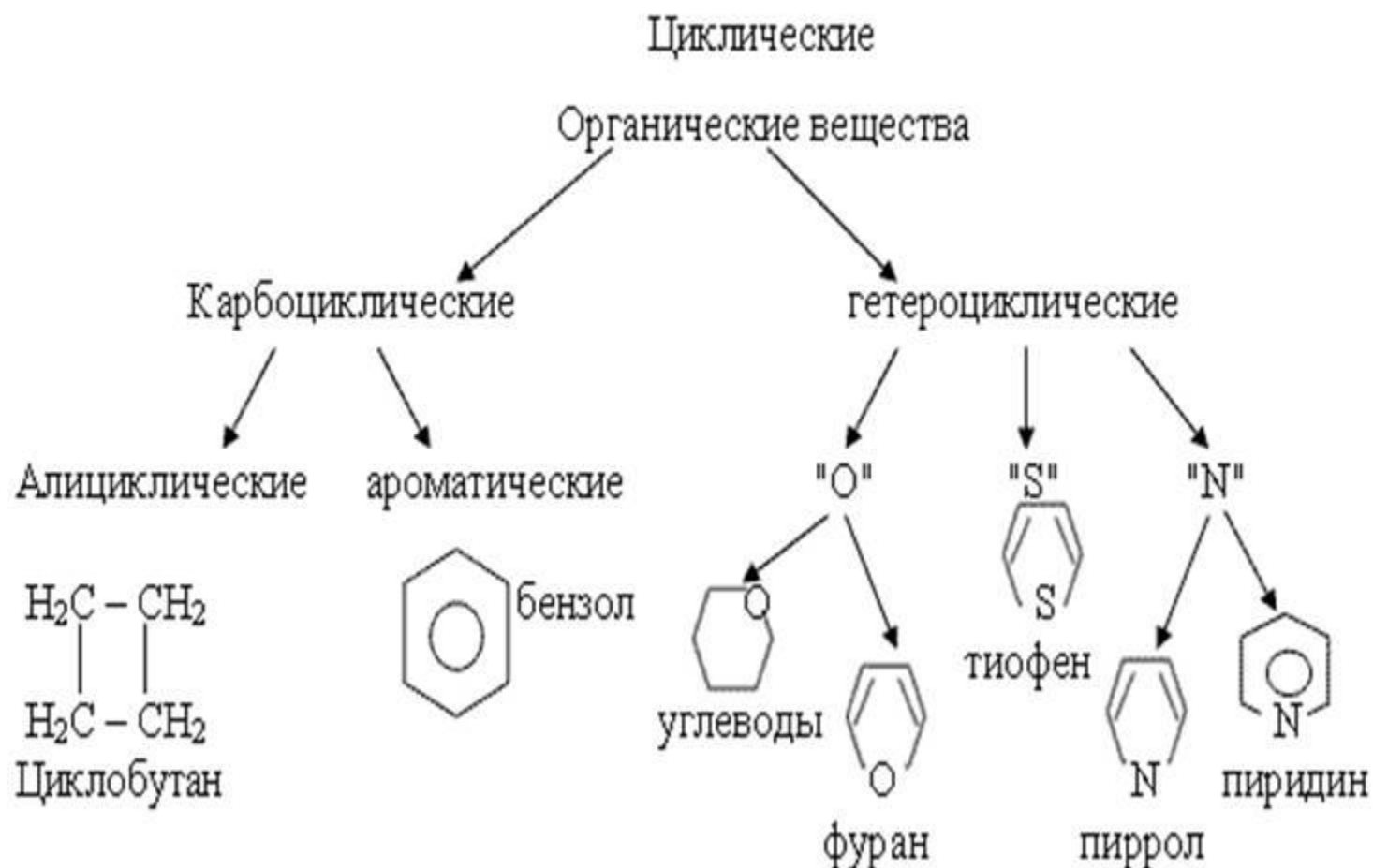


АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ
ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ
СОЕДИНЕНИЯ

ПИРРОЛ

ЦИКЛИЧЕСКИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА



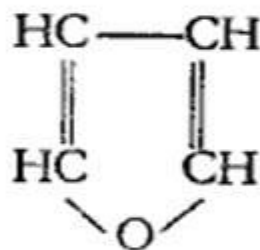
ПЯТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРООЦИКЛЫ С ОДНИМ ГЕТЕРОАТОМОМ

Пиррол



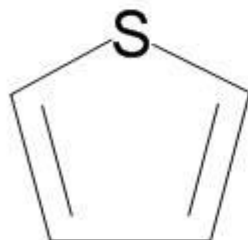
- порфиновый комплекс и железо являются основой гемоглобина
- комплекс порфирина с магнием является основой хлорофилла
- пиррольные ядра, связанные с кобальтом, входят в состав витамина B12

Фуран



- нитропроизводные фуранового ряда являются лекарственными средствами (фурацилин, фурамедон). Фуран входит в состав наркотических веществ (морфин, героин, кодеин).

