

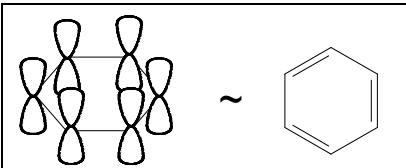
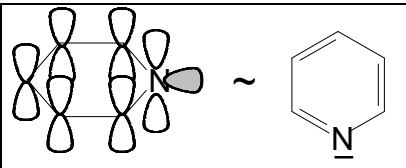
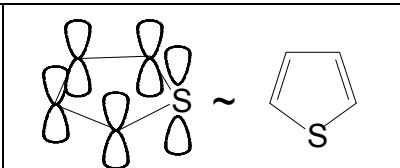
- d) podle stupně nenasyčenosti (pyrrol, pyrrolin, pyrrolidin),
 e) podle počtu cyklů (pyridin, chinolin, akridin).

Nejdůležitější a také nejstálější jsou heterocykly pětičlenné a šestičlenné. Jako u látek izocyklických existují i zde vedle systémů jednojaderných i kondenzované, často s benzenem nebo jiným heterocyklem.

Vedle heterocyklů s dusíkem, sírou a kyslíkem byly připraveny také jednojaderné cykly s Si, P, As, Sb, Bi, Pb, Hg a jinými prvky.

Aromatický charakter těchto látek si vysvětlujeme tím, že záměnou jedné nebo několika $-CH=$ skupin heteroatomem disponujícím volnými π -elektrony může zůstat aromatický charakter sloučeniny zachován (neporuší-li se planarita molekuly). Aromatický charakter může mít i pětičlenný planární systém, splňuje-li tyto základní podmínky. Důsledkem přítomnosti heteroatomu je nerovnoměrné rozložení elektronových hustot v molekule.

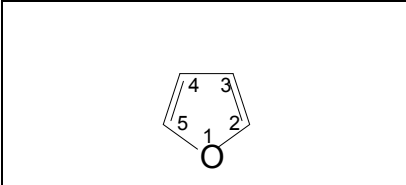
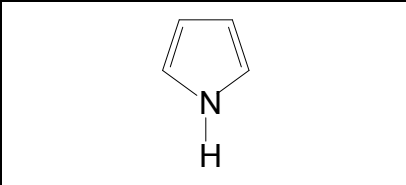
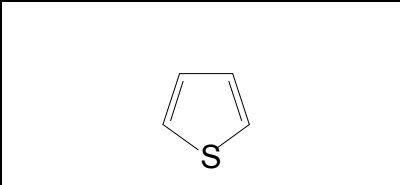
Stabilitu heteroaromátů můžeme odhadnout z hodnot jejich stabilizačních energií (E_{stab}).

		
benzen	pyridin	thiofen
$E_{stab} = 159,6 \text{ kJ/mol}$	$E_{stab} = 180,6 \text{ kJ/mol}$	$E_{stab} = 121,8 \text{ kJ/mol}$

S ohledem na vyšší hodnotu stabilizační energie pyridinu ve srovnání s benzenem, budou podmínky provádění jeho nitrace, sulfonace a dalších reakcí náročnější, u thiofenu naopak snazší než u benzenu.

Pětičlenné heterocykly s jedním heteroatomem

Látky této skupiny lze odvodit od tří základních sloučenin:

		
furan	pyrrol	thiofen

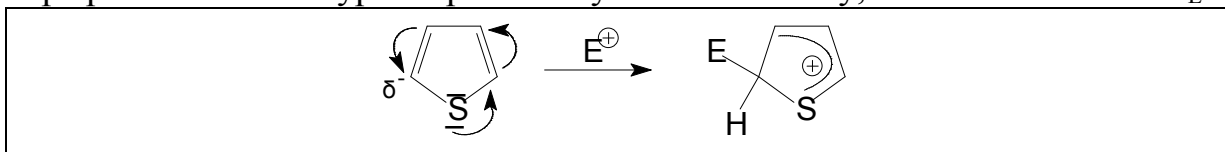
aromaticita, S_E \longrightarrow



Ad_E

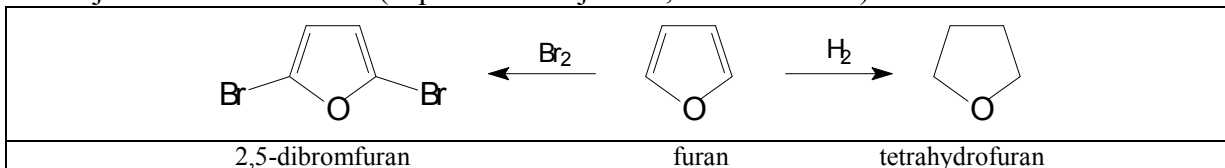
Z aromatického charakteru vyplývá preferovaný typ reakce – elektrofilní substituce- S_E (stejně jako u benzoidních aromátů). Při těchto reakcích budou elektrofilem přednostně obsazovány polohy 2 a 5, ve kterých je nejvyšší elektronová hustota.

Naopak čím více se budou od aromatického stavu oddalovat, tím u nich budou lépe probíhat reakce typické pro nenasycené uhlovodíky, adice elektrofilní-Ad_E.



