

Nepolární organické látky

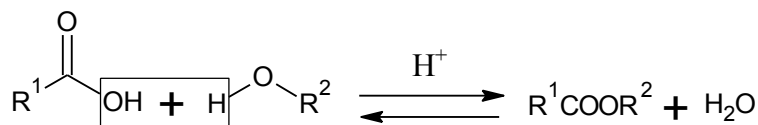
Estery - významná skupina přírodních látek

- vyskytují se např. v tucích a olejích
- připravují se tzv. **esterifikací**, reakcí karboxylové kyseliny s alkoholem

Esterová vazba - - CO-OR'

- výskyt také v nukleových kyselinách a dalších biologicky významných látkách

Esterifikace - probíhá pouze v kyselém prostředí (silné anorganické kyseliny, např. kyseliny sírové)



Lipidy = tuky

- ve všech rostlinných, živočišných organismech, v bakteriích, virech
- **hydrofobní charakter** - nerozpustné ve vodě, odpuzují vodu
- rozpustné v nepolárních rozpouštědlech - organické - benzen, toluen, xyleny, aceton
 - anorganické - sirouhlík C^{IV}S₂^{-II}
- tepelná izolace, regulace tepla, dlouhodobý zdroj energie, zásobárna energie, ochrana, ukotvení orgánů
- u rostlin - kutikulární ochrana
- ovlivňuje příjem vitamínů (A, D, E, K), hormonů, léčiv
- estery karboxylových kyselin a alkoholů (mastných kyselin - v tuku)
- **mastné kyseliny** vázané v lipidech:
 - nasycené nebo nenasycené
 - řetězec lineární, rozvětvený nebo cyklický
 - vždy sudý počet uhlíků (MK jsou v organismech syntetizovány z dvojuhlíkatých fragmentů)
- **lipidové alkoholy** - glycerol, aminoalkohol sfingosin, cholesterol
- lehčí než voda
- bezbarvé, bez zápachu
- funkce: zdroj energie (adipocyty)
 - regulace transportu látek
- **nasycené mastné kyseliny** - máselná - C₃H₇COOH
 - kapronová - C₅H₁₁COOH
 - palmitová - C₁₅H₃₁COOH
 - stearová - C₁₇H₃₅COOH
- **nenasycené mastné kyseliny**:
 - olejová - CH₃(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇COOH
 - linolová - 18C 18:2, Δ₉, 12
 - CH₃(CH₂)₄CH=CHCH₂CH=CH(CH₂)₇COOH
 - oktadeka-9,12-dienová kyselina (Z₉, Z₁₂)-dienová k.
 - linolenová - 18:3, Δ₉, 12, 15; 3 omega
 - arachidonová - 20:4, Δ₅, 8, 11, 14; 6 omega

- geometrická stereoizomerie nenasycených VMK - cis
- omega 3 nenasycené MK (PUFA omega 3) - nenasycené MK, které mají dvojnou vazbu mezi uhlíky na třetím místě od koncového methyly
- **esenciální MK** - neumíme si je vyrobit, získáváme ji z potravy, nepostradatelná, kyselina linolová
- **neesenciální MK** - mohou být syntetizovány v organismu, kyselina palmitová, stearová, olejová

Rozdělení lipidů

A) JEDNODUCHÉ

- karboxylová kyselina + alkohol - glycerol → **glyceridy** (tuky, oleje)
 - vyšší alkohol → **vosky**
- jednosytné nebo vícesytné alkoholy a mastné kyseliny

B) SLOŽENÉ

- **fosfolipidy** - PO_3^{3-}
- **glykolipidy** - sacharidy - mono, oligo, poly
- **lipoproteiny** - proteinové zbytky

1) Jednoduché lipidy

a) Glyceridy = acylglyceroly

- mastné karboxylové kyseliny:
 - přírodní - sudý počet uhlíků - syntéza a odbourávání z dvojuhlíkatých fragmentů
 - nevětvené, monokarboxylové
- alkohol - glycerol
- acetyl-CoA - vzniká odbouráváním živin - základ syntézy vyšších mastných kyselin
- $\text{CH}_3\text{-C=O}$
- **glycerol** - 3 sytný
 - monoacylglyceroly
 - diacylglyceroly
 - triacylglyceroly - nejčastější
 - neutrální tuky
 - tuky, oleje
- glyceridy podle zastoupení nasycených a nenasycených mastných kyselin:
 - **PEVNÉ** - loje (máslo, sádlo, lůj)
 - **KAPALNÉ** - oleje (převažují nenasycené MK)
 - olivový olej (80% kyseliny olejové)
- **reakce:**
 - **hydrolýza**
 - **kyselá** - vznikne glycerol + VMK (opak esterifikace)
 - **zásaditá** (alkalická) - vznikne sůl VMK (sodná, draselná = mýdlo) + glycerol
 - **zmýdelnění**
 - enzymová - lypáza - glycerol + VMK
 - ve dvanáctníku (tenké střevo)
 - **žluknutí** - oxidace, štěpení dvojných vazeb
 - vznikají nižší deriváty (aldehydy, ketony), nižší KK
 - působení mikroorganismů

