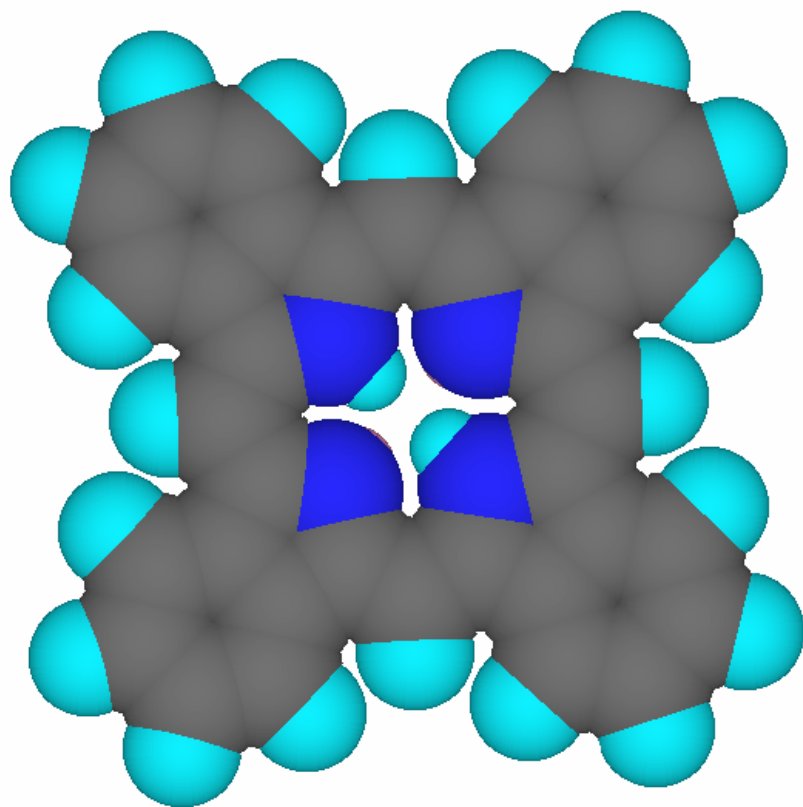




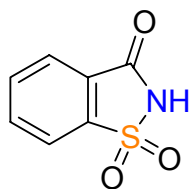
Organická chemie pro biochemiky II

část 17 a 18

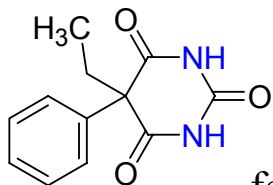
heterocykly



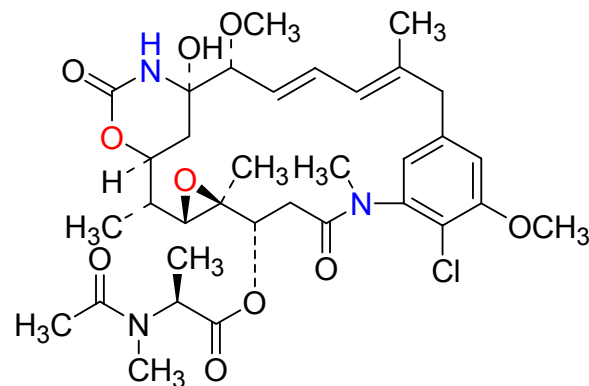
17,18-2



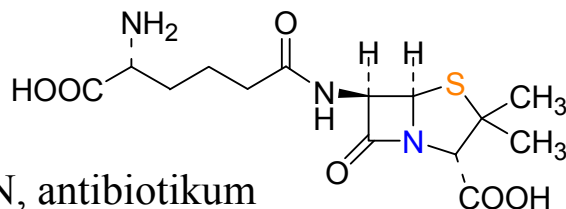
cukerin



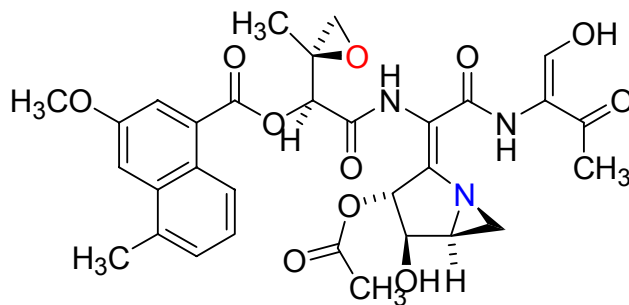
fenobarbital



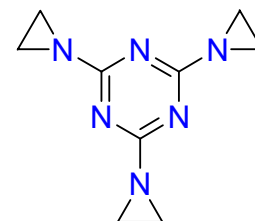
Maytansin, antileukemický makrolid,
isolovaný z *Maytenus ovatus* Loes.



Penicilin N, antibiotikum
z *Cephalosporium* spp



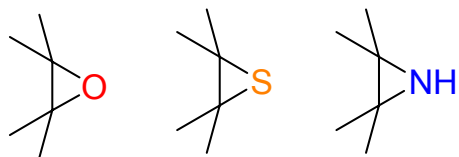
Carzinophilin A, protirakovinné
antibiotikum z *Streptomyces sahachiroi*



Triethylenemelamin
antineoplastikum

trojčlenné heterocykly

byly probrány u epoxidů, epiminů a episulfidů



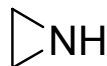
připomeneme si Füstovo Plattnerovo pravidlo o trans-diaxiálním otevírání těchto kruhů při nukleofilním ataku



oxiran



thiiran



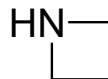
aziridin



oxetan

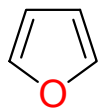


thietan

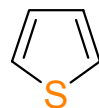


azetidin

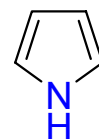
pětičlenné heterocykly nenasycené



furan



thiofen

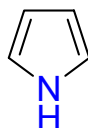
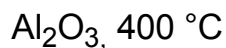
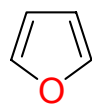
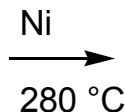
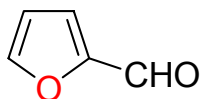
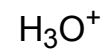


pyrrol

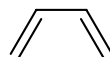
furan, thiofen a pyrrol jsou aromatické sloučeniny, každá má 6 π -elektronů v cyklické, planární molekule

jakkoliv jsou heterocykly podobné svým necyklickým i karbocyklickým derivátům to, že se poskytují více či méně své nepárové elektrony do 6 π -elektronového aromatického systému mění poněkud jejich vlastnosti

cukry
pentosy

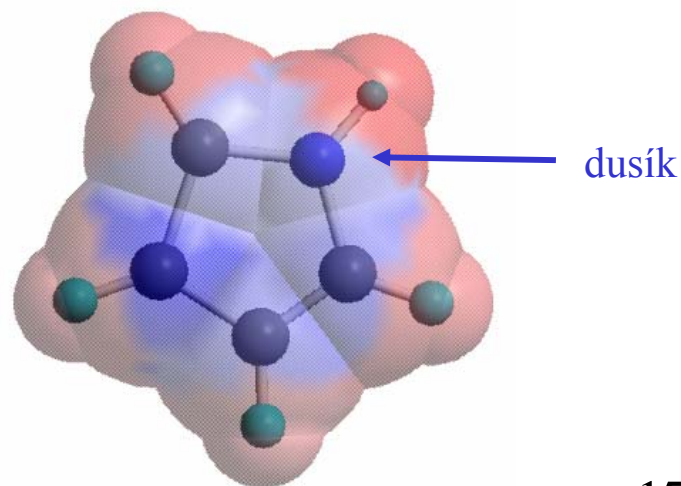
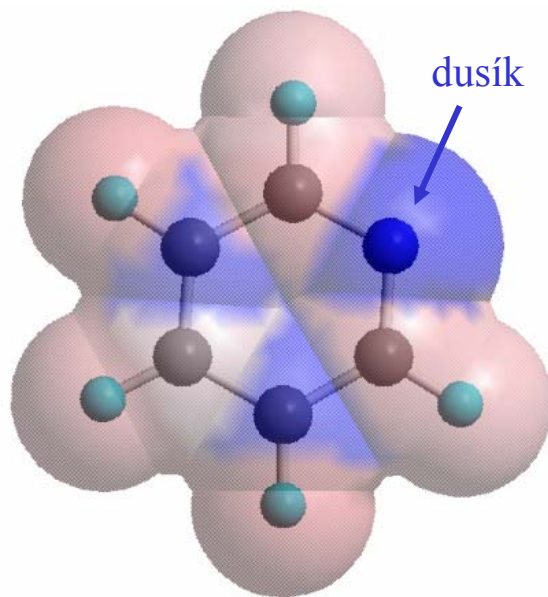


nebo destilací uhelného dehtu

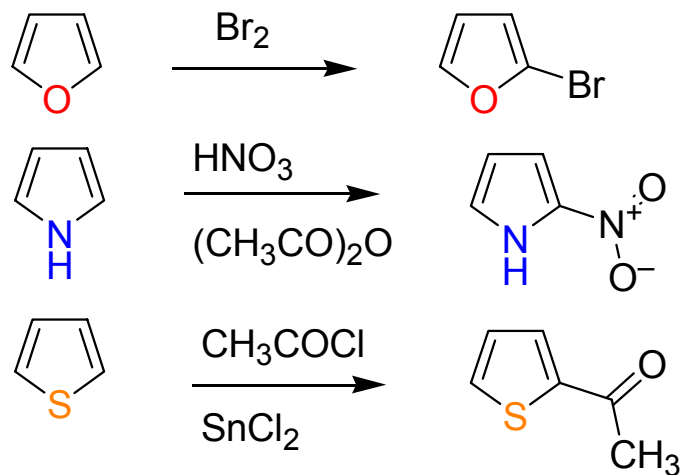


zopakujme si, proč je pyrrol téměř nebasický?

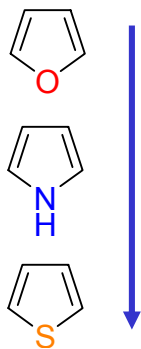
- amin může poskytovat svůj nevazebný elektronový pár
- pyridin má nevazebný elektronový pár částečně (cca 1/3) účasten na interakci s elektronovým orbitalem heterocyklu, jeho basicita je omezena
- pyrrol má volný elektronový pár plně účasten do aromatického sextetu a tudíž nezbyvá nic, čím by mohl interagovat poskytnutím „volných“ elektronů



pětičlenné nenasycené heterocykly furan, thiofen a pyrrol jsou z hlediska reaktivity podobné aktivovanému benzenovému kruhu



elektrofilní substituce probíhá do α -polohy k heteroatomu



reaktivita klesá v řadě $\text{F} > \text{P} > \text{T}$

šestičlenné nenasycené heterocykly



pyridin

průmyslově se získává z uhlénoho dehtu destilací

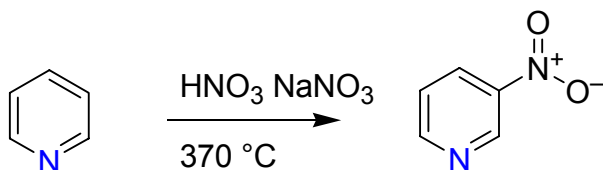
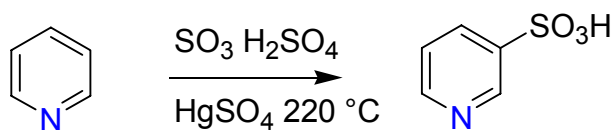
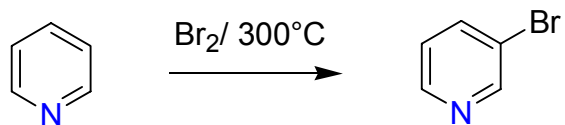
tak jako benzen je plochá aromatická molekula z vazebnými úky 120°
a délkou vazeb 139 pm

nevazebný elektronový pár je jen nemnoho zapojen do aromatického systému
jeho basicita je mnohem nižší než u alkylaminů ale zase vyšší než u pyrrolu

pyridin je páchnoucí kapalina (mez detekce čichem 0,17 ppm) t.v. 115°C ,
hořlavá, výtečné rozpouštědlo

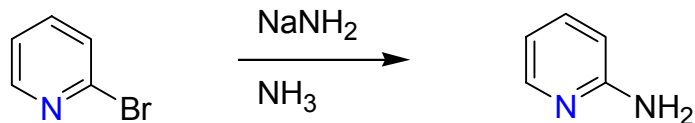
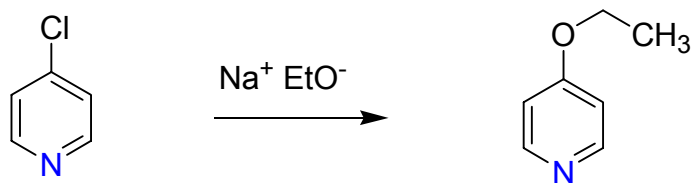
požití 100 ml způsobí vážné potíže a smrt, inhalace 6-12 ppm způsobí bolest
hlavy, motání hlavy, zvracení (údajně i mužskou impotenci), na kůži působí
bolestivé záněty a spáleniny, nebezpečně napadá oči

šestičlenné nenasycené heterocykly

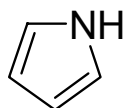


elektrofilní aromatická substituce na pyridinu probíhá obtížně,
Friedelova Craftsova reakce neprobíhá

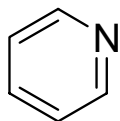
šestičlenné nenasycené heterocykly



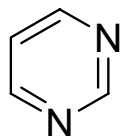
2- a 4- substituované pyridiny reagují při nukleofilním ataku relativně snadno
3- substituované deriváty nereagují



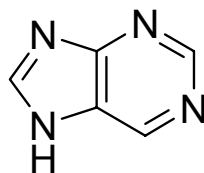
pyrrol



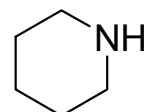
pyridin



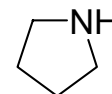
pyrimidin



purin



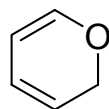
piperidin



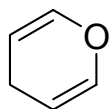
pyrrolidin



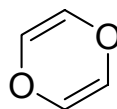
furan



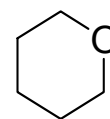
2*H*-pyran



4*H*-pyran



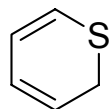
[1,4]-dioxan



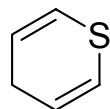
tetrahydropyran



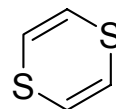
thiofen



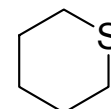
2*H*-thiopyran



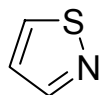
4*H*-thiopyran



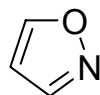
[1,4]dithiin



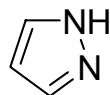
tetrahydrothiopyran



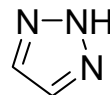
isothiazol



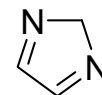
isoxazol



1*H*-pyrazol

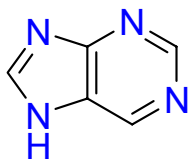


2*H*-[1,2,3]-triazol

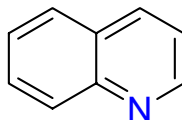


2*H*-imidazol

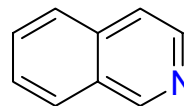
heterocykly s anelovanými kruhy



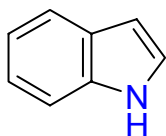
purin



chinolin



isochinolin

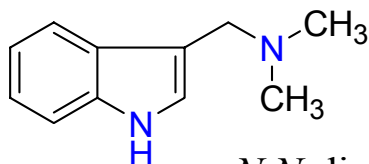


indol

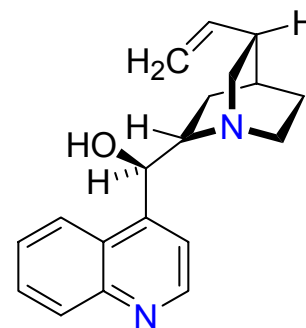


pyrimidin

heterocykly s přianelovaným kruhem
ale i heterocykly s několika heteroatomy
v různých kruzích se vyskytují často
v přírodě

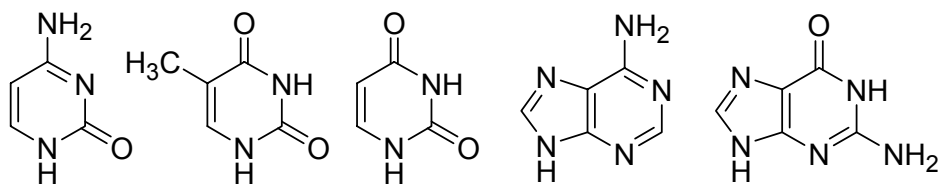


N,N-dimethyltryptamine,
DMT (NN-DMT), Dimitri
indolový alkaloid, droga
halucinogen (změna percepce času a zvuků)

