

- ***Весь смысл жизни
заключается в бесконечном
завоевании неизвестного, в
вечном усилии познать
больше***

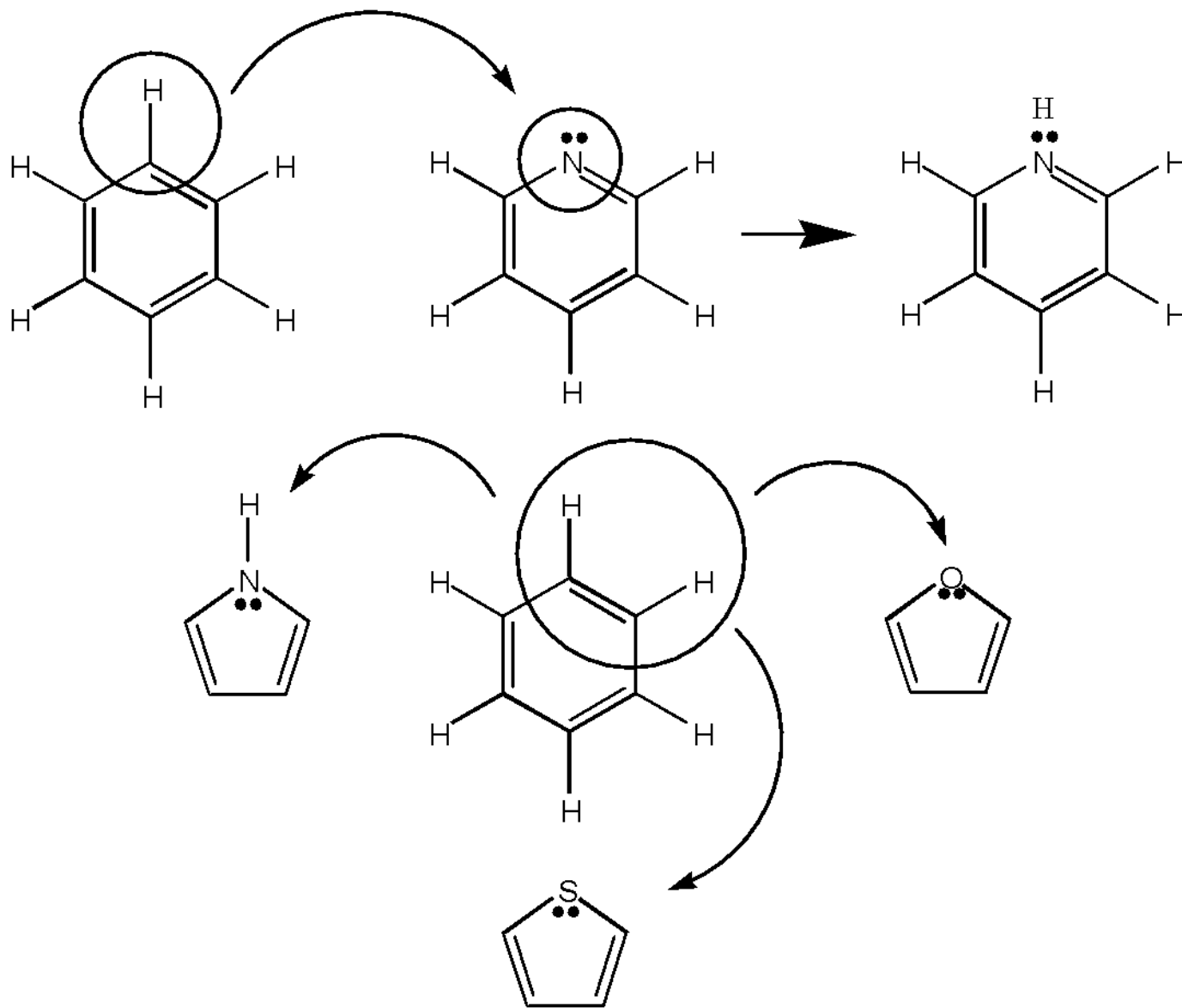
Эмиль Золя

Гетероциклические соединения

Гетероциклические соединения

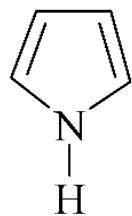
- Содержат циклы, в которых, кроме атомов углерода, имеются один или несколько ***атомов других элементов*** (азота, кислорода, серы)

Группа гетероциклов, имеющих сопряженные системы кратных связей

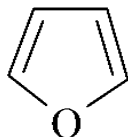


Классификация

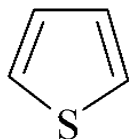
- По *размеру цикла*
- По *количеству гетероатомов*
- По *числу ядер (циклов)*
- По *ароматичности*



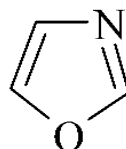
ĭ èöđî ë



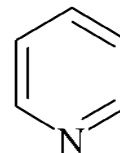
Ôóôáí



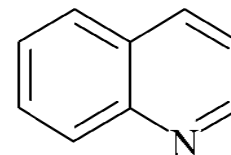
Òèî ôáí



Î êñàî ë



ĭ èöèäèí



Õèí î èèí

Номенклатура

- Система Ганча-Видемана
- По этой системе название гетероцикла строится путем объединения стандартного **префикса** или **префиксов**, обозначающих **гетероатомы** и стандартной **основы**, указывающей на **размер цикла** и на то, **насыщенный** он или нет

Происхождение корня в системе Ганча-Видемана

Число звеньев	Слог (корень)	Его происхождение
3	ир (ir)	три (tri)
4	ет (et)	тетра (tetra)
5	ол (ole)	пиррол (pyrrole)
6	ин (ine)	пиридин (pyridine)
7	еп (ep)	гепта (hepta)

Система Ганча-Видемана: префиксы в порядке падающего старшинства

Элемент	Валент-ность	Префикс
Кислород	II	Окса
Сера	II	Тиа
Азот	III	Аза
Фосфор	III	Фосфа
Кремний	IV	Сила
Бор	III	Бора

Система Ганча-Видемана: корни с суффиксами

Размер цикла	Ненасыщенный цикл	Насыщенный цикл
3	ирен	иран
4	ет	етан
5	ол	олан
6	ин, инин	ан, инан
7	епин	епан

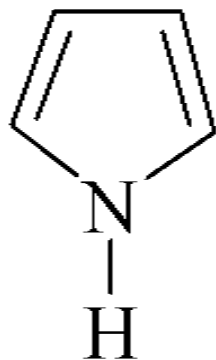
Номенклатура

- Положение единственного гетероатома определяет **нумерацию** моноциклического соединения, **начинающуюся с этого гетероатома**
- Два или более одинаковых гетероатома обозначаются приставками «ди», «три» и т.д.

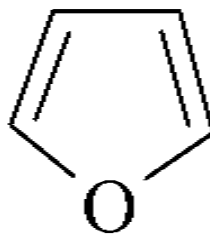
Номенклатура

- ***Цифровые указатели*** положения гетероатомов в кольце ставятся перед названием (для различных гетероатомов префиксы перечисляются в том порядке, в каком они приведены в таблице)
- ***Нумерация*** начинается ***со старшего*** гетероатома, он должен получить наименьший из возможных номеров

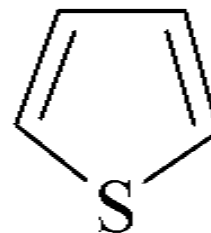
ПЯТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРООЦИКЛЫ



Пирро́л

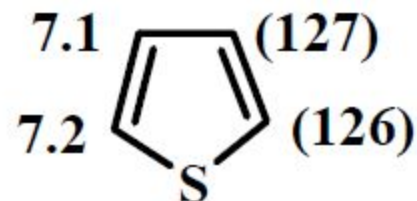
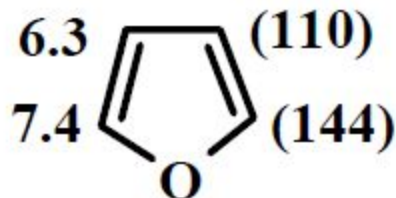
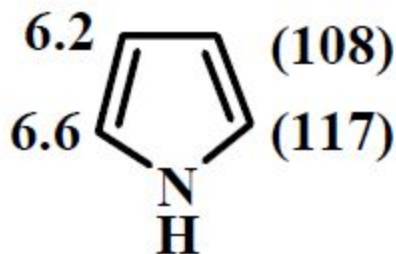


Фура́н

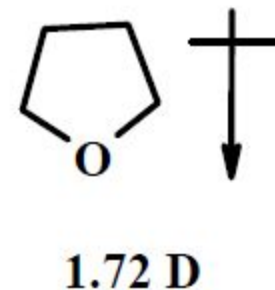
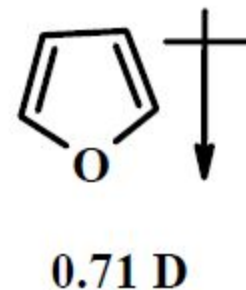
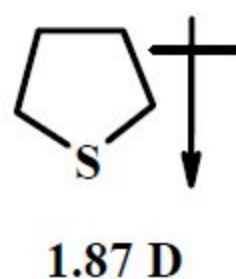
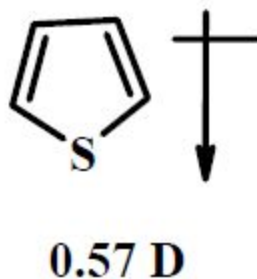
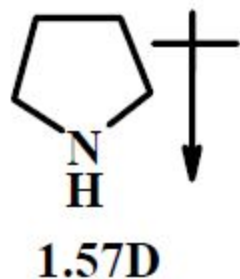
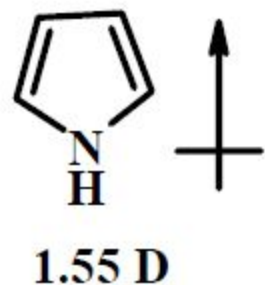


Тео́фен

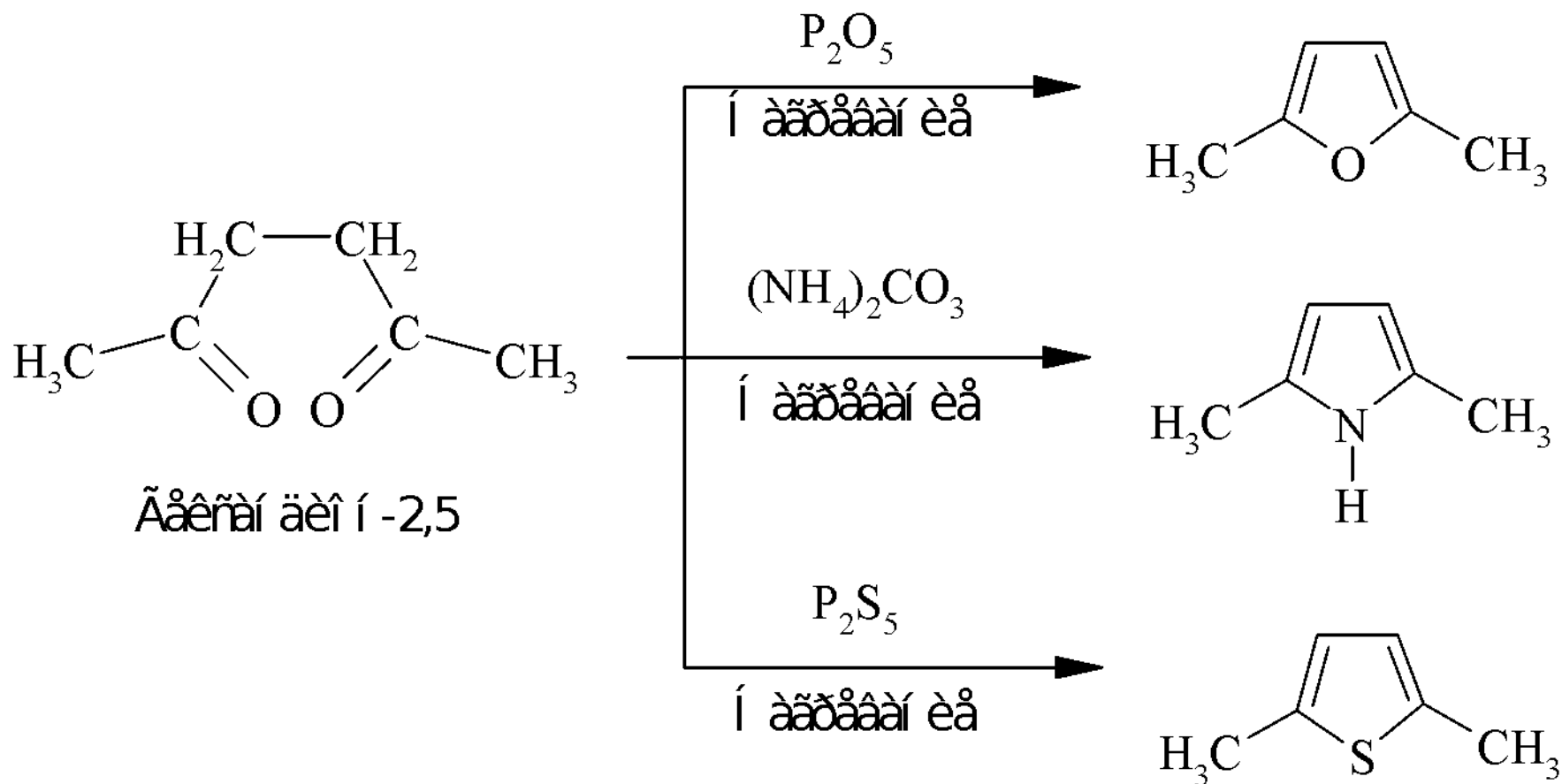
Данные спектров ЯМР ^1H и ^{13}C (смещение сигналов протонов и ядер ^{13}C в сильное поле по сравнению с бензолом, для которого эти величины составляют 7.27 и 129 м.д. соответственно) и сравнение дипольных моментов насыщенных и ароматических пятичленных гетероциклов свидетельствуют о **смещении электронов от гетероатома** в ароматическое кольцо