- **ztužování tuků** - katalytická hydrogenace dvojných vazeb (Ni, Pt)
 - přeměna z dvojné vazby na jednoduchou, vznikají rostlinné tuky (margaríny)
 - přeměna z cis na trans
- **vysychání olejů** - oxidační polymerace = tvorba -O- můstků
 - nenasycené MK
 - dochází ke zrušení dvojných vazeb
 - dochází k přeměně olejů na pevnou a pružnou hmotu = fermeže
 - nátěrové hmoty (fermeže)
 - výroba linolea - lněný olej + korková moučka
 - přírodní

b) Vosky

- estery VMK (16) a vyšších **jednosytných alkoholů** (16-31)
- pevné konzistence, bílé až nažloutlé
- tvoří se v rostlinných i živočišných tělech
- mají hlavně ochrannou funkci
- **včelí vosk, ovocné vosky** - tvoří kutikulu, **lanolin** - na ovčí vlně, směsice látek, **vorvaňovina** (spermacet) - z lebky, rezonance hlasu
- **použití:** kosmetika, lékařství, výroba svíček, leštidla, pasty na dřevo, na parkety apod.

2) Složené lipidy

- obsahují: VMK

alkohol - glycerol, sfingosin

složka - k. trihydrogenfosforečná

- sacharid

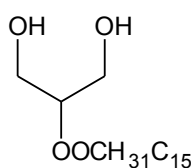
- AMK, protein

- **výskyt:** ve všech rostlinných a živočišných buňkách, nejvíce v biologicky aktivních tkáních a orgánech - mozek, srdce, mícha, játra, ledviny
- jsou složkou biomembrán
- mají polární (hydrofilní) a nepolární (hydrofobní) část

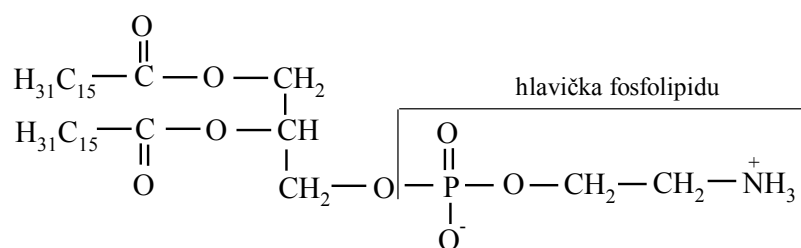
a) **Fosfolipidy** = fosfatidy

- biomembrána - fosfolipidová membrána
- diestery kyseliny trihydrogenfosforečné - trojsytná
- **alkohol** - **glycerol** (glycerolfosfatidy), **sfingosin** (sfingolipidy)
- **dusíkatá hydroxyloučenina** - cholin (lecitiny)
- micely - shluky molekul tenzidů dispergované v kapalném médiu
- jednou OH skupinou je esterifikován alkohol, 2. dusíkatým alkoholem
- **funkce:** emulgátory, umožňují transport tuků v organismu, součást buněčných membrán

2-palmitoyl glycerol



1,2-dipalmitoyl-3-fosfatidylethanolamin



b) Glykolipidy

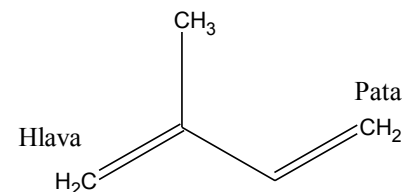
- součástí je sacharid - nejčastěji glukóza nebo galaktóza
- v nervové tkáni
- součástí buněčných membrán - receptory nebo antigeny
- **antigen** - vyvolají tvorbu protilátek
 - slouží k identifikaci buňky
 - na červených krvinkách - určení krevních skupin
- nepolární částí ukotveno v membráně

c) Lipoproteiny

- součástí je protein
- součástí membrán
- transportují hormony, léčiva, vitamíny
- HDL, LDL - cholesteroly
- **HDL** - vysokohutnostní cholesterol
 - slouží k vyčytávání cholesterolu a odvádění do jater
- **LDL** - nízkohutnostní cholesterol
 - transportuje do tkáně, dochází k rozpadu - ucpávání cév cholesterolovými pláty

