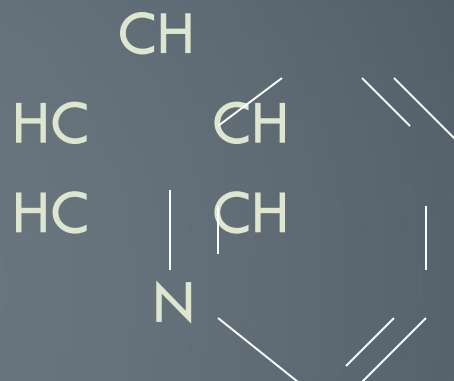
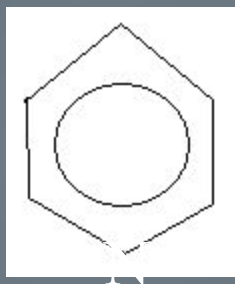


Азотсодержащие гетероциклическ ие соединения

Азотсодержащие гетероциклические соединения - органические соединения, содержащие в своих молекулах **циклы**, в образовании которых принимают участие **неуглеродные атомы** (гетероатомы).

Шестичленные гетероциклы

- **Пиридин**



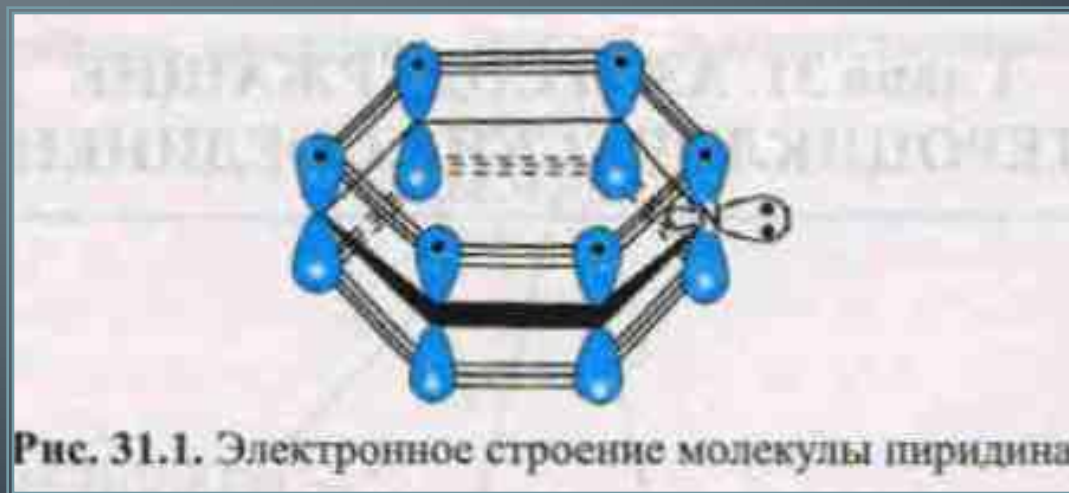
Простейший шестичленный ароматический гетероцикл с одним атомом азота.

Аналогом какого вещества можно считать пиридин?

Пиридин — азотистое основание ароматического характера.

Строение пиридина

- По электронному строению напоминает бензол. Все атомы в sp^2 -гибридизации. Шесть негибридных электронов (по одному от каждого атома) образуют π -электронную ароматическую систему.
- Две гибридные орбитали атома азота образуют связи с атомами углерода, а третья содержит неподеленную электронную пару.
- **Какими свойствами может обладать пиридин?**



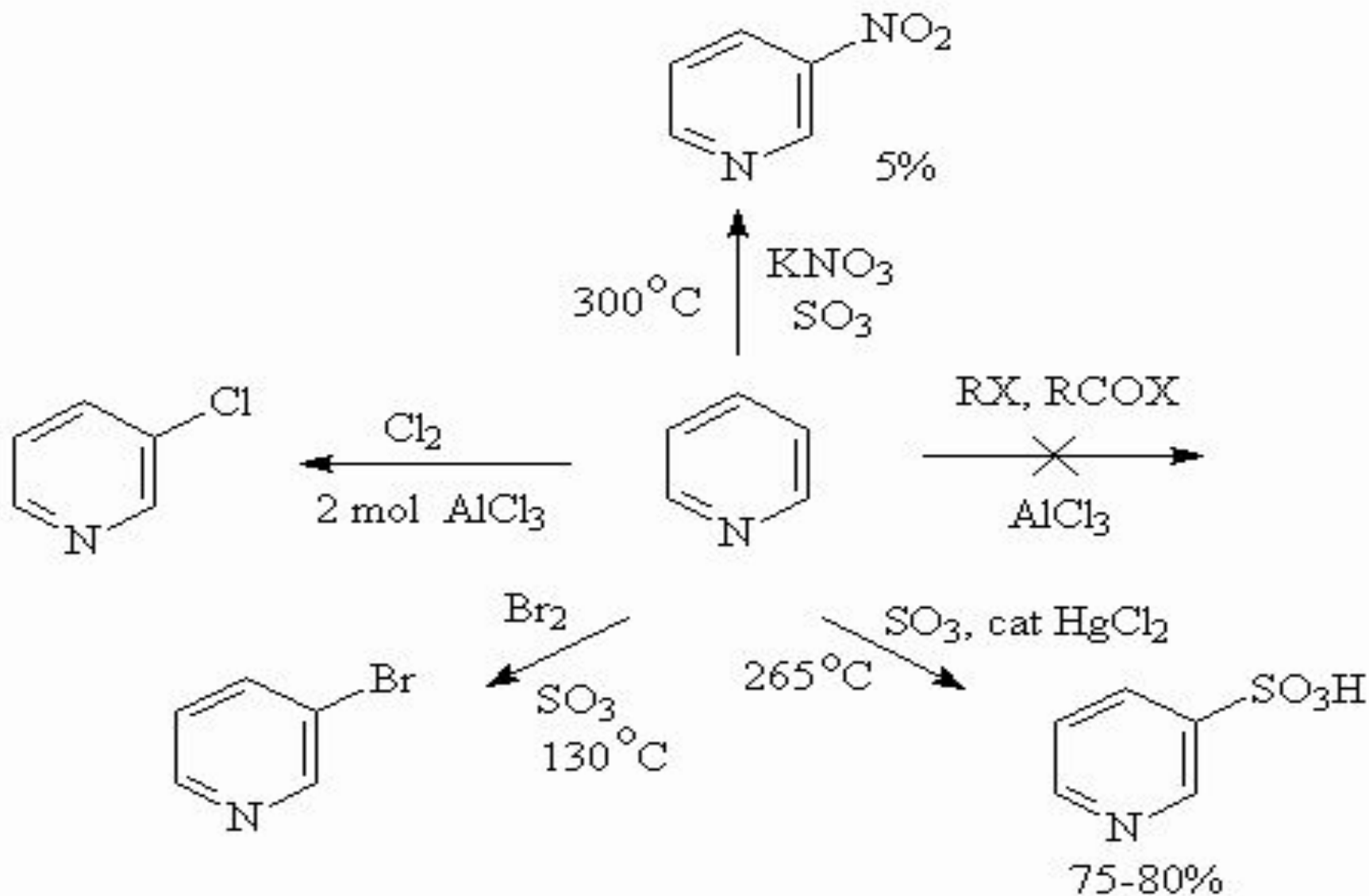
Физические свойства и получение пиридина

