

19. Karbonylové sloučeniny, izoprenoidy, alkaloidy

- Karbonylové sloučeniny

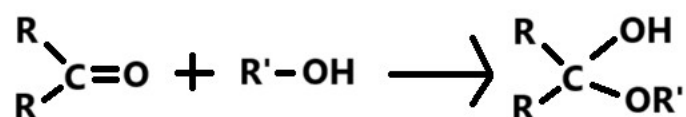
- Obsahují vazbu C=O
- **Oxoskupina**
 - Karbonylová skupina je natolik polární, že ovlivňuje i uhlíky, které jsou v řetězci dále od sebe a zvyšuje tím jejich kyselost a umožňuje snadnější štěpení
 - Karbonylová skupina je polární, π -elektrony se přesunují směrem k elektronegativnějšímu kyslíku
 - Na atomu uhlíku vzniká parciální kladný náboj a na atomu kyslíku vzniká parciální záporný náboj
 - Karbonylová skupina je velmi reaktivní, často probíhá nukleofilní adice, při níž se nukleofilní činidlo váže na uhlík a na kyslík se připojuje proton
- **Vlastnosti**
 - Nižší aldehydy i ketony jsou kapaliny (formaldehyd je plyn), vyšší jsou pevné látky
 - Mají vyšší teploty varu než příslušné nenasycené uhlovodíky, ale nižší než odpovídající alkoholy, netvoří vodíkové vazby
 - Nižší aldehydy a ketony jsou ve vodě rozpustné, rozpustnost klesá s rostoucí molekulovou hmotností
 - Dobrým rozpouštědlem aldehydů a ketonů je ethanol a diethylether
 - Nižší aldehydy pronikavě zapáchají, vyšší aldehydy a některé ketony mají příjemnou vůni (ovocnou nebo květinovou)
- **Význam**
 - Jsou významné pro metabolismus
 - Vyskytují se v přírodě jako složky chuťových látek a vonných silic
- **Příprava aldehydů a ketonů**
 - Připravují se oxidací alkoholů
 - Oxidací primárních alkoholů vznikají aldehydy
 - Oxidací sekundárních alkoholů vznikají ketony
 - Průmyslová výroba probíhá hydrogenační reakcí primárních alkoholů za přítomnosti mědi nebo stříbra jako katalyzátoru
 - Ketony lze připravit adicí vody na homology acetylenů
 - Symetrické ketony lze připravit suchou destilací vápenatých nebo barnatých solí karboxylových solí
 - Aromatické aldehydy se připravují oxidací aromatických uhlovodíků s postranním řetězcem, pokud řetězec delší vznikají ketony
 - Karbonylové sloučeniny lze také připravit hydrolýzou dihalogenderivátů, kde je meziproduktem nestabilní dihydroxyderivát, který ze sebe odštěpuje vodu
- **Oxidace a redukce karbonylových sloučenin**
 - Oxidací aldehydů vznikají karboxylové sloučeniny
 - Oxidace ketonů je náročnější, řetězec se rozštěpí na dvě karboxylové kyseliny
 - Redukcí aldehydů vznikají primární alkoholy
 - Redukcí ketonů vznikají sekundární alkoholy

○ **Důkaz aldehydické nebo ketonické skupiny**

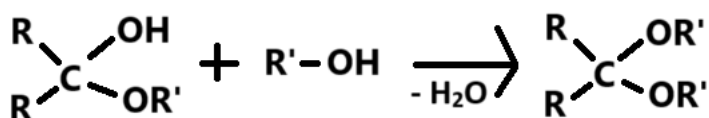
- Oxidační reakce za přítomnosti Fehlingovým/Tollensovým činidlem
- Fehlingovo činidlo
 - Roztok vinanu sodno-draselného, hydroxidu sodného a modré skalice, která má modré zbarvení se v reakci zbarví na červenou až červenohnědou barvu
- Tollensovo činidlo
 - Dusičnan stříbrný a amoniaku, který obsahuje stříbrné kationty, které se při zahřátí vyredukuje na stříbro

○ **Aldehydy**

- Koncovky: -al, -karbaldehyd
- Aldolová kondenzace – spojením 2 aldehydů a odštěpuje se voda nebo jednoduchý alkohol a vzniká aldol
- **Poloacetal a acetal**
 - Kyselá katalyzovaná reakce aldehydu s alkoholem povede ke vzniku poloacetalu, tato reakce se dá znovu opakovat a vzniká acetal