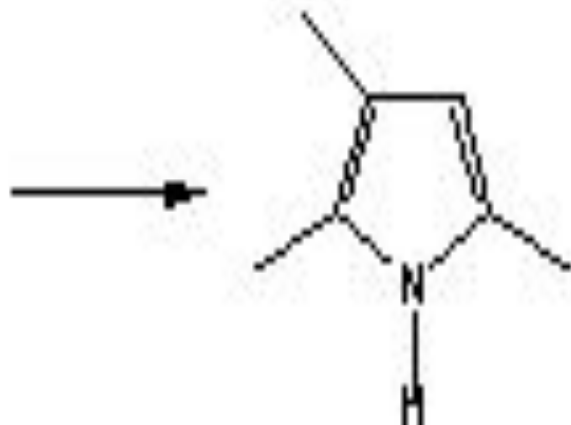
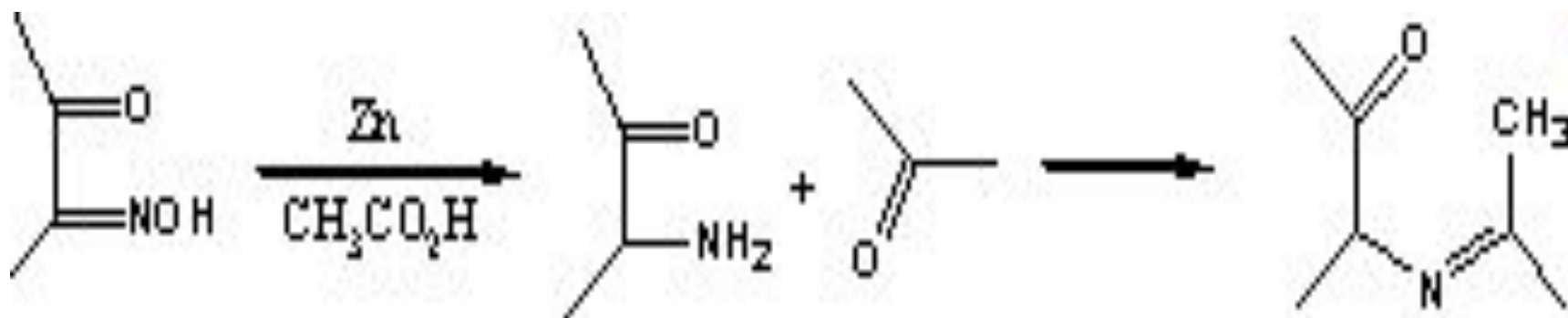
Дипольные моменты



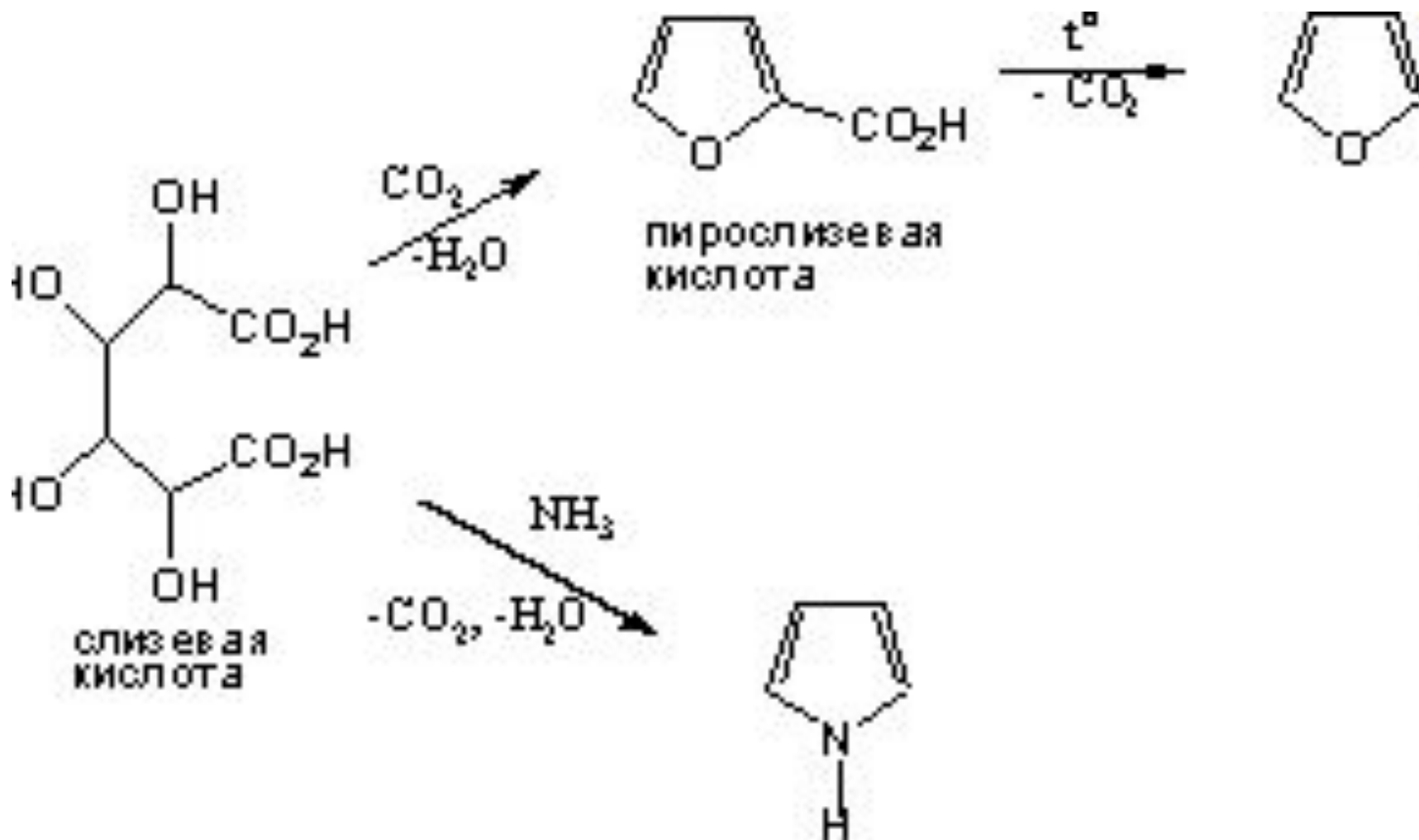
Способы получения



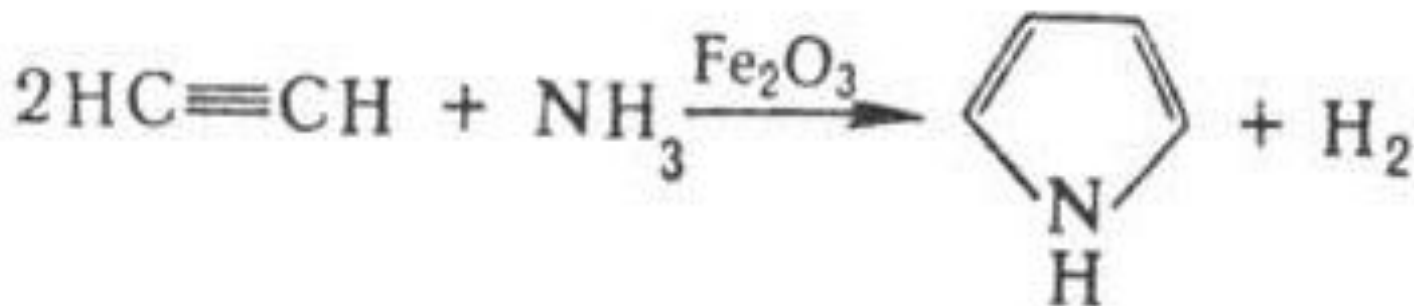
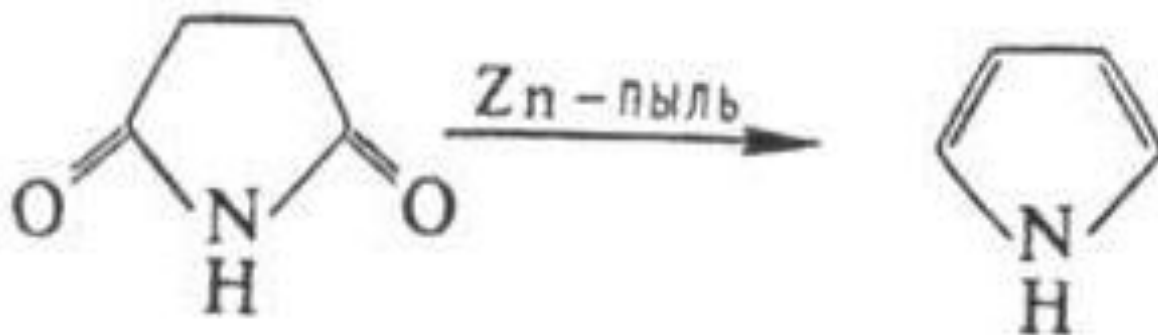
Синтез Кнорра



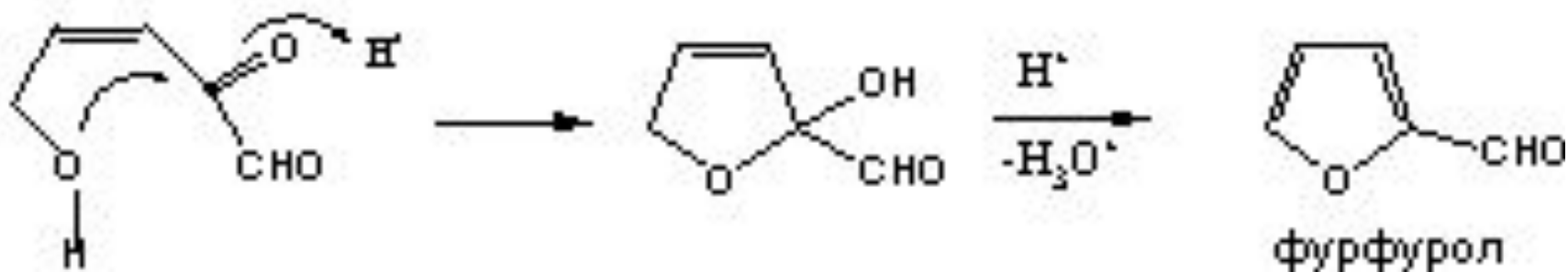
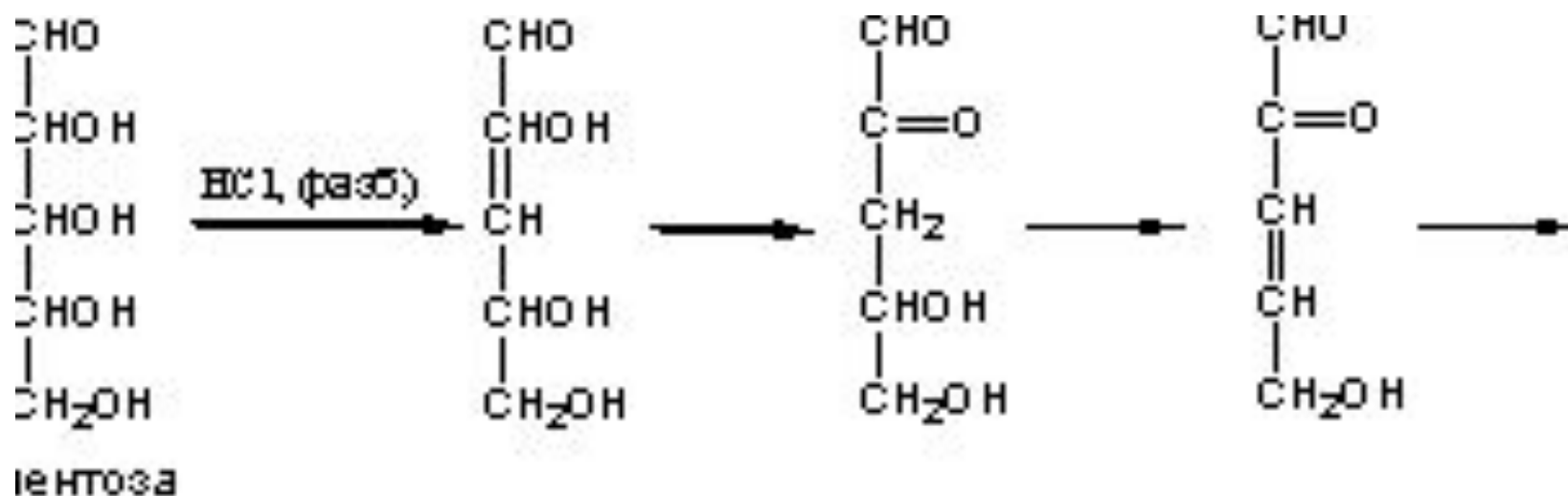
Способы получения



