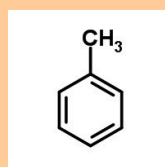
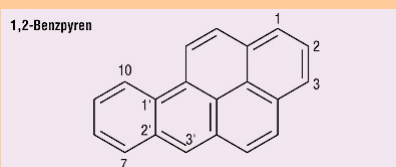
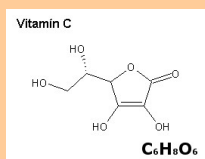


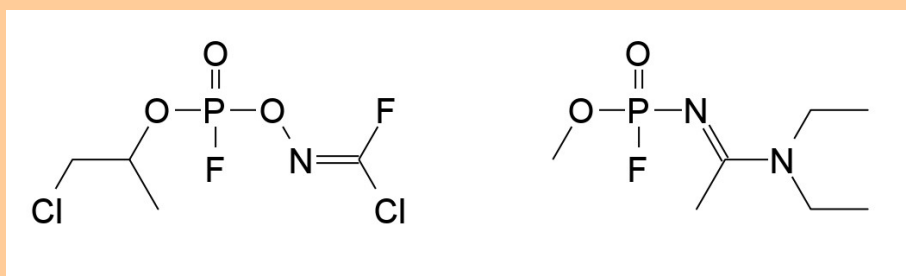
Repetitorium chemie IV.



Stručný přehled popisné
organické chemie
(2020)



Loňská připomínka možností organické chemie:



Kauza agent Skripal 2019 / nervový jed skupiny „novičok“
(vzniká ad hoc z více substancí, vzniká reakcí až po jejich smíchání)

Organická chemie – chemie uhlíku

Čtyřvazný atom

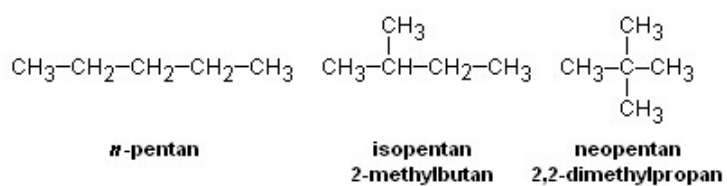
Schopný tvořit vazby σ i π (jednoduché i násobné)

Substituenty ve vrcholech čtyřstěnu: fenomén chiralidy (zrcadlení)

Enantiomery (+, d, pravotočivý vs -, l, levotočivý)

Racemát: směs obou enantiomerů v poměru 1:1

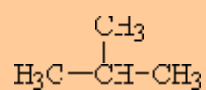
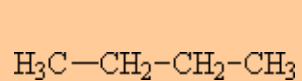
Izomerie v organické chemii: řetězová izomerie



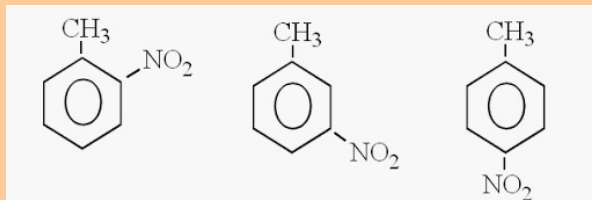
butan

vs.

metylpropan



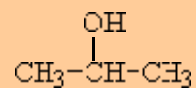
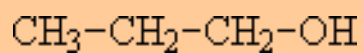
Izomerie v organické chemii: polohová izomerie



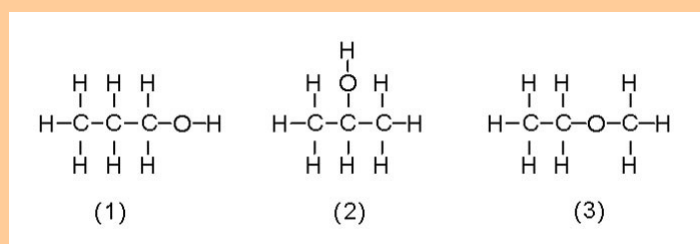
propan-1-ol

vs.

propan-2-ol



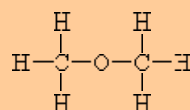
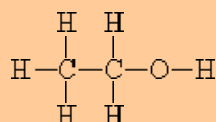
Izomerie v organické chemii: skupinová izomerie



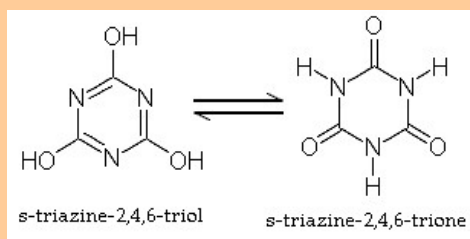
ethanol

vs.

dimethylether



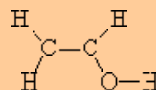
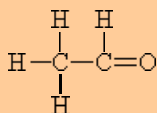
Izomerie v organické chemii: tautomerie (keto-enol izomerie)



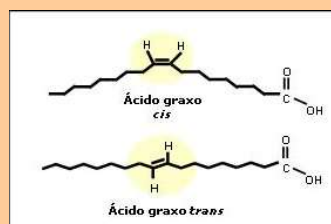
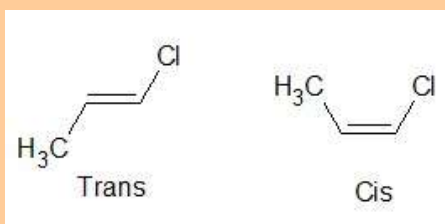
acetaldehyd

vs.

ethenol



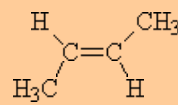
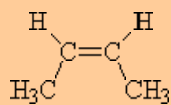
Izomerie v organické chemii: stereoizomerie geometrická izomerie cis/trans



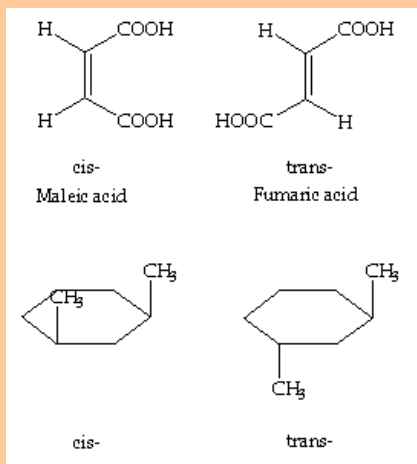
cis-but-2-en

vs.

trans-but-2-en



Izomerie v organické chemii: stereoizomerie geometrická izomerie cis/trans

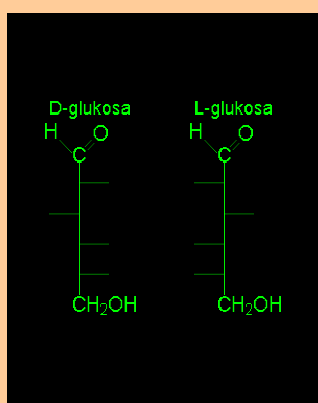


cis-trans izomerie má často velký význam v biochemii resp. pro farmakologicky významné vlastnosti přírodních látek.



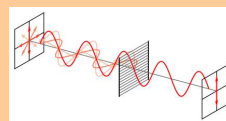
Např. v případě chlorprothixenu má neuroleptické účinky pouze *cis*-izomer, *trans* je neúčinný. Neuroleptika jsou léčiva určena především k terapii psychóz – nemocí projevujících se poruchami myšlení (bludy) a vnímání (halucinace).

Izomerie v organické chemii: stereoizomerie optické izomery (antipody)

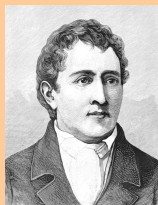


Stereoizomery se k sobě mají jako předmět a jeho obraz v zrcadle. Opticky aktivní látky (chirální uhlík) otáčející polarizované světlo doprava se značí (+), doleva (-). Písmena D a L označují konfiguraci na předposledním uhlíku - viz vzorce D- a L-glukosy vlevo.

