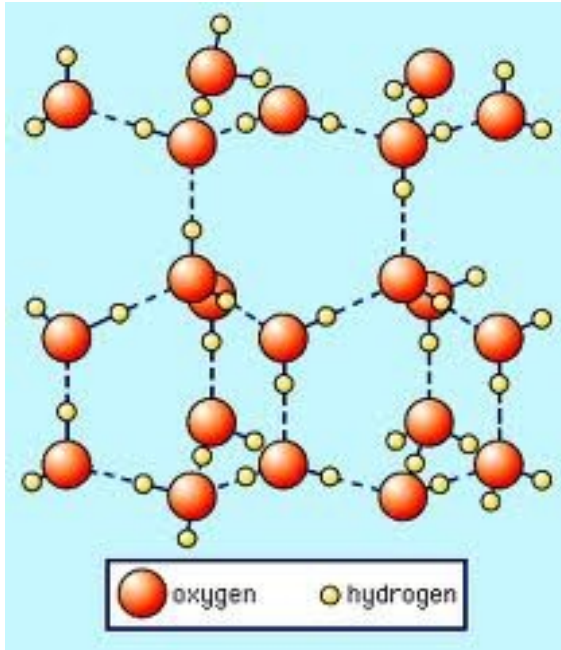
- vzrůst bodu varu

Bod varu [K]

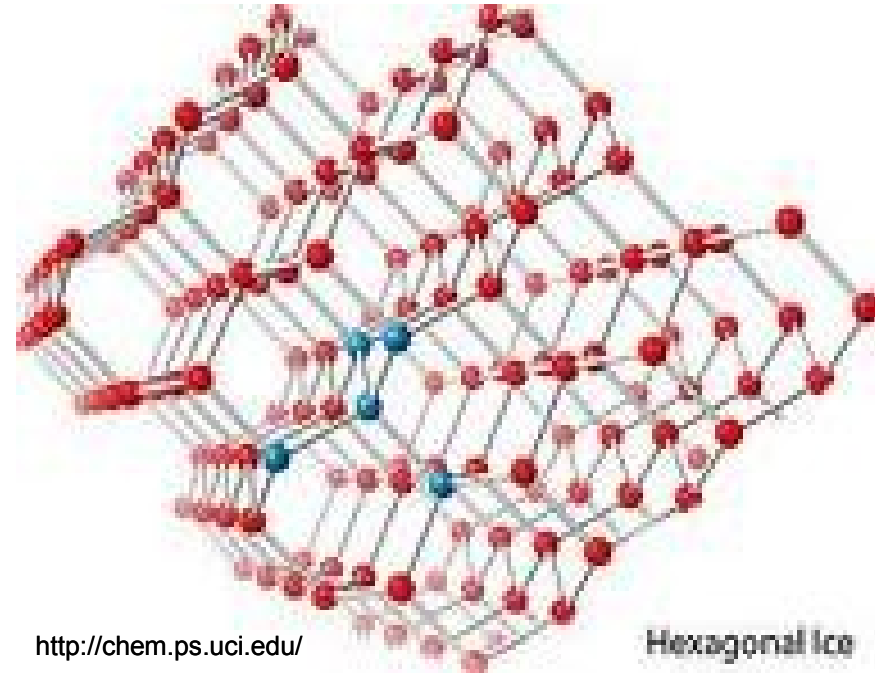


relativní molekulová hmotnost

Krystalová mřížka ledu umožňuje u každé molekuly  $\text{H}_2\text{O}$ , aby se oba atomy H a oba ne vazebné elektronové páry atomu O podílely na tvorbě vodíkových můstků.



<http://m.eb.com/>



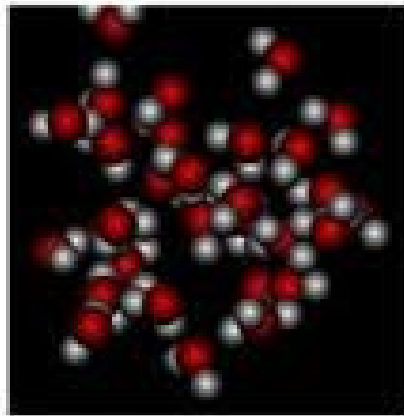
<http://chem.ps.uci.edu/>

Hexagonal Ice

Důsledkem této krystalové struktury jsou ovšem široké kanálky napříč mřížkou!

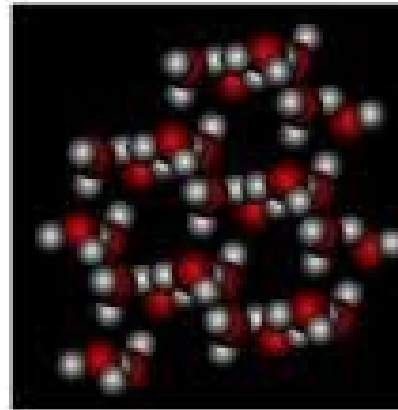
Při tání ledu se prostorově náročná mřížka zhroutí. Zatímco u jiných látek při tání hustota klesá, u vody naopak vzroste. Tento efekt se nazývá anomálie vody.

liquid (water)



Fewer Hydrogen  
Bonds

solid (ice)



More Hydrogen  
Bonds

Vodíkové můstky určují krystalovou strukturu ledu.

