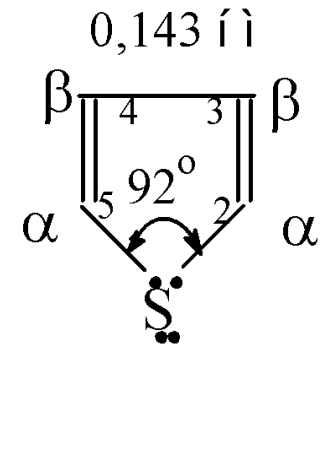
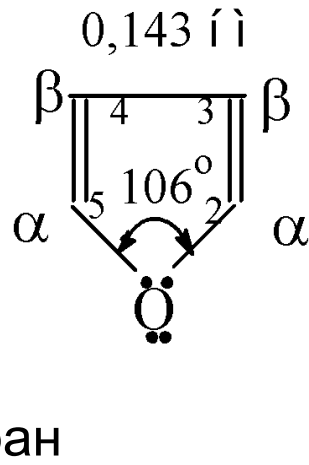
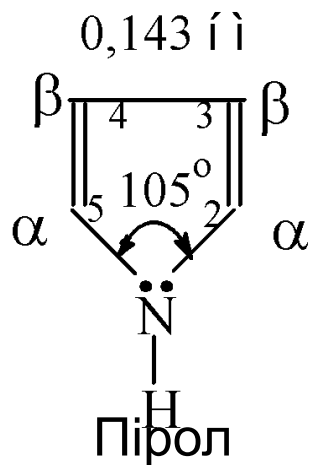


ГЕТЕРОЦИКЛІЧНІ АРОМАТИЧНІ СПОЛУКИ

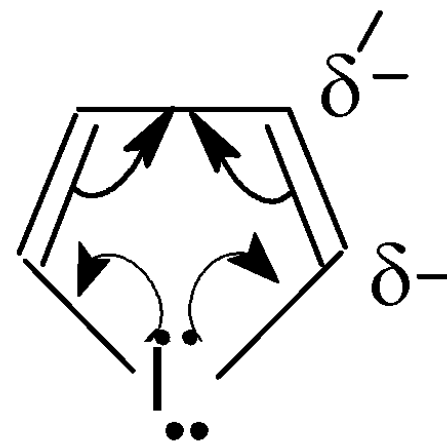
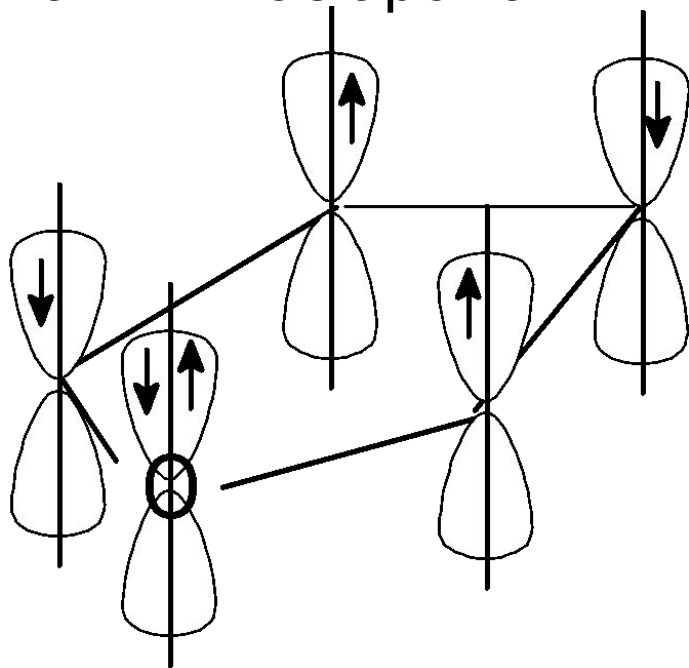
- Гетероциклічні сполуки - речовини, що містять у молекулах цикли, у яких один або більше атомів є елементами, відмінними від вуглецю, (O, S, N, P тощо). Гетероциклічні сполуки, як правило, мають ароматичний характер.
- Їх класифікують:
- 1. За загальним числом атомів у циклі (три-, чотири-, п'ятичленні, тощо);
- 2. За кількістю гетероатомів (1, 2, 3 тощо);
- 3. За природою гетероатомів

П'ЯТИЧЛЕННІ ГЕТЕРОЦИКЛИ З ОДНИМ ГЕТЕРОАТОМОМ



П'ятичленні гетероцикли можна розглядати, як продукт заміщення в бензеновому ядрі фрагмента —CH=CH— на гетероатом з неподіленою парою електронів.

p-Обіталь гетероатома, на якій розташована неподілена пара електронів вступає в спряження з π -орбіталями двох π -зв'язків, утворюючи циклічну спряжену π -електронну систему, у якій на 5-ти спряжених орбіталях знаходяться 6 електронів (4 p-електрони від двох подвійних зв'язків і два від гетероатома). Така циклічна спряжена система відповідає правилу Хюккеля, а значить має ароматичний характер.



Цікаво відмітити, що в результаті спряження електронної пари азоту пірол втрачає основні властивості, притаманні іншим амінам. З тієї ж причини фуран не проявляє властивостей етерів, а тіофен – сульфідів. Так, останній не окиснюється за атомом сірки, що характерно для аліфатичних сульфідів.

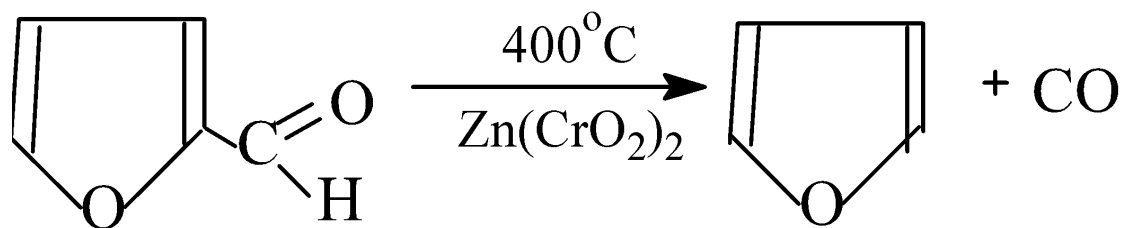
- Вказані гетероцикли мають досить високу енергію резонансної стабілізації, хоч і меншу, ніж у бензену. Так, енергія спряження для тіофону складає приблизно 120 кДж/моль, піролу 110, а для фурану – 80 кДж/моль. Нагадаємо, що енергія спряження бензену становить 152 кДж/моль.

ФУРАН ТА ЙОГО ПОХІДНІ

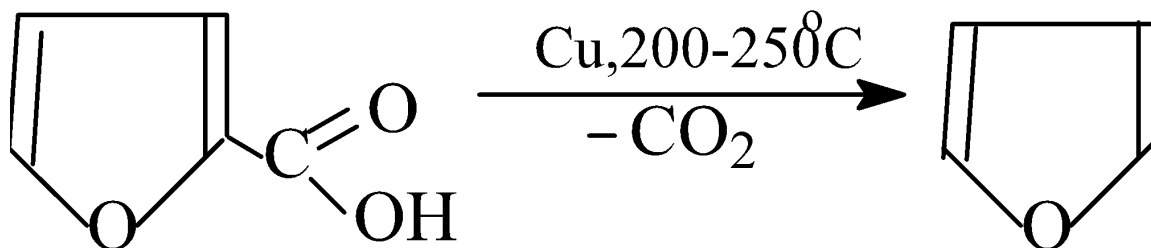
- Фуран - безбарвна рідина із запахом хлороформу.

- **1. Одержання**

- **Основний промисловий метод добування фурану - декарбонілування фурфуролу**

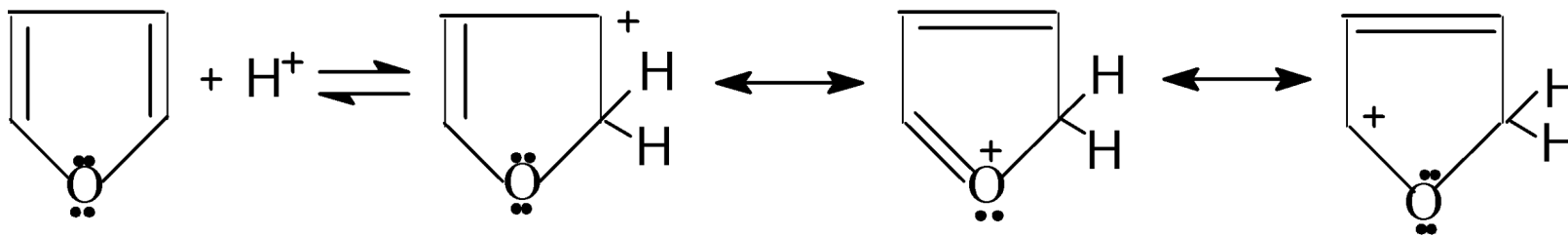


- **Декарбоксілювання 2-фуранкарбонової (пірослизової) кислоти**



Хімічні властивості

Фуран під дією кислот легко протонується за α -вуглецевим атомом, втрачаючи при цьому ароматичні властивості.