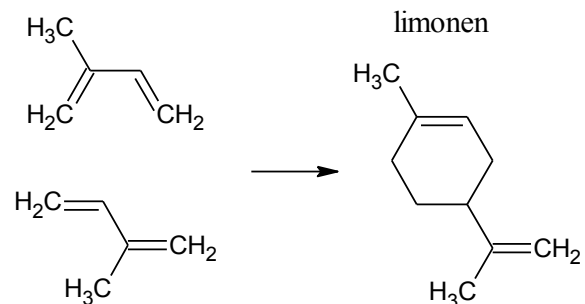
Terpeny = isoprenoidy

- isoprenoidy - terpeny, steroidy
- odvozeny od isoprenu (resp. isopentenylu $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$)
- spojením izoprenových jednotek vznikají terpeny
- dělíme je podle počtu isoprenových jednotek
- lipoidní - rozpustné v lipidech
 - podobný charakter jako lipidy (nepolární charakter)
- celistvý počet izoprenových jednotek - násobky 5 - terpeny (uhlovodíky) (terpenoidy - kyslíkaté deriváty terpenů - alkoholy, ketony, aldehydy, karboxylové kyseliny)
- steroidy



Terpeny

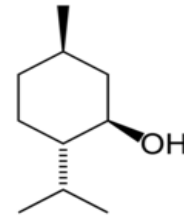
- 2 části isoprenu - s methylovou skupinou - hlava
 - opačná část - pata
- spojení hlav-pata - nejčastější
- limonen
- dochází k cykloadici - zacyklení
- **dělení terpenů:**
 - tvar řetězce - acyklické, cyklické
 - chemické složení - uhlovodíky, aldehydy, ketony, kyseliny
 - podle počtu izoprenových jednotek - monoterpeny (2), seskviterpeny (3), diterpeny (4), triterpeny (6), tetraterpeny (8), polyterpeny (mnoho)
- **výskyt terpenů:**
 - **silice** - těkavé vonící směsi terpenů
 - „éterické oleje“
 - v květech, listech, plodech
 - oxidací se získávají **pryskyřice** - tuhé, lepkavé, ochrana a desinfekce rostlin



- směs silic a pryskyřic - **balzámy**
- oddělení silic - destilace - **kalafuna** (destilační zbytek) - pevná látka
 - potírání smyčců, zabíjačky (zbavení štětín)

Monoterpeny

- **menthol** (OH) - mátová silice - aromatizování zubních přípravků, bonbónů, mastí
- **α a β - pineny** - terpentýnová silice - bicyklické terpeny
 - nátěrové hmoty, rozpouštědlo
 - k ochraně dřeva
 - z borovic
- **terpentýn** - destilací pryskyřice z borovic
 - skládá se z α a β - pineů
- **kalafuna**
- **kafr** - kastrová silice - prokrvení, prohřátí organismu
 - mast proti proleženinám
- **limonen** - citronová silice
- **kantharidin** - afrodiziakum (španělské mušky)
 - puchýřník lékařský



menthol

Seskviterpeny

- 15 uhlíků
- **humulen** - dodává pivu hořkou chuť a aroma, dezinfikuje ho
 - v chmelovém prášku lupulínu
- **azulen** - silice heřmánku - antibakteriální, protinádorové
- **myrcen** - v myrtě, jalovec
- **kyselina abscisová** - fytohormon, stárnutí a vegetační klid rostliny, COOH
- **lupulin**

Diterpeny

- **retinol** - vitamín A, v přírodě jako ester
 - provitamín - β -karoten (tetraterpen)
 - rozpustný v tucích
- **retinal** - vzniká oxidací retinolu
 - součást rodopsinu (v tyčinkách a čípcích):
 - rozklad na retinal a opsin - šíření do mozku
 - poté opět spojení - tma, v játrech se opět mění na cis, po ozáření se retinal z cis změní na trans - uvolnění - vzruch
- **fytol** - součást chlorofylu (porfirinová struktura) - přeměna energie na ATP
 - navázán esterovou vazbou
 - funkce v chlorofylu (chlorofyl obecně slouží k pohlcení záření - postup do vyšších excitačních vrstev - uvolnění energie - jde do ATP v membráně tylakoidu - fosfolipidová dvojvrstva - musí se napojit něčím nepolárním - k tomu slouží fytyl, jednoduše kotví chlorofyl v membráně tylakoidu nepolárním řetězcem)

