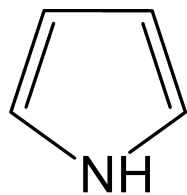


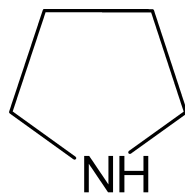
# Гетероциклические соединения

# Гетероциклические соединения –

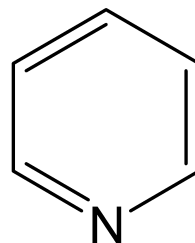
- циклические соединения, содержащие в цикле наряду с атомами С один или несколько неуглеродных атомов (N, O, S) – **гетероатомов**
- Примеры



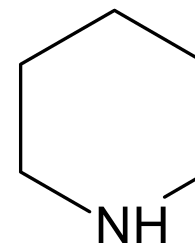
пиррол



пирролидин



пиридин

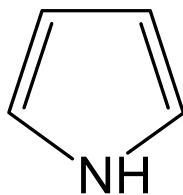


пиперидин

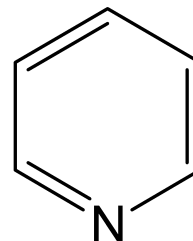
# **Классификации гетероциклов**

- По числу атомов, входящих в цикл

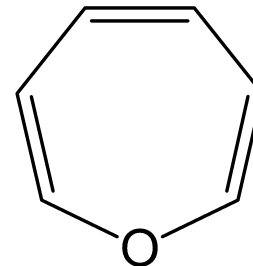
- Пятичленные
- Шестичленные
- Семичленные



пиррол



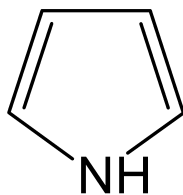
пиридин



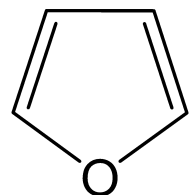
оксепин

- По природе гетероатома

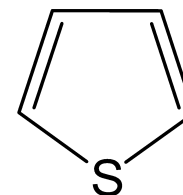
- Азотсодержащие
- Кислородсодержащие
- Серусодержащие



пиррол



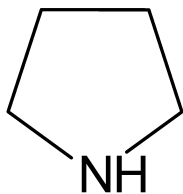
фуран



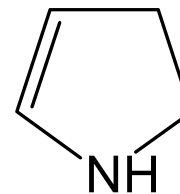
тиофен

- По типу связи

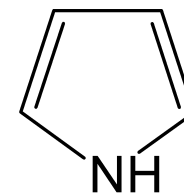
- Предельные
- Непредельные
- Ароматические



пирролидин



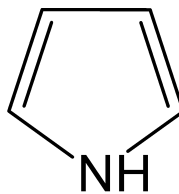
пирролин



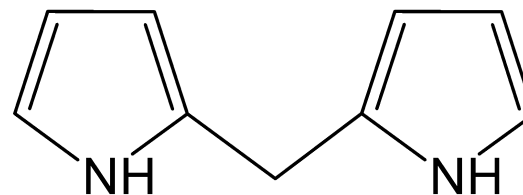
пиррол

- По числу колец (ядер)

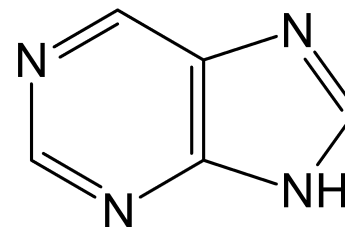
- Одноядерные
- Многоядерные
- С конденсированными ядрами



пиррол



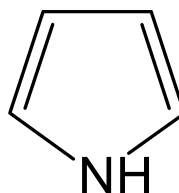
дипиррилметан



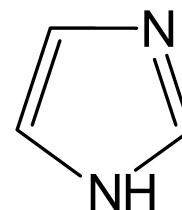
пурин

- По числу гетероатомов

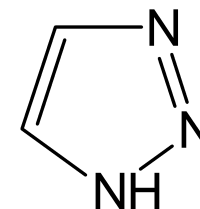
- С одним гетероатомом
- С двумя гетероатомами
- С тремя гетероатомами



пиррол

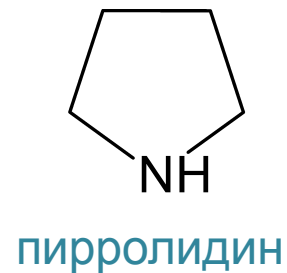
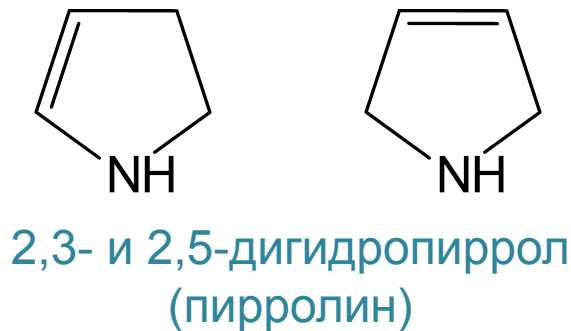
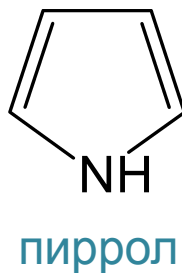
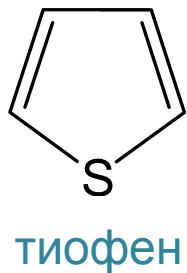
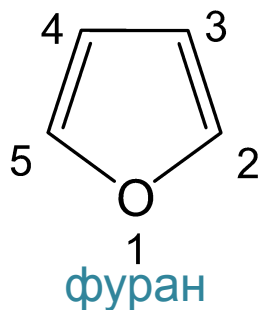


имидазол

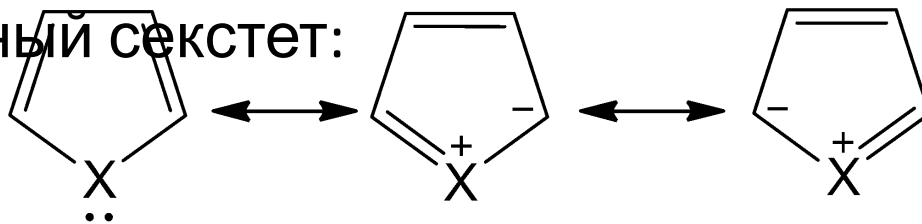


1,2,3-  
триазол

# **Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом**



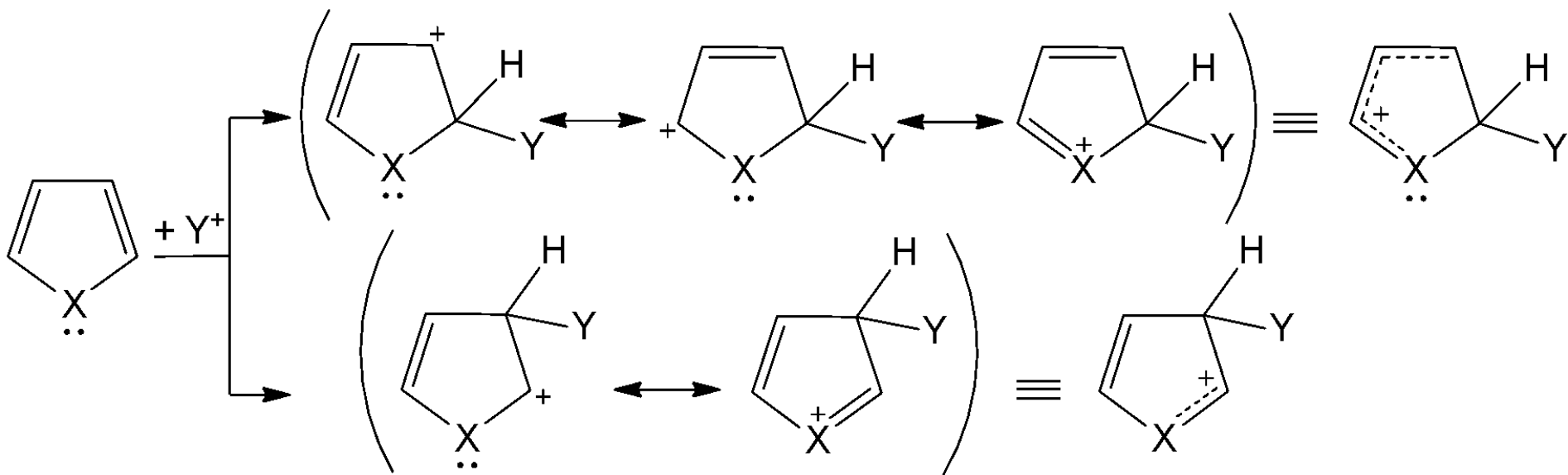
- Фуран, тиофен, пиррол и их гидрированные производные
- 2, 5 –  $\alpha$ -положения; 3, 4 –  $\beta$ -положения
- $(4n+2)$   $\pi$ -электронов – ароматические соединения
- Электронная плотность распределена неравномерно:  
> в  $\alpha$ -положениях
- У N, O, S электронная пара вовлекается в общий электронный секстет:



- Реакции  $S_E$  идут в  $\alpha$ -положения и легче, чем у бензола

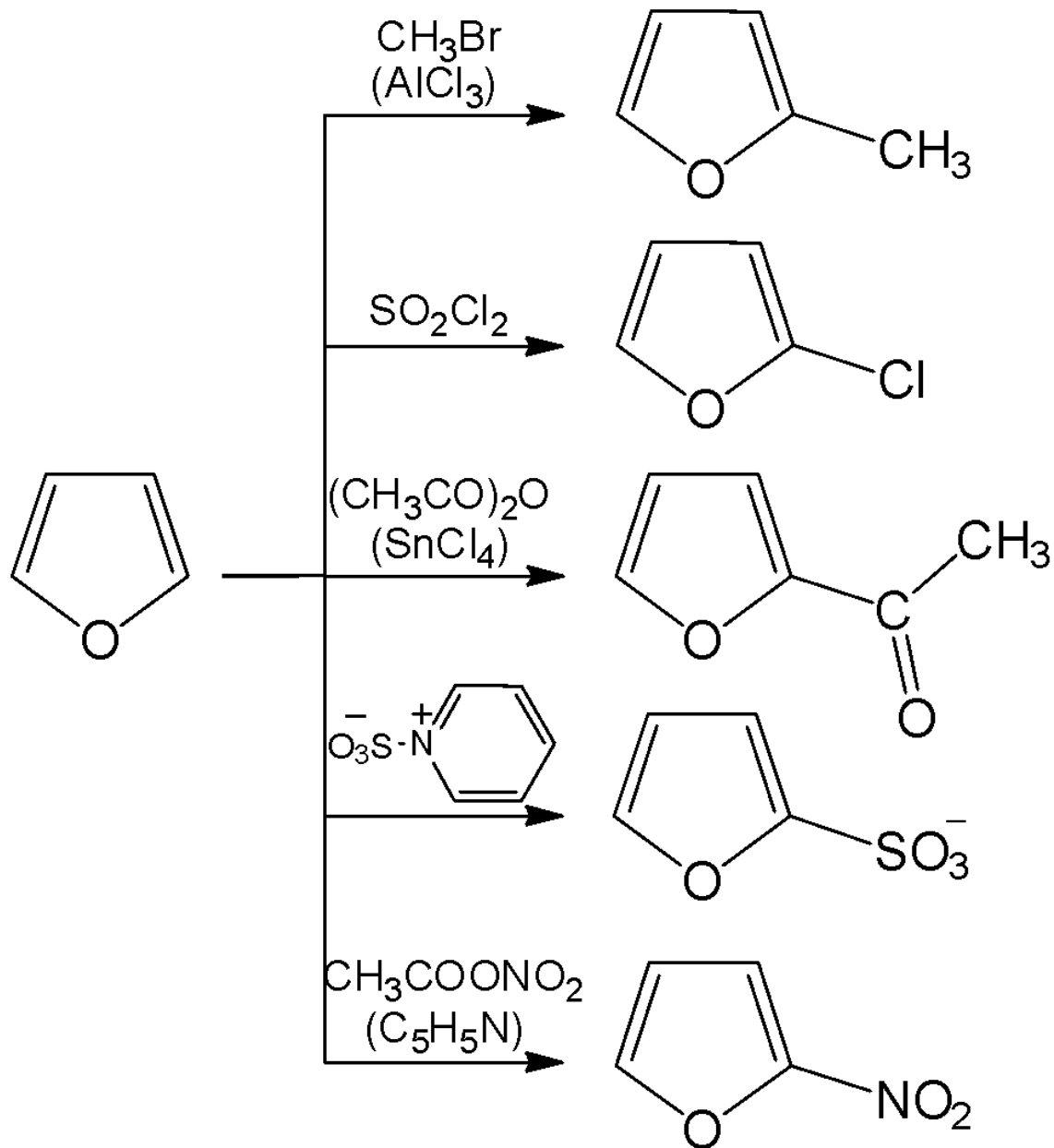
# Реакции $S_E$

- Преимущественное направление в  $\alpha$ -положение объясняется **динамическим фактором** (устойчивостью  $\sigma$ -комплексов)





