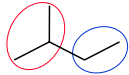


Isoprenoidy

- látky odvozené od **isoprenu** (C₅)
(2-methylbuta-1,3-dienu)

$$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 - \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2 \end{array} \right]_n$$

isoprenová jednotka



(isoprenová jednotka nasycená =)

Rozdělení terpenů

| | počet isoprenových jednotek | počet C atomů |
|----------------------|--------------------------------|------------------|
| Monoterpeny | | |
| Seskviterpeny | | 15 |
| Diterpeny | 4 | |
| Triterpeny | 6 | 30 |
| Tetraterpeny | | |
| Polyterpeny | n > 1000 | 5 n |

Výskyt terpenů

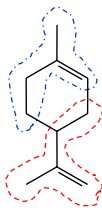
- v rostlinných **silicích** (éterických olejích)
 - vonící, těkavé kapaliny nebo pevné látky
- v **pryskyřicích**
 - tuhé, lepkavé látky, často oxidační produkty silic
- v **balzámech**
 - polotekuté, viskózní směsi pryskyřic a silic

Vlastnosti terpenů

- značně nepolární sloučeniny
 - extrahují se etherem nebo destilací s vodní parou
- z chemického hlediska acyklické nebo cyklické
 - alkoholy
 - aldehydy a ketony
 - karboxylové kyseliny
 - uhlovodíky

Příklady monoterpenů

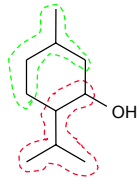
limonen



součást terpenýnové silice a citrusových plodů

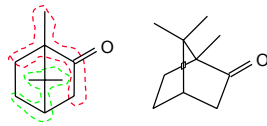
Příklady monoterpenů

menthol



součást silice máty peprné
(protisvědivý účinek, pocit chladu)

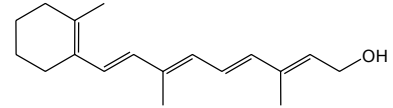
kafr



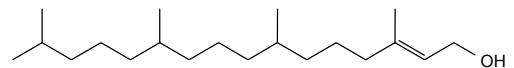
součást kafrové silice
(dráždí kůži, vyvolává překrvení)

Příklady diterpenů

- Vitamin A (retinol)



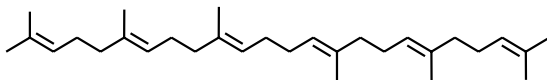
- Fytol - esterově vázán v chlorofylu



Příklady triterpenů

Skvalen

- poprvé izolován z jater žraloka (*Squalus*)
- meziprodukt biosyntézy cholesterolu



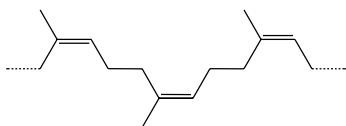
Příklady tetra-terpenů (karotenoidů)

- barviva (systém konjugovaných C=C)
- v listech všech zelených rostlin, kořen mrkve, rajčata, paprika, pomeranče, kukuřičná zrna, vaječný žloutek
- velmi nepolární sloučeniny
 - oranžově-červeně zbarvené uhlovodíky
např. β-karoten - hlavní provitamin A, přirozený lipofilní antioxidant
 - žlutě zbarvené kyslíkaté deriváty karotenů

Příklady polyterpenů

Přírodní kaučuk

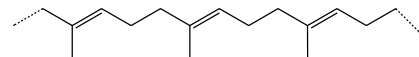
- výskyt ve formě koloidní disperze v mléčné šťávě (latexu) některých rostlin
- dvojné vazby v konfiguraci → elastický
- surovina pro výrobu přírodní pryže ()



Příklady polyterpenů

Gutaperča

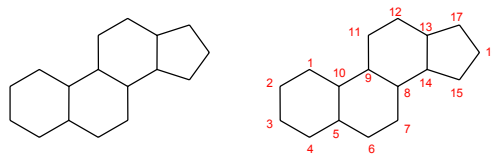
- stereoisomer přírodního kaučuku
- dvojné vazby v konfiguraci → není elastická



Steroidy

- vznikají z isoprenoidů (meziproduktem je)
- fyzikálně chemickými vlastnostmi podobné lipidům
- základem molekuly je 17-uhlíkový skelet
(cyklopentanoperhydrofenanthren)