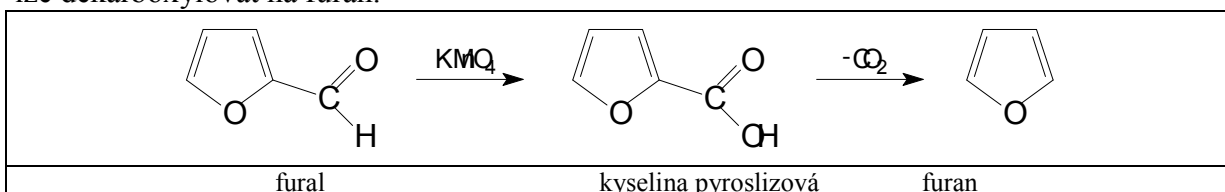
Furan (cyklický ether) je obsažen spolu se svým homologem 2-methylfuranem v dehtu z jedlového dřeva. Nejsnadněji se připraví z furalu.

Furan je bezbarvá kapalina chloroformového zápachu o teplotě varu 32 °C. Chová se jako dién i jako látka aromatická (např. se bromuje na 2,5-dibromfuran).



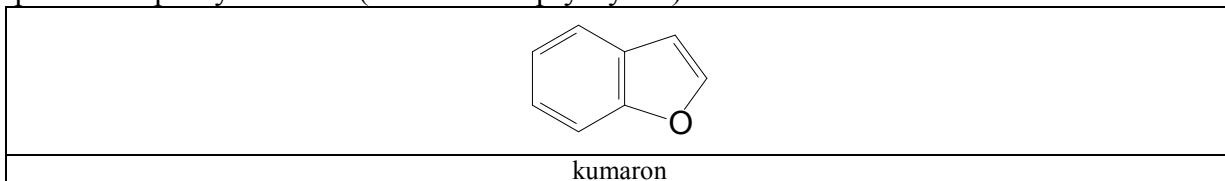
Fural (furfural) se snadno získává z ovesných otrub, které se destilují s koncentrovanou kyselinou sírovou; přitom vzniká fural ze sacharidů obsažených v otrubách, hlavně z pentóz, za vystoupení vody.

Fural je bezbarvá kapalina časem hnědnoucí, t. v. 162 °C. Je nejsnadněji přístupným derivátem, a proto je výchozím materiálem pro přípravu většiny derivátů furanu. Oxidací manganistanem draselným přechází na kyselinu pyrosilizovou (furan-2-karboxylovou), kterou lze dekarboxylovat na furan.

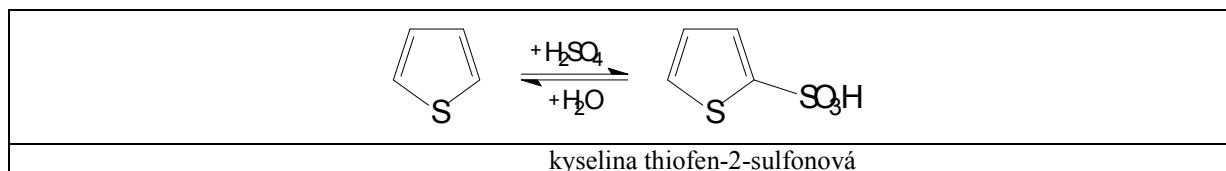


Furalu se užívá k výrobě plastických hmot. S aromatickými aminy a fenoly poskytuje fialové sloučeniny (furalová reakce k důkazu pentóz).

Benzofuran neboli **kumaron** je kondenzovaným derivátem a je součástí černouhelného dehtu. Je to bezbarvá kapalina. Působením kyseliny sírové se polymeruje na pryskyřičné produkty používané při výrobě laků (kumaronové pryskyřice).

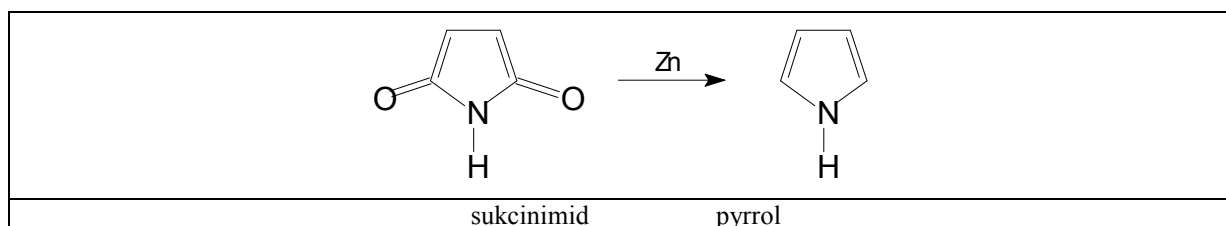


Thiofen se nachází v černouhelném dehtu. Je to bezbarvá kapalina slabého zápachu, která se svými vlastnostmi velmi podobá benzenu, od něhož ji nelze fyzikálními metodami oddělit. Podaří se to třepáním s koncentrovanou kyselinou sírovou, protože se snadněji sulfonuje, a vytřepáním s vodou, v níž se benzen nerozpouští. Ze vzniklé kyseliny thiofensulfonové se dá získat čistý thiofen hydrolyzou horkou vodou. Benzen je nutno ve většině případů pečlivě zbavit thiofenu; např. v barvářství přítomnost thiofenu vyvolá v barvivech nežádoucí špinavě šedý tón.



