

Heterocykly

Deriváty cyklických uhlovodíků, které obsahují heteroatomy (často O, S, N) přímo v kruhu

Výskyt v složitých organických strukturách (sacharidy, aminokyseliny, vitaminy, nukleové kyseliny...)

Nejčastější typy heterocyklů:

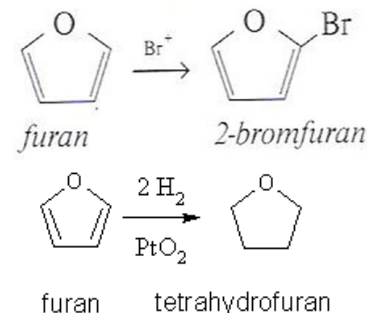
- a) Pětičlenné
- b) Šestičlenné
- c) Kondenzované – více kondenzačně spojených heterocyklů

Vlastnosti:

- Více možností vazby heteroatomu
 - Jednoduchá
 - Aromatická (konjugovaný systém π -elektronů) $\rightarrow$ vlastnosti podobné arenům
- Heteroatom s volným elektronovým párem (N, O, S...) $\rightarrow$
 - Pětičlenné – volný pár se zapojuje do konjugovaného systému ($\rightarrow$ 6 elektronů) $\rightarrow$ vlastnosti podobné benzenu
 - Šestičlenné – volný pár se nezapojí $\rightarrow$ zvýšená zásaditost a polarita
- Vyšší elektronegativita heteroatomu $\rightarrow$ méně stabilní heterocykly
- Reakce se přednostně účastní π -elektrony

Reakce:

- Elektrofilní substituce
 - Pětičlenné – nejsnáze v poloze 2- a 5- (nejvyšší elektronová hustota, díky vyšší elektronegativitě heteroatomu)
 - Šestičlenné – v poloze 3- a 5-
- Adice – nejsnáze u furanu (vyšší elektronegativita $\rightarrow$ -dienový charakter $\rightarrow$ snazší adice)

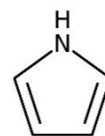


Zástupci

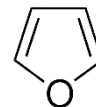
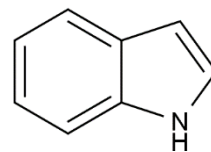
Pětičlenné

Pyrrol, furan, thiofen – podobné benzenu (volné elektronové páry vytvoří konjugovaný π -systém)- ale zvýšená reaktivita- podobnost s benzenem roste s klesající elektronegativitou (thiofen nejpodobnější)

- Pyrrol
 - Jedovatá kapalina, nepříjemný zápach, málo rozpustná ve vodě
 - Výroba: z černouhelného dehtu, suchou destilací bílkovinných látek (kosti, rohovina...), katalytická reakce furanu s amoniakem
 - Méně zásaditý než sekundární aminy $\leftarrow$ konjugace volných elektronů
 - Polymerizace – v roztoku kyseliny protonace $\rightarrow$ porušení aromatických vlastností $\rightarrow$ náchylný k polymerizaci
 - Tetrapyrrolová barviva (chlorofyl, hemoglobin, bilirubin...) – základem porfin (4 pyrrolové kruhy spojené methynovou skupinou $-\text{CH}=\text{}$)
 - Vitamin B12 – struktura podobná porfinu
 - Prolin – proteinogenní aminokyselina- pyrrol s $-\text{COOH}$ skupinou

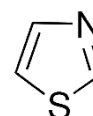
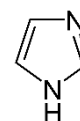
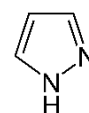


- Hydrogenací → tetrahydropyrrol (pyrrolidin)
- Indol (benzopyrrol) – kondenzovaný pyrrol a benzen
 - Krystalická látka, příjemná vůně – květy jasmínu a citrusy
 - Tryptofan – proteinogenní aminokyselina- derivát indolu
 - Indigo – barvivo (indigovnýk barvířský)
- Furan
 - Kapalina, málo rozpustná ve vodě, zápach jako chloroform
 - Vysoká elektronegativita dusíku → slabší aromatické vlastnosti, afinita k -dienovým reakcím
 - Tetrahydrofuran (THF) – hydrogenací- rozpouštědlo
 - Furanózy – sacharidy (např. ribózy, fruktózy)
 - Furanové pryskyřice – v kyselém prostředí protonace kyslíku → rozštěpení cyklu → polymerizace
- Thiofen
 - Nejvíce připomíná benzen → stálejší v kyselém prostředí (než furan a pyrrol), ale reaktivnější než benzen
 - Výroba: nečistota v ropě (a v destilovaném benzenu), dehydrogenace butanu sírou



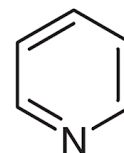
Více heteroatomů:

- Pyrazol
 - Krystalická látka, špatně rozpustná ve vodě, zásaditější než pyrrol
 - Antipyrin – derivát- lék tlumící horečku
- Imidazol
 - Krystalická látka, rozpustná ve vodě, zásaditější než pyrazol
 - Histidin – proteinogenní aminokyselina → dekarboxylací histamin – hormon a neurotransmitter- nadměrná produkce / porucha metabolismu způsobuje alergii
- Thiazol
 - Kapalina, slabá zásada
 - Vitamin B1 (thiamin)
 - Sulfonamidy – bakteriostatická léčiva
 - Peniciliny

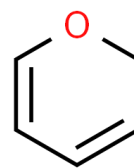


Šestičlenné

- Pyridin
 - Jedovatá zásaditá kapalina, zapáchající, rozpustná ve vodě
 - Výskyt- černouhelný dehet
 - Využití- rozpouštědlo
 - Nízká reaktivita (dusík de facto substituent II. třídy → snížení elektronové hustoty)
 - Kyselina nikotinová – pyridin s –COOH skupinou- biochemické reakce, léky
 - Nikotinamid (amid kyseliny nikotinové) – součástí biologických koenzymů (NAD⁺, NADP⁺)
 - Nikotin
 - Vitamin B3 (niacin) – kyselina nikotinová i nikotinamid
 - Piperidin – hydrogenací- sekundární cyklický amin- součást alkaloidů
- Chinolin – kondenzovaný benzen a pyridin

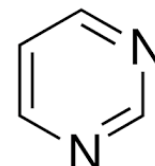


- Chinin – antimalarikum, součást toniků
- Pyran
 - Deriváty:
 - Vitamin E
 - Anthokyny – barviva (pomněnka, třesně, rybíz, červené zelí)- barva v závislosti na pH
 - Pyranózy – sacharidy (např. glukóza, galaktóza)



Více heteroatomů:

- Pyrimidin
 - Pyridinové báze („malé“) – odvozené dusíkaté báze- stavební látky nukleových kyselin
 - Cytosin (C)
 - Thymin (T)
 - Uracil (U)
 - Kyselina barbiturová – trihydroxypyrimidin → barbituráty



Kondenzované

- Purin – pyrimidin + imidazol
 - Krystalická látka, zásaditost mezi pyrimidinem a imidazolem
 - Purinové báze („velké“) – odvozené dusíkaté báze- základ NK
 - Adenin (A)
 - Guanin (G)
 - Deriváty:
 - Kyselina močová – vznik biologickým odbouráváním purinových bází- u plazů a ptáků hlavní odpadní produkt- při poruše odbourávání kyseliny močové u člověka dna či ledvinové kameny
 - Kofein