Maximalizace počtu vodíkových můstků vede k poměrně malé hustotě

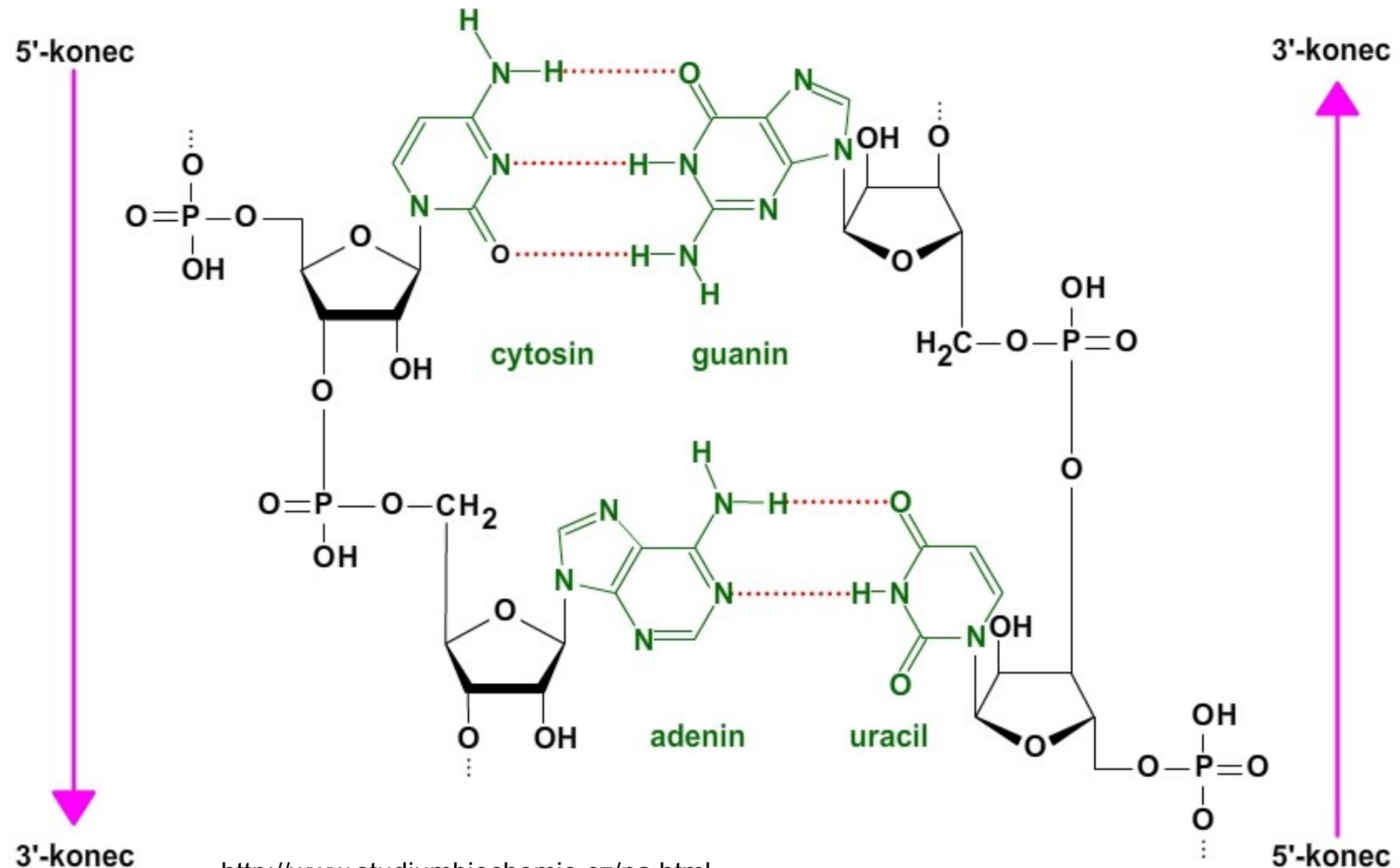
→ Led plave na vodě

→ Kanálky v mřížce ledu může difundovat kyslík

→ Vodíkové můstky mají zásadní význam pro život na Zemi.

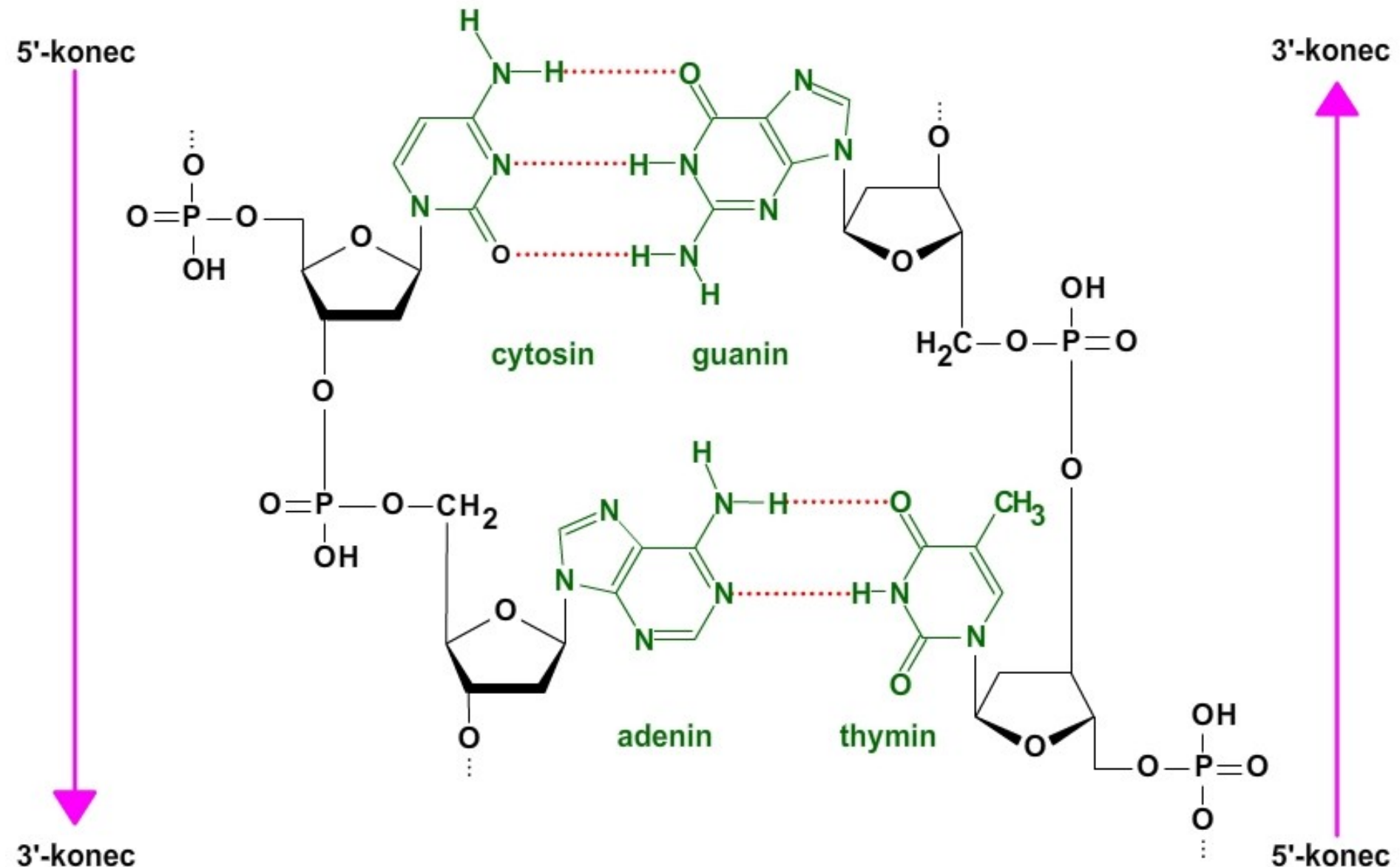
# Vodíkové můstky stabilizují struktury nukleových kyselin a proteinů