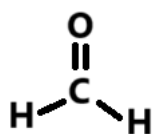
•



•

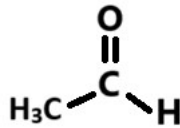
- Acetaly jsou stálé v alkalickém prostředí
- Využívají se k ochraně aldehydové skupiny při reakcích v alkalickém prostředí
- **Zástupci**
 - Formaldehyd – methanal

- Jediný plyn karbonylových sloučenin
- Má štiplavý zápach a je rozpustný ve vodě
- Používá se k dezinfekci a při katalytické oxidaci methanolu a při výrobě fenolformaldehydových pryskyřic – bakelit
- Jeho 45% roztok se nazývá formalín

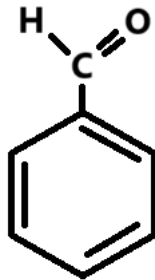


○

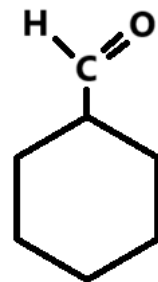
- Acetaldehyd – ethanal
 - Vyrábí se adicí vody na acetylen
 - Tvoří výbušné páry
 - Používá se na výrobu kyseliny octové, parfémů
 - Působením chlorovodíku polymeruje na paraldehd, který se užívá v lékařství jako sedativum
 - Působením plynného chlorovodíku polymeruje na methaldehyd, který je součástí tuhého lihu, který se používá v turistických vaříčích



-
- Benzaldehyd
 - Voní po hořkých mandlích
 - Je součástí mandlí a je obsažen v peckách broskví
 - Kapalina, která je těžko rozpustná ve vodě
 - Vzniká při kvašení peckového ovoce



-
- Cyklohexankarbaldehyd
 - Karbonylová skupina je vázaná přímo na cyklický skelet



○

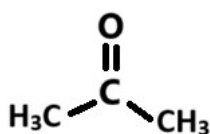
○ Ketony

- Koncovka: -on

- **Zástupci**

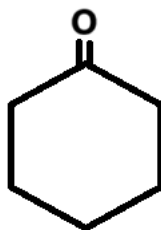
- Aceton – propanon

- Bezbarvá jedovatá kapalina s typickým zápachem
- Tvoří výbušné páry
- Vzniká oxidací 2-propanolu nebo metabolismu tuků v těle
- Používá se jako rozpouštědlo nátěrových hmot, při výrobě plastů a ve farmaceutickém průmyslu



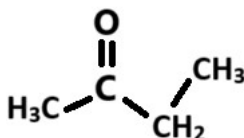
-
- Cyklohexanon

- Bezbarvá olejovitá kapalina vonící po mátě peprné
- Vyrábí se oxidací cyklohexanu nebo cyklohexanolu
- Používá se na výrobu plastů



-
- Butanon

- Bezbarvá kapalina, má ostrou sladkou vůni připomínající karamel a aceton

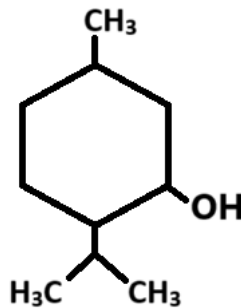


-

- Izoprenoidy

- Velmi pestrá skupina látek
- Přírodní látky vznikající v rostlinných a živočišných organismech
- Jejich základní stavební jednotkou je izopren (2-methylbuta-1,3-dien)
- Jednotky izoprenu lze spojovat do různě dlouhých řetězců
- **Terpeny**
 - Přírodní sloučeniny obsažené hlavně v rostlinách
 - Patří mezi sekundární metabolity tvořící se v organismu odbouráváním některých látek
 - **Vlastnosti**
 - Mají lipofilní charakter (jsou rozpustné v tucích)

- Z chemického hlediska jde o uhlovodíky nebo jejich kyslíkaté deriváty, mohou být acyklické i cyklické
- **Monoterpeny (2 jednotky)**
 - Těkavé, vonné látky obsažené v silicích, pro svou příjemnou vůni využívané k výrobě parfémů
 - **Zástupci**
 - Menthol
 - Je součástí silice máty peprné