Утворений спряжений катіон далі обсмолюється або полімеризується з розривом циклу. Таке руйнування структури під дією кислот називається *ацидофобністю*.

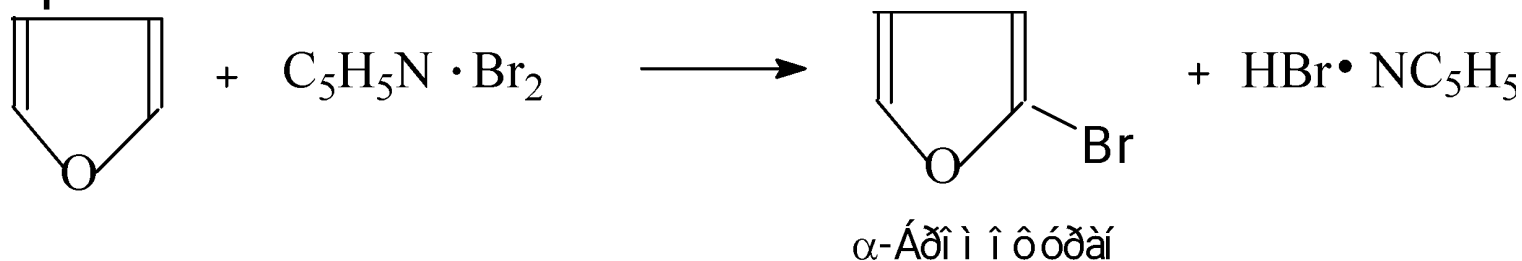
При введенні у фурановий цикл електроноакцепторних замісників стійкість гетероциклу до дії кислот підвищується.

Реакції електрофільного заміщення

- Незважаючи на низьку стабільність фуран здатний до реакцій електрофільного заміщення (сульфування, нітрування, ацилювання, галогенування), хоча умови цих реакцій сильно відрізняються від тих, в яких реагує бензен. Це пов'язано, в першу чергу з високою ацидофобністю фурану.
- Як уже зазначалось, у α, α' -положеннях фурану спостерігається підвищена електронна густина. Тому в реакціях S_E утворюються переважно α -похідні.

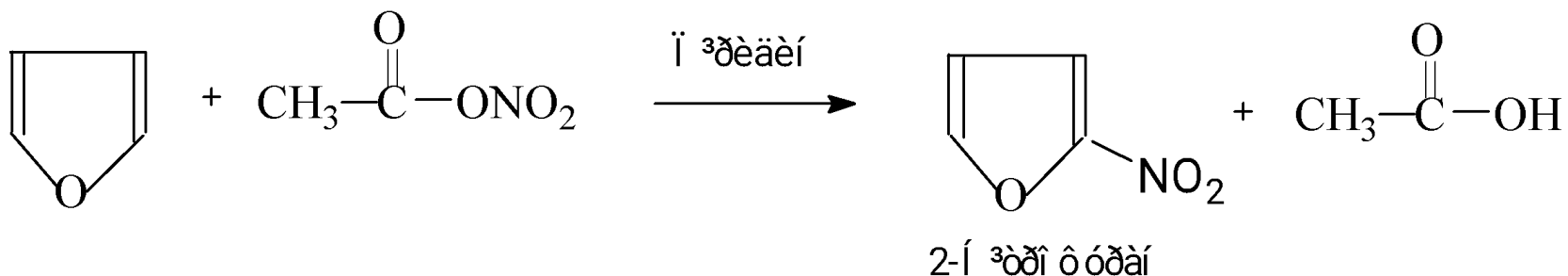
1. Галогенування

- Безпосередня взаємодія з бромом може призвести до окиснення фурану, тому як бромуючий агент використовують комплекс піридину або діоксану з бромом.



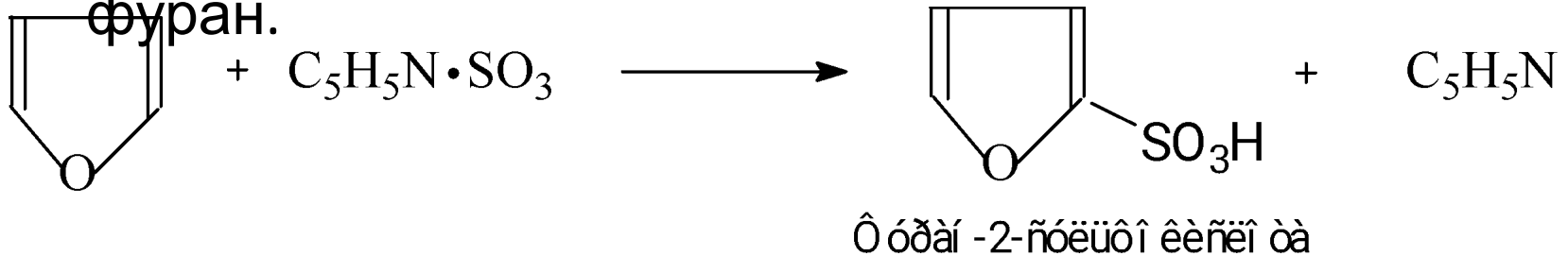
2. Нітрування

- Фуран можна пронітрувати ацетилнітратом у присутності піридину.

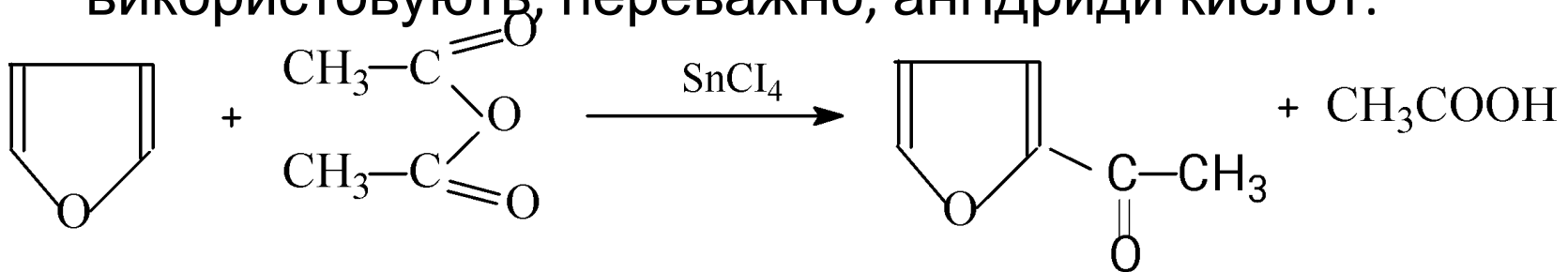


3. Сульфування

- Комплекс піридину з сірка(VI)оксидом є доволі активним сульфуючим агентом, здатним сульфувати фуран.

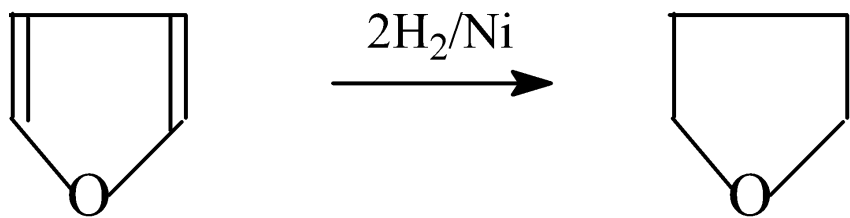


- ### 4. Ацилювання фурану здійснюють у присутності кислот Льюїса ($ZnCl_2$ або $SnCl_4$). Як ацилюючі агенти, використовують, переважно, ангідриди кислот.



Реакції приєднання

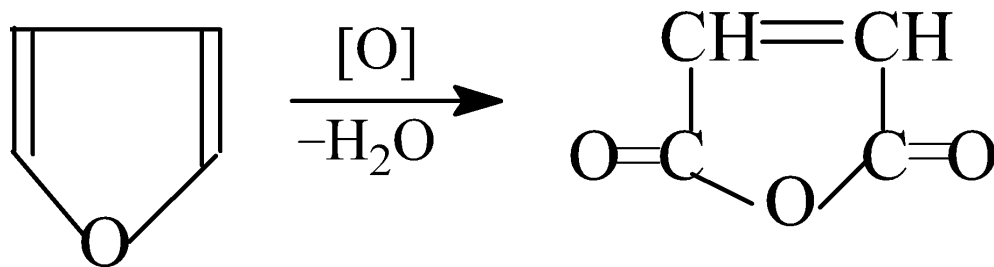
- При каталітичному гідруванні фуран перетворюється у тетрагідрофуран



Тетрагідрофуран

Реакція окиснення

При окисленні фурану отримують малеїновий ангідрид.

