

Kovové prvky

Prvky 1. a 2. skupiny

Prvky 3. až 10. skupiny

Prvky 11. až 10. skupiny

Prvky 11. až 10. skupiny

Prvky 11. až 10. skupiny

Prvky 11. až 10. skupiny

Prvky 11. až 10. skupiny

Prvky 11. až 10. skupiny

Prvky 11. až 10. skupiny

Prvky 11. až 10. skupiny

Prvky 11. až 10. skupiny

Prvky 11. až 10. skupiny

PRVKY DOLEŽITÉ PRE BIOSYSTÉMY

V prírode sa nachádza viac ako 90 prvkov. Iba 25 -30 je v biosystémoch.

Esenciálne nekovové prvky:

C, H, N, O, P, S

Kovy dôležité pre život – biokovy:

Na, K, Ca, Mg

(makroelementy)
(bulk biological elements)

Fe, Co, Cu, Mn, Zn, Mo

(mikroelementy)
(trace elements, transition metals)

Nekovové prvky:

Cl, I

Ďalšie nekovové prvky:

B, F, Se, Si

Kovové prvky vo veľmi nízkych množstvách:

Cr, V, Ni

Možné stopové prvky: Br, As, Sn, Li ?

Kovy dôležité pre život – biokovy:

Na, K, Ca, Mg	Fe, Co, Cu, Mn, Zn, Mo
---------------	------------------------

Zastúpenie niektorých biokovov v organizme človeka s priemernou hmotnosťou 70 kg:

Ca	1700 g
K	170 g
Na	70 g
Mg	42 g

Fe	5 g
----	-----

Zn	2 g
----	-----

Cu	0,1 g
----	-------

ostatných biokovov
menej ako 0,1 g

Príklady funkcie niektorých prvkov a zlúčenín v organizme :

časť ľudského tela	prvok alebo zlúčenina
štruktúrny základ kostí a zubov	Ca, P, F
syntéza hemoglobínu	Fe, Co, Cu
transport a skladovanie kyslíka	Fe
tlak krvi a kontrola zrážanlivosti krvi	Na, Cl, NO, Ca
kontrakcia svalov	Ca, Mg
bunkové delenie	Ca, Fe, Co
kontrola pH v krvi	Zn, CO ₂
funkcia štítnej žľazy	I

Základné vlastnosti kovov

Kovové prvky majú vyhranené vlastnosti vďaka kovovej väzbe:

- **Dobrá elektrická vodivosť**
Alkalické kovy a kovy Cu, Ag a Au majú najvyššiu vodivosť
= majú len jeden elektrón na valenčnej vrstve
= vďaka prechodu do vodivostného pásma
= majú značnú pohyblivosť
- **Vysoký lesk** = schopnosť odrážať viditeľné svetlo
- **Vysoká kujnosť a ťažnosť**

Kovy s bloku

Alkalické kovy

Li, Na, K, Rb, Cs, Fr

Be, Mg

Kovy alkalických zemín

Ca, Sr, Ba, Ra

Po chemickej stránke sú to typické kovy:

Sú nestále v styku so vzduchom, výrazne reaktívne,
málo mechanicky pevné, nízke teploty topenia

Po technickej stránke nie sú typické kovy

Kovy s bloku

Tvorí prevažne iónové zlúčeniny

Ak neobsahujú farebný anión, sú bezfarebné

Alkalické kovy majú v zlúčeninách oxidačný stav +I

Be, Mg a kovy alkalických zemín majú oxidačný stav +II

Ióny solí týchto kovov sú vo vodných roztokoch hydratované

Oxidy a hydroxidy alkalických kovov sú zásadité

Oxidy a hydroxidy kovov alkalických zemín sú menej zásadité

Takmer všetky zlúčeniny alkalických kovov sú rozpustné vo vode

Zlúčeniny kovov alkalických zemín sú rozpustné omnoho menej

Kovy s bloku

S vodou reagujú búrlivo za vzniku hydroxidu



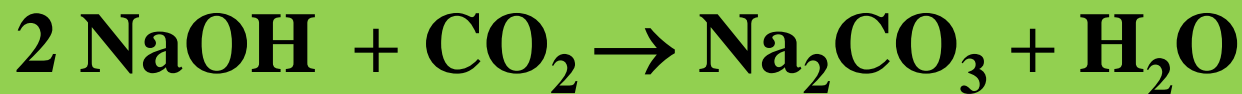
Hydroxidy

patria medzi najsilnejšie zásady

NaOH, KOH.