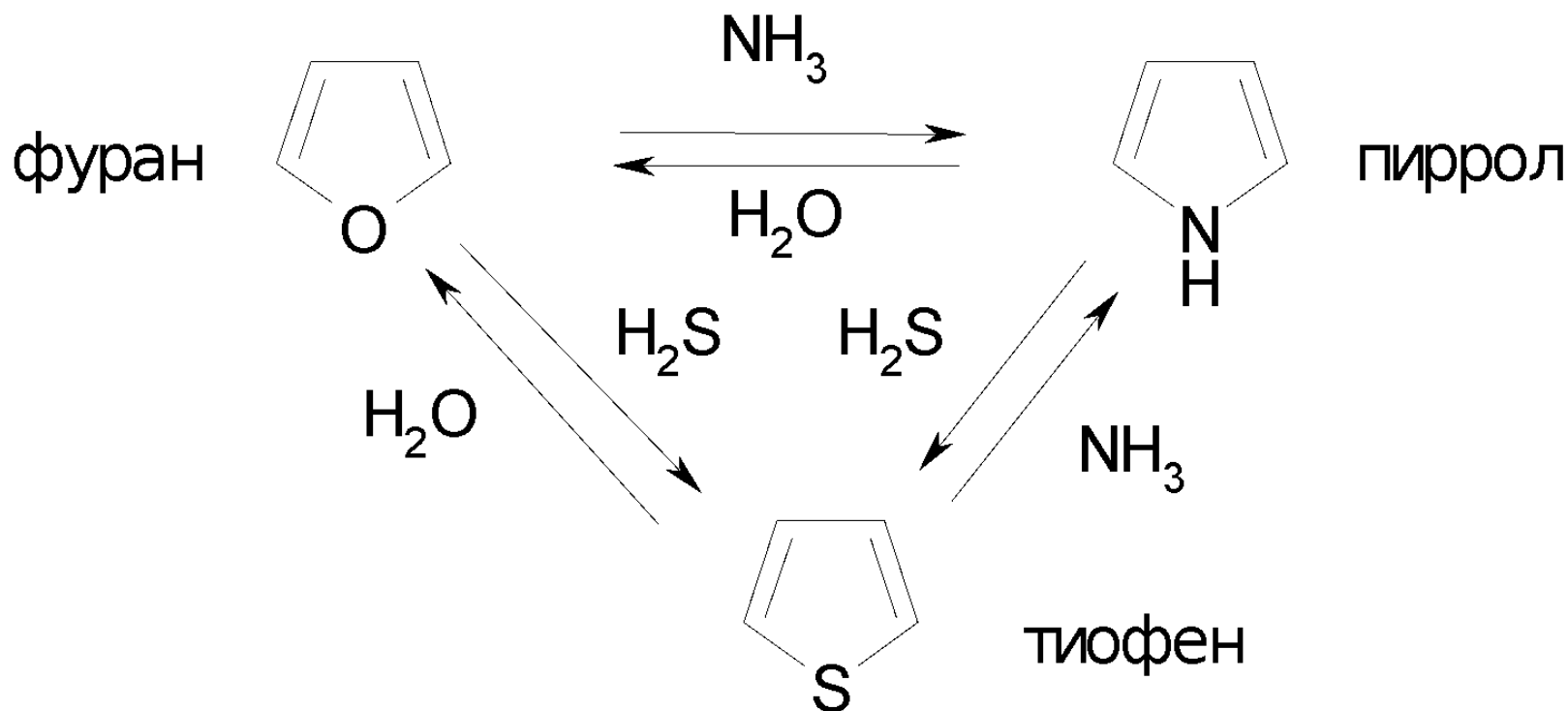
Получение пиррола



Получение фурфурола



ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ



400-500 °C в присутствии Al_2O_3

ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Свойства:

- амина **$R-NH-R$**
- простого эфира **$R-O-R$**
- тиоэфира (сульфида) **$R-S-R$**

Реакции *электрофильного*
замещения

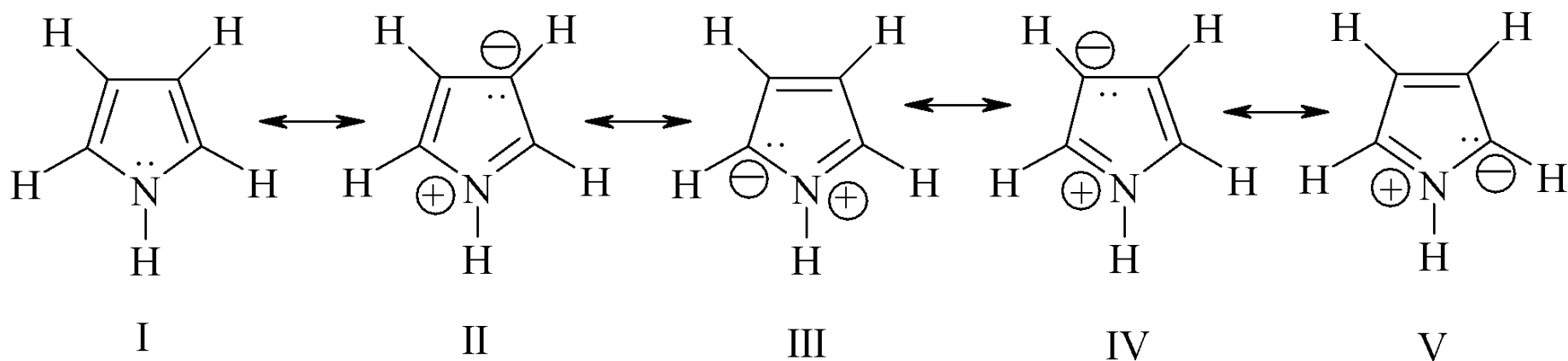
Ароматичность

- Теплоты сгорания указывают на наличие значительной энергии резонансной стабилизации **67-117 кДж/моль**
- Энергия резонанса бензола **150,72 кДж/моль**
- Энергия резонанса сопряженных диенов **12,56 кДж/моль**

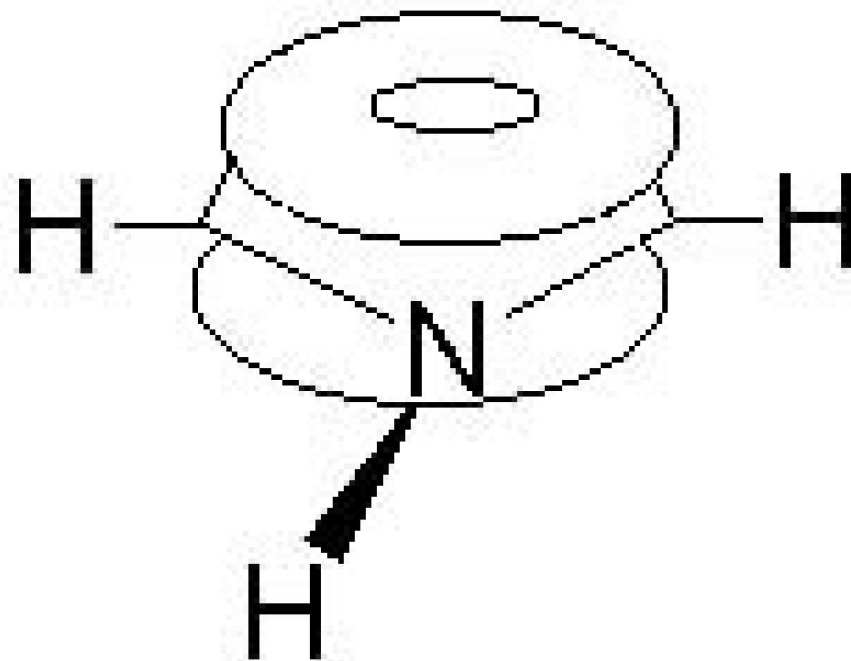
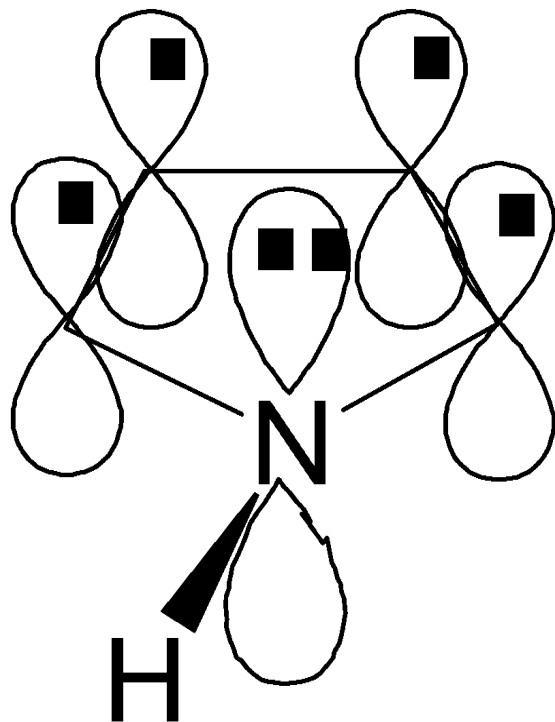
Строение пиррола

- Данные, полученные при измерении длин связей в молекуле пиррола, дипольных моментов, УФ-спектров, теплот сгорания, подтверждают наличие ***делокализованной π-электронной системы***

Строение пиррола



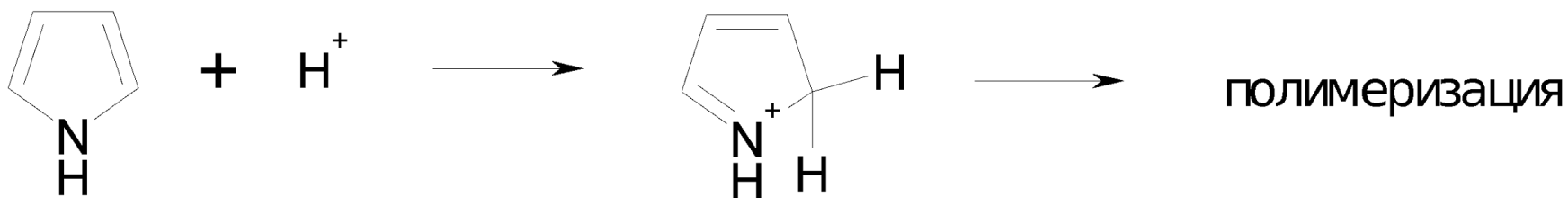
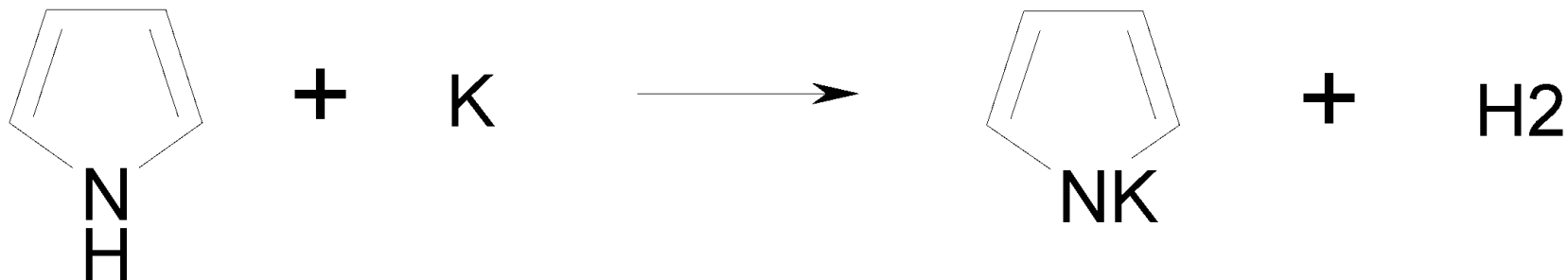
Строение пиррола



Кислотно-основные свойства пиррола

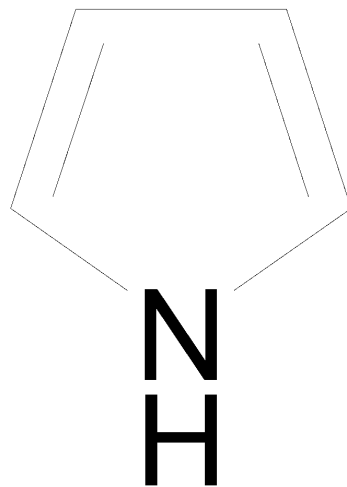
- Пиррол - *очень слабое основание*
- Он **ацидофобен**
- *Слабые кислотные свойства*