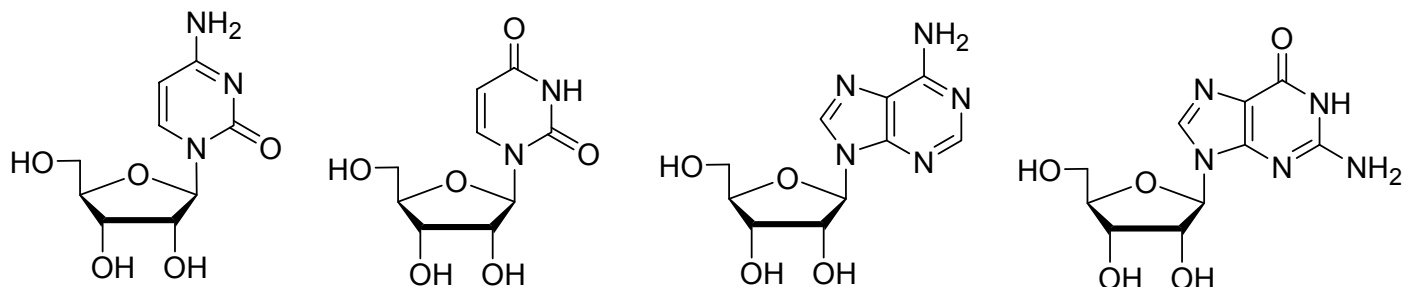


chinin z kůry chinovníku
chinolinový alkaloid
antimalarikum

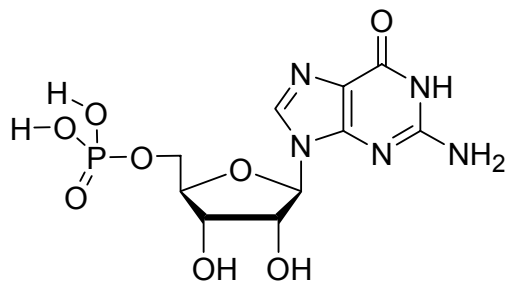
heterocyklické komponenty nukleových kyselin



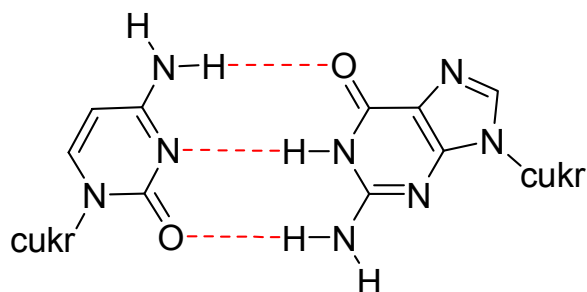
cytosin thymin uracil adenin guanin
(nukleobáze)



cytidin uridin adenosin guanosin
(nukleosidy)

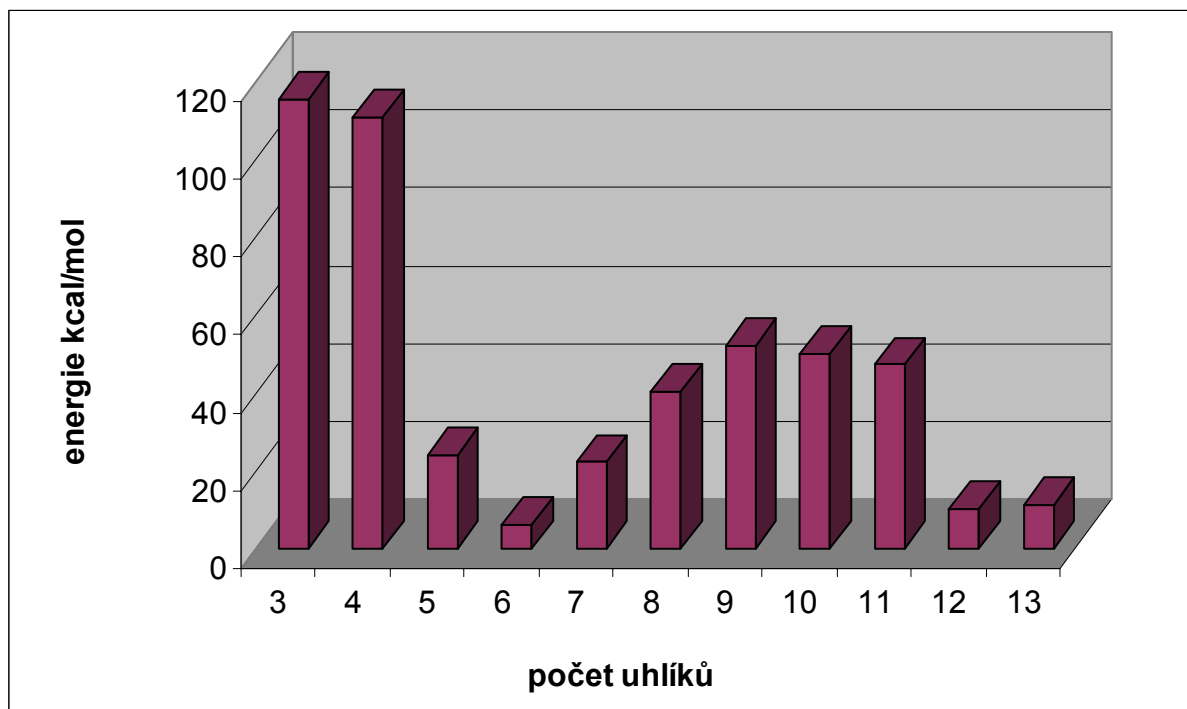


guanosin fosfát
(nukleotid)

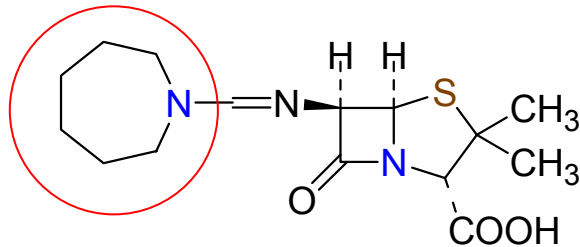


párování bází v NK

torzní energie sepnutého kruhu uhlovodíku

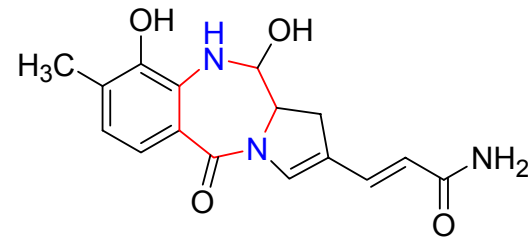


azepin



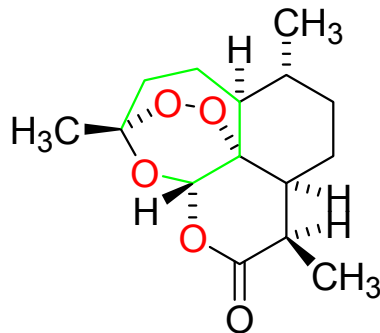
amdinocilin semisyntetické antibiotikum

1,4-diazepan



anthramycin z

Streptomyces refluineus var *thermotolerans*



Artemisinin

Active antimalarial constituent of the traditional Chinese medicinal herb *Artemisia*

heterocykly, Hantzschův-Widmanův systém

velikost	nenasyc.	nasyc.	velikost	nenasyc.	nasyc.
3	iren / irin	iran / iridin	7	epin	epan
4	et	etan / etidin	8	ocin	okan
5	ol	olan / olidin	9	onin	onan
6	in / inin	an / inan	10	ecin	ekan

kyslík

oxa

síra

thia

dušík

aza

fosfor

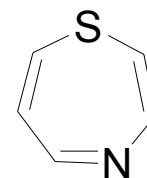
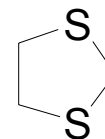
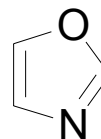
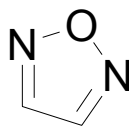
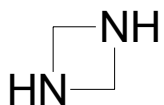
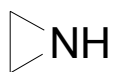
fosfa

křemík

silá

bor

bora



aziridin

1,3-diazetidín

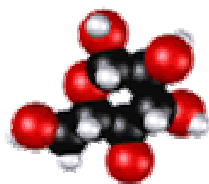
1,2,5-oxadiazol

1,3-oxazol

1,3-dithiolan

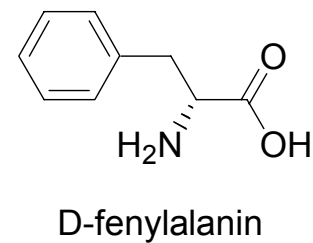
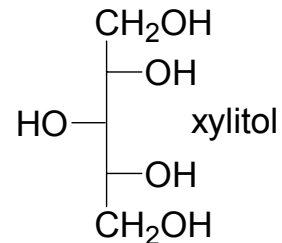
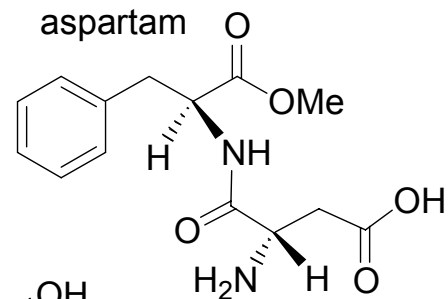
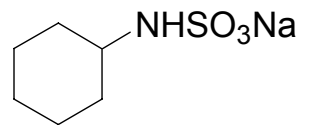
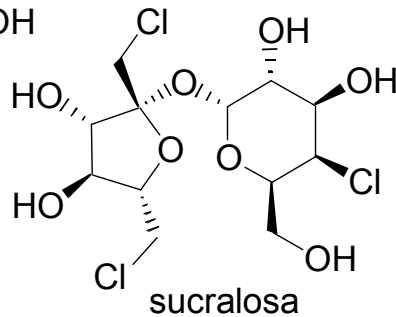
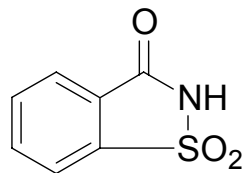
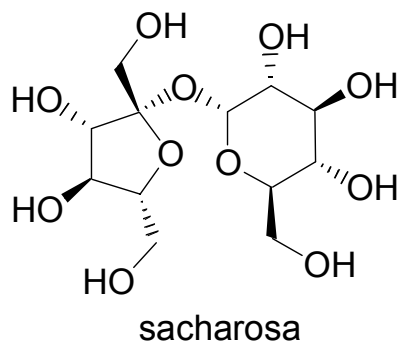
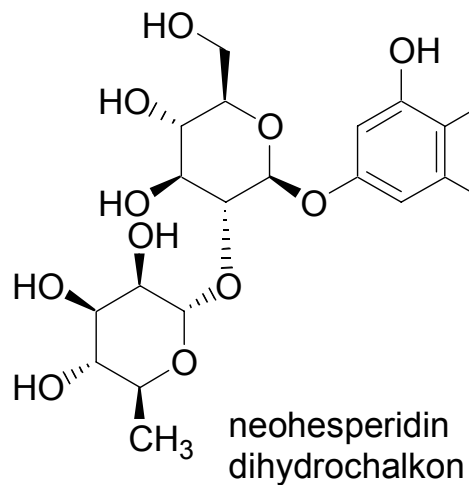
1,4-thizaepín

přírodní sloučeniny a biomolekuly
sacharidy



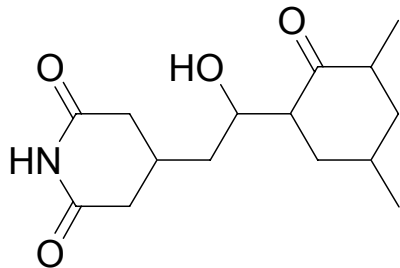
VÝSKYT A ROLE SACHARIDŮ V PŘÍRODĚ

sladké sloučeniny (výběr)

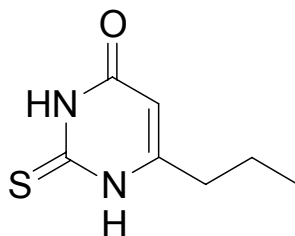


VÝSKYT A ROLE SACHARIDŮ V PŘÍRODĚ

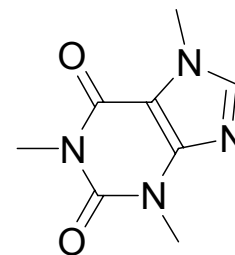
hořké sloučeniny (výběr)



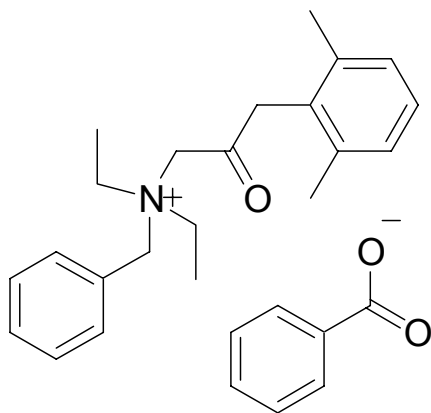
cykloheximid



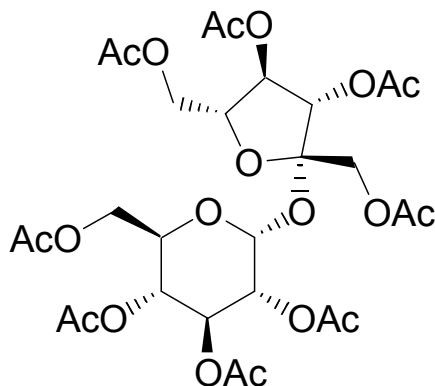
6-propyl-2-thiouracil



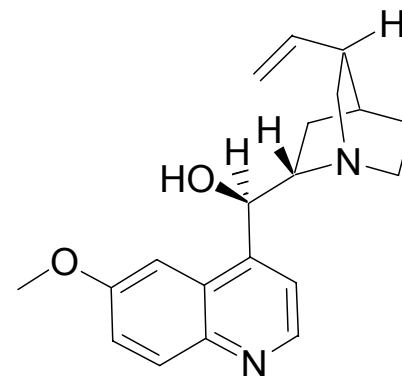
kofein



denatonium benzoát



oktaacetylsacharosa
amerin



chinin

SACHARIDY

obecný termín pro široce rozvětvenou skupinu přírodních látek typu polyhydroxyaldehydů (aldosy) a polyhydroxyketonů (ketosy) a látek vysokomolekulárních, které na dvě výše zmíněné mohou být přeměněny hydrolýzou

obvykle se vyskytují jako pětiuhlíkaté (pentosy) či šestiuhlíkaté (hexosy) řetězce monosacharidy s 4, 7 a 8 uhlíky (tetrosy, heptosy a oktasy) jsou vzácné, min. jsou 3 uhlíky

nejrozšířenější jsou D-glukosa,
 D-galaktosa,
 D-mannosa,
 D-fruktosa,
 L-arabinosa,
 D-xylosa,
 D-ribosa a
 D-deoxyribosa

Generickým názvem sacharid se označují monosacharidy, oligosacharidy, polysacharidy a také sloučeniny odvozené z monosacharidů redukcí karbonylové skupiny (alditoly), oxidací jedné nebo více terminálních skupin na karboxylové kyseliny nebo nahrazením jedné nebo více hydroxylových skupin atomem vodíku, aminoskupinou, atomy halogenů nebo jinými skupinami obsahujícími heteroatomy.

Zahrnuje i všechny deriváty těchto sloučenin. Název cukr se často používá pro monosacharidy a nižší oligosacharidy. Stojí za zmínku, že okolo 3 % sloučenin uváděných v Chemickal Abstracts (tj. více než 360 tisíc) je pojmenováno podle pravidel názvosloví sacharidů.

Používání názvů uhlohydráty nebo uhlovodany je zcela nevhodné.

Cyklitoly se obvykle za sacharidy nepovažují.

Základní monosacharidy jsou polyhydroxyaldehydy $\text{H}-[\text{CHOH}]_n-\text{CHO}$ nebo ketony $\text{H}-[\text{CHOH}]_n-\text{CO}-[\text{CHOH}]_m-\text{H}$ obsahující tři nebo více atomů uhlíku.

Generický název monosacharid (na rozdíl od oligosacharidu a polysacharidu) označuje jednu monosacharidovou jednotku, která není vázána glykosidovou vazbou k dalším monosacharidovým jednotkám. Název monosacharid zahrnuje všechny aldosity, dialdosity, ketosity a diketosity, dále deoxy- a aminocukry a jejich deriváty, za předpokladu, že základní sloučenina má karbonylovou skupinu nebo potenciální karbonylovou skupinu.

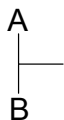
Monosacharidy s aldehydovou karbonylovou skupinou nebo s potenciální aldehydovou karbonylovou skupinou se nazývají aldosity. Monosacharidy s ketonovou karbonylovou skupinou nebo potenciální ketonovou karbonylovou skupinou jsou ketosity.

Potenciální aldehydová karbonylová skupina je hemiacetátová skupina, která vznikne z acyklické struktury uzavřením kruhu (cyklická forma). Obdobně se výraz potenciální ketonová karbonylová skupina vztahuje k hemiketalové skupině.

Cyklické hemiacetaly nebo hemiketaly cukrů s pětičlenným kruhem (tetrahydrofuran) se nazývají furanosy, odpovídající cyklické formy s šestičlenným kruhem (tetrahydropyran) jsou pyranosy.