Тиофен



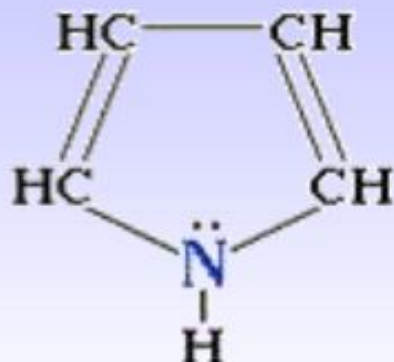
- Близок к бензену по свойствам. Входит в состав ихтиоловой мази
- Производным тиофена является биотин (витамин H), отсутствие которого в пище нарушает обмен белков и жиров в организме и ведет к кожным заболеваниям

- Пиррол был обнаружен в костяном масле (продукт сухой перегонки костей) и в небольшом количестве в каменноугольной смоле (Рунге, 1834 г.).
 - Строение его установлено А. Байером в 1870 г.

- Пиррол- важнейший представитель пятичленных гетероциклов с одним гетероатомом. Он является родоначальником важных природных соединений, к которым принадлежат **гем**
 - (компонент гемоглобина крови) и хлорофилл.



Пиррол



Пиррол $\text{C}_4\text{H}_4\text{NH}$ – пятиатомный гетероцикл с одним атомом азота

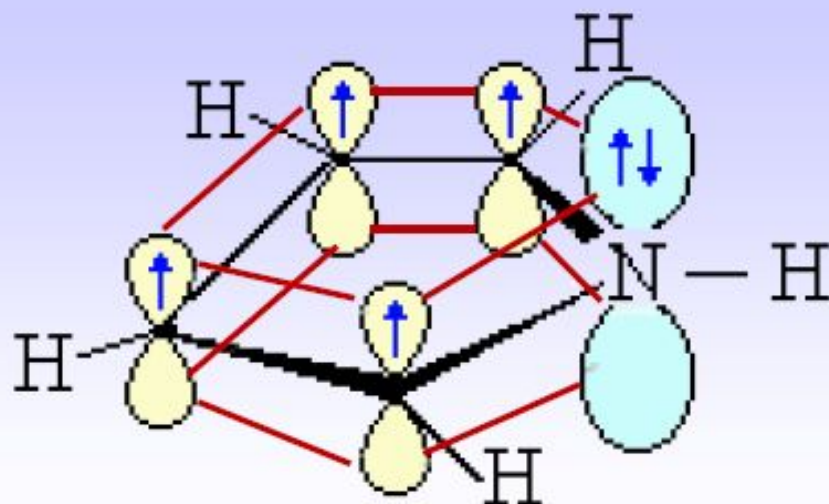
Бесцветная жидкость
температура кипения 130°C
плохо растворяется в воде
на воздухе быстро окисляется и темнеет

Строение молекулы пиррола

- Атомы углерода и атом азота находятся в состоянии в sp^2 -гибридизации. Четыре негибридизованных электрона атома углерода и неподеленная электронная пара атома азота образуют π -электронную ароматическую систему.
- Будет ли пиррол проявлять основные свойства?
- **Электронная пара атома азота в пирроле входит в состав ароматической системы, поэтому пиррол практически лишен основных свойств.**



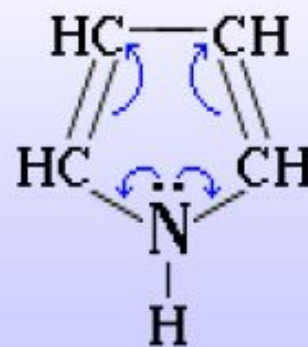
Электронное строение

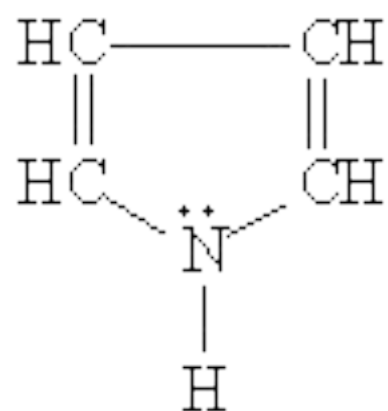


Атомы углерода и азота находятся в состоянии **sp^2 -гибридизации**. Цикл имеет плоское строение.

