

SEC VIII.	Deriváty uhľovodíkov
SEC VIII.4.10	Heterocyklické zlúčeniny

Cieľové požiadavky

Obsahový štandard: heteroatóm. Heterocyklus. Furán, tiofén, pyrol, pyridín, purín, pyrimidín. Alkaloidy, klasifikácia alkaloidov, droga, návyková látka, nikotín, kofeín. Vitamín C. Liečivo, liek, antibiotikum a ich význam.

Výkonový štandard:

- Napísať chemické vzorce najdôležitejších heterocyklických zlúčenín (furán, tiofén, pyrol, pyridín, purín, pyrimidín).
 - Klasifikovať heterocyklické zlúčeniny podľa druhu a počtu heteroatómov a veľkosti kruhu.
 - Uviesť význam heterocyklických zlúčenín v prírode (porfín, pyrolové farbivá, nikotínamid, purínové a pyrimidínové dusíkaté bázy).
 - Odôvodniť a porovnať aromatický charakter furánu, tiofénu a pyrolu.
 - Vysvetliť vplyv alkaloidov na ľudský organizmus.
 - Navrhnúť a uskutočniť stanovenie vitamínu C v biologickej vzorke.
- Deriváty uhľovodíkov
 - v cykle okrem atómu uhlíka naviazané aj atóm/atómy iných prvkov (tzv. **heteroatómy-najčastejšie O, S, N**)
 - Prírodné alebo syntetické

Význam

1. liečivá (*barbituráty, antibiotiká*)
2. prírodné farbivá (*hemoglobín, chlorofyl, bilirubín, myoglobín..*)
3. súčasť živej hmoty (*sacharidy, dusíkaté bázy v NK, alkaloidy, vitamíny*)
4. pesticídy (*fungicídy, herbicídy, insekticídy*)

Rozdelenie heterocyklických zlúčenín

I. podľa charakteru cyklu- nasýtené a nenasýtené, aromatické

II. podľa typu heteroatómu- dusíkaté, sírne a kyslíkaté

III. podľa počtu cyklov- s jedným alebo viacerými cyklami

Vlastnosti závisia od:

1. Typu heteroatómu	2. Veľkosti cyklu	3. Charakteru cyklu
---------------------	-------------------	---------------------

A. Nasýtené a nenasýtené heterocyklické zlúčeniny

názov	oxirán	piperidín
vzorec		
využitie	feromóny	anestetikum (fentanyl)

Feromóny- prchavé zlúčeniny rôzneho zloženia, tvorené jedným pohlavím živočíšneho druhu, spúšťajúce fyziologickú zmenu v jedincovi opačného pohlavia, prírodné alebo syntetické

Anestetiká- zlúčeniny používané v lekárstve na lokálne alebo celkové znecitlivenie organizmu pri chirurgických zákrokoch

B.Aromatické heterocyklické zlúčeniny

I.Päťčlánkové HZ s jedným heteroatómom (pyrol, tiofén, furán)

Aromatický charakter

- atómy usporiadané v rovine do päťčlánkového cyklu
- voľný elektrónový pár heteroatómu zapojený do konjugácie π väzieb (π -sextétu)
- podobná štruktúra a vlastnosti (stabilita) ako pri arénoch- **heteroarény**

Porovnanie aromatickosti

názov	pyrol	tiofén	furán
vzorec			
elektronegativita			
aromatickosť			
využitie	Tetrapyrolové farbivá, AMK(tryptofán), fytohormóny, alkaloidy (LSD), indigo	vitamín H	sacharidy (furanózy), vitamínu C

Alkaloidy- dusíkaté org. látky, ktoré už v malých množstvách majú výrazný biologický +/- účinok na organizmus, produkty húb a rastlín, liečivá alebo drogy

Vitamíny- nízkomolekulové org. látky potrebné v stopových množstvách pre rast a biologické funkcie organizmu, antioxidanty, koenzýmy enzýmov a regulačné faktory