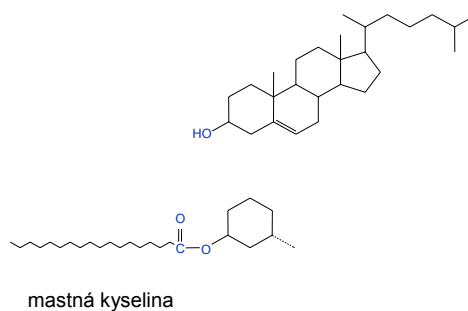
Steran



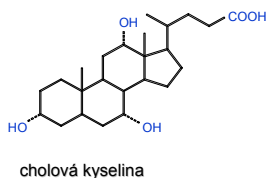
Steroly (steroidní alkoholy)

- aspoň atomů C v molekule
- v poloze 3 OH skupina
- Živočišný sterol **cholesterol**
 - součástí buněčných membrán
 - přítomen ve žluči (hlavní složka žlučových kamenů)
 - výchozí sloučenina pro biosyntézu steroidních látek
 - prekurzor vitamínu D₃

Cholesterol (C₂₇)



Žlučové kyseliny (C₂₄)



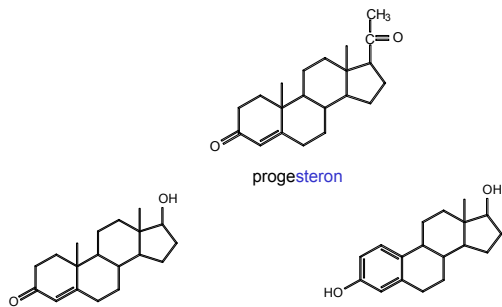
- soli žlučových kyselin
- většina tlustým stěvu resorbována

Steroidní hormony

A) Pohlavní hormony

- mužské androgeny – **testosteron**
- ženské estrogény - **estradiol**, **estron**
 - funkce pohlavních žláz
 - sekundární pohlavní znaky
- ženské gestageny - **progesteron**
 - (hormon žlutého tělíska a placenty)
 - těhotenství

Pohlavní hormony



Steroidní hormony

B) Kortikoidní hormony (hormony kůry nadledvin)

- **Glukokortikoidy**
 - zvyšují koncentraci
 - kortisol, kortizon
- **Mineralokortikoidy**
 - ovlivňují metabolismus vody a minerálních látek (Na⁺, K⁺)
 - aldosteron

Steroidní glykosidy

Digitoxin

- v semenech náprstníku
 - zvyšuje intenzitu srdečních stahů



Digitalis purpurea

Sacharidy

vznik a význam

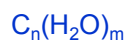
- vznikají při fotosyntéze v zelených rostlinách z CO₂ a H₂O - energii dodává sluneční záření
- nejrozšířenější molekuly v biosféře:
 - zdroj energie
 - zásobní živiny
 - strukturní složka
 - složka nukleových kyselin

Sacharidy

jiné označení

- glycidy
(NE:)

- mnohé sacharidy mají obecný vzorec:



glukosa: C₆H₁₂O₆ nebo C₆(H₂O)₆

sacharosa: C₁₂H₂₂O₁₁ nebo C₁₂(H₂O)₁₁

Sacharidy

z chemického hlediska

- polyhydroxyaldehydy (.....)
- polyhydroxyketony (.....)
- látky, ze kterých výše uvedené sloučeniny vznikají hydrolyzou

Sacharidy základní skupiny

Monosacharidy

- nelze štěpit hydrolyzou na jednodušší sloučeniny

Oligosacharidy

- 2-10 monosacharidových jednotek

Polysacharidy

- > 10, zpravidla stovky-tisíce monosacharidových j.

Sacharidy rozdělení

Aldosy

-

Ketosy

-

- podle počtu atomů C (vyjádřeno kmenem řecké číslovky):

| | | |
|---|---------|-----------|
| 3 | Triosy | |
| 4 | Tetrosy | Tetrolusy |
| 5 | Pentosy | Pentulusy |
| 6 | Hexosy | Hexulusy |