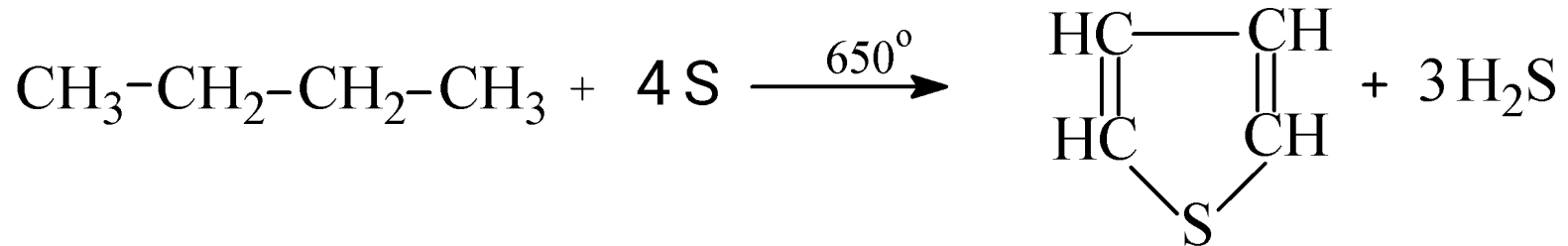


ТІОФЕН ТА ЙОГО ПОХІДНІ

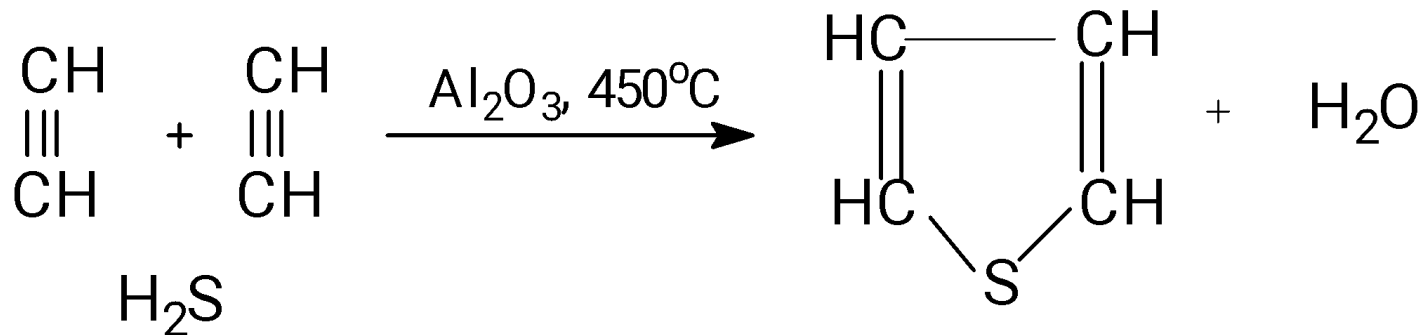
- Тіофен є найстійкішим із п'ятичленних гетероциклів. Він не має ацидофобних властивостей (не боїться кислот).
- Підвищена стабільність тіофену пояснюється здатністю атома сірки надавати вакантні d-орбіталі для делокалізації π-електронів, а також великим атомним радіусом атома сірки, завдяки чому утворюється цикл з меншими викривленнями валентних кутів, а значить і з меншим напруженням циклу.

Одержання

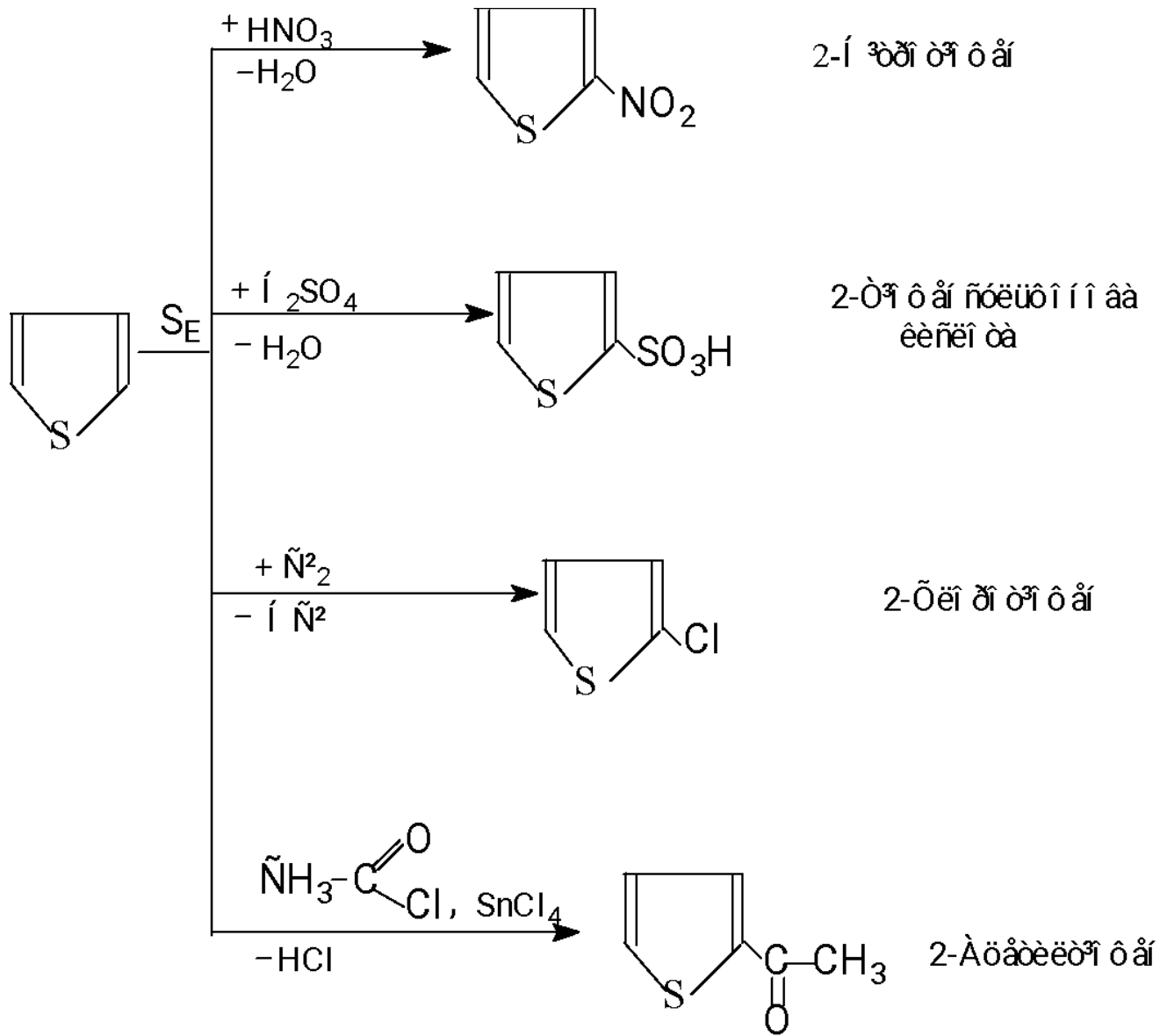
- Тіофен виділяють з кам'яновугільної смоли або синтезують з бутану і сірки



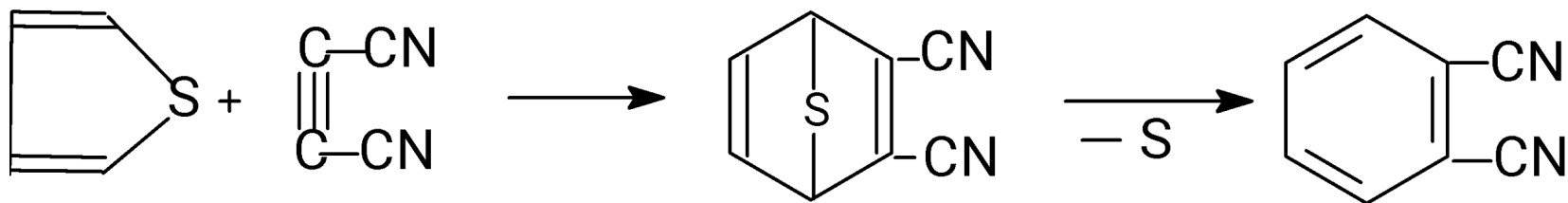
- При взаємодії ацетилену з сірководнем також утворюється тіофен.