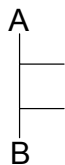
relativní konfigurace příslušející tri až hexosaám / konfigurační předpony

triosa

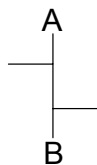


D-glycero

tetrosoy



D-erythro

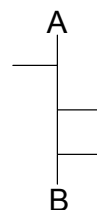


D-threo

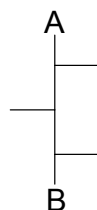
pentosy



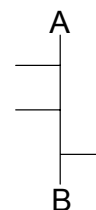
D-ribo



D-arabino

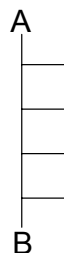


D-xylo

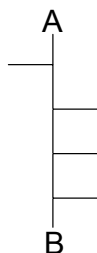


D-lyxo

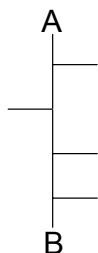
hexosy



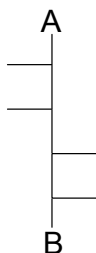
D-allo-



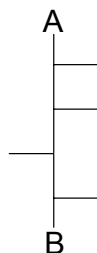
D-altro-



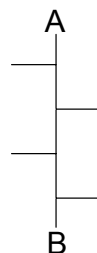
D-gluko-



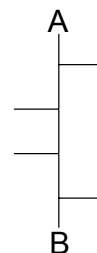
D-manno-



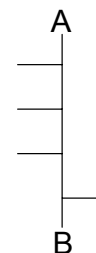
D-gulo-



D-ido-

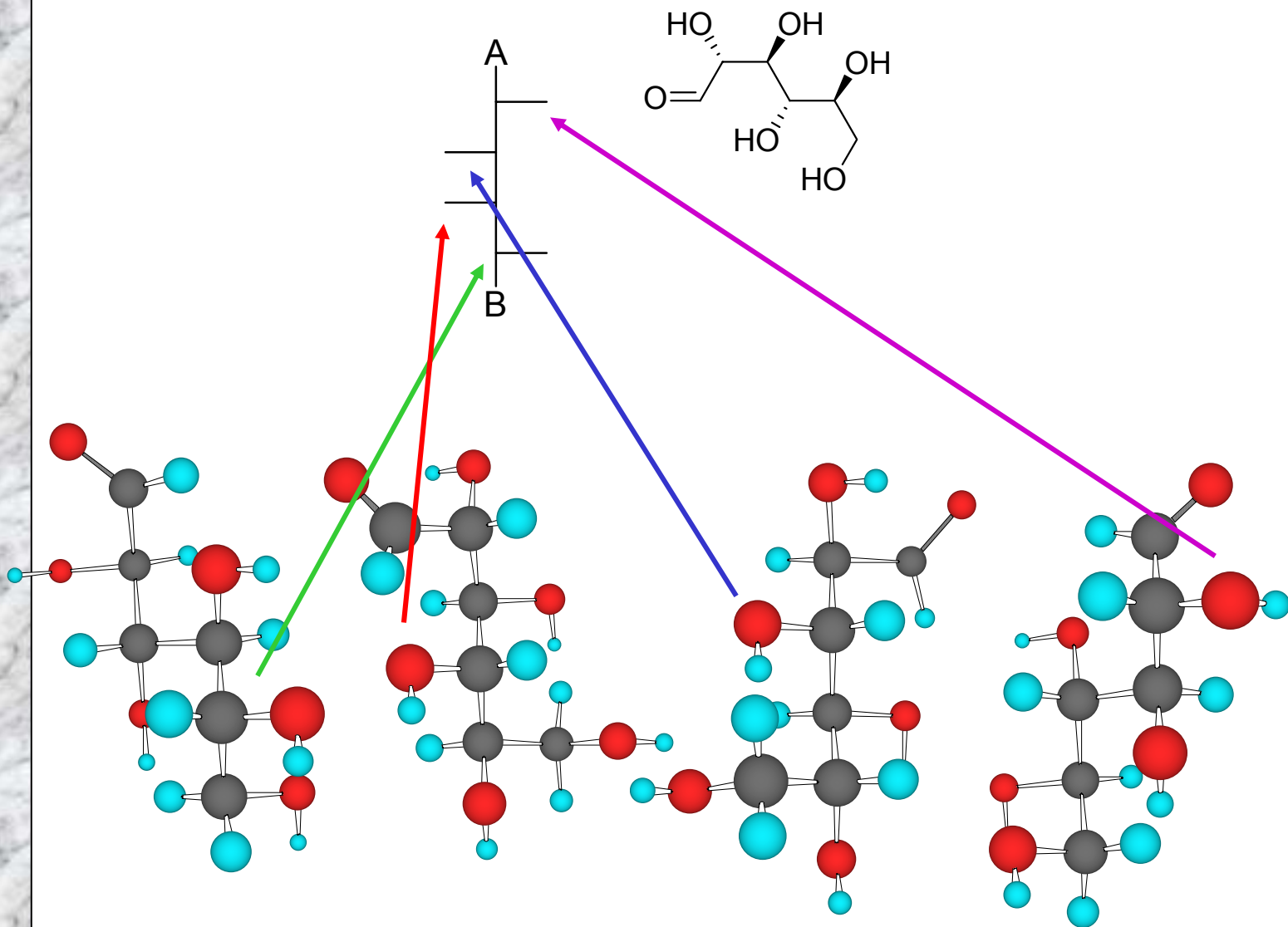


D-galakto-

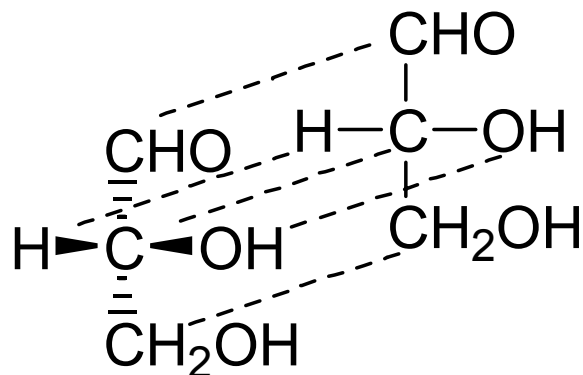


D-talo-

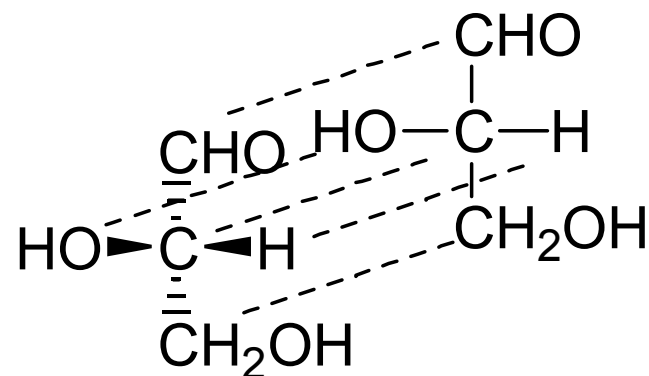
Při Fischerově způsobu znázornění monosacharidů se uhlíkový řetězec píše vertikálně s nejnižší číslovaným atomem uhlíku nahoře. Stereochemie se vyznačí tak, že postupně je každý atom uhlíku umístěn do roviny nákresny. Sousední atomy uhlíku jsou pod rovinou a skupina H a OH jsou nad rovinou nákresny.



souvislost Fischerovy projekce s chiralitou molekuly
a jejich vzájemné vztahy

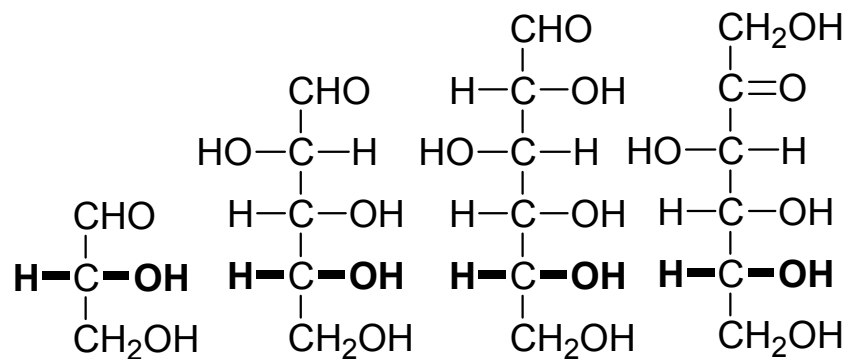


D-glyceraldehyd

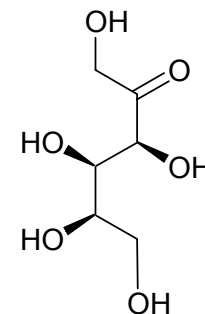


L-glyceraldehyd

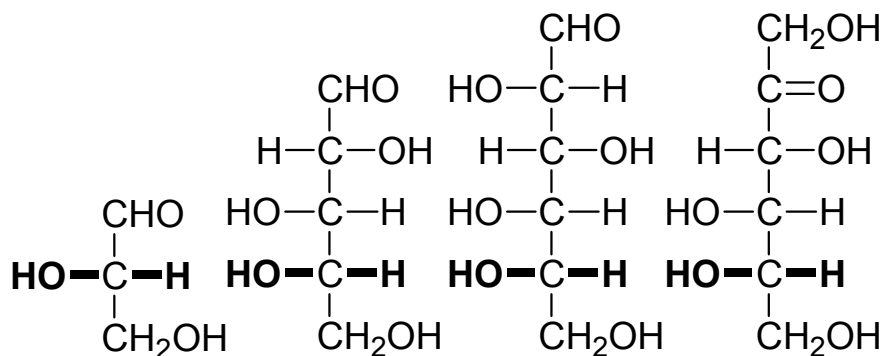
Nejjednodušší aldosa je glyceraldehyd (příležitostně nazývaný glyceral). Obsahuje jedno centrum chiralit (asymetrický uhlíkový atom) a vyskytuje se tedy ve dvou enantiomerních formách, nazývaných D-glyceraldehyd a L-glyceraldehyd; jejich projekční vzorce jsou uvedeny níže. Tyto projekce odpovídají absolutním konfiguracím. Konfigurační symboly D a L by měly být vytištěny kapitálkami (v rukopisu se vyznačují dvojitým podtržením) a vázány k názvu cukru spojovníkem.



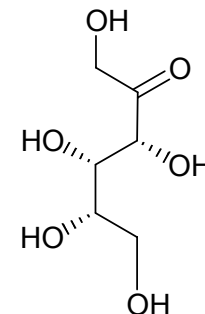
D-glyceraldehyd D-arabinosa D-glukosa D-fruktosa



D-fruktosa



L-glyceraldehyd L-arabinosa L-glukosa L-fruktosa

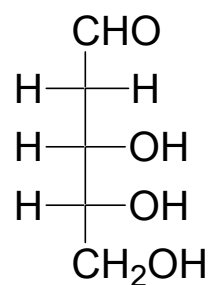
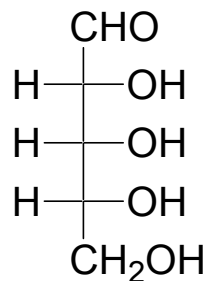
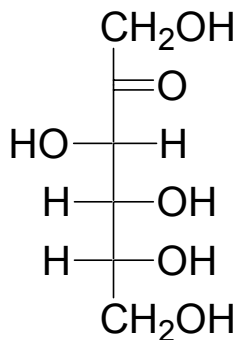
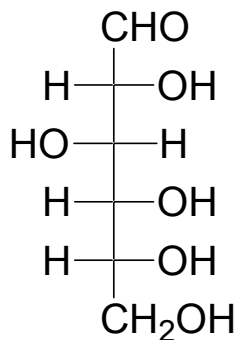


L-fruktosa

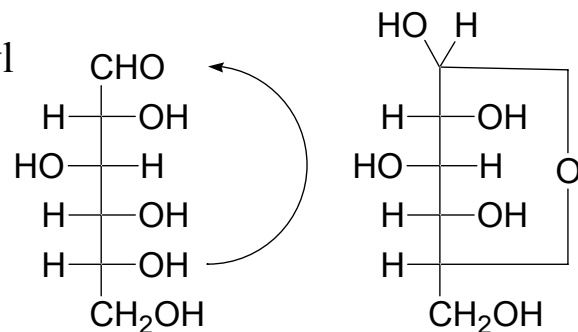
SACHARIDY

Cukry jsou v přírodě se vyskytující organické látky, které obsahují C, H a O, často v poměru 1:2:1 ($C_6H_{12}O_6$)

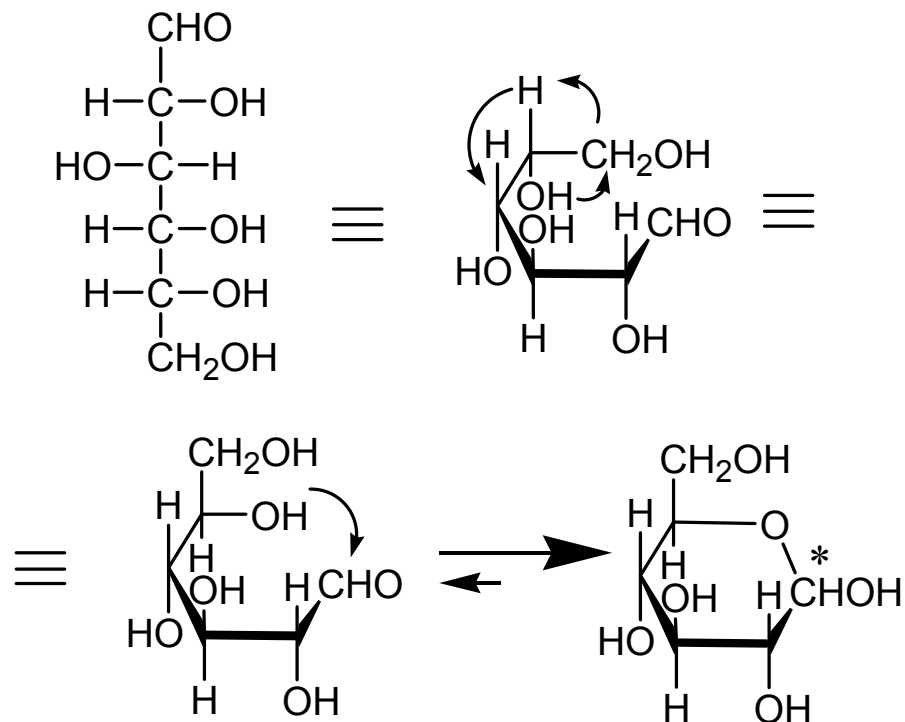
Monosacharidy (jednoduché cukry) nemohou být hydrolyzovány na jedodužší podjednotky. (glukosa, fruktosa, ribosa a deoxyribosa)



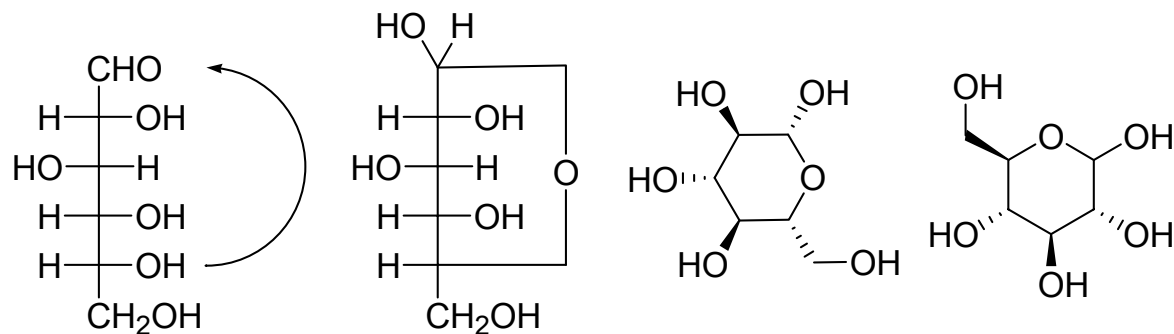
Glukosa má aldehydickou skupinu na C-1 a hydroxyl na C-4, tyto spolu mohou tvořit cyklický hemiacetal zvaný glukopyranosa



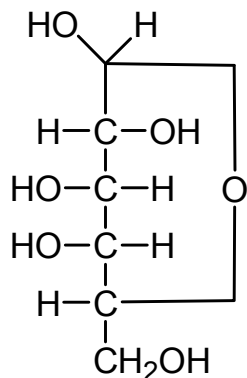
SACHARIDY



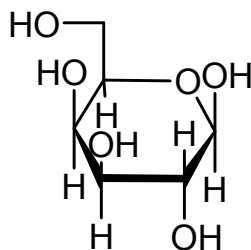
Glukosa má aldehydickou skupinu na C-1 a hydroxyl na C-4, tyto spolu mohou tvořit cyklický hemiacetal zvaný glukopyranosa



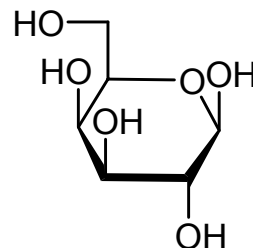
SACHARIDY



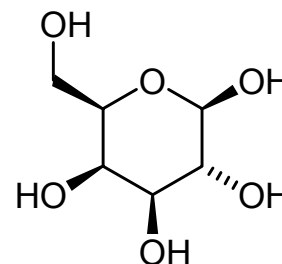
Tollensův vzorec



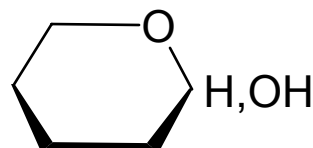
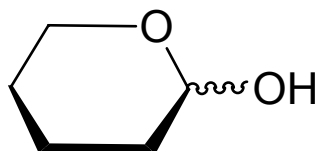
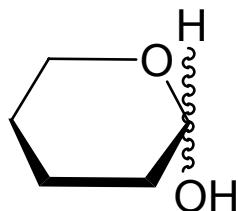
Haworthův vzorec



Haworthův vzorec
zjednodušený



Millsův
vzorec

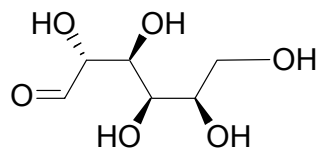


neurčená konfigurace na uhlíku C-1

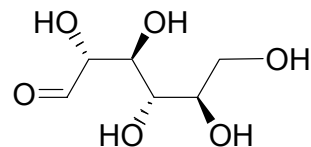
Většina jednoduchých cukrů a mnoho jejich derivátů se v roztocích vyskytují jako rovnovážné směsi tautomerů. Přítomnost směsi dvou anomerů se stejně velkými kruhy může být v názvu vyznačena notací α, β -, např. α, β -D-glukosa.