Vodné roztoky hydroxidov

rýchlo pohlcujú vzdušný CO_2 a menia sa na hydrogenuhličitany a uhličitany



Kovy s bloku

Alkalické kovy a kovy alkalických zemín sú reaktívne

Majú redukčné vlastnosti

Alkalické kovy tvoria nasledovné zlúčeniny:

oxidy Na_2O , Li_2O

Peroxidy Na_2O_2

Hyperoxidy KO_2

Hydroxidy NaOH , KOH

– sú hygroskopické \Rightarrow vysušovadlá

- reagujú s kyslými plynmi CO_2 , $\text{SO}_2 \Rightarrow$ na ich absorpciu

Halogenidy NaCl , KCl – vo vode nehydrolyzujú

Uhličitaný Na_2CO_3 – kalcinovaná sóda

NaHCO_3 – súčasť prášku do pečiva

K_2CO_3 – potáš, pri výrobe mydiel, skla, farieb...

$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - kryštálová sóda alebo len sóda

NaHCO_3 - „sóda bikarbóna“

Kovy s bloku

Dusičnany	NaNO_3 – čínsky liadok – dusíkaté hnojivo KNO_3
Sírany	Na_2SO_4 – prehľadadlo ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ Glauberova sol'), pri výrobe celulózy K_2SO_4 – na výrobu skla a ako hnojivo

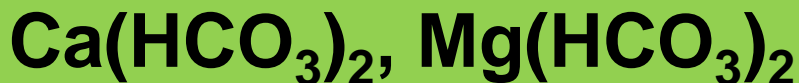
Soli

- **Uhličitany, hydrogenuhličitany**



reakcia tvorby krasových útvarov, ale aj reakcia ktorou sa dostávajú vápenaté (aj horečnaté) ióny do vody.

- **Prechodná tvrdosť vody je spôsobená**



prechodná tvrdosť vody sa dá odstrániť varom



- **Trvalá tvrdosť vody:** spôsobená MgSO_4 , CaSO_4

Výskyt:

NaCl halit; kamenná sol'

Na₂SO₄·10H₂O Glauberova sol'

KCl sylvín

KCl·MgCl₂·6H₂O karnalit

NaNO₃ čínsky liadok

Význam Na a K pre biosystémy

Sodné, draselné a chloridové ióny majú v živočíšnych organizmoch a ľudskom organizme veľký význam pre:

- zachovanie normálneho osmotického tlaku
- obsahu vody
- udržanie acidobazickej rovnováhy
- prenos plynov
- dráždivosť nervov a svalov

Prenos iónov cez bunečné membrány

Membrány v živých organizmoch sú vysokoselektívne.

Regulujú prestup látok obidvoma smermi, pomocou osobitných transportných systémov

Prenos iónov cez bunečné membrány

Existujú dva druhy transportných proteínov:

iónové kanály

ionofory

Prvky 2. skupiny

Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra

ns^2

Výskyt:

Be : $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$ beryl
akvamarín

Mg : MgCO_3 magnezit
 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ dolomit
 Mg_2SiO_4 olivín
 $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ karnalit

Ca : CaCO_3 vápenec (kalcit, aragonit)

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sádrovec

CaF_2 fluorit (kazivec)
 $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ apatit

Sr : SrSO_4 celestín

Ba : BaSO_4 baryt

Horčík

Výskyt horčíka v prírode: vo veľkých množstvách sa vyskytuje v uhličitanoch, **magnezit MgCO_3 , dolomit $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$.**

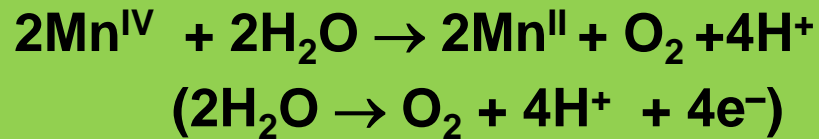
- V živočíšnych organizmoch sa v najväčšom množstve vyskytuje v kostiach, svaloch a nervových tkanivách, je významným katiónom intracelulárnych tekutín.
- Horčík je významným prvkom autotrofných organizmov. V rastlinách je centrálnym atómom chlorofylu, ktorý má najvýznamnejšiu funkciu pri fotosyntetickej asimilácii oxidu uhličitého a vody.

Fotosyntéza je premena svetelnej energie na chemickú, ktorá umožňuje výslednú premenu CO_2 a vody na cukry za uvoľnenia kyslíka



Fotosyntézy sa zúčastňuje:

- viac než jeden typ chlorofylu (Mg)
- manganatý komplex (Mn, Ca)



- rôzne cytochrómy obsahujúce železo (Fe)
- ferredoxin (Fe-S bielkovina)

- plastocyanin obsahujúci meď (Cu)

Hočík sa z tela vyplavuje pri nadmernej psychickej záťaži, pri stresových situáciách. Nedostatok horčíka však spôsobuje aj iné ťažkosti.