Реакції електрофільного заміщення



Реакції дієнового синтезу



Диціанацетилен

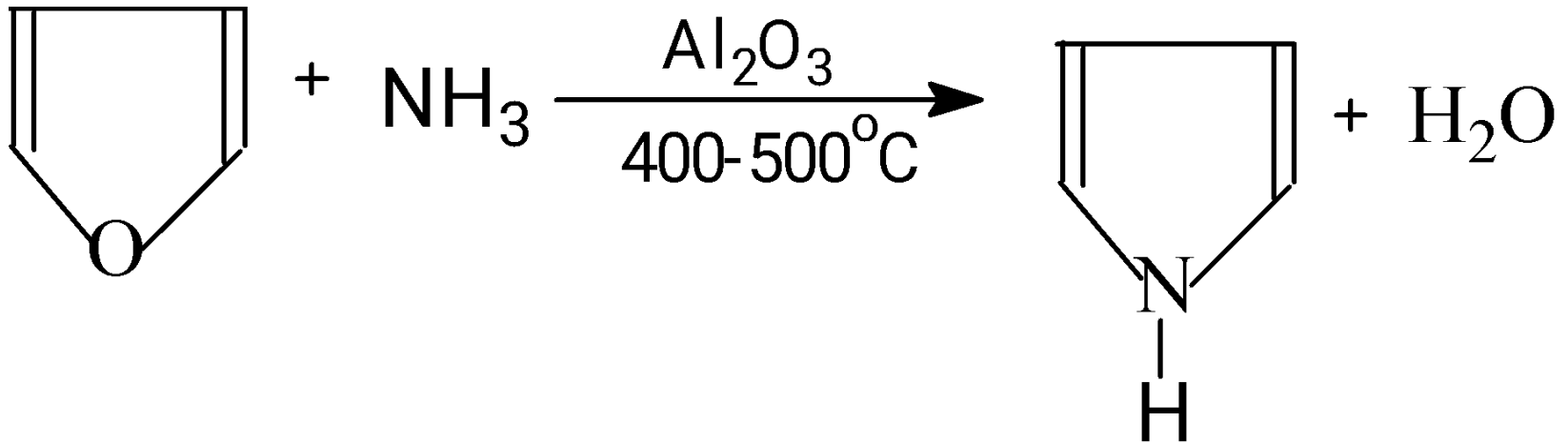
o-Фталодинітрил



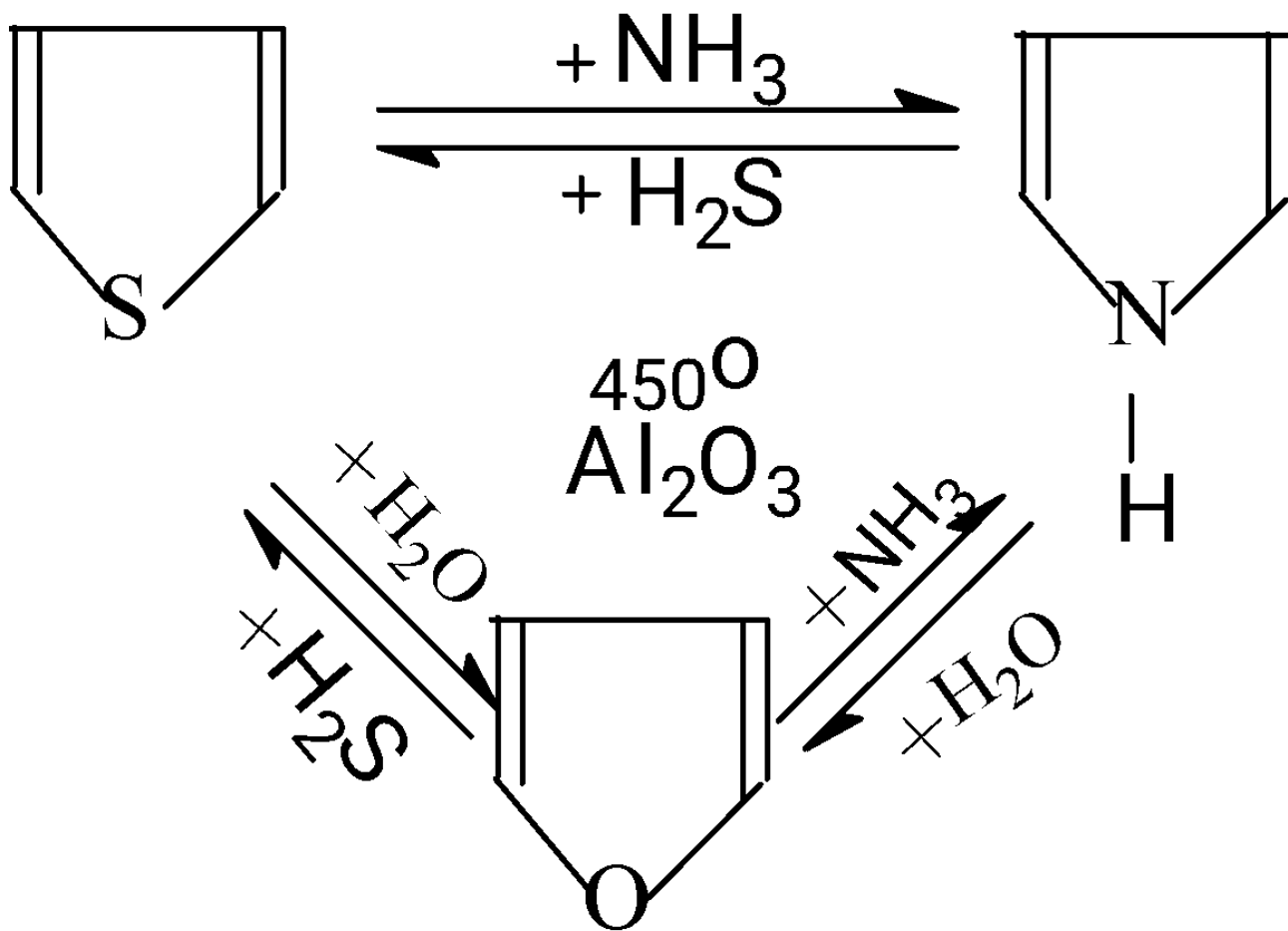
ПІРОЛ І ЙОГО ПОХІДНІ

Одержання

- Пірол одержують з фурану і аміаку (Ю.К. Юр'єв, 1936)



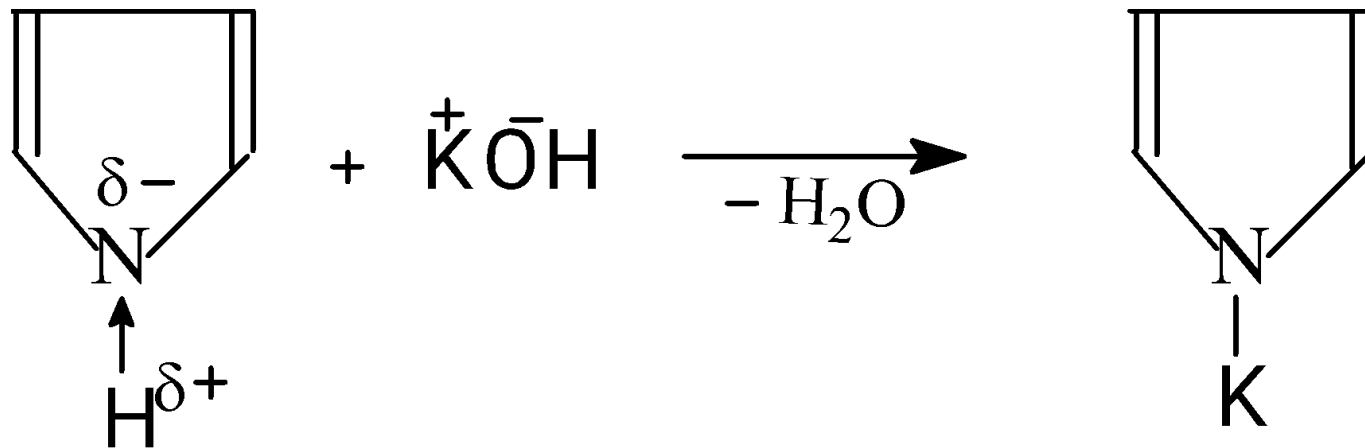
Аналогічним шляхом вдається замінити один гетероатом на інший (взаємне перетворення циклів за Юр'євим)



Хімічні властивості

- **Кислотно-основні властивості**

Завдяки участі неподіленої пари електронів атома азоту в спряженні, пірол є дуже слабкою основою і одночасно слабкою кислотою (за силою кислоти порівняний з етанолом). Як слаба кислота він утворює солі, які у воді повністю гідролізовані.

