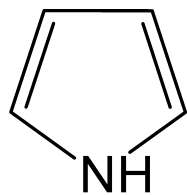


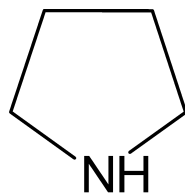
Гетероциклические соединения

Гетероциклические соединения –

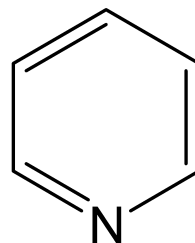
- циклические соединения, содержащие в цикле наряду с атомами С один или несколько неуглеродных атомов (N, O, S) – **гетероатомов**
- Примеры



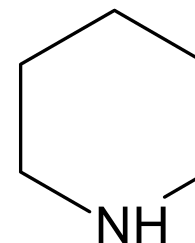
пиррол



пирролидин



пиридин

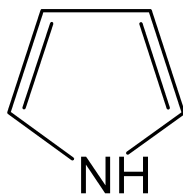


пиперидин

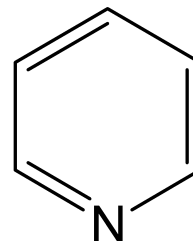
Классификации гетероциклов

- По числу атомов, входящих в цикл

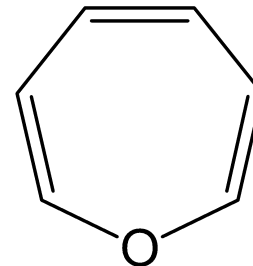
- Пятичленные
- Шестичленные
- Семичленные



пиррол



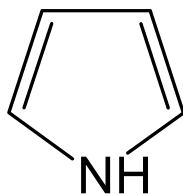
пиридин



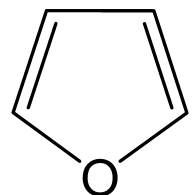
оксепин

- По природе гетероатома

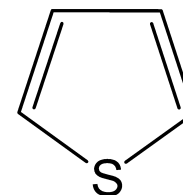
- Азотсодержащие
- Кислородсодержащие
- Серусодержащие



пиррол



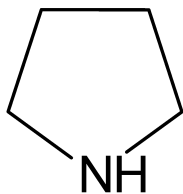
фуран



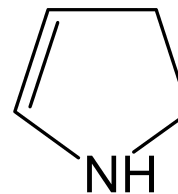
тиофен

- По типу связи

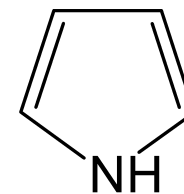
- Предельные
- Непредельные
- Ароматические



пирролидин



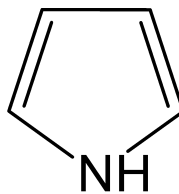
пирролин



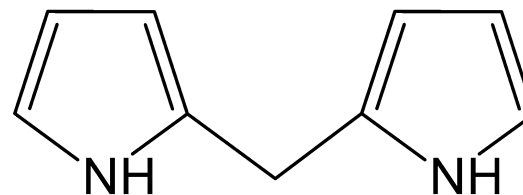
пиррол

- По числу колец (ядер)

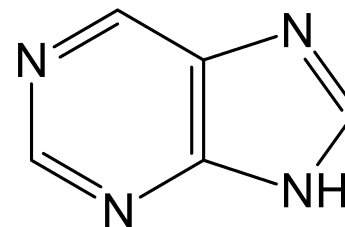
- Одноядерные
- Многоядерные
- С конденсированными ядрами



пиррол



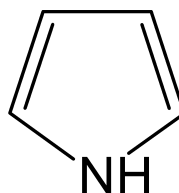
дипиррилметан



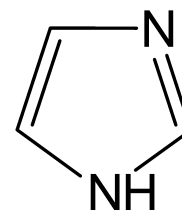
пурин

- По числу гетероатомов

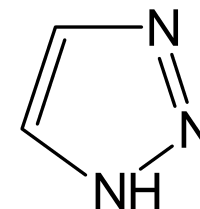
- С одним гетероатомом
- С двумя гетероатомами
- С тремя гетероатомами