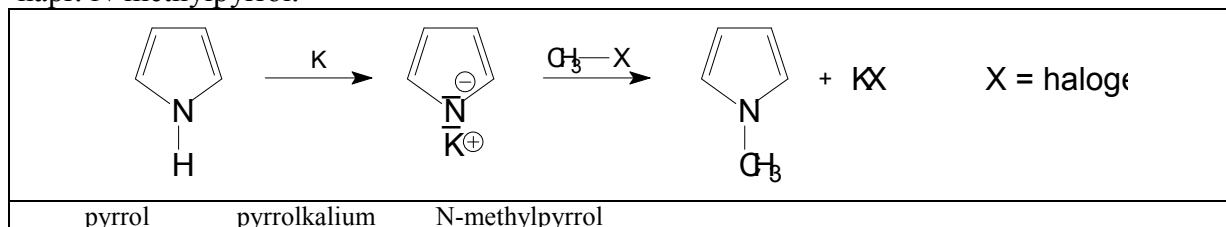
Thiofen má výrazně aromatický charakter. S roztokem isatinu v koncentrované kyselině sírové dává temně modré barvivo indofenin. Těto indofeninové reakce se užívá k důkazu thiofenu v technickém benzenu.

Pyrrrol se nachází v černouhelném dehtu a v dehtu z kostí. Připraví se redukcí imidu kyseliny jantarové (sukcinimidu) zinkem nebo kondenzací sukcinďaldehydu s amoniakem.



Čistý pyrrrol je bezbarvá kapalina chloroformové vůně, jedovatá, ve vodě špatně rozpustná. Působením koncentrovaných kyselin se polymeruje za vzniku vysokomolekulárních hnědočervených pyrrrolových pryskyřic.

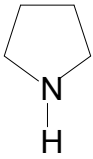
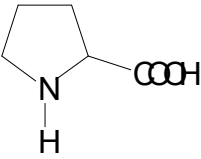
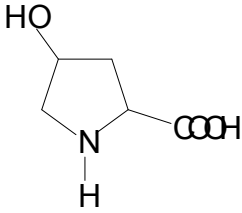
Acidita iminové skupiny způsobuje snadné odštěpení protonu např. účinkem kovového draslíku. Vzniká pyrrrolkalium, které působením alkyhalogenidů poskytuje N-alkylderiváty, např. N-methylpyrrrol.



Na druhé straně je významným projevem heterocyklů, zejména biologicky účinných látek bazicita ke kyselým partnerům:

sloučenina	pK _b
diethylamin	3,0
pyrrrol	14,0
pyrrrolidin	2,7
piridin	8,8
piperidin	2,8

Hydrogenací přechází pyrrrol přes 2-pyrrrolin, popř. 3-pyrrrolin na pyrrrolidin. Mezi deriváty pyrrrolidinu patří dvě důležité aminokyseliny, prolin (kyselina pyrrrolidin-2-karboxylová) a hydroxyprolin (kyselina 4-hydroxypyrrrolidin-2-karboxylová).

		
pyrrolidin	prolin	4-hydroxyprolin

Charakteristickou reakcí pyrrolu a jeho derivátů je červené zbarvení smrkové třísky ovlhčené kyselinou chlorovodíkovou a vložené do pyrrolových par (řecky pyrros = ohnivě červený).

Z heterocyklických pětičlenných sloučenin jsou nejdůležitější právě deriváty pyrrolu.

Pyrrolové jádro obsahují mnohé přírodní látky, jako např. přírodní barvivo indigo, některé bílkoviny (tryptofan) i rozkladné produkty některých bílkovin. Pyrrolidinové jádro je v tabákovém alkaloidu nikotinu, čtyři pyrrolové kruhy obsahují důležité látky, hem a chlorofyl, žlučová barviva a vitamín B₁₂.

Kondenzované pyrrolové deriváty a další přírodní barviva

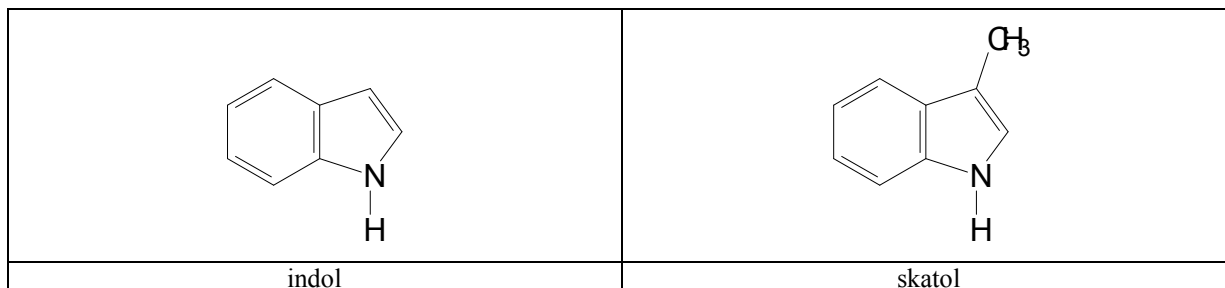
Princip barevnosti spočívá v tom, že do oka vstupují paprsky, které určitý předmět vyzařuje (např. rozžhavené železo, hořící svíčka), nebo – a to nejčastěji – jde o paprsky bezbarvého světla, které dopadají na povrch předmětů, na němž se jedna jeho část pohltí a druhá odrazí. A právě tato odražená část, která už neobsahuje paprsky všech vlnových délek, jak jsou přítomny v bezbarvém světle, protože určitá jejich část zůstala pohlcena, vyvolává v našem oku po dopadu na sítnici barevný vjem. Následující tabulka uvádí barvy paprsků světla o určitých vlnových délkách a jejich doplňkové barvy.