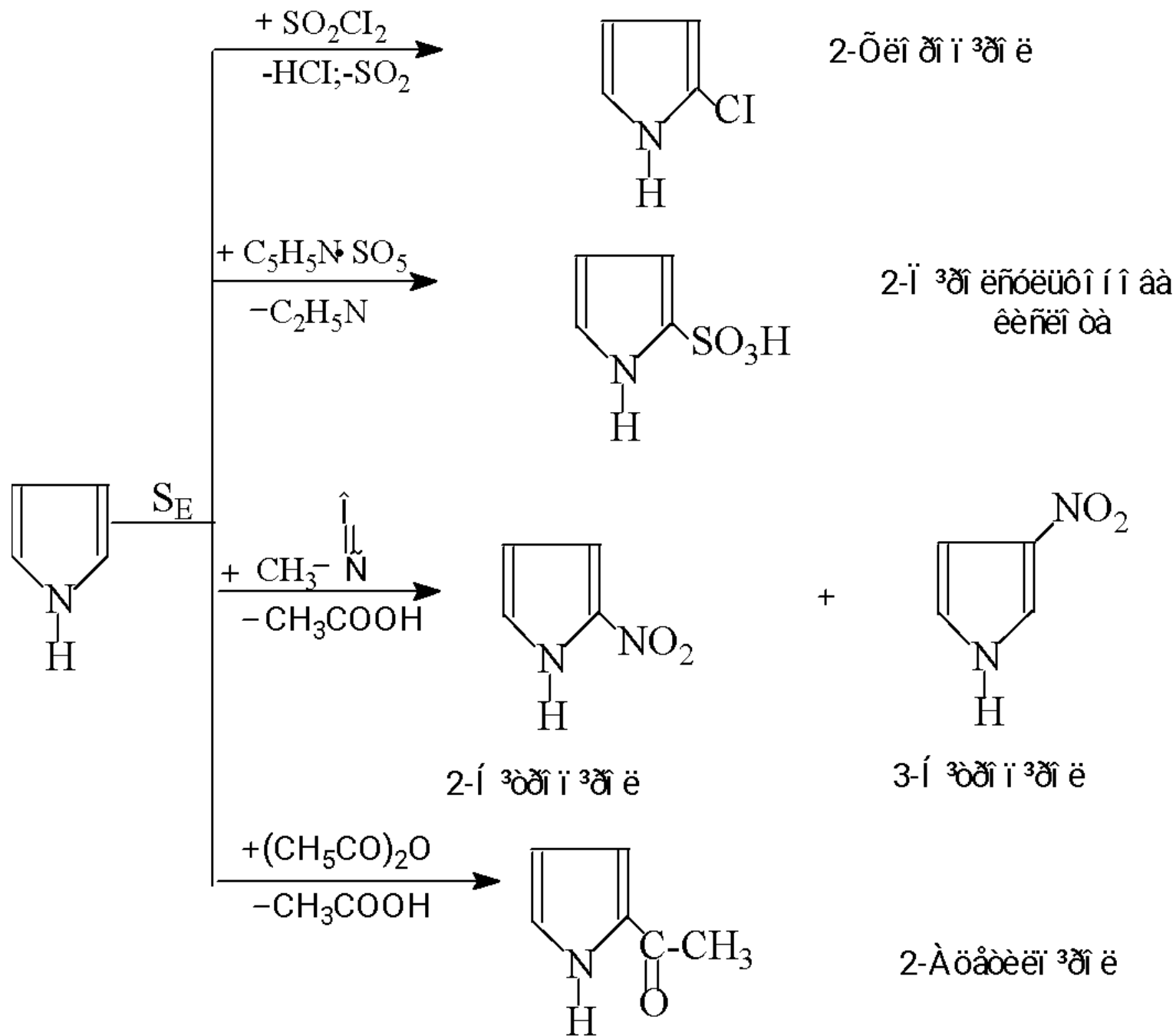


Піролкалій

Ацидофобні властивості

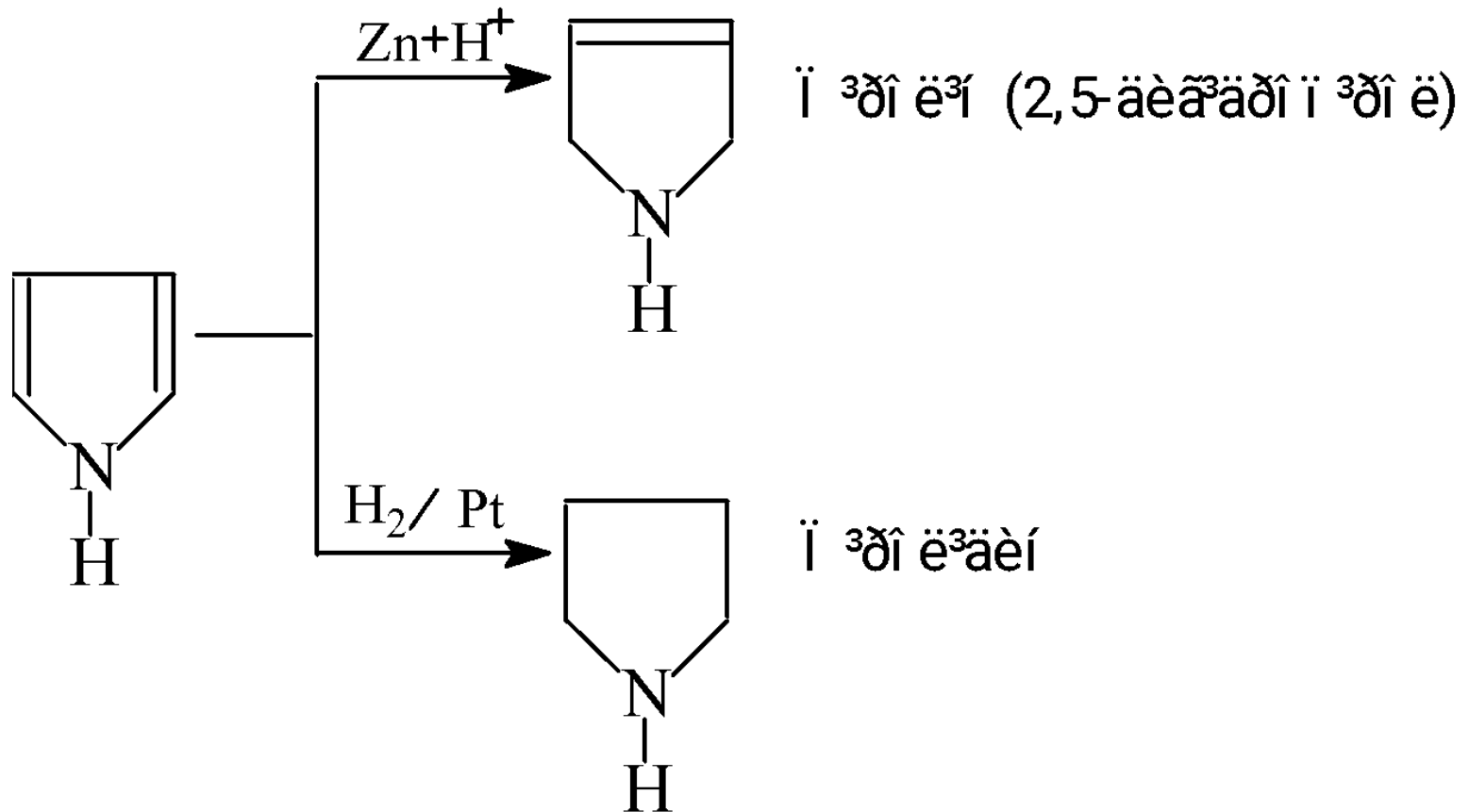
Пірол ацидофобний. Він легко протонується, що веде до руйнування його спряженого циклу, аналогічно до фурану.

Реакції електрофільного заміщення



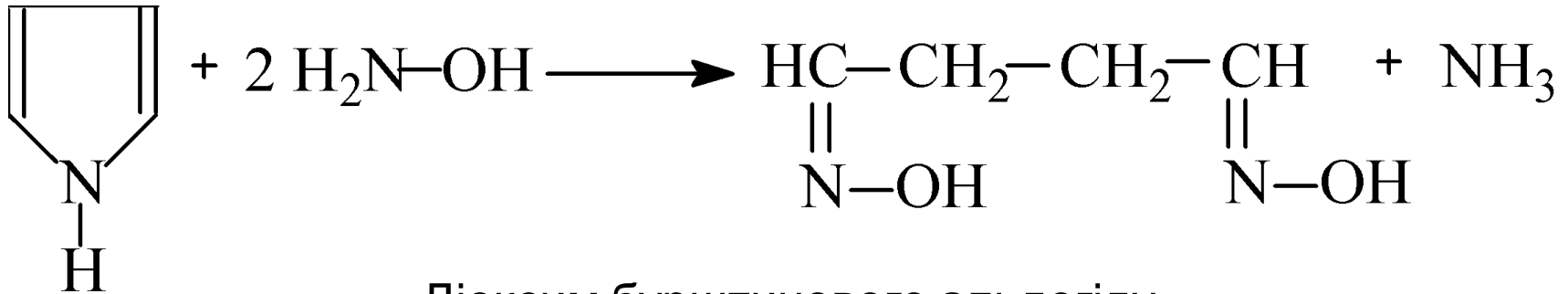
Реакції приєднання

- Пірол приєднує водень у момент виділення з утворенням піроліну або каталітично збуджений водень, в результаті чого утворюється піролідин.