# Реакции S<sub>E</sub>



алкилирование

галогенирование

Тиофен – с Hal<sub>2</sub> при  
низкой T

ацилирование

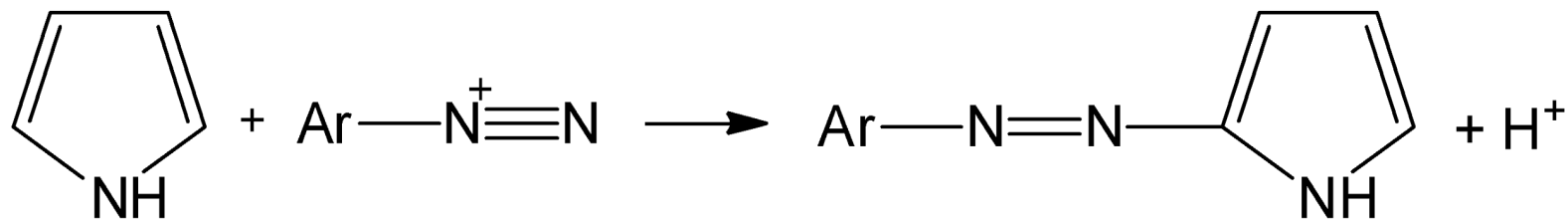
сульфирование

Тиофен – с H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
на холоду

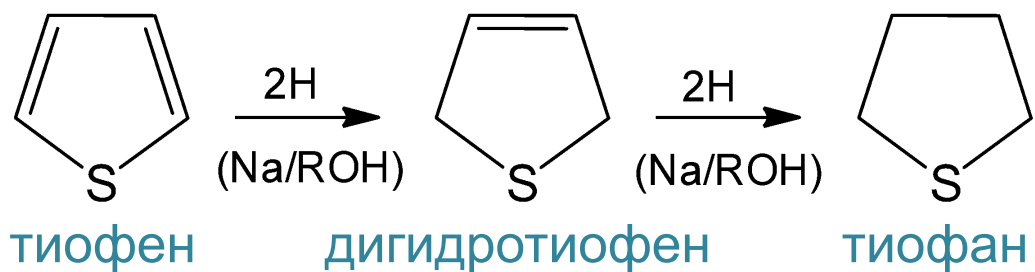
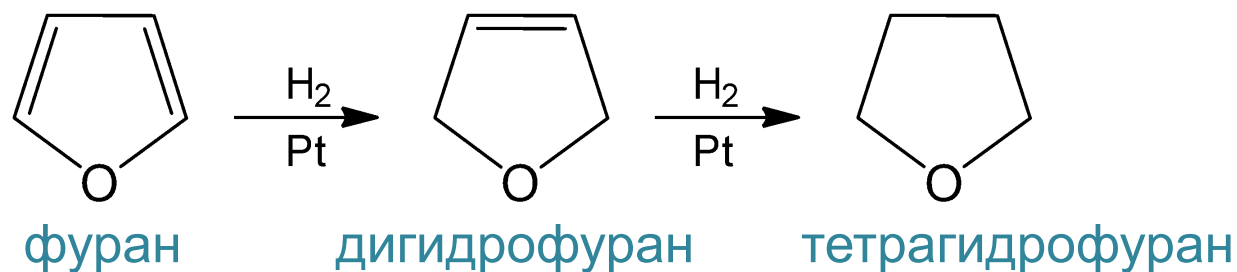
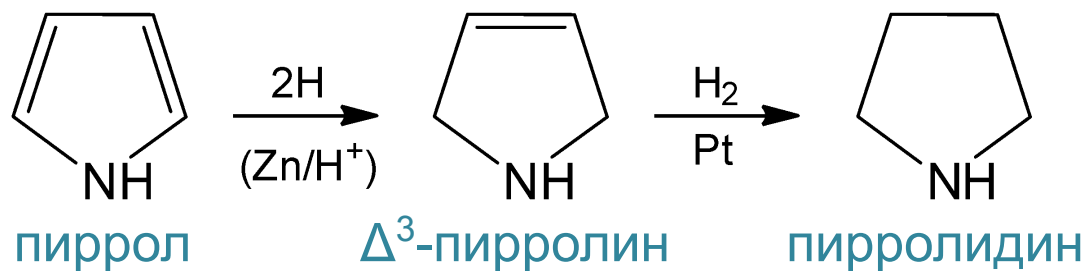
нитрование

# Реакции азосочетания (пиррол)

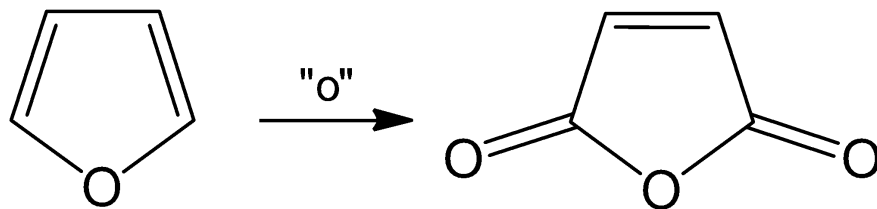
Пиррол – азосоставляющая



# Реакции восстановления



# Реакции окисления (фуран)

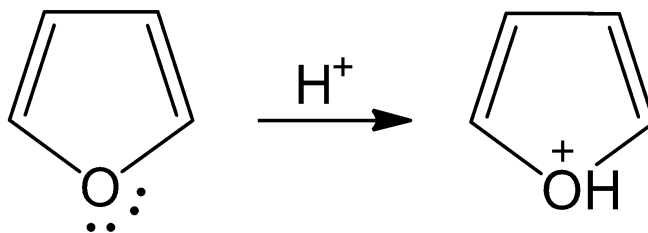


малеиновый ангидрид

Окисление фурана на воздухе сопровождается полимеризацией

## Осмоляющее действие минеральных КИСЛОТ

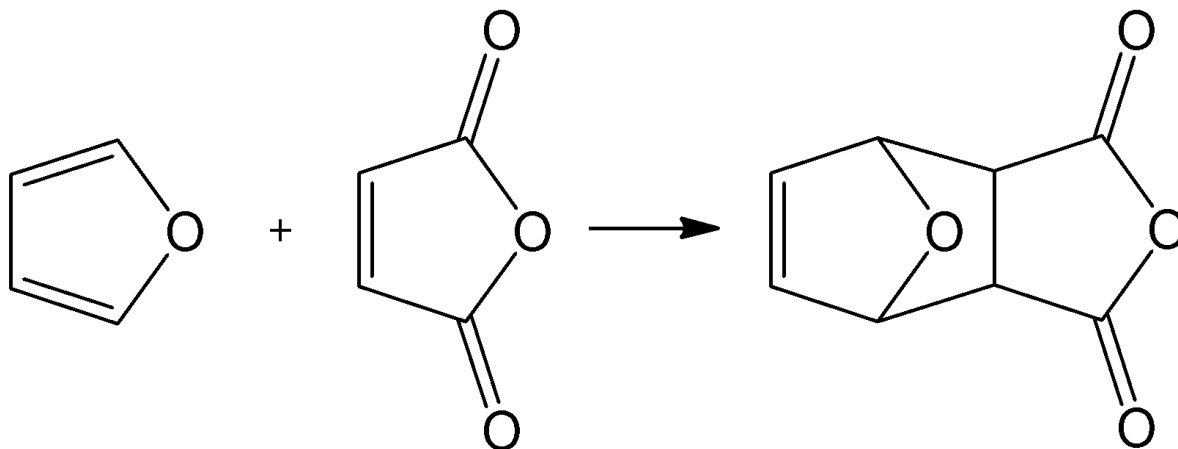
Протонизация фурана по кислороду:



Ароматичность нарушается и происходит полимеризация и осмоление диена

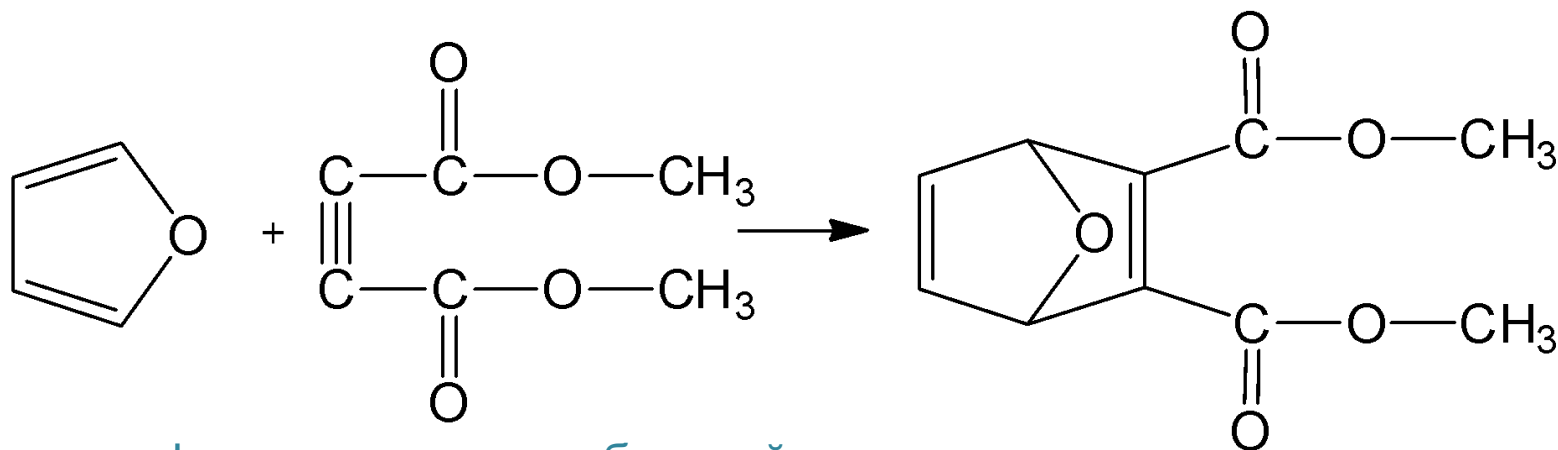
# Диеновый синтез

Фуран обладает свойствами, промежуточными между свойствами ароматического соединения и диена



малеиновый ангидрид

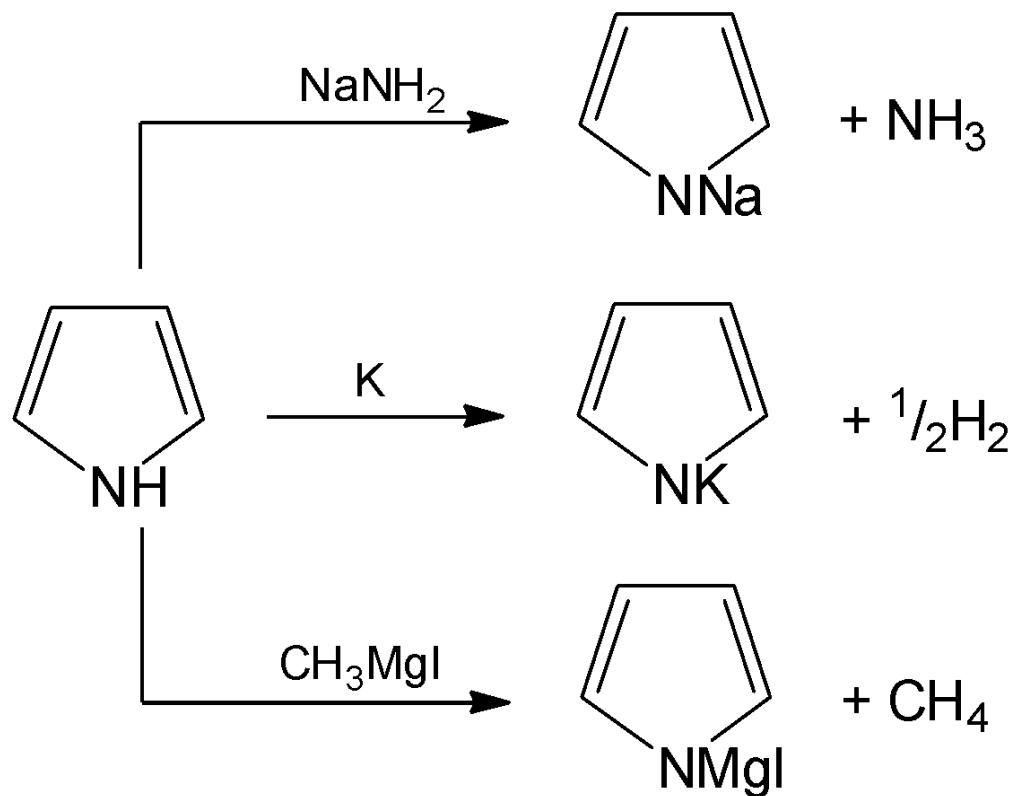
аддукты Дильса – Альдера



эфир ацетилендикарбоновой кислоты

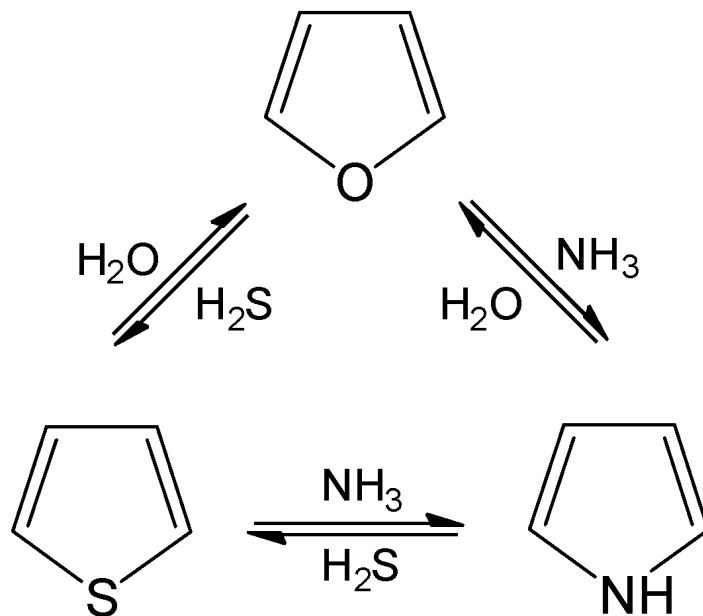
# Кислотные свойства

Пиррол обладает очень слабыми кислотными свойствами (как фенол)