Vlnová délka (nm)	Barva paprsku	Doplňková barva
400	fialová	zelenožlutá
480	modrá	žlutá
530	zelená	purpurová
580	žlutá	modrá
610	oranžová	zelenomodrá
660	červená	modrozelená
720	tmavě červená	zelená

Z chemického hlediska se jako barviva označují ty, které mají schopnost pohlcovat určitou složku na ně dopadajícího světla, a tak se jevit v doplňkové barvě. Z organických sloučenin jsou to nejčastěji ty, které obsahují zejména vazby C=C, C=N, C=O a N=N, přičemž tyto vazby jsou konjugovány buď vzájemně nebo s připojenými aromatickými kruhy. Ta část molekuly, obsahující skupiny způsobující absorpci světla, se označuje jako chromofor a skupiny, které tuto absorpci ještě prohlubují a zintenzivňují, jako auxochromy.

Přírodní barviva lze podle jejich struktury rozdělit do několika skupin, z nichž některé mají heterocyklickou strukturu.

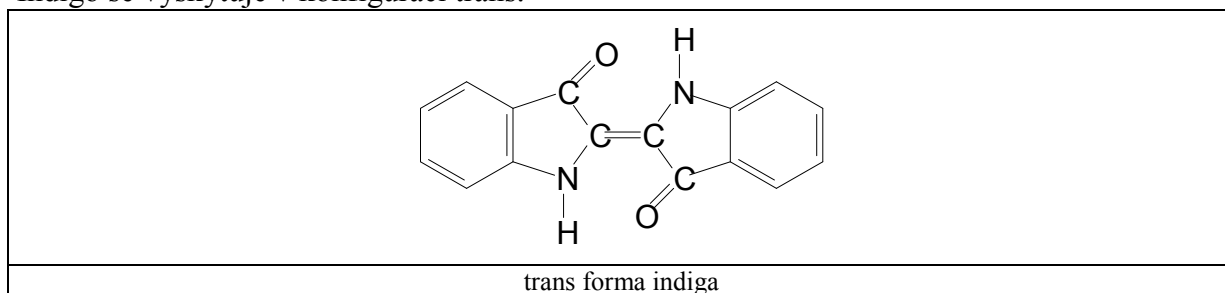
Indol (benzopyrrol) má název po indigu, z něhož byl získán částečnou degradací. Nalézá se v menším množství také v jasmínové, růžové a pomerančové silici a v černouhelném dehtu. V těle vzniká pankreatickým štěpením bílkovin a je obsažen spolu se svým methylderivátem skatolem ve střevním obsahu a ve výkalech.



Úplně čistý krystalický indol o teplotě tání 52 °C má květinovou vůni a užívá se ve voňavkářství. Podobně jako pyrrol barví smrkovou třísku ovlhčenou kyselinou chlorovodíkovou červeně.

Indigo (Indomodř) bylo známé pro stálou krásnou modrou barvu i spolu se svým dibromderivátem (antický purpur) již ve starověku. Jeho chemický prekursor, glykosid indikan, se nachází v listech a větvičkách indigonosných rostlin (*Indigofera tinctoria*).

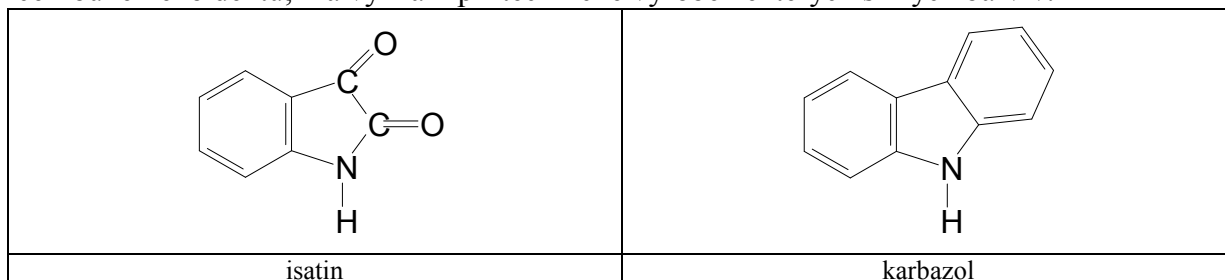
Indigo se vyskytuje v konfiguraci trans.



Indigo je tmavě modrý sublimující prášek, ve vodě, alkoholu, etheru a benzenu prakticky nerozpustný. Působením redukčních látek (nejčastěji dithioničnanu sodného) v alkalickém prostředí přechází v bezbarvou až slabě zažloutlou sloučeninu indoběl, jakýsi fenolát, rozpustný ve vodě a ve zředěných alkáliích na tzv. indigovou kypu. Barvené tkaniny smočené indobělí se vystavují vzdušnému kyslíku, jehož vlivem se vytvoří na povrchu tkaniny velmi stálé, modré zbarvení (indomodř). Indigem se vybarvuje zejména bavlna, ale v dnešní době je již toto barvivo nahrazeno syntetickými sloučeninami.