Světlo, které ze svého přirozeného nepolarizovaného stavu přešlo přes polarizátor se nazývá polarizované. Nepolarizované světlo je elektromagnetické záření kmitající ve všech směrech. Po polarizaci záření kmitá pouze v jedné rovině. Jeho využití je v řadě odvětví, od fyziky, chemie, elektroniky a kinematografie až po hojení ran na kůži.



Izomerie v organické chemii: stereoizomerie optické izomery (antipody)



C. W. Scheele

Při kvašení hroznů během výroby vína se usazují na dně kádí mrtvé kvasinky a různé kvasné zbytky. Leží-li víno delší dobu v sudu, vylučuje se na stěnách sudu surový vinný kámen. Z obou těchto látek získal roku 1770 zvědavý švédský lékárník **Carl Wilhelm Scheele** kyselou látku, kterou nazval příhodně *kyselina vinná*.



L. Pasteur

Jenže po čase se ukázalo, že kyseliny vinné jsou dvě, jedna „laboratorní Scheeleova“ a druhá „průmyslová Kestnerova“ podle továrníka, který ji po Scheeleho způsobu vyráběl v Alsasku ve velkém pro potravinářské účely. Tyto dvě co do chemického složení zcela stejné látky, i ve svých tehdy známých chemických a fyzikálních vlastnostech zcela shodné, se lišily v jedné maličkosti – otáčení roviny polarizovaného světla.

- Jenže – na zprávu o tom narazil někdy v polovině čtyřicátých let kromobyčejně bystrý student chemie **Louis Pasteur**. Výzva tajemné optické aktivity vinných kyselin ho zaujala natolik, že se na ni vrhl hned při první příležitosti, tedy po obhájení doktorátu v roce 1847. Někdy v roce následujícím se u prof. Biota objednal na návštěvu s tím, že odhalil ono tajemství kyseliny vinné.
- „Scheelova kyselina vinná odchyluje polarizované světlo doprava proto, že všechny její molekuly i krystaly z nich jsou pravotočivé. Zato Kestnerova kyselina je rovnou směsí krystalů pravo- i levotočivých, takže se jejich optický účinek ruší...“ A ukázal Biotovi dřevěné modely obou izomerů: Lišily se stejně, jako se liší předmět a jeho obraz v zrcadle nebo jako pravá a levá ruka.
- Potom společně s Biotem vystrachal z jeho skříně čtvrt století starou průmyslovou kyselinu, rozpustil ji ve vodě a nechal čerstvě vykrystalovat. (Měl štěstí, kyselina vinná je jednou z mála opticky aktivních sloučenin, které při krystalizaci tvoří samostatné krystaly obou forem.) Potom přímo před Biotovým očima vytáhl z kapsy lupu a po vzoru Popelčiných holoubků krystaly pod ní přebral pinzetou. Vzápětí obě hromádky rozpustil a Biot se na polaroskopu osobně přesvědčil, že jeden roztok točí rovinu polarizovaného světla po směru (stejně jako Scheeleho kyselina) a druhý proti směru hodinových ručiček.
- Čtyřiasmdesátiletý „zapadající“ učenec, oslněný prostotou a přesvědčivostí pokusu, podal šestadvacetiletému, vědecky „vycházejícímu“ Pasteurovi ruku a pronesl pohnuté: „Přiměl jste mé staré srdce vědce, aby se ještě jednou rozbušilo!“

Organická chemie – chemie uhlíku

Absolutní konfigurace hraje roli při posuzování biologických účinků látek, aneb

v některých případech se můžeme u nesprávného izomeru dočkat mrzutosti:

Ethambutol ®

Tuberkulostatikum

Způsobuje oslepnutí

Propanolol ®

Snižuje krevní tlak

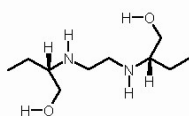
Kontraceptivum

Thalidomid ®

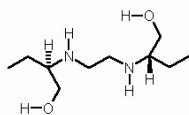
Antidepresivum

Teratogenicita

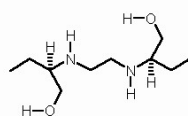
ETHAMBUTOL STEREOMERS



S,S - (+) - ETHAMBUTOL (ANTITUBERCULAR DRUG)



R,S - (meso) - ETHAMBUTOL



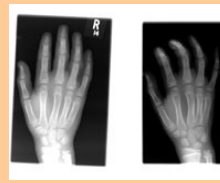
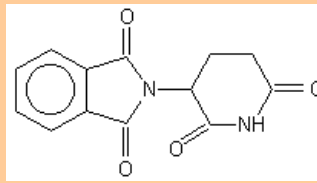
R,R - (-) - ETHAMBUTOL

Causa Thalidomid (60. léta XX. století)

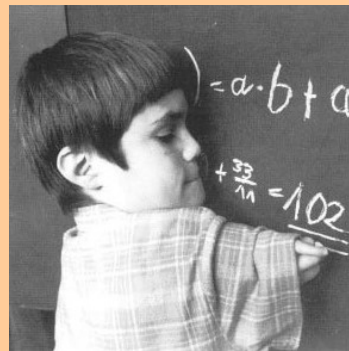


1957 uvedení do prodeje (např. *Contergan*)
1960 v lednu první náznaky nežádoucích účinků
1960 přesto bylo v dubnu vydáno přes 250 tisíc letáků,
dovádějících naprostou bezpečnost léčiva
1960 v prosinci bylo hlášeno 1600 případů nežádoucích
účinků
1961 v listopadu bylo léčivo staženo z trhu

Celkově se uvádí 13 000 postižených plodů



Causa Thalidomid (60. léta XX. století)



V době, kdy lidé ve světě oplakávali thalidomidové děti, se chemik **William Knowles** pokoušel v soukromé výzkumné laboratoři v St. Louis připravit sloučeninu nadějnou v léčbě degenerativních mozkových chorob, například Parkinsonovy nemoci. Syntéza katalyzovaná práškovým rhodiem spočívala v hydrogenaci výchozí molekuly, původně rovinné, která se ale po přijetí dvou atomů vodíku rozprostřela do prostoru a stala se chirální.

A přesně podle termodynamických zákonů (tedy ve snaze po maximální neuspořádanosti) vznikaly ve stejném poměru dva optické antipody, přičemž jeden měl žádoucí účinky a druhý byl jedovatý.

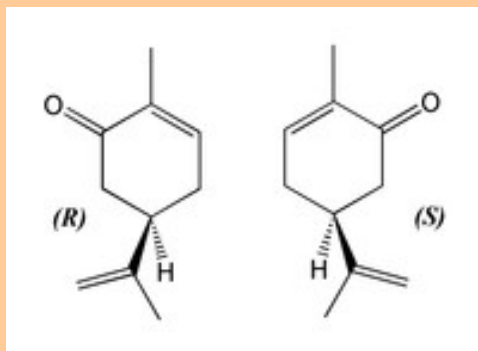
A tady Knowlese osvětlil svatý Albert, patron vědců: Co zakomponovat atom rhodia do molekuly takového tvaru, aby výchozí molekule – až se k ní přiblíží kvůli katalýze – nechala v okolním prostoru místo jen pro vznik toho správného stereoizomeru?

To byla úžasná idea a neméně báječné bylo, že ji skvělý chemik Knowles dokázal naplnit. Tak se v roce 1968 zrodily *asymetrické syntézy* umožňující získat pouze jeden vybraný antipod.



William Knowles, otec *chirální katalýzy*, dostal v roce 2001 Nobelovu cenu. (Lék, který tehdy syntetizoval, je levo-dihydroxyfenylalanin neboli L-DOPA. Na parkinsoniky účinkoval, jak napsal neurolog a spisovatel Oliver Sacks, způsobem, „který si nikdo předtím neuměl představit“.)