- бесцветная жидкость,
- немного легче воды,
- с резким неприятным запахом,
- с водой смешивается в любых соотношениях.
- выделяют из каменноугольной смолы.

Химические свойства пиридина

- Чем определяются химические свойства пиридина?
- Наличие **ароматической системы** – реакции электрофильного замещения и гидрирования.
- Наличие **атома азота с неподеленной электронной парой** – основные свойства.

Химические свойства пиридина



Основные свойства пиридина

- Более слабое основание, чем алифатические амины. Водный раствор окрашивает лакмус в синий цвет.
- $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}]\text{OH}$
гидроксид пиридина
- При взаимодействии с сильными кислотами образует соли пиридиния.
- $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{HCl} \rightarrow [\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}]\text{Cl}$
хлорид пиридина

Ароматические свойства пиридина

- Активность в реакциях электрофильного замещения ниже, чем бензола из-за большой электроотрицательности атома азота.
- Нитруется при 300 °C с низким выходом.
- $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow [\text{C}_5\text{H}_4\text{N}]\text{HSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
сульфопиридин
- $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{HNO}_3 \rightarrow [\text{C}_5\text{H}_4\text{N}]\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
нитропиридин

Ароматические свойства

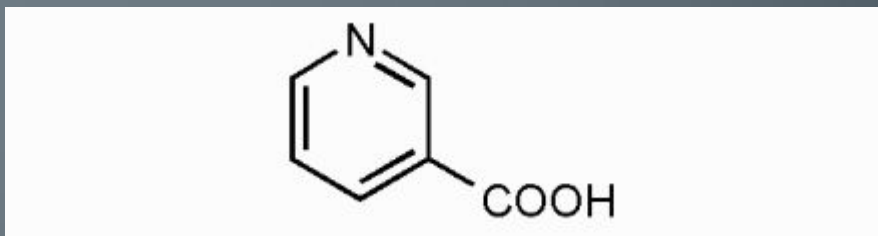
пиридина

- При гидрировании пиридина образуется **пиперидин**, который представляет собой циклический вторичный амин и является гораздо более сильным основанием, чем пиридин.
- $C_5H_5N + 3H_2 \rightarrow C_5H_{11}N$ пиперидин
- **Гексагидропиридин**, шестичленный насыщенный цикл с одним атомом азота.

Бесцветная жидкость с аммиачным запахом, смешивается с водой, а также с большинством органических растворителей, образует азеотропную смесь с водой (35% воды по массе, $T_{\text{кип}} 92.8^\circ\text{C}$) Входит в виде структурного фрагмента в фармацевтические препараты и алкалоиды. Получил своё название от латинского названия черного перца *Piper nigrum*, из которого впервые был выделен.

Гомологи пиридина

- По свойствам похожи на гомологи бензола. При окислении боковых цепей образуются соответствующие карбоновые кислоты. Составьте схему **реакции окисления 3-метилпиридина** до пиридин-3-карбоновой (**никотиновой**) кислоты.

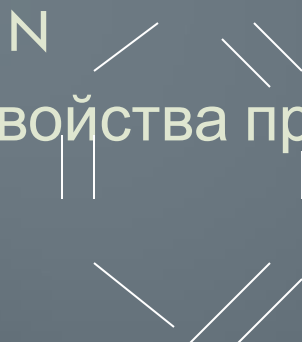
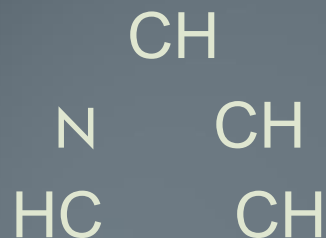


- Никотиновая кислота и ее амид ($-\text{CO}-\text{NH}_2$) – важные лекарственные препараты (**витамин РР**)

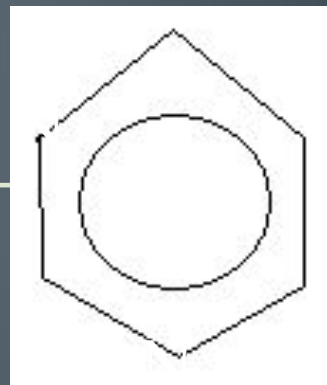


Пиримидин

- Шестичленный гетероцикл с двумя атомами азота.