## Komplementarita bází - RNA

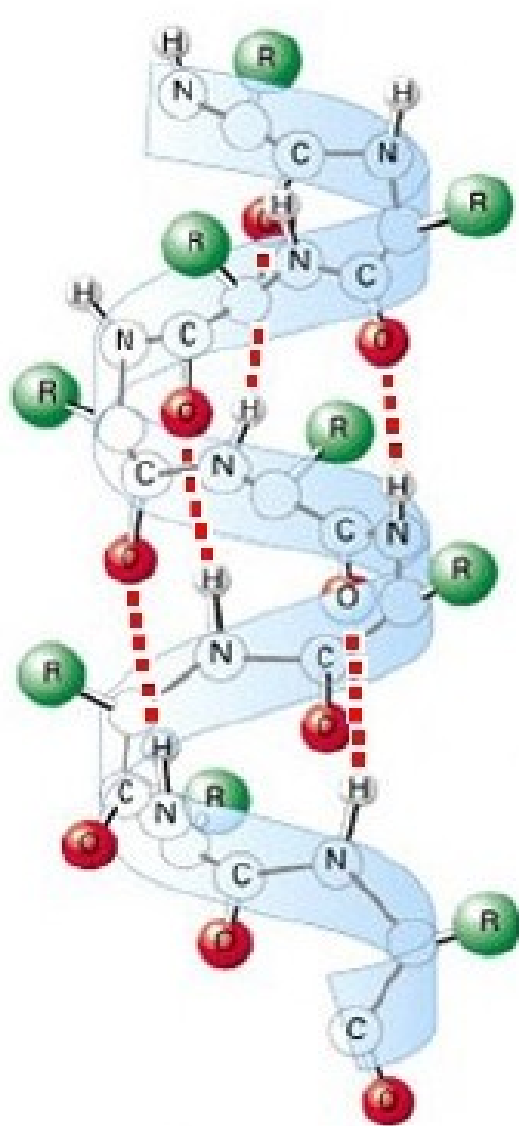


# Vodíkové můstky stabilizují struktury nukleových kyselin a proteinů

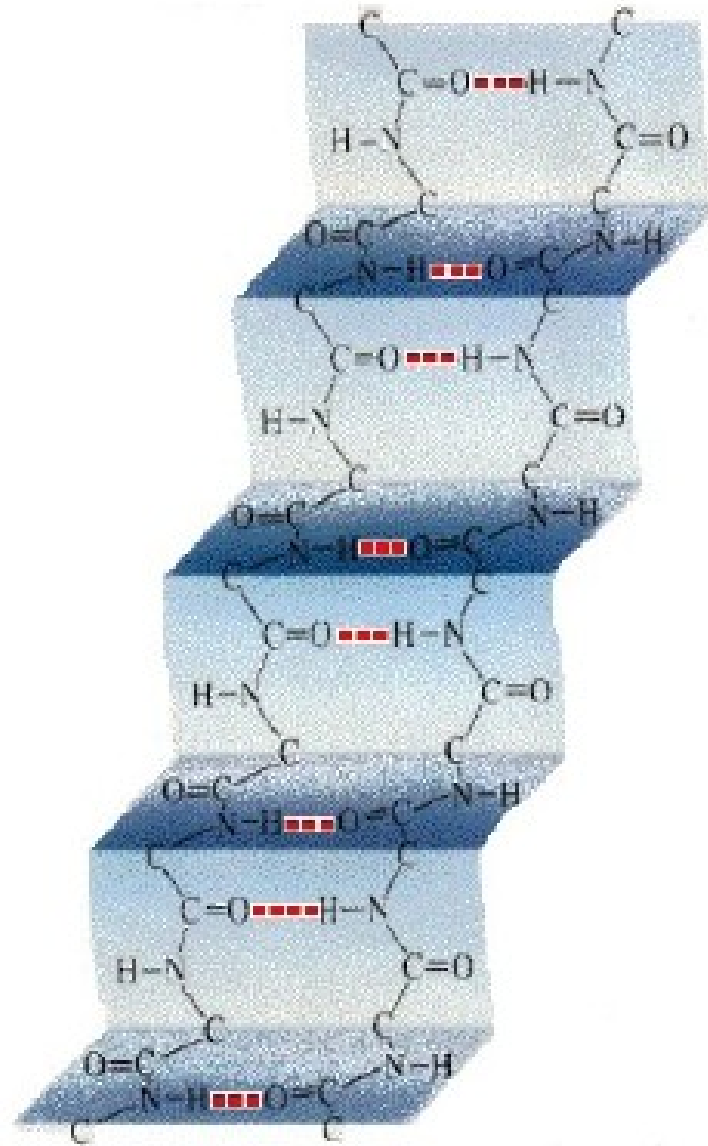
## Komplementarita bází - DNA



# Vodíkové můstky stabilizují struktury nukleových kyselin a proteinů



$\alpha$ -šroubovice



struktura skládaného listu

**X-H---A**

akceptor A má vždy alespoň jeden volný elektronový pár  
atom X donoru je většinou silně elektronegativní (N, O, F)

● Proč je vodíkový můstek zvláštní interakce?

● Je to důsledek struktury vodíkového atomu:

Má pouze 1 elektron, ten je navíc delokoalizován směrem k (většinou elektronegativnějšímu) atomu, na který je H-atom navázán. Pauliho repulze s atomem vodíku je tedy podstatně slabší než s jiným atomem.