VÝSKYT A ROLE SACHARIDŮ V PŘÍRODĚ

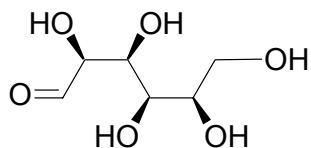
D-glukosa,
D-galaktosa,
D-mannosa,
D-fruktosa,
L-arabinosa,
D-xylosa,
D-ribosa a
D-deoxyribosa



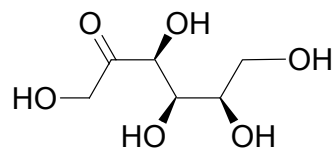
glukosa



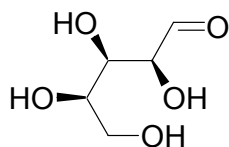
galaktosa



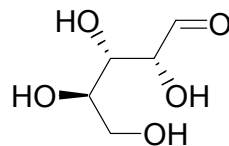
mannosa



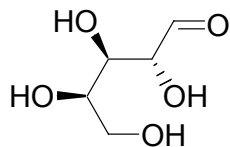
fruktosa



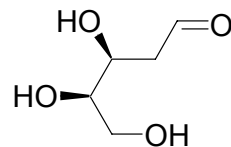
arabinosa



xylosa



ribosa



2-deoxyribosa

VÝSKYT A ROLE SACHARIDŮ V PŘÍRODĚ

stavební materiál rostlin (celulosa u dřeva aj.)

zásobní substance, potrava, zdroj energie (škrob, glykogen, sacharosa a jiné cukry)

významné součásti potravy ať již člověkem stravitelné (sacharosa, jednoduché cukry, aj.)

součásti potravy (dietní) – nestravitelné cukry (celulosa, dextran, aj.)

komponenty nukleových kyselin

glykolipidů

glykoproteinů

glykosfingosidů

malých konjugátů (kardioglykosidy aj.)

průmyslově použity jako materiál zejména v přírodním stavu (dřevo, celulosa, papír, textil, aj.)

další průmyslové použití jako emulgátory, nekalorická sladidla, komponenty lepidel

léčiva, součásti a ideologická základna (nových) terapeutik, markery, diagnostika

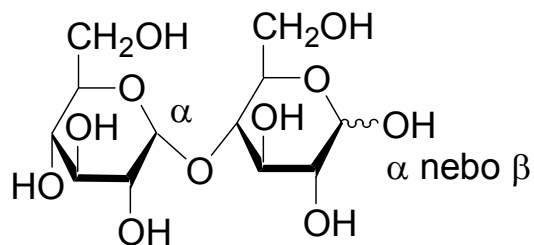
klíčové sloučeniny účastníci se biosyntézy proteinů, lipidů apod.

v biologických systémech hrají roli jako součásti proteinů a lipidů v regulačních procesech jako imunitní odpověď, součásti antibiotik a mnoha léčiv

v organické chemii jde o nedocenitelnou zásobárnu chirálních stavebních prvků

SACHARIDY

Disacharidy (dvě cukerné jednotky spojené „přes kyslík“) 1->4



maltosa

4-O-(α -D-glukopyranosyl)-D-glukopyranosa

celobiosa (1->4)

4-O-(β -D-glukopyranosyl)-D-glukopyranosa

laktosa (1->4)

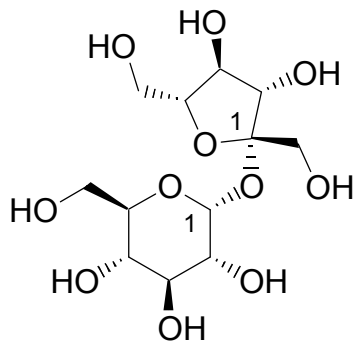
4-O-(β -D-galaktopyranosyl)-D-glukopyranosa

sacharosa (1->1)

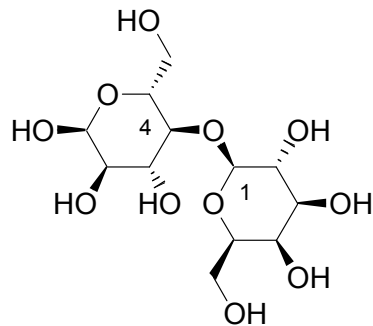
β -D-fruktofuranosyl α -D-glukopyranosid
neredukuje a nemutarotuje (nepřechází přes
„otevřenou formu“)

SACHARIDY

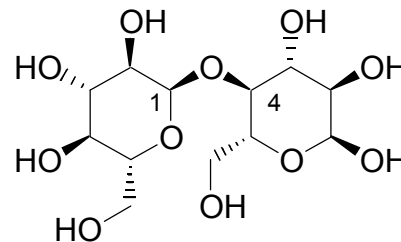
mezi nejrozšířenější disacharidy patří sacharosa (řepa, třtina), laktosa (mléko) a maltosa



β -D-fruktofuranosyl α -D-glukopyranosa

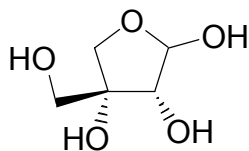


4-O-(β -D-galaktopyranosyl)-D-glukopyranosa

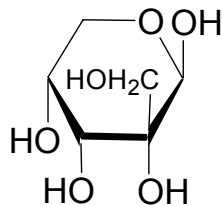


4-O-(α -D-glukopyranosyl)-D-glukopyranosa

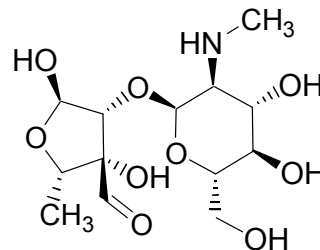
většina přírodních monosacharidů obsahuje nevětvěný řetězec, větvené jsou některé cukry obsažené v komplexních biologicky aktivních látkách, podobně jako cukry substituované (apiosa, hamamelosa, streptosa, D-glukosamin, aj.)



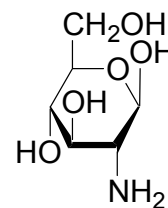
petřel



habr



Streptomyces



chitin

SACHARIDY

Oligosacharidy mají 2-10 cukerných jednotek

lineární, rozvětvené a cyklické
vlastnostmi jsou spíše podobné monosacharidům, volné se vyskytují zejména v
rostlinné říši, naprostá většina D

sacharosa, ekonomicky nejvýznačnější cukr $\text{Glc}\alpha 1-2\beta\text{Fru}$

trehalosa, $\text{Glc}\alpha 1-1\alpha\text{Glc}$ sladký disacharid

gentianosa, $\text{Glc}\beta(1-6)\text{Glc}\alpha(1-2)\beta\text{Fru}$, neredukující cukr z kořene hořce

kestosa, skupina trisacharidů z Glc Fru Fru

raffinosa, neredukující trisacharid z Gal Glc a Fru , po sacharose nejrozšířenější
oligosacharid z řepné melasy, manny, a bavlníkového semene
 $\text{Gal}\alpha(1-6)\text{Glc}\alpha(1-2)\beta\text{Fru}$

SACHARIDY

Polysacharidy

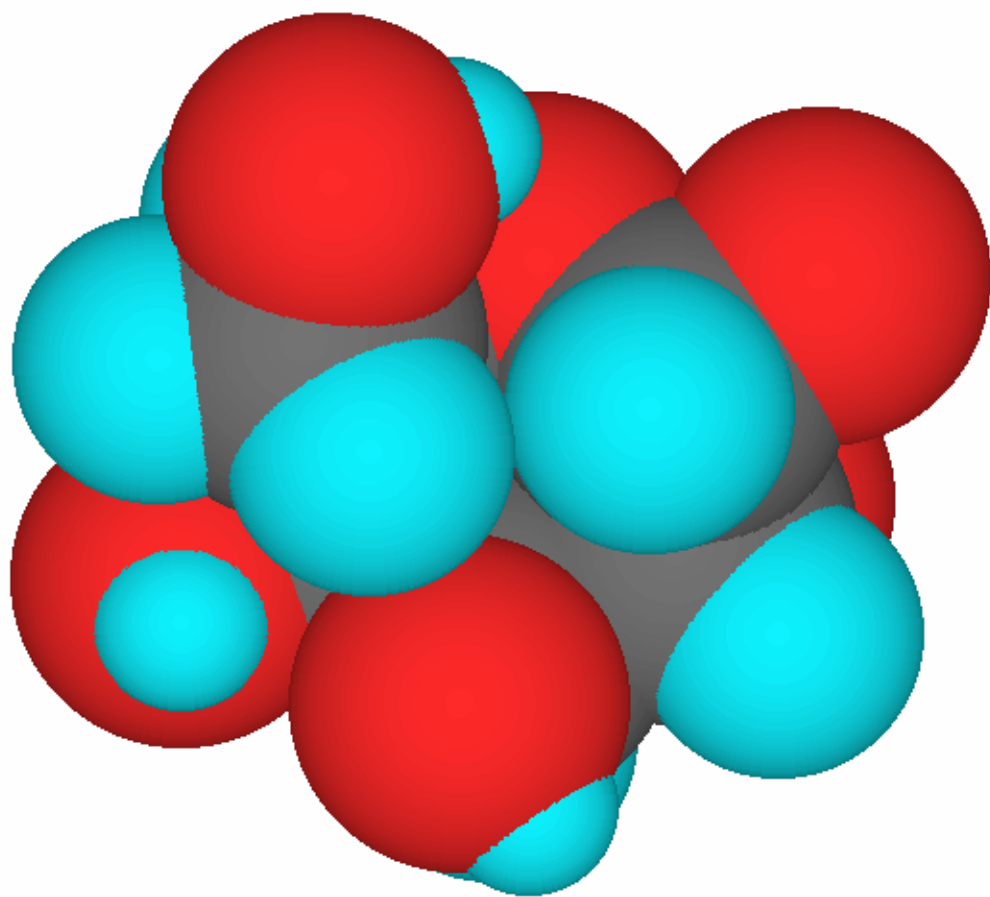
Zhruba 95 % biomasy na Zemi je tvořeno polysacharidy.

Homopolysacharidy, heteropolysacharidy.

Celulosa, lineární polymer 1,4'- β -D-glukosových jednotek konfigurace 4C_1 m.h. $> 10\,000$ která tvoří strukturní vlákna rostlinných stěn, β -spojení činí celulosu nereaktivní
k působení mnoha enzymů

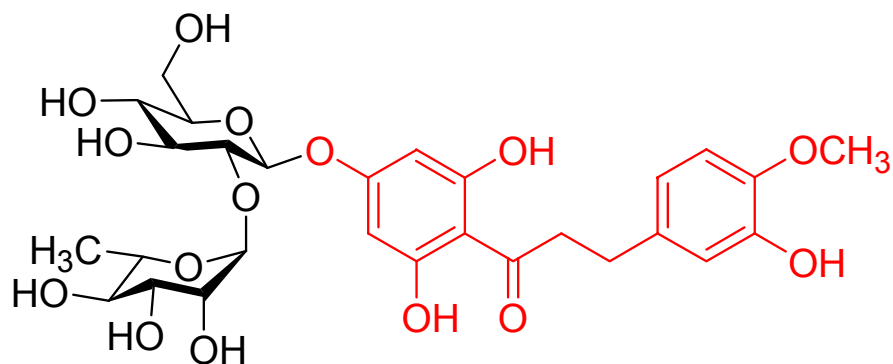
Škrob, skládající se z ve vodě rozpustné amylosy (lineární řetězec o m.h. cca 150 - 750 tisíc z 1,4'- α -D-glukos) a nerozpustný amylopektin (rozvětvený řetězec o více než 1000 jednotkách o m.h. $10^7 - 10^8$ z 1,4'- α -D-glukosy), zřetěžený 1,6'- α -D-glukosidy

Chitin, lineární polymer z β -spojených N-acetyl-D-glukosaminů, tvořící krustu (exoskelet) krabů a hmyzu.

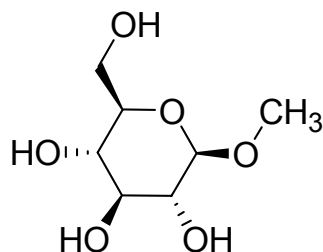


přírodní sloučeniny a biomolekuly

glykosidy



glykosidy byly původně definovány jako směsné *O*-acetalcyklických forem monosacharidů

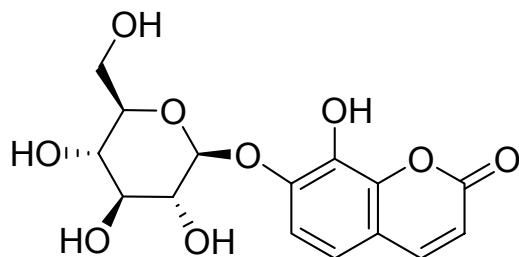
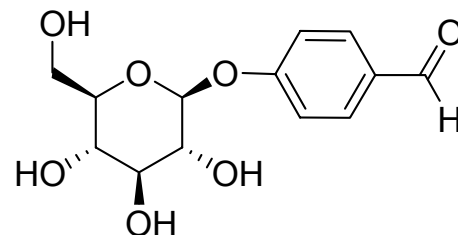


methyl- β -D-glukopyranosid

později byl termín rozšířen z -OR i na -SR (thioglykosiny), -SeR (selenoglykosidy)

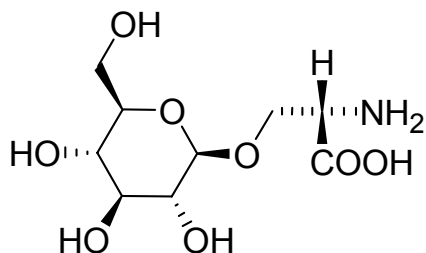
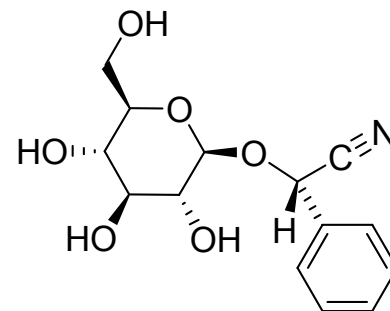
deriváty -NR¹R² jsou glykosylaminy a NIKOLI *N*-glykosidy a
deriváty -CR¹R²R³ jsou glykosylderiváty a NIKOLI *C*-glykosidy

picein z výhonků a jehlic borovic
4-acetofenyl- β -D-glukopyranosid

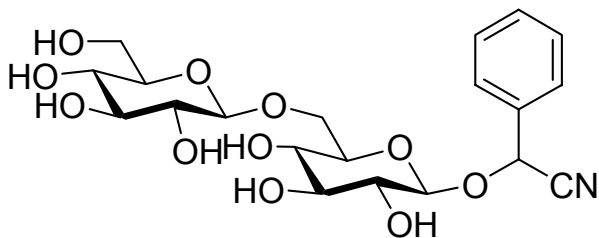


dafnin z lýkovce jedovatého
7-(β -D-glukopyranosyloxy)-8-hydroxykumarin

sambunigrin z bezu černého
nitril (*S*)-*O*- β -D-glukopyranosylmandlové kyseliny

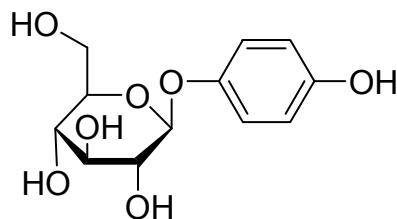


O- β -D-xylopyranosyl-L-serin
[(Xyl)Ser] součást proteoglykanů



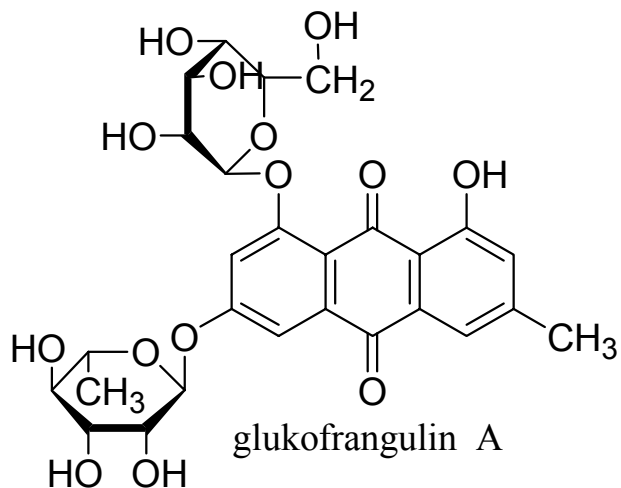
amygdalin,

[(6-*O*-β-D-Glukopyranosyl-β-D-glukopyranosyl)oxy]fenylacetonitril, amygdalosid; mandlonitril-β-gentiobiosid; D-mandlonitril-β-D-glukosido-6-β-D-glukosid známá součást preparátu **Laetrile®**, který je zneužíván k léčbě rakoviny, přesože je jedovaný a neúčinný. Vyskytuje se m.j. v hořkých mandlích. Někdy je zaměňován pod jménem Laetril i s mandlonitril β-glukuronidem.