Какие свойства проявляет это ве



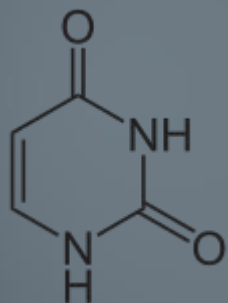
Свойства пиримидина

- Благодаря наличию в кольце двух электроотрицательных атомов азота, пиридин **менее активен** в реакциях электрофильного замещения, чем пиридин.
- Его **основные свойства** выражены **слабее**, чем у пиридина.
- Основное значение – родоначальник **класса пиримидиновых оснований!**

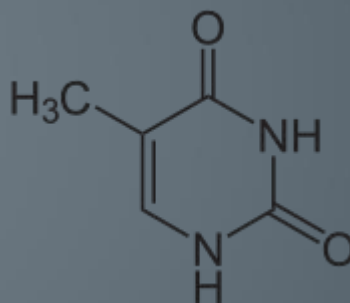
Пиримидиновые основания

- производные пиримидина, остатки которых входят в состав нуклеиновых кислот:

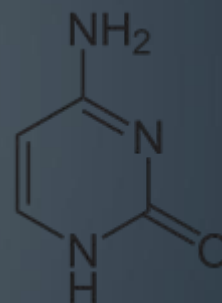
урацил



тимин

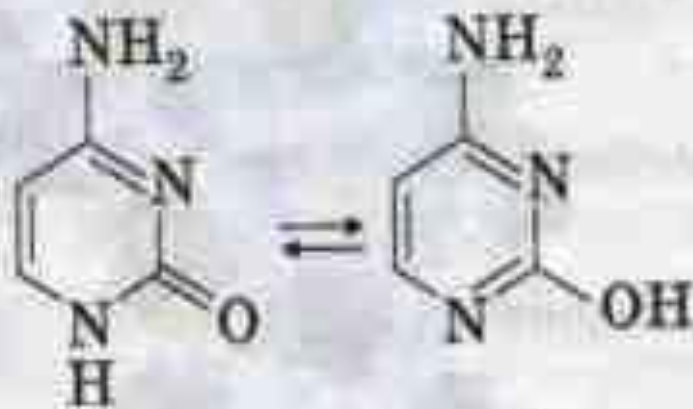


цитозин

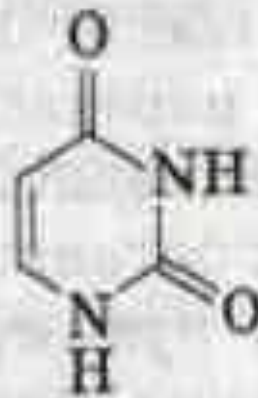


Пиримидиновые основания

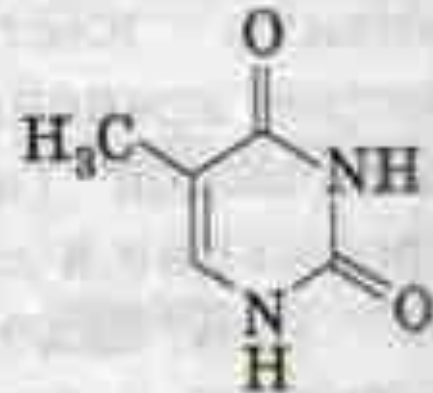
Пиримидиновые основания.



цитозин (Ц)



урацил (У)

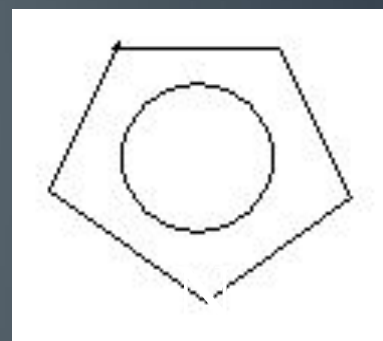
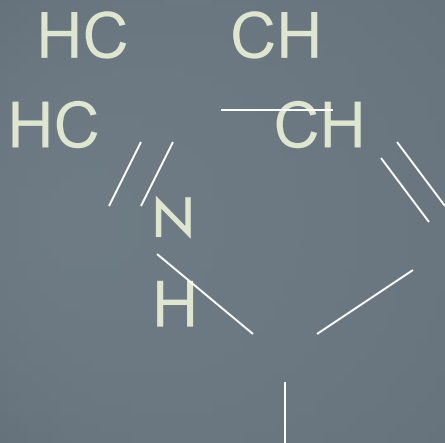


тимин (Т)

Каждое из этих оснований может существовать в двух таутомерных формах. В свободном состоянии основания существуют в ароматической форме, а в состав нуклеиновых кислот они входят в NH-форме.

Соединения с пятичленными циклами

- **Пиррол** – пятичленный гетероцикл с одним атомом азота.