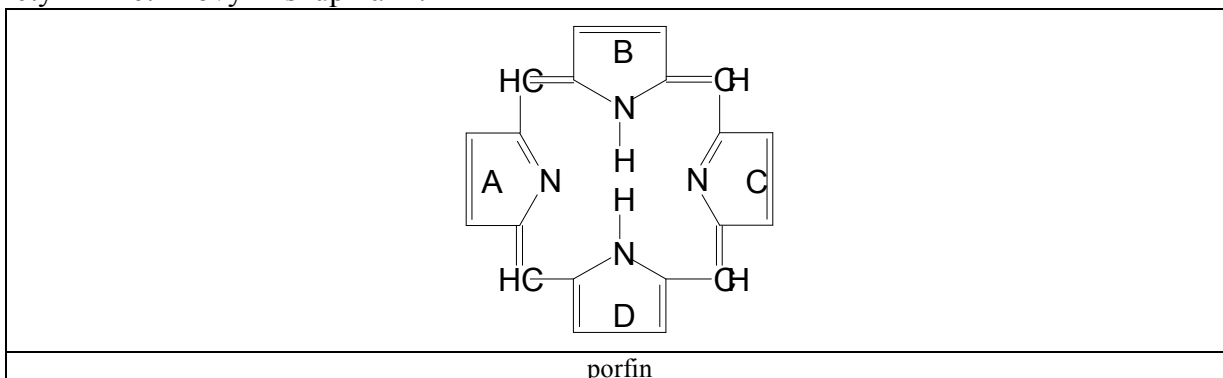
Oxidací indiga kyselinou dusičnou je možno připravit isatin, který tvoří oranžové krystalky a používá se k důkazu thiofenu.

Spojením indolu s dalším benzenovým jádrem vzniká kruhový systém karbazol. Je součástí černouhelného dehtu; má význam při technické výrobě některých sirných barviv.



Krevní barviva a chlorofyly

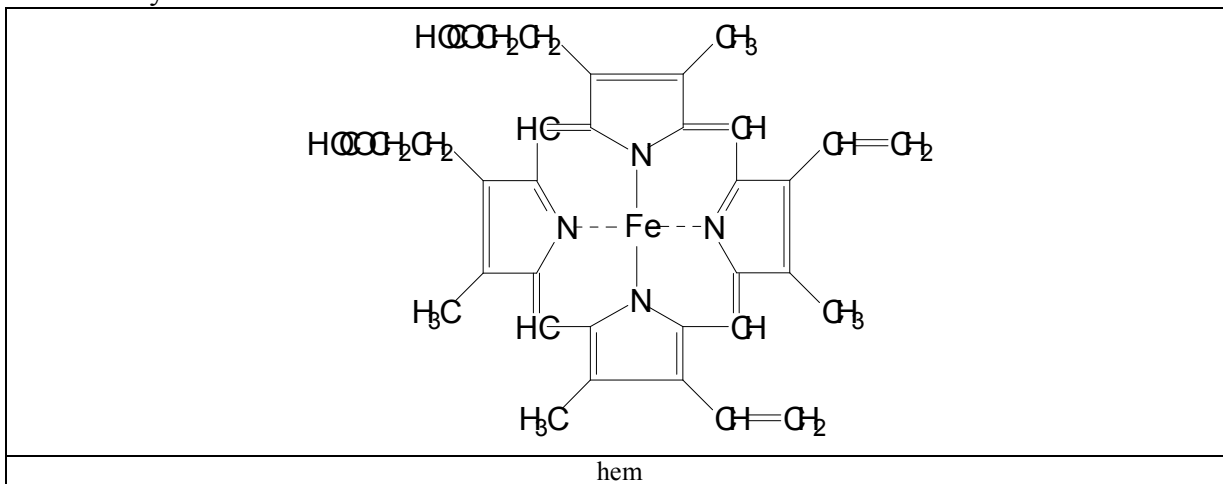
Fyziologicky neobyčejně důležitými deriváty pyrrolu jsou barviva krve, listů a vitamínu B₁₂. Jejich základem je kruhový systém porfinu, složený ze čtyř pyrrolových jader, spojených čtyřmi methinovými skupinami.



Porfin je krystalická látka tmavě červené barvy, způsobené konjugovanými dvojnými vazbami. Deriváty porfinu, v jehož molekule jsou vodíkové atomy pyrrolových jader nahrazeny organickými zbytky (methylem, vinylem), se nazývají podle barvy porfyriny; některé z nich mají červenou nebo červenohnědou barvu. V malých množstvích se porfyriny vyskytují v přírodě volné, častěji však ve formě komplexních sloučenin s kovy, tzv. metaloporfyrinů čili porfyranů v moči nebo ve výkalech.

Krevní barviva

Mezi tato barviva řadíme nebílkovinnou složku červeného krevního barviva hemoglobinu, kterou nazýváme hem.



Hemoglobin tudíž patří ke složeným bílkovinám, jehož molekula obsahuje 96% bílkoviny globinu a 4% hemu. Hemoglobin má schopnost v plicích vázat zpětně na atomu železa elementární kyslík, který pak odevzdává tkáním. Má tedy zásadní význam pro přenos kyslíku v těle vyšších živočichů i člověka a pro proces tkáňového dýchání.

Hemoglobin má schopnost vázat i jiné plyny, zejména CO, CO₂, NO, H₂S, HCN.