● Vodíková vazba má několik složek:

- elektrostatickou, která u silných H-můstků převažuje
- indukční (dipól X-H polarizuje A)
- disperzní (všudypřítomnou)
- kovalentní spojenou s přenosem náboje z volného el. páru akceptoru do antivazebného orbitálu donoru X-H
- proti těmto složkám působí překryvová (Pauliho) repulze

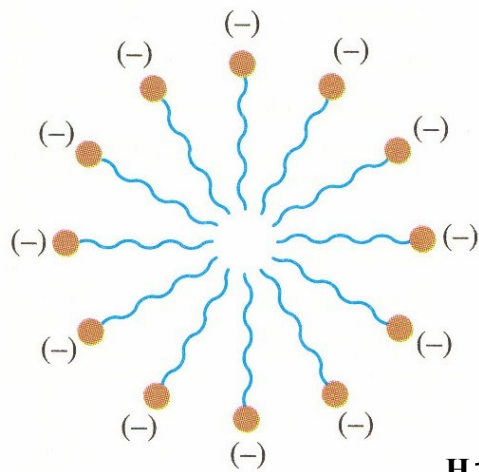


## Hydrofobní a hydrofilní sloučeniny

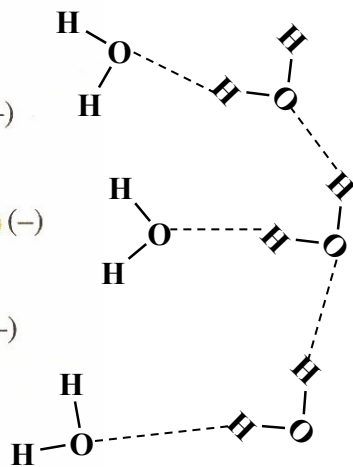
**Hydrofobní** (z řečtiny: vody se bojící; vodu nesnášející) sloučeniny mají molekuly nepolární a tedy jen slabě interagují s vodou. Ani mezi sebou, ani s molekulami vody netvoří tyto molekuly vodíkové můstky. Patří mezi ně například uhlovodíky. Ve vodě se tyto látky nerozpouštějí.

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.

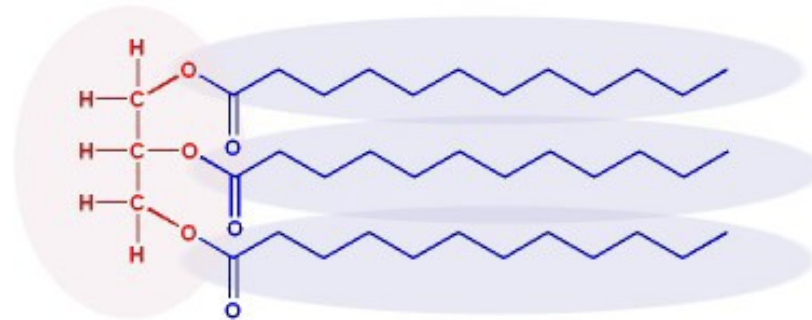



  
 nepolární část      polární část



Sůl mastné kyseliny (mýdlo)

*Triglyceride* (tuk)

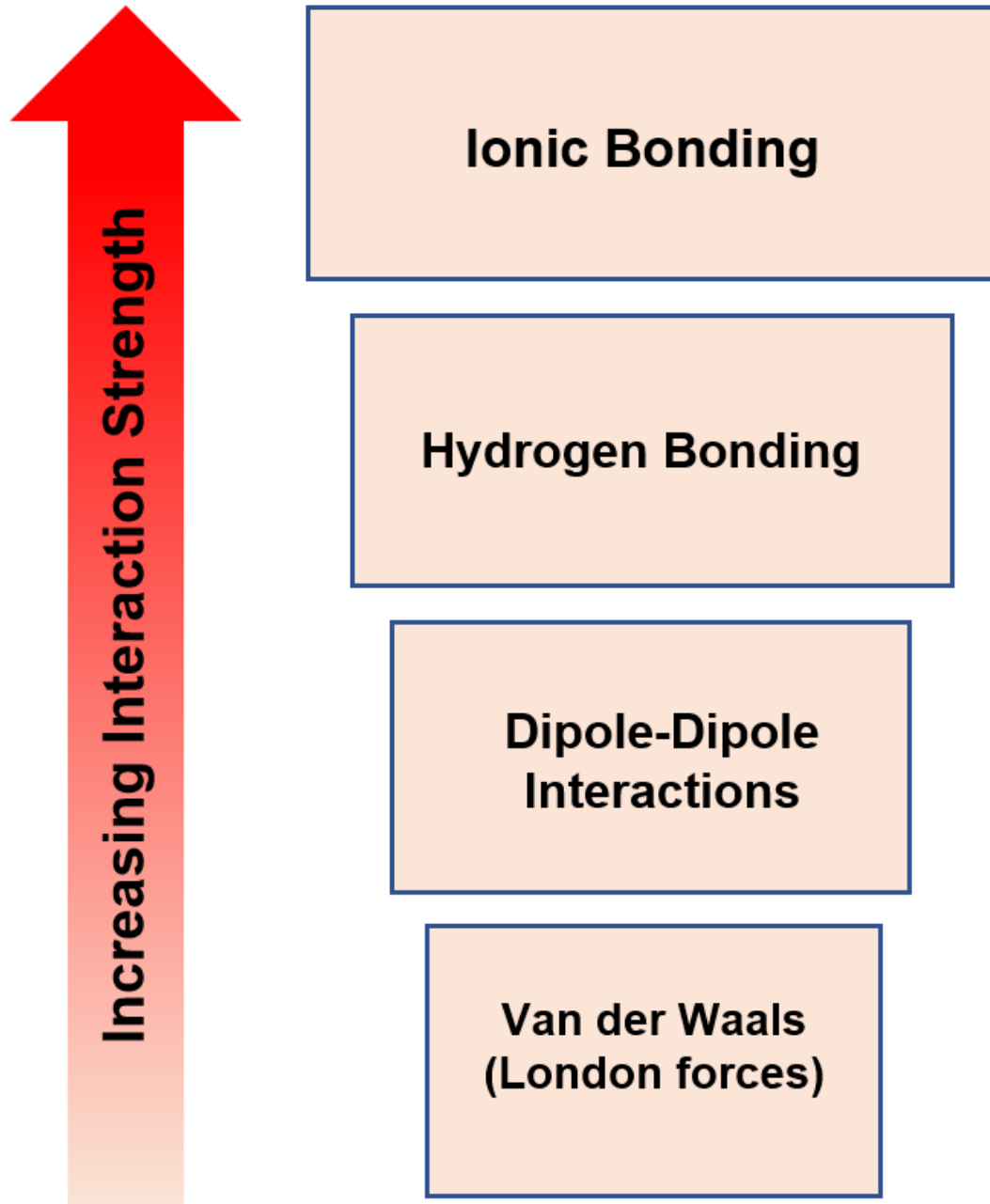


## Hydrofobní efekt

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.

