

MO 19 LIPIDY, ISOPRENOIDY A HETEROCYKICKÉ SLOUČENINY

1. Rozdělení lipidů, isoprenoidů a heterocyklických sloučenin.
2. Vlastnosti a význam acylglycerolů.
3. Složení a funkce biomembrán.
4. Významné terpeny a steroidy.
5. Přehled důležitých heterocyklických sloučenin.

ISOPRENOIDY

- organické sloučeniny **rostlinného** i **živočišného** původu
- patří mezi **sekundární metabolity**
- sacharidy, bílkoviny, lipidy a nukleové kyseliny tvoří základní – *primární metabolismus*

funkce: transport informací - **hormony**

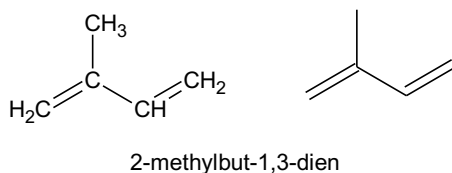
rostlinná **barviva** a vůně květin

přenašeče nervových vzruchů

antibiotika

toxické látky

- isoprenoidy jsou deriváty isoprenu (2-methyl-buta-1,3-dien)



- podle způsobu napojení isoprenoidových jednotek rozlišujeme:

terpeny (terpenoidy)

steroidy (deriváty triterpenu)

TERPENY

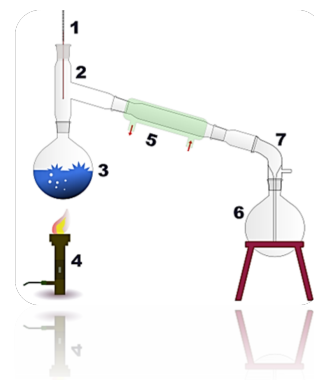
charakteristika:

- obsahují celistvý počet **izoprenových** jednotek
- převážně **rostlinného** původu
- **lipofilní** – rozpustné v tucích
- získávají se **destilací silic** a pryskyřic vodní parou

zdroje:

- **silice**, pryskyřice, balzámy

klasifikace:



- vznikají spojování **izoprenoidních** jednotek, podle jejich počtu se dále dělí:

název skupiny terpenů	počet <u>isoprenových</u> jednotek	Počet uhlíkových atomů v molekule
<u>monoterpeny</u>	2	10
<u>seskviterpeny</u>	3	15
<u>diterpeny</u>	4	20
<u>triterpeny</u>	6	30
<u>tetraterpeny</u>	8	40
<u>polyterpeny</u>	n	5n

a) monoterpeny

- tvořeny **2 izoprenovými** jednotkami (10 atomů C)
- **těkavé, vonné** látky, obsaženy v **silicích**
- užití: **rozpuštědlo** nátěrových hmot, výroba **parfémů**, lékařství

limonen

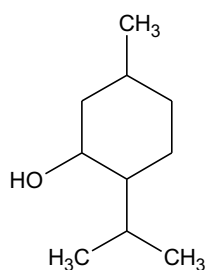
- v citrusových plodech

mentol

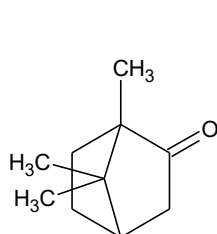
- v mátové silici

kafr

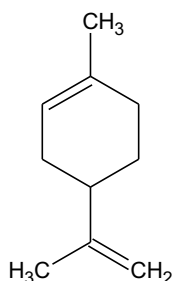
- ze dřeva kafrovníku



menthol



kafr



limonen

b) seskviterpeny

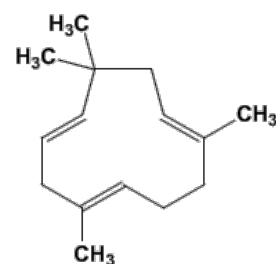
- 3 izoprenové jednotky (15 atomů C)
- obsaženy v heřmánku (protizánětlivé účinky)

humulen

- ve chmelové silici (hořká chuť) → obr.