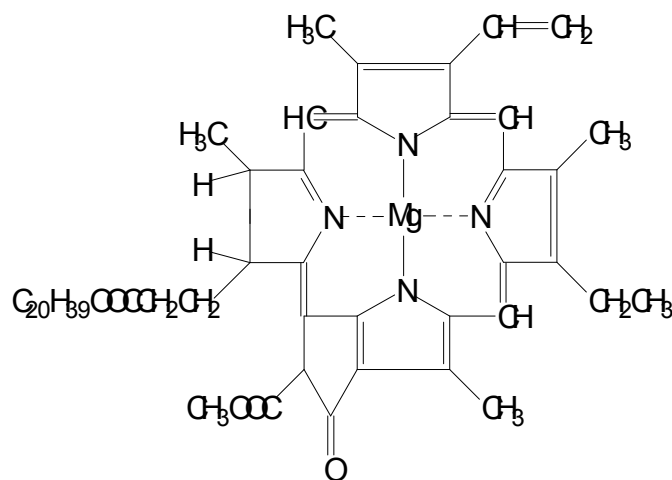
U mnohých bezobratlých (měkkýši, koryši) přejímá úlohu hemoglobinu hemocyanin, v jehož molekule je komplexně vázána měď.

Úzký vztah ke krevnímu barvivu mají tzv. žlučová barviva, která jsou rozkladnými produkty hemu v játrech. Na rozdíl od hemu nemají uzavřený porfirový kruh, ani železo, ale lineární řetěz pyrrolových jader spojených methylenovými, popř. methinovými můstky.

V játrech vzniká z hemoglobinu zelený biliverdin, který redukcí přechází v červený bilirubin. Účinkem střevní mikroflóry se bilirubin redukuje na urobilin, který působí hnědou barvu obsahu tlustého střeva a výkalů.

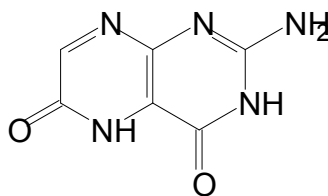
Chlorofyl, zeleň listová, se nalézá společně se žlutými barvivy karotenem a xanthofylem v chloroplastech rostlinných buněk, jež jsou obdobou krvinek.

Chlorofyl obsahuje dvě složky: modrozelený *chlorofyl a* a žlutozelený *chlorofyl b*. Chlorofyl b má místo jedné methylové skupiny skupinu aldehydickou (formyl) a je tudíž oxidačním produktem chlorofylu a. Mezi hemoglobinem a chlorofylem jsou však i důležité rozdíly. Koordinačně vázaný kov v chlorofylu je hořčík, v hemoglobinu železo; na rozdíl od hemoglobinu (složená bílkovina) má chlorofyl charakter vosku. Chlorofyl má kromě čtyř pyrrolových jader ještě jedno cyklopentanové. Chlorofyl je opticky aktivní.



chlorofyl a

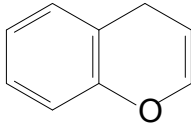
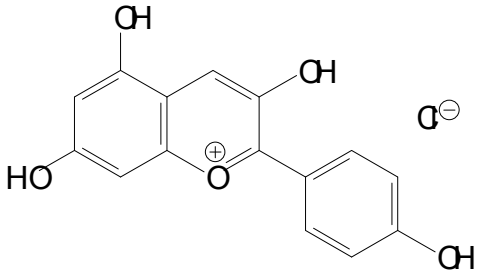
Pteriny jsou sloučeniny nejrůznějších barev, jejichž struktura je založena na bicyklickém heterocyklu pteridinu a které byly izolovány z motýlích křídel a rybích šupin. Zástupcem této skupiny je např. xanthopterin, barvivo obsažené v křídlech žluťásků a značně rozšířené v živočišné říši.



xanthopterin

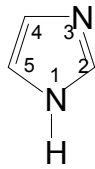
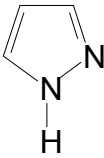
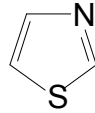
Pyranová barviva

Pyranová barviva jsou nejčastěji obsažena v květech a plodech, a proto výrazně ovlivňují zbarvení přírody. Jsou odvozena od chromenu a patří mezi ně flavony, isoflavony, flavonoly a anthokyaniny. Anthokyaniny jsou obsaženy zejména v květech (např. červený pelargonin v pelargoniích, modrý kyanin v chrpách, růžový peonin v pivoňkách). Barva anthokyaninů se výrazně mění se změnou pH.

	
chromen	pelargonin

Pětičlenné heterocykly se dvěma heteroatomy (azoly)

Mezi nejdůležitější pětičlenné heterocykly se dvěma heteroatomy patří imidazol, pyrazol a thiazol.

		
imidazol	pyrazol	thiazol

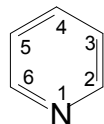
Imidazol má oba atomy dusíku oddělené atomem uhlíku. Kondenzací s benzenem se vytvoří benzimidazol, jehož molekula je součástí vitamínu B₁₂.

Pyrazol je izomer imidazolu se dvěma sousedními atomy dusíku. Pyrazol ani jeho deriváty se v přírodě nevyskytují. Pyrazol je krystalická látka, slabě zásaditá a výrazně aromatického charakteru; proto se dá snadno sulfonovat, nitrovat i kopulovat do polohy 4.

Thiazol je kapalina a vyskytuje se v černouhelném dehtu; fyzikálními i chemickými vlastnostmi se podobá pyridinu, obdobně jako thiofen benzenu. Mezi deriváty thiazolu patří i některá antibiotika.

Šestičlenné heterocykly s jedním heteroatomem

Pyridin je základní látka této skupiny a z heterocyklických sloučenin je formálně nejpodobnější benzenu. Jeho vzorec se liší od benzenového pouze tím, že skupina methinová –CH je nahrazena atomem N.