Кислотно-основные свойства пиррола

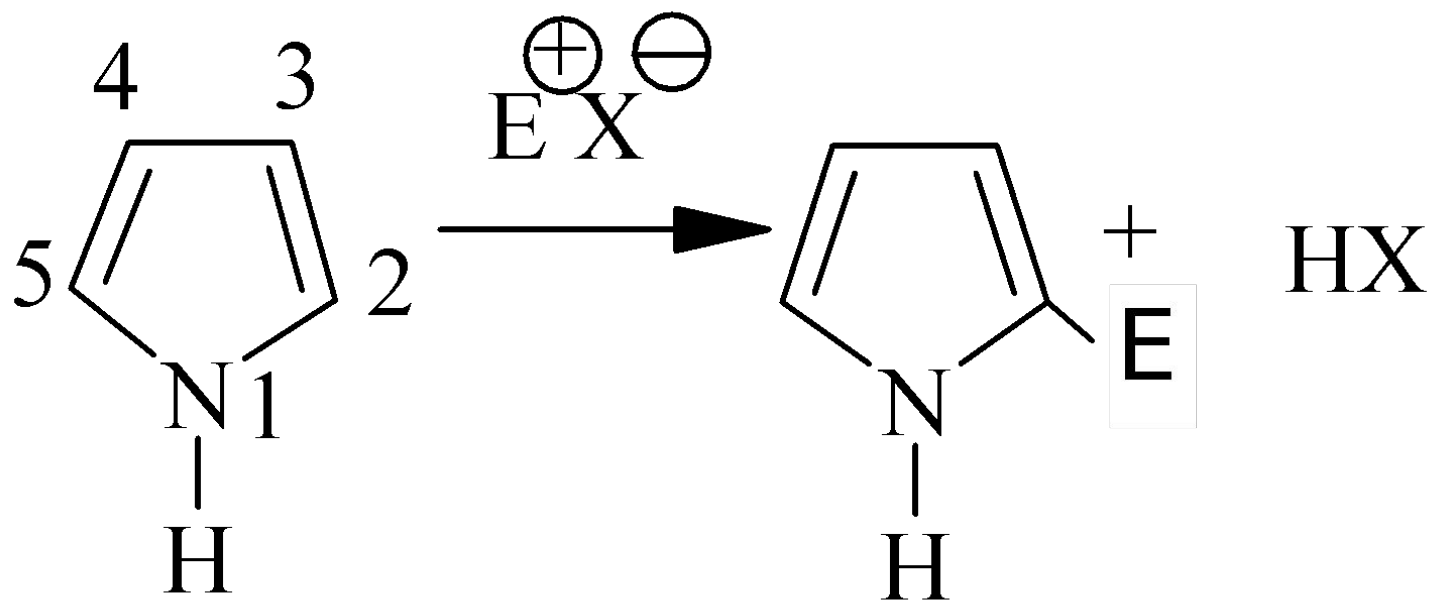


Электрофильное замещение

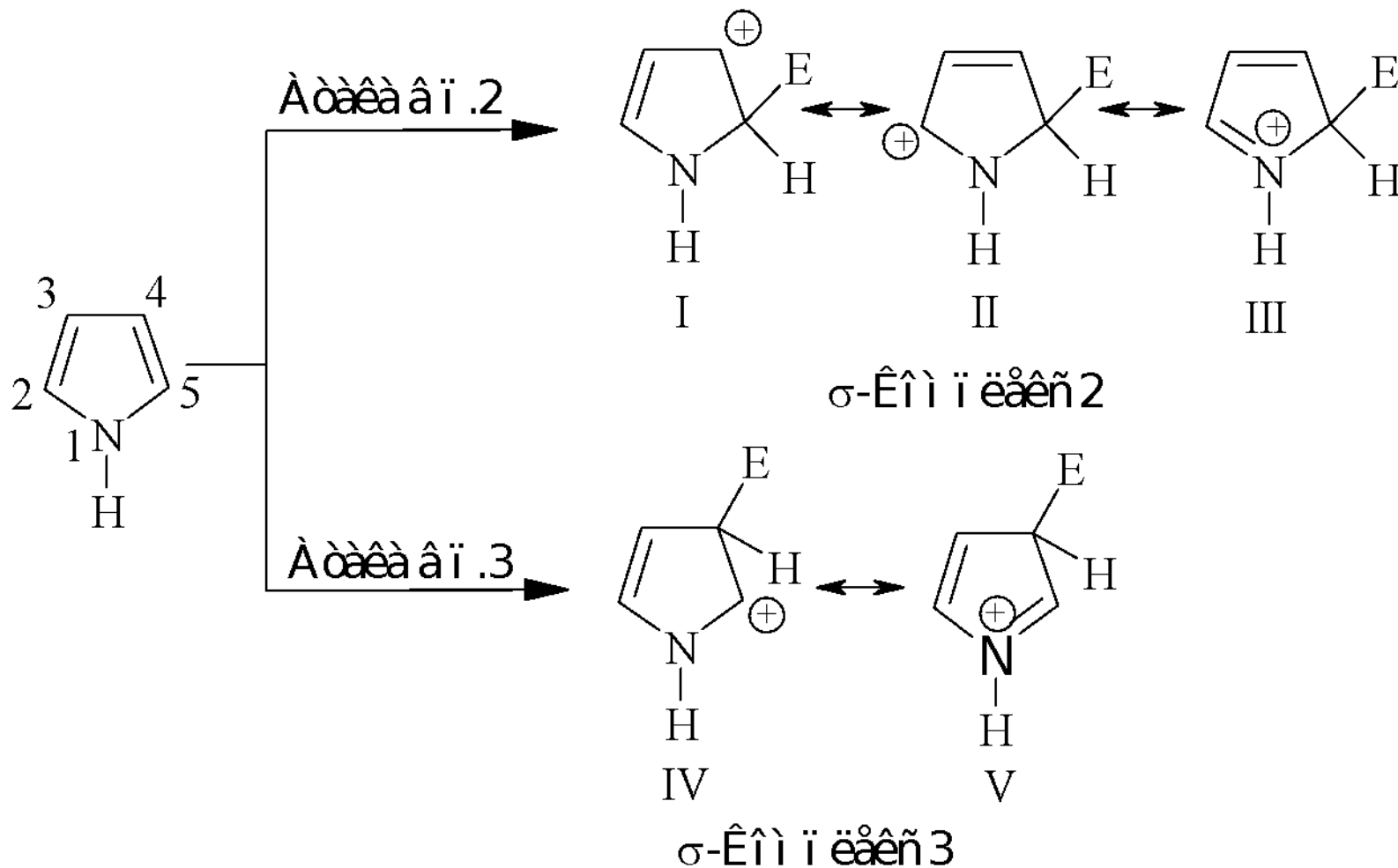
- **Высокая электронная плотность** в кольце
- **Высокая реакционная способность**



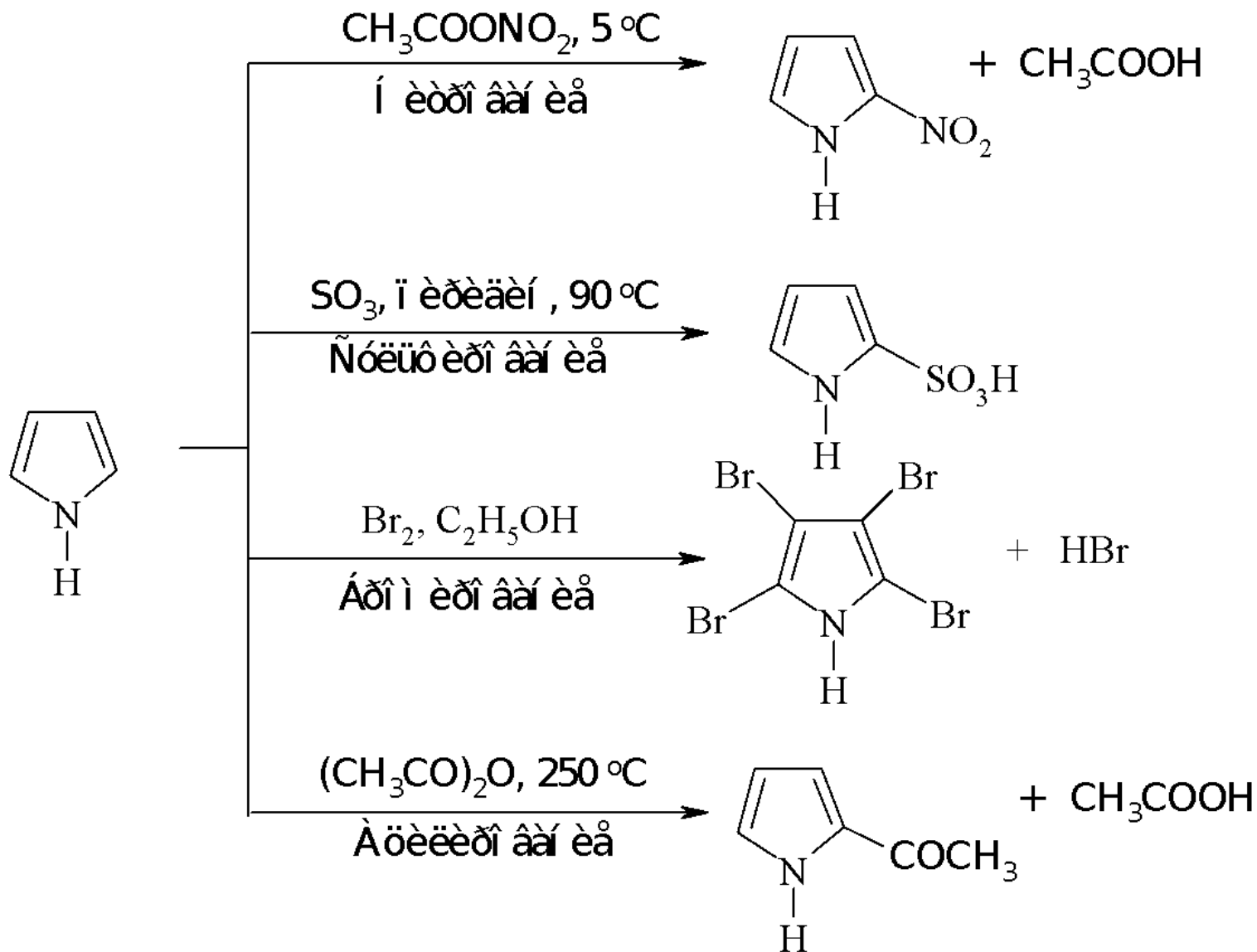
Правила ориентации



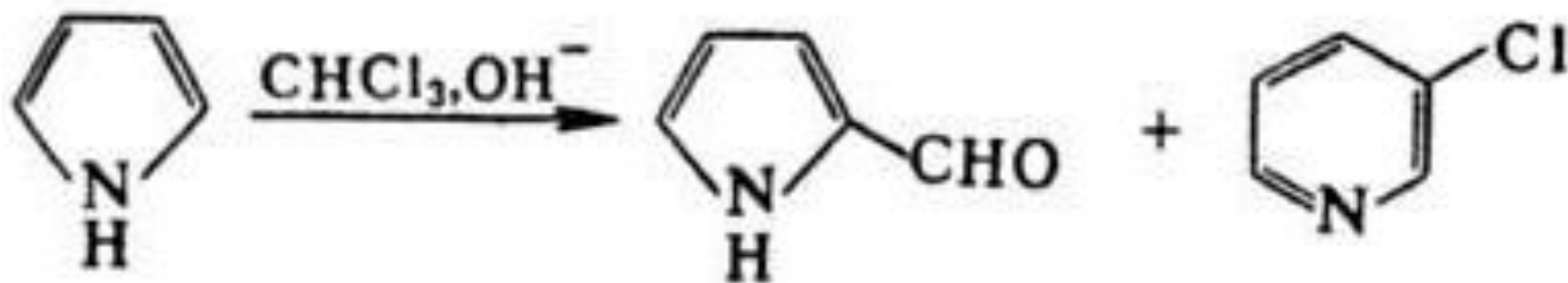
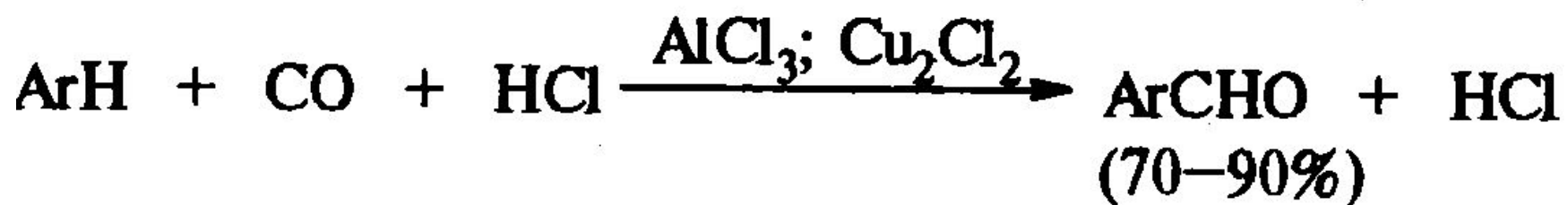
Правила ориентации



