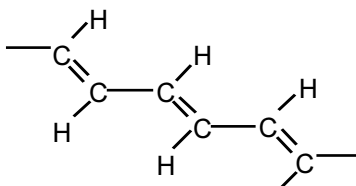


4 POLYENOVÁ A POLYMETHINOVÁ BARVIVA

4.1 Všeobecná charakteristika

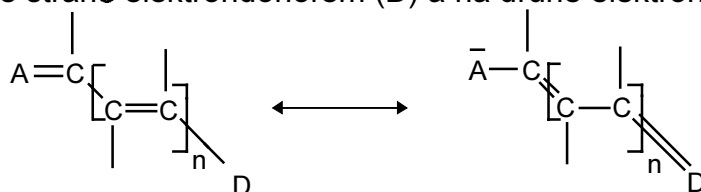
Tato barviva jsou charakterizována řetězcem methinových skupin, nebo-li systémem konjugovaných dvojných vazeb, které jsou obvykle za normálních podmínek v konfiguraci E (trans):



Ve smyslu vztahu mezi strukturou a barevností se jedná o nejjednodušší barviva. Uhlíkový atom může samozřejmě být také součástí uhlíkového či heterocyklického systému.

Nejdůležitější skupinou polyenových barviv jsou karotenoidy, které mají řetězec dvojných vazeb obvykle ukončený alifatickou nebo alicyklickou skupinou, která neovlivňuje elektronovou excitaci molekuly. Aby karoten absorboval záření ve viditelné oblasti spektra, je zapotřebí 22-ti methinových skupin (nebo-li 12-ti konjugovaných dvojných vazeb). Např. β -karoten má maximum absorpce 450 a 478 nm, $\epsilon = 135000 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ a k tomu 120000 shouldrů.

U polymethinových barviv je řetězec (na rozdíl od polyenových barviv) ukončen na jedné straně elektrondonorem (D) a na druhé elektronakceptorem (A):



kde centrální dvojice uhlíků se může opakovat $(\text{C}=\text{C})_n$. Přítomnost donoru a akceptoru na opačných koncích konjugovaného řetězce má silný bathochromní vliv. Například symetrické kationické polymethinové barvivo, kde $\text{D} = \text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{A} = \text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ a $n = 3$, má $\lambda_{\text{max}} = 519 \text{ nm}$ a $\epsilon = 207000 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Ze struktury polymethinových barviv lze vypočítat, že mají vždy lichý počet methinových skupin, zatímco karotenoidy mají vždy sudý počet methinových skupin.

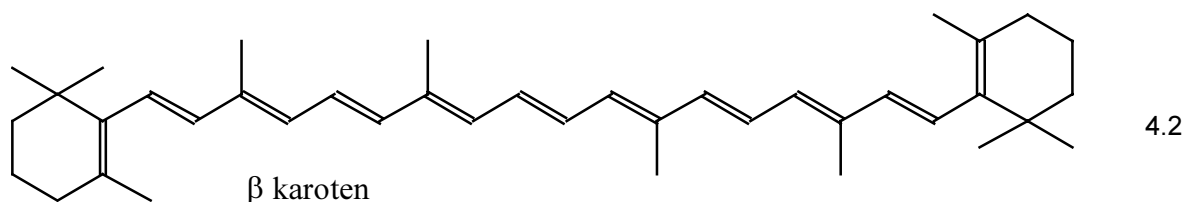
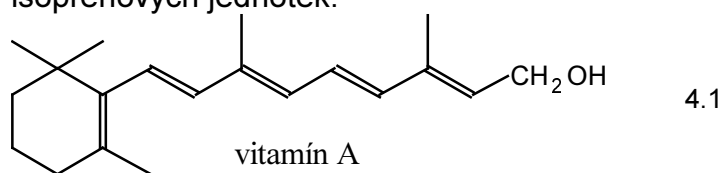
4.2 Karotenoidy

Karotenoidy jsou brilantní barviva (žlutě až oranže) vyskytující se prakticky jak u všech živočichů tak i rostlin. Odhad celkové produkce karotenoidů v přírodě činí okolo 100 miliónů tun za rok. Nejrozšířenějším karotenoidem je fukoxanthin (asymetrický derivát β karotenu), kterým hojně oplývají mořské řasy.