Isomerie je velmi důležitá u přírodních látek



R-karvon (carvone): voní po mátě

S-karvon (carvone) voní po kmínu

Od „anorganiky“ k „organice“

1824: **F. Wöhler** připravil kyselinu šťavelovou hydrolýzou dikyanu

1828: příprava močoviny izomerizací kyanatanu amonného: v únoru 1828 píše **Friedrich Wöhler** svému mistrovi Berzeliovi: „Musím Vám sdělit, že dovedu připravit močovinu a nepotřebuji k tomu ledvinu nebo zvíře, ať je to třeba člověk nebo pes...“

Neúdivěra:

Berzelius syntézu močoviny sice uznává, ale ještě ve své slavné učebnici organické chemie z roku 1837 tvrdí, že takováto napodobení zůstanou vždy nedokonalými a že navíc močovina je pouhým živočišným odpadem; látky opravdu biologicky aktivní se nepodaří připravit nikdy.

Našli se však i tací, kdož Wöhlerův zdar brali jako doping v úsilí o další syntézy. Mezi nimi vynikla příprava octové kyseliny z jejích prvků přes sirouhlík, kterou uskutečnil roku 1845 velký německý chemik **Hermann Kolbe**. A tak to byla právě Kolbeho syntéza kyseliny octové, která bývá často považována za první pravou organickou syntézu.

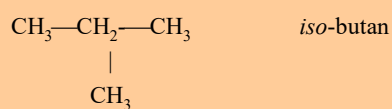
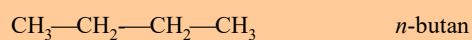
Tu začíná lehké opáčko – předpokládá se, že vše znáte...

Uhlovodíky

Uhlovodíky se dělí na alifatické, alicyklické a aromatické.

Alifatické uhlovodíky mohou být nasycené nebo nenasycené (obsahující dvojné či trojné vazby). Nazývají se alkany, resp. alkeny či alkiny.

Alifatické uhlovodíky mohou být lineární či větvené:



Alkany, vlastnosti a příklady:

Propan C_3H_8 a butan C_4H_{10} vznikají při výrobě syntetického beznínu, jsou snadno zkapalnitelné a jejich směs, nazývaná topný plyn, se používá k vytápění v místech, kde není rozvod svítiplynu.

Jde zpravidla o plynné látky, u alkanu od počtu uhlíku 5 jsou to kapaliny, obsažené v ropě a od počtu uhlíku 17 jde o tuhé látky (mazací oleje, vazelíny).

n-Hexadekan ($\text{C}_{16}\text{H}_{34}$) je součástí zemního či včelího vosku, je v plodech papriky, listech vavřínu či kopru...

Zbytky, vzniklé odštěpením vodíku: -metyl, -etyl, -propyl...

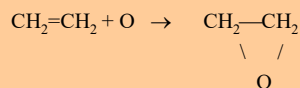
Zbytek odvozený od C_5 nasyceného uhlovodíku se často nazývá amyl.

Příklad z praxe: oktanové číslo u benzínů

- Pro hodnocení kvality paliva a jeho odolnosti vůči detonacím se používá porovnání s chemicky čistými palivy. Jedním je n-heptan, který má velký sklon k detonacím a druhým izo-oktan (2,2,4-trimethylpentan) s naopak velkou odolností vůči klepání. Paliva se smísí a procentuální obsah izo-oktanu ve výsledné směsi určuje oktanové číslo.
- Chemicky čistý n-heptan má dle definice určeno oktanové číslo 0, chemicky čistý izo-oktan má definicí určeno oktanové číslo 100. Pokud je palivo odolnější proti samozápalu než čistý izo-oktan, bude mít oktanové číslo vyšší než 100 (vysokojakostní závodní benziny mají oktanové číslo až 130). Tedy například oktanové číslo 95 znamená, že palivo má stejnou antidetonační odolnost jako směs 95% 2,2,4-trimethylpentanu (oktanu) a 5% n-heptanu.

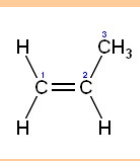
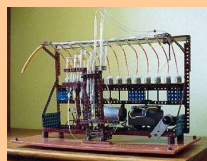
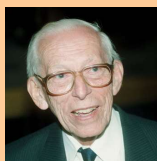
Alkeny a alkiny:

Důležitá reakce dvojně vazby je oxidace. Působením oxidačních látek na dvojnou vazbu vznikají oxirany (epoxidy), které snadno reagují dále za vzniku reaktivních radikálů.



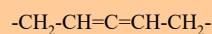
Zbytek odvozený od uhlovodíku $\text{CH}_2=\text{CH}-$ má triviální název vinyl.
Z alkenů má význam ethylen, propylen (výroba umělých hmot), z alkinů acetylen (etin).

Oto Wichterle



Alkeny a alkiny:

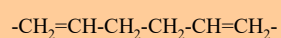
Uhlovodíky, obsahující více násobných vazeb (dieny, polyeny) mohou tyto vazby obsahovat buďto jako kumulované, konjugované nebo izolované:



kumulované



konjugované (společné sdílení vazebných elektronů)



izolované

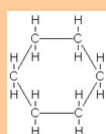
Cyklické uhlovodíky: alicyklické uhlovodíky a aromatické uhlovodíky

Dělí se na cykloalkany, cykloalkeny a cykloalkiny.

Daleko důležitější jsou látky aromatické, obsahující benzenové jádro C_6H_6 .

Z polycyklických aromatických uhlovodíků jsou nejdůležitější trifenylmetan, základ řady barviv, bifenyly (po chloraci získáváme velmi jedovaté PCB, dříve aditiva do barviv a olejů) a kondenzované aromáty (PAHy, např. benzpyren, chrysen atd.).

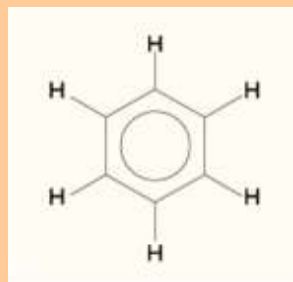
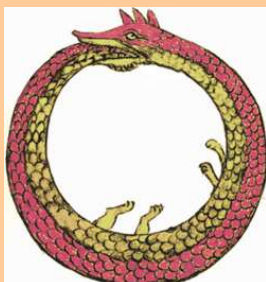
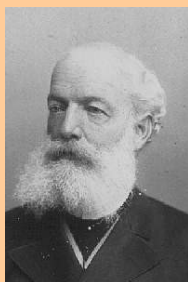
Příklady: rozpouštědla benzen, toluen, cyklohexan.



Cyklohexan – nejznámější cykloalkan.

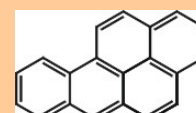
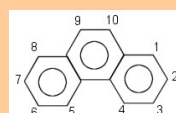
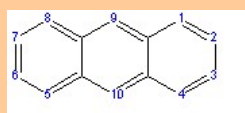
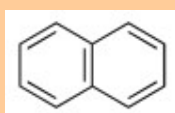
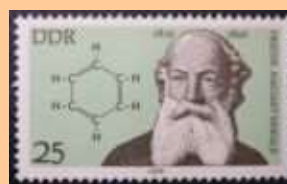
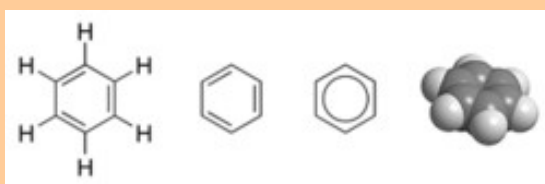
Může mít 2 konformace: „židličková“ a „vaničková“.

Aromatické jádro: Fridrich August Kekulé ze Stradonic



Potomek české šlechtické rodiny (1829-1896)

Aromatické jádro: Fridrich August Kekulé ze Stradonic



naftalen, antracen, fenantren, benzpyren:
příklady polykondenzovaných uhlovodíků (PAH, PAU)

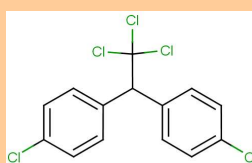
Halogenové deriváty uhlovodíků

Jsou odvozeny od uhlovodíků náhradou jednoho nebo více atomů vodíku atomy halových prvků.