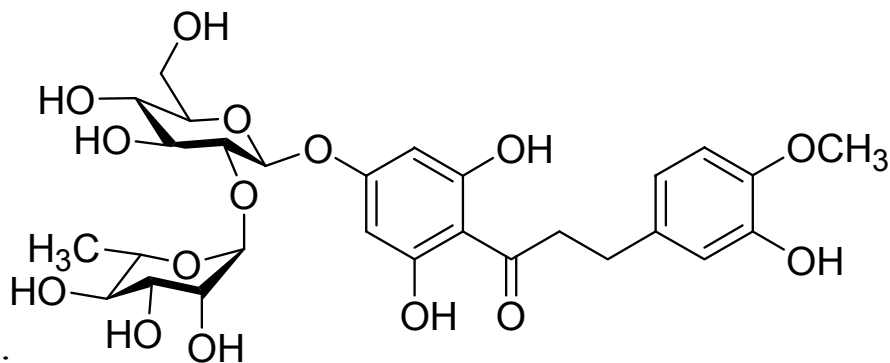
arbutin

4-Hydroxyfenyl-β-D-glukopyranosid, přírodně se vyskytující glykosid hydrochinonu, obvykle s methylarbutinem. Antibakteriální součást přípravků tradiční medicíny, jako např. *uva ursi*.



Glucofrangulin A
 Anthrachinonový glykosid z kůry
Rhamnus frangula L., užívaný
 k léčení některých zánětů.

Neohesperidin dihydrochalkon
 Přípr. z naringenu,
 flavanonového glykosidu
 z grapefruitů, sladidlo (žvýkačky).



Konjugát

degenerovaný termín znamená např. v biochemii látku vázanou na bílkovinu

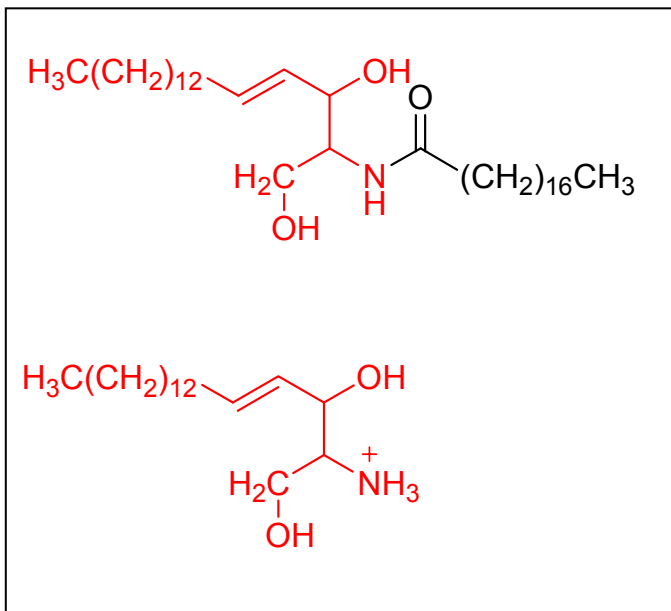
ve smyslu pojednáváném v této přednášce je konjugát pro odlišení označován jako „malý konjugát“ a znamená sloučeninu, která je derivatizována, zpravidla tak, že jsou podstatně změněny její chemické, fyzikální, farmakologické a další vlastnosti jako rozpustnost, biodostupnost apod.

Lipofilní látky (terpeny, flavonoidy, steroidy, lipidy apod.) jsou takto derivatizovány např. glykosidací, převedením na sulfát, fosfát, derivát (konjugát) s aminokyselinou, peptidem, případně jinou vhodnou skupinou.

Glykosidace využívá enzymatické i „klasické“ metody (Koenig-Knorr apod.), zavedení fosfátu a sulfátu bylo probráno v kap. o esterech anorg. kyselin.

GLYKOLIPIDY

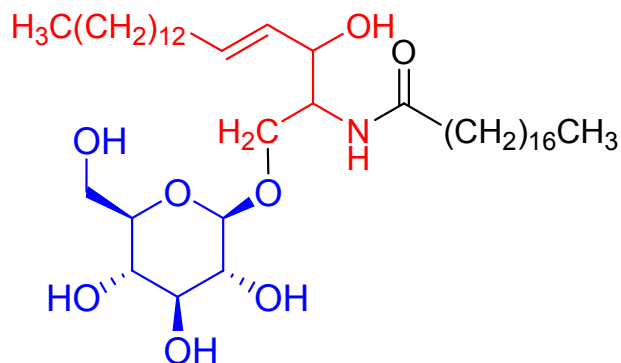
někdy nazývané glykosfingolipidy - neobsahují fosfát



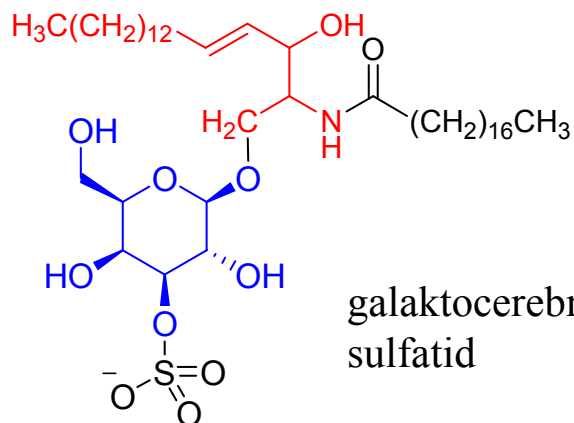
na rozdíl od sfingomyelinu, který je ceramidem esterifikovaným fosfatidylcholinem nebo fosfatidylethanolaminem

neobsahují glykolipidy fosfát nejsou tudíž tak polární

cerebrosidy jsou sfingolipidy ve kterých je „hlavou“ monosacharid



glukocerebrosid



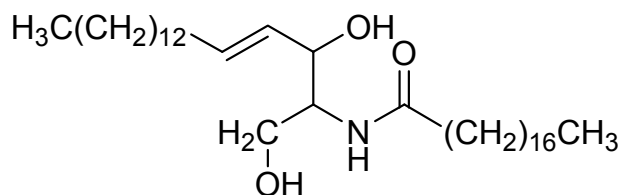
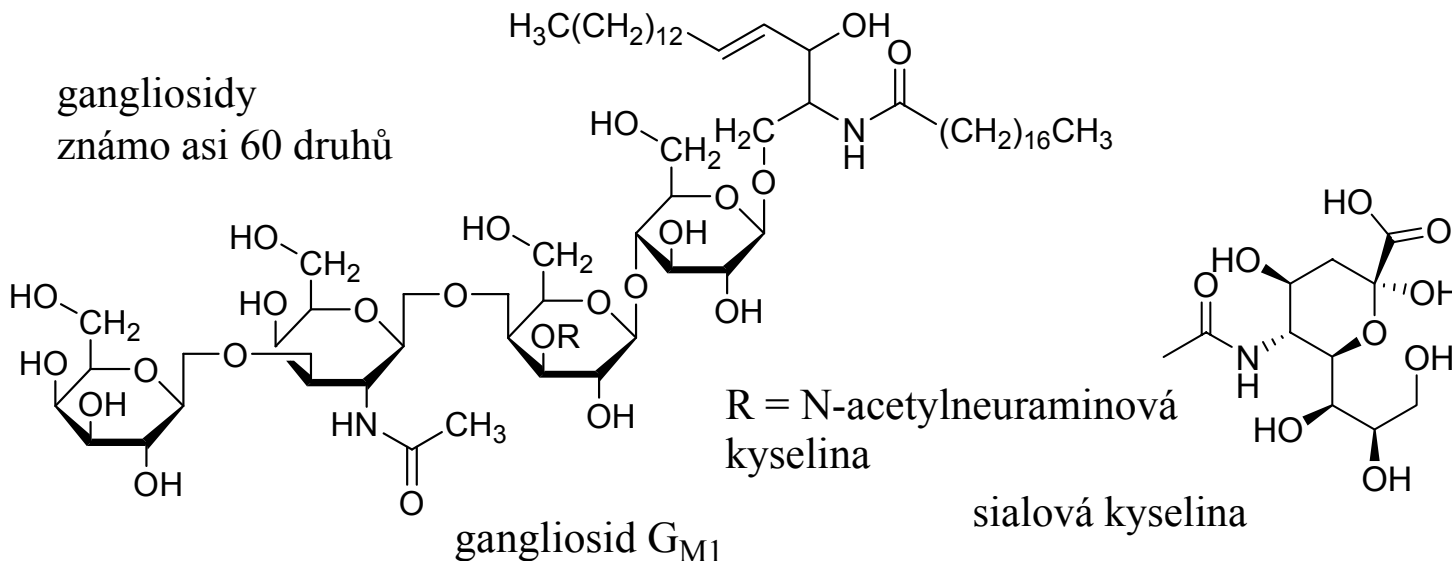
galaktocerebrosid sulfát
sulfatid

GLYKOLIPIDY

někdy nazývané glykosfingolipidy - neobsahují fosfát

gangliosidy

známo asi 60 druhů



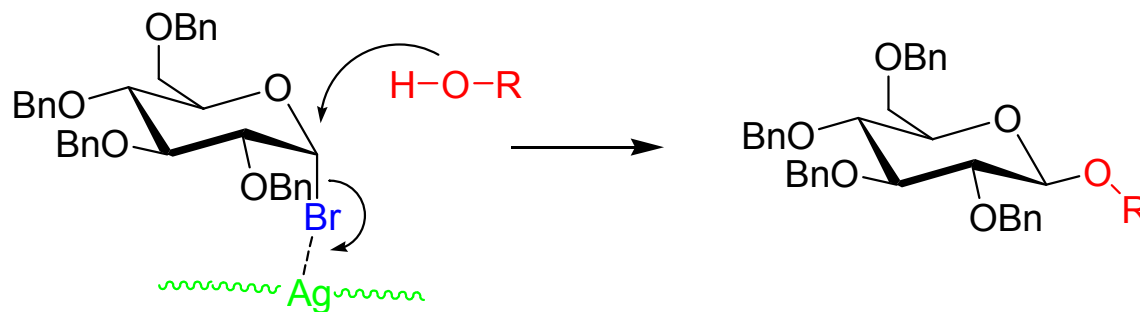
gangliosidy jsou sfingolipidy,
které obsahují oligosacharidovou
jednotku a v ní alespoň jednu
sialovou kyselinu

jednu, typ	M
dvě	D
tři	T

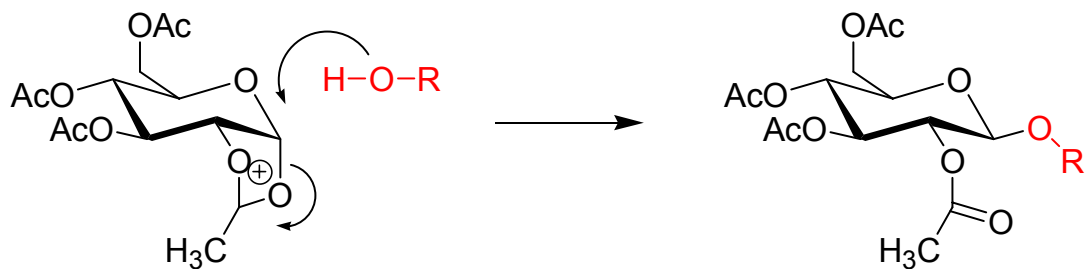
syntéza glykosidů

Koenigsova-Knorrova syntéza (1901) uplatňuje jako donor pro glykosidaci glykosilbromid či glykosylchlorid

jako katalyzátory jsou používány nerozpustné Ag_2O , Ag_2CO_3 , silikát stříbrný či rozpustné AgOTf , HgBr_2 a $\text{Hg}(\text{CN})_2$



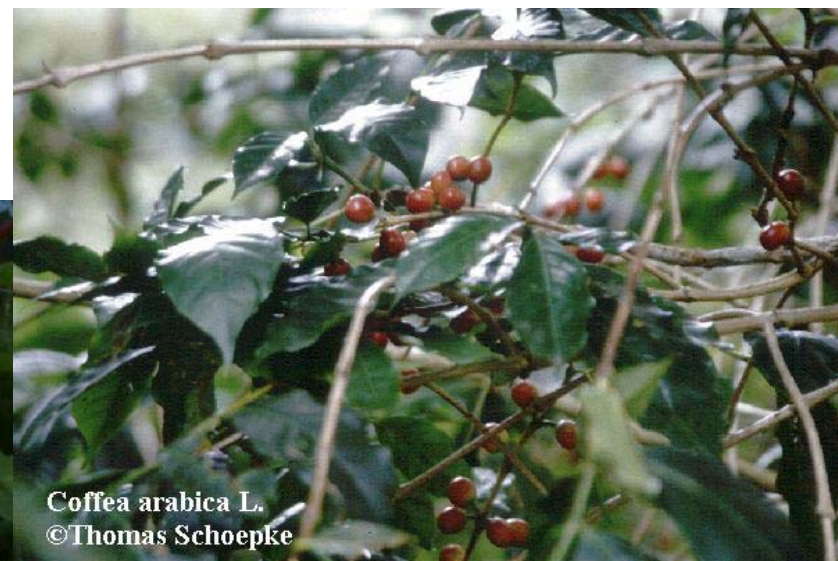
celá řada odstupujících skupin, některé i s „účastí sousední skupiny“



odstupující skupina se účastní (často jako 1-O-acetát) tvorbou
oxykarboniového iontu, který dále reaguje relativně stereospecificky

přírodní sloučeniny a biomolekuly

alkaloidy



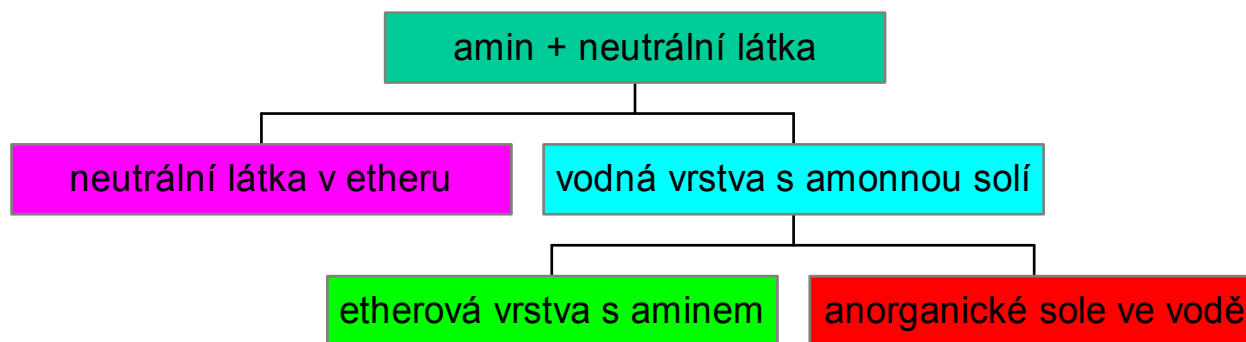
Alkaloidy jsou přírodní látky (převážně z rostlin), obsahující dusík s významnou biologickou aktivitu (toxické). Z chemického hlediska bychom mohli říci, že se jedná o dusíkaté base, většinou cyklické (heterocyklické aminy) strukturně velmi různorodé povahy. V přírodě se vyskytují zřídka volné, většinou jako soli karboxylových kyselin (octové, šťavelové, mléčné, jablečné, vinné, citronové aj.).

Role alkaloidů v rostlinách je jednou z „mučivých“ otázek biologie. Není známo, proč je rostliny obsahují. Je na to nicméně řada teorií. Podle jedné jsou obranným systémem rostlin, chránícím je proti škůdcům (protipožerové látky, antibakteriální ...). Podle jiné naopak vedou k požívání určitých částí rostlin, což vede k jejich rozmnožování. Podle další představují pro rostlinu netoxickou formu dusíku.

Interní role alkaloidů v rostlinách také není známa ačkoliv jsou jejich struktury velmi (ale velmi) blízké celé řadě jiných přírodních látek, zejména aminokyselin, ze kterých se odvozují (a někdy podle nich i třídí).