# Взаимопревращения гетероциклов

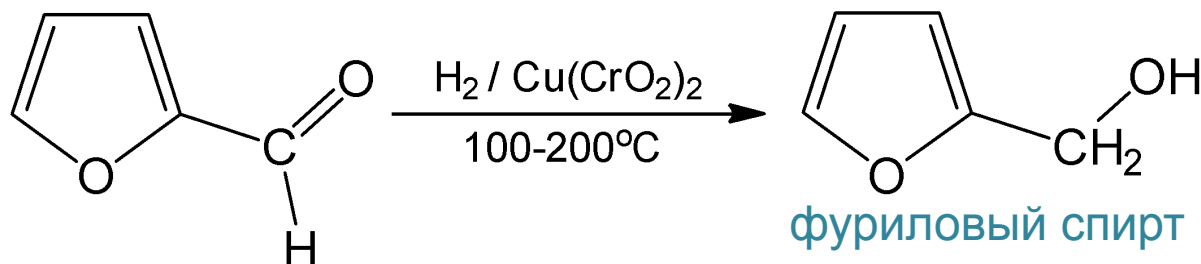
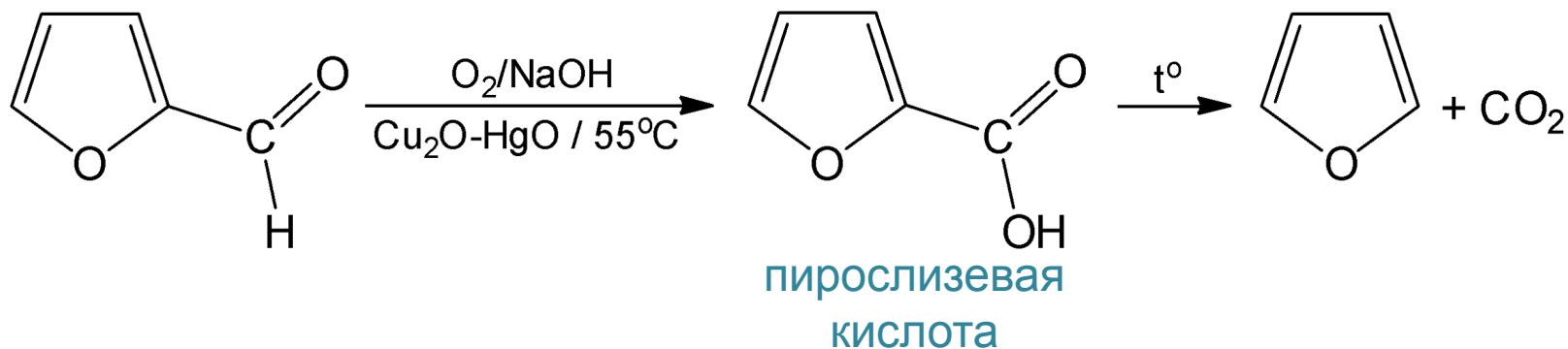
**Цикл Ю. К. Юрьева** – взаимопревращения пятичленных гетероциклов над дегидрирующим катализатором ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) при  $400^\circ\text{C}$  в токе  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$  или  $\text{H}_2\text{O}$



# Производные фурана

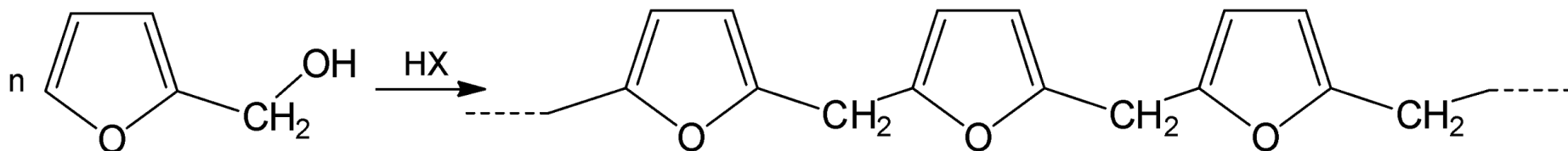
**Фурфуро** Бесцветная жидкость с запахом свежее испеченного хлеба

**Окисление и восстановление:**



**Конденсации** (например, с фенолами – смолы)

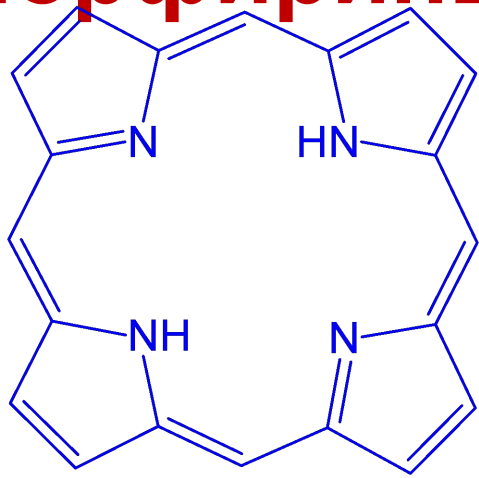
**Полимеризация фурилового спирта:**



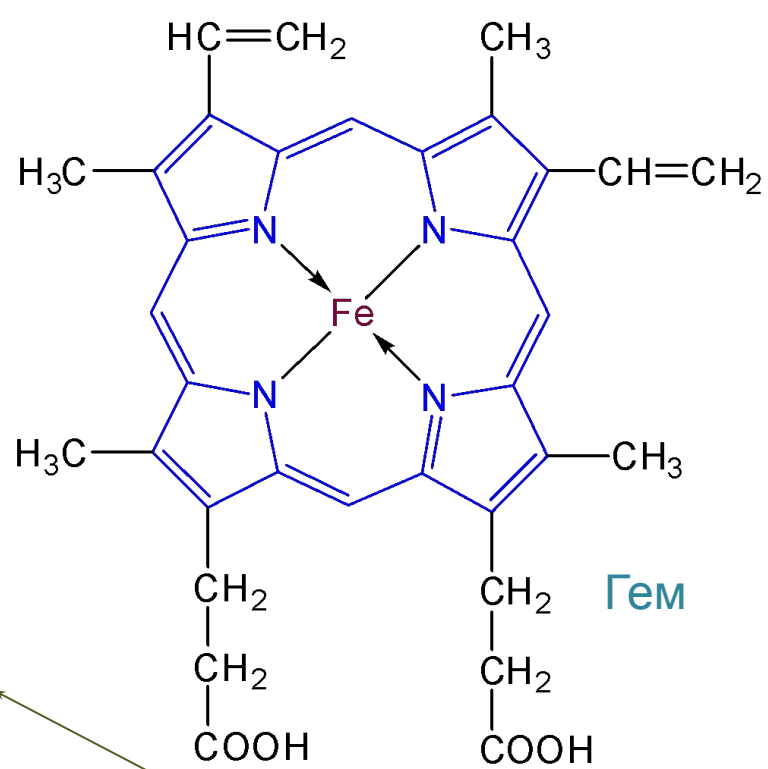
Покрyтия и клеи



# Порфин. Порфирины

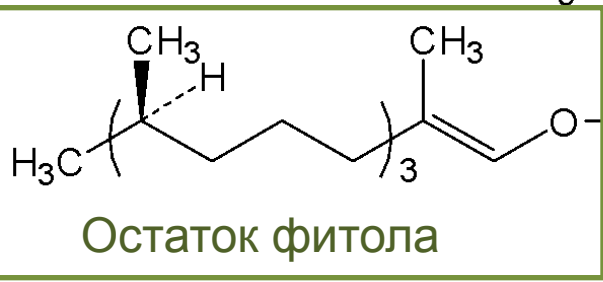
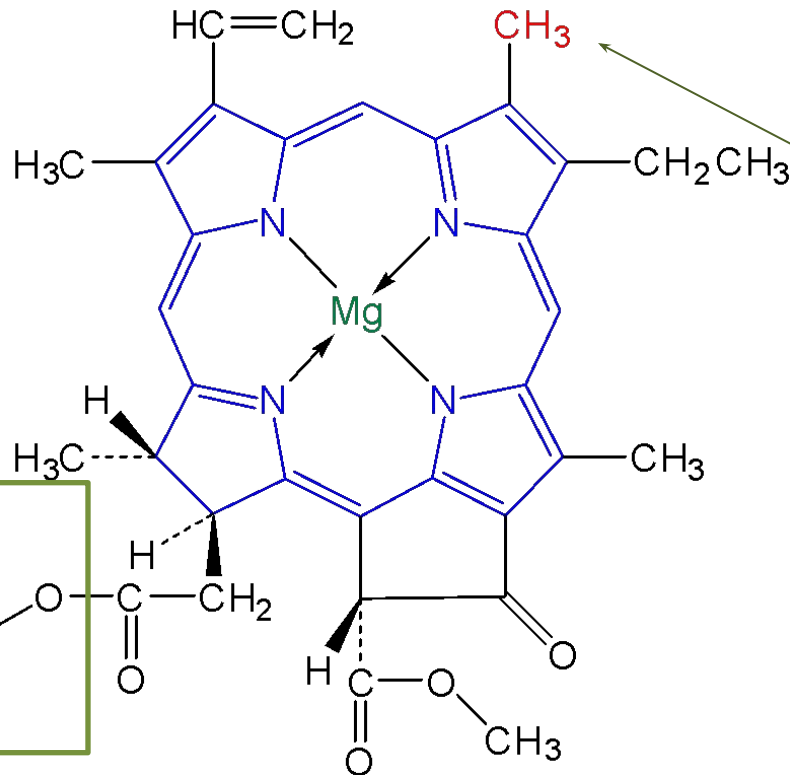