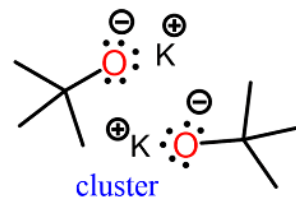
# Relative Strength of Intermolecular Interactions



# Relative Strength of Intermolecular Interactions



Ionic Bonding

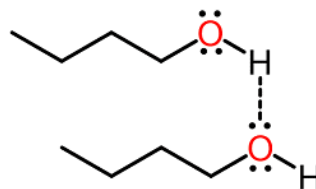


Ionic bonding

t-BuOK

m.p. 258 °C

Hydrogen Bonding

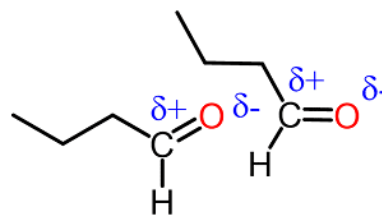


Hydrogen bonding

1-butanol

m.p. -90 °C

Dipole-Dipole Interactions

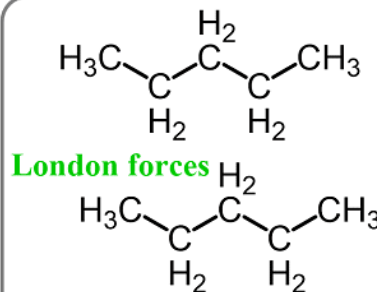


Dipole-dipole Interactions

butanal

m.p. -96 °C

Van der Waals  
(London forces)



pentane

m.p. -130 °C

In a given series, boiling point increases with molecular weight. **Why?**

### ALKANES

Boiling  
point



-42°C



0°C



36°C



69°C

### ALCOHOLS

Boiling  
point



97°C



117°C



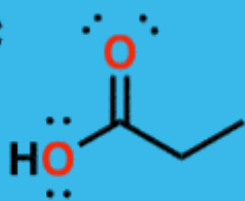
138°C



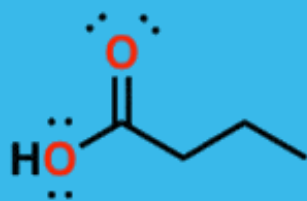
158°C

### CARBOXYLIC ACIDS

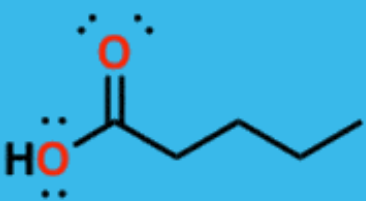
Boiling  
point



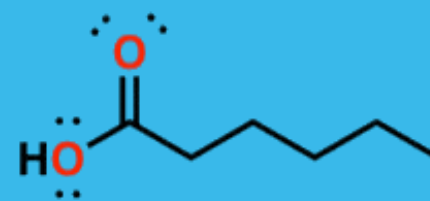
141°C



164°C



186°C



202°C

### ETHERS

Boiling  
point



-24°C



35°C



89°C

All these three molecules have 5 heavy (C or O) atoms.  
Explain their boiling points.

### ALKANES

Boiling  
point



-42°C



0°C



36°C



69°C

### ALCOHOLS

Boiling  
point



97°C



117°C



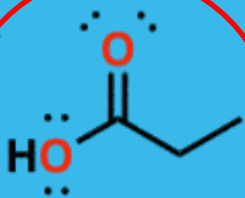
138°C



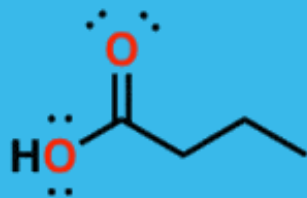
158°C

### CARBOXYLIC ACIDS

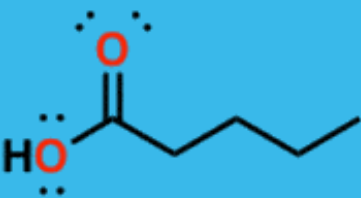
Boiling  
point



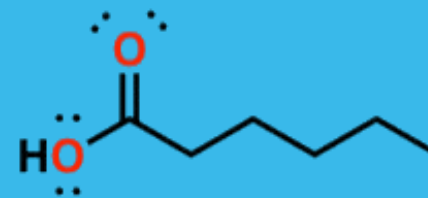
141°C



164°C



186°C



202°C

### ETHERS

Boiling  
point



-24°C



35°C



89°C

Increasing number of possible intermolecular H-bonds.  
Carboxylic acids offer more free electron pairs to accept H-bonds than do alcohols.  
→ increasing boiling point

Diethylether has two polar C-O bonds.  
Why does it have a lower boiling point than n-pentane?