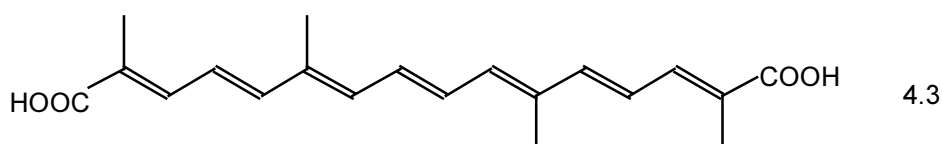
V rostlinách jsou účastny v zachycování světla, v transporu energie, v ochraně před zářením a také ve spouštění biosyntetických procesů.

U živočichů (včetně člověka) fungují jako provitaminy, fotoreceptory a antimutagenní látky.

Karotenoidy (4.1, 4.2) jsou založeny na tzv. isoprénových jednotkách. Např. vitamín A (4.1) se skládá ze 4 isoprénových jednotek a β karoten (4.2) z 8 isoprénových jednotek:

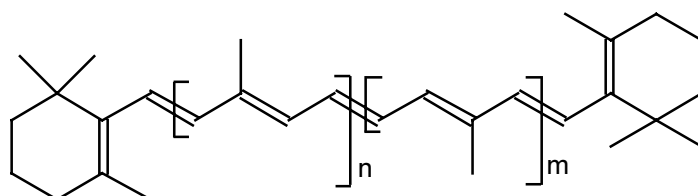


Hydrofilní koncové skupiny jsou přítomny u karotenoidů krocetinové série, kde jako příklad uvádíme krocetin (4.3):



Počet dvojných konjugovaných vazeb má samozřejmě vliv (bathochromní) na maximum absorpce karotenoidů (tabulka 4-1).

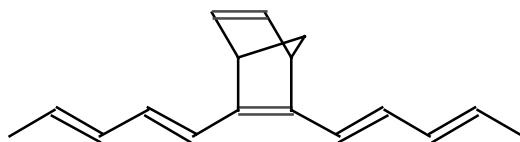
Tabulka 4-1. Vliv počtu dvojných vazeb na absorpci karotenoidů



m = n =	λ_{\max} (nm)
2	455
3	517
4	547
5	550

Pokud bychom měli řetězec s nekonečným počtem konjugovaných dvojných vazeb, potom limit absorpce činí 610 nm.

Velmi zajímavé je, že dojde-li k tzv. **homokonjugaci** řetězce dvojných vazeb s izolovanou dvojnou vazbou (např. pomocí norbornadienu), dojde k silnému bathochromnímu posunu obvykle o 30-40 nm (samozřejmě v porovnání s řetězcem konjugovaných dvojných vazeb o stejném počtu dvojných vazeb):



Biologická aktivita vitamínu A na člověka se udává v tzv. mezinárodních jednotkách (IU), kde 1g čistého vitamínu A odpovídá $3.33 \cdot 10^6$ IU. Co se týče provitamínu A, neexistuje pro něj oficiální definice. Americká asociace lékařů označuje provitamin A jako synonymum pro α , β nebo γ karoteny a pro kryptoxanthiny.