Hormóny- org.látky rôznej štruktúry produkované endokrinnými žľazami, regulátory enzýmov

Typické reakcie:

1.Elektrofilné substitúcie (poloha 2,5)

2.Radikálová adícia- katalytická hydrogenácia(najjednoduchšie z furánu)

- z pyrolu- pyrolidín
- tiofén- stabilný, adícia netypická

Pyrol

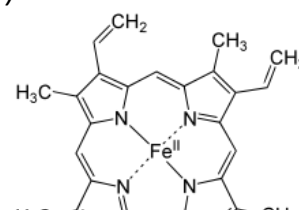
- v čiernouhoľnom dechte, kostiach, rohovine
- bezfarebná kvapalina, so zápachom po chloroforme, toxický, narkotický pre CNS
- cyklicky alebo otvorene viazaný do priestoru v 4 pyrolových jadrách (tetrapyrolová štruktúra)- stavebná zložka **tetrapyrolových farbív**
- cyklické viazanie 4 pyrolových jadier= **porfyrín** (môže obsahovať komplexne viazaný kov)

Deriváty pyrolu

1. Tetrapyrolové farbivá- biologicky významné prírodné komplexné zlúčeniny

A.Hemoglobín- červené krvné farbivo

- cyklické usporiadanie s centrálnym atómom Fe^{II} (porfyrínové jadro)



- v erythrocytoch prenos kyslíka

Typy hemoglobínu

1.oxyhemoglobín	2.karboxyhemoglobín
$\text{Hb} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{HbO}_2$	$\text{HbO}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{HbCO} + \text{O}_2$
vratná reakcia	nevratná reakcia(zadusenie)

Anémia- chudokrvnosť spôsobená nedostatkom železa v krvi

Príznaky- únava, bledosť, studené ruky, nohy, slabosť, poruchy koncentrácie, zhoršená pamäť, problémy v učení

Zdroj železa- mäso, zelená listová zelenina, strukoviny, sušené ovocie, paradajky, šťava z červenej repy

B.Myoglobin- červené svalové farbivo

- cyklické usporiadanie s centrálnym atómom Fe^{II} (*porfyrínové jadro*)
- zásobu kyslíka pre činnosť svalov

C.Bilirubín- žlté farbivo

- necyklické usporiadanie bez viazaného kovu
- vznik rozpadom erythrocytov (*spôsobuje žltú farbu žlče, moču, modrín- nadmerné množstvo v krvi- žltáčka*)

D.Chlorofyl- zelené listové farbivo

- cyklické usporiadanie s centrálnym atómom Mg^{II} (*porfyrínové jadro*)
- fotosyntéza (*chlorofyl A a B*), v chloroplastoch (1bunka 20-100)

F.Kobalamín- vitamín B₁₂

- cyklické usporiadanie s centrálnym atómom Co^{III} (*korínové jadro*)
- delenie buniek, syntéza NK, tvorba krvi, súčasť enzýmov

II.Päťčlánkové s dvoma heteroatómami a ich deriváty (tiazol, imidazol)

názov	A. tiazol	B. imidazol	C. pyrazol
vzorec			
význam	vitamín B ₁ a penicilín	AMK (<i>histidín</i>), vitamín H a histamín, základ purínových báz NK (A,G)	súčasť liečiv (<i>syntetické alkaloidy</i>)

Histamín- uvoľňuje sa v tele pri alergických reakciách

Príznaky- začervenanie kože, opuchy, svrbenie, vyrážky, kýchanie, slzenie, dýchacie problémy

Antihistaminiká- liečivá zmierňujúce účinky histamínu

III.Šesťčlánkové aromatické HZ a ich deriváty (pyrán, pyridín, pyrimidín)

pyrán	pyridín	pyrimidín
sacharidy (pyranózy), vitamín E a antokyany	vitamín B ₆ a B ₃ , liečivá, koenzýmy NAD/NADP, alkaloidy (nikotín, chinín, opiáty, papaverín)	Pyrimidínové bázy NK (TUC), barbituráty, základ purínových báz NK(A,G)

antokyany- červené, fialové a modré rastlinné pigmenty

koenzýmy- nebielkovinové zložky enzýmov , prenášače atómov, iónov a skupín počas metabolických procesov