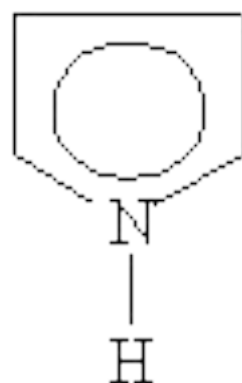
На негибридной p-орбитали азота находится неподеленная пара электронов, которые вступают в сопряжение с четырьмя π -электронами атомов углерода.

Таким образом, в циклической системе сопряжения находится 6 электронов, что определяет **ароматические** свойства пиррола

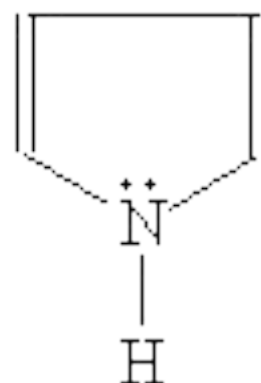




или

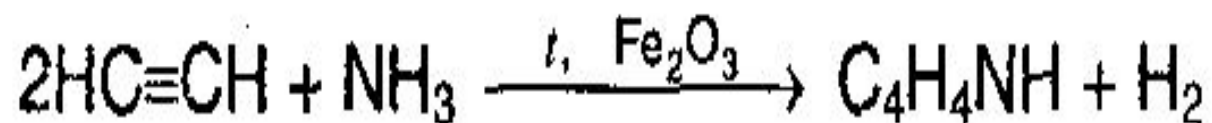


или

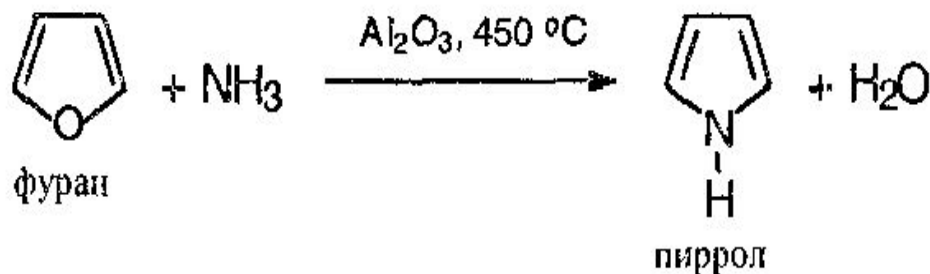


Получение пиррола

- Конденсацией **ацетилена с аммиаком**



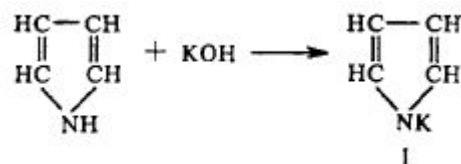
реакция Юрьева)



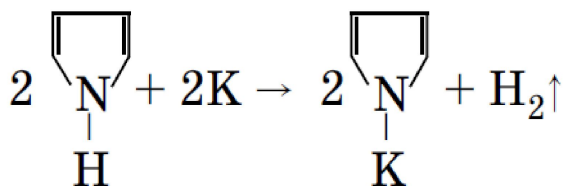
КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА

- За счет полярности связей N-H пиррол проявляет слабовыраженные кислотные свойства:

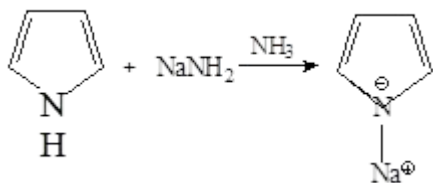
- б) KOH (130 °C)



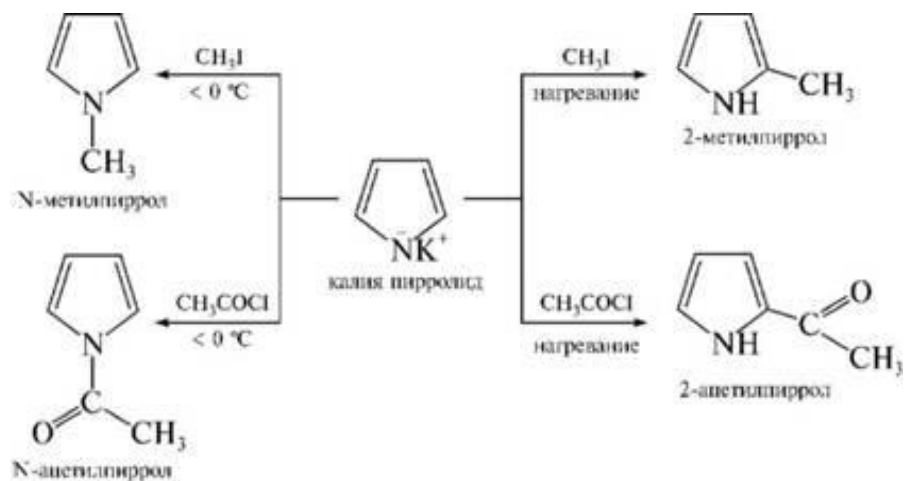
- а) со щелочными Me (K, Na)