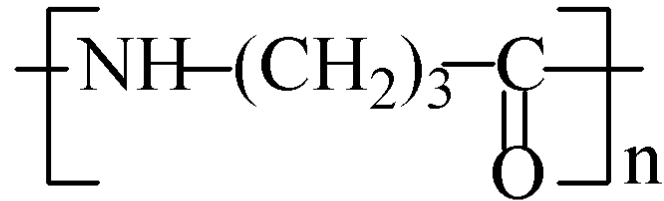
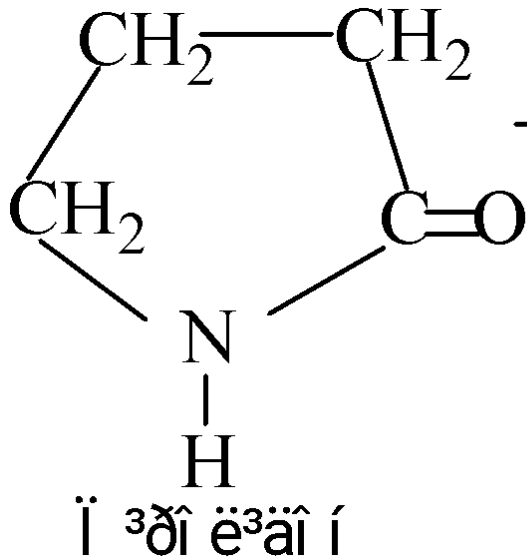
Реакції розщеплення пірольного кільця

- Гідроксиламін легко розщеплює пірольне кільце за схемою:



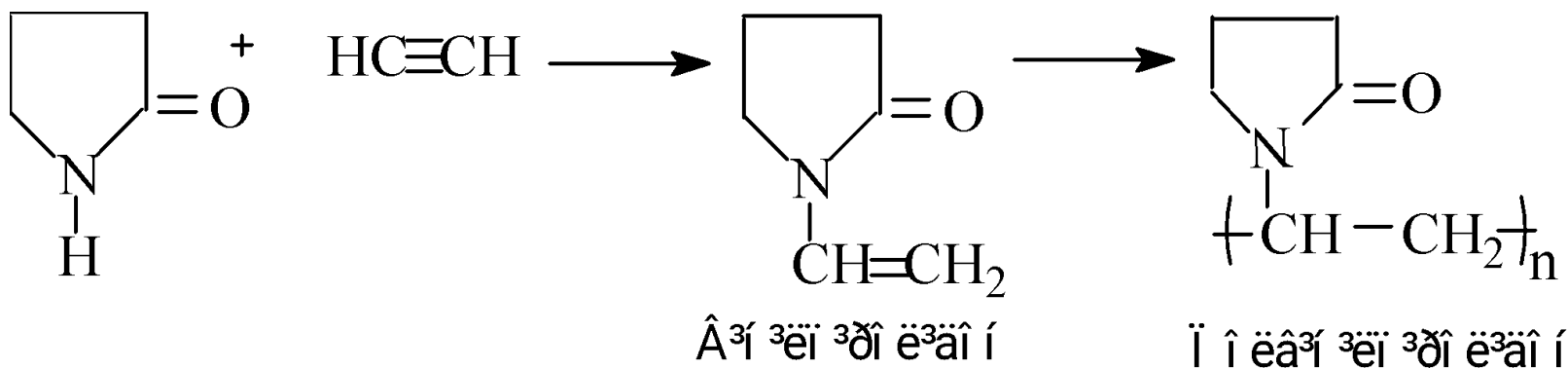
Діоксим бурштинового альдегіду

З похідних піролідину велике значення має піролідон (лактам γ -амінобутиратної кислоти). При нагріванні він полімеризується з утворенням поліаміду, з якого виготовляють синтетичне волокно "найлон-4".

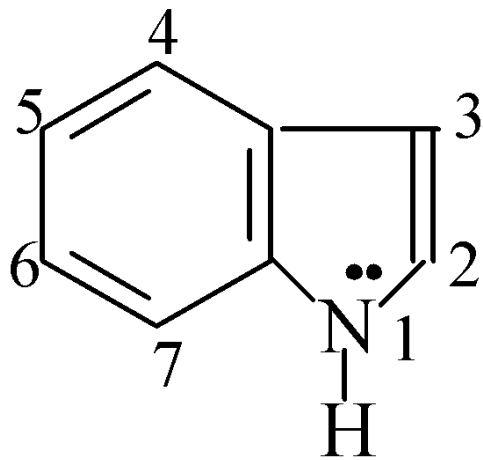


Її оаоè÷í å âî ëî êí î "í àéëî í -4"

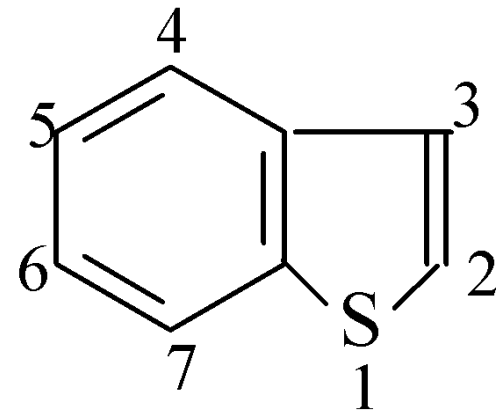
При конденсації з ацетиленом утворюється вінілпіролідон. При температурі вищій 140° він полімеризується з утворенням полівініпіралідону, який застосовується як замінник плазми крові, для виготовлення ліків пролонгованої дії, біосумісних полімерних матеріалів тощо.



П'ятичленні гетероцикли з конденсованими ядрами



Індол
(α, β -бензопірол)

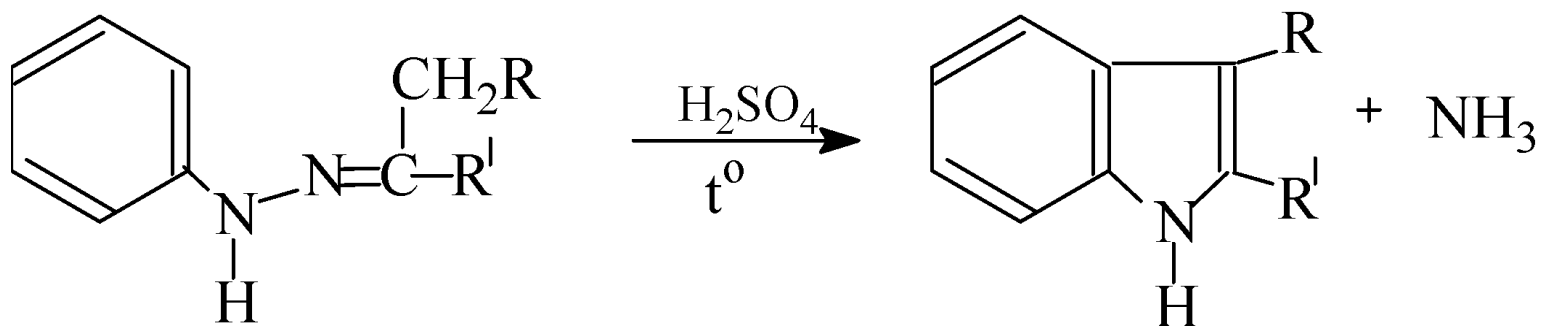


Тіонафтен
(α, β -бензотіофен)

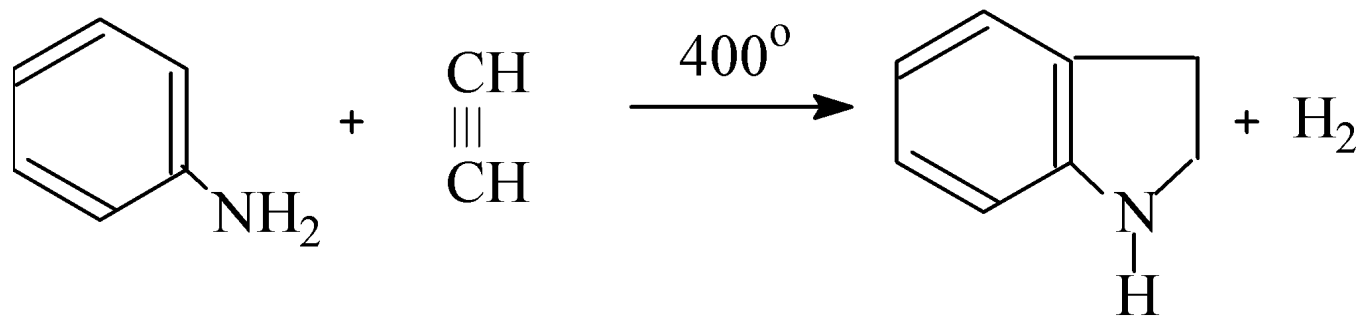
ІНДОЛ

Одержання

- Індол міститься у кам'яновугільній смолі.
- Синтетично його отримують реакцією циклізації фенілгідразонів