Pri prudkom hladovaní (pri poklese hmotnosti o 10 kg za mesiac) telesná zásoba Mg môže poklesnúť až na jednu tretinu, čo môže viesť k poškodeniu srdcovocievneho systému, obličiek, k svalovým krčom i iným poruchám.

Vápnik a jeho zlúčeniny

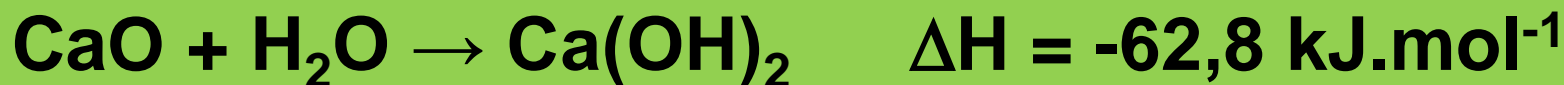
- **Oxid vápenatý CaO** získava sa termickým rozkladom uhličitanu:



CaO je hlavnou súčasťou páleného vápna

- **Hydroxid vápenatý Ca(OH)_2**

Všetky hydroxidy 2. skupiny sú silnými zásadami



hasené vápno

- $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
(základ tvrdnutia malty)

Biologický význam vápnika

- **99 %** celkového množstva vápnika obsahuje kostra. Ostatné množstvo vápnika sa nachádza v krvi a iných orgánoch.
- **Štruktúrny základ kostí a zubov tvoria**
hydroxyapatit, fluoroapatit, karbonátoapatit nasledovného zloženia:
- **hydroxyapatit** $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$,
- **fluoroapatit** $\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$
- **karbonátoapatit** $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

- Apatitové zlúčeniny aj napriek svojej ťažkej rozpustnosti sú zapojené do metabolických pochodov. Rýchla výmena medzi cirkulujúcimi iónmi Ca^{2+} v krvi a kostným tkanivom sa dokázala použitím rádioaktívnych izotópov.
- Kost' je tvorená organickou zložkou (kolagénom), tá dáva kosti pružnosť a je dominantná v detstve - "pružné kosti". S vekom dochádza k zvyšovaniu podielu anorganickej zložky (minerálnej), ktorá dominuje v dospelosti.

V staršom veku môže dôjsť k poruchám štruktúry kostného tkaniva, k úbytku kostnej hmoty (osteopenii, pokles kostnej hmoty pod istú hranicu sa definuje ako osteoporóza). Ubúda hlavne vápnik (ale nielen vápnik).

Biominerály a ich zastúpenie v živých organizmoch

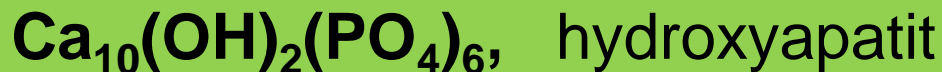
Chemické zloženie	Forma minerálu	Výskyt a funkcia príklady
-------------------	----------------	---------------------------



kalcit, aragonit

exoskelety
škrupiny vajec,
koraly, schránky
mäkyšov.

štruktúrny základ tvorí **uhličitan vápenatý**
s malým množstvom **uhličitanu horečnatého**



endoskelety
stavovcov



kosti, zuby

- **schránky niektorých morských živočíchov,**
ktorých základ tvorí **$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$**

Kovy d-bloku

Ich atómy v nezlúčenom alebo zlúčenom stave majú zväčša čiastočne zaplnené d-orbitály (n-1) vrstvy prípadne s-orbitály n-vrstvy \Rightarrow značná variabilita ich oxidačných čísel

Neúplne zaplnené d-orbitály často obsahujú nespárené elektróny \Rightarrow paramagnetizmus

Sú u nich bežné elektrónové prechody s absorpciou svetla vo viditeľnej oblasti spektra \Rightarrow farebnosť

Železo

Výskyt:	magnetit	Fe_3O_4
	hematit	Fe_2O_3
	limonit	$\text{FeO}(\text{OH})$
	siderit	FeCO_3
	pyrit	FeS_2

V zlúčeninách sa vyskytuje v oxidačných číslach II a III (Fe^{II} , Fe^{III}).

Vlastnosti:

Fe je pomerne mäkký kov, ľahko sa kuje a valcuje. Je to neušľachtilý kov, ktorý sa v zriedených kyselinách rozpúšťa za vzniku železnatých solí a vodíka:



Technickým a ekonomickým problémom je vytváranie hydrátu oxidu železitého, tzv. hrdze, na povrchu železe na vlhkom vzduchu



vo všeobecnosti $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Zlúčeniny

- Oxidy: FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4
- Sulfidy: FeS , FeS_2 (minerál pyrit)
- Halogenidy: napr. FeCl_2 , FeCl_3
- Kyslíkaté soli: napr. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, FeCO_3
- Koordinačné zlúčeniny: napr. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Biologický význam železa

- Železo je najdôležitejším prechodným biokovom, ktorý sa zúčastňuje mnohých dôležitých procesov v živých organizmoch.

