

HETEROCYKLICKÉ SLOUČENINY

- deriváty cyklických organických sloučenin, kde se přímo v cyklu vyskytuje atom(y) jiného prvku
= **heteroatomy** (nejčastěji N, O, S)

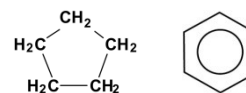
- schéma:

• *cyklické organické sloučeniny:*

- *cykloalkany, cykloalkeny,*
- *aromatické uhlovodíky*
- *heterocyklické sloučeniny*

- obsahují pouze C, H

- obsahují jiné prvky v cyklu



- **výskyt:**

- jsou základem složitých struktur v rostlinných i živočišných organismech:

(- sacharidů, nukleových kyselin, aminokyselin, vitaminů, alkaloidů atd.)

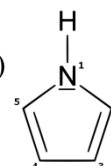
- **názvosloví**

- nejčastěji **triviální**

- číslování atomů v cyklu od heteroatomu, (po směru hodinových ručiček)

- v případě, že je heteroatomů více, pak platí, že:

↓
O - nejnižší číslo
S
N - nejvyšší číslo



- v systematických názvech heterocyklů se používají předpony:

ox-	pro kyslík
thi-	pro síru
az-	pro dusík

- **rozdělení:**

- pětičlené s 1 heteroatomem
- šestičlené s více heteroatomy
- kondenzované - mají více kondenzačně spojených heterocyklů

- **aromatický charakter**

- atomy v cyklu mohou být spojeny jednoduchými σ vazbami nebo mají konjugovaný systém π elektronů → jejich vlastnosti podobné aromatickým

1) *rovinná molekula řetězce*

2) *konjugovaný systém elektronů* pod a nad rovinou řetězce blíže ke středu cyklu

3) *Hückelovo pravidlo* → elektronový sextet

- u pětičlenných - konjugace 4 elektronů od C + $2e^-$ z volného elektronového páru
→ podobné vlastnosti jako benzen

- u šestičlenných - volný el. pár se do konjugace nezapojuje
→ zvýšená zásaditost a polárnost

- nejméně se do konjugace zapojují ty s heteroatomem O → nejméně aromatický charakter

X nejvíce se zapojují ty s heteroatomem S → nejvíce aromatický charakter

- reakcí se stejně jako u aromatických uhlovodíků účastní přednostně π elektrony

- **reakce:**

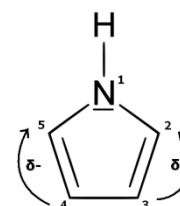
a) **ELEKTROFILNÍ SUBSTITUCE**

- u pětičlenných probíhá nejnázve v polohách 2, 5 - tam je díky heteroatomu nejvyšší elektronová hustota - působením indukčního efektu

→ navázání + částic, na heterocyklus se naváže kation a odštěpí se H

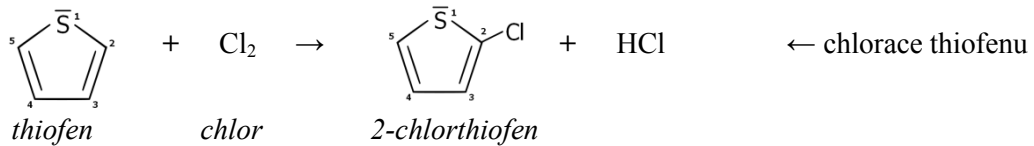
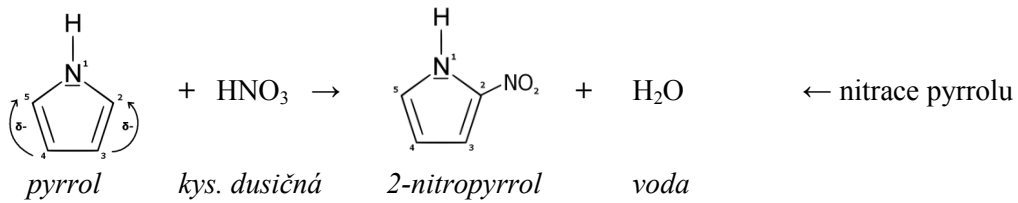
• *halogenace - chlorace (-Cl), bromace (-Br)...*