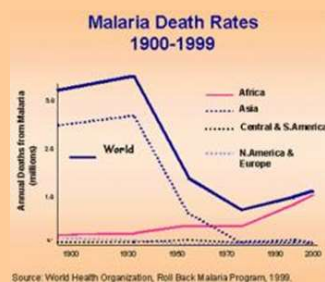
Příklady: methylchlorid, dichlormetan, trichlormetan (chloroform), tetrachlormetan (chlorid uhličitý). Roužívají se jako rozpouštědla.

Trijodmetanu CHI_3 se užívalo v lékařství (jodoform), neboť se ve styku s dalšími látkami rozkládá a uvolňuje jód, který působí antisepticky.

Mnoho halogenovaných aromátů má herbicidní nebo pesticidní účinky, např. známý 4,4'-dichlordifenyiltrichlormethylmetan (DDT).



DDT – dobro, či zlo? Kde je hranice mezi etikou a ekotoxikologií?



Robert Gwadz z National Institutes of Health v roce 2007 řekl: „Zákaz DDT mohl zabít asi 20 milionů dětí.“ V románu Michaela Crichtona „Říše strachu“ jedna z postav říká: „Zákaz DDT zabil více lidí než Hitler.“

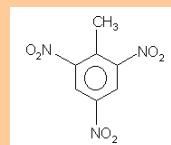
Na poklesu zájmu o DDT se podepsaly především četné nálezy rezistence hmyzu na tento insekticid (Ceccatti 2004), ale doslova drtivý úder mu v očích veřejnosti zasadila kniha Rachel Carsonové: *Silent Spring* (Mlčící jaro), vydaná v roce 1962 ve Spojených státech. Autorka v ní obvinila pesticidy a především DDT za zničujících účinků na přírodu a životní prostředí. Ještě v roce 1981 byla roční světová spotřeba DDT kolem 68 000 tun, v roce 1990 to již bylo pouze 2 800 tun (Beard 2005).

Je možné jen spekulovat, zda zákaz používání DDT zabránil úplné eradikaci malárie, či nikoliv. Faktem je, že uvedená choroba i v dnešní době stále ještě postihuje ve světě ročně zhruba 300 miliónů lidí (různé prameny udávají 200 až 500 miliónů). Z tohoto počtu je minimálně jeden milión případů ročně smrtelných, když opět určité prameny udávají počet někdy i více než dvojnásobný.

Dusíkaté deriváty uhlovodíků

- **Nitroderiváty** obsahují funkční skupinu $-\text{NO}_2$. Příklady: 2,4,6-trinitrotoluen (TNT), klasická výbušnina.
- **Aminy** obsahují $-\text{NH}_2$ skupinu. Skupina v roztoku přijímá proton a protonisuje se na $-\text{NH}_3^+$, spolu s komplementárním aniontem (např. HO^-).
- Příklady: methylamin vzniká rozkladem bílkovin. Způsobuje charakteristický zápach rozkládajících se ryb. Putrescein a kadaverin (tetramethyldiamin, pentamethyldiamin) jsou součástí mrtvolných jedů - ptomainů.

Dynamit je výbušnina založená na explozivním potenciálu nitroglycerinu, který se v ní vyskytuje absorbován v křemelině.



TNT se původně používal jako žluté barvivo. Jeho výbušný potenciál nebyl řadu let doceněn, zejména proto, že bylo tak obtížné jej odpálit a že byl o zlomek méně účinný než jiné výbušniny. Je-li v tekutém stavu, lze TNT plnit do dělostřeleckých granátů. V tekutém stavu je citlivost TNT oproti pevnému TNT větší, nikoliv však výrazně. V pevném stavu je citlivost TNT nízká a je obtížné jej iniciovat, proto byl v roce 1910 vyřazen z britského oficiálního seznamu výbušnin.

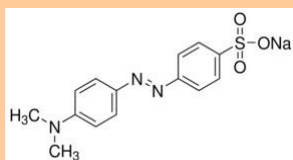
Dusíkaté deriváty uhlovodíků

Aminy mohou být primární ($-\text{NH}_2$)
sekundární ($-\text{NH}-$)
nebo terciární ($=\text{N}-$)

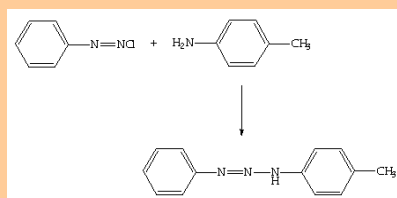
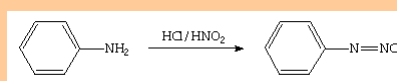
Mezi **diaminy** patří např. **kadaverin**
(pentan-1,5-diamin), nebo **putrescein** (butan-
1,4-diamin) – tzv. mrtvolné jedy, vznikající
hnitím masa.

Diazosloučeniny obsahují charakteristickou
skupinu $-\text{N}=\text{N}-$. Jsou základem mnoha barviv.

Mezi vzorec indikátoru metyloranže:



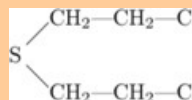
„Průběh otravy jedem mrtvolným jest podle toho také velmi
rozmanitý. Hlavní věcí jest aby každý, kdo zachází s mrtvolou,
především dbal, aby otevřenými ranami nepřišel do styku s
jedem mrtvolným; k tomu účelu je dobře zejména ruce předem
na poraněných místech opatřit kolodiovými náplastmi, pak je
silným octem omýti, při čemž i nepatrná škrábnutí se prozradí a
rovněž pak kolodiem přikryjí. Vnikl-li jed mrtvolný do rány,
prospěje, nech-li se tato vydatně vykrváceti; pak vymývá se delší
dobu čistým, absolutním alkoholem a vyleptá kyselinou dusičnou
nebo peklým kamínkem.“



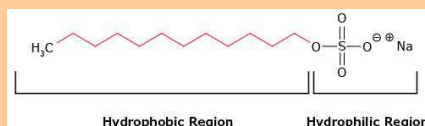
Sírné organické látky

Thioly: obsahují $-\text{SH}$ skupinu. Metanthiol (methylmerkaptan) je obsažen ve
střevních plynech. Ethylmerkaptan se přidává do svítíplynu jako varovná
látka.

Thioethery obsahují $-\text{S}-$ skupinu. Dichlordiethylsulfid, řečený yperit, se
proslavil jako bojová chemická látka.



Sulfonové kyseliny obsahují skupinu SO_3H a připravují se oxidací thiolů
kyselinou dusičnou. Jako tenzid známe SDS, sodiumdodecylsulfát sodný
(laurylsulfát sodný).



Kyslíkaté deriváty organických látek

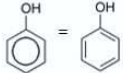
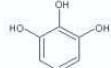
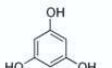
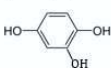
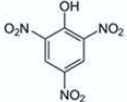
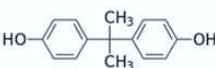
Hydroxyderiváty. Odvozují se nahrazením jednoho nebo několika vodíkových atomů -OH skupinami.

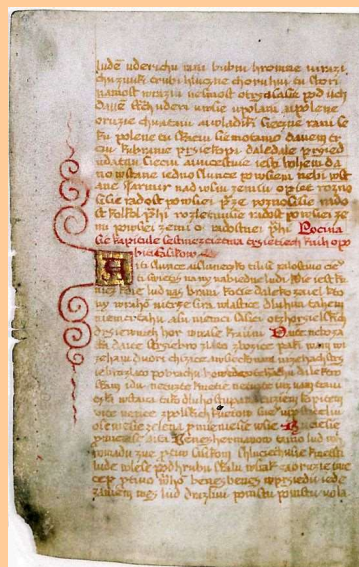
Jde o alkoholy nebo fenoly (v případě aromatických látek). Nižší alkoholy jsou neomezeně mísitelné s vodou.