Электрофильное замещение

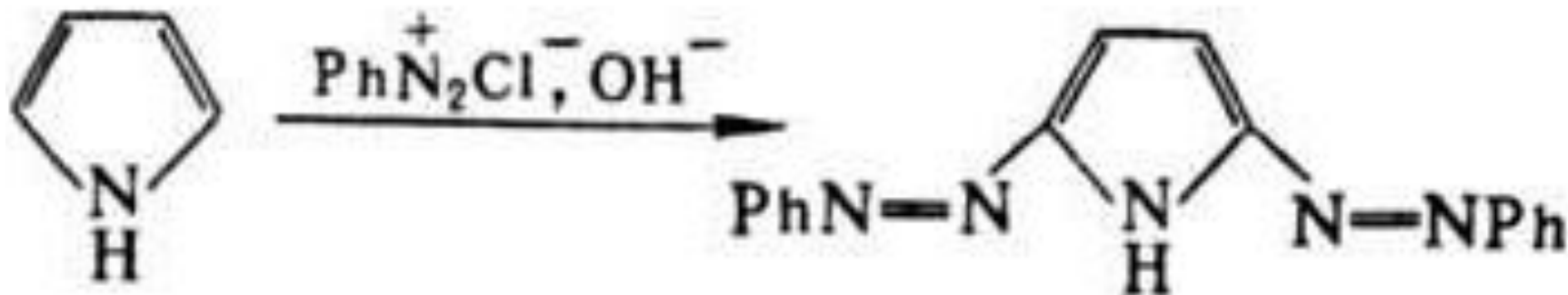


Формилирование



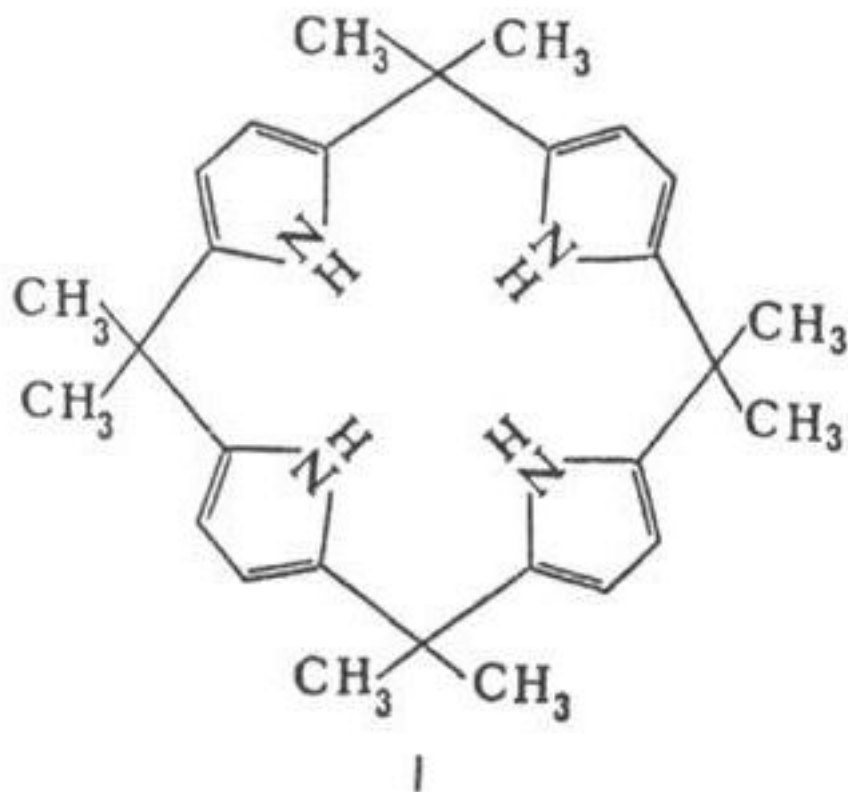
Реакции азосочетания

- В нейтральной или слабокислой среде
- образование 2-азопроизводного
- В щелочных средах

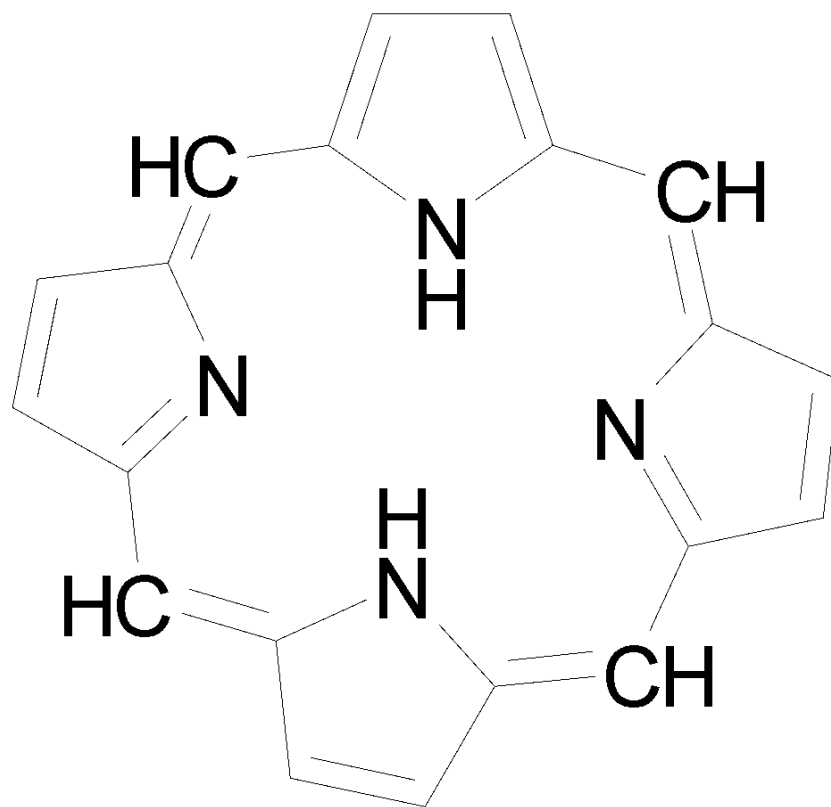


Конденсация

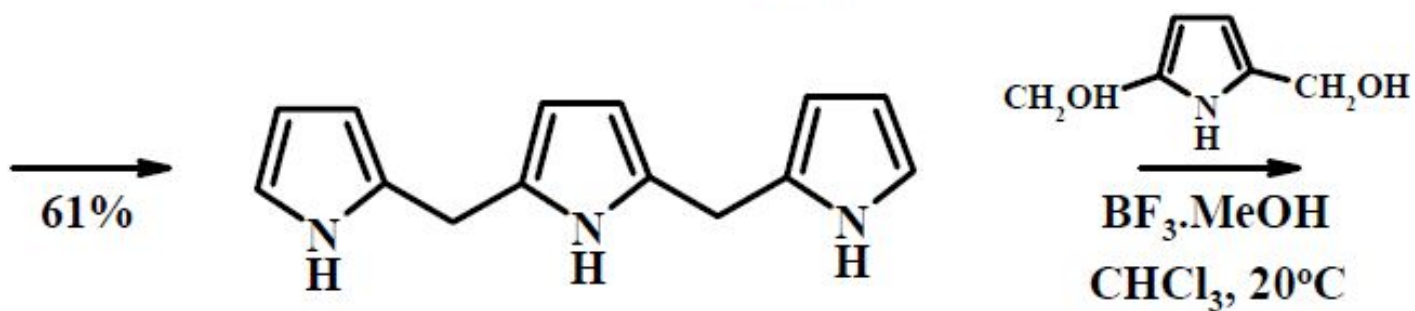
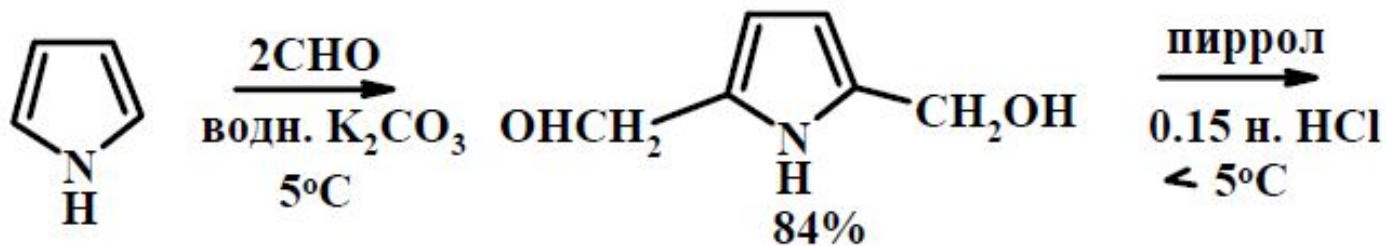
- С ацетоном в кислой среде пиррол образует циклический тетрамер



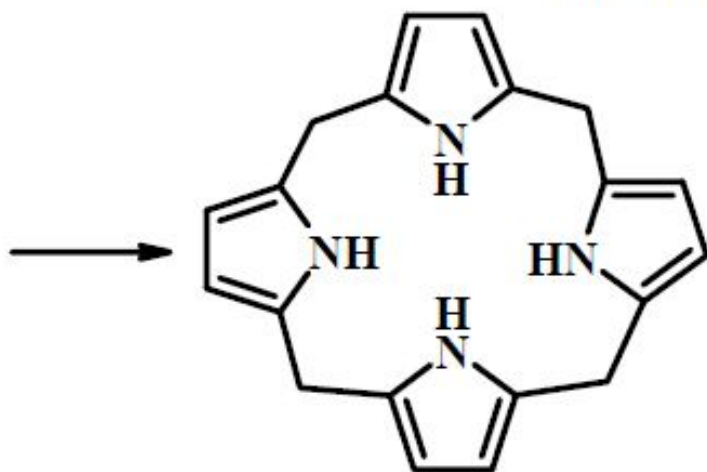
Пиррол



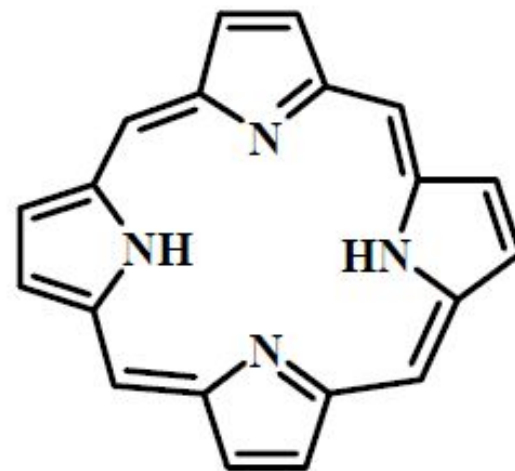
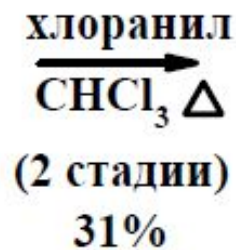
Пиррол



трипирран

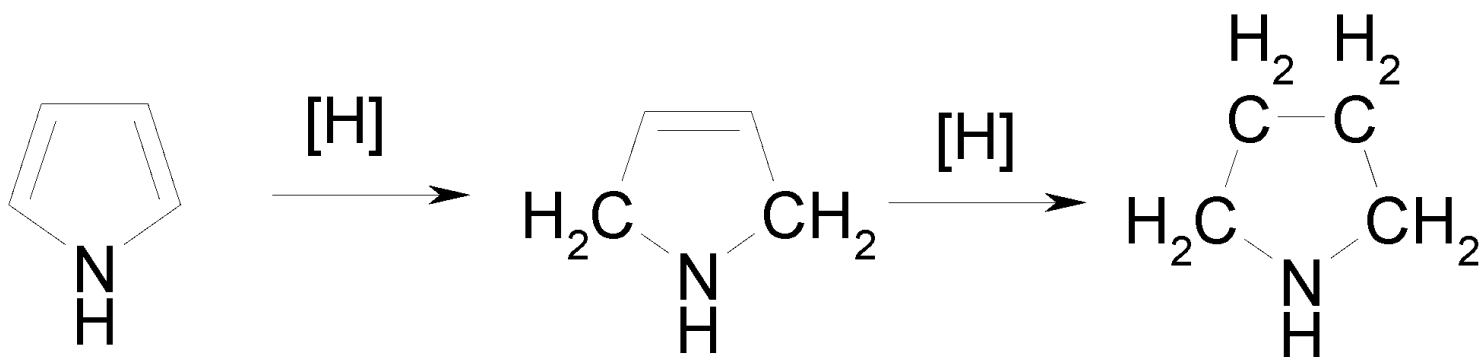


порфириноген



порфирин

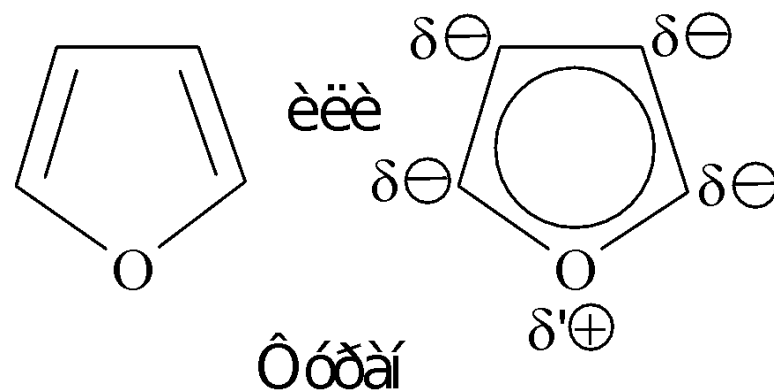
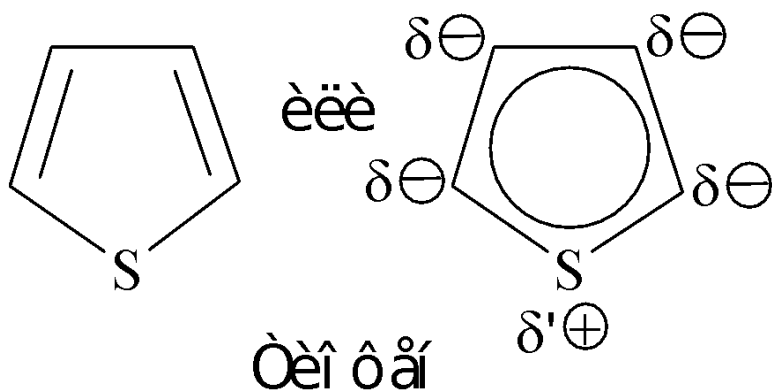
Пиррол