- Myrcen
 - Je obsažen ve vavřínové silici
- Geraniol
 - Byl izolován z růžového oleje
- Citral
 - Je součástí citronové silice
- Limonen
 - Je obsažen v citronové a pomerančové silici
- Kafr
 - Je obsažen ve dřevě kafrovníku
 - Má typickou vůni
 - Uplatňuje se v lékařství a při výrobě umělých hmot (celuloid)
- Pinen
 - Je jedním z nejvýznamnějších a nejrozšířenějších terpenů
 - Jeho hlavním zdrojem je borovicová silice (terpentýn)
- **Seskviterpeny (3 jednotky)**
 - Jsou součástí éterických olejů, nacházejí se v řadě rostlin
 - **Zástupci**
 - Farnesol
 - Je rozšířený, obsažený v různých silicích
 - Humulen
 - Je součástí chmelové silice
 - Kyselina abscisová
 - Je přítomna v rostlinných tkáních
 - Způsobuje stárnutí a opadávání listů
 - Působí jako inhibitor růstu

- **Diterpeny (4 jednotky)**
 - Fytol
 - Je ve formě esteru součástí molekuly chlorofylu
 - Vitamin A
 - Vitamin A₁ (retinol) je součástí zrakových pigmentů a vzniká štěpením tetraterpenu β-karotenu
- **Triterpeny (6 jednotek)**
 - Skvalen
 - Je obsažen ve žraločím tuku
 - Společně s lanosterolem jsou meziprodukty metabolismu steroidů
- **Tetraterpeny (8 jednotek)**
 - Nejvýznamnější jsou přírodní barviva karotenoidy (žluté, oranžové až červené)
 - β-karoten
 - Provitamin vitamínu A
 - Lykopen
 - Červené barvivo rajčat
- **Polyterpeny (vysoký počet jednotek)**
 - Kaučuk
 - Nejvýznamnější přírodní látka ze zástupců polyterpenů
 - Je elastický, získává se ve formě koloidního roztoku tzv. latexu z některých tropických rostlin
 - Používá se v gumárenském průmyslu
 - Gutaperča
 - Izomer kaučuku, není elastická
 - Získává se z tropických stromů
 - Používá se v elektrotechnice jako izolátor, v zubním lékařství na výplně kořenových kanálků zubů
 - Dříve se používala na výrobu golfových míčků
- **Steroidy**
 - Přírodní fyziologicky účinné látky rostlinného i živočišného původu
 - Někdy bývají řazeny mezi lipidy jako tzv. izoprenoidní lipidy
 - Jsou odvozeny od základní skeletu cyklopentanoperhydrofenanthrenu neboli steranu
 - U většiny steroidů jsou v poloze 10 a 13 methylové skupiny, v poloze 17 může být kyslíkatá skupina nebo uhlovodíkový zbytek s 2-10 atomy uhlíku
 - **Vlastnosti**
 - Jsou to bezbarvé, krystalické látky, dobře rozpustné v organických rozpouštědlech
 - Mají významnou biologickou funkci v organismech
 - Z chemického hlediska jde o uhlovodíky, alkoholy, ketony, karboxylové kyseliny

- **Zástupci**
 - **Steroly (steroidní alkoholy)**
 - Zoosteroly
 - Steroly živočišného původu
 - Cholesterol
 - Nejvýznamnější, vyskytuje se volně i v podobě esteru ve všech tkáních (hlavně v mozku a míše)
 - Je součástí buněčných membrán
 - Je výchozí látkou pro syntézu steroidních hormonů a žlučových kyselin
 - Jeho derivát 7-dehydrocholesterol se působením UV záření na pokožku mění na vitamin D₃ (cholecalciferol)
 - Fytosteroly
 - Steroly rostlinného původu
 - Ergosterol
 - Je přítomný v kvasnicích a jeho ozářením UV zářením vzniká vitamin D₂ (ergocalciferol)
 - **Žlučové kyseliny**
 - Vznikají v játrech z cholesterolu
 - Ve formě solí jsou součástí žluči a slouží jako emulgátory tuku usnadňující jeho vstřebávání ve střevě
 - V lidské žluči je nejvíce zastoupena kyselina cholová
 - **Steroidní hormony**
 - **Pohlavní hormony**
 - Steroidy produkované pohlavními žlázami za stimulace hormonů hypofýzy kontrolují pohlavní pochody a vznik sekundárních pohlavních znaků
 - Estrogeny
 - Jsou ženské pohlavní hormony, vylučované vaječníky
 - Řídí menstruační cyklus a vývoj sekundárních pohlavních znaků
 - Př. estradiol
 - Gestageny
 - Jsou ženské pohlavní hormony, vylučované žlutým tělískem
 - Připravují děložní sliznici pro zachycení oplodněného vajíčka a řídí těhotenství
 - Př. progesteron
 - Testosteron
 - Je mužský pohlavní hormon