Ethanol, propanol a butanol tvoří tzv. azeotropické směsi s vodou (jejich bod varu je nižší než bod varu jednotlivých složek):

ethanol	b.v. 78,3°C	azeotrop s 4,4% vody	b.v. 78,1°C
propanol	b.v. 97,2°C	azeotrop s 28,3% vody	b.v. 87,8°C
butanol	b.v. 117,7°C	azeotrop s 37,5% vody	b.v. 92,2°C

Fenoly – užívají se i triviální názvy

fenol  benzenol, hydroxybenzen		
o-kresol  2-methylfenol, 2-hydroxy-1-methylbenzen	m-kresol  3-methylfenol, 3-hydroxy-1-methylbenzen	p-kresol  4-methylfenol, 4-hydroxy-1-methylbenzen
pyrogallol  benzen-1,2,3-triol	floroglucinol  benzen-1,3,5-triol	hydroxyhydrochinon  benzen-1,2,4-triol
kyselina pikrová  2,4,6-trinitrofenol	Bisfenol A  2,2-bis(4-hydroxyfenyl)propan	



Fenoly jsou součástí inkoustů; podle jejich chemického složení lze odhadnout lokalitu, odkud inkoust pochází, popř. jeho stáří. Vpravo ukázka z Rukopisu Zelenohorského (pravý/falsum – doteď nerozhodnuto).

Kyslíkaté deriváty organických látek

Alkoholy dělíme na jednosytné (jedna -OH skupina) nebo vícesytné (glykoly: dvě OH skupiny).

Mezi trojsytné alkoholy řadíme glycerin, který je součástí rostlinných a živočišných tuků.

Fenoly jsou hydroxyderiváty odvozené od aromatických látek. Velmi často mají starší vžitě názvy

(např. *o*-dihydroxybenzen - pyrokatechin, *m*-dihydroxybenzen - resorcin, *p*-dihydroxybenzen - hydrochinon, 1,2,3-trihydroxybenzen - pyrogallol, 1,3,5-trihydroxybenzen - fluoroglucin).

Naftoly jsou analogické deriváty odvozené od naftalenu.

Kyslíkaté deriváty organických látek

Etery obsahují -O- skupinu. Diethylether je běžné rozpouštědlo.

Aldehydy a ketony obsahují C=O skupinu.

Příklady jsou formaldehyd, acetaldehyd, benzaldehyd $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH=O}$, který je složkou amygdalinu obsaženého v jádrech peckovic.

Dimethylketon (aceton) je běžné rozpouštědlo.

Kyslíkaté deriváty organických látek

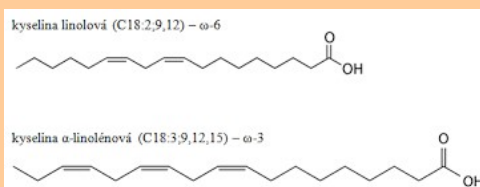
Organické kyseliny, dělí se na jednosytné a vícesytné (s více než jednou -COOH) skupinou, nasycené nebo nenasycené (obsahují dvojné vazby).

V názvosloví karboxylových kyselin se používá historických triviálních názvů: kyselina mravenčí, octová, propionová (C3), máselná (C4) atd.

Podobně u dvojsytných kyselin oxalová (C2), jantarová (C4) atd.

Velmi významné jsou **aminokyseliny**, stavební prvky peptidů a bílkovin.

Omega-3 nenasycené mastné kyseliny je skupina nenasycených mastných kyselin, jejichž společným rysem je dvojná vazba mezi uhlíky na třetím a čtvrtém místě (počítáno od koncového methyly) – tj. například kyselina alfa-linolenová (úplně dole):



Omega-3 mastné kyseliny, které si savci nemohou v těle syntetizovat, jsou důležité pro lidský metabolismus. Pozitivní účinky jejich užívání ve formě doplňků stravy na lidský metabolismus jsou neprůkazné, ale mohou mít pozitivní efekt na správnou funkci očí, mozku a srdce.

Organické kyseliny

Organické kyseliny, dělí se na jednosytné a vícesytné (s více než jednou -COOH) skupinou = **monokarboxylové**, dikarboxylové, trikarboxylové...

Monokarboxylové kyseliny

Vzorec	Triviální název kyseliny - česky	Systematický název kyseliny - česky	Latinský název kyseliny - acidum	název soli
HCOOH	Mravenčí	metanová	formicum	formiát
CH ₃ COOH	Octová	etanová	aceticum	acetát
CH ₃ CH ₂ COOH	Propionová	propanová		propionát
CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	Máselná	butanová		butyrát
(CH ₃) ₂ CHCOOH	Isomáselná	isobutanová		isobutyřát
CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	Valerová	pentanová		valerát
CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	Palmitová	hexadekanová		palmitát

Ustav lékařské biologie a laboratorní diagnostiky,
1. lékařská fakulta, Univerzita Karlova v Praze a Všeobecná fakultní nemocnice v Praze, 2005 - 2014



Organické kyseliny

Organické kyseliny, dělí se na jednosytné a vícesytné (s více než jednou -COOH) skupinou
= monokarboxylové, **dikarboxylové**, trikarboxylové...

Dikarboxylové kyseliny

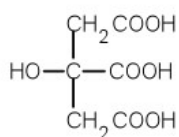
Vzorec	Triviální název kyseliny - česky	Systematický název kyseliny - česky	Latinský název kyseliny - acidum	název soli
HOOC-COOH	šřávelová	1,2-ethandiová	oxalicum	oxalát
HOOC-CH ₂ -COOH	malonová	propan-1,3- diová	malonicum	malonát
HOOC-(CH ₂) ₂ - COOH	jantarová	butan-1,5- diová	succinism	sukcinát
HOOC-(CH ₂) ₃ - COOH	glutarová	pentan-1,5- diová	glutamicum	glutarát
	maleinová	cis-but-2-en- 1,5-diová		maleinát
	fumarová	trans-but-2-en- 1,5-diová		fumarát
	ftalová	o-benzendiová		ftalát

Ústav lékařské biochemie a laboratorní diagnostiky, 1. lékařská fakulta, Univerzita Karlova v Praze a Všeobecná fakultní nemocnice v Praze, 2008 - 2014

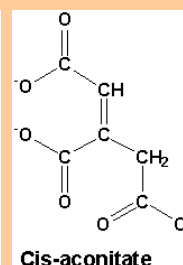
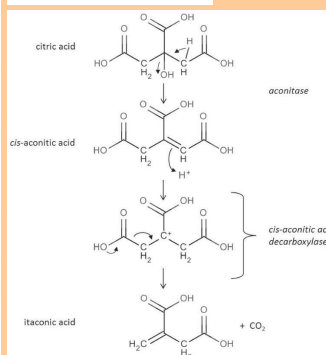


Organické kyseliny

Organické kyseliny, dělí se na jednosytné a vícesytné (s více než jednou -COOH) skupinou
= monokarboxylové, dikarboxylové, **trikarboxylové**...



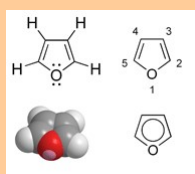
kyselina citronová



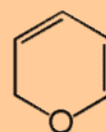
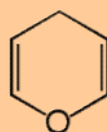
kyselina akonitová

Heterocyklické sloučeniny

Tyto látky obsahují uzavřené řetězce (cykly), v nichž se vedle uhlíkových atomů vyskytují i atomy jiných prvků, zejména síry, kyslíku a dusíku. Heterocyklické sloučeniny vytvářejí nejčastěji pětičlenný nebo šestičlenný cyklus. Pro heterocyklické názvy se nejčastěji používá historických názvů.