- ketosy mají o 1 chirální uhlík než aldosity

Sacharidy triosy

- triviální názvy

glyceraldehyd

aldotriosa

2,3-dihydroxypropanal



dihydroxyaceton

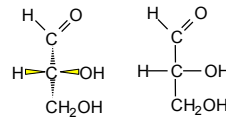
ketotriosa

1,3-dihydroxypropanon

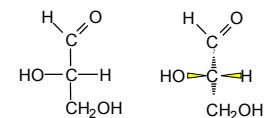


Glyceraldehyd Fischerova projekce

- 1 asymetrický atom C
- počet možných enantiomerů



D-glyceraldehyd



L-glyceraldehyd

Monosacharidy Fischerova projekce

- podle konfigurace na asymetrickém atomu C s nejvyšším pořadovým číslem řadíme monosacharidy do řady:

D-

-OH skupina

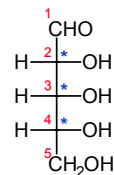
L-

-OH skupina

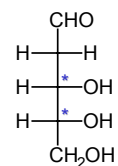
- příslušnost k D-/L- řadě nemá vztah ke směru optické rotace

Pentosy acyklické struktury

- pentosy přítomné v RNA a DNA



D-ribosa



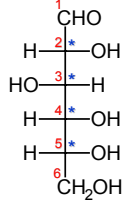
Hexosy

acyklické struktury

- nejvýznamnější hexosy

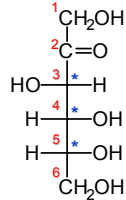
D-glukosa

(aldohexosa)



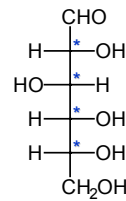
D-fruktosa

(ketohexosa)

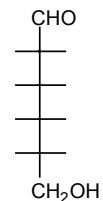


Glukosa

optické antipody



D-glukosa

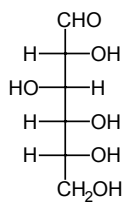


L-glukosa

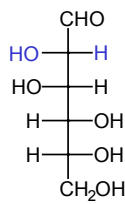
Epimery

D-glukosy

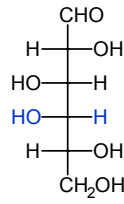
- dva stereoizomery s více chirálními uhlíky, odlišující se od sebe **pouze na jediném** chirálním uhlíku



D-glukosa



D-mannosa



D-galaktosa

Haworthova projekce

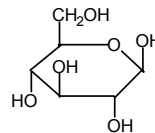
D-glukosa

- cyklická struktura

– nejedná se však o skutečnou strukturu
(kruh není plochý)

– podle konvence:

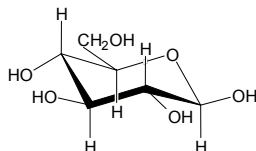
- skupina CH₂OH je **NAD** kruhem
- heteroatom -O- je **vzadu a vpravo**



D-glukopyranosa

Glukosa

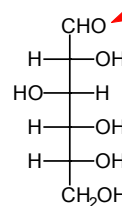
skutečná struktura



D-glukosa

cyklizace

- cyklizace je běžná u pentos a hexos



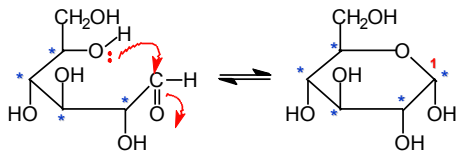
OH skupina reaguje s karbonylovou skupinou za vzniku **poloacetalu**

vazby ve Fischerově projekci psané VLEVO směřují v Haworthově projekci NAD rovinu kruhu

D-glukosa

vznik α -poloacetalu

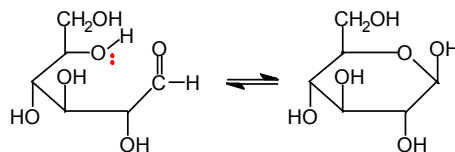
- cyklizací vzniká nový chirální uhlík zvaný