Порфин



Гем

Хлорофилл а

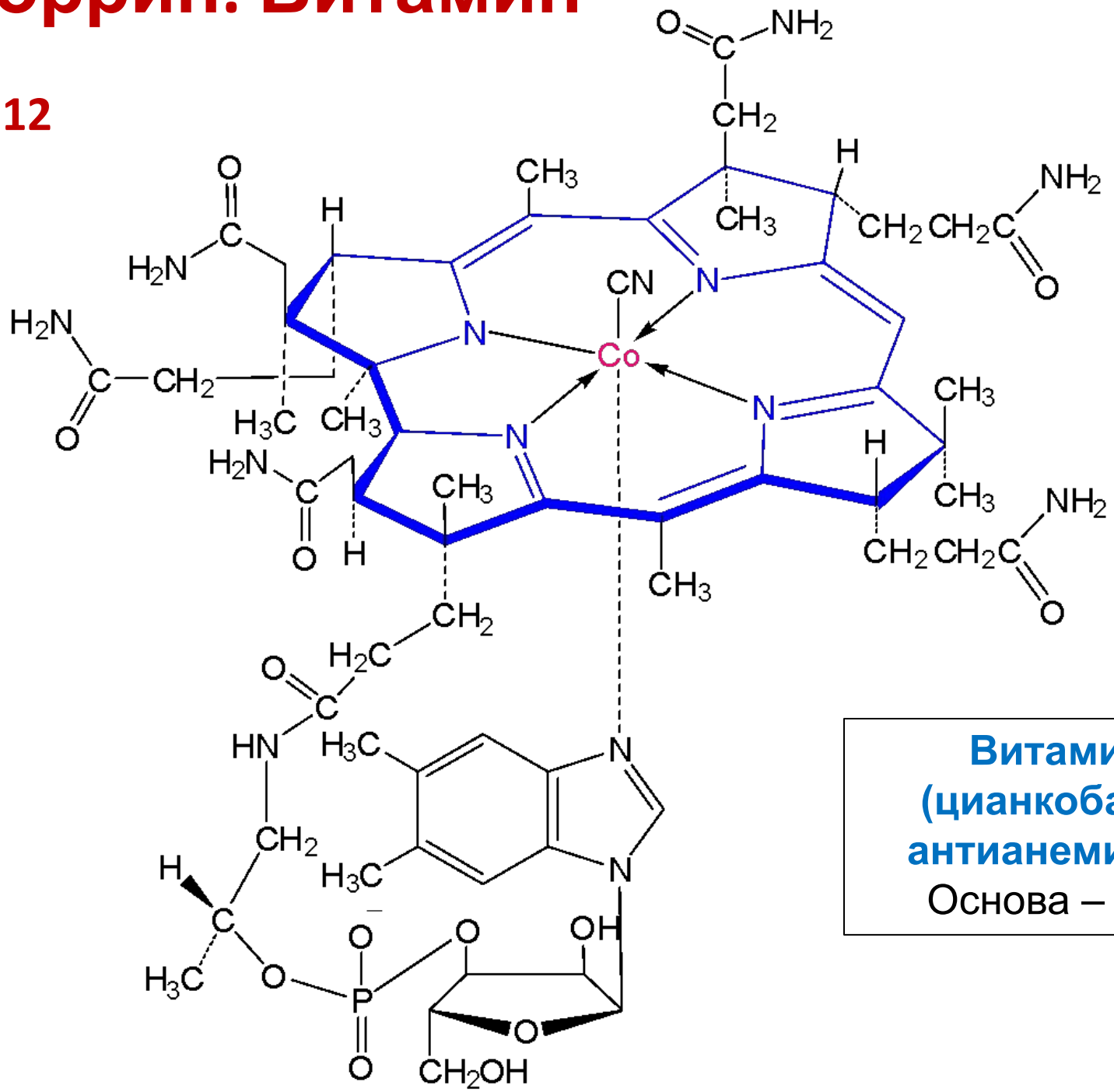


Остаток фитола

В хлорофилле b –  
группа –CHO

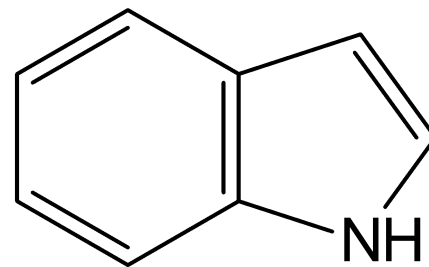
# Коррин. Витамин

# **B<sub>12</sub>**



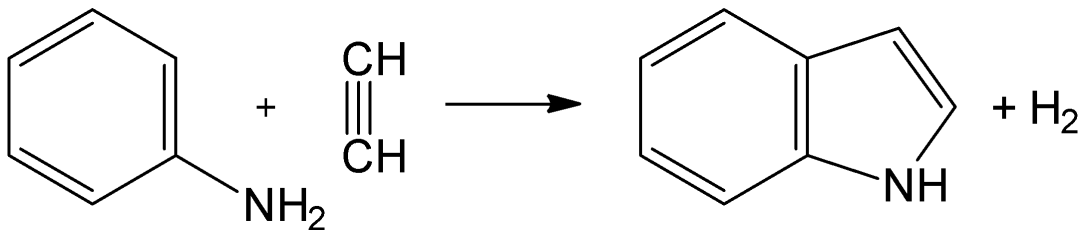
**Витамин B<sub>12</sub>**  
**(цианкобаламин,**  
**антианемический)**  
Основа – **коррин**

# Индол (бензпиррол)



# Получение

## Реакция Чичибабина

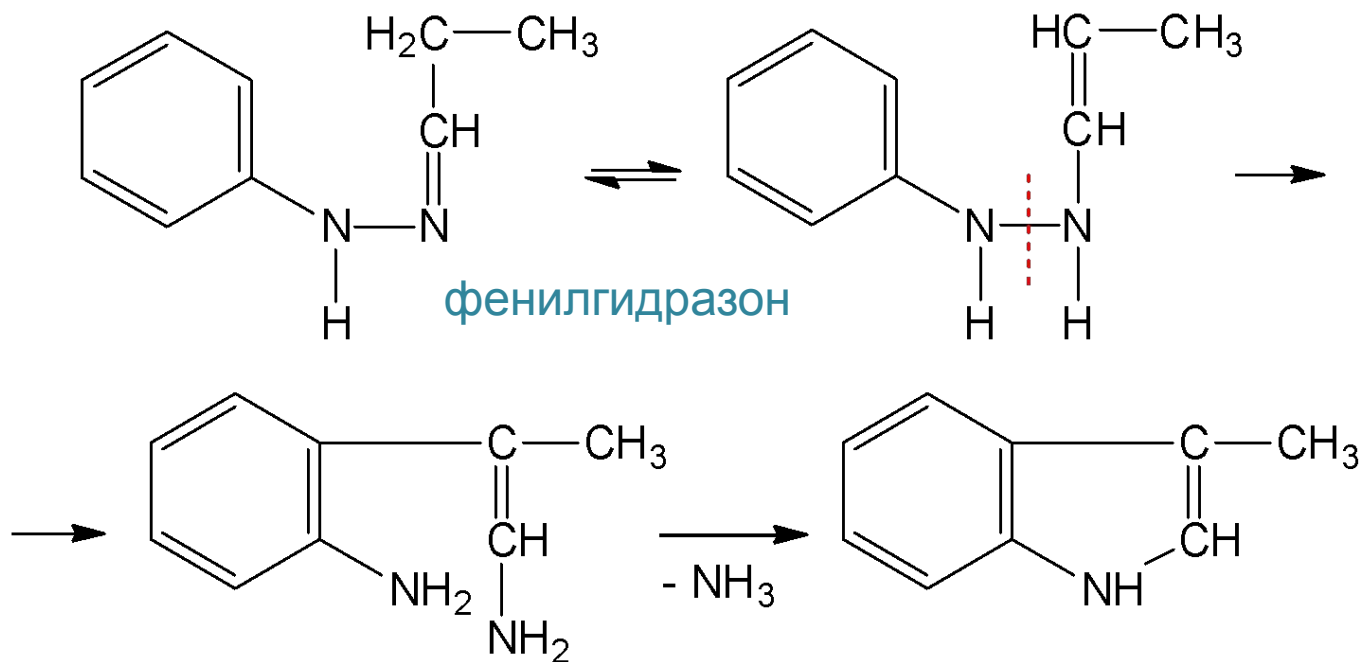


Пропускают смесь паров анилина и ацетилена через раскаленные трубки

Из фракции каменноугольной смолы, отгоняющейся при 240–260°C

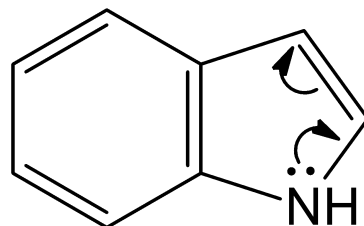
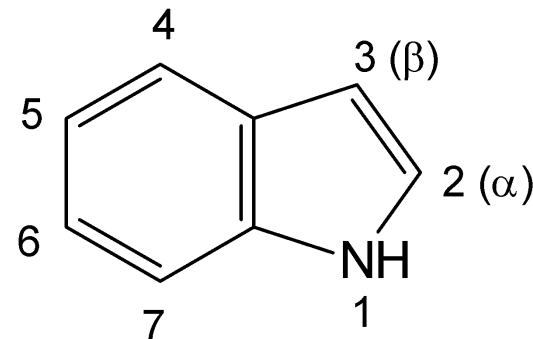
## Реакция Э. Фишера (гомологи индола)

Нагревают гидразоны альдегидов или кетонов с  $ZnCl_2$

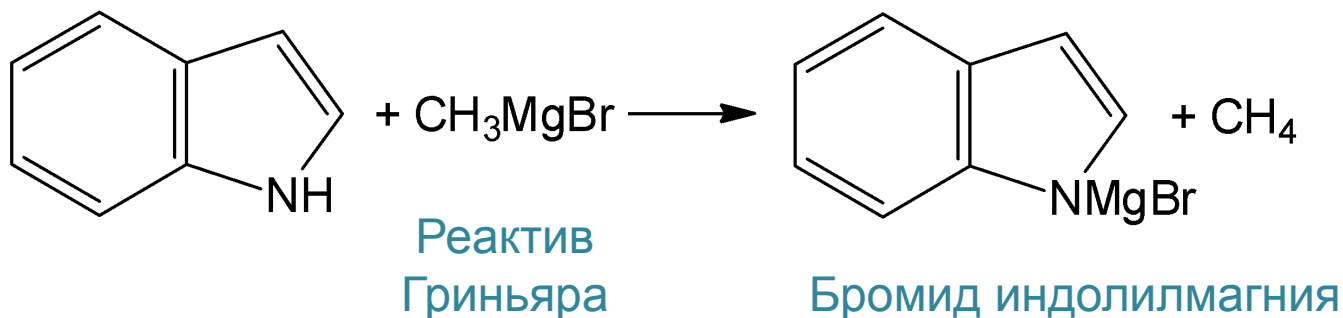


# Электронное строение

- Ядра неравноценны
- Повышенная электронная плотность на  $\beta$ -углеродном атоме



- **Реакции  $S_E$**  – в  $\beta$ -положение
- Нитрование, галогенирование, азосочетание – **сходство с пирролом**
- Замещение H на металл – **сходство с пирролом**



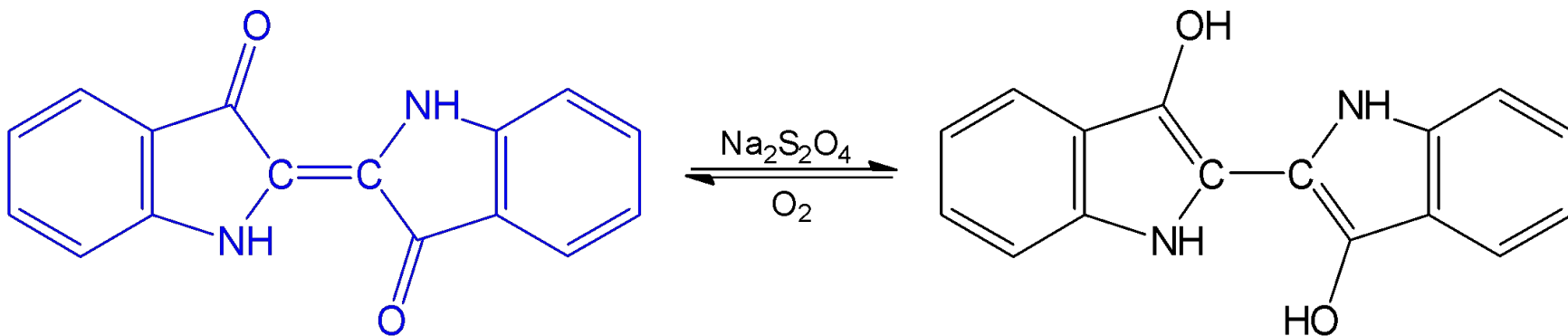
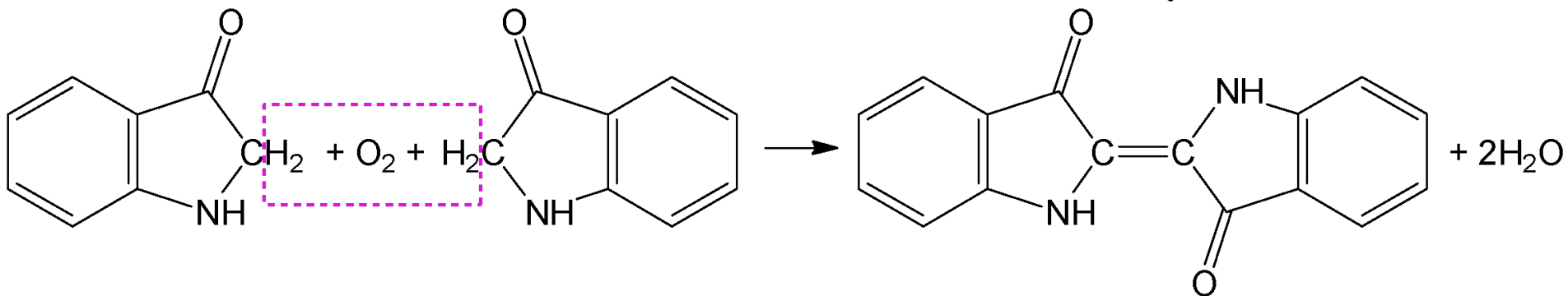
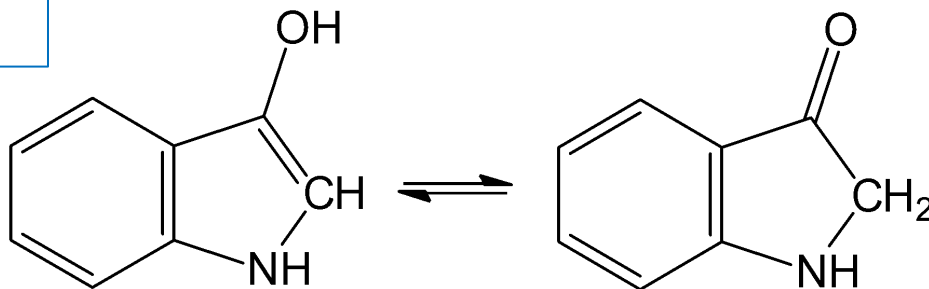
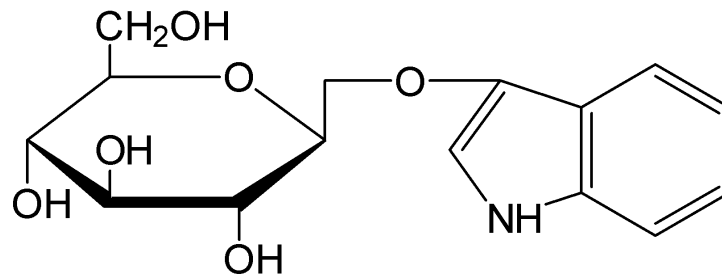
# Индоксил. Индиго