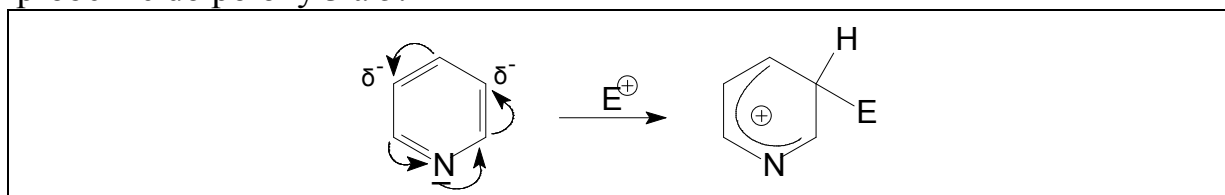

pyridin

Pyridin je obsažen v černouhelném a hnědouhelném dehtu a v kostním oleji získaném z neodtučněných kostí destilací zasucha. Je to bezbarvá kapalina dokonale se mísící s vodou, nepříjemného zápachu, vroucí při 115 °C.

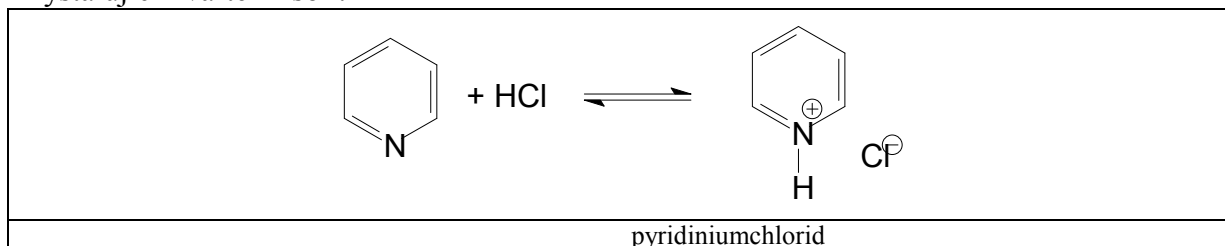
Projevují se ale u něj vzhledem k benzenu také některé odlišnosti.

Atom dusíku v molekule pyridinu je elektronegativnější než atomy uhlíku, proto je na něm největší elektronová hustota z celé molekuly. Volným elektronovým párem ovšem zčásti přispívá atom dusíku (+M efektem) ke stabilizaci aromatického systému, proto se dají do pyridinu díky vyšší stabilizační energii

zavést substituenty mnohem nesnadněji než u benzenu. Elektrofilní substituce proběhne do polohy 3 a 5.

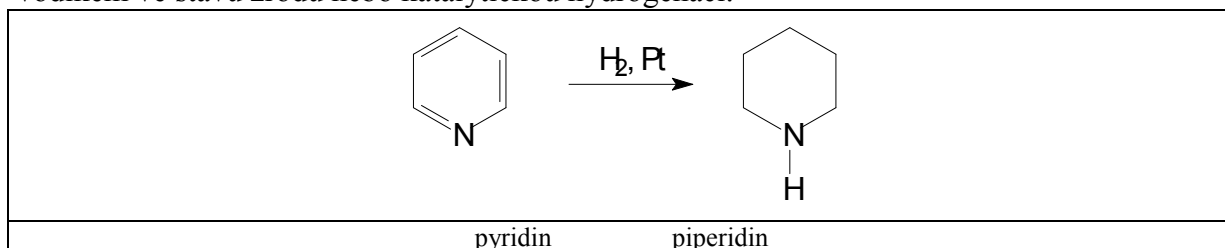


Pyridin má charakter terciárního aminu a díky volnému elektronovému páru se chová jako zásada. S kyselinou chlorovodíkovou poskytuje pyridiniumchlorid, s alkylhalogenidy dobře krystalující kvarterní soli.



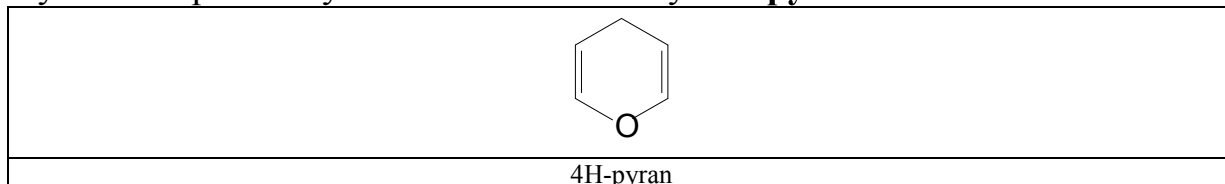
Pyridin se používá jako výborné rozpouštědlo mnoha organických látek, k denaturaci lihu na pálení a k výrobě léčiv (sulfapyridin proti pneumokokům).

Piperidin je součástí alkaloidu piperinu, obsaženého v plodech pepře (*Piper nigrum*). Od piperidinu a pyridinu se odvozují alkaloidy koniin a nikotin. Kruhový systém piperidinu mají také alkaloidy tropin, atropin, kokain a chinin. Piperidin se dá připravit z pyridinu redukcí vodíkem ve stavu zrodu nebo katalytickou hydrogenací.



Piperidin je bezbarvá kapalina nepříjemného amoniakálního zápachu. Je silnější zásadou než pyridin.