Пирролин

Пирролидин

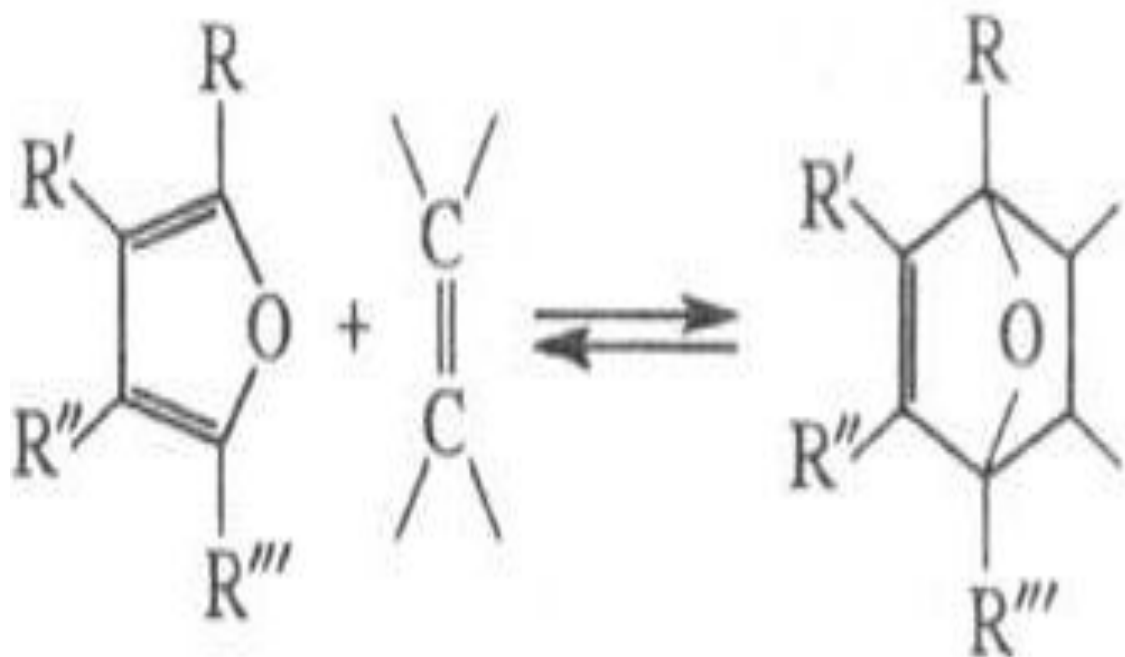
Фуран и тиофен



Ароматический характер

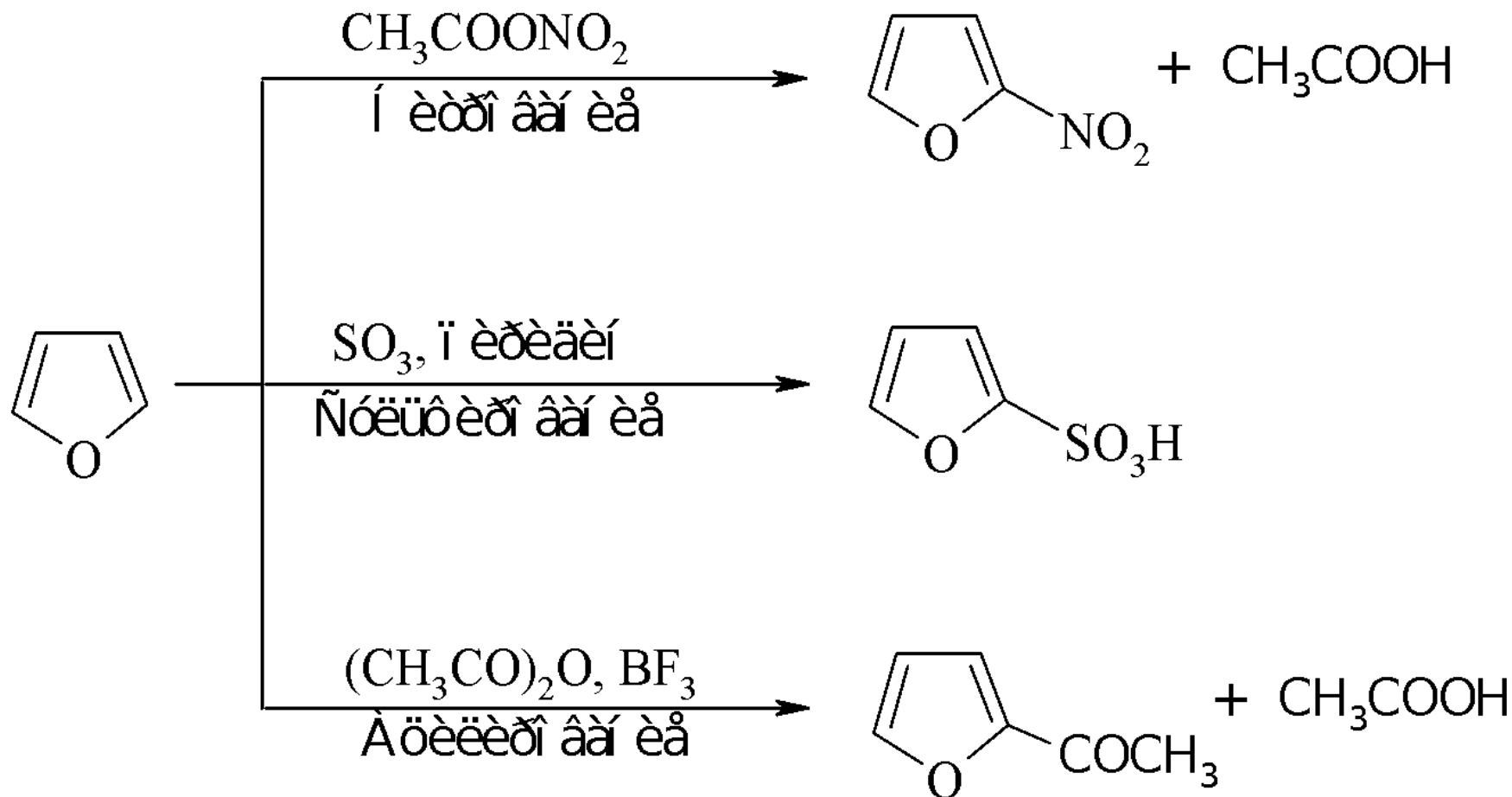
- Усиливается от фурана к пирролу и далее к тиюфену
- Энергия резонанса соответственно **66.99; 87.92; 117** кДж/моль
- ***Фуран, наименее ароматичный*** из этих трех соединений, вступает в реакции диенового синтеза в качестве диена