Je dôležité pre rastlinné i živočíšne organizmy.

Rastliny nie sú schopné rásť v pôdach deficitných na železo alebo v alkalických pôdach, ktoré udržujú železo v nerozpustnej forme a teda v nedostupnej forme pre rastliny.

Bez železa nemôžu rastliny vytvárať chlorofyl, hoci nie je jeho súčasťou.

Pre mobilizáciu železa do formy prijateľnej pre rastliny je veľmi dôležitá mikrobiálna činnosť v pôde.

Chelatácia je zabezpečovaná prostredníctvom chelatačných látok, ktoré sú produkované pôdnymi baktériami = **siderofóry**

Siderofóry sú zlúčeniny nízkej molekulovej hmotnosti, ktoré pevne koordinujú Fe^{3+} ión s vysokou afinitou

Tieto štruktúry obsahujú dve základné jednotky, ktoré viažu Fe^{3+} ión – **katecholy a hydroxamátové skupiny**

V živých organizmoch je železo viazané na bielkoviny.

Hémové bielkoviny (hém obsahujúce bielkoviny):

- **hemoglobíny** umožňujú v krvi vyšších živočíchov prenos kyslíka a oxidu uhličitého
- **myoglobíny** slúžia na transport uskladňovanie kyslíka vo svaloch
- **cytochrómy** sa zúčastňujú biologických oxidácií v bunkách
- **hem obsahujúce enzýmy** - katalázy, peroxidázy

Nehémové bielkoviny:

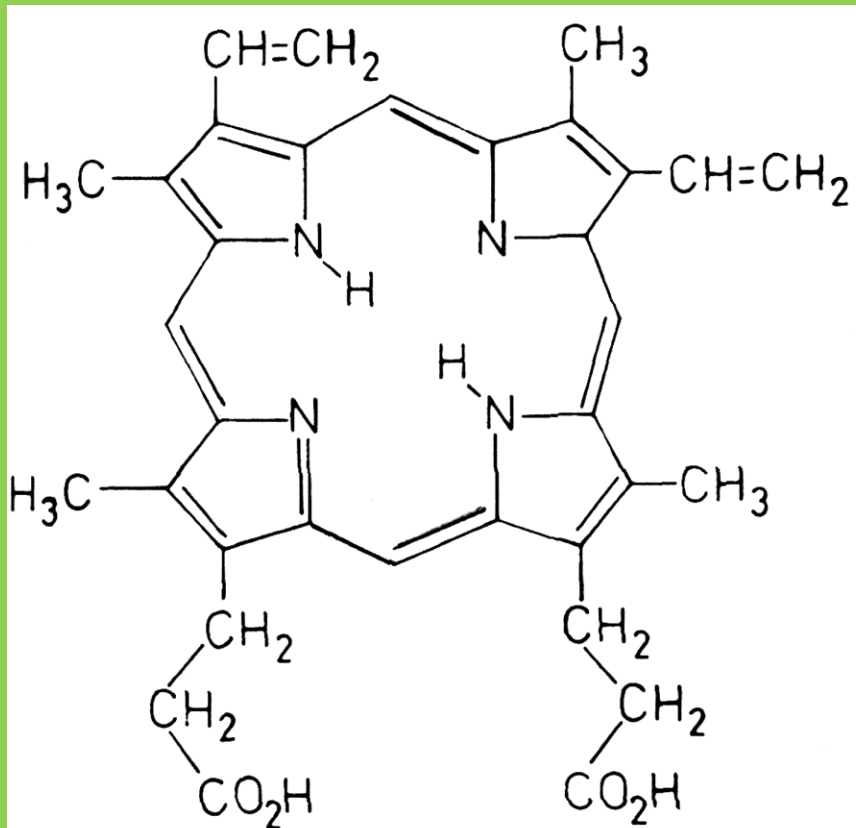
feritín zásobná látka železa

železo- sírne bielkoviny zúčastňujúce sa oxidačno-redukčných reakcií, napr. feritín dôležitý pre fotosyntézu.