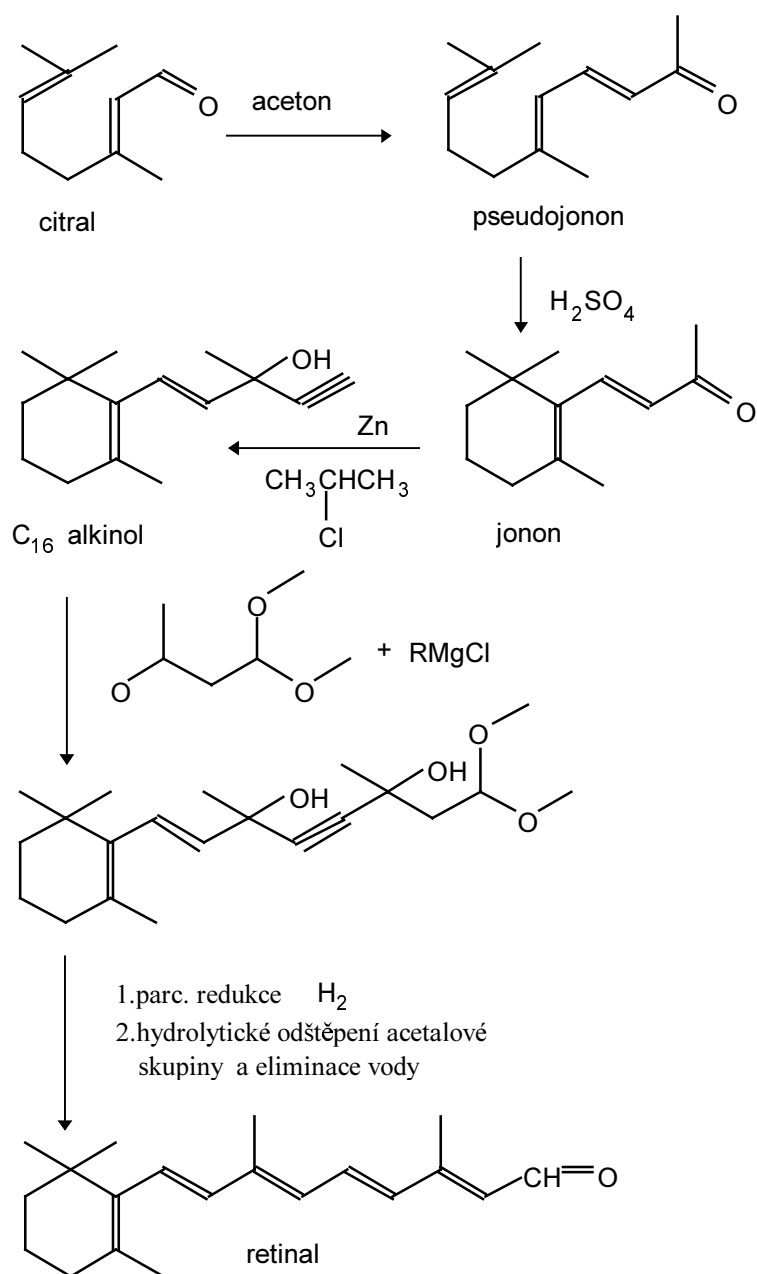
Člověk (muž 76 kg, žena 56 kg) potřebuje cca. 5000 IU na den. Následující tabulka 4-2 udává krátký přehled obsahu karotenoidů ve vybraných potravinách :

Tabulka 4-2. Obsah vitamínu A a provitamínu A ve vybraných potravinách

Potravina	Vitamin A (10 IU/100g)	Provitamin A (10 IU/100g)
máslo	3300	-
sýry	1100-1500	-
mléko (plnotučné)	140-160	-
mrkev		20000
špenát		10000

Ačkoli vitamíny A jsou široce rozšířeny v přírodě, žádný přírodní zdroj nemůže soutěžit se syntézou vitamínu A nebo β karotenu. Použití syntetických vitamínů A je hlavně v barvení potravin. Byla vypracována řada syntéz. Všechny jsou krásnou ukázkou alifatické chemie, trochu nezvyklou pro barváře přivyklé chemii aromatické.

Jedna ze syntéz (obrázek 4-1) vychází z β -jononu (známý v kosmetice).