D-glukosa

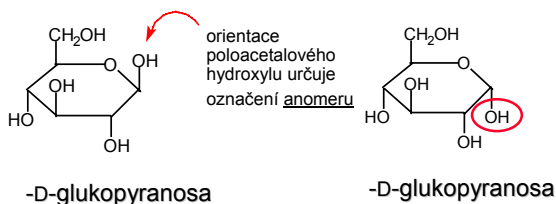
vznik β -poloacetalu

- v závislosti na orientaci C=O skupiny mohou vzniknout 2 anomery



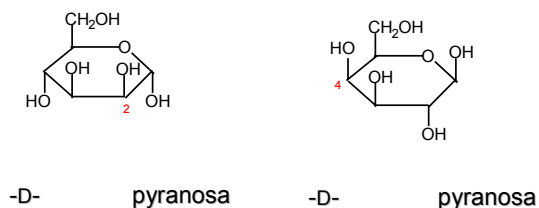
D-glukosa

anomery



D-glukosa

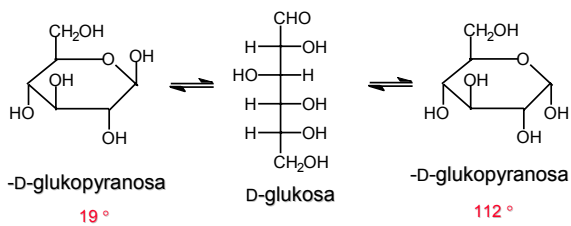
cyklické 2- a 4-epimery



Monosacharidy

chování v roztoku

- rovnováha mezi cyklickými formami je doprovázena změnou optické rotace



formy α a β se liší optickou otáčivostí

Monosacharidy

mutarotace

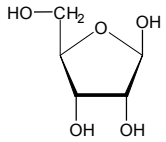
Mutarotace

- postupná změna optické otáčivosti monosacharidů ve vodných roztocích související s ustavením rovnováhy mezi všemi cyklickými formami

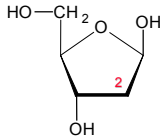
- např. pro vodný roztok glukosy se otáčivost ustálí vždy na hodnotě 52°

Monosacharidy

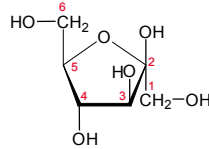
furanosy



-D-ribofuranosa



-D-ribofuranosa



Monosacharidy

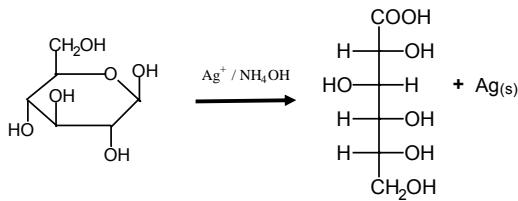
reakce

- monosacharidy reagující s Tollensovým nebo Fehlingovým činidlem jsou označovány jako **redukující cukry**
- **všechny** monosacharidy jsou **redukující cukry** (snadno se oxidují na uhlíku č.)

Monosacharidy

snadná oxidace

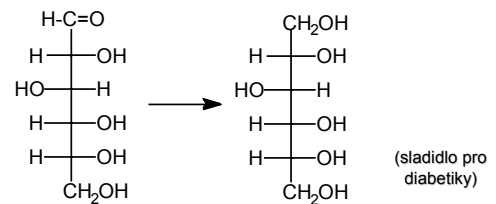
- mírnou oxidací monosacharidů vznikají karboxylové kyseliny (**kyseliny**):



Monosacharidy

obtížnější redukce

- **deoxygenací** vznikají
- **hydrogenací** karbonylové skupiny vznikají (zakoření):

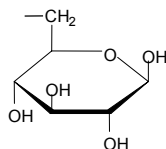


Monosacharidy

esterifikace

- významné estery s kyselinou fosforečnou
- donorem zbytku kyseliny fosforečné bývá ATP
- při metabolismu sacharidů probíhají výhradně přeměny jejich esterů

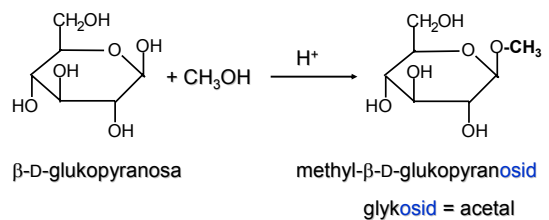
glukosa-6-fosfát



Monosacharidy

glykosidy

- s hydroxysloučeninami tvoří glykosidy
- ztráta redukčních vlastností



N-glykosidy

- aglykonem je pyrimidinová nebo purinová báze
- aglykon je vázán prostřednictvím atomu dusíku