**ALKANES**

Boiling  
point



-42°C



0°C



36°C



69°C

**ALCOHOLS**

Boiling  
point



97°C



117°C



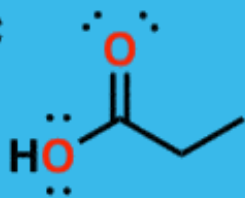
138°C



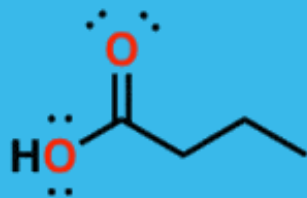
158°C

**CARBOXYLIC  
ACIDS**

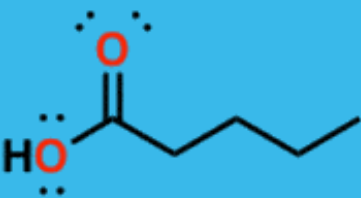
Boiling  
point



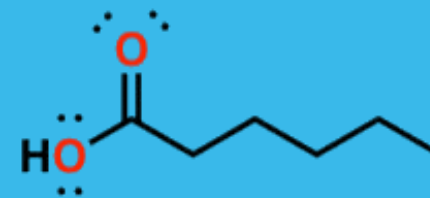
141°C



164°C



186°C



202°C

**ETHERS**

Boiling  
point



-24°C



35°C

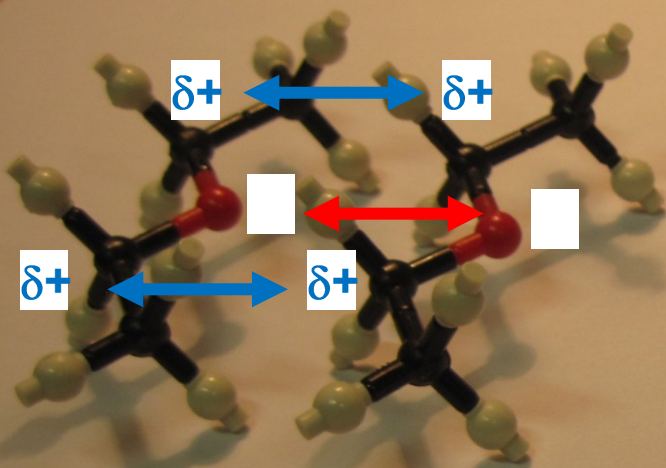


89°C

→ See the molecular shapes of n-pentane and diethylether



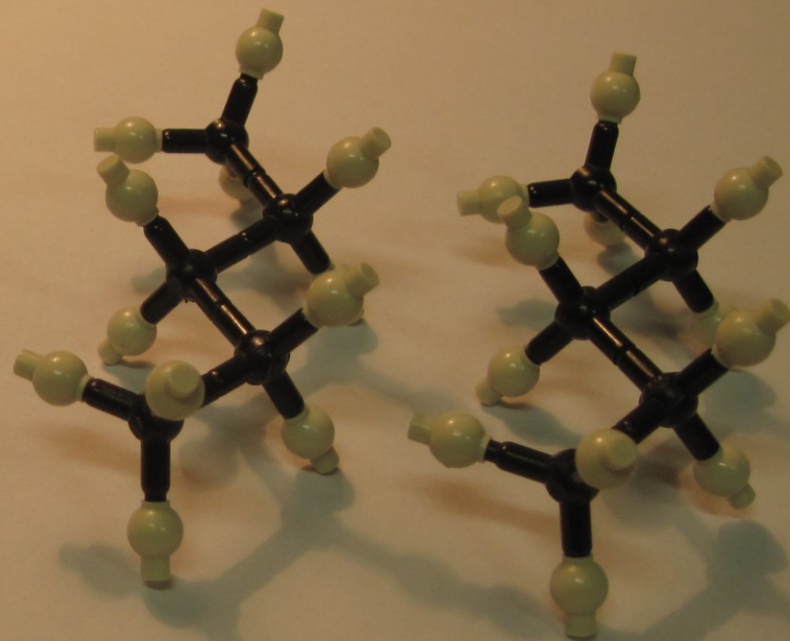
diethylether



alignment of the molecules allowing excellent van der Waals contact causes repulsion of partial charges!

→ the molecules will shift so as to minimize electrostatic repulsion, but this will weaken the London forces

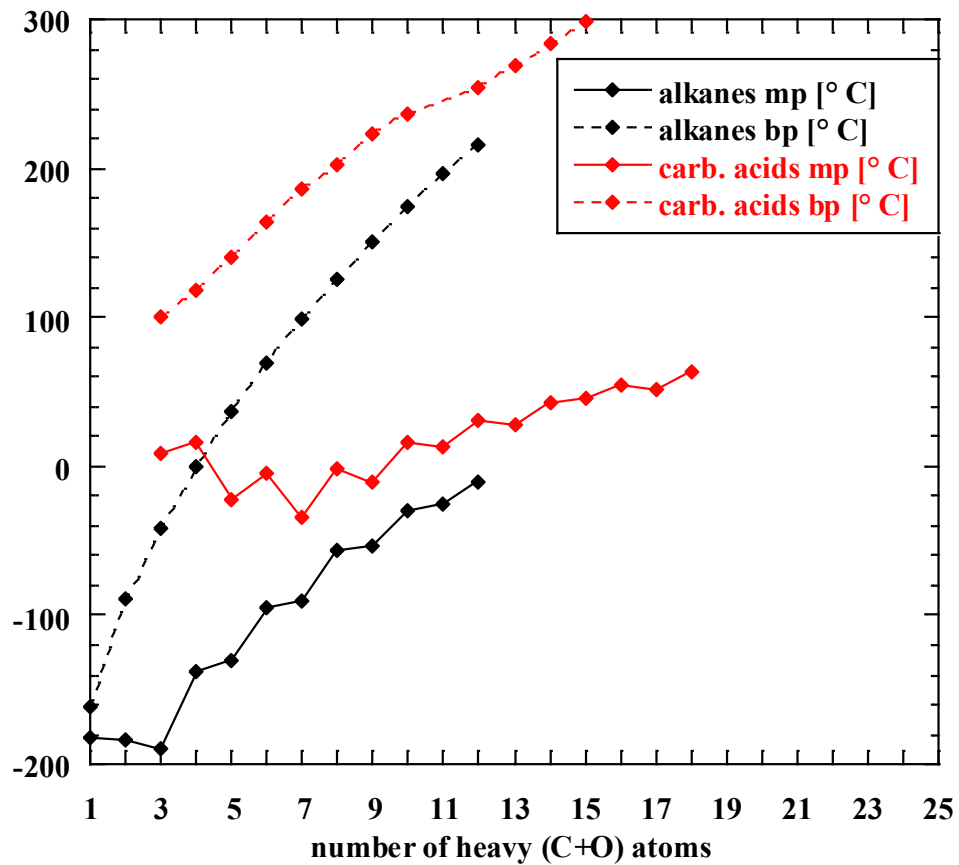
n-pentane



excellent van der Waals contact



# Body tání a varu n-alkanů a lineárních karboxylových kyselin



# Karboxylové kyseliny

H-COOH kyselina mravenčí (n=3)