Соли других металлов получают в жидком аммиаке.



- Соли пиррола используют для внедрения алкила или ацила в молекулу пиррола

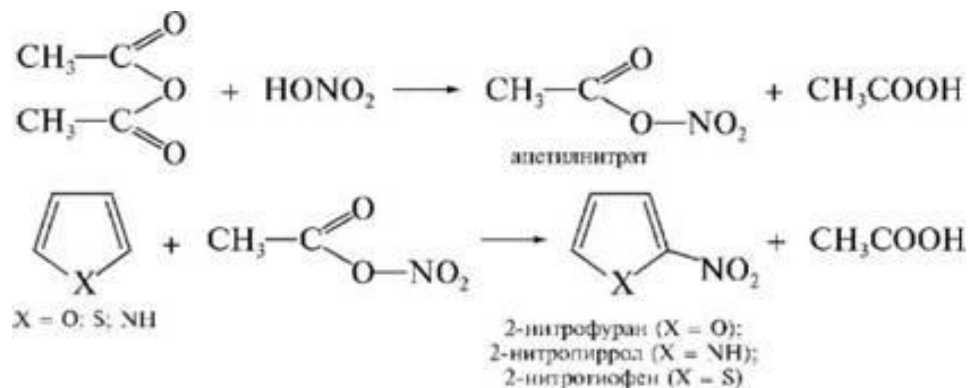


АРОМАТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

- Ароматические свойства пиррола проявляются в реакциях электрофильного замещения. Заместители занимают α -положение

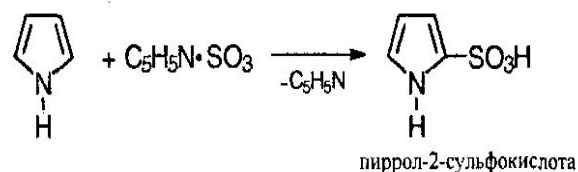
- В кислой среде пиррол неустойчив: сильные минеральные кислоты могут «вытащить» электронную пару из пиррольного кольца, ароматичность нарушается и пиррол превращается в неустойчивое диеновое соединения, происходит «осмоление». Такая боязнь кислот называется «ацидофобностью»

Поэтому для нитрования берут не азотную кислоту, а ацетилнитрат (ангидрид уксусной и азотной кислот)

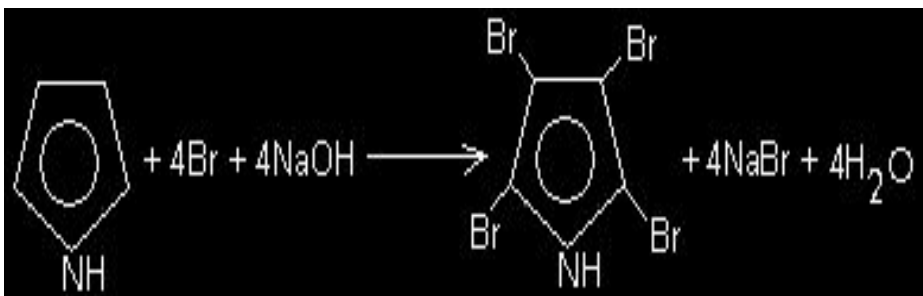


Сульфирование: комплекс пиридина с оксидом серы (VI)

а для сульфирования — комплекс пиридина с оксидом серы (VI):



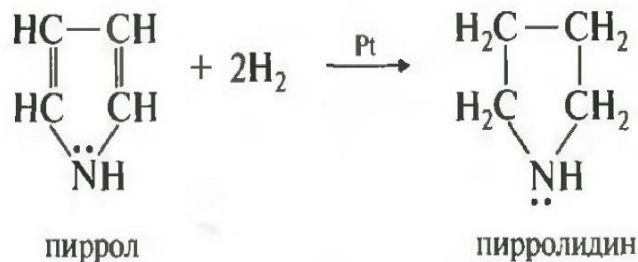
- Необходимо присутствие щелочи из-за «ацидофобности» пиррола:



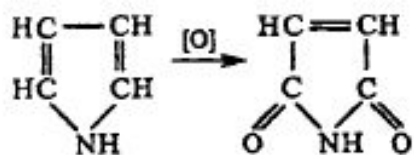
- Галогенирование пиррола протекает настолько легко, гораздо легче, чем у бензола, что, если специальным образом не контролировать течение реакции, образуются исключительно стабильные тетрагалогенопроизводные. Попытки провести моногалогенирование простых алкилпирролов оказались безуспешными, поскольку при этом образуются чрезвычайно реакционноспособные пирриалкилгалогениды - продукты галогенирования боковой цепи.

ГИДРИРОВАНИЕ ПИРРОЛА

- При гидрировании пиррола образуется пирролидин-насыщенный циклический вторичный амин:



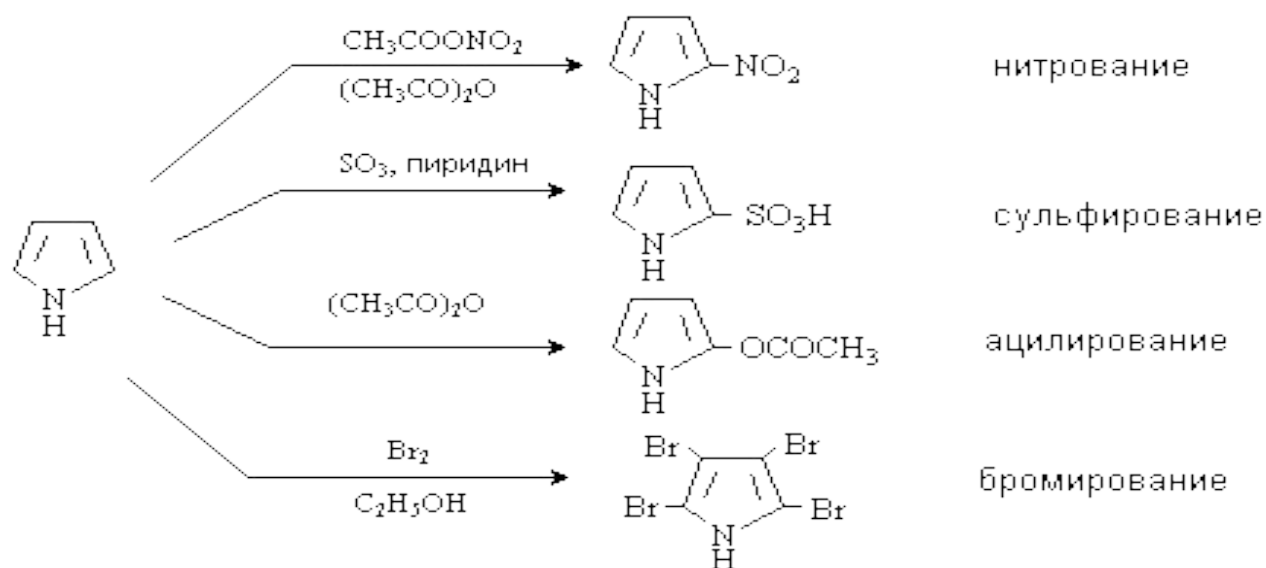
- Так как электронная пара «вышла» из пиррольного кольца, то пирролидин является сильным основанием: растворим в воде и взаимодействует с кислотами.



ИМИД МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ

- Пиррол чрезвычайно чувствителен к действию окислителей, он легко окисляется даже кислородом воздуха. В зависимости от условий окисление может проходить с разрывом гетероциклического ядра и образованием пиррольной полимерных смолы. При окислении пиррола хромовой кислотой образуется имид малеиновой кислоты.

ОБОБЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПИРРОЛА



Интересные факты

- ♦ Изучение комплексных соединений – одна из интереснейших областей химии, в том числе биологической химии.
- ♦ Так, красное вещество гем, составная часть гемоглобина крови теплокровных животных и человека – это комплексное соединение:
комплексобразователь – ион Fe^{2+} , лиганды – четыре кольца пиррола, имеющие боковые цепи. Похожее строение у хлорофилла, но в нем комплексобразователем служит ион Mg^{2+} .

Пиррольные структуры содержатся в

- гемоглобине,
- хлорофилле,
- витамине В12 и некоторых других природных соединениях

В состав молекул этих сложных веществ входит тетрапиррольный фрагмент (порфин) в виде комплекса с металлом.