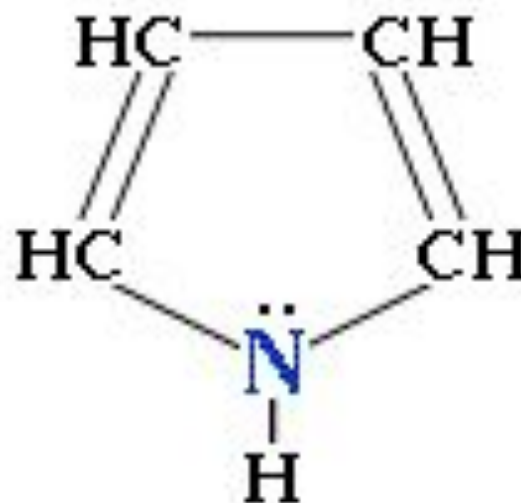
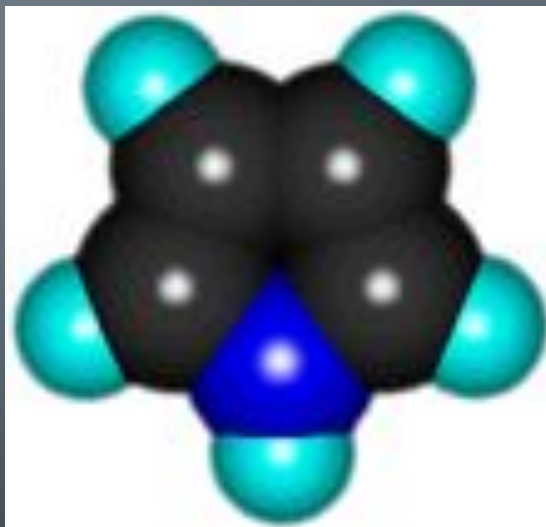
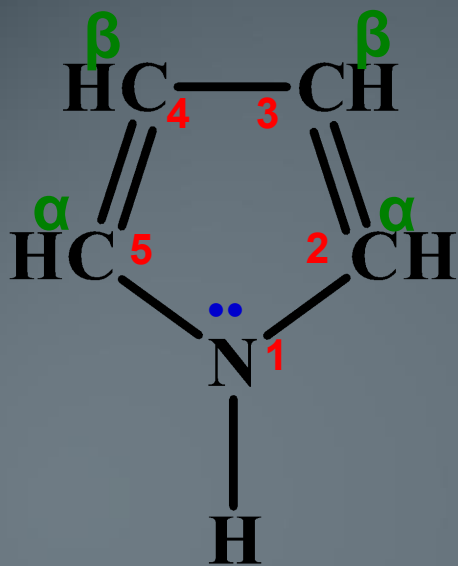


Строение молекулы пиррола

- Атомы углерода и атом азота находятся в состоянии в sp^2 -гибридизации. Четыре негибридизованных электрона атома углерода и неподелённая электронная пара атома азота образуют p -электронную ароматическую систему.
- **Электронная пара атома азота в пирроле входит в состав ароматической системы, поэтому пиррол практически лишен основных свойств.**



Строение

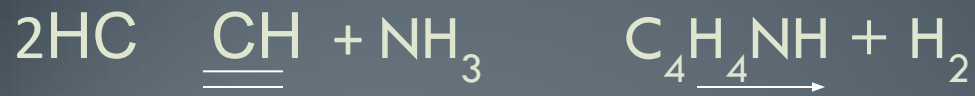


Физические свойства пиррола

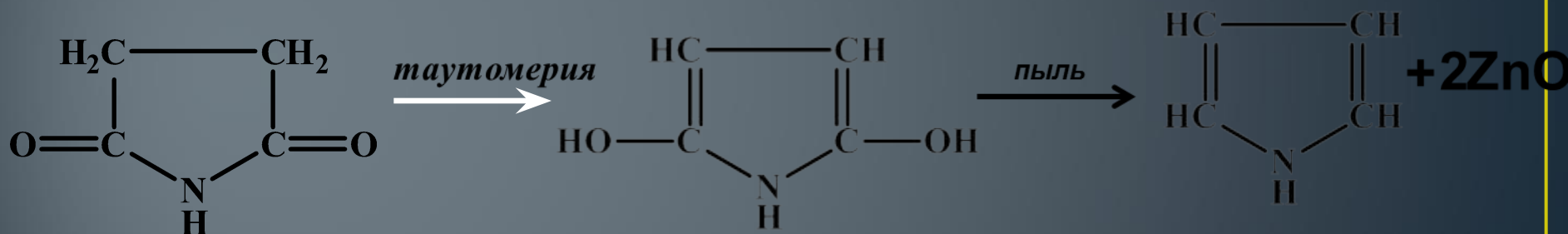
- Бесцветная жидкость
- Запах напоминает запах хлороформа
- Слабо растворим в воде (<6%)
- Растворим в органических растворителях
- На воздухе быстро окисляется и темнеет