Диеновый синтез

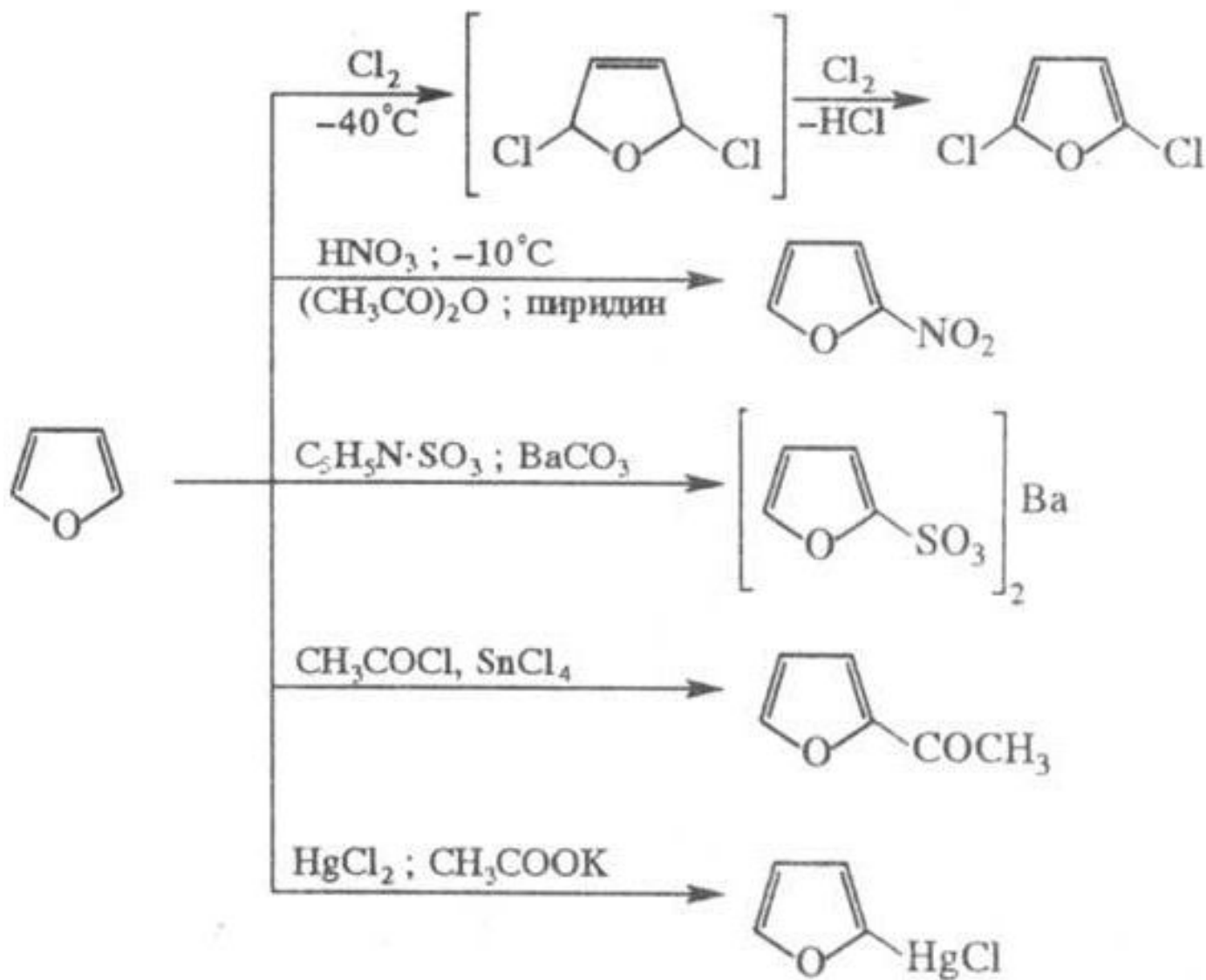


$R-R'''=H, \text{ Alk}, \text{ Ar}$

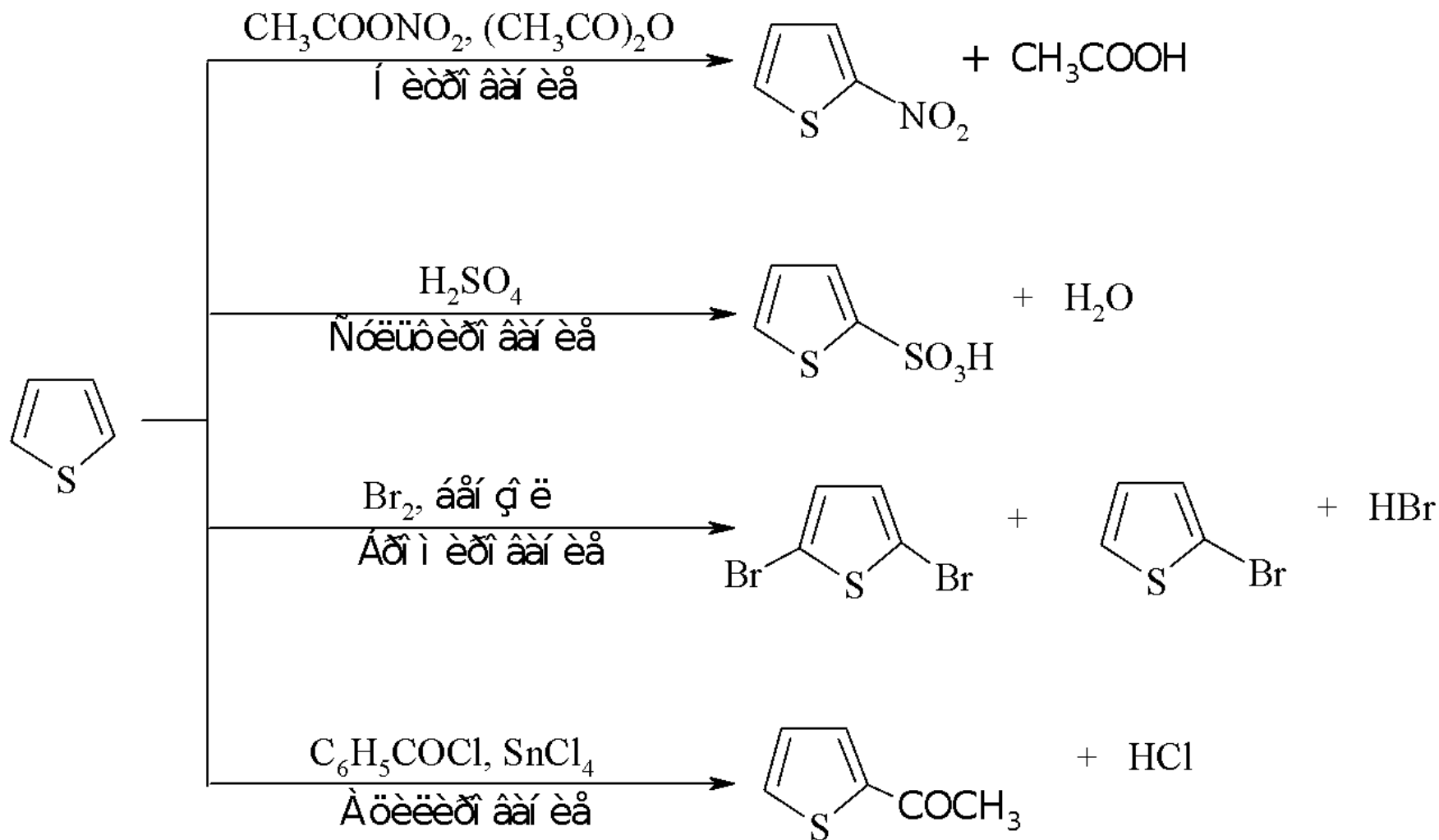
Фуран



Фуран

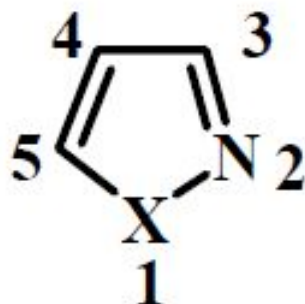


Тиофен



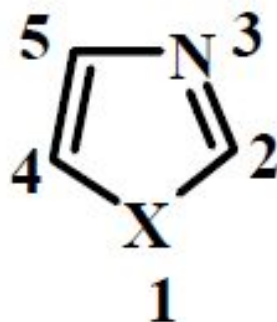
ПЯТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ С ДВУМЯ ГЕТЕРОАТОМАМИ

1,2-Азолы



$X = \text{NH}$ – пиразол, $X = \text{O}$ – изоксазол, $X = \text{S}$ – изотиазол

1.3-Азолы



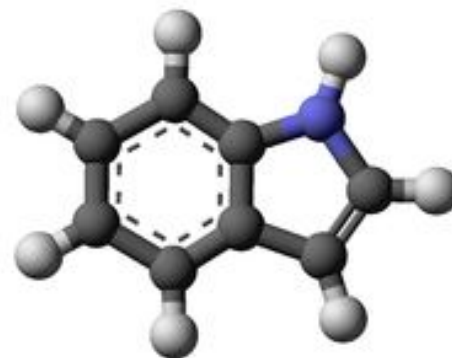
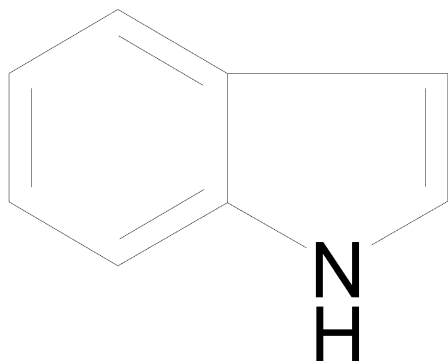
$X = \text{NH}$ – имидазол, $X = \text{O}$ – оксазол, $X = \text{S}$ – тиазол

- pK_a
- Пирозол 2.5
- Имидазол 7.1

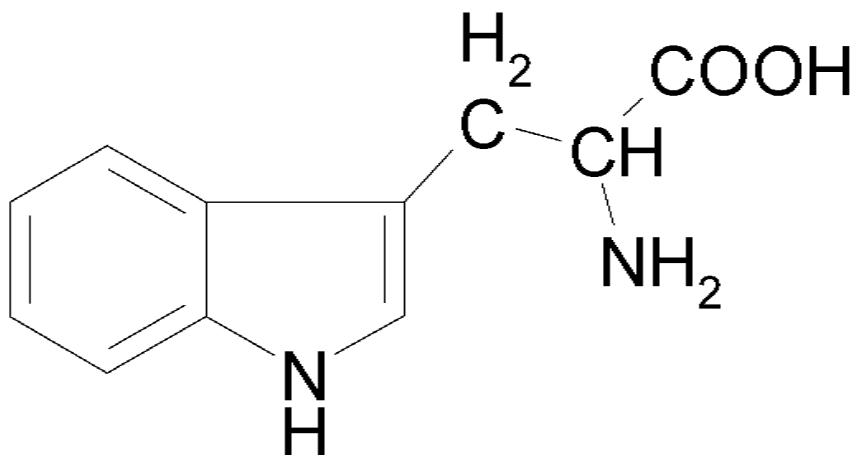
Имидазол



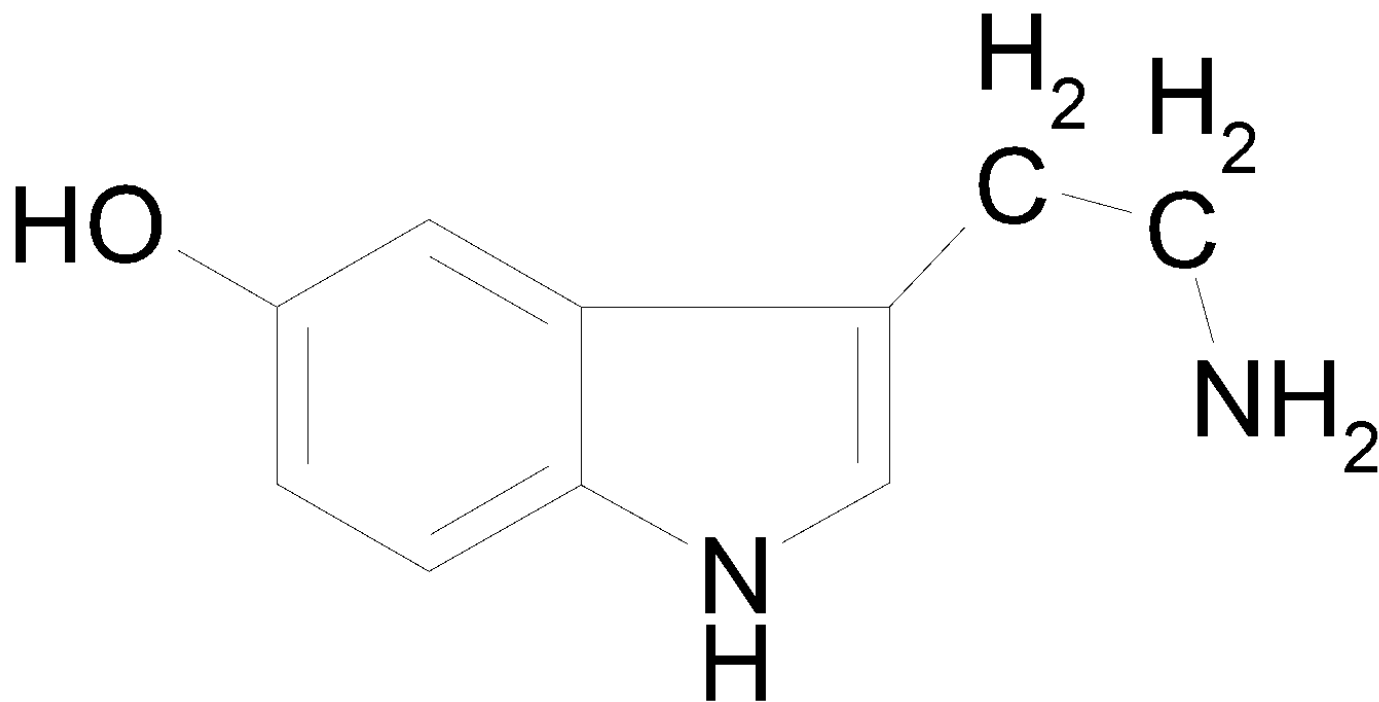
Индол



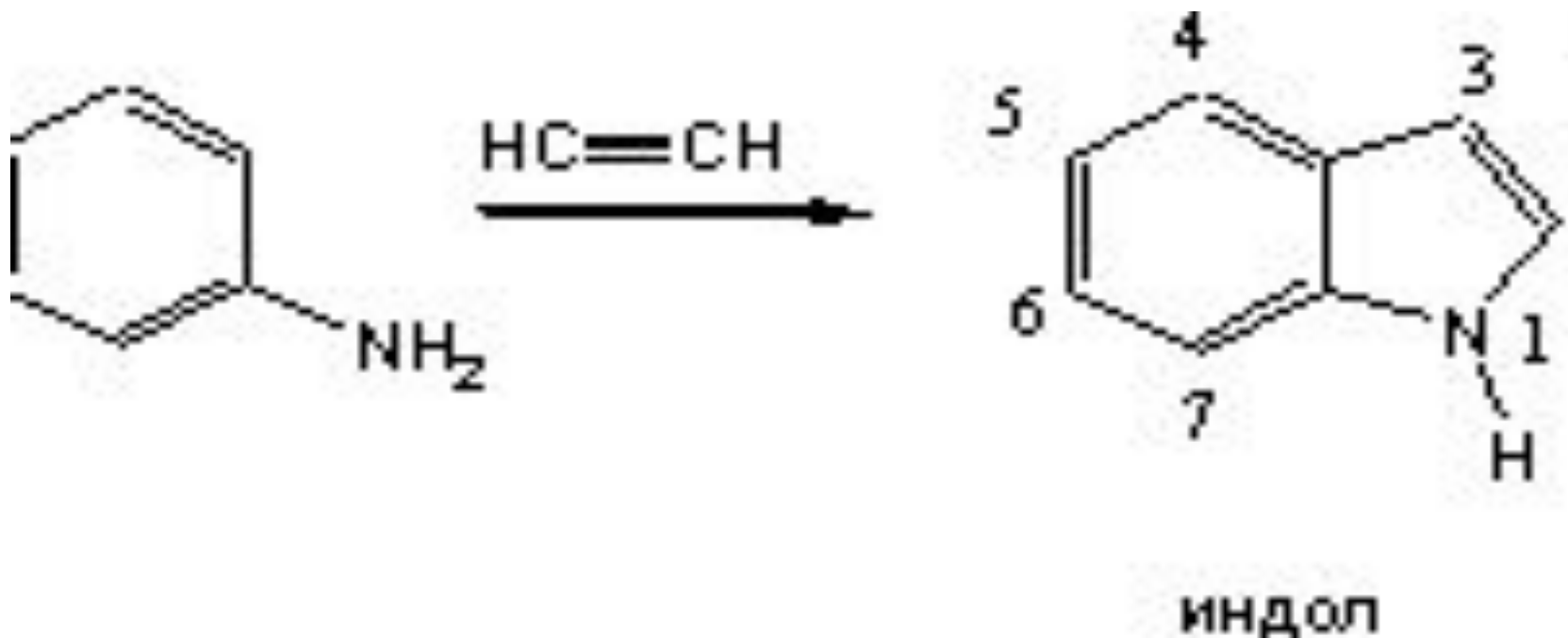
- **Триптофан** - β -(3-индолил)-аланин



5-Окситриптамиин (*серотонин*)