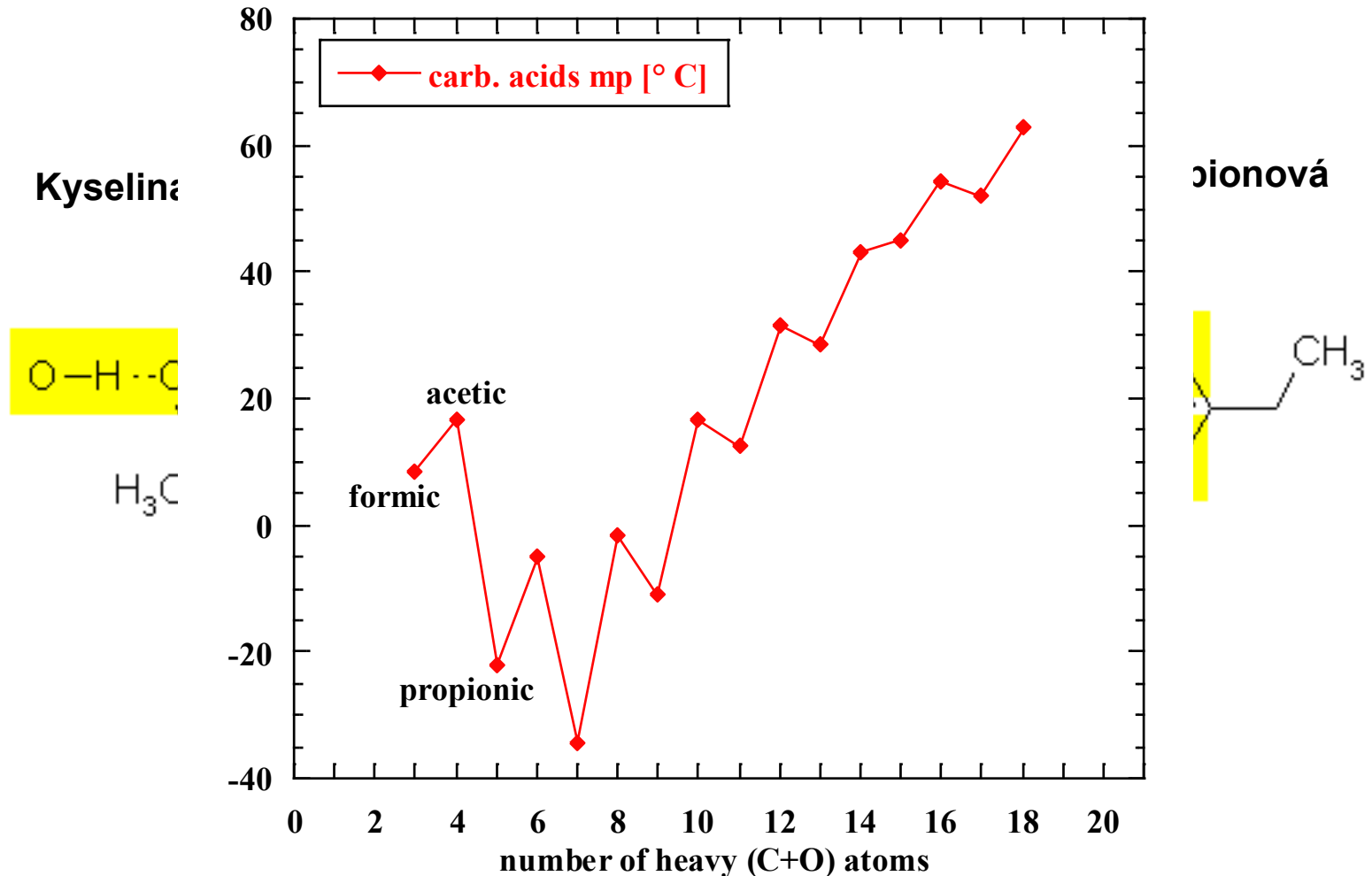
CH<sub>3</sub>-COOH kyselina octová (n=4):

Polymerní struktura spojená vodíkovými můstky

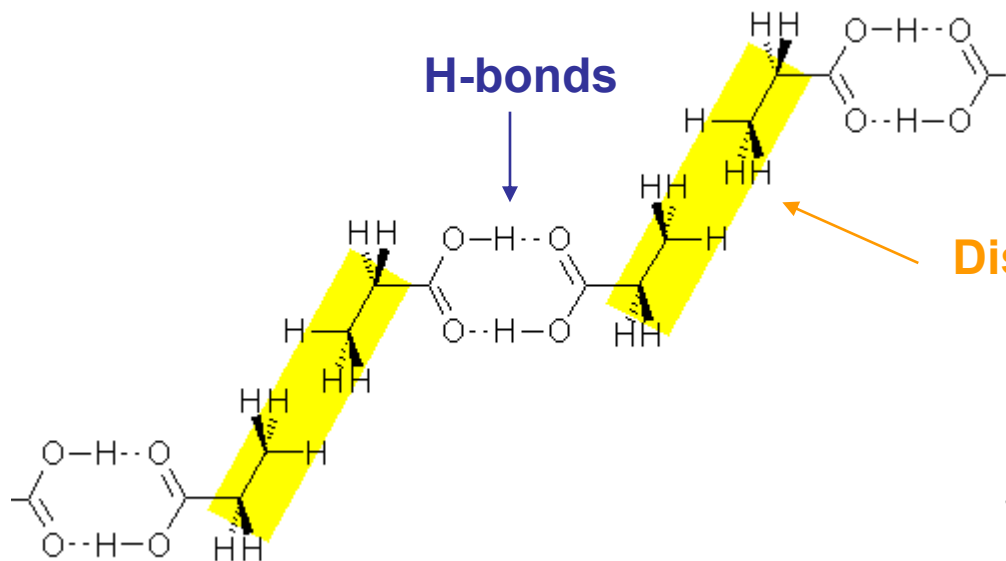
Vyšší kyseliny (n>4):