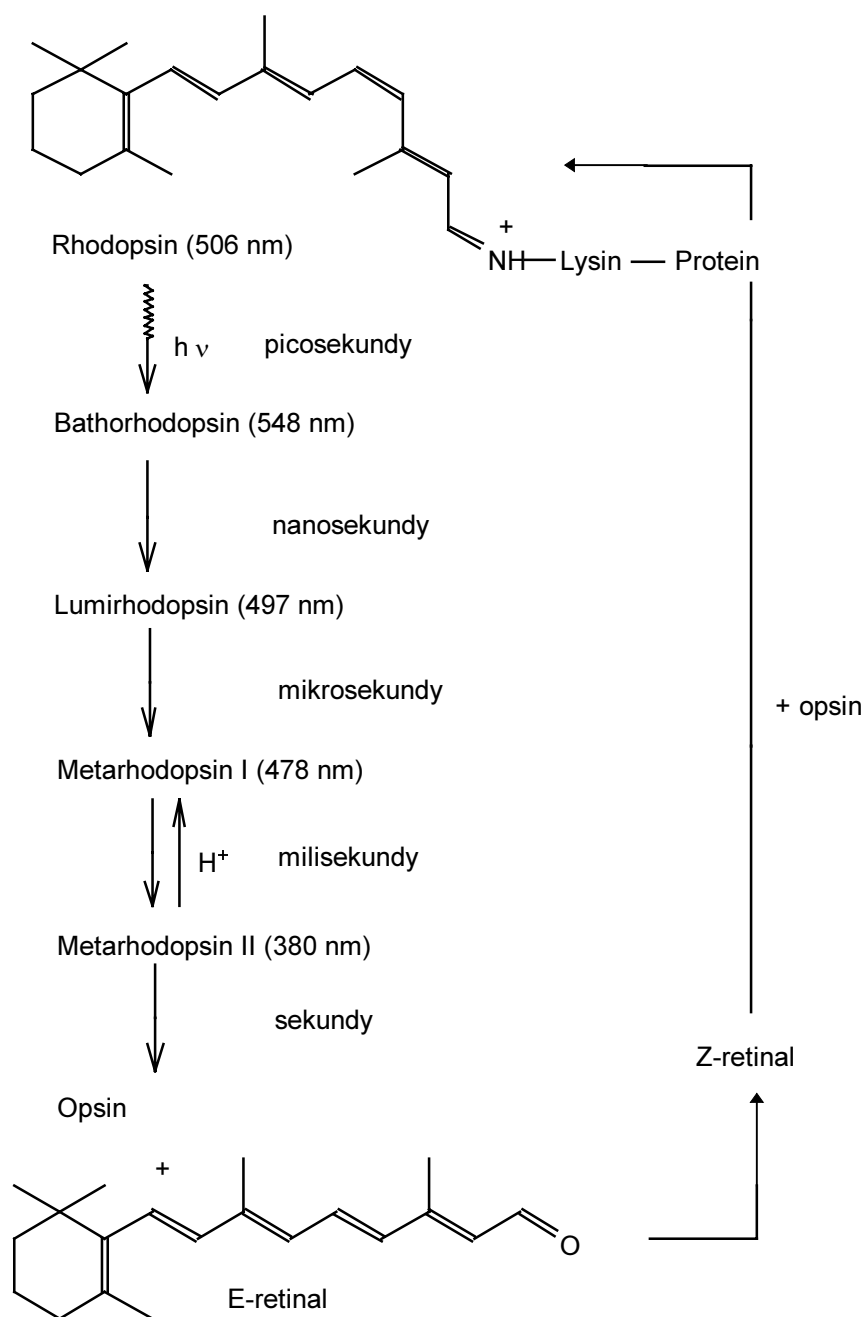


Obrázek 4-1. Syntéza retinalu z citralu¹

U vitamínu A se ještě na chvíli zastavíme. Jeho role v přírodě je totiž fundamentální. Hrají podstatnou roli v přenosu energie v organismech.

Karotenoidní pigmenty pravděpodobně umožňují **přenos světelné energie na chlorofyl**, kde začíná vlastní biochemická reakce.

U člověka vitamín A je nutný pro jeho vidění (viz. přednáška o lidském oku). Pravděpodobně prvním krokem nejen **lidského vidění** je fotoizomerizace rhodopsinu ve formě 11-Z- na všeobecnou E-formu (bathorhodopsin). Následující obrázek 4-2 ukazuje intermediáty a regeneraci hovězího rhodopsinu:



Obrázek 4-2. Fotochemické a chemické procesy v hovězím oku²

Vzhledem k tomu, že dopadem a absorpcí fotonů dochází nejen ke vzniku signálu do mozku, ale zároveň k rozkladu rhodopsinu, musí se zpátky v organismu (oku) regenerovat. Jelikož ale lidské tělo není schopné si tento vitamín syntetizovat, musí být dodáván externě, to jest v potravě.

Retinalové proteiny jsou také základem **fotobiochemie archeobakterií** (patří k prvním žijícím organismům na světě). Jedná se o halobakterii (jednobuněčná), která získává energii pro všechny své biochemické procesy ze dvou proteinů - z bakteriorhodopsinu jako protonové pumpy a halorhodopsinu jako chloridové pumpy. Tyto pak dovolí žít těmto bakteriím ve slaném prostředí pod silným sluncem.

Jako zajímavost uvádíme, že je-li u retinalů koncová skupina nahrazena karboxylovou skupinou, získáme látky používané v dermatologii jako prostředky proti

acne a psoriase (lupenka). Rovněž je snaha alifatické koncové kruhy aromatizovat a získat tak látky účinné proti rakovině kůže.

Karotenoidy jsou barviva fotochemicky velmi nestabilní, vlivem světla velmi snadno blednou. Z těchto důvodů nemají textilní aplikace. Na druhou stranu se v odborné literatuře připouští možnost, že vitaminy A zhášením singletového kyslíku v organismu zamezují vzniku některých druhů rakovin.