**Индикан** – гликозид индоксила, содержащийся в соке тропических растений

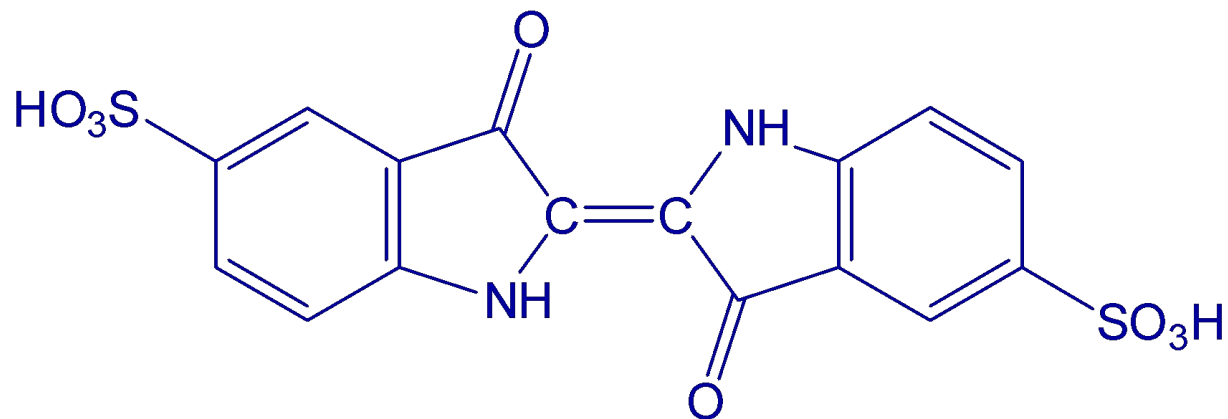
*Bauhinia*

индоксила

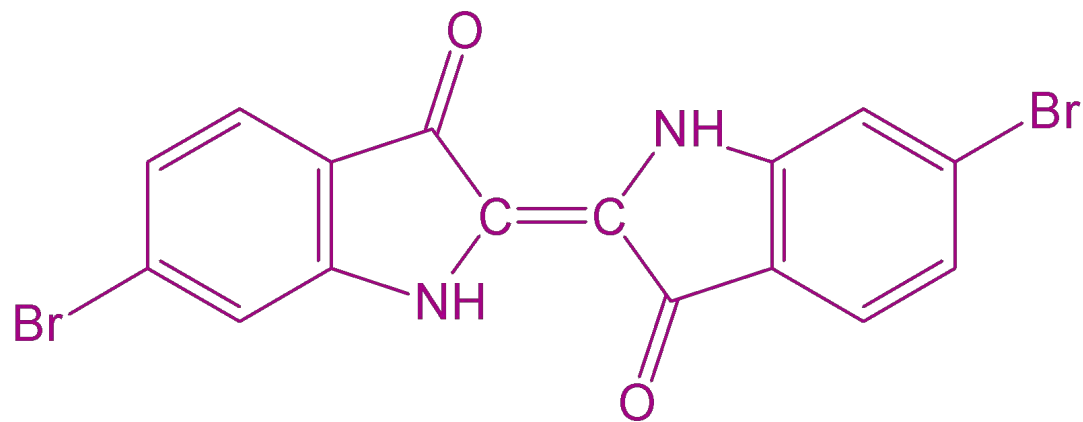
Получение **индиго**



# Индигокармин. Античный (тирский) пурпур



5,5'-индигосульфокислота

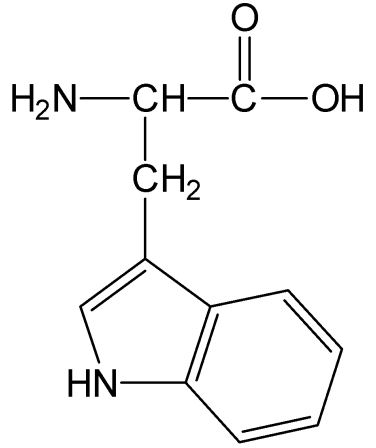


6,6'-диброминдиго

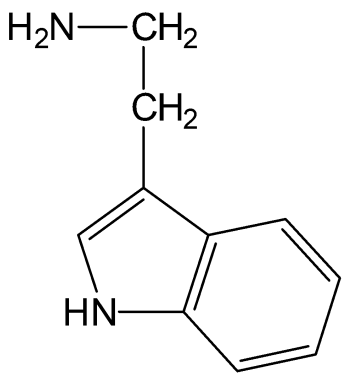
# Производные индола – биологически активные

## вещества

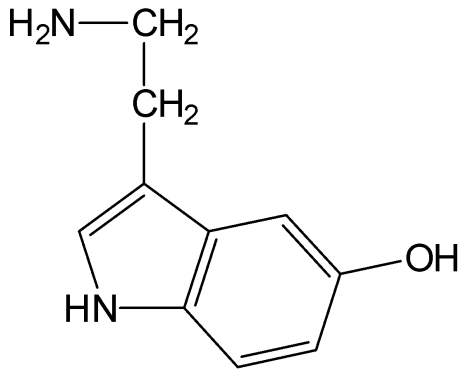
**Триптофан** –  
незаменимая  
аминокислота



**Триптамин** –  
сосудосуживающ  
ее действие

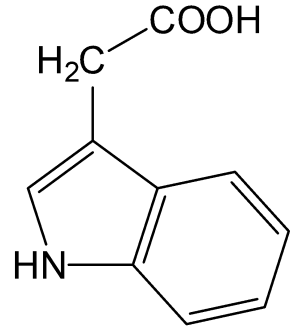


**Серотонин** –  
медиатор цнс

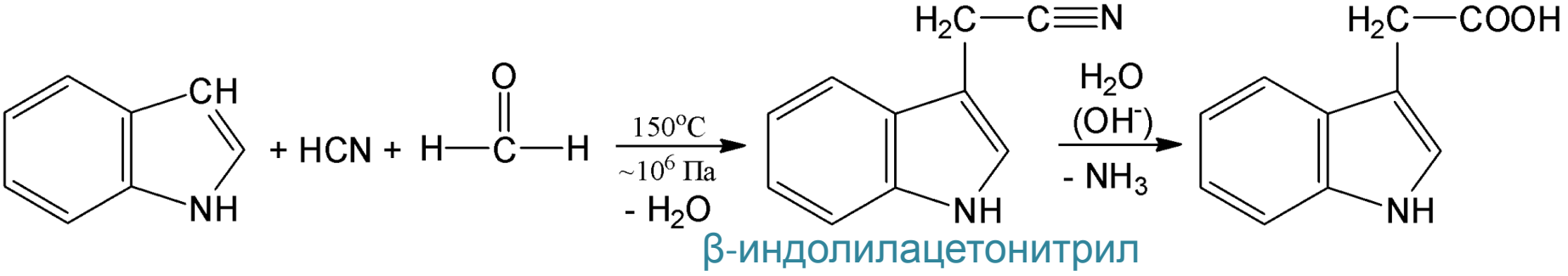


**Индолилуксус  
ная кислота  
(гетероауксин)**

– стимулятор  
роста растений



## Получение индолилуксусной кислоты



Совместная конденсация ( $S_E$ )

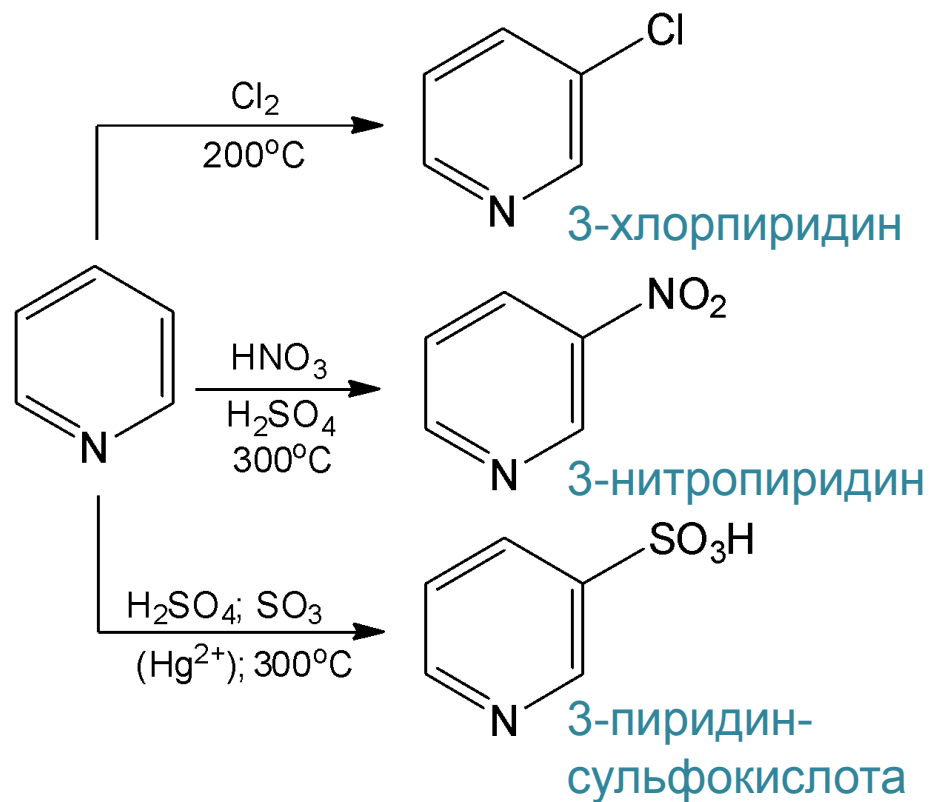
Омыление



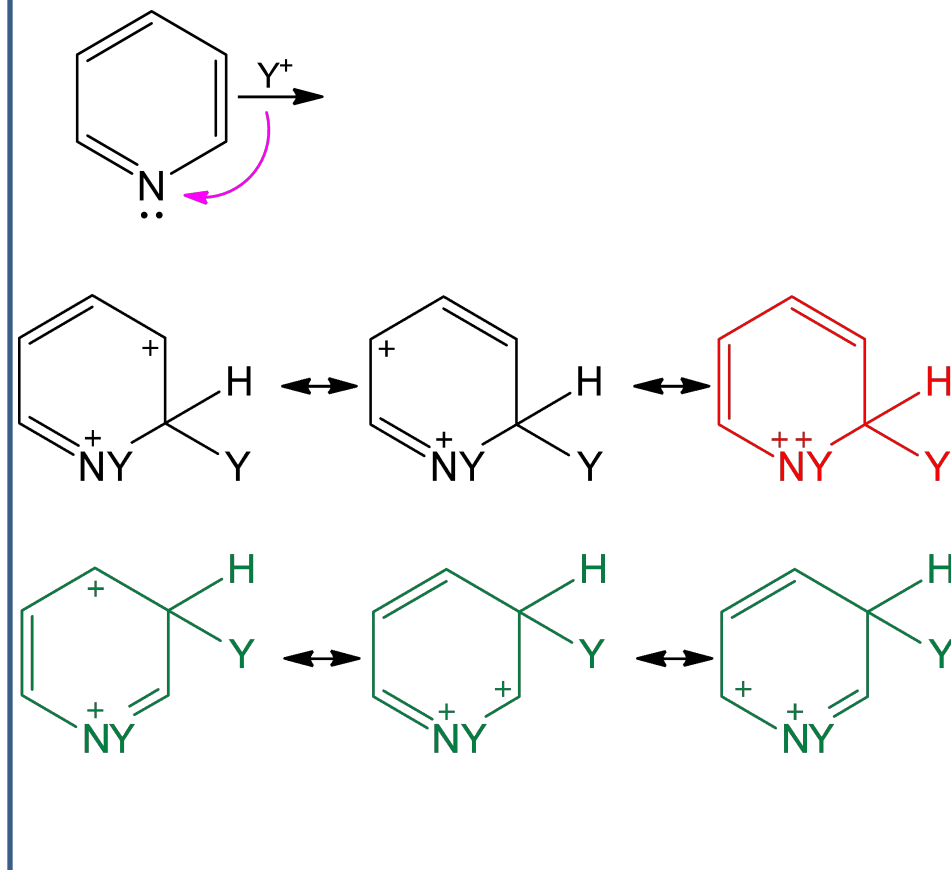
**Шестичленные  
гетероциклы  
с одним гетероатомом.  
Пиридин**

# Пиридин

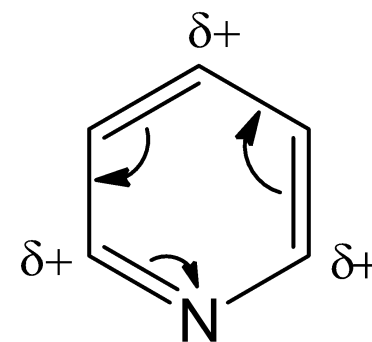
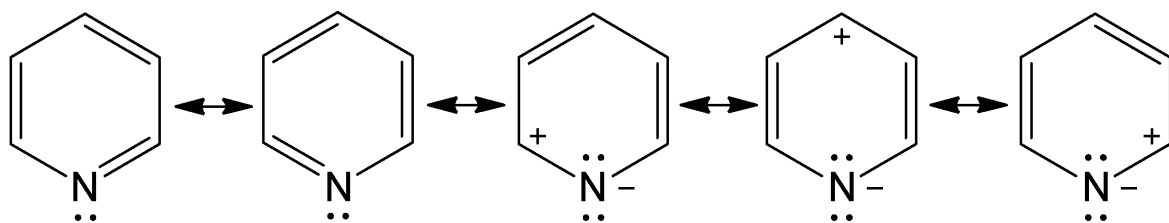
## Реакции S<sub>E</sub>