Triterpeny

- **skvalen** - jaterní tuk žraloka

- prekurzor (základ) triterpenů a steroidů

Tetraterpeny (tetraterpenoidy)

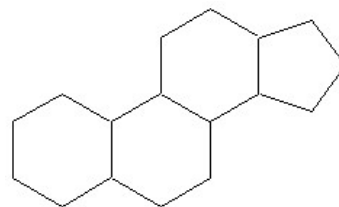
- polyenová barviva - velké množství konjugací - žlutá, oranžová, červená
- **karotenoidy:**
 - rostlinná barviva, rozpustná v tucích
 - **karoteny** - tvořeny uhlovodíkovými řetězci
 - oranžová, červená (až do fialova)
 - α , β , γ , **β -karoten** je provitaminem vitamínu A
 - šípek, mrkev (zde velká koncentrace), poprvé z mrkve
 - **lykopen** - v rajčatech, červené barvivo
 - **xantofyly** - derivát karotenu (často hydroxy)
 - lutein (=xantofyl) = základní
 - žlutý (listy, kanár, pampeliška, korpus lutenum - žluté tělísko, žlutá skvrna)
 - zeaxantin v kukuřici, astaxantin - krabi, raci, humři

Polyterpeny

- **kaučuk** - elastomer, surová forma latex (voda, cukry, bílkoviny, alkoholy, kaučuk)
 - kaučukovník - gumovník
 - geometrická izomerie na dvojných vazbách cis-kaučuk
 - v přírodě = latex (směs cukry, bílkoviny), surová forma
 - zpracování na **pryž** - **vulkanizace** - pomocí síry
 - **ebonit** - tvrdá pryč
- **gutaperča** - trans, z perčovníku, není elastická, elektroizolant
 - výplň kořenových zubních kanálků

Steroidy

- nemají celistvý počet izoprenových jednotek
- spíše v živočišné říši
- deriváty skvalenu
- struktura = steran („gonan“) - základní
- 4 skupiny: a) steroly
 - b) žlučová kyselina
 - c) steroidní hormony
 - d) steroidní glykosidy



steran

a) steroly

- **zoosteroly:**
 - **cholesterol** - živočišné, látka nutná pro tvorbu hormonů a vitamínu D
 - zpracovává tuky, může způsobit onemocnění srdce
 - HDL (protein, na který se cholesterol váže - snížení množství proteinu)
 - LDL
- **fytoosteroly:**
 - **ergokalciferol**
 - **ergosterol** - kvasnice, rostliny

b) žlučové kyseliny

- obsahují karboxylovou skupinu (-COOH)
- více OH skupin
- vznikají z cholesterolu
- sodné soli žlučových kyselin (součást žlučových kamenů)
- funkce emulgace (rozdrobení) tuků - snižuje povrchové napětí
- **kyselina cholová** - v hovězím dobytku, v člověku
- kyselina deoxycholová - o jednu OH skupinu méně

c) steroidní hormony

- nemají jasnou strukturu
- hormony produkované gonádami a kůrou nadledvin
- **pohlavní - testosteron** - produkován varlaty (buňkami Leydigovými)
 - mužské chování, mužské jednání, svalová hmota
 - anabolické svaly (syntéza bílkovin) - růst svalů
- **estrogeny** - estron, estradiol, estratriol, ...
 - ženské chování, sexualita, ukládání tuků
 - proliferace děložní sliznice
 - řídí menstruační cyklus (ovulační cyklus)
 - produkován v Graafově folikulu
- **progesteron** - produkován ve žlutém tělisku
 - gestageny
 - kastrace - gravidita
 - udržuje těhotenství
 - řídí sekreci
- **kortikoidy** - kůra nadledvin
 - **aldosteron** (mineralokortikoidy) - množství vody a Na^+ v těle
 - glukokortikoidy - **kortisol** - metabolismus sacharidů
 - rozkladný, protizánětlivý
- **kortikosterol**

- ekdyzon, neotenin

d) srdeční glykosidy (steroidní glykosidy)

- steroidní a cukerná část
- v rostlinách
- **využití:** travičství
lékařství
- **hlavní funkce:** posílení srdečního stahu (ne frekvenci)
- **digitoxin** - semena a listy naprstníku
- solamin - v čeledi lilkovitých, funkce - fungicidní, insekticidní
- bufalin - žlázy ropuch
- batrachin - šípový jed