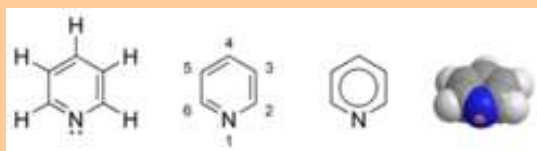
Furan a tetrahydrofuran



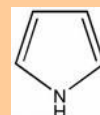
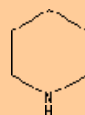
pyran

Heterocyklické sloučeniny

Tyto látky obsahují uzavřené řetězce (cykly), v nichž se vedle uhlíkových atomů vyskytují i atomy jiných prvků, zejména síry, kyslíku a dusíku. Heterocyklické sloučeniny vytvářejí nejčastěji pětičlenný nebo šestičlenný cyklus. Pro heterocyklické názvy se nejčastěji používá historických názvů.

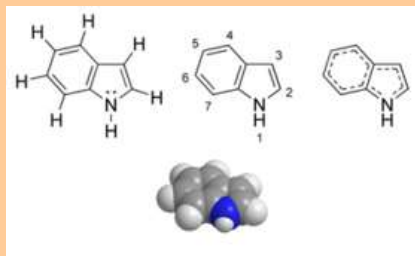


pyridin



piperidin pyrrol

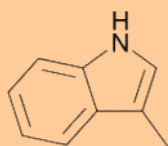
Heterocyklické sloučeniny



Indol

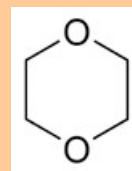
Je součástí řady významných biologicky aktivních látek

Tryptofan, serotonin, melatonin, LSD, auxin

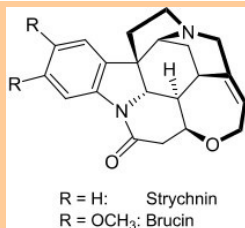
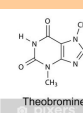
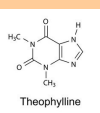
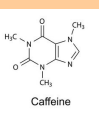
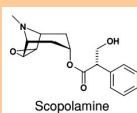
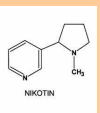
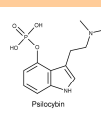
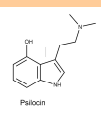
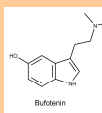
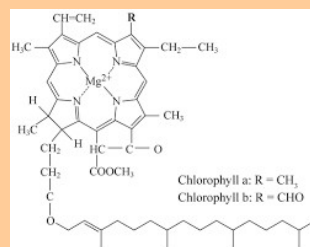
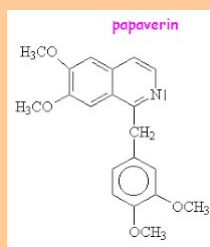
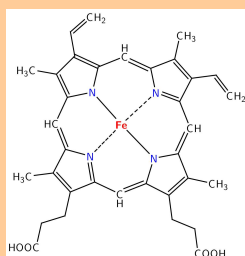


3-methylindol (*skatol*)

dioxan



Heterocyklické sloučeniny – další příklady přírodních látek

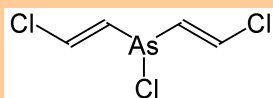


Organokovové sloučeniny

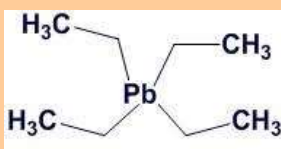
Jde o sloučeniny organických látek s kovy. V organické syntéze v chemii jsou velmi časté **organohorečnaté sloučeniny** (Grignardovy činidla). Z dalších je obecně známo tetraethylolovo (antidetonační přísada do motorových paliv).

Victor Grignard (vpravo) – 1912 Nobelova cena za chemii

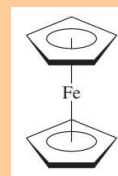
V biologii (resp. toxikologii) se nejčastěji setkáváme s organokovovými sloučeninami při studiu akumulace kovů a studiu metabolismu vzniklých sloučenin.



Lewisit je organická sloučenina arsenu odvozená od arsanu. Vyráběla se v USA a Japonsku jako chemická zbraň (zpuchýřující). Čistý lewisit je kapalina bez barvy a zápachu, nečistý má však žlutou až hnědou barvu a specifický pach, který byl popisován jako vůně pelargonii.

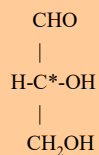


Tetraethylolovo je organokovová sloučenina, která se používala jako antidetonační přísada do motorových benzínů. Jako antidetonátory se dnes kromě ferrocenu používají např. organokovové sloučeniny manganu, aromatické aminy či halogenidy přechodných kovů.

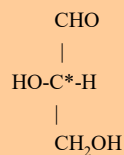


Monosacharidy

Odvozeny jsou od glyceraldehydu, který může být buď pravotočivý nebo levotočivý (obsahuje asymetrický uhlík, jde o látku opticky aktivní):



D-glyceraldehyd

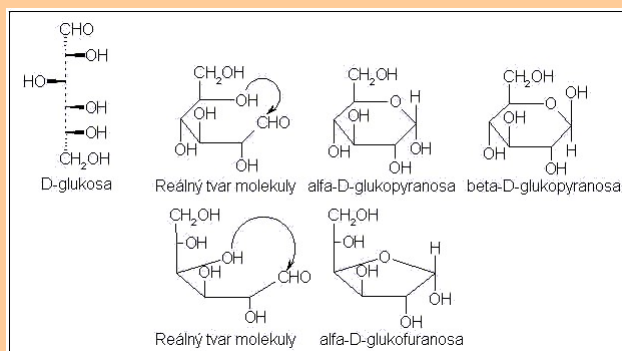


L-glyceraldehyd

Všechny monosacharidy, které mají na posledním asymetrickém uhlíku skupinu -OH otočenou doprava, se zařazují do generické řady D.

Monosacharidy

Pro sacharidy obecně se spíše než Fischerovy rovinné vzorce používají Haworthovy projekční perspektivní vzorce:



Příklady monosacharidů:

Triosy: D-glyceraldehyd

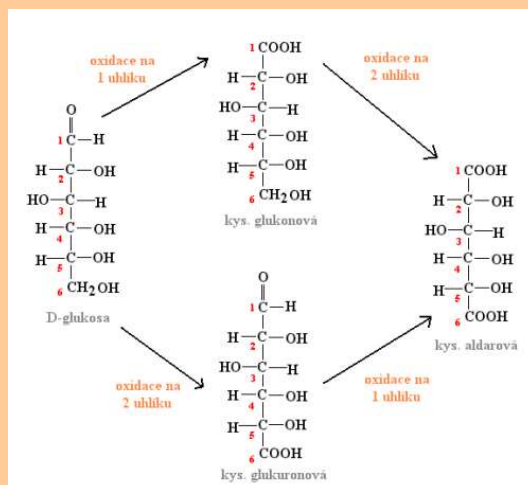
Tetrosoy: erythrosa, threosa

Pentosy: L-arabinosa, obsažená např. v arabské klovatině, D-xylosa, součást houbových i rostlinných buněčných stěn

Hexosy: dělíme na aldohexosy (od aldos) a ketohexosy (od ketos).

Nejdůležitější aldohexosou je D-glukosa, nejdůležitější ketohexosou je D-fruktosa. Další např. galaktosa, mannosa atd.

Charakteristická reakce monosacharidů:



Jelikož obsahují karbonylovou skupinu, budou mít pravděpodobně redukční účinky, tedy budou se sami oxidovat na karboxylovou skupinu. Důkaz redoxních dějů se provádí reakcí s Tollensovým (redukuje se Ag) a Fehlingovým činidlem (redukuje se Cu₂O).

Vznikají tzv. cukerné kyseliny.

Disacharidy a polysacharidy:

Maltóza – sladový cukr

Vzniká spojením 2 glukosových jednotek (dehydratací), vazba α(1→4), je tedy redukující. Získává se hydrolyzou škrobu (sladování ječmene, ústa + potrava - ptyalin). Slad se dává do piva; po naklíčení ječmene dochází ke štěpení škrobu na disacharidy (maltózu).