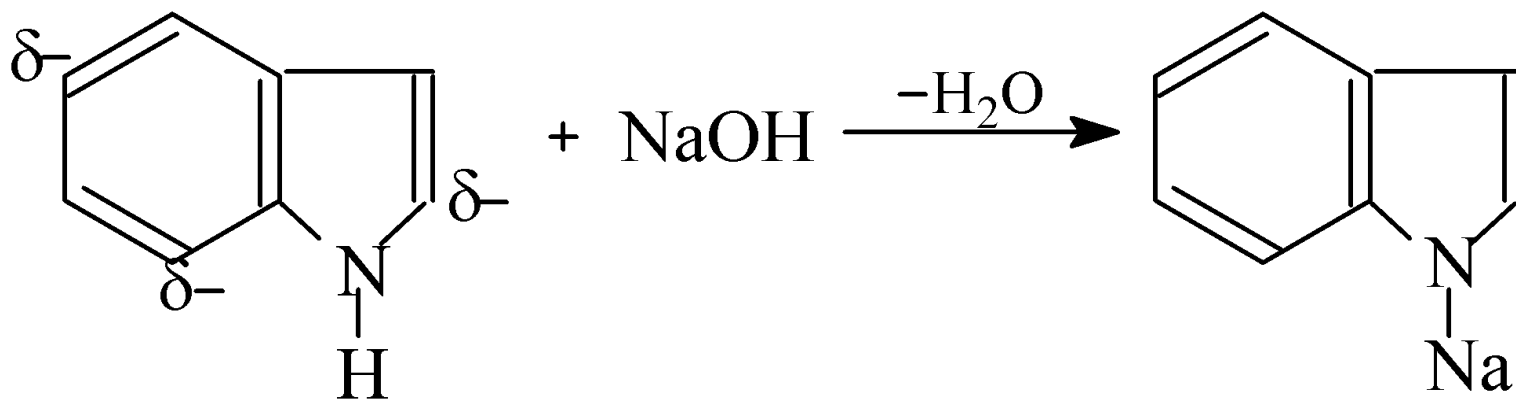


або конденсацією аніліну з ацетиленом за методом О.
Чічіабіна.



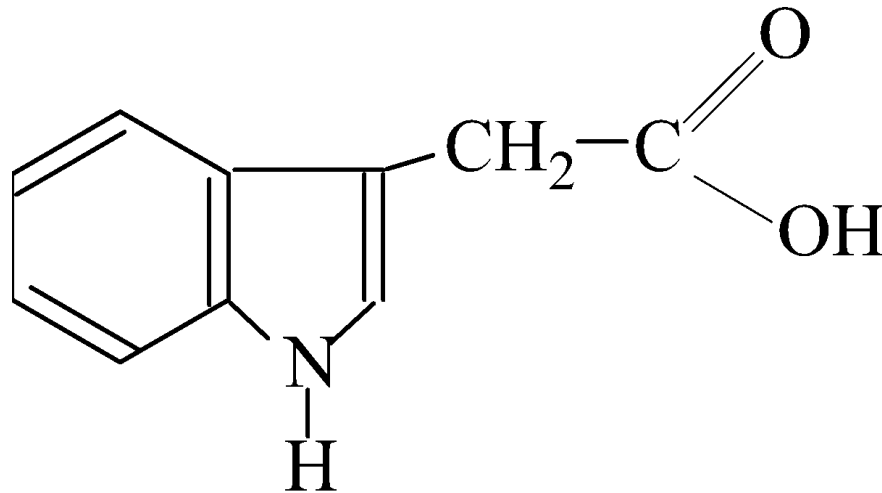
Хімічні властивості

- За своєю будовою і властивостями він нагадує нафтален.
- Індол виявляє ацидофобні властивості, а під дією лугів утворює металічні похідні індолу



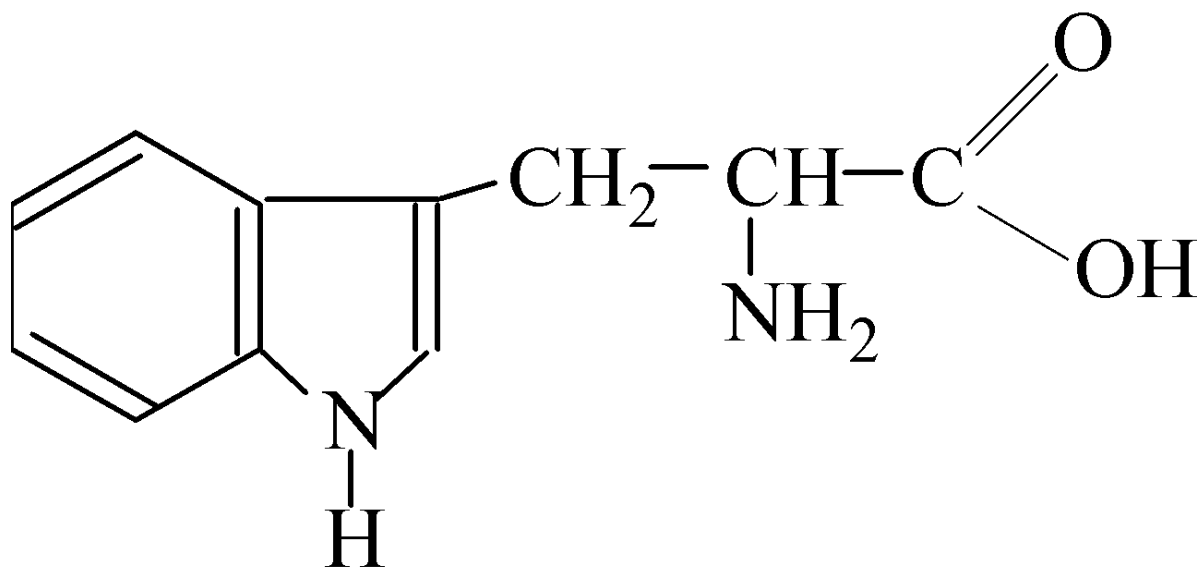
На відміну від піролу, в індолі реакції електрофільного заміщення протікають не біля другого, а біля третього атома вуглецю, що зумовлено впливом бензенового кільця.

Індол та його похідні відіграють надзвичайно важливу роль у живій природі. Велике значення має β -індоліоцтова кислота (гетероауксин) – стимулятор росту рослин:



β -індоліоцтова кислота

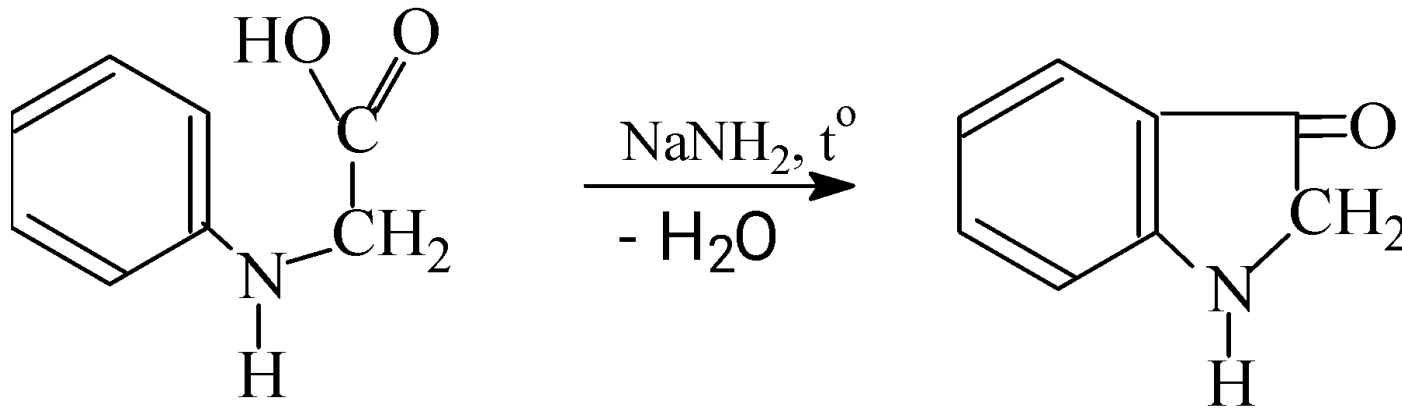
β-Індоліланін (триптофан) – одна з найважливіших незамінних амінокислот.