Получение пиррола

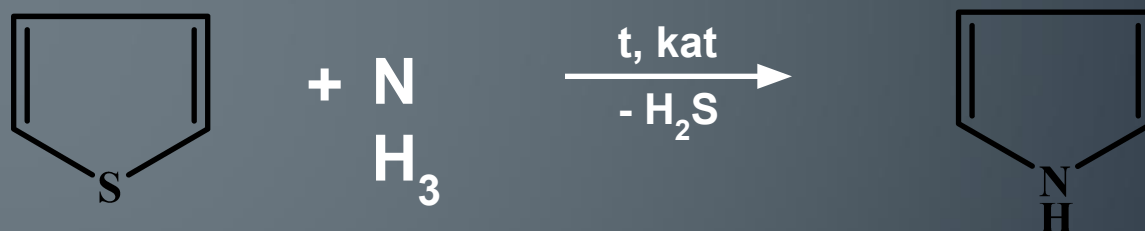
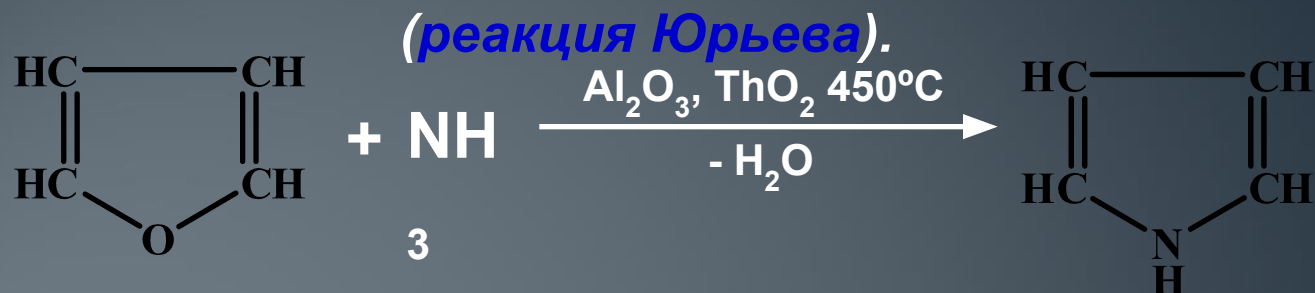
- *Конденсацией ацетилена с аммиаком*



- *Перегонка амида янтарной кислоты с цинковой пылью.*

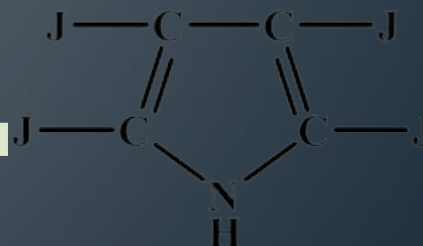


Взаимодействие с аммиаком фурана или тиафена



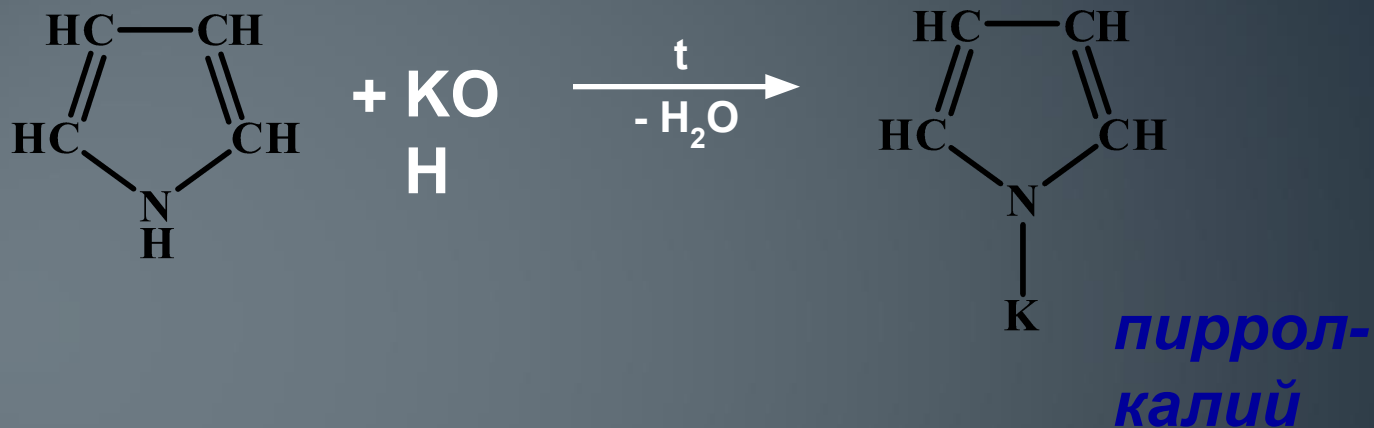
Химические свойства пиррола

- В кислой среде неустойчив: сильные минеральные кислоты могут вытягивать электронную пару атома азота из ароматической системы.
- Проявляет свойства очень слабой кислоты. Реагирует с калием, образуя пиррол-калий.
- $2\text{C}_4\text{H}_4\text{NH} + 2\text{K} \longrightarrow 2\text{C}_4\text{H}_4\text{NK} + \text{H}_2$
пиррол калий
- Как ароматическое соединение вступает в реакции электрофильного замещения у альфа-атома углерода.
- $\text{C}_4\text{H}_4\text{NH} + 4\text{I}_2 \longrightarrow \text{C}_4\text{I}_4\text{NH} + 4\text{HI}$
тетраиод пиррол
- *Йодол, антисептик*



Химические свойства.