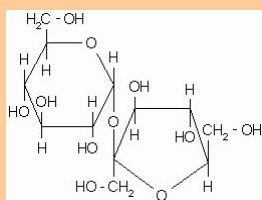
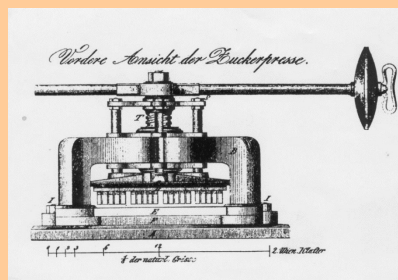
Laktóza – mléčný cukr

Vzniká spojením glukosy + galaktosy (α D glukopyranosa a β D galaktopyranosa), vazba β (1→4). Je obsažen v mléce savců 4 až 7 % (kravské 4,8%, lidské 6%); vzhledem k tomu je mléko vydatný zdroj energie. Je pravotočivá, redukuje Fehlingovo činidlo. Laktasa (enzym štěpící laktózu) u některých dospělých chybí a tím pádem je pro ně laktosa nestravitelná.

Sacharóza – třtinový cukr

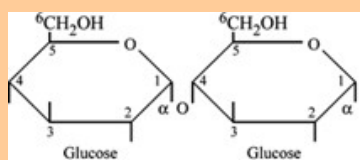
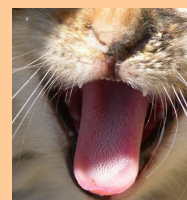
Říká se mu řepný, třtinový cukr, prostě ten „běžný“ cukr. Je to neredukující disacharid, vznikající z glukosy a fruktosy (α – D – glukopyranosa a β – D – fruktofuranosa), vazba α, β (1→2). Vyskytuje se ve všech rostlinách, je to nejrozšířenější disacharid. Je to bezbarvá, krystalická, dobře rozpustná látka, jejím zahříváním vzniká karamel. Reakcí s hydroxidem vápenatým vzniká sacharát vápenatý, který je také rozpustný. Je pravotočivá. Hydrolyzou získáváme směs glukosy a fruktosy (ta je levotočivá, mění se optické vlastnosti), vzniká invertní cukr. Hydrolyzuje se tedy glykosidická vazba. Také se vyskytuje v medu, tedy jako směs glukosy a fruktosy.

Disacharidy – sacharóza

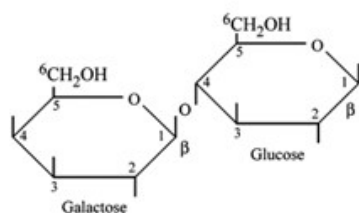


Sladivost cukrů (sacharidů):

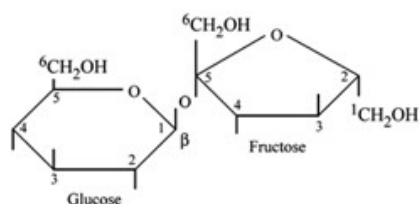
Sacharóza	1
Fruktóza	1,7
Glukóza	0,8
Aspartam, u.s.	200



- Maltose: Use in brewing
- Glucose and Glucose



- Lactose: Transport Sugar in Milk
- Glucose and Galactose



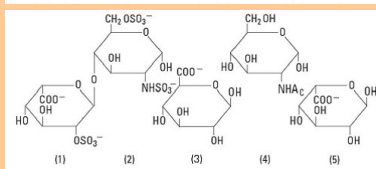
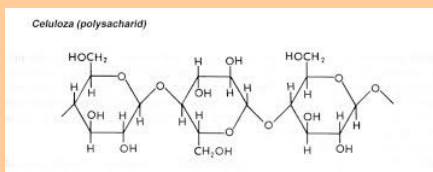
- Sucrose: Transport Sugar in Plants
- Glucose and Fructose

Disacharidy a polysacharidy:

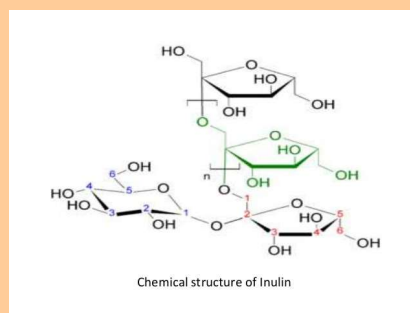
Polysacharidy jsou polymerní sacharidy. Jsou tvořeny monosacharidovými jednotkami, které jsou spojeny glykosidovou vazbou. Často jsou amorfni, nerozpustné ve vodě a nemají sladkou chuť.

Pokud semolekula polysacharidu skládá pouze z jednoho druhu monosacharidových jednotek, jedná se o **homopolysacharid**. V opačném případě hovoříme o **heteropolysacharidech**.

Polysacharidy lze popsat obecným vzorcem $C_n(H_2O)_{n-1}$, proto se dříve nazývaly **karbohydráty**. V přírodě jsou tyto látky velmi rozšířené. Mezi nejběžnější zástupce polysacharidů patří škrob, glykogen, celulóza, inulin, heparin, chitin aj.



heparin

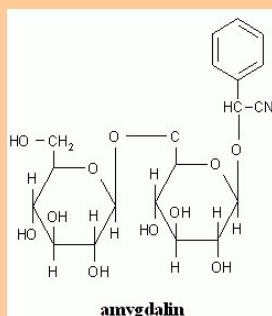


Chemical structure of Inulin

Cukerné deriváty:

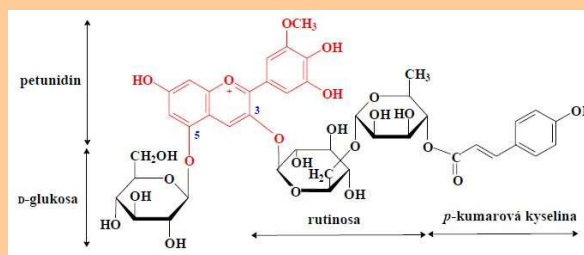
Nejdůležitější jsou aminocukry, cukerné kyseliny, glykosidy, popř. dikarbonylové cukry a další.

Glykosidy jsou deriváty sacharidů, vznikající náhradou hydroxylové poloacetalové (hemiacetalové) nebo poloketalové (hemiketalové) skupiny buď jiným cukerným nebo necukerným radikálem (zbytkem).

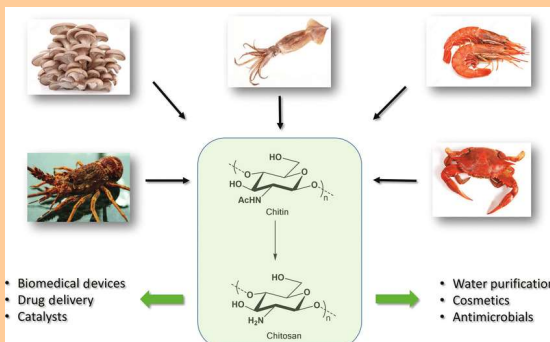
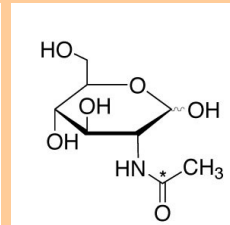
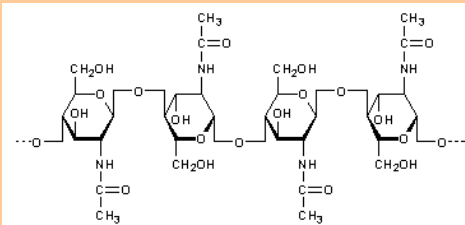


amygdalin

Dole **petanin** (u červených odrůd brambor):



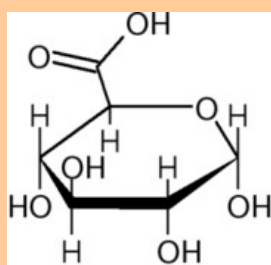
aminocukry, např. *N*-acetyl-glukosamin



N-acetyl-glukosamin (vpravo nahoře) je základní jednotka strukturního polysacharidu chitinu (buněčná stěna hub, hmyzu); nahoře uprostřed.