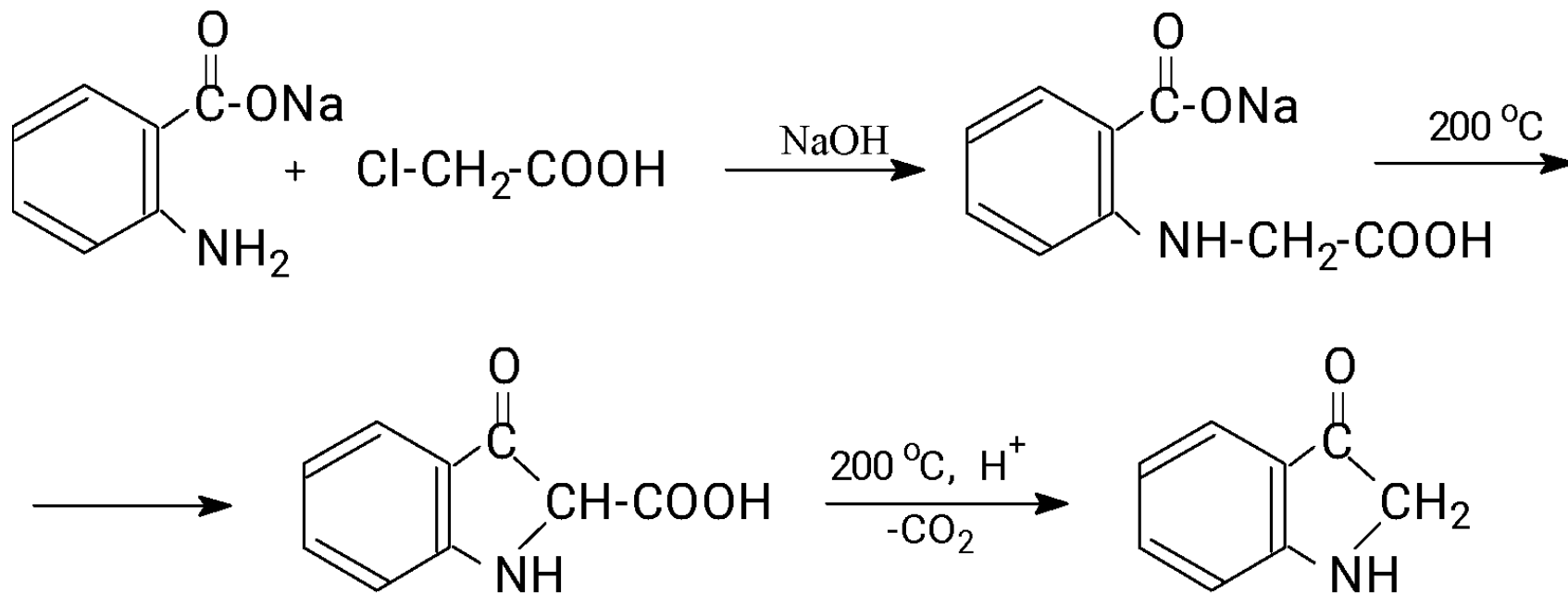
β-Індоліланін

Індоксил

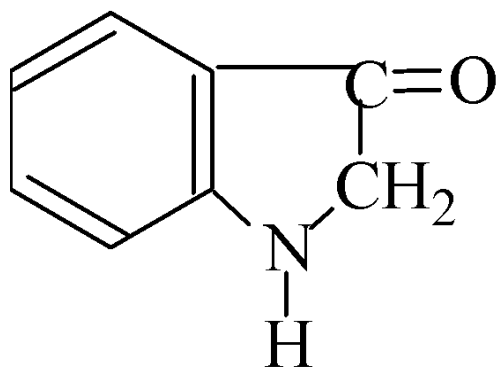
- Найважливішим з кисневмісних похідних індолу є індоксил (3-оксоіндол), який отримують циклізацією феніламінооцтової кислоти (метод Геймана):



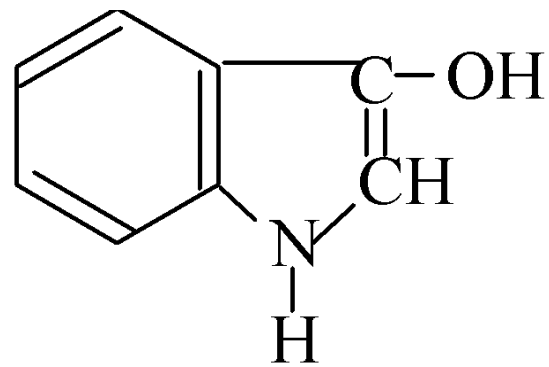
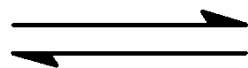
або з *орто*-амінобензоатної кислоти (другий метод Геймана):



Індоксил у розчинах здатний до кето-енольної таутомерії.



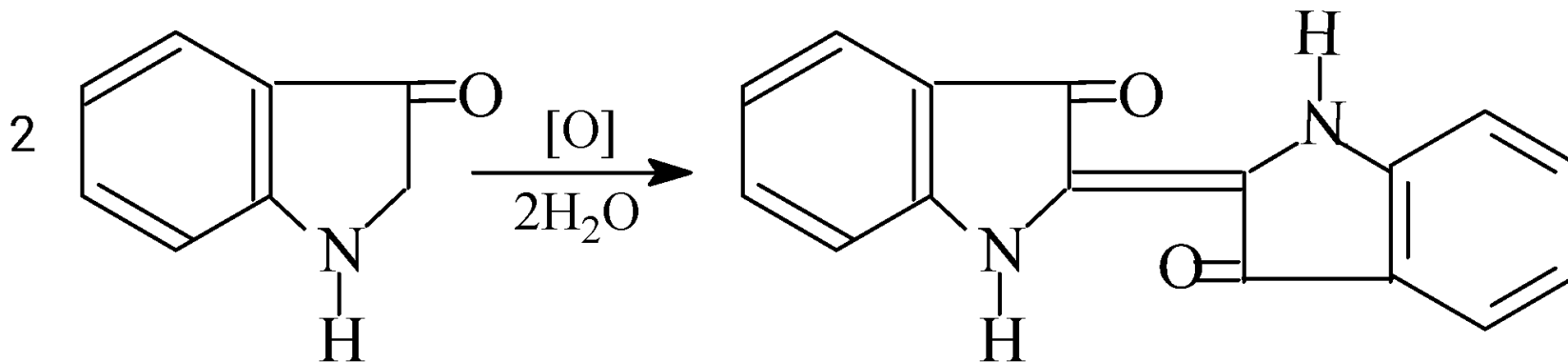
Кетон-форма
($\text{C}=\text{O}$)



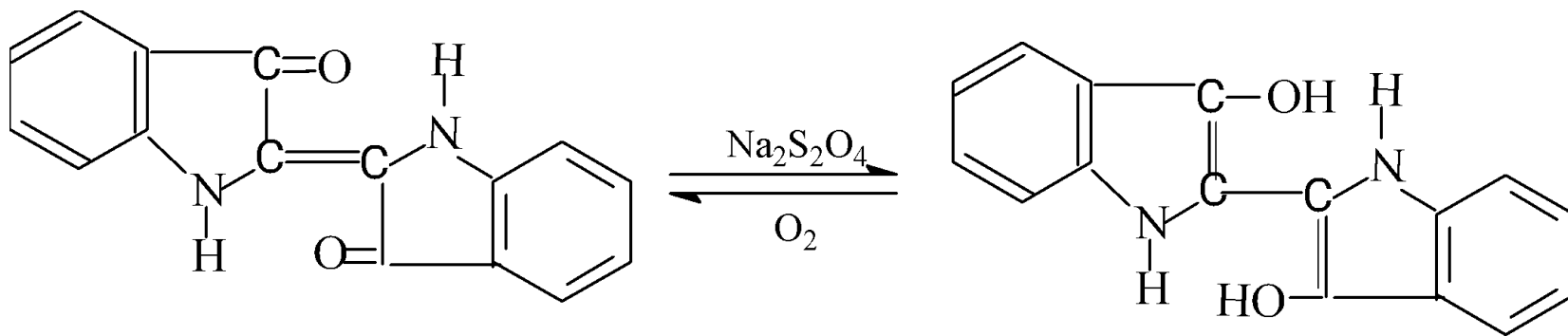
Еноль-форма
($\text{C}=\text{C}-\text{OH}$)

Індиго

- При окисненні індоксилу на повітрі утворюється барвник синього кольору - **індиго**:



- Раніше індиго добували з тропічної рослини “indigofera”. Він здавна відомий, але не втратив і сьогодні свого значення. Ним традиційно фарбують джинсові тканини. Хоча тепер замість натурального індиго майже всюди використовують синтетичний барвник.
- Індиго не розчиняється у воді. Тому, щоб пофарбувати ним волокно, треба перевести його у водорозчинну форму. Для цього індиго відновлюють і одержують розчинну у воді безбарвну форму – “біле індиго”. Волокно просочують розчином “білого індиго” і потім сушать на повітрі. Під дією кисню повітря “біле індиго” окиснюється до “синього індиго” і волокно набуває забарвлення. Такий процес фарбування, при якому нерозчинний барвник переводять у розчинну форму, наносять у вигляді розчину на тканину або волокно і потім знову роблять нерозчинним – називають кубовим фарбуванням.



Кетонна форма

Енольна форма

“біле індіго”