Pyridín

Výroba: z čiernouhoľného dechtu

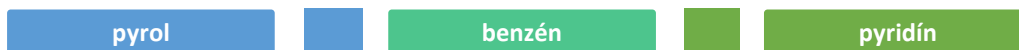
Využitie- rozpúšťadlo v organickej chémii

Fyzikálne vlastnosti- nepríjemne zapáchajúca bezfarebná horľavá kvapalina, dobre rozpustná vo vode

Chemické vlastnosti:

- podobná štruktúra ako benzén (*najstabilnejší heterocyklus*), zásaditý (*voľný elektrónový pár sa nezapája do konjugácie, kolmo orientovaný na cyklus*)
- polárnosť a zásaditosť

Porovnanie vlastnosti:



Typické reakcie:

A. elektrofilné substitúcie (ťažšie, do polohy 3)

1. reakcia s kyselinami- vznik pyridíniových solí

2. katalytická hydrogenácia

3. nitrácia(*ťažko, slabý výťažok*)

B. Nukleofilné substitúcie (do polohy 2)

Deriváty pyridínu

1. Vitamín B₆ (pyridoxín)

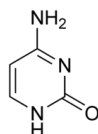
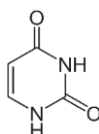
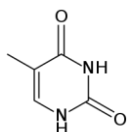
- koenzýmy **PALP**- metabolizme bielkovín, zvyšuje hladinu dopamínu

2. Kyselina nikotínová a jej amid

- súčasť **vitamínu B3 (niacín, PP)**, koenzýmu **NAD/NADP**, metabolizmus cukrov a podpora činnosti TS
- deriváty nikotínamidu- liečivá

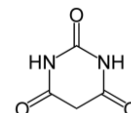
Pyrimidín a jeho deriváty

1. Pyrimidínové dusíkaté bázy- tymín, uracil, cytozín -súčasť štruktúry NK



2. Kyselina barbiturátová

- výskyt v tautomérnych formách (*keto a enol*)
- výroba **barbiturátov**- liečivá s tlmiacimi účinkami na CNS- hypnotiká a sedatíva
- **nebezpečné**- závislosť, kombinácia s inými liekmi, alkoholom, drogami



IV. Kondenzované HZ a ich deriváty (purín)

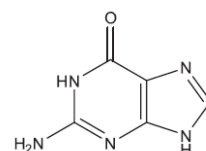
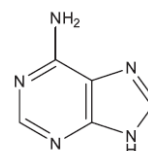
názov	purín	indol	chinolín/izochinolín
vzorec			
stavebné jednotky			
význam	NK(A,G), alkaloidy (kofeín, teofylín a teobromín), kyselina močová	AMK (tryptofán), indigo, fytohormóny	Alkaloidy (opiáty papaverín, chinín)

Purín- v prírode sa nevyskytuje voľný

Deriváty purínu

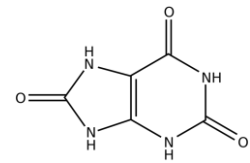
1. Purínové dusíkaté bázy- adenín, guanín

- súčasť štruktúry nukleových kyselín
- syntetické analógy- liečba rakoviny, vírusových ochorení



2. Kyselina močová

- konečný produkt rozkladu purínov v tele (u človeka), u vtákov, plazov konečný produkt odbúrania dusíkatých látok
- bezfarebná kryštalická látka, málo rozpustná vo vode
- vylučovanie močom, malé množstvo v krvi



ochorenia

- DNA- nadmerná tvorba kyseliny močovej, v podobe kryštálikov sa ukladá v obličkách, drobných kĺboch rúk a nôh
- Reumatizmus- ukladanie kyseliny v svaloch a kĺboch
- Obličkové a močové kamene