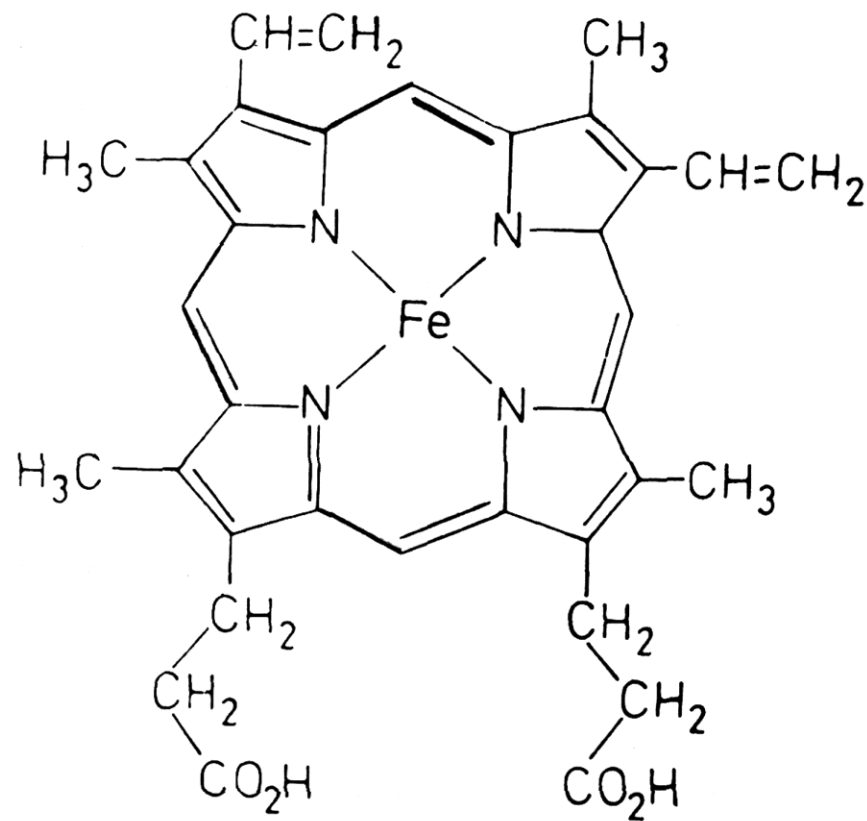
Hemoglobíny

Sú krvné pigmenty vyšších živočíchov a ľudí. Sú to metaloproteíny, ktoré obsahujú farebnú zložku **hém** a bielkovinovú zložku **globín**. Ich biologickou funkciou je prenos kyslíka.

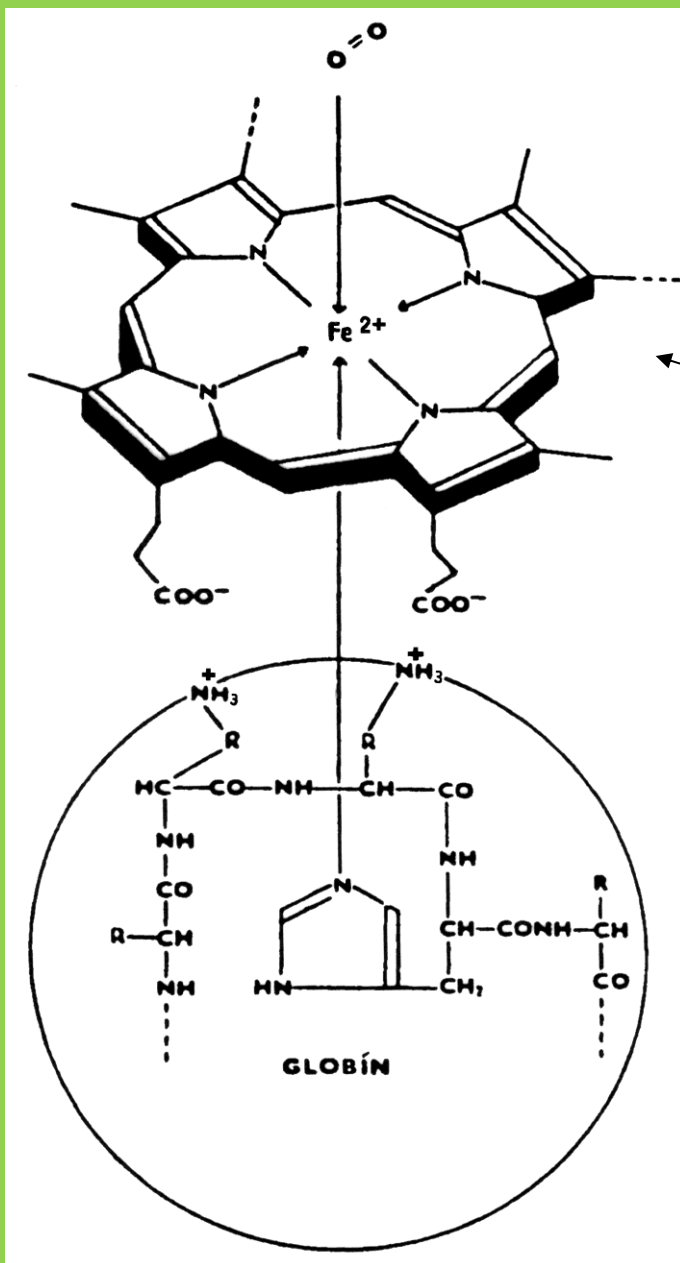
Štruktúrny základ hemoglobínu tvorí porfyrín, v ktorom sú štyri pyrolové jadrá spojené metínovými mostíkmi v rovinnom usporiadaní.