kys. abscisová

- inhibiční fytohormon, zpomaluje růst rostlin

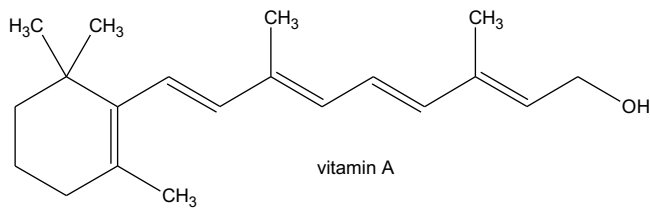


c) diterpeny

- složeny ze čtyř jednotek

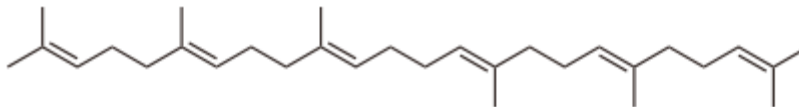
fytol (součást chlorofylu)

retinol (vitamin A)



d) triterpeny

- 6 izopren. jednotky (30 atomů C)



skvalen

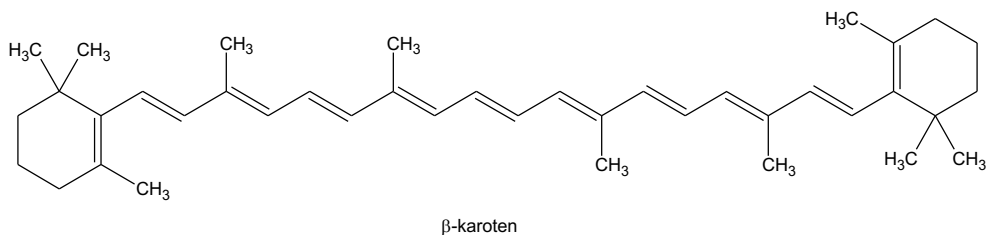
- v jaterním tuku žraloka
- používá se v kosmetice
- nacházejí se v celém nervovém systému a mozku

e) tetraterpeny

- 8 izopren. jedn. (40 atomů C)
- např. *karotenoidy* (žlutá, oranžová a červená barviva rostlinného původu)

β-karoten – v mrkvi

xantofyly – barviva v listech na podzim (žluté)

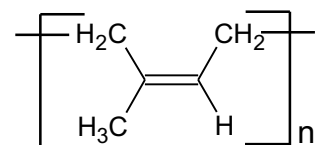


f) polyterpeny

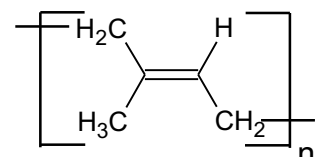
- n izopren. jedn. (5n atomů C)
- pouze rostlinného původu např.

přírodní kaučuk

Z-izomer
elastický, získává se
z tropických rostlin
kaučukovníku (latex)



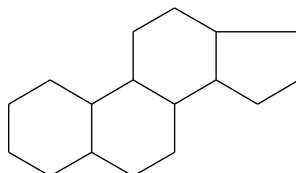
gutaperča



E-izomer
není elastická, výborné
izolační vlastnosti, užívá se elektrotechnice

STEROIDY

- rostlinného či živočišného původu
- chemicky jsou odvozeny od molekuly **steranu** - systematicky: *cyklopentano-perhydrofenantren*



klasifikace:

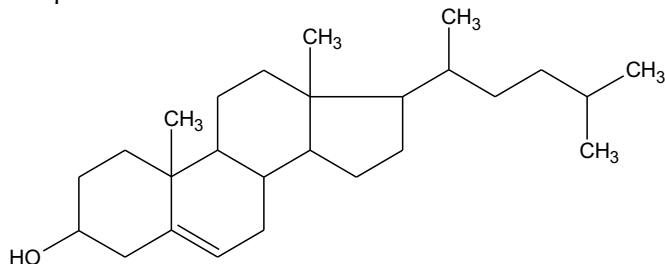
steroly
žlučové kyseliny
steroidní hormony
steroidní glykosidy

a) steroly

- **živočišné** steroly (zoosteroly)
- jsou složkou buněčných membrán

cholesterol

- ✓ v **mozku** a míše obratlovců, součást **biomembrán**, ve žlučových kamenech
- ✓ výchozí látka při biosyntéze **vitaminu D**
- ✓ vysoký obsah v krvi – příčinou vzniku chorob krevního oběhu



cholesterol se v těle váže na **proteiny** (apolipoproteiny) a tvoří s nimi tzv. **lipoproteiny**

existují 3 hlavní třídy lipoproteinů podle **hustoty**:

vysokodenzitní lipoprotein (**HDL** – high density lipoproteins) – „**hodný**“ cholesterol