nukleosidy = pentosa + báze

Nukleosidy názvosloví

- obsahující purinovou bázi

adenosin guanosin
deoxyadenosin deoxyguanosin

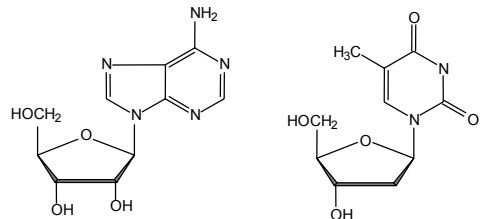
Nukleosidy názvosloví

- obsahující pyrimidinovou bázi

cytidin uridin
deoxycytidin

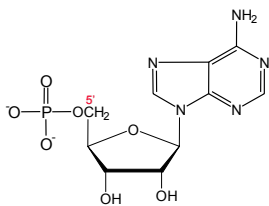
(deoxy)thymidin

Nukleosidy příklady



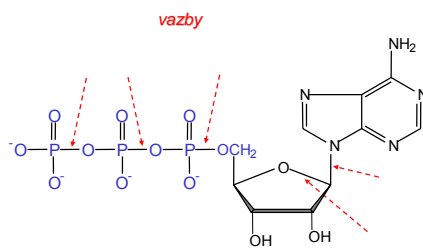
Nukleotid

= nukleosid + kyselina fosforečná



adenosin-5'-monofosfát

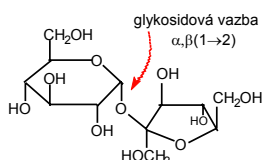
ATP adenosintrifosfát



Sacharosa

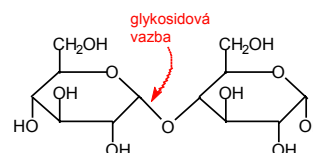
Glc-Fru

- neredukující disacharid
- nejrozšířenější cukr
- sacharosa je pravotočivá
- hydrolýzou vzniká směs D-glukosy a D-fruktosy, která je levotočivá (.....)



Maltosa

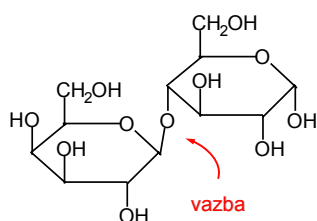
Glc-Glc



Laktosa

Gal-Glc

- hlavní cukr mléka



Polysacharidy

glykany

- 10 a více monosacharidů spojených α nebo β glykosidovými vazbami nebo

D-glukany

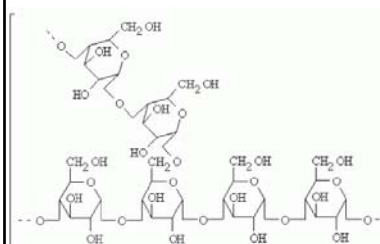
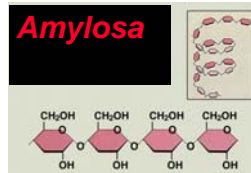
- polysacharidy, jejichž hydrolýzou vzniká pouze D-glukosa:

Škrob

- rezervní látka rostlin
- 1/5 amylosa, 4/5 amylopektin

Amylosa

- 250 - 1000 zbytků Glc spojených α glykosidovými vazbami 1 \rightarrow 4
- rozpustná ve vodě
- s jodem se barví modře
- řetězec stočen do tvaru šroubovice

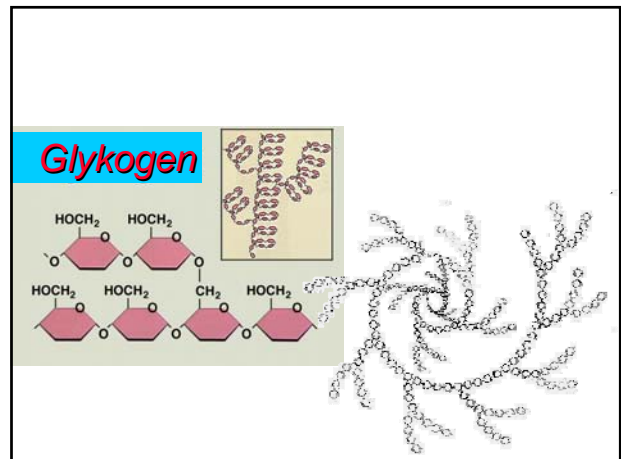


Amylopektin



Glykogen

- rezervní polysacharid u živočichů (živočišný škrob) - v játrech a ve svalech
- rozvětvenější než amylopektin
- glykosidové vazby $\alpha(1 \rightarrow 4)$ a $\alpha(1 \rightarrow 6)$



Celulosa

- lineární polymer β -D-glukopyranosy
- nerozpustná ve vodě