Dimerní struktury; každý pár je držen vodíkovými můstky

Jednotlivé dimery drží pohromadě pouze disperzními silami

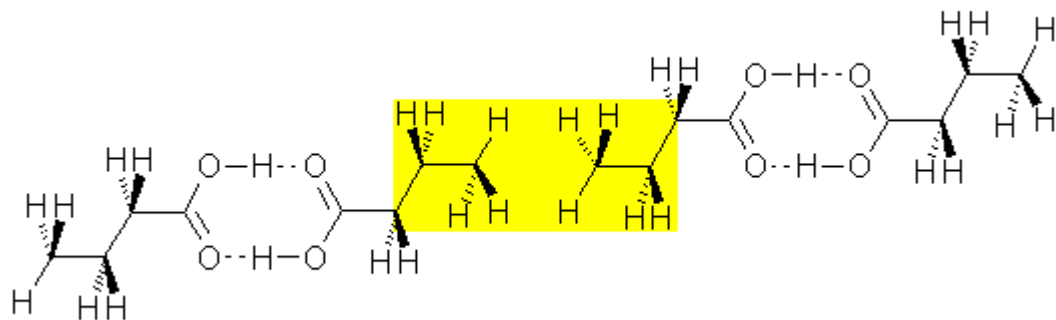


# Why do even-numbered carboxylic acids melt higher than odd-numbered?



odd number of C-atoms:  
**zig-zag** chains

**Dispersion forces**

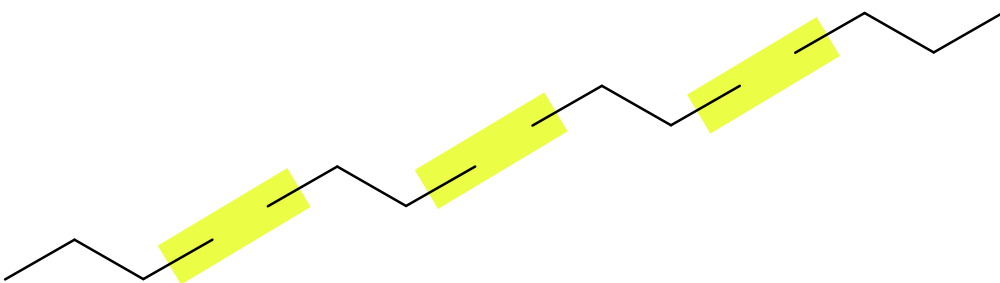
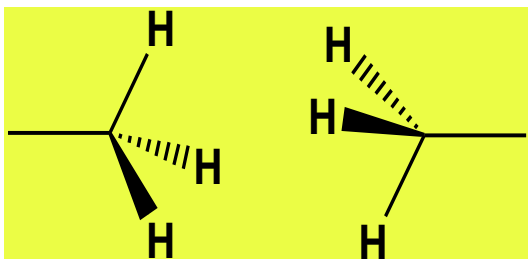
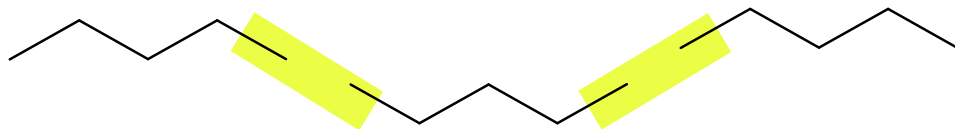


even number of C-atoms:  
**linear** chains

**denser 3D-packing**

**⇒ higher melting point!**

## Why do even-numbered alkanes melt higher than odd-numbered?



odd number of C-atoms:  
**zig-zag** chains held together  
by CH<sub>3</sub>...CH<sub>3</sub> dispersion  
forces

even number of C-atoms:  
**linear** chains held together  
by CH<sub>3</sub>...CH<sub>3</sub> dispersion  
forces  
**denser 3D-packing**

⇒ **higher melting point!**

## Shrnutí

Body varu jsou určeny soudržností molekul v kapalném stavu. V kapalině se molekuly pohybují a mění konformaci. V bodech varu se projevují síly mezi středními konformacemi molekul.

Naproti tomu bod tání je funkcí sil mezi molekulami v krystalové mřížce a závisí tedy na struktuře mřížky a přesném uspořádání molekul v ní.

U n-alkanů, kde prakticky jedinou soudržnou silou je disperze, koreluje bod varu téměř lineárně s hustotou v pevném stavu. Ta je vyšší u alkanů se sudým počtem C-atomů; u jejich molekul jsou terminální vazby  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$  rovnoběžné, což dovoluje formaci lineárních řetězců. Ty se v 3D mřížce výhodně poskládají s maximálními kontakty sousedních molekul, což vede k maximálním Londonovým silám. Řetězce alkanů s lichým počtem C-atomů jsou naopak klikaté a 3D mřížka je méně kompaktní.

U nerozvětvených nasycených karboxylových kyselin jsou molekuly drženy pohromadě jak vodíkovými můstky mezi karboxylovými skupinami, tak disperzními silami mezi alkylovými řetězci.

Kyseliny mravenčí a octová tvoří v pevném stavu velmi stabilní polymerní struktury pospojované vodíkovými můstky, propůjčující jim vysoký bod tání. Tyto struktury by u delších molekul již nebyly tak výhodné; od 3 C-atomů výše nacházíme v mřížce dimerní struktury. Z geometrických důvodů dimerní molekuly s lichým počtem C-atomů tvoří klikaté řetězce, zatímco molekuly se sudým počtem C-atomů tvoří lineární řetězce, které se v třírozměrné mřížce lépe poskládají, což vede k vyšší hustotě a k vyššímu bodu tání. Lichopočetové karboxylové kyseliny mají tedy systematicky nižší body tání, podobně jako jsme to viděli u alkanů.

## Cvičení 2

Přiřadte následujícím sloučeninám body varu (bp) nebo tání (mp) a odůvodněte svoji odpověď.

a) n-propan, n-butan, n-pentan

bp : -42 C; -0.5 C; 36 C

b) Kyselina myristová, n-Tetradecanoic acid

Kyselina palmitová, n-Hexadecanoic acid

Kyselina stearová, n-Octadecanoic acid

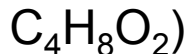
Kyselina arachidová, n-Eicosanoic acid

mp : 54, 63, 70, 77 C

c) diethylether, n-butanol, n-butanal (butyraldehyde)

bp : 35, 75, 118 C

d) butyric acid (kyselina máselná,  $C_4H_8O_2$ ), ethyl acetate (octan etylnatý,



mp: -84, +8 C

bp: 77, 163 C