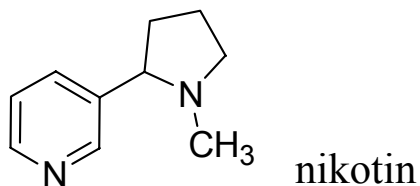
Z přírodních zdrojů bylo získáno přes 1000 individuí této skupiny. Syntetické variace a artefakty potom představují mnohonásobek tohoto čísla.

alkaloidy, jakožto aminy můžeme snadno oddělit ze směsi

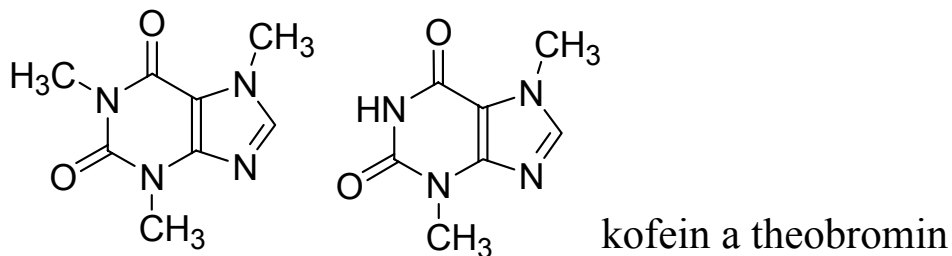


v prvním kroku rozpustíme směs v etheru a přidáme kyselinu ve vodě
amin zkvarternizuje a vytvoří sůl dobře ve vodě rozpustnou
neutrální látka zůstane v etheru
vodný roztok aminu zalkalizujeme a přidáme ether
kvarterní sůl se přemění na amin a amin se rozpustí v etheru
sole zbudou ve vodě

nejběžnějšími alkaloidy jsou alkaloidy tabáku, kávy, kakaa a čaje



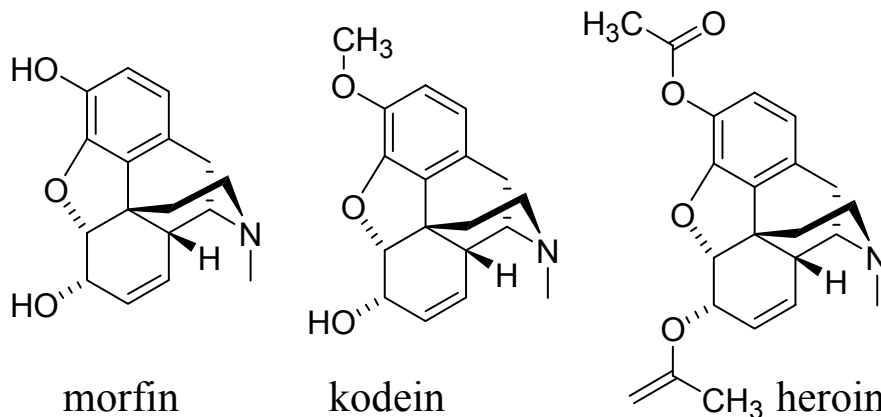
nikotin dráždí oči a kůži (je to amin), kapalina t.v. 246 °C, velmi toxický LD 5 mg/kg či požití 7 kapek či injekce 40 mg působí smrt, používá se jako insekticid



kofein povzbuzuje CNS, nicméně v dávkách nad 250 mg (několik šálků kávy) působí toxicky, třes, nevolnost, úzkost, průjem, dýchací obtíže
LD₅₀ 75 mg/kg; obsažen je v čaji asi 3 %, v kávě asi 1 % (1 espresso = 100 mg kofeinu)

theobromin je méně účinný na CNS, je diuretický, v čokoládě je ho 10 g/kg
LD₅₀ 200 mg/kg

opiové alkaloidy
z máku *Papaver somniferum*, opia

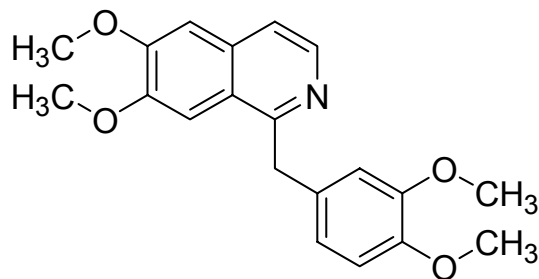


morfinanové jádro

morfinu je v opiu až 12 %
způsobuje pocit blaženosti

kodein je užívá proti kašli

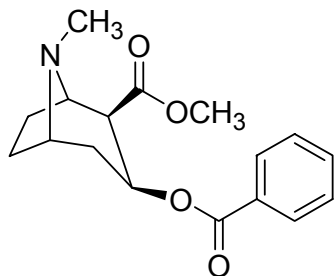
heroin je „tvrdá“ droga



benzylisochinolinové jádro

papaverin, užívá se jako spasmolytikum

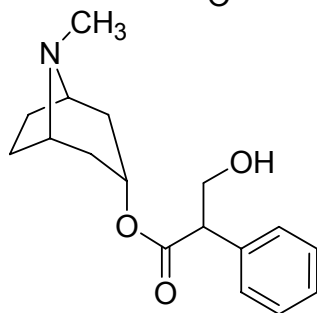
tropanové alkaloidy



kokain

lokální anestetikum, ale i „tvrdá“ droga

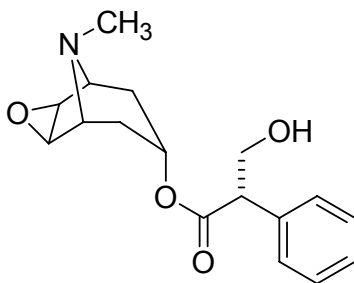
LD₅₀ 17 mg/kg



atropin

směs dvou antipodů, jed, používá se s papaverinem jako spasmolytikum, CNS stimulant, droga

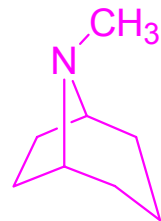
LD₅₀ 750 mg/kg



skopolamin

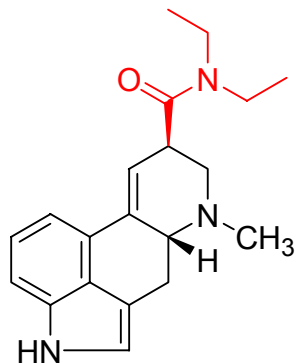
CNS depresant, „droga pravdy a zapomnění“, jed

LD₅₀ (sůl) 3000 mg/kg

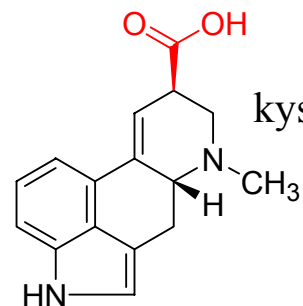


tropanové jádro

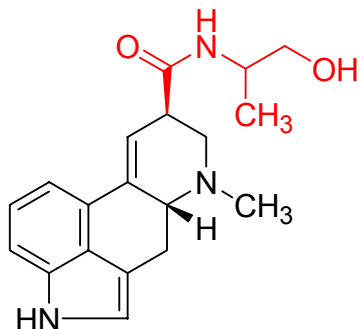
námelové alkaloidy



diethylamid kyseliny
lysergové LSD
 LD_{50} myš, krysa, králík
(mg/kg): 46; 16,5; 0,3 i.v.



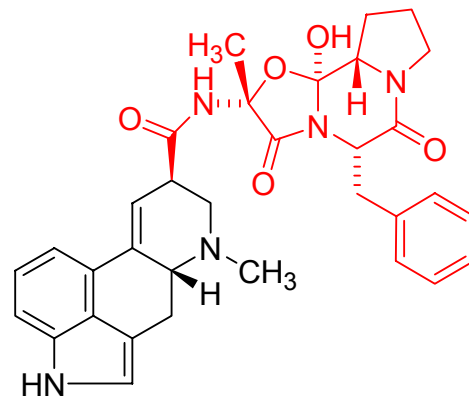
kyselina lysergová



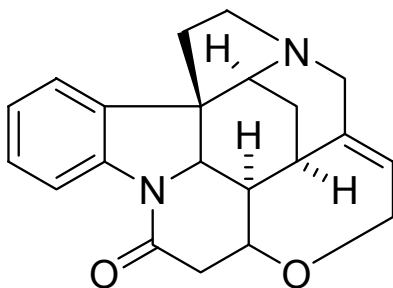
ergometrin
nejjednodušší námelový alkaloid

ergotamin
typický námelový alkaloid,
důvod otrav námelem nakaženým
obilím

LD_{50} myš, krysa, králík (mg/kg): 62; 80; 3 i.v.; kočka: 11 s.c.



námelových alkaloidů je mnoho,
směs ergokorninu, ergokristinu, a ergokryptinu má LD_{50} 0.032 i.v. (myš) 17,18-53



strychnin

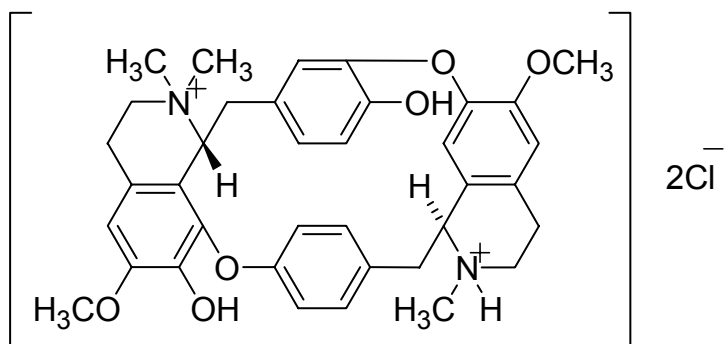
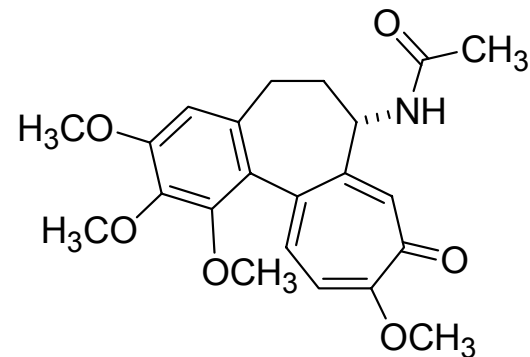
z kulčiby *Strychnos nux-vomica* L., *Loganiaceae*

LD₅₀ 0,96 mg/kg (krysa)

kolchicin

z ocúnu

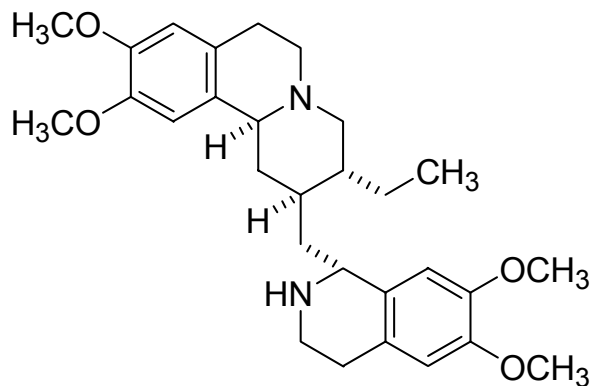
LD₅₀ 1,6 mg/kg (krysa)



tubokurarin chlorid

šípový jed jihoamerických indiánů

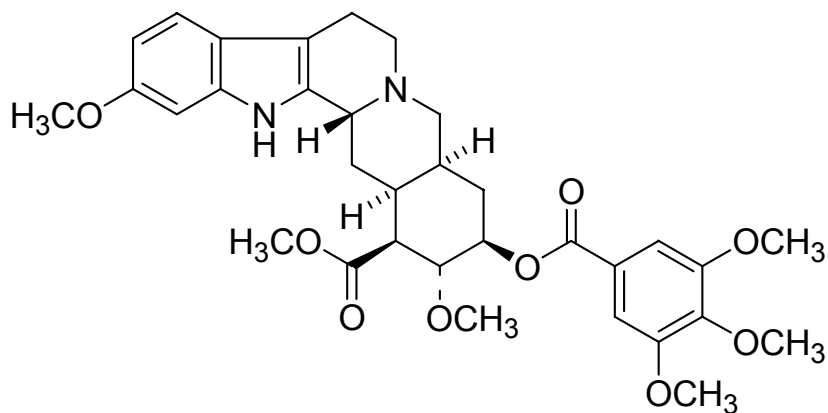
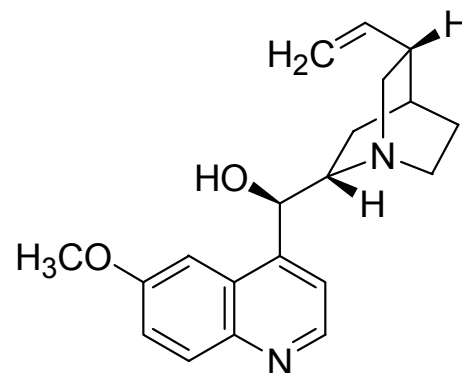
orální LD₅₀ 33 mg/kg (krysa)



emetin

z *Uragoga ipecacuanha* (Brot.) Baill. *Rubiaceae*
používá se jako emetikum k léčbě alkoholizmu
LD₅₀ p.o. 30 mg/kg

chinin z kůry chinovníku
k léčbě malárie



reserpin
antihypertensivum

Barviva (rozpustná) a pigmenty (nerozpustné) se někdy označují, pokud nejde o zdůraznění tohoto aspektu jako „barviva“.

V přírodě se barviva vyskytují velmi často a početně.

Princip barevnosti je v tom, že látka interaguje s procházejícím či dopadajícím světlem (zářením) či účastní se přímo vzniku světelného jevu (hoření, vzniku elektrického oblouku aj.) a ovlivní vlnové délky a intenzity složek tohoto záření.

V organické chemii jde ve velké většině o interakci záření s elektronovými orbitaly (oblaky) molekul - podrobněji se tento jev diskutuje u elektronových spekter (UV-VIS).

Detekční zařízení, kterým je spektrofotometr (a pro vlnové délky mezi cca 400 a 800 nm i lidské oko) tyto změny zaznamená.

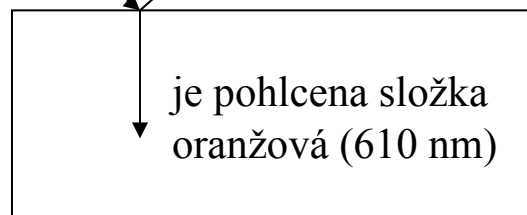
chromofory

skupiny atomů v molekule odpovědné za interakci se zářením určité vlnové délky ve spektru záření

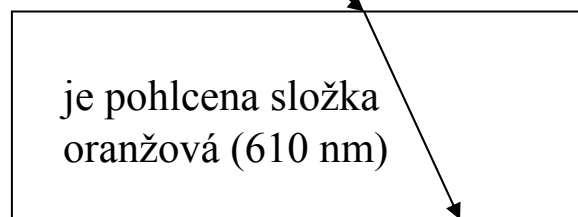
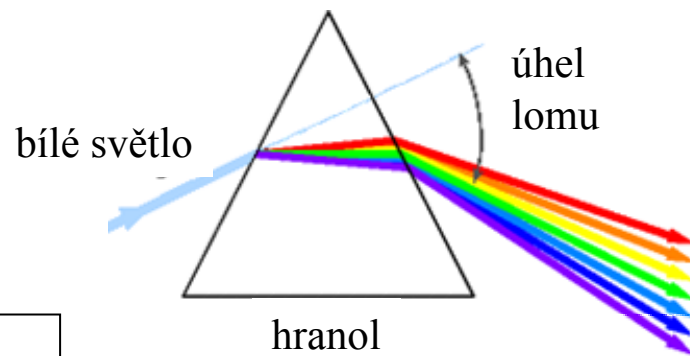
častým chromoforem jsou konjugované násobné vazby bohaté na elektrony

na povrch dopadá
bílé světlo
(polychromatické)

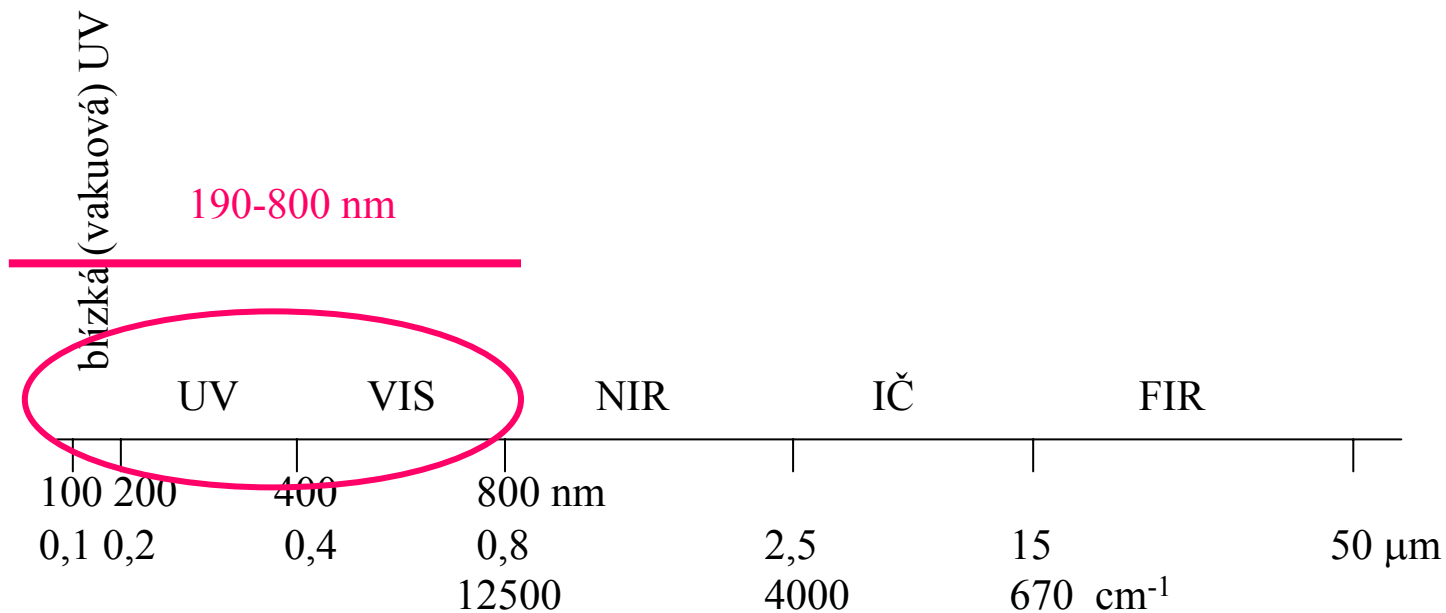
vycházející světlo vidíme v doplňkové
barvě a jeví se nám jako modrozelené