- ✓ vysoký podíl cholesterolu v séru vázaný v HDL je známkou dobré schopnosti vyloučit nadbytečný cholesterol z organismu

nízkodenzitní lipoprotein (**LDL** – low density lipoproteins) – „**zlý**“ cholesterol

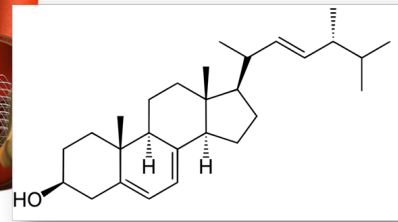
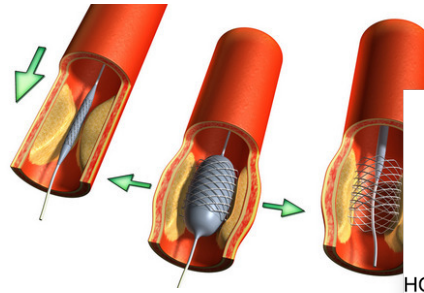
- ✓ vzniká v játrech, odpovědný za ukládání cholesterolu, hlavně ve VLDL jako důsledek štěpení jejich triglycerolu

angioplastika - stent

- **rostlinné** steroly (fytosteroly)

ergosterol

- ✓ v kvasnicích
- ✓ provitamin D₂ (účinek UV

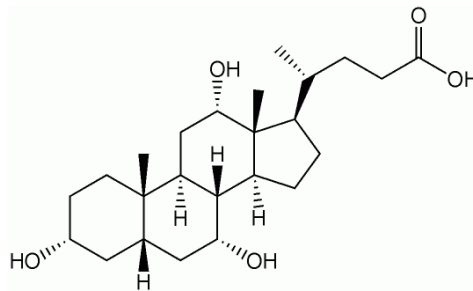


vitaminu
záření)

b) žlučové kyseliny

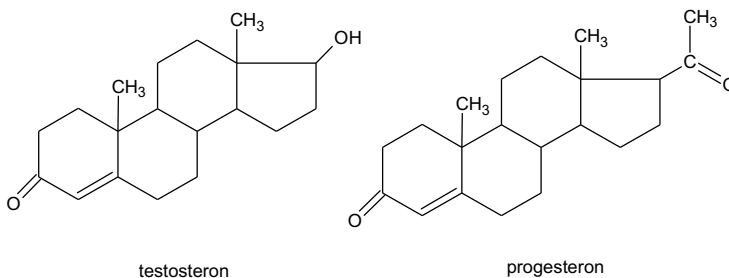
- obsahují karboxylovou funkční skupinu
- obsaženy ve **žluči**
- ve formě solí složí jako **emulgátory** tuku usnadňující jeho vstřebávání v tenkém střevě

kyselina cholová



c) steroidní hormony

- u člověka **pohlavní hormony** a hormony **kůry nadledvin – kortikoidy**



pohlavní hormony

testosteron

- ✓ ovlivňuje **funkci pohlavních žláz** a **vývoj sekundárních pohlavních znaků**
- ✓ vzniká v tzv. **Leydigových buňkách** ve varlatech (jsou řízeny hormonem předního laloku hypofýzy LH)
- ✓ v dospělosti testosteron s jinými androgeny udržuje mužský charakter ochlupení, brání rozvoji **osteoporózy** a stimuluje **spermatogenezi**

estrogeny

estradiol

- ovlivňuje **funkci pohlav. žláz** a vývoj sekundárních pohlavních znaků
- působením enzymů syntetizován z **testosteronu**
- podílí se na nástupu **ovulace**

progesteron

- vylučován **žlutým tělískem** (*corpus luteum*)
- udržuje **těhotenství** – v době těhotenství produkovan placentou

kortikoidní hormony (hormony kůry nadledvinek)