- Ovlivňuje vývoj mužských pohlavních orgánů a sekundárních pohlavních znaků

- **Hormony kůry nadledvinek**

- Glukokortikoidy
 - Z nichž nejvýznamnější je kortisol podílející se na řízení metabolismu všech živin
- Mineralokortikoidy
 - Z nichž nejvýznamnější je aldosteron ovlivňující metabolismus sodíku

- **Steroidní glykosidy**

- Steroidní sloučeniny obsahující glykosidicky vázaný cukerný zbytek
- Významné jsou tzv. srdeční glykosidy, ovlivňující srdeční činnost, např. digitoxin

- **Alkaloidy**

- Sekundární metabolity rostlinného původu obsahující dusík (produkty odbourávání aminokyselin)
- Nevyskytují se volně, ale ve formě solí organických kyselin
- Často vykazují fyziologické účinky na živočišné organismy, ovlivňují především činnost nervové soustavy, a proto se využívají často v lékařství (vyrábějí se i synteticky) nebo se zneužívají jako drogy či jedy
- Složení alkaloidů je různé, tvoří chemicky jednotnou skupinu látek, ale téměř všechny alkaloidy obsahují dusíkatý heterocyklus
- Vyskytují se především v rostlinách čeledi mákovité, liliovité, lilkovité nebo pryskyřníkovité
- **Vlastnosti**
 - Mají slabě zásaditý charakter
 - Většinou jsou prudce jedovaté
 - Některé mají v malých množstvích povbudivý účinek
 - Mnoho z nich má narkotické účinky a opakované užití může vést k závislosti, jde o návykové látky (kodein, morfin)
- **Zástupci**
 - **Opiové alkaloidy**
 - Jejich směs se získává v surové formě jako opium, což je šťáva z nezralých makovic, z něj se získává např. papaverin, morfin, kodein
 - Papaverin
 - Využívá se v lékařství jako spasmolytikum (uvolňuje křeče)
 - Morfin
 - Slouží k tišení velkých bolestí
 - Je návykový, způsobuje zúžení zornic
 - Jeho derivátem je návyková polosyntetická droga heroin (diacetát morfinu)
 - Kodein
 - Používá se k tlumení kašle a je návykový
 - Připravuje se methylací morfinu

- **Tropanové alkaloidy**
 - Kokain
 - Získává se z kokového keře
 - Má anestetický účinek, působí rychlé znecitlivění, zvyšuje výkon, má krátkodobý účinek
 - Atropin
 - Je obsažen v rulíku zlomocném
 - Užívá se k tišení bolesti a očním lékařství (rozšiřuje zornice)
 - Skopolamin
 - Má obdobné účinky jako atropin
- **Námelové alkaloidy**
 - Námel je útvar, který vzniká v semeníku lipnicovitých rostlin působením parazitické houby paličkovice nachové
 - Obsahuje množství alkaloidů, jejichž strukturním základem je kyselina lysergová
 - Ergometrin
 - Amid kyseliny lysergové
 - Ergotamin
 - Dihydrognderivát kyseliny lysergové
 - Používá se k léčbě migrény
 - LSD
 - Diethylamid kyseliny lysergové
 - Jedná se o halucinogenní drogu
- **Ostatní alkaloidy**
 - Nikotin
 - Obsažený v listech tabáku, nejrozšířenější návyková droga
 - Má negativní vliv na žaludeční sliznici, krevní oběh a jiné orgány
 - Kofein
 - Obsažený v kávových bobech, kakaových bobech a čajových listech
 - Krátkodobě povzbuzuje organismus
 - Tvoří složku některých nealkoholických nápojů a léků
 - Chinin
 - Obsažený v kůře chininovníku
 - Je velmi hořký, je lékem proti malárii, přidává se do nápojů
 - Reserpin
 - Získává se z tropických rostlin
 - Používá se v lékařství proti vysokému krevnímu tlaku