Objevil jej v roce 1811 Henri Braconot (vlevo nahoře) při vaření žampionů (*Agaricus* sp.) v louhu a nazval „fungine“

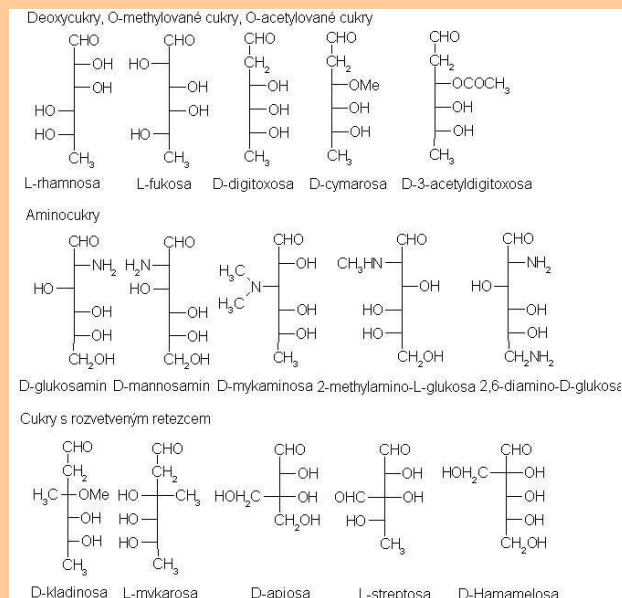
cukerné kyseliny, např. *glukuronová kyselina*



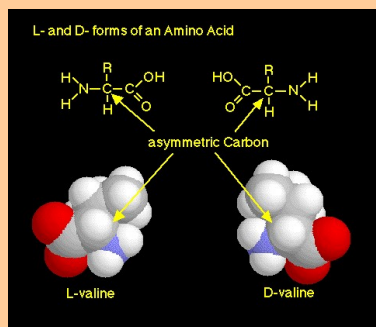
Velmi dobře rozpustná ve vodě, vstupuje do konjugací reakcí, má význam při detoxikaci organismu (převážně v ledvinách). Kyselina glukuronová byla poprvé izolována z moči – z čehož je odvozen i její název (*urina* – latinsky moč).

Kyselina glukuronová, nejběžnější konjugací činidlo, musí být před samotnou konjugací nejdříve aktivována pomocí UTP – vzniká UDP-glukuronát. Až v této formě reaguje s molekulou xenobiotika, konjugaci katalyzuje UDP-glukuronyltransferáza. Připojení se uskutečňuje skrze atom kyslíku (O-glukuronidy) či dusíku (N-glukuronidy). Jako konjugáty s kyselinou glukuronovou se vylučují i endogenní látky, např. bilirubin či steroidy.

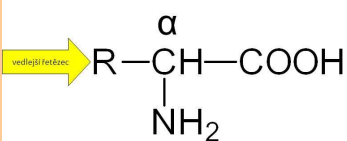
Další cukerné deriváty:



Aminokyseliny:



Obecný vzorec α -aminokyseliny

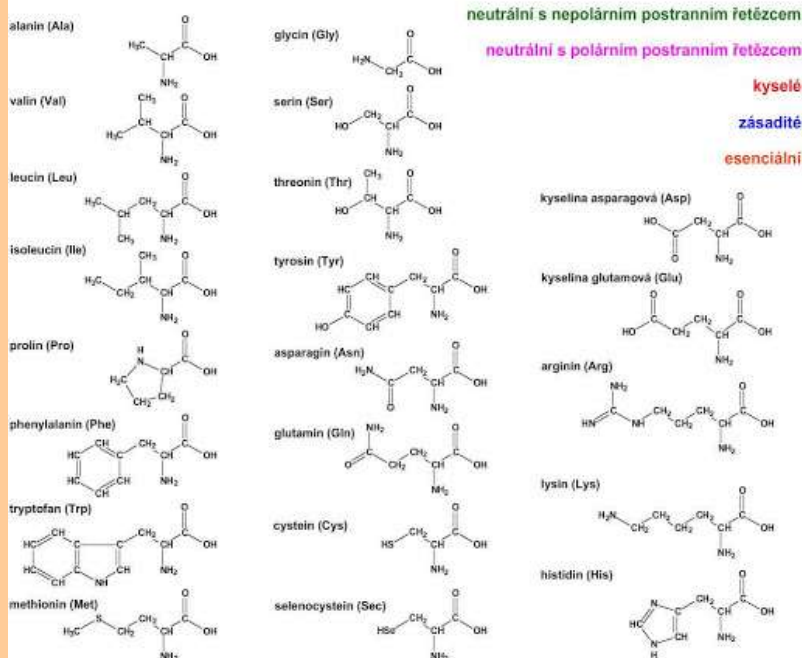


POZOR! α -uhlík je C2

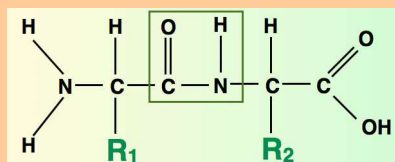
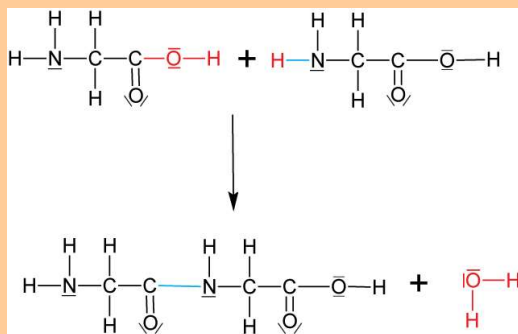
7

Ačkoliv existuje mnoho aminokyselin, v biochemii figurují pouze **α -L-aminokyseliny** (α -D-AMK se v přírodě prakticky nevyskytují s výjimkou buněčných stěn bakterií a některých antibiotik). Písmeno α zde značí, že hlavní funkční skupiny jsou vázány na α -uhlík, na kterém je dále navázán jeden atom vodíku a postranní řetězec aminokyseliny (na obrázku označen písmenem R). α -uhlík je tím pádem také chirální uhlík. Neobvyklou strukturu má aminokyselina prolin, jehož -NH_2 skupina je na α -uhlíku zacyklená s postranním řetězcem a obsahuje tedy sekundární amin. Glycin jako jediná biogenní aminokyselina není opticky aktivní, neboť kvůli přítomnosti dvou vodíků na α uhlíku má rovinu symetrie (nemůže se tedy rozlišit D- a L-glycin).

Přehled základních aminokyselin



Aminokyseliny, peptidy a bílkoviny



Peptidy mohou být také mj. součástí hormonů, toxinů či antibiotik:
 insulin, oxytocin, glukagon (H)
 penicilin, bacitracin (AB)
 falloidin, amanitin (toxiny muchomůrek)
 kardiotoxin (kobří jed)

V proteinech jsou aminokyseliny vzájemně vázány aminoskupinami –NH₂ a karboxylovými skupinami –COOH amidovou vazbou –NH–CO– (amidy), která se v případě proteinů nazývá peptidová vazba.

Podle počtu aminokyselin, které jsou v molekule takto navázány, rozlišujeme

- * oligopeptidy (obsahují 2–10 aminokyselin)
- * polypeptidy (obsahují 11–100 aminokyselin, podle některých zdrojů 11–50 aminokyselin)
- vlastní bílkoviny – proteiny (více než 100 aminokyselin, podle některých více než 50 aminokyselin).

Více v přednášce z biochemie.

Tento materiál je určen pouze pro výuku studentů.

This presentation has been scheduled for educational purposes only.

Pokud má někdo dojem, že použité obrázky (jiné než moje vlastní) jsou kryty copyrightem, necht' mi dá vědět.

If somebody believes, that pictures or figures in this presentation are covered by copyright, please let me know.

Jiří Gabriel (gabriel@biomed.cas.cz)