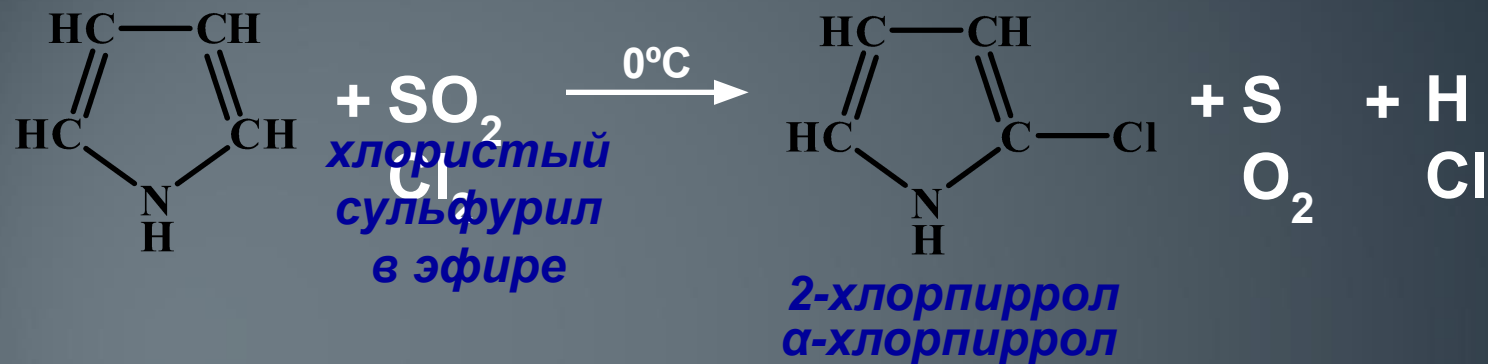
1) Пиррол – *слабая кислота*



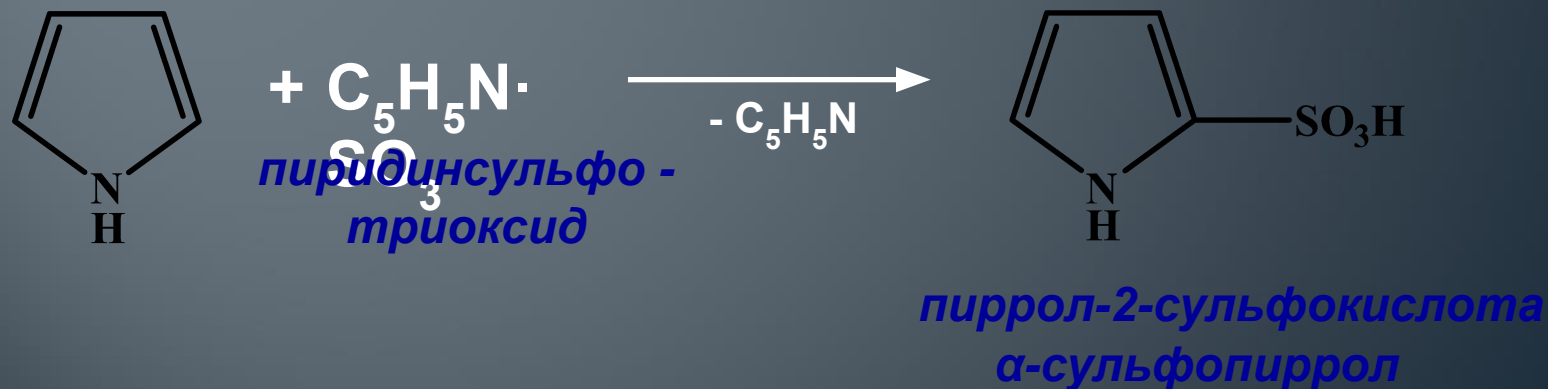
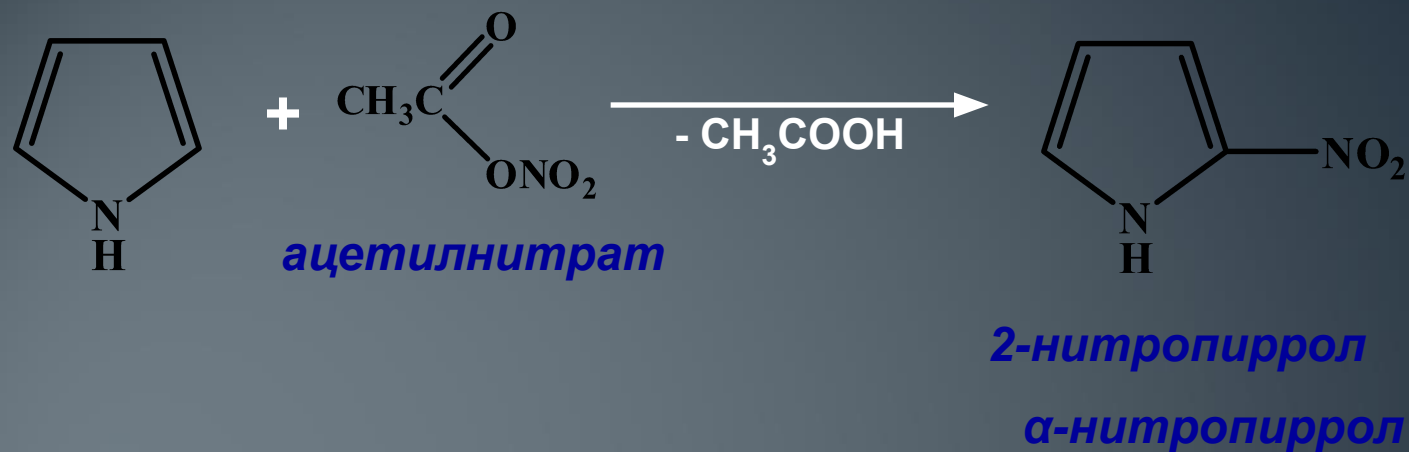
2) Электрофильное замещение

а)