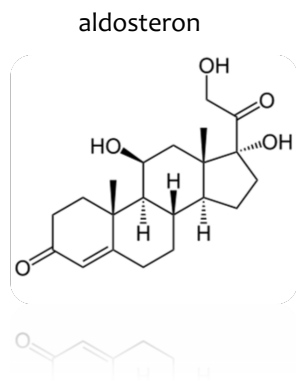
- ✓ řídí metabolismus minerálních látek Na^+ a K^+
- ✓ ovlivňuje hospodaření organismu s **glukózou** a **vodou**
- ✓ užití: v lékařství

glukokortikoidy - kortizol

- metabolismus všech živin (sacharidů, proteinů, lipidů)

mineralokortikoidy - aldosteron

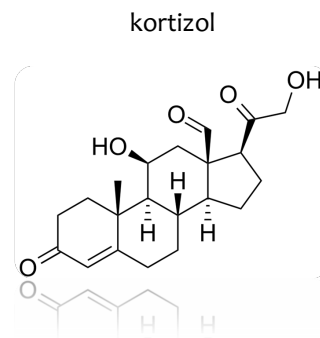
- řídí zpětnou resorpci Na^+ iontů a vody v ledvinných tubulech z primární moči a naopak vylučování K^+ a H^+ iontů



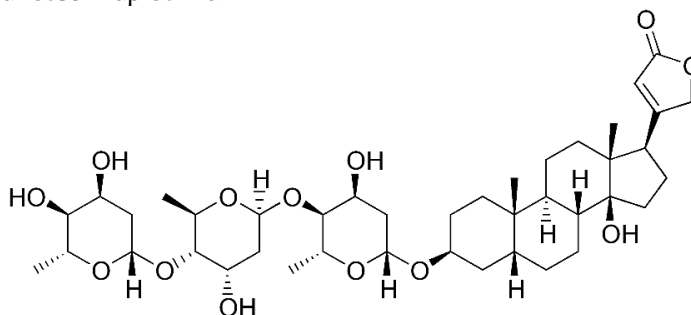
d) steroidní glykosidy

- ✓ steroidní část
- ✓ sacharid
- ✓ využívají se v
- ✓ posilují srdeční činnost

- ✓ př. **digitoxin** – v semenech a listech náprstníku



molekuly vázána na
lékařství



CV:

Zařad'te následující **terpeny** a **steroidy** do příslušných skupin:

!!! !!! !!!

limonen
menthol
beta-karoten
xanthofyl
cholesterol
ergokalciferol
progesteron
kyselina cholová

HETEROCYKICKÉ SLOUČENINY

- **cyklické** sloučeniny (sloučeniny s uzavřeným řetězcem) mající ve svém cyklu (kruhu) vázaný jeden nebo více **cizorodých atomů (heteroatomů)**
- nejběžnější jsou navázanými prvky **dusík N, kyslík O** či **síra S**

výskyt:

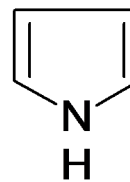
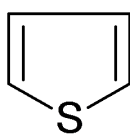
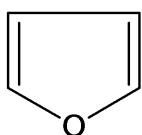
- odvozují se od nich mnohé přírodní látky, jako například **alkaloidy, léčiva** či **barviva**
- podílí i se na **stavbě nukleových kyselin, bílkovin, sacharidů**

klasifikace:

- heterocyklické sloučeniny se rozdělují podle **typu heterocyklu** (počtu atomů v cyklu) a **počtu heteroatomů v molekule**:
 - **pětičlenné heterocyklické sloučeniny** (s jedním nebo více heteroatomy)
 - **šestičlenné heterocyklické sloučeniny** (s jedním nebo více heteroatomy)
 - **kondenzované heterocyklické sloučeniny**

PĚTIČLENNÉ HETEROCYKICKÉ SLOUČENINY (s 1 heteroatomem)