protoporfirín IX



hém



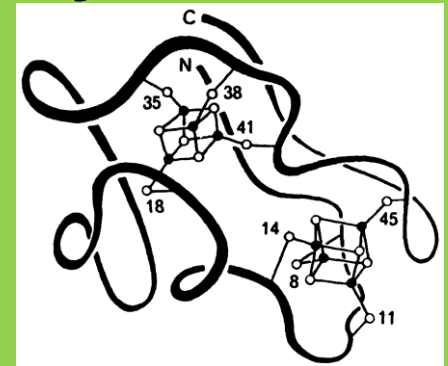
oxyhemoglobín
hém

globín

Fe-S proteíny (klastre, kofaktory) - všeobecne

Proteíny s väzbou železo – síra
skrátene označované Fe-S proteíny

Iron – sulfur proteins,
alebo označované skratkou NHIP
Fe-S centers
Nonheme iron proteins



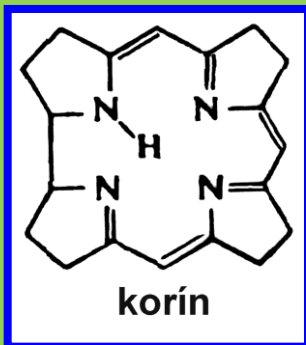
Proteíny s väzbou železo-síra, sú veľmi rozšírené nehémové metaloproteíny obsahujúce železo. Zúčastňujú sa v širokom meradle biologických oxidačno-redukčných procesov, napr. prenosu elektrónov pri fotosyntéze, fixácie dusíka, redukcií dusičnanov (nitrátov NO_3^-), SO_3^{2-} , hydroxylácie steroidov a i.

Kobalt

vyskytuje sa spolu s niklom a aj arzénom.
Najvýznamnejšie minerály kobaltu sú:
smaltín CoAs_2 a kobaltín CoAsS .

Kobalt kobalamíny

- Sú to kofaktory, ktoré po naviazaní na proteín patria medzi metaloenzýmy s prítomnosťou intermediátov v podobe radikálov počas katalytického procesu
- Majú dve rôzne formy kofaktorov:
 1. metylkobalamíny (MeCbl)
 2. adenosylkobalamíny (AdoCbl)



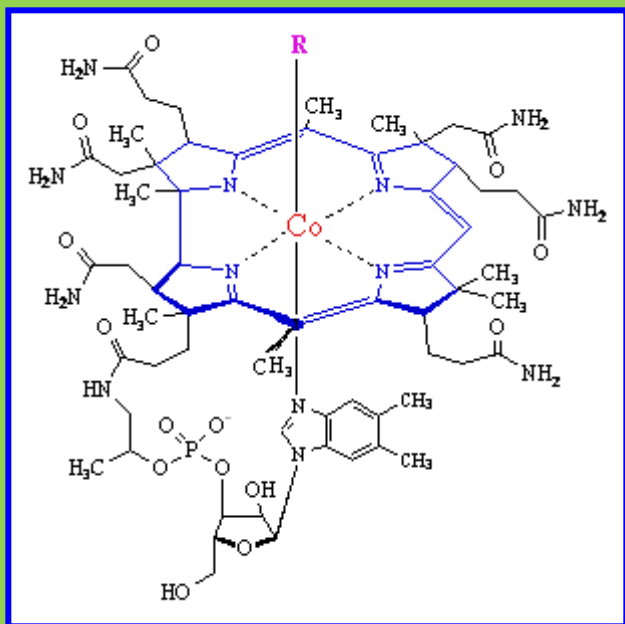
Na základný korínový skelet sú substitučne naviazané skupiny:

metylové $-\text{CH}_3$,
acetamidové $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}_2$
a propionamidové $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}_2$