• *nitrace (-NO₂)*



- *sulfonace (-SO₃H)...*

př.



a) *ADICE*

→ **katalytická hydrogenace**

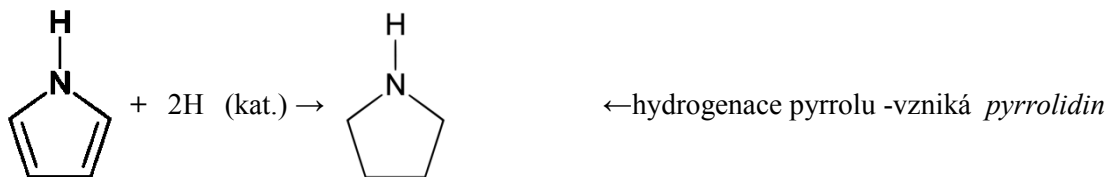
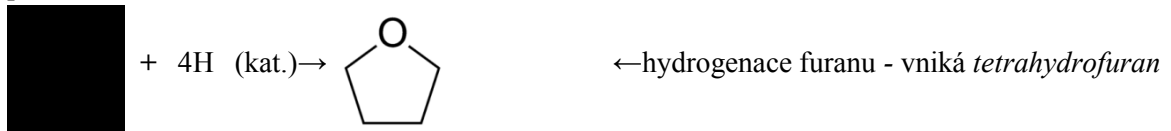
- samovolně neprobíhá - musí být katalyzátor

- dojde k navázání H

→ dojde k porušení aromaticity

! neprobíhá u heterocyklů s heteroatomem S - moc silný aromatický ch. na to, aby byl porušen

př.



- **výroba** - nejjednodušší se získávají z ropy a černouhelného dehtu

PĚTIČLENNÉ HETEROCYKLY

A. S JEDNÍM HETEROATOMEM

- **furan**

- bezbarvá kapalina, nepříjemně páchnoucí

podobně jako chloroform

- ve vodě málo rozpustný

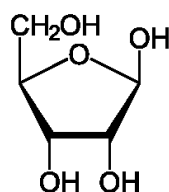
- toxický!

- významná jeho katalytická hydrogenace → vzniká tetrahydrofuran - P: jako rozpouštědlo

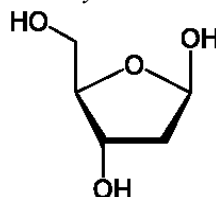
- je základem cyklických forem sacharidů nazývaných **furanózy**



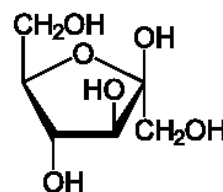
př. *ribóza*



2-deoxyribóza

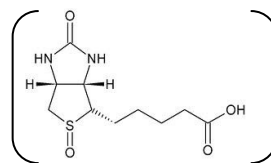
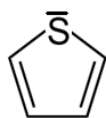


fruktóza



• thiofen

- bezbarvý, ve vodě nerozpustný
- vlastnostmi velmi podobný benzenu
- ve formě tetrahydrothifenu stavební jednotkou **biotinu**

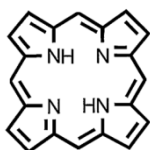


- významný koenzym, podporuje růst a dělení buněk; dříve nazývaný *vitamin H*

• pyrrol

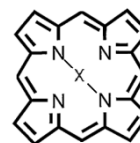
- bezbarvá, nepříjemně páchnoucí kapalina
- ve vodě málo rozpustný
- toxický!
- V: v černouhelném dehtu, produktech suché destilace kostí, rohoviny
- stavební jednotkou např. těchto látek:

▪ tetrapyrrolová barviva



- základem vždy *porfin* - tvořený 4pyrrolovými kruhy, spojenými methylovými skupinami, u jeho derivátů dojde k nahrazení dvou vodíků uprostřed dvojným prvkem (x) + další změny

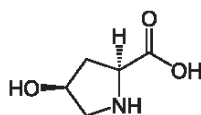
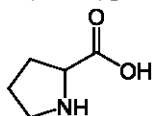
- např. chlorofyl (Mg)
- hemoglobin (Fe)
- kobalamin (Co)
- bilirubin...