- nejdůležitějšími heterocyklickými sloučeninami této skupiny jsou **furan, thiofen** a **pyrrol**



aromatický charakter

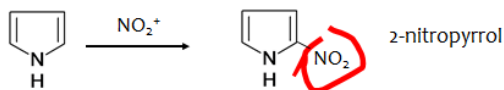
- všechny tyto sloučeniny jsou **aromatické**, neboť jejich atomy **leží v jedné rovině** a do konjugace jsou zapojeny elektrony z **π vazeb** atomů uhlíku i **volný elektronový pár heteroatomu**
- aromatický charakter **klesá společně s elektronegativitou heteroatomu**
- nejarmatičtější je tedy **thiofen**, nejméně **furan** !!!
- **furan** a **pyrrol** díky **vysoké elektronegativitě** silněji **poutají** elektronový pár $\rightarrow$ **stabilita** heterocyklů je **nižší**

chemické vlastnosti:

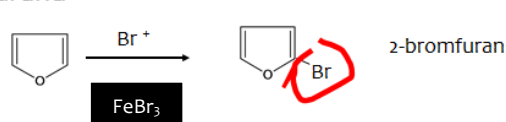
S_E

- v důsledku nerovnoměrného rozložení elektronové hustoty v cyklu se substituent váže do polohy **2** či **5**:

nitrace pyrrolu



bromace furanu



S_E přednostně do polohy **2, 5**

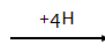
A

adice **A**

furan

- C_4H_4O
- S_E a **A** probíhají **nejsnáze** díky nejslabšímu aromatickému charakteru furanu

hydrogenace furanu
(úplná redukce)



tetrahydrofuran

!!!



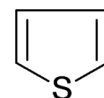
CV: Zapište rovnici **bromace furanu** (vzniká 2-bromfuran):

$FeCl_3$

CV: Zapište rovnici **hydrogenace furanu** (vzniká tetrahydrofuran):

thiofen - C_4H_4S se nachází v **černouhelném dehtu**

- svými vlastnostmi se podobá **benzenu**, od kterého ho nelze fyzikálními metodami oddělit

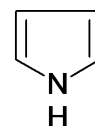


CV:

Zapište rovnici **bromace thiofenu** S_E ($FeBr_3$, vzniká 2-bromthiofen) – porovnejte, zda probíhá snadněji/obtížněji než bromace furanu:

CV: Zapište rovnici **sulfonace thiofenu** S_E (H^+ , vzniká 2-thiofensulfonová kyselina + H_2O):

pyrrol -nitrace (NO_2^+) pyrrolu (vznik 2-nitropyrrolu):



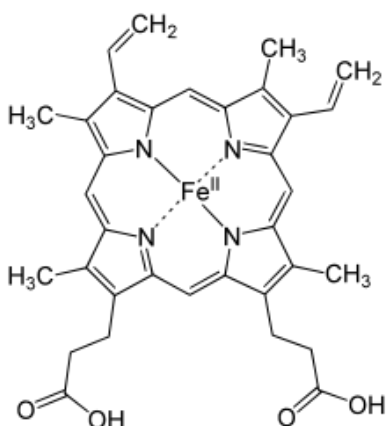
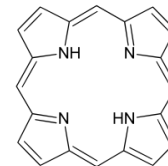
sulfonace (SO_3H^+) pyrrolu (H^+ , vznik 2-pyrrolsulfanová kys.):

- C_4H_5N je bezbarvá, nepříjemně páchnoucí kapalina

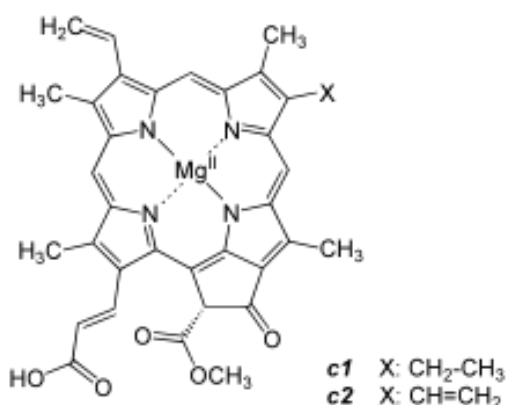
- **pyrrolové jádro** obsahují mnohé biologicky významné látky, jako jsou například:
 - **chlorofyl** (zelené rostlinné barvivo)
 - **hemoglobin** (červené krevní barvivo)
 - **vitamin B12**
 - **bilirubin** (žlučové barvivo)