## Динамический фактор

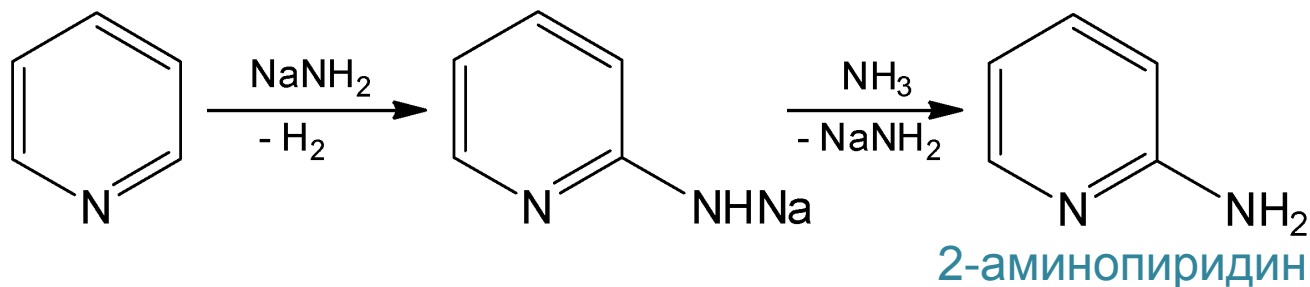
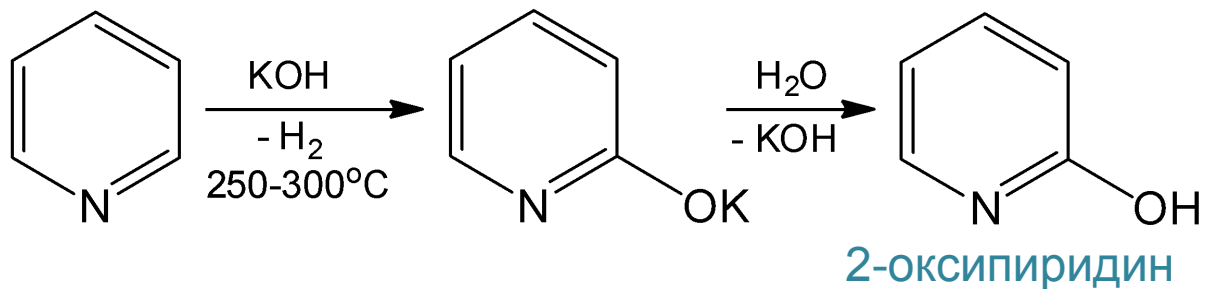


## Статический фактор



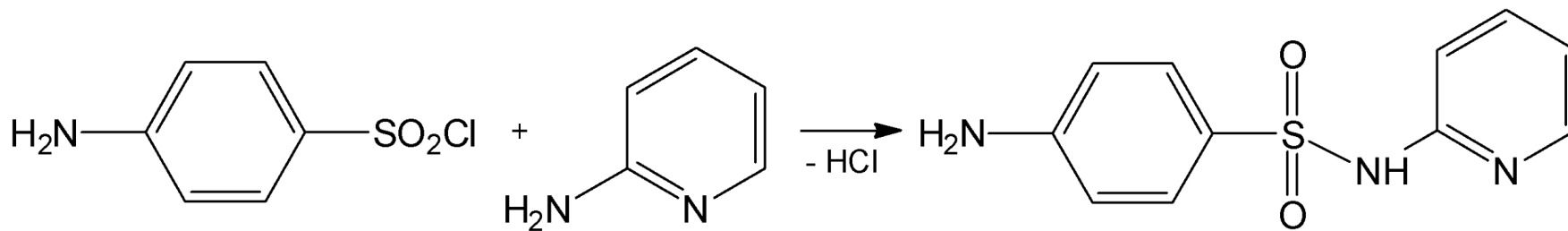
# Пиридин

## Реакции S<sub>N</sub>



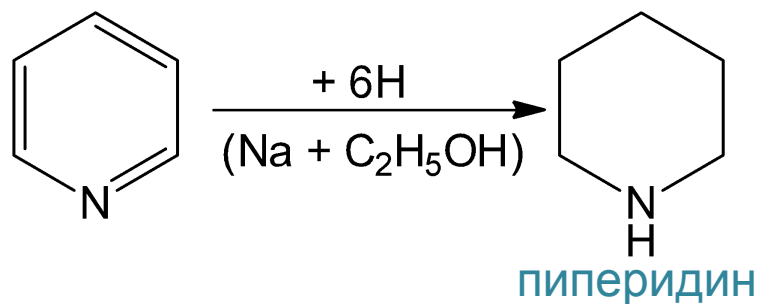
А. Е. Чичибабин

## Получение сульфида

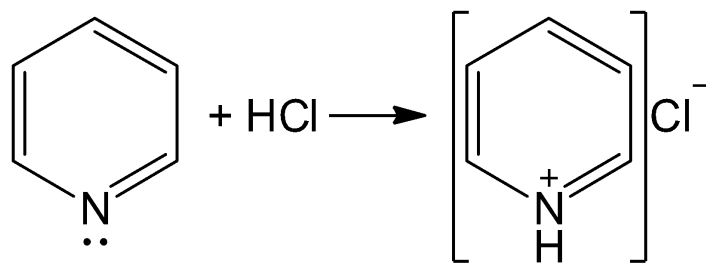


# Пиридин

## Восстановление



## Основные свойства

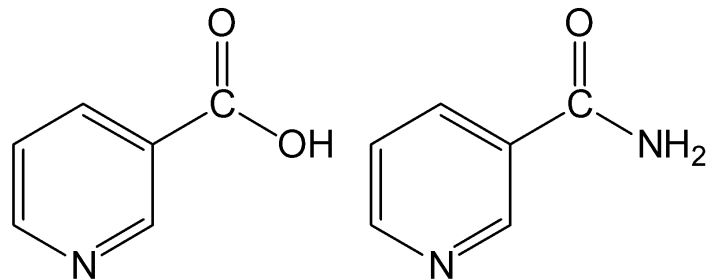


	$K_b$	$pK_b$
Пиперидин	$1,33 \cdot 10^{-3}$	2,88
<b>Пиридин</b>	<b><math>1,7 \cdot 10^{-9}</math></b>	<b>8,77</b>
Анилин	$3,8 \cdot 10^{-10}$	9,42
Пиррол	$5,4 \cdot 10^{-15}$	14,23

# Биологически активные вещества с ядром

## пиридина

**Витамин РР** – никотиновая кислота, никотинамид



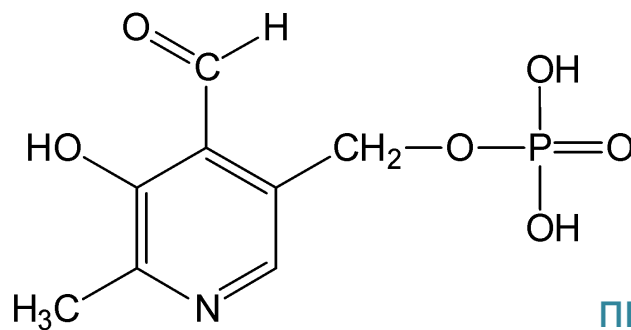
**Витамин В<sub>6</sub>** – пиридоксин



пиридоксол

пиридоксамин

пиридоксаль



пиридоксальфосфат

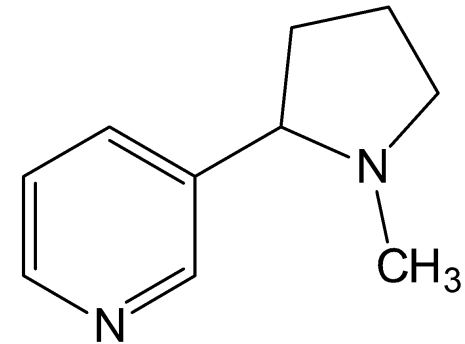
# Биологически активные вещества с ядром

## пиридина

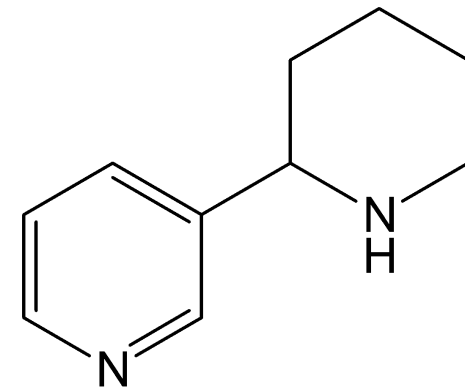
### Алкалоиды группы никотина

**Алкалоиды** – азотсодержащие органические основания, встречающиеся в растениях и, как правило, обладающие физиологической активностью

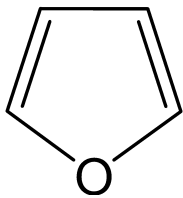
**Никотин** – алкалоид табака (род *Nicotiana*), ганглиоблокатор, действующий на н-холинорецепторы центральной и особенно периферической нервной системы, активируя их в малых и угнетая в больших дозах



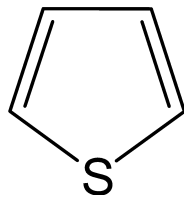
**Анабазин** – выделен из ежевника (*Anabasis aphylla*), применяется как инсектицид, оказывает возбуждающее действие на дыхательные центры



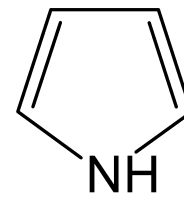
# **Пятичленные гетероциклы с двумя гетероатомами**