- významné deriváty pyrrolu:

aminokyseliny:

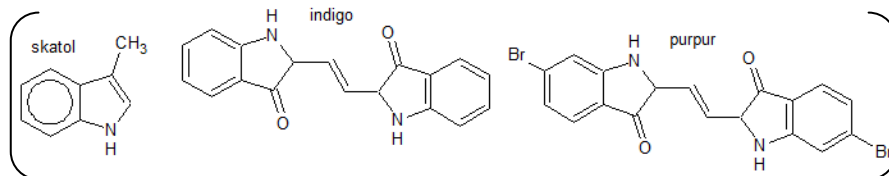
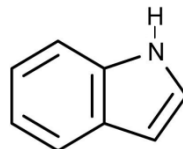
- o *prolin*(L)
 - o *hydroxyprolin*(P)
- } - součástmi bílkovin



- další deriváty:

o *indol* (*benzopyrrol*) →

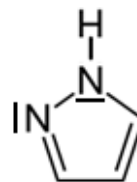
- krystalická látka, příjemná vůně
- obsažen v květech jasmínu a v citrusech
- základem řady alkaloidů
- součástí hormonů, barviv, aminokyseliny triptofanu
- k jeho derivátům patří i modré *indigo* - v rostlinách, lze i získávat synteticky
- purpur* - přírodní červené barvivo, i synteticky
- skatol* - mimo barvy způsobuje i zápach stolice, vznik při rozkladu bílkovin z tryptofanu



B. SE DVĚMA HETEROATOMY

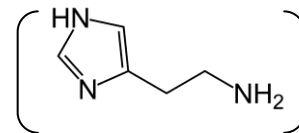
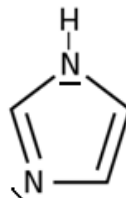
• pyrazol

- bezbarvá, krystalická látka, špatně rozpustná ve vodě
- špatně rozpustný ve vodě
- jeho deriváty - P: v léčích proti bolesti a horečce = **antipyretika**



• imidazol

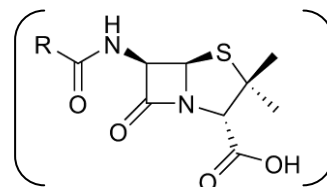
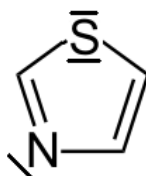
- krystalická, ve vodě nerozpustná látka
- součástí purinu (viz dále)
- významným derivátem aminokyselina histidin
- dekarboxylací → **histamin** (obr.)



- fyziologicky účinná látka (rozšiřuje cévy a snižuje krevní tlak...), jeho zvýšené vylučování v organismu → alergie

• thiazol

- kapalina páchnoucí podobně jako pyridin
- významnými deriváty:
 - thiamin = vitamin B**
 - sulfonamidy** - antibiotika proti infekci
 - peniciliny** - antibiotika (obr. - penicilin)

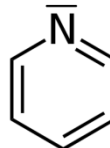


ŠESTIČLENNÉ HETEROCYKLY

A. S JEDNÍM HETEROATOMEM

• pyridin

- ve vodě rozpustný, charakteristický zápach
- jedovatá kapalina!
- ve vodě rozpustný, charakteristický zápach
- zásaditý (přijímá kation H^+) → **pyridiniové soli** - pyridinium*kation*
- katalytickou hydrogenací vzniká piperidin
- V: v černouhelném dehtu
- P: rozpouštědlo
- velmi stabilní - aromatický charakter skoro jako u benzenu
- deriváty pyridinu:



kyselina nikotinová - vzniká biochemickými procesy v organismu, V: výroba léků

nikotinamid (amid kyseliny nikotinové) - součástí koenzymů NAD

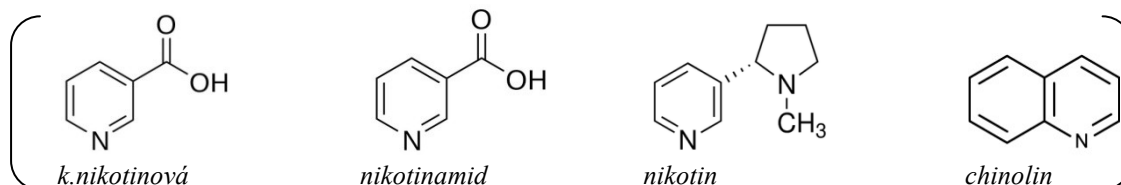
(= nikotinamidadeninukleotid) a NADP, které se účastní redoxních pochodů v organismu

společně tvoří jeden z vitaminů skupiny B - **niacin**

nikotin - obsaž. v listech tabáku, návykový, negativ. vliv na žaludeční sliznici, krevní o. atd.

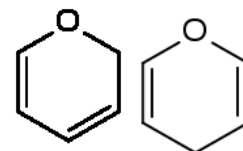
chinolin (benzoderivát) - kondenzovaný, obsažen v alkaloidech, léčivech → der. **chinin**

izochinolin (N o jeden uhlík dál od benzenu) → derivátem **morfin**



- **pyran**

- může tvořit 2 velmi nestálé izomery 2H-pyran (obr.- L) nebo 4H-pyran (obr. - P)- umístění π elektronů ~ dvojných vazeb
- významné deriváty:

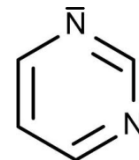


- **tetrahydropyran** - podstatou cyklických forem sacharidů nazývaných **pyranózy**
- od jeho **benzoderivátu** odvozujeme - **vitamin E** a **anthokyaniny**

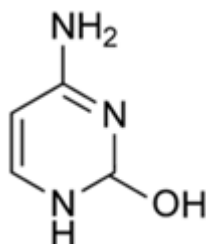
B. SE DVĚMA HETEROATOMY

- **pyrimidin**

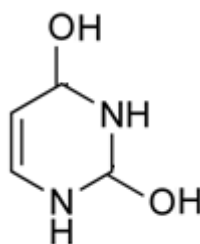
- od jeho struktury se odvozují:
- **pyrimidinové báze** (dusíkaté) - podílejí se na stavbě nukleových kyselin



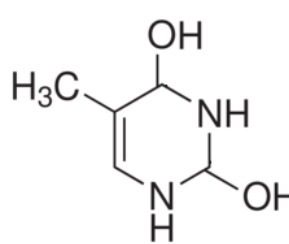
C - CYTOSIN



U - URACYL

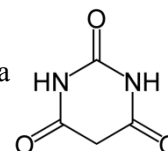


T - THYMIN



- dalším derivátem:

kyselina barbiturová - od ní **barbituráty** - P: lékařství - sedativa, hypnotika



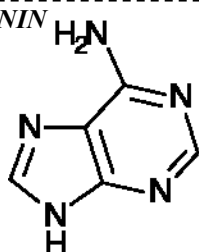
KONDENZOVANÉ HETEROCYKLY

- **kondenzované** ~ navázané přes 2 společné C

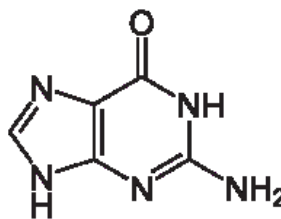
- **purin**

- tvořen pyrimidinem a imidazolem
- pevná, krystalická látka zásaditého charakteru
- od jeho struktury se odvozují:
- **purinové báze** (dusíkaté) - podílejí se na stavbě nukleových kyselin

A - ADENIN

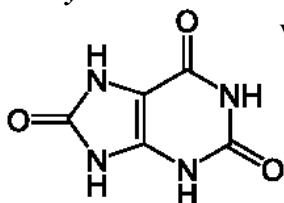


G - GUANIN



- další významné deriváty:

kyselina močová - krystalická, vzniká v organismu odbouráváním purinových bází, vylučována plazy, ptáky (→ neotráví se ve vejci močovinou); u lidí v moči - dna, močové kameny



kofein - alkaloid, v kávě, v čaji = „tein“ (jiný jen název)

theobromin - alkaloid v čaji