porfin

- $C_{20}H_{16}N_4$
- kruhový systém ze **4 pyrrolových jader** spojených pomocí **methinových můstků**
 - **hemoglobin** obsahuje v molekule **porfinu** komplexně vázaný **kation železnatý Fe^{2+}**
 - **chlorofyl** obsahuje **kation hořečnatý Mg^{2+}**



hemoglobin

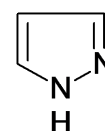


chlorofyl

PĚTIČLENNÉ HETEROCYKLIČKÉ SLOUČENINY - SE 2 HETEROATOMY (s 2 heteroatomy)

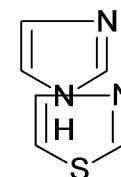
pyrazol

- $C_3H_4N_2$, **1,2-diazol**, součástí struktury léčiv, jako například **antipyrinu**, který se využívá pro snižování horečky, S_E do polohy 4 (pouze)



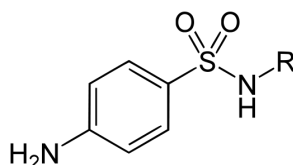
imidazol

- $C_3H_4N_2$, **1,3-diazol**, polohový izomer pyrazolu, imidazol je bílá, krystalická látka
- S_E do polohy 2 a 4, derivátem je účinná látka **sanorinu**



1,3-thiazol C_3H_3SN

- odporně páchnoucí kapalina
- součástí léčiv (např. penicilinu) v tzv. sulfonamidech

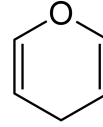
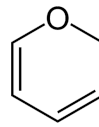
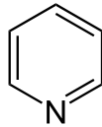


ŠESTIČLENNÉ HETEROCYKLIČKÉ SLOUČENINY - S 1 HETEROATOMEM

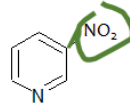
- volný **elektronový pár** heteroatomu se do konjugace **nezapojuje** → zvyšuje se **zásaditost** a **polárnost** !!!
- zástupci této skupiny látek jsou **pyridin** a izomerní **pyrany**: **2H-pyran** a **4H-pyran**

pyridin C_5H_5N

- má **aromatický** charakter
- **nejstabilnější heterocyklickou sloučeninou** !!!
- N atom se nezapojuje do konjugace s π elektrony atomů uhlíku, ale způsobuje **zásadité vlastnosti pyridinu** !!!
- atom N má díky vysoké elektronegativitě tendenci přitahovat π elektrony
- S_E – substituent **II. třídy** → řídí substituci do polohy **meta** (3 a 5)



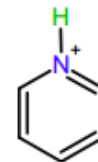
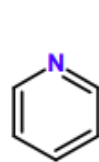
nitrace pyridinu



3-nitropyridin

S_E přednostně do polohy **3, 5**

- reakcí pyridinu s kyselinou chlorovodíkovou vzniká **pyridiniová sůl** - **pyridiniumchlorid**:



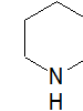
pyridin

pyridiniumchlorid

- **pyridin**
- katalytickou hydrogenací vzniká **piperidin**:

podléhá i některým adičním reakcím

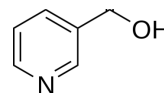
hydrogenace pyridinu
(úplná redukce)



piperidin

kyselina nikotinová !!!,

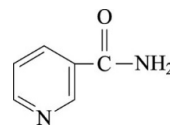
- $C_6H_5O_2N$
- niacin, vit. PP, pyridinu



derivát

nikotinamid

- $C_6H_6ON_2$, součástí vitamínu PP
- amid kyseliny nikotinové



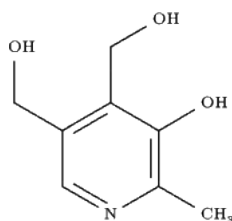
NAD^+
 $NADP$

$(NADH + H^+)$
 $(NADPH + H^+)$

nikotinamidadenindinukleotid
nikotinamidadenindinukleotidfosfát

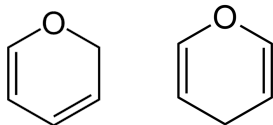
vit. B₆

- složen z derivátů pyridinu: **pyridoxol** (nebo také **pyridoxin**), **pyridoxal** a **pyridoxamin**