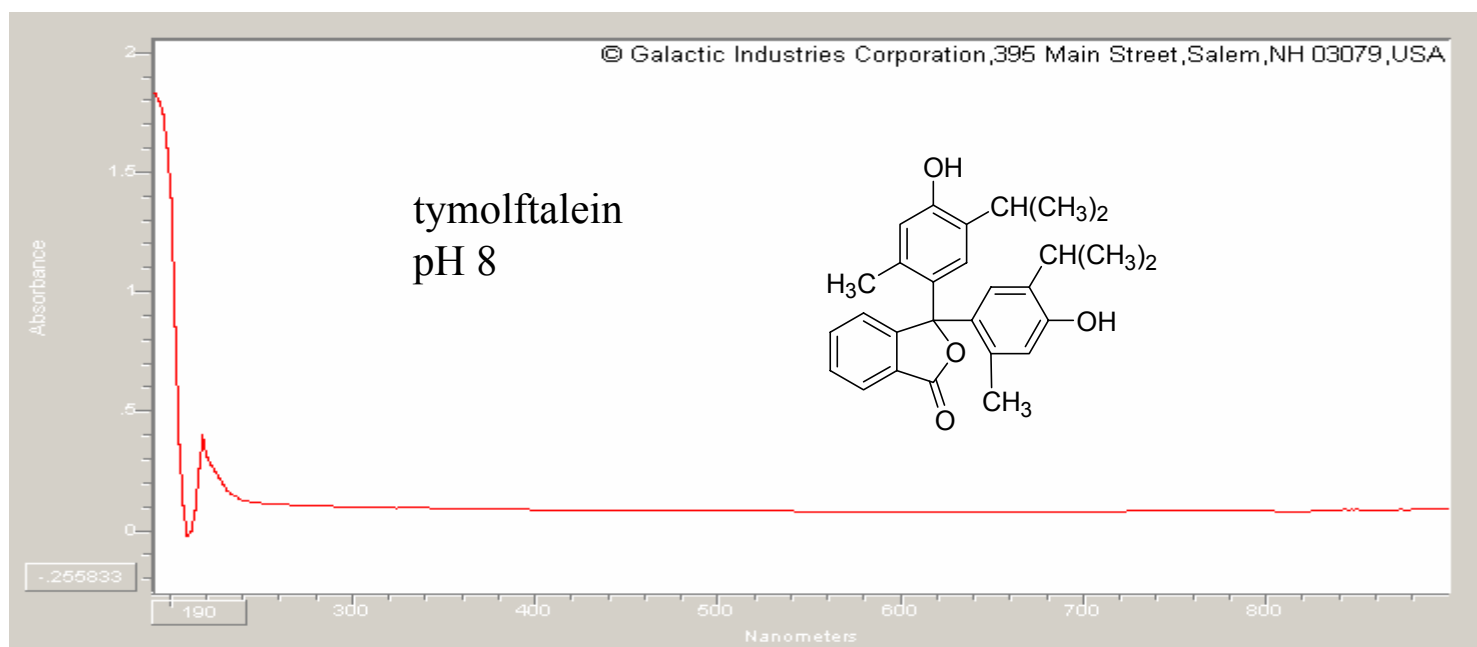
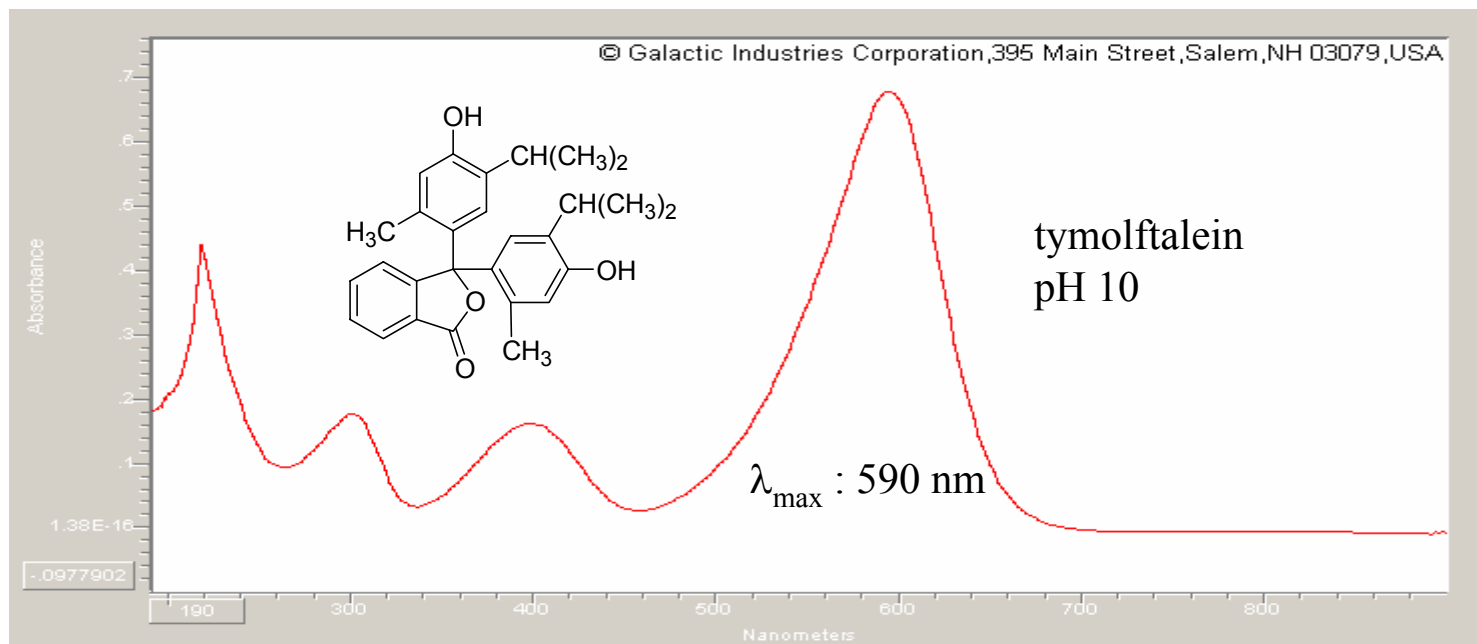
na povrch dopadá
bílé světlo
(polychromatické)



vycházející světlo vidíme v doplňkové
barvě a jeví se nám jako modrozelené



barva pozorovaná	barva absorbovaná	absorbovaná vlnová délka
zelená	červená	700 nm
modrozelená	oranžovočervená	600 nm
fialová	žlutá	550 nm
červenofialová	žlutozelená	530 nm
červená	modrozelená	500 nm
oranžová	modrá	450 nm
žlutá	fialová	400 nm

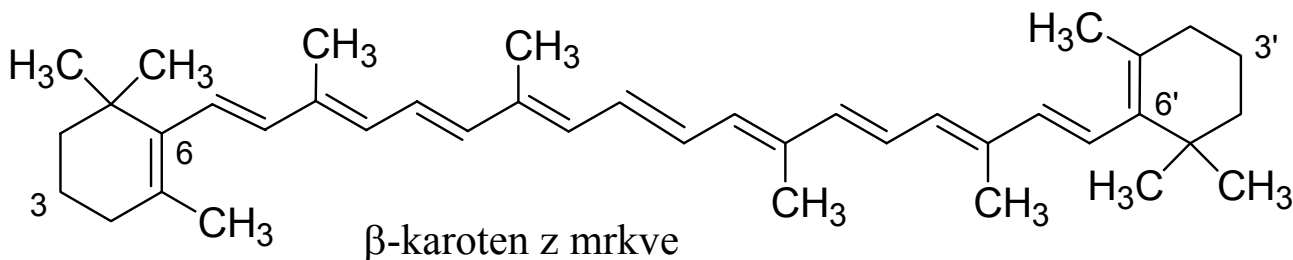




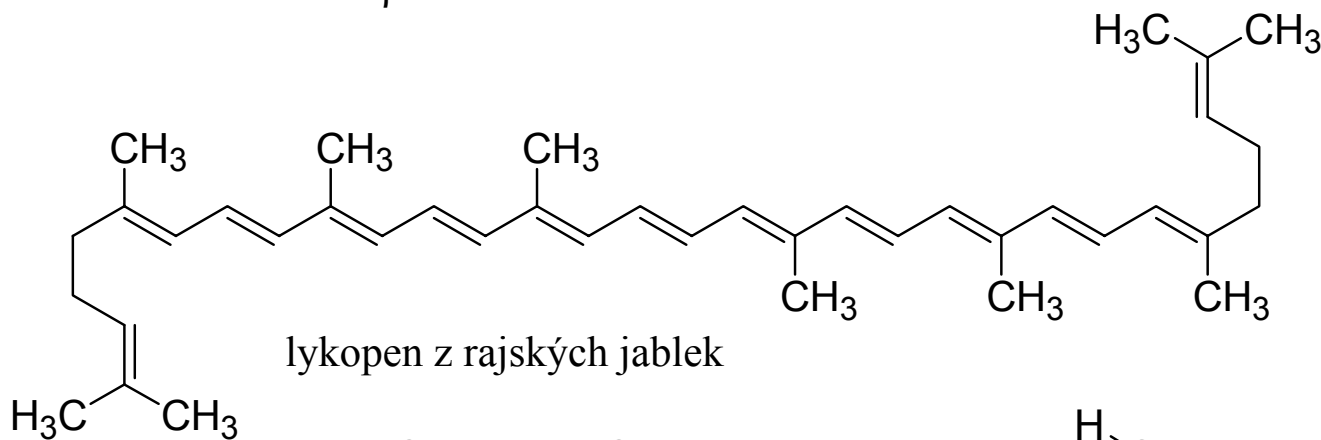
žluté barvivo z henny; chinonové barvivo

jímž si barvil vousy Mohamed

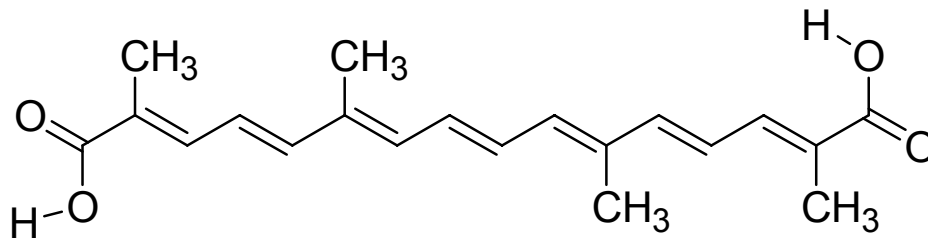
rozdíl velikosti molekuly (žlutá barva)



karotenová
barviva

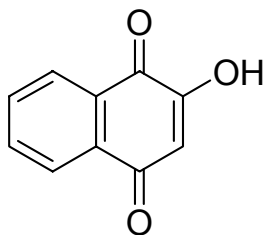


lykopen z rajských jablek



oranžový krocetin ze šafránu

chinonová a antrachinonová barviva

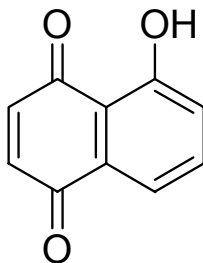


lawson

žlutý

z henny

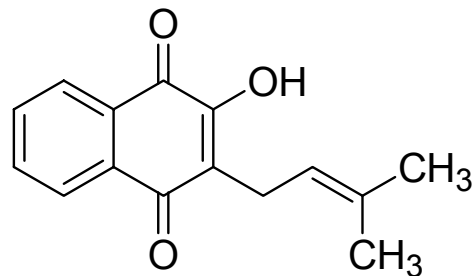
deriváty 1,4-naftochinonu



juglon

hnědý

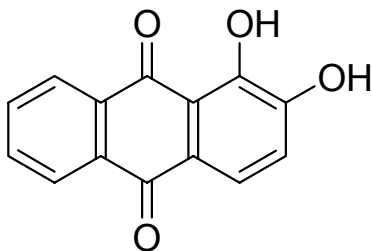
z vlaš. ořechu



lapachol

žlutý

z tropických dřev

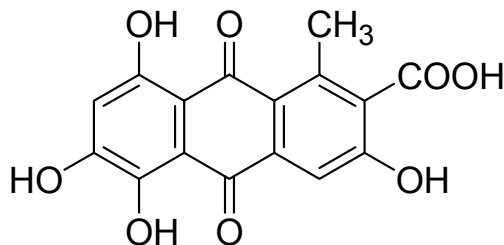


červený

alizarin z

Mořeny barvířské

(glykosid)



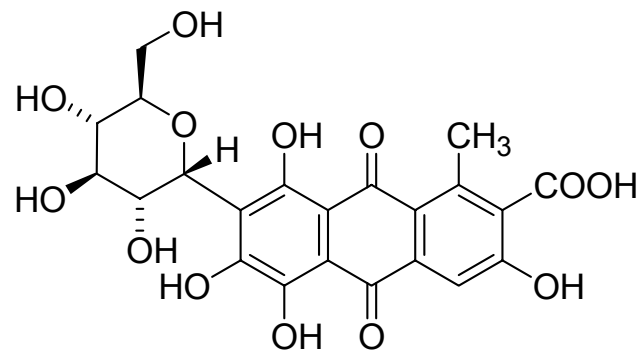
červená

kyselina kermesová

červenofialová v H_2SO_4 ,

modrá v kys. borité

fialová ve vodném louhu



kyselina karmínová

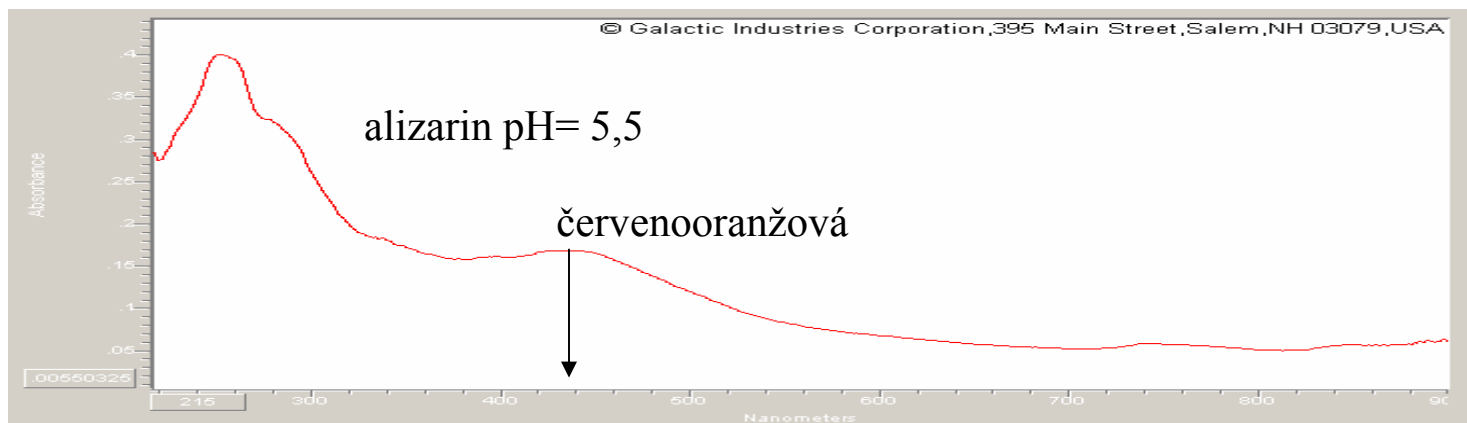
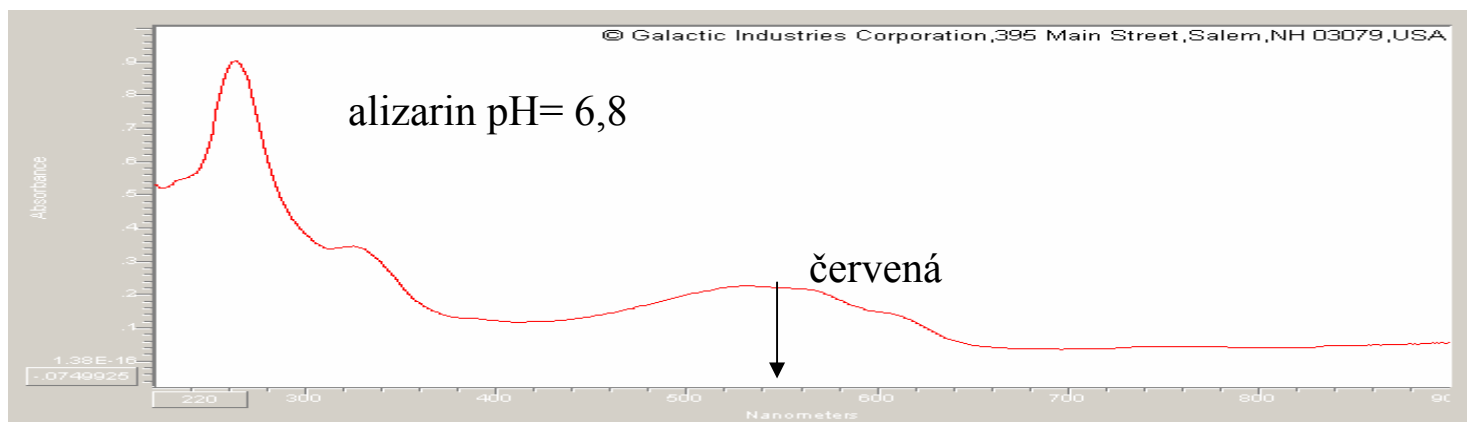
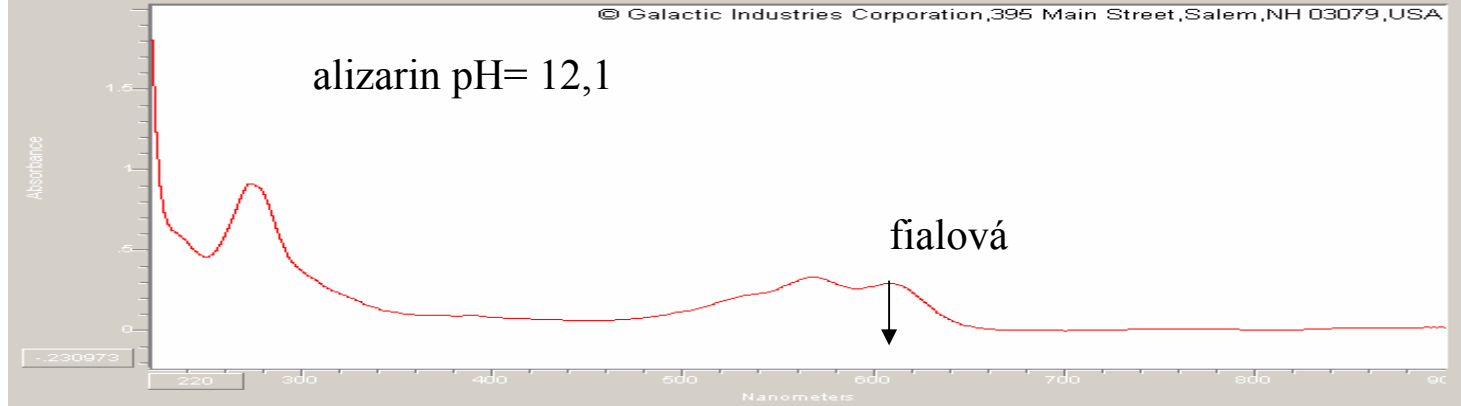
z *Coccus cacti* L., Homoptera