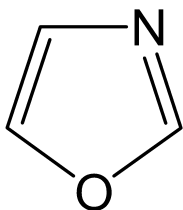
фуран



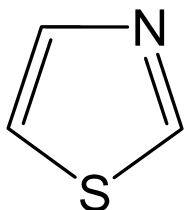
тиофен



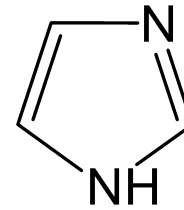
пиррол



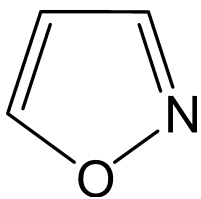
оксазол



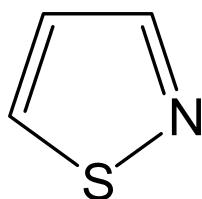
тиазол



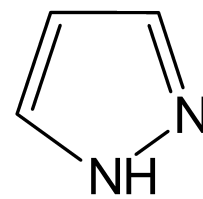
имидазол



изоксазол



изотиазол

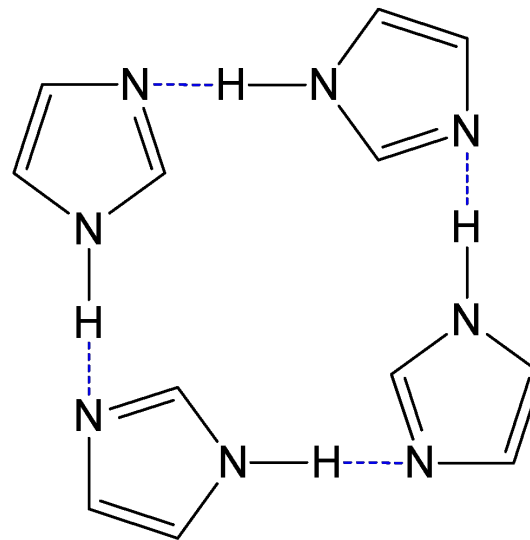


пиразол

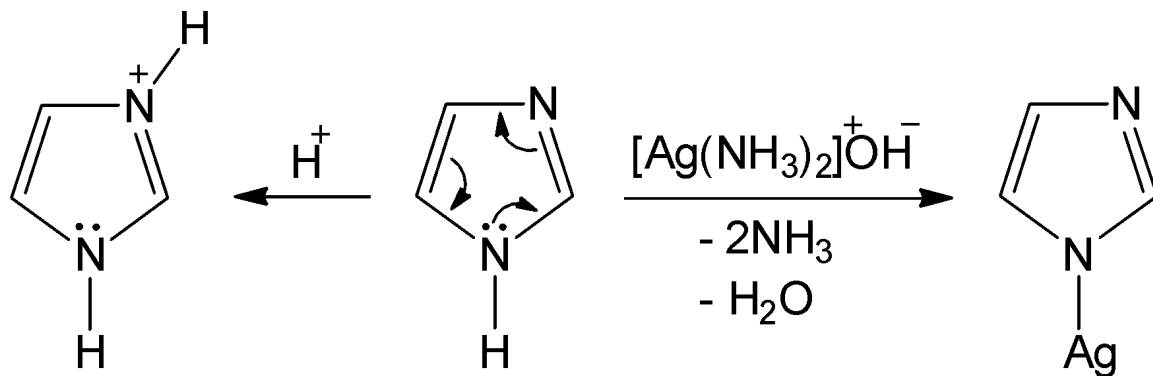


# Имидазол

## Образование ассоциатов



## Кисотно-основные свойства



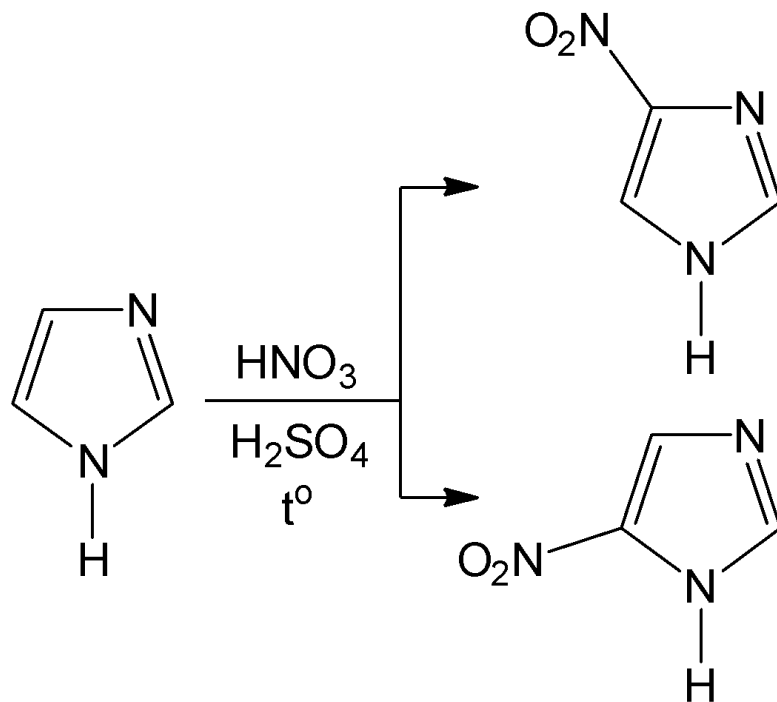
	$K_b$	$pK_b$
Пиперидин	$1,33 \cdot 10^{-3}$	2,88
<b>Имидазол</b>	<b><math>1,2 \cdot 10^{-7}</math></b>	<b>6,77</b>
Пиридин	$1,7 \cdot 10^{-9}$	8,77
Анилин	$3,8 \cdot 10^{-10}$	9,42

# Имидазол

## Реакции S<sub>E</sub>

Идут в положения 4 или 5

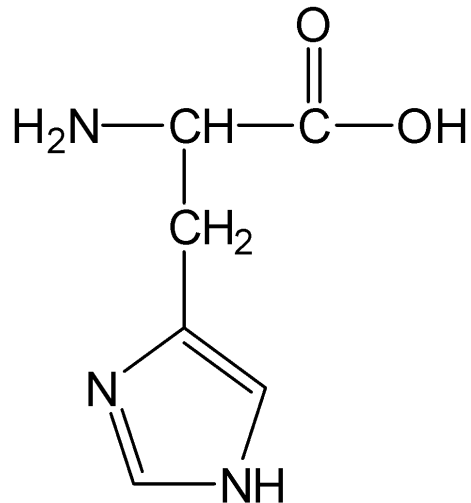
Нитрование, галогенирование, сульфирование



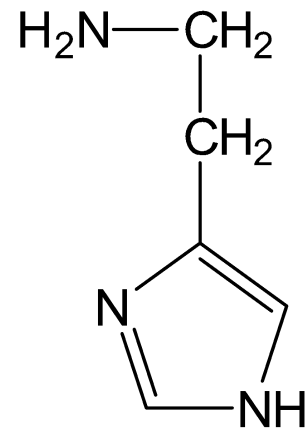
Устойчив к действию окислителей

# Производные имидазола – биологически активные вещества

**Гистидин** –  
белковая  
аминокислота

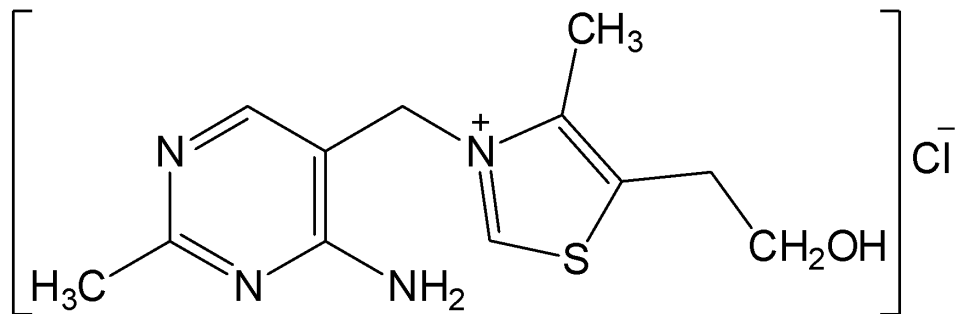


**Гистамин** – понижает кровяное давление, расширяет капилляры, активизирует гладкую мускулатуру; медиатор боли. Играет определенную роль в аллергических реакциях

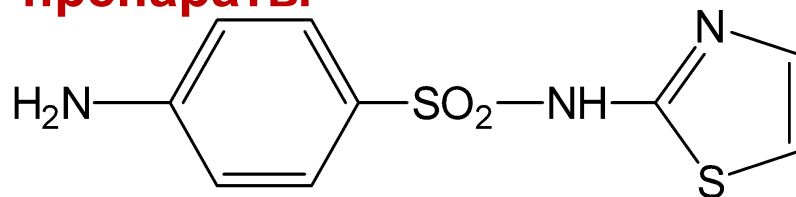


# Производные тиазола – биологически активные вещества

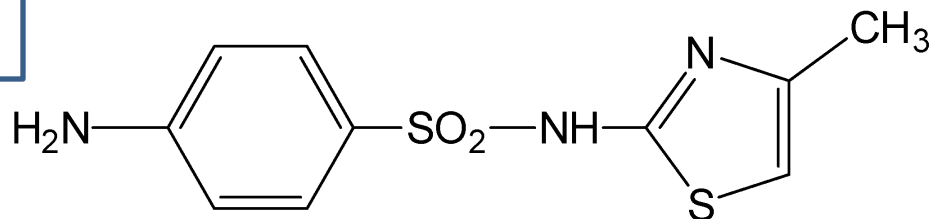
Витамин В<sub>1</sub> – тиамин



Сульфаниламидные препараты

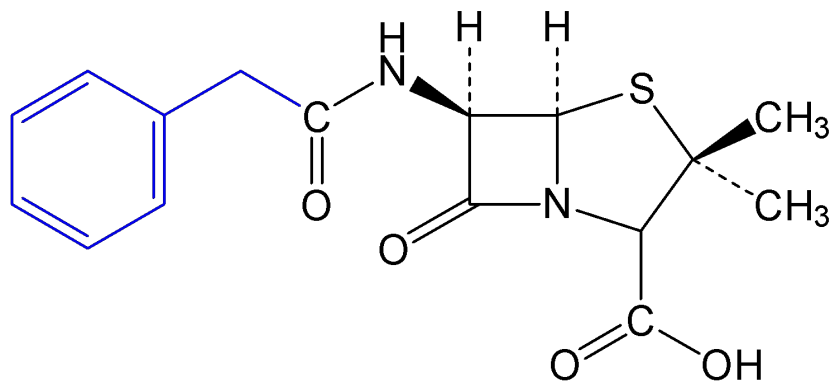


норсульфазол

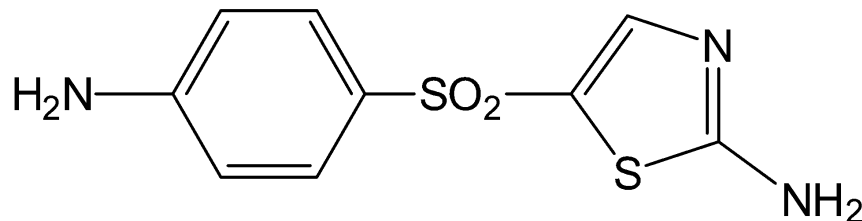


сульфазол

Антибиотики



Пенициллин G – бензилпенициллин

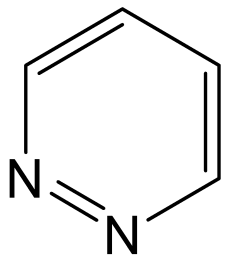


Промизол

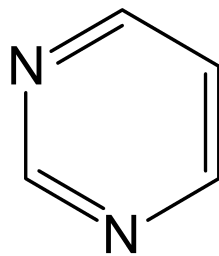
(лечение туберкулезных заболеваний)

**Шестичленные  
гетероциклы  
с двумя гетероатомами**

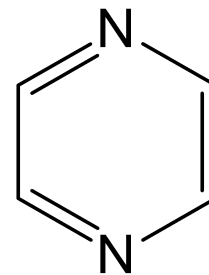
# Диазины



пиридазин

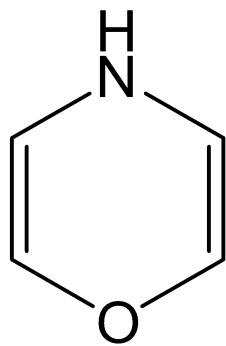


пиримидин

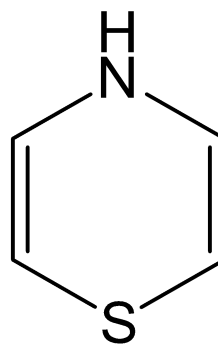


пиразин

# Азины



оксазин

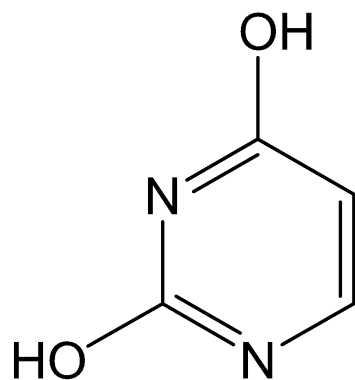
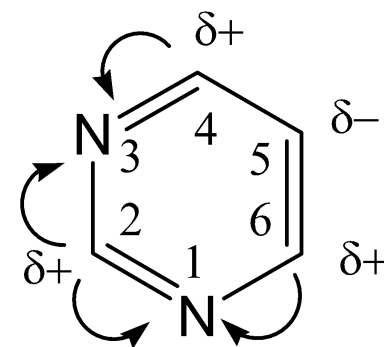


тиазин

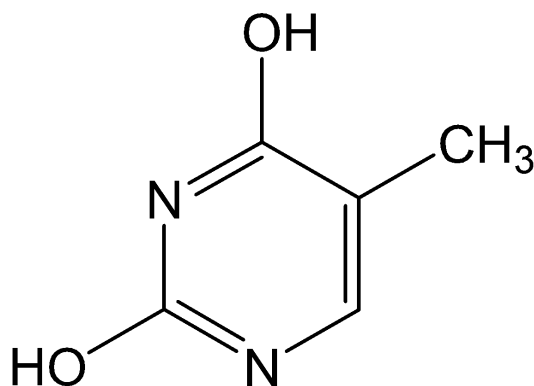
# **Пиримидиновые и пуриновые основания**

# Пиримидиновые основания

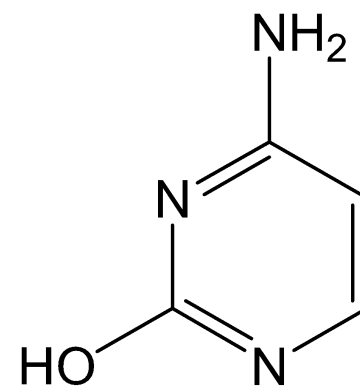
- Производные **пиримидина**
- Сопряжение  $\pi$ -электронов
- Бесцветное кристаллическое вещество
- $T_{\text{пл}} 22^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{кип}} 124^{\circ}\text{C}$
- Хорошо растворим в воде
- Не дает щелочной реакции, но образует соли с сильными кислотами
- Реакции  $S_N$  – легко в положения 2, 4, 6