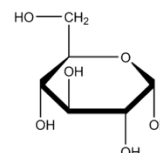


pyran

- 2H-pyran a 4H-pyran



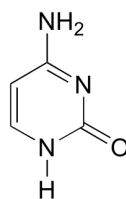
- tetrahydrofuran je součást **pyranózových forem sacharidů** (glukóza →)



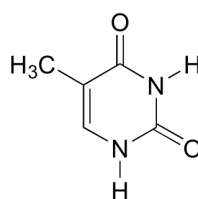
ŠESTIČLENNÉ HETEROCYKICKÉ SLOUČENINY - SE 2 HETEROATOMY

pyrimidin

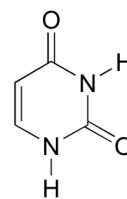
- nejdůležitějším zástupcem skupiny
- S_E do polohy 5
- S_N do polohy 2, 4, 6
- od něj odvozujeme 3 důležité deriváty – dusíkaté báze: **uracil**, **cytosin** a **thymin**, které se podílí na vzniku nukleových kyselin
 - DNA: C, T
 - RNA: C, U



cytosine



thymine

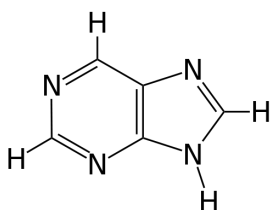


uracil

KONDENZOVANÉ HETEROCYKICKÉ SLOUČENINY

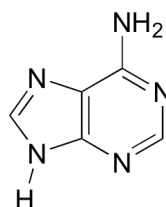
- nejvýznamnějšími zástupci jsou: **purin**, **chinolin**, **isochinolin**

purin

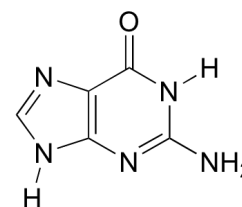


adenin a guanin

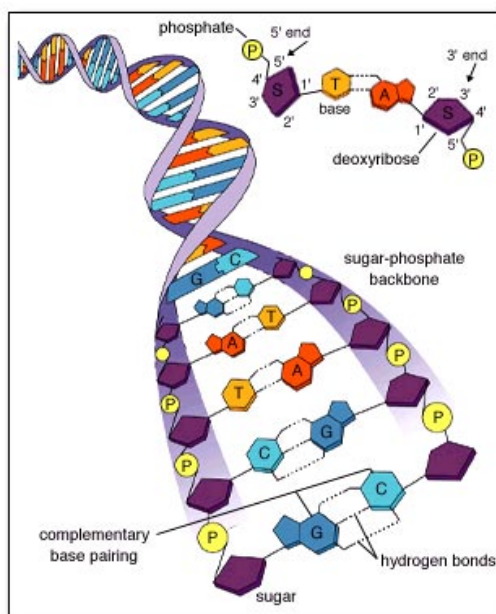
- deriváty purinu obsažené v **DNA** a **RNA**
- podílí na **tvorbě nukleových kyselin**



adenine

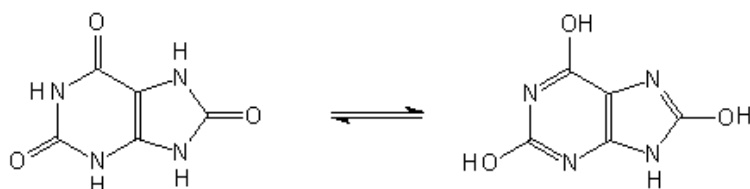


guanine



kyselina močová

- $C_5H_4O_3N_4$
- derivátem purinu - 2,6,8-trihydroxypurin (enolforma)
- v ledvinách z ní a jejích kyselých solí vznikají **ledvinové kameny**, je součástí **močových kamenů**
- **hromadí-li se v kloubech – onemocnění dna**
- **oxo-** a **enolforma** (tautomery) – viz MO 25



- další deriváty: kofein, xanthin, theobromin, theophyllin