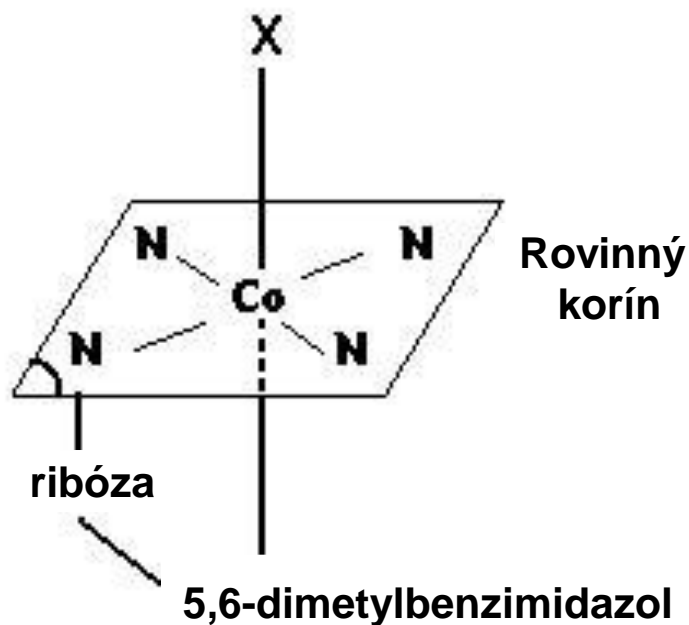
Centrálny atóm kobalt je štyrmi väzbami viazaný s dusíkmi korínového prstenca. V axiálnych polohách sa kobalt viaže s dvoma rôznymi ligandami, a to na piatom koordinačnom mieste sa viaže 5,6 dimetylbenzimidazol.

Ligand na šiestom koordinačnom mieste je v závislosti od formy

vitamínu: CN^- v kyanokobalamíne,
 OH^- v hydroxykobalamíne,
 $-\text{CH}_3$ v metylkobalamíne,
a 5'deoxyadenozyl v adenozylkobalamíne.



K základnému korínovému skeletu je 5,6 dimetylbenzimidazol pripojený cez α - ribózu, (ktorá je v cyklickej forme), zvyšok kyseliny fosforečnej a propionamid.



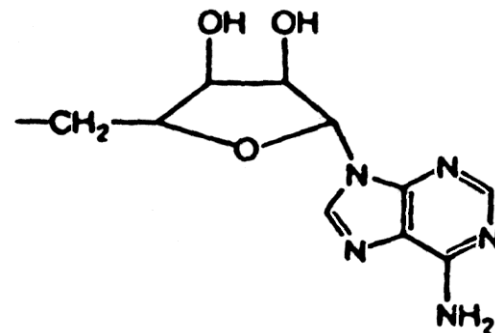
X:

CN^- kyanokobalamín
 OH^- hydroxykobalamín
 CH_3 metylkobalamín
 H_2O akvakobalamín
 5'-deoxyadenozyl
 adenozylkobalamíne

Na základný korínový skelet sú substitučne naviazané skupiny:

metylové $-\text{CH}_3$
 acetamidové $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}_2$
 propionamidové $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}_2$

B_{12} koenzým, X =



Kobalt

Funkcia vitamínu B₁₂:

- má účasť pri biosyntéze porfyrínov, zvlášť hemoglobínu,
- je v úzkom vzťahu k metabolizmu cukrov, tukov a bielkovín,
- je potrebný pri syntéze nukleových kyselín,
- podporuje detoxikačnú činnosť pečene,
- uvažuje sa o funkcii kyanokobalamínu pri niektorých karboxylačných reakciách,
- deriváty vitamínu B₁₂ sa zúčastňujú pri transmetylácii, (pri prenose metylovej skupiny pri syntéze niektorých aminokyselín, ale mikroorganizmy obsahujúce metylkobalamín sa môžu zúčastniť aj kolobehu toxických látok v prírode).

Med'

Výskyt medi v přírodě:

kuprit Cu_2O ,

kovelín CuS ,

chalkozín Cu_2S ,

chalkopyrit CuFeS_2 ,

malachit $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$,

azurit $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$.

Med'

Med' je dôležitý prechodný biokov prítomný :

- v ľudskom organizme
- v živočíšnych organizmoch
- v rastlinných organizmoch
- v mikroorganizmoch.

V tele človeka je asi 0,1g medi, pričom príjem aj výdaj je regulovaný, pretože vyšší obsah medi môže byť toxický.

Med' v biosystémoch sa vyskytuje **v dvoch oxidačných číslach I a II**. Niektoré Cu^{II} komplexy však môžu byť oxidované na Cu^{III} .

Med' sa v biosystémoch zúčastňuje oxidačno-redukčných procesov. Zlúčeniny medi sú na druhom mieste po železe v účasti na oxidačno-redukčných procesoch.