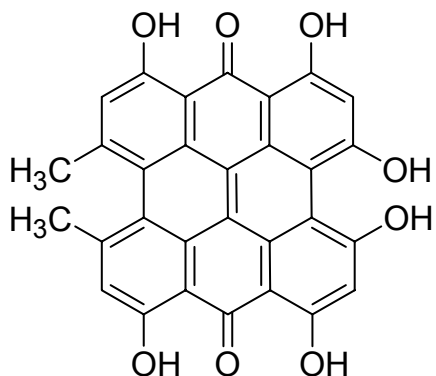
tmavočervená ve vodě

žlutá až fialová v kyselinách

součástí karmínu z červce nopálového

II-7-61

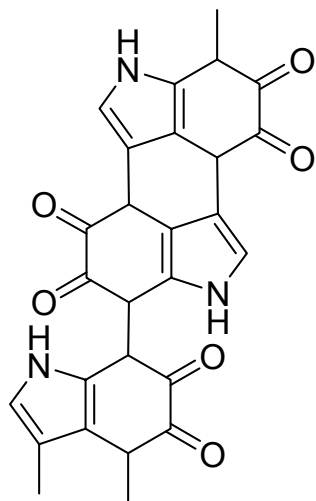




hypericin

červený, fluoreskující pigment z rostlin *Hypericum*
vyvolává citlivost na světlo u býložravců, kteří jej
spasou

melaniny (*Allomelaniny* z rostlin *eumelanins* a *phaeomelaniny* vznikají
oxidativní polymerizací 5,6-dihydroxyindolů odvozených enzymaticky od
tyrosinu za účasti 3-hydroxytyrosinu [dopa])



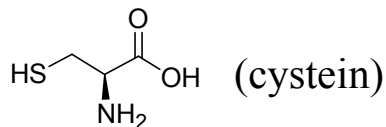
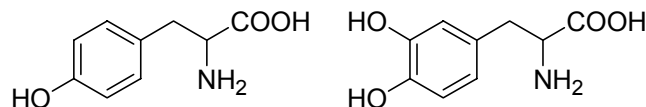
strukturní fragment melaninů

tmavých barviv z kůže a chlupů savců

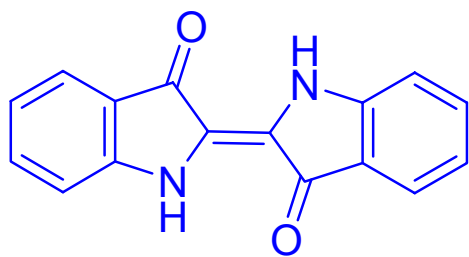
(albínům chybí)

je odpovědný za zbarvení kutikul hmyzu, půdy,
některých hub

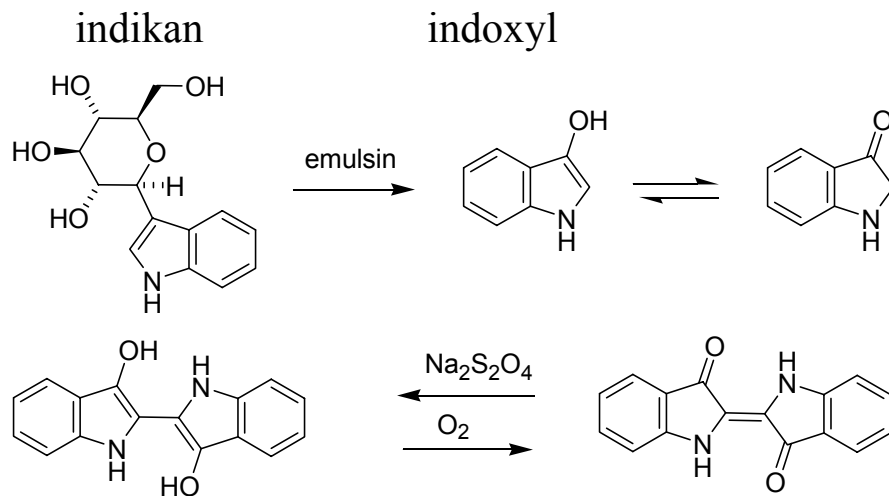
phaeomelaniny obsahují síru, tvoří se z cysteinyldopa



(cystein)



indigo (trans)

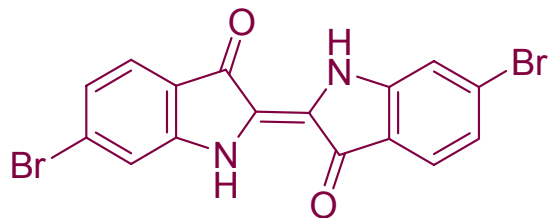


indigoběl (kypa) bezbarvá
ve vodě rozpustná

indigo
nerozpustné ve vodě

indigo

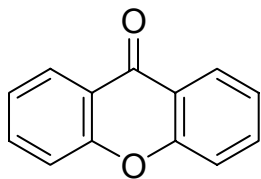
zřejmě nejstarší používané barvivo z různých zástupců *Indigofera*, *Leguminosae*, z Bengálska, Javy, Guatemaly; vyskytuje se zde glukosid jeho prekursoru (indikan)



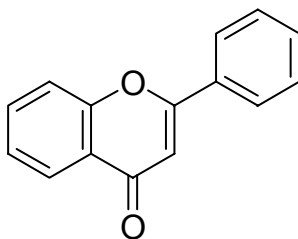
punicein

antický (tyrský purpur) z měkkýšů *Murex* (Ostranky jaderské)

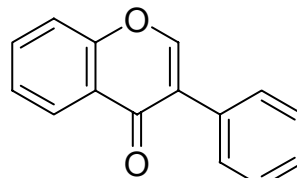
xanthy a flavonoidy (flavony, isoflavony, flavonoly, anthokyaniny aj.)



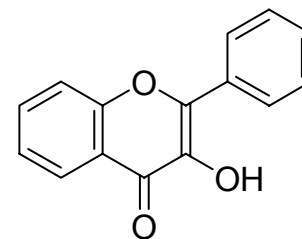
xanthon



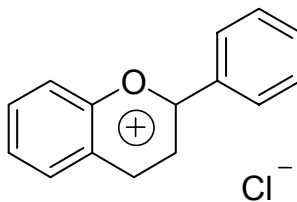
flavon
2-fenylchromon



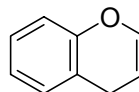
isoflavon
3-fenylchromon



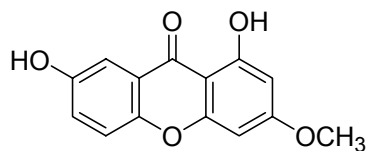
flavonol
2-fenyl-3-hydroxychromon



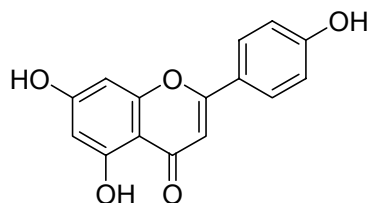
anthokyanidin



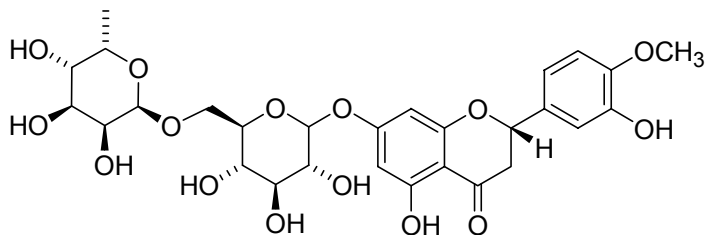
chromen



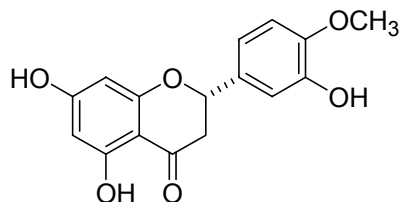
žlutý gentisin z kořene hořce



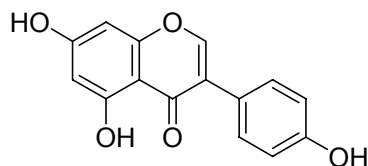
žlutý apigenin z petržele, celeru a heřmánku



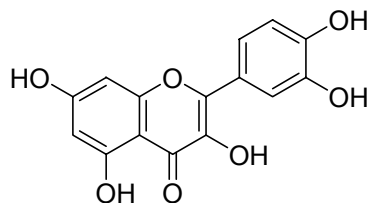
hesperidin z citrusů



žlutý hesperetin jeho aglykon



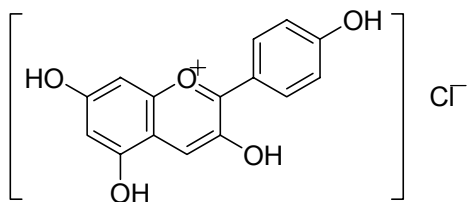
žlutý genistein (významný fytoestrogen !!)
a jeho glukosid genistin z kručinky barvířské



kvercetin

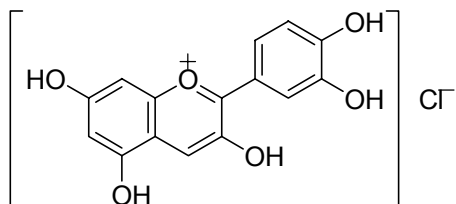
tetrahydroxyflavonol, oranžově hnědý
z chmele, dubové kůry, čaji, kaštanec aj.

aglykon rutinu (routa) jež ovlivňuje propustnost buněčných
stěn



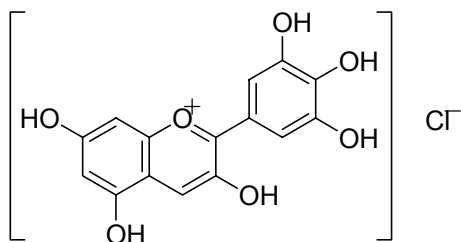
pelargonidin

z pelargonií (červený)



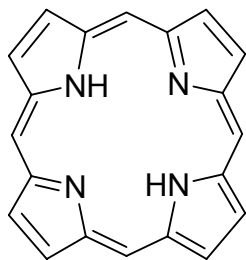
kyanidin

v kys. prostředí červený (růže, třešně, brusinky ...)
v alkalickém modrý (chrpa)

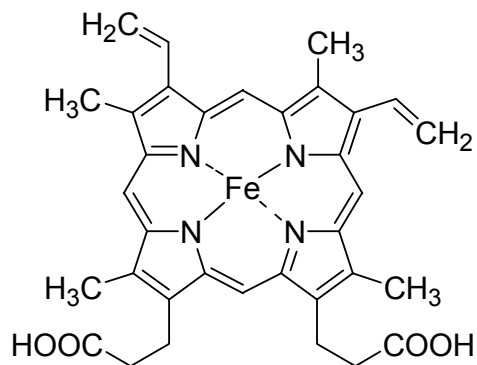


delfinidin, hnědý

jeho glukosid myrtillin-a
sytě purpurový z macešek

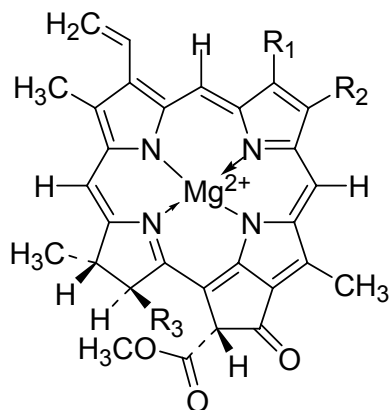


porfin



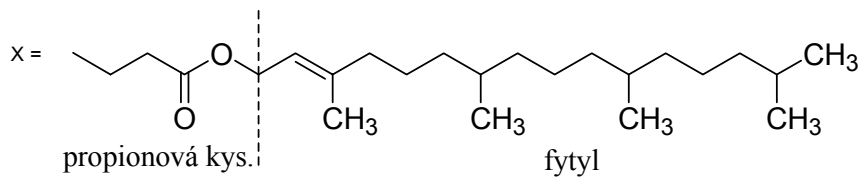
hem

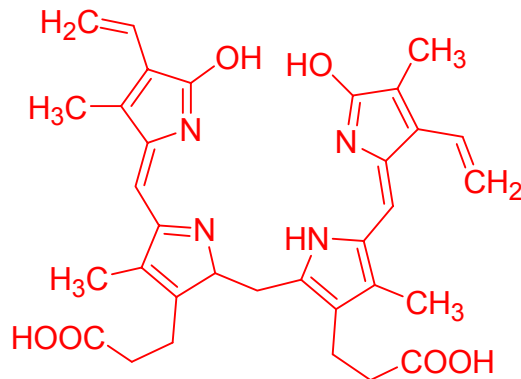
v organizmu se váže na
bílkoviny přes histidin a
globin
a poté na kyslík, jenž přenáší



chlorofyl
účastní se fotosyntézy

	R_1	R_2	R_3
Chlorofyl a	CH_3	CH_2CH_3	X
Chlorofyl b	CHO	CH_2CH_3	X



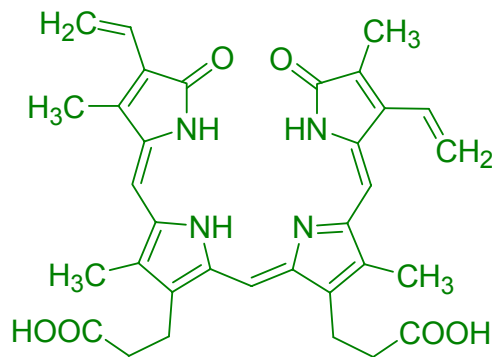


bilirubin

hlavní barevná látka žluči (oranžově červený)

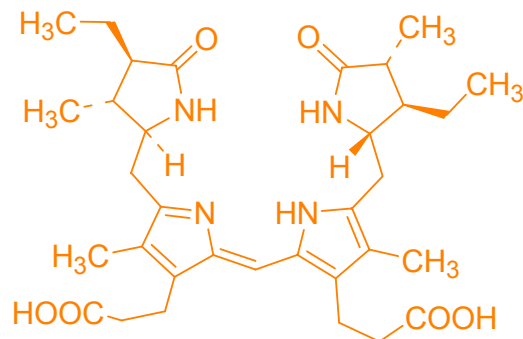
žlučové barvivo, vzniká oxidací hemu

vyskytuje se jako glukuronid

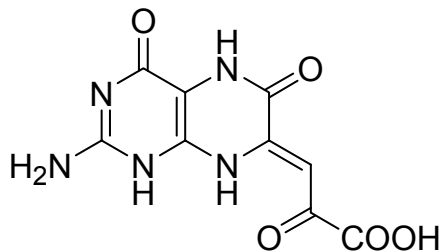


zelený biliverdin

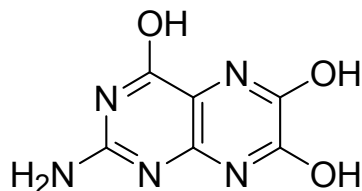
žlučové barvivo



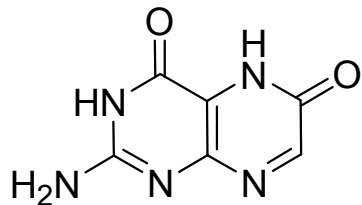
(-)-sterkobilin, jeden z oranžově žlutých urobilinů
vznikajících ve střevech z metabolitů hemu



červený erythropterin
z křídel motýlů



žlutý leukopterin
z křídel motýlů



oranžový xanthopterin
z křídel motýlů a krabů, ale i moči

pteridinová barviva; pteridin