**урацил**  
(2,4-диоксипиримидин)



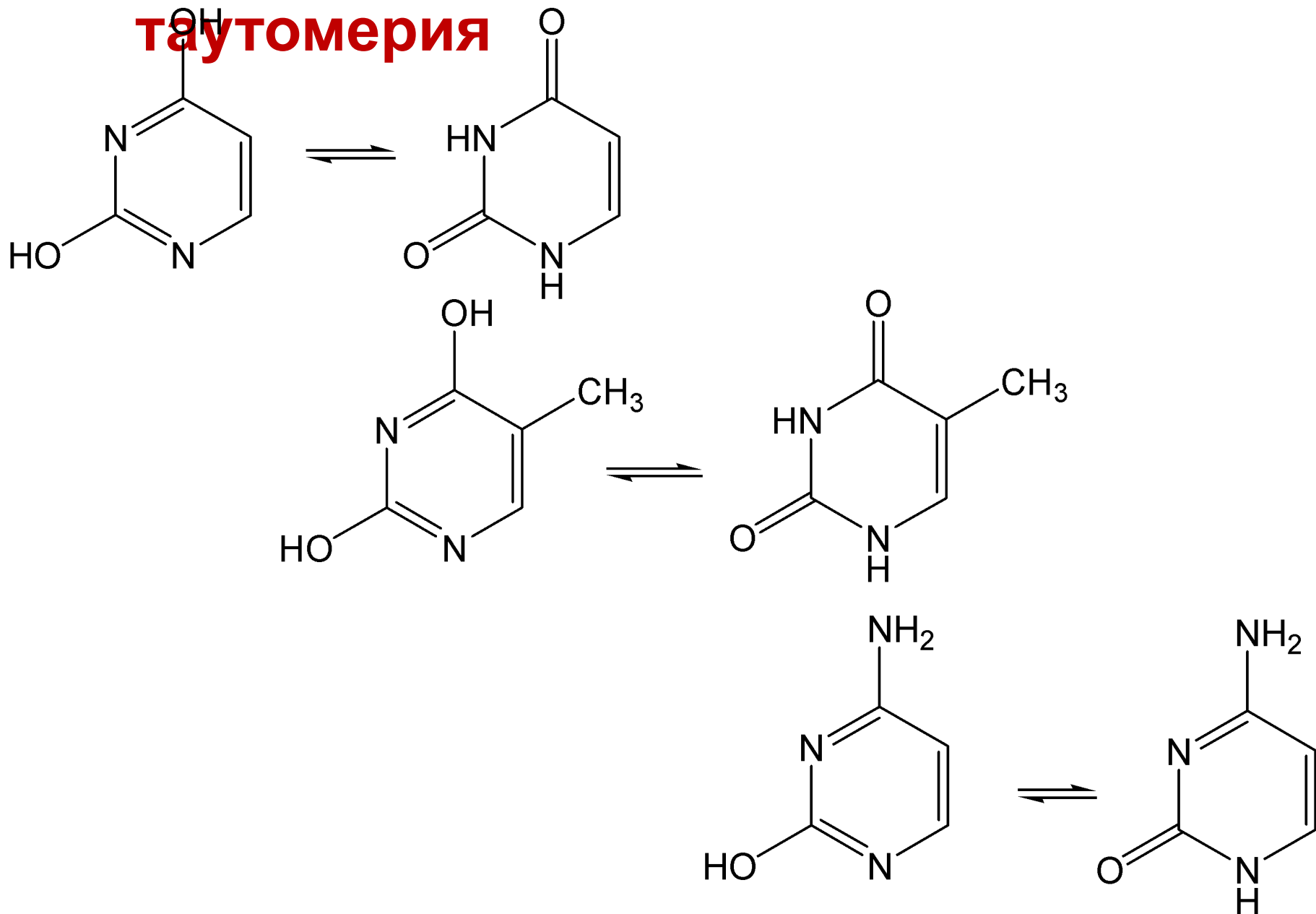
**тимин** (5-метил-2,4-диоксипиримидин)



**цитозин** (2-окси-4-аминопиримидин)

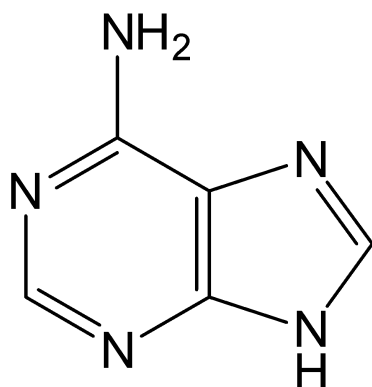
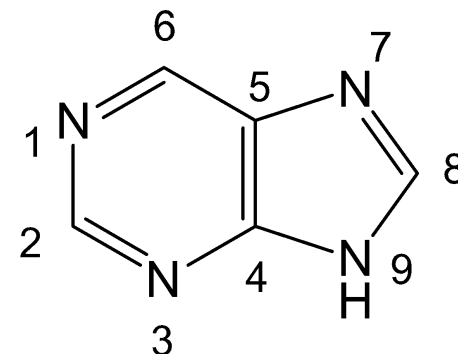


# Лактим-лактаминная таутомерия

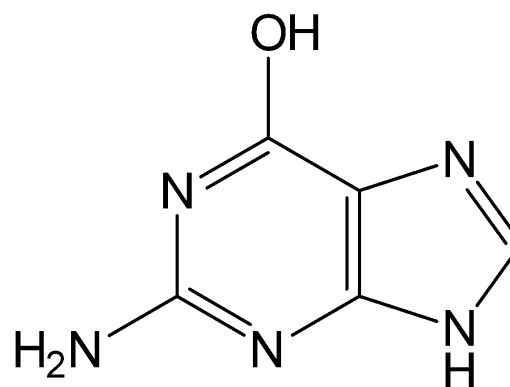


# Пуриновые основания

- Производные **пурина**
- Высокая степень сопряжения π-электронов
- Бесцветное кристаллическое вещество, растворимое в воде

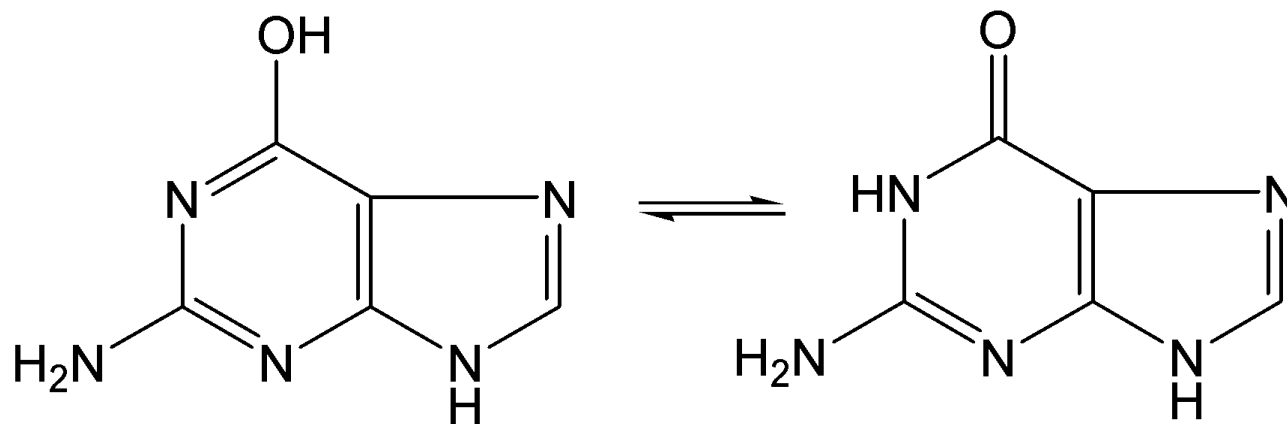


**аденин**  
(6-аминопурин)



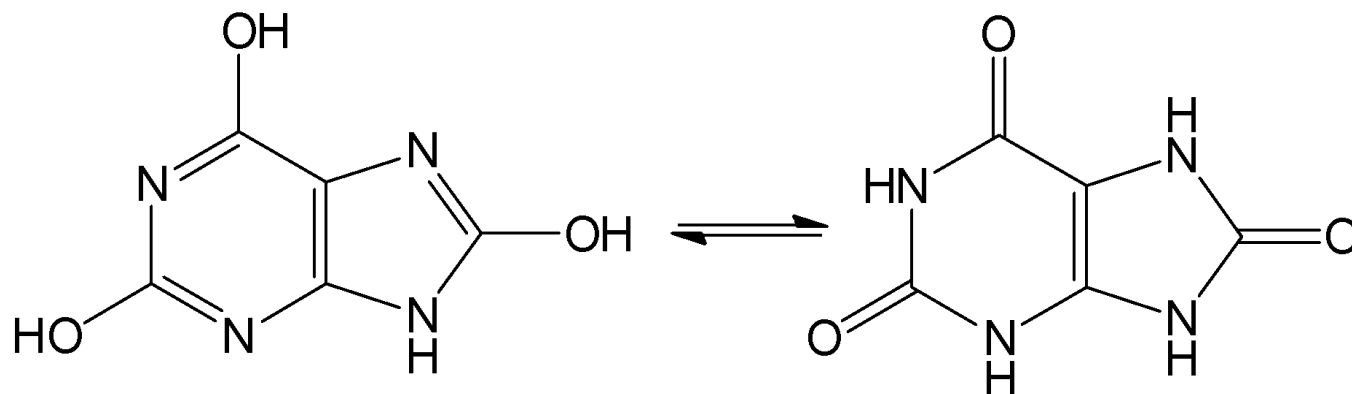
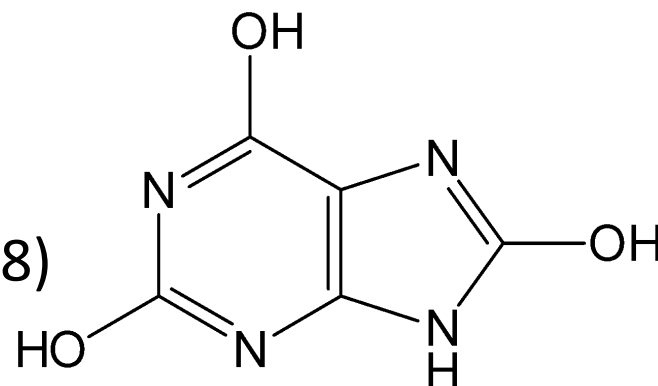
**гуанин**  
(2-амино-6-оксипурин)

# Таутомерия



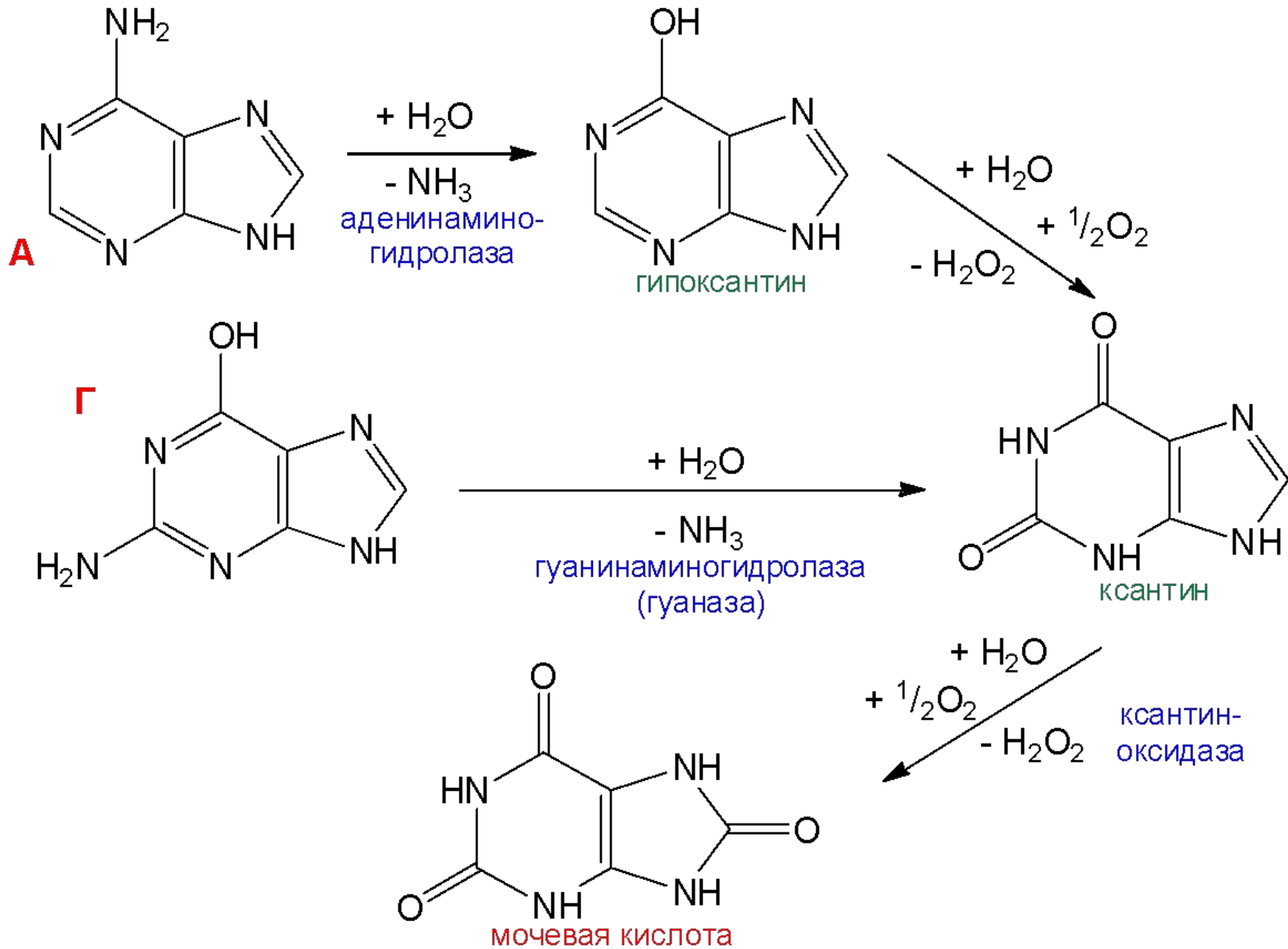
# Мочевая кислота

- 2,6,8-триоксипурин
- Продукт обмена N у рептилий и птиц
- Двухосновная кислота (положения 2, 8)
- Кето-енольная таутомерия



# **Распад пуриновых оснований**

**Синтез мочевой кислоты**



# Распад пиримидиновых оснований