Cu štruktúry verzus metabolity O₂ prenášače O₂

Hemocyaníny

- Med' obsahujúce prenášače O₂

Sú nepravidelne distribuované v dvoch veľkých kmeňoch:

- Mäčkyše (chobotnice a slimáky)
- Člankonožce (morské raky a škorpióny)

U mäčkyšov, subjednotka obsahuje osem kovalentne viazaných domén

Každá doména obsahuje jeden pár atómov medi – elektrónový mikroskop potvrdil, že sa usporadúvajú cylindricky

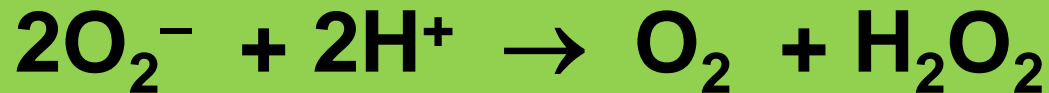
U člankonožcov individuálne subjednotky obsahujú dva atómy medi – usporadúvajú sa do hexamérov

V oboch prípadoch sa po oxygenácii bezfarebné proteíny menia na modré = preto cyaníny (grecky = modré)

Med' obsahujúce enzýmy, ktoré likvidujú O_2^-

Enzým superoxiddismutáza:

**katalyzuje disproporcionačnú reakciu
superoxidového iónu, ktorý je pre
organizmus toxický, na O_2 a H_2O_2 :**



Zinok

- **Výskyt:**

ZnS sfalerit

ZnO zinkit

ZnCO₃ smithsonit

mosadz – zliatina Cu a Zn

- V roku 1934 sa zistilo, že zinok je potrebný pre normálny rast a vývoj cicavcov a ľudského organizmu. O jeho prítomnosti v rastlinných a živočíšnych tkanivách sa vedelo už skôr.
- Ľudský organizmus s hmotnosťou 70 kg obsahuje približne 2 g Zn (množstvo Zn v rôznych ľudských organizmoch môže byť v rozmedzí 1,4 až 2,3 g).
- Zinok sa vyskytuje v oxidačnom čísle II v dôsledku svojej elektrónovej konfigurácie ($4s^2 3d^{10}$).
- Hoci Zn^{II} má elektrónovú konfiguráciu $3d^{10}$, je podobný iónom prechodných kovov.
- Zn^{II} sa zúčastňuje najmä tých metabolických procesov, v ktorých ide o katalytické alebo regulačné procesy, napr. kontrolu pH.
- Vplýva i na funkciu žliaz s vnútornou sekréciou.
- Je súčasťou molekuly inzulínu a zúčastňuje sa jeho syntézy a sekrécie.

- V stopových množstvách bol zinok dokázaný prakticky vo všetkých orgánoch (v pečeni, pankrease, hypofýze, oku, vo vlasoch, je súčasťou krvného séra, erytrocytov a leukocytov).
- **Zinok je dôležitý pre správnu funkciu imunitného systému, rast a reprodukciu.**

Zn^{II} funguje prevažne ako Lewisova kyselina. Zn^{II} vytvára koordinačné väzby s kyslíkovým a dusíkovým donorom.

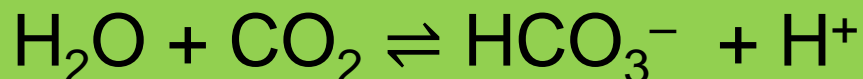
Lewisova kyselina je akceptorom elektrónového páru

Enzýmy obsahující Zn

- Karboanhydráza
- Karboxypeptidáza
- Alkoholdehydrogenáza
- Superoxiddismutáza

Karboanhydráza

- je metaloenzým obsahujúci Zn^{II} , ktorý je prítomný v ľudskom organizme, živočíšnych, rastlinných organizmoch a určitých mikroorganizmoch.
- je biologicky veľmi dôležitý enzým v procese dýchania, fotosyntézy, kalcifikácie a dekalifikácie alebo pri kontrole pH.
- Katalyzuje štiepenie kyseliny uhličitej na vodu a CO_2 , resp. syntézu tejto kyseliny z uvedených zložiek.



Karboxypeptidáza A

katalyzuje hydrolýzu koncovej aminokyseliny reťazca peptidov alebo bielkovín.

Karboxypeptidáza je enzým syntetizovaný v pankrease. V aktívnom centre obsahuje 1 atóm zinku.

Alkoholdehydrogenáza

zinok obsahujúca alkoholdehydrogenáza oxiduje alkohol na aldehyd, ktorý je ďalej oxidovaný ďalším enzýmom aldehyddehydrogenázou (obsahujúcou dva biokovy Mo a Fe), na karboxylovú kyselinu.