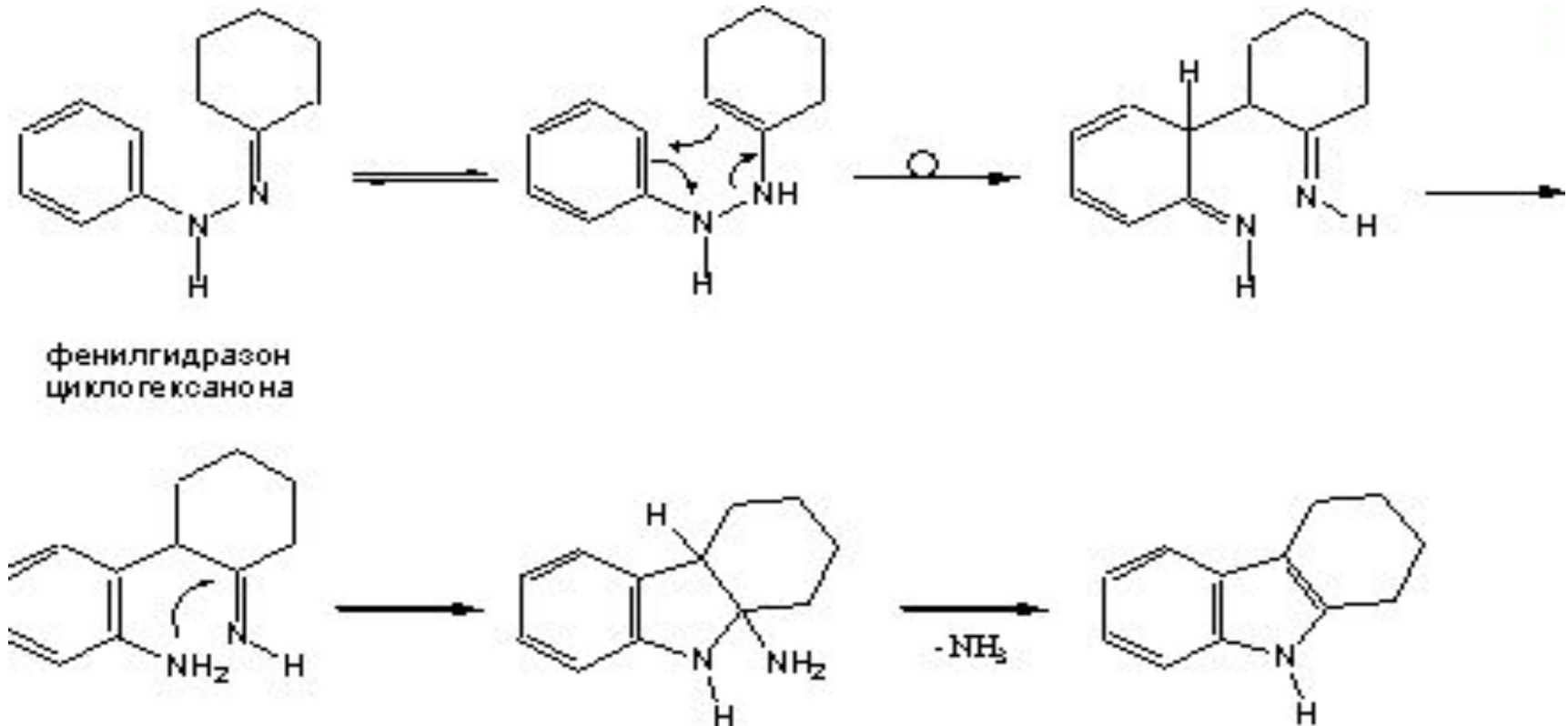


Получение (Чичибабин)

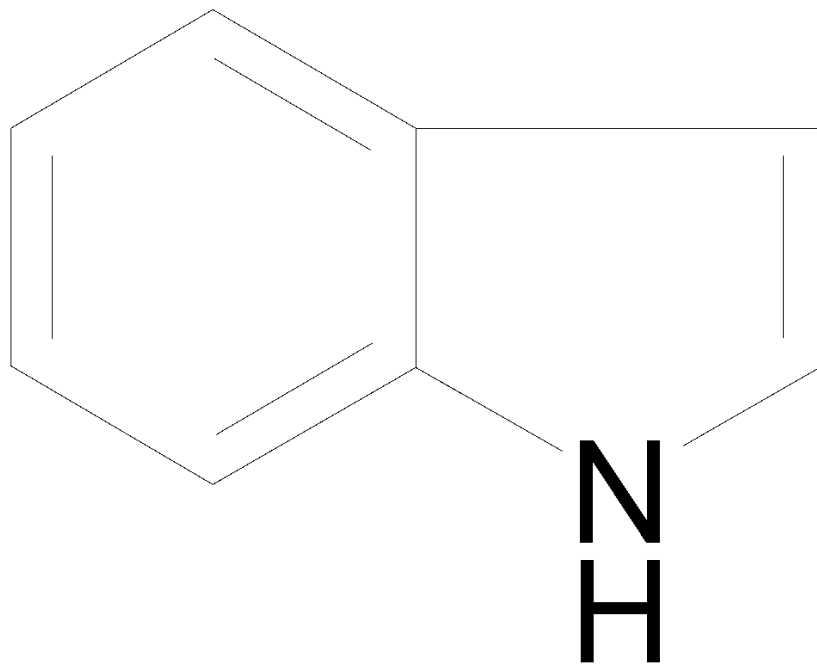


Синтез Фишера

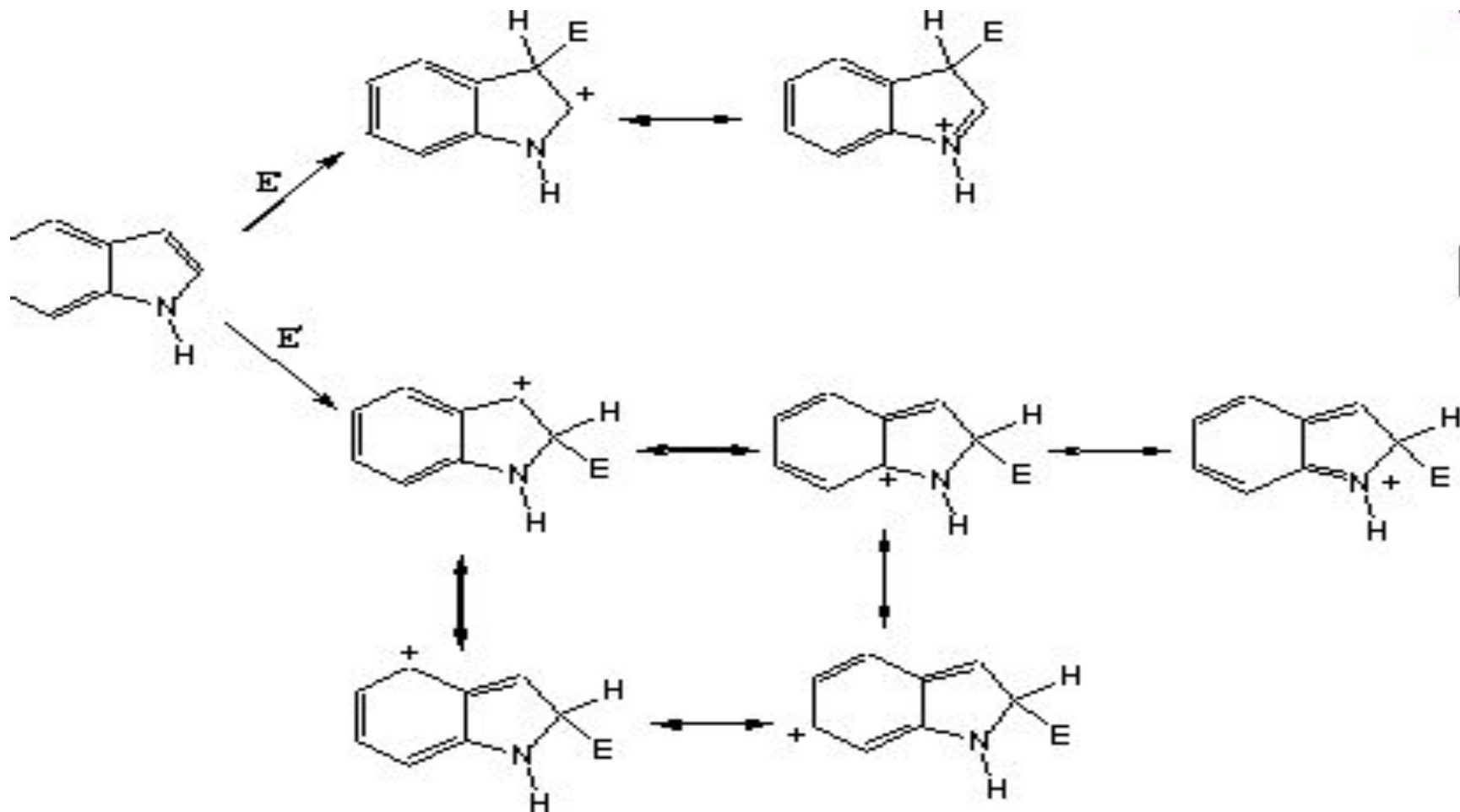
в присутствии кислотных катализаторов – хлористого цинка, трехфтористого бора, полифосфорной кислоты и др.



Правила ориентации



Электрофильное замещение в пиррольном кольце индола



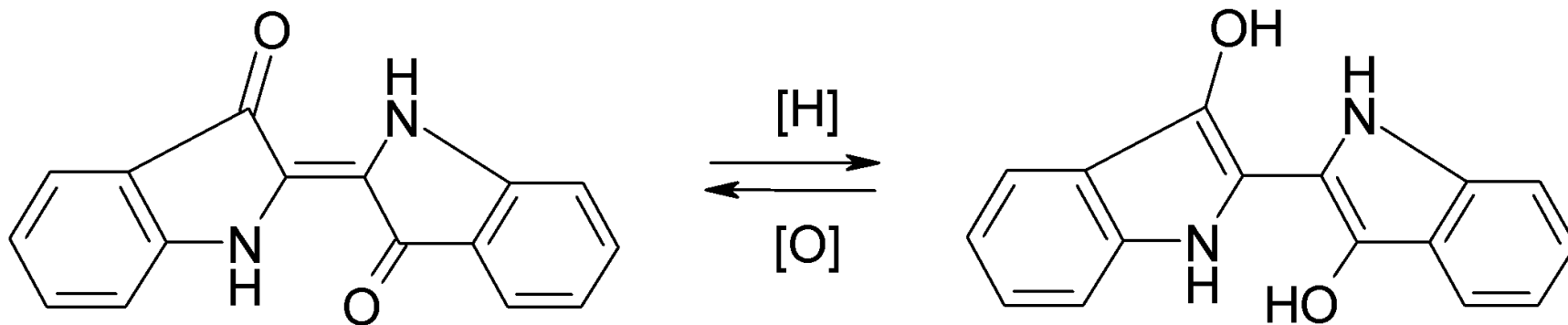
Формилирование индола



Электрофильное замещение

- **Нитрование** осуществляется бензоилнитратом
- **Сульфирование** – пиридинсульфотриоксидом
- Бромирование - диоксандибромидом,
хлорирование - SO_2Cl_2

Индиго - краситель

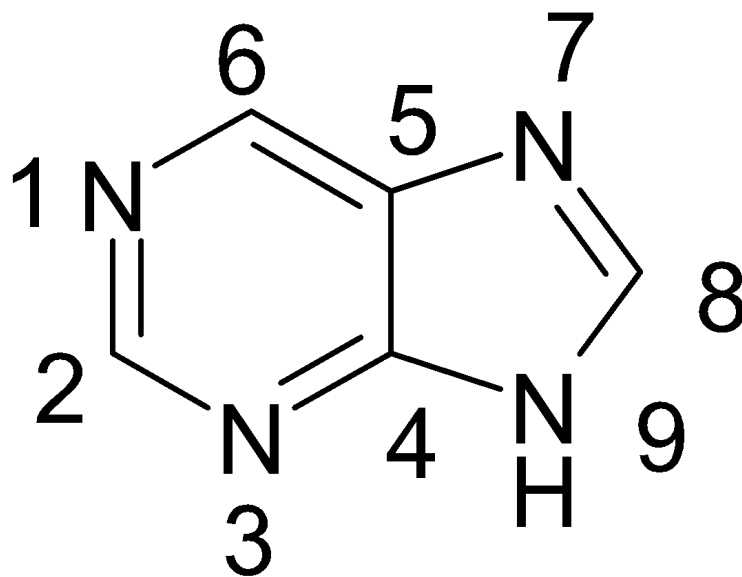


- Спектральные исследования и спектроскопия ЯМР имеют чрезвычайно важное значение для оценки степени ароматичности соединений

УФ-спектроскопия

- Фуран – 200 нм
- Пиридазин – 340 нм

Пурин



Пурин

- аденин - 6-аминопурин
- гуанин - 6-гидрокси-2-аминопурин
- мочевая кислота - 2,4,6-триоксипурин

