

Heterocyklické sloučeniny

- deriváty uhlovodíků s cyklickým řetězcem
- v cyklu jsou některé atomy uhlíku nahrazeny jinými atomy – heteroatomy (O, S, N, Si, Se, As, B)
- jsou součástí živých organismů (sacharidy, nukleové kyseliny, aminokyseliny, vitamíny, alkaloidy, ...)
- zdrojem je ropa a černouhelný dehet
- obvykle kapalné nebo krystalické látky nepříjemného zápachu
- mohou být s vodou dobře mísitelné (piperidin), omezeně mísitelné (pyrrol) až nemísitelné (thiofen)
- chemické vlastnosti
 - atomy v cyklu mohou být spojeny jednoduchými vazbami nebo mají konjugovaný systém pí-elektronů
 - reakcí se stejně jako u aromatických uhlovodíků přednostně účastní pí-elektrony
 - u pětičlenných cyklů jsou atomy uspořádány do pětičlenného kruhu, do konjugace se zapojuje i volný elektronový pár heteroatomu, vzniká pí-elektronový sextet → podobné aromatickým uhlovodíkům (S_E)
 - u šestičlenných cyklů se volný elektronový pár heteroatomu do konjugace nezapojuje, což způsobuje jejich vyšší polární zásaditý charakter → adice – redukce aromatických heterocyklů
- **substituce elektrofilní** u pětičlenných heterocyklů
 - probíhá v polohách 2 a 5, kde je díky heteroatomu největší elektronová hustota
 - její nerovnoměrné rozložení na cyklu je způsobeno nestejnou elektronegativitou heteroatomu a uhlíku
 - **chlorace**
 - $\text{het(S)} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{(\text{AlCl}_3)} \text{het(S, 2 Cl 2,5)}$
 - **nitrace** pyrrolu
 - $\text{H}_2\text{SO}_4, \text{HNO}_3$, generace nitroniového kationtu
 - nitroniový kationt (NO_2^+) se naváže do polohy 2
- **adice radikálová**
 - **hydrogenace** furanu (UV, + 4 H) → tetrahydrogenfuran
 - **hydrogenace** pyridinu (UV, + 6 H, Ni) → hexahydropyridin = piperidin
- názvosloví
 - nejčastěji triviální
 - v systematických názvech se využívají předpony ox(a)- pro kyslík, thi(a)- pro síru, az(a)- pro dusík
 - pokud je v cyklu více druhů heteroatomů, vyjadřují se v pořadí O, S, N
 - číslování kruhu vychází od heteroatomu (přednost má opět O, pak S, N), po směru chodu hodinových ručiček
- dělení – podle velikosti a počtu heteroatomů v molekule
 - pětičlenné heterocykly s jedním nebo více heteroatomy
 - šestičlenné heterocykly s jedním nebo více heteroatomy

- kondenzované heterocykly s více kondenzačně spojenými heterocykly
- pětičlenné s jedním heteroatomem
 - volný pár heteroatomu je v konjugaci s pí atomem v kruhu
 - vzniká pí-elektronový systém tvořený 6 e⁻ jako u benzenu (podobné fyzikální i chemické vlastnosti)
 - vzorce – furan, thiofen, pyrrol
 - aromatický charakter
 - s rostoucí elektronegativitou heteroatomu klesá aromatický charakter
 - O – vysoká elektronegativita, přitahuje si k sobě elektronový pár
 - S – nízká elektronegativita – přitahuje si k sobě elektronový pár, ale jde i do kruhu
 - thiofen má nejsilnější aromatický charakter
 - kyslík a dusík ve furanu a pyrrolu jsou elektronegativnější, silněji poutají elektronový pár a stabilita heterocyklů se slabší
 - pyrrol
 - základní stavební látka tetrapyrrolových barviv, jejichž základem je porfin
 - hemoglobin, chlorofyl, myoglobin (červené barvivo svalů), bilirubin, biliverdin, vitamin B12 (kobalamin)
 - porfin
 - tvořen čtyřmi pyrrolovými kruhy spojenými methinovými skupinami
 - chlorofyl (místo vodíku hořčík), hemoglobin (místo vodíku železo)
 - bilirubin, biliverdin (porfin není cyklický)
 - deriváty pyrrolu
 - prolin, hydroxyprolin – aminokyseliny, součástí bílkovin
 - indol (benzopyrrol) – krystalická látka příjemné vůně, základ hormonů (serotonin) a aminokyseliny triptofan, jeho derivátem je indigo (modré barvivo)
 - furan
 - základ cyklických forem sacharidů (= furanózy)
 - katalytická hydrogenace furanu za vzniku tetrahydrofuranu (rozpuštědlo, výroba kyseliny adipové)
 - thiofen
 - tetrahydrothiofen je stavební jednotkou biotinu (vitamin H, ovlivňuje kůži a její deriváty)
 - výroba léčiv a polymerů
- pětičetné se dvěma heteroatomy
 - pyrazol a imidazol – dvě izomerní sloučeniny se dvěma atomy dusíku
 - thiazol – s dusíkem a sírou
 - oxazol – s dusíkem a kyslíkem
 - pyrazol – součást antipyretik, analgetik a antirevmatik; Se do polohy 4
 - imidazol – derivátem je aminokyselina histidin, dekarboxylací vzniká histamin (vzniká při alergiích nesprávným metabolismem histidinu, rozšiřuje cévy, léčba pomocí antihistaminik)
 - thiazol – derivát thiamin (vitamin B1), sulfonamidy (chemoterapeutika, léky proti infekci), peniciliny (antibiotika)

- šestičetné s jedním heteroatomem
 - pyridin
 - 2H-pyran
 - 4H-pyran
- z papíru – pyrimidin, purin, informace, deriváty purinu (kyselina močová, pyrimidin, oxidan)
- riboflavin – poruchy?
-