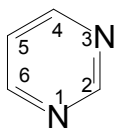
Pyridinu odpovídá kyslíkatá sloučenina nazývaná **pyran**.



Nejdůležitější jsou jeho kondenzované deriváty, které jsou základními složkami některých rostlinných barviv (květů, kořenů a dřeva). Z hlediska rostlinné fyziologie jsou k nim v blízkém vztahu anthokyany, způsobující červené, fialové a modré zabarvení květů, plodů i jiných částí rostlin. Anthokyany jsou většinou glykosidy.

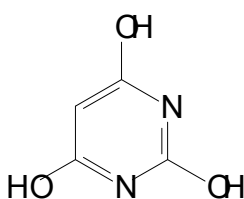
Šestičlenné heterocykly se dvěma heteroatomy

Pyrimidin obsahuje v molekule šestičlenný kruh se dvěma terciárními dusíkovými atomy v poloze 1 a 3.



pirimidin

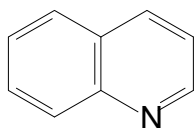
V přírodě se vyskytuje několik pyrimidinových derivátů jako součást nukleových kyselin: uracil (2,6-dihydroxypyrimidin), cytosin (2-hydroxy-6-aminopyrimidin) a thymin (2,4-dihydroxy-5-methylpyrimidin). Pyrimidinové jádro obsahuje také vitamín B₁ a kyselina barbiturová, která je základem hypnotik.



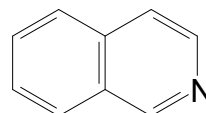
kyselina barbiturová

Kondenzované systémy pyridinu

Pyridinové jádro kondenzované s benzenovým jádrem tvoří buď **chinolin**, nebo izomerní **izochinolin**. Obě látky jsou přítomny i se svými homology v černouhelném dehtu. Jsou základní strukturou četných alkaloidů a připravují se synteticky.



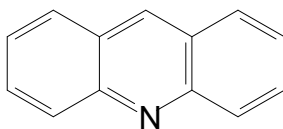
chinolin



izochinolin

Chinolin je zapáchající kapalina, rozpustná ve vodě, a slabě zásaditá. Chinolin a izochinolin reagují podobně jako pyridin.

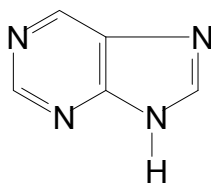
Dibenzopyridinem je **akridin**, který se rovněž vyskytuje v černouhelném dehtu (v antracénovém oleji). Tvoří bezbarvé jehlice špatně rozpustné ve vodě a má slabě zásaditý charakter. Je základní látkou žlutých a oranžových akridinových barviv.



akridin

Sloučeniny purinu

Základní látkou této skupiny sloučenin je **purin**, synteticky připravený z kyseliny močové. Jeho molekula je kombinací jádra pyrimidinového a imidazolového.



purin

Purin se v přírodě nevyskytuje. Jeho deriváty jsou však velmi rozšířeny v tělech živočichů, rostlin a mikrobusů a mají fyziologický význam. Z dalších derivátů je důležitý adenin (6-aminopurin), guanin (2-amino-6-hydroxypurin), složky nukleových kyselin a jiných nukleotidů a **xanthin** (2,6-dihydroxypurin)

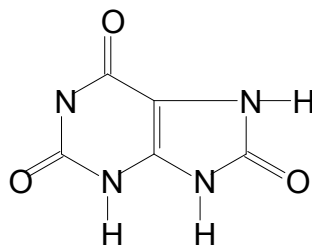
Methylderiváty xanthinu vynikají svým farmakodynamickým účinkem na organismus. Proto se řadí také k alkaloidům.

Theobromin je obsažen zejména v kakaových bobech a v čokoládě.

Kofein je v kávě a čaji. Povzbuzuje srdeční činnost. Čajové listy obsahují také **theofylin**. Pro silné močopudné účinky se používají v lékařství jako diuretika.

Kyselina močová se vyskytuje v malých množstvích v krvi a moči savců. Vylučována v krystalické formě je příčinou dny a některých druhů ledvinových kamenů. u plazů a ptáků je konečným produktem přeměny bílkovin. Guano se značným obsahem kyseliny močové, dříve velmi ceněné hnojivo, je trus mořských ptáků, kteří během staletí hnízdili na několika jihoamerických ostrovech.

Kyselina močová je bezbarvá, krystalická látka, ve vodě málo rozpustná.



kyselina močová

Buchar E., Doubrava J., Liphay T.: *Organická chemie pro pedagogické fakulty*, Praha, SPN 1979, ISBN 14-251-79, 372 s.

Kopřiva J., Borovička J. a kol.: *Teorie poznání a praxe moderní organické chemie (3. část)*, Brno, kabinet chemie KPÚ 1977, 134 s.

Pacák J.: *Úvod do studia organické chemie*, Praha, SNTL 1982, 272 s.

Kratochvíl M.: *Dialektika moderní organické chemie pro učitele středních škol*, Brno, KPÚ 1972, 133 s.

Na dalších stranách následuje vlastní text příspěvku 10 – 25 stran (Word, PP). Mohou být vytvořena i krátká sdělení (podněty, potřeby, zkušenosti) v rozsahu 2-5 stran. Vše bude upraveno do formátu pdf. Používejte základní nastavení Wordu (velikost písma 12, Times New Roman, co nejméně formátování a dalších úprav, obrázky a tabulky jako součást textu).