Галогенирование

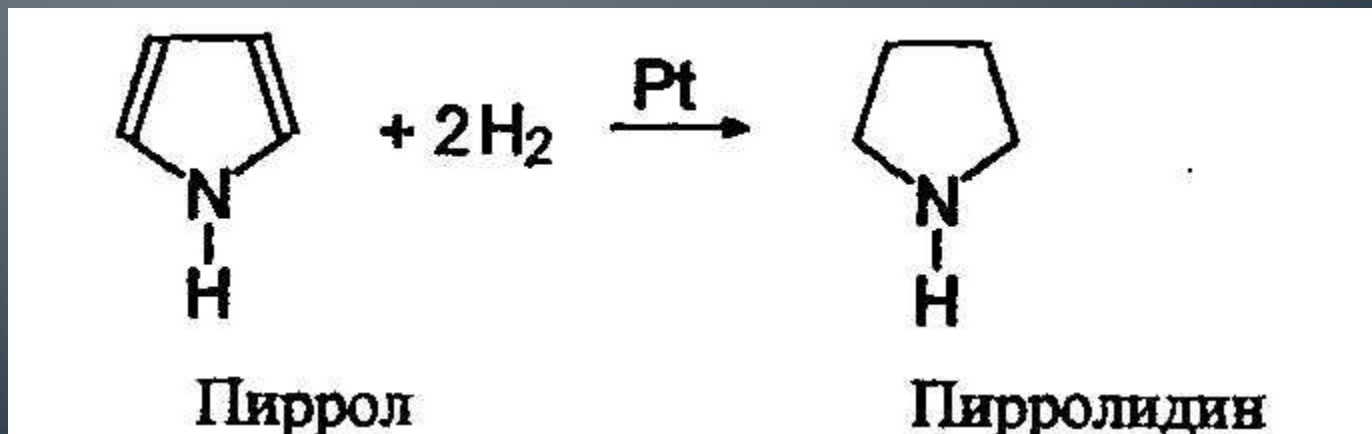


б) Нитрование и сульфирование



Химические свойства пиррола

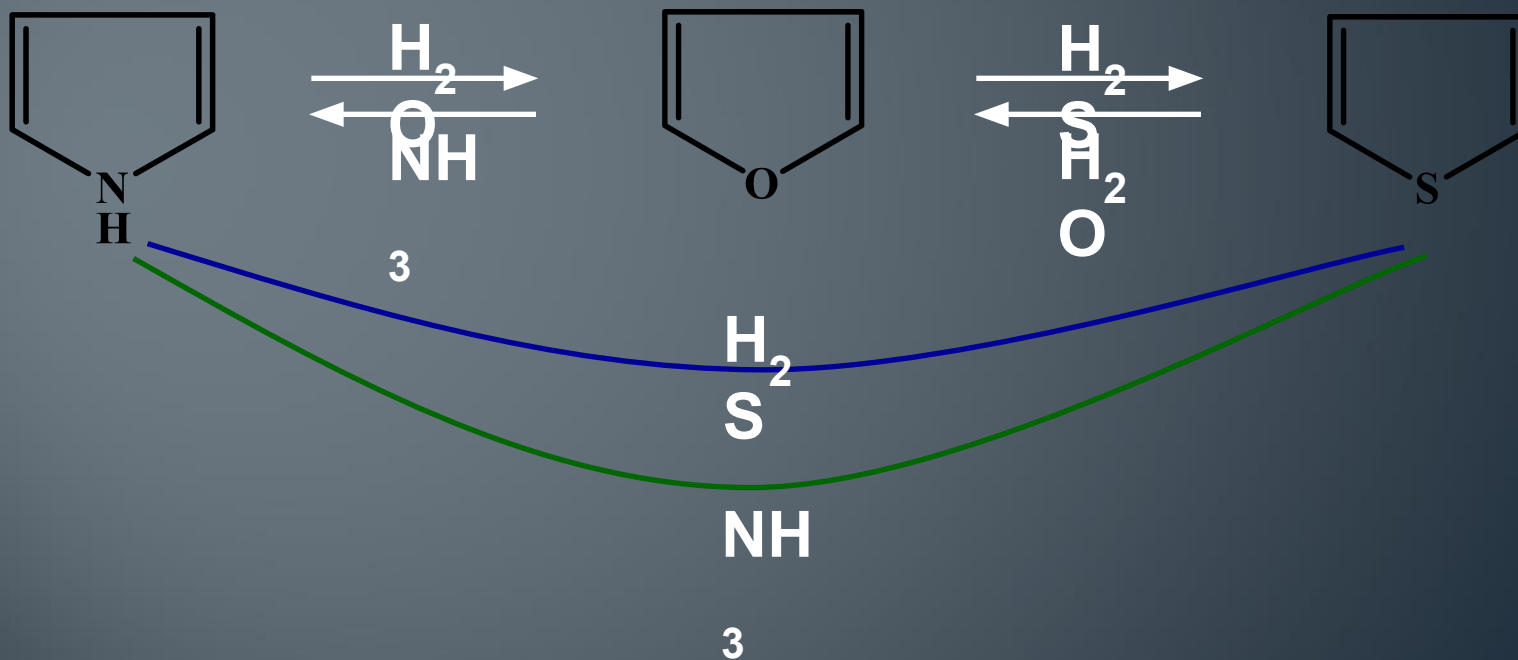
- При гидрировании пиррола образуется **пирролидин** – циклический вторичный амин, проявляющий основные свойства. Составьте уравнение реакции.
- $C_4H_4NH + H_2 \rightarrow C_4H_8NH$
пирролидин



Взаимопревращения гетероциклических соединений

Реакции Юрьева

$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{ThO}_2$
 $450-500^\circ\text{C}$

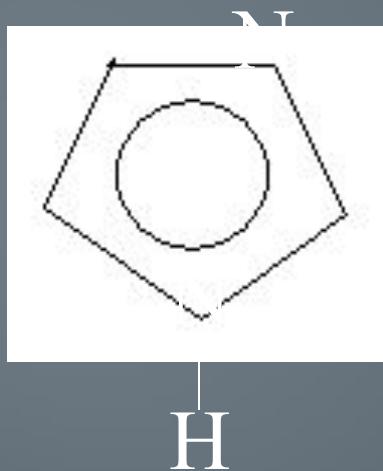


4) Взаимодействие с хлороформом и спиртовым раствором щелочи.



Имидазол и пиразол

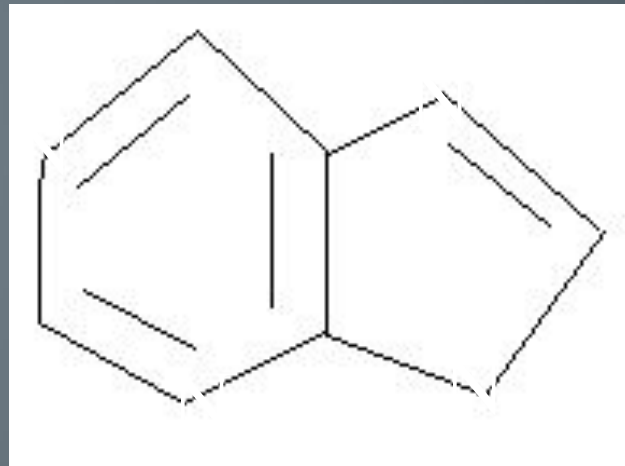
- Пятичленные ароматические гетероциклы, содержащие два атома азота, - $C_3H_4N_2$.



Почему эти соединения амфотерны?

Пурин

- - гетероцикл, включающий два сочлененных цикла: **пиримидиновый и имидазольный.**



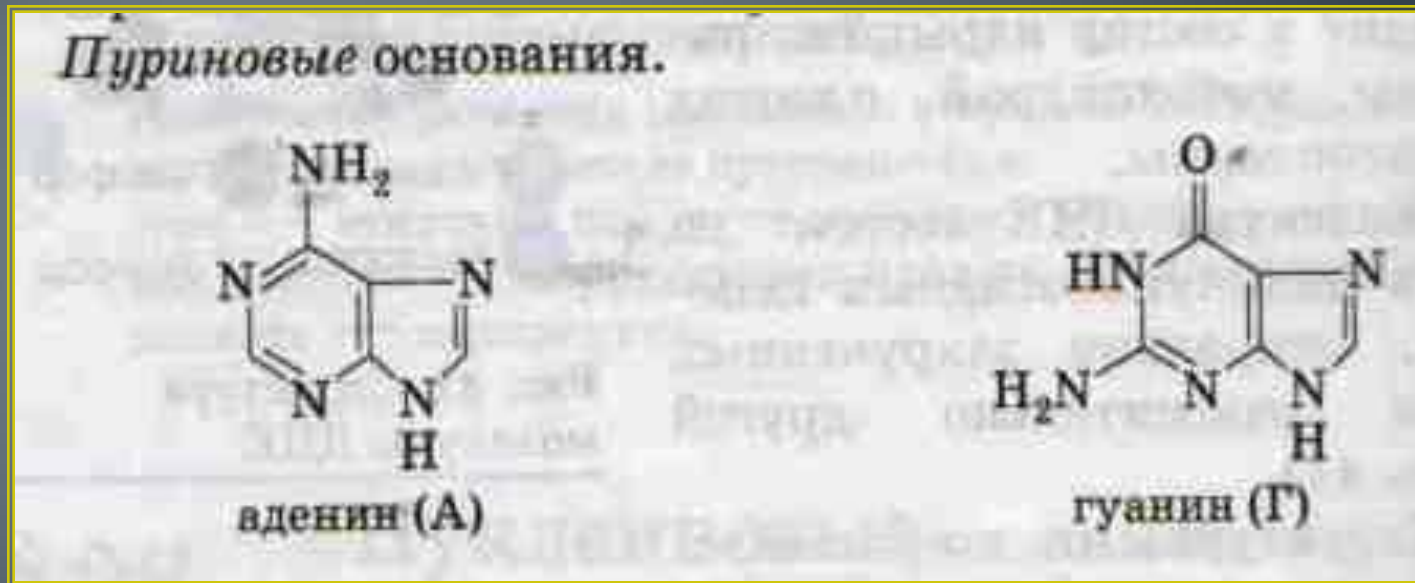
Н

Строение и свойства пурина

- Ароматическая система пурина включает в себя 10 π -электронов (8 электронов двойных связей и два неподеленных пиррольного атома азота).
- **Пурин – амфотерное соединение. Почему?**
- **Основные свойства – атомы азота шестичленного цикла, кислотные свойства – группа NH пятичленного цикла.**
- **Основное значение пурина – родоначальник класса пуриновых оснований!**

Пуриновые основания

- производные пурина, остатки которых входят в состав нуклеиновых кислот: **аденин, гуанин**.



Могут ли пуриновые основания существовать в разных таутомерных формах ?

- Домашнее задание: прочитать пар.39, записать определение АГС. Найти применение пиридина в интернете и записать в тетрадь (кратко).