пиррол

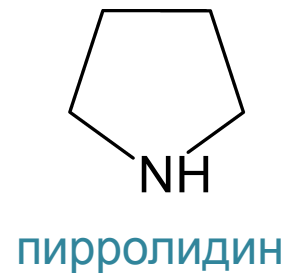
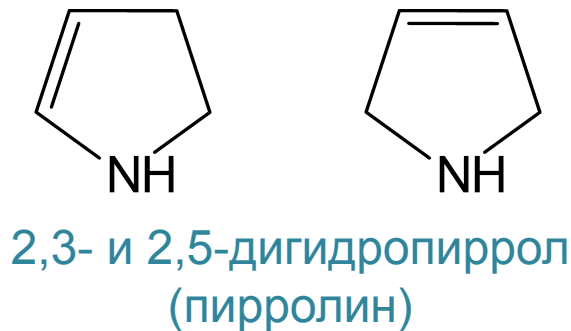
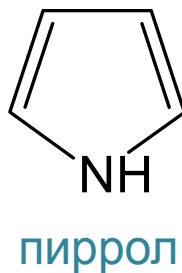
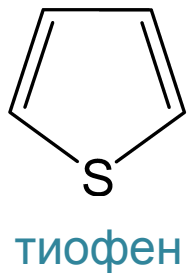
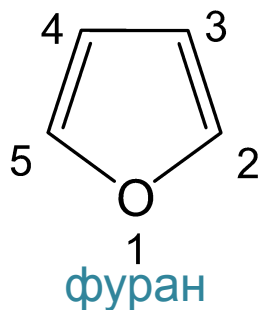


имидазол

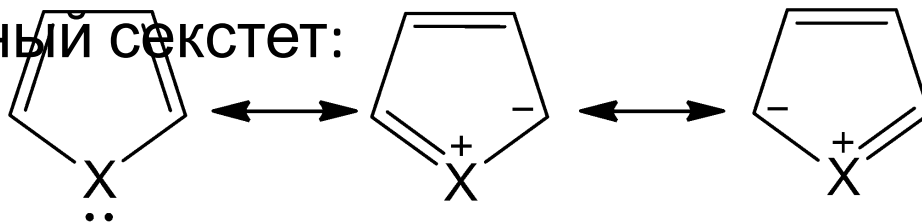


1,2,3-
триазол

Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом



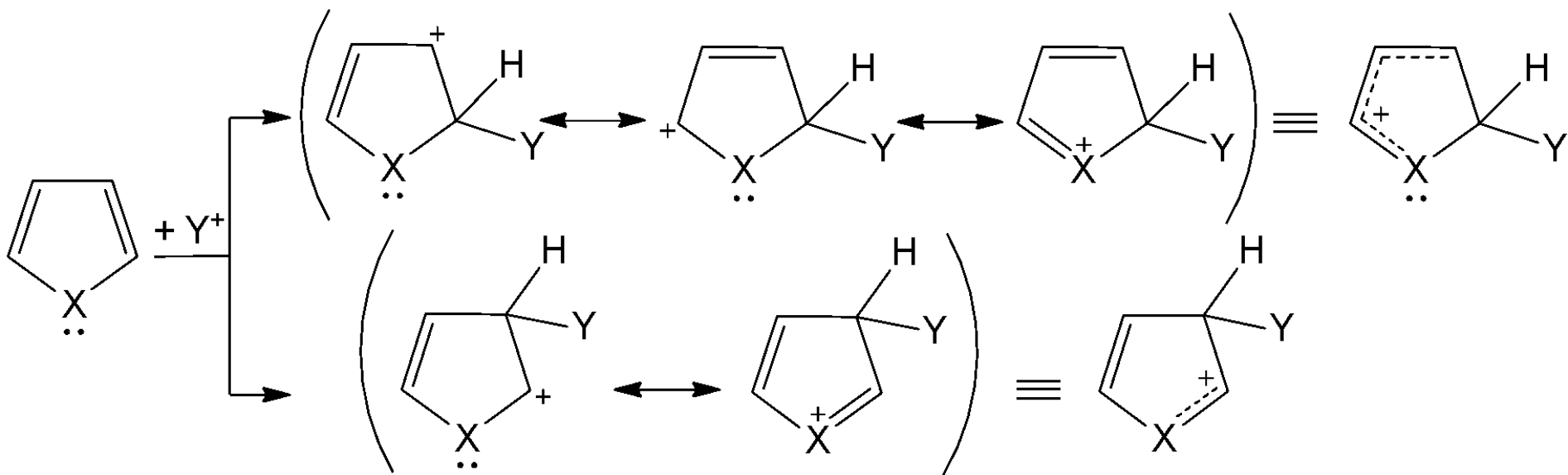
- Фуран, тиофен, пиррол и их гидрированные производные
- 2, 5 – α -положения; 3, 4 – β -положения
- $(4n+2)$ π -электронов – ароматические соединения
- Электронная плотность распределена неравномерно:
> в α -положениях
- У N, O, S электронная пара вовлекается в общий электронный секстет:



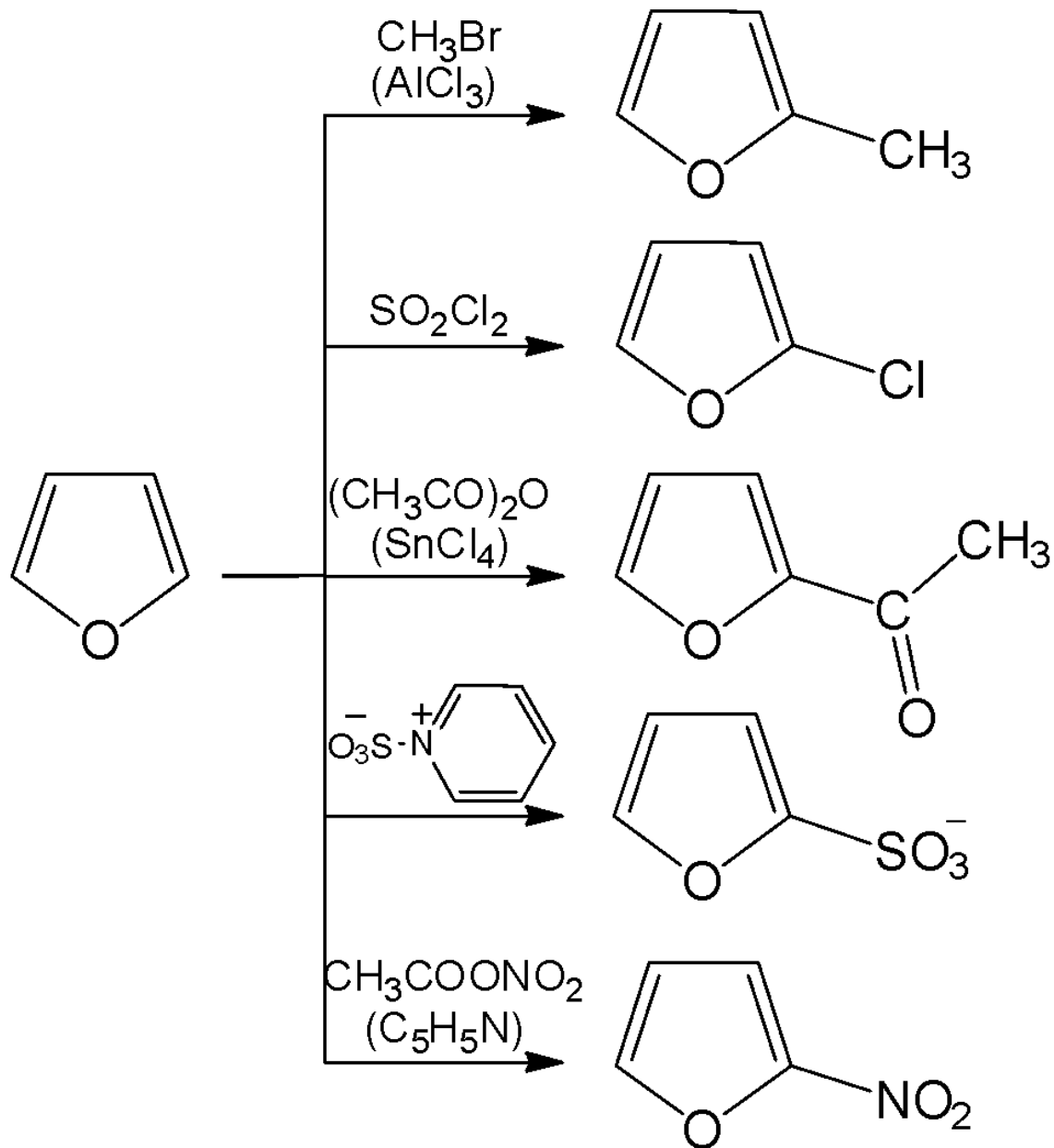
- Реакции S_E идут в α -положения и легче, чем у бензола

Реакции S_E

- Преимущественное направление в α -положение объясняется **динамическим фактором** (устойчивостью σ -комплексов)



Реакции S_E



алкилирование

галогенирование

Тиофен – с Hal₂ при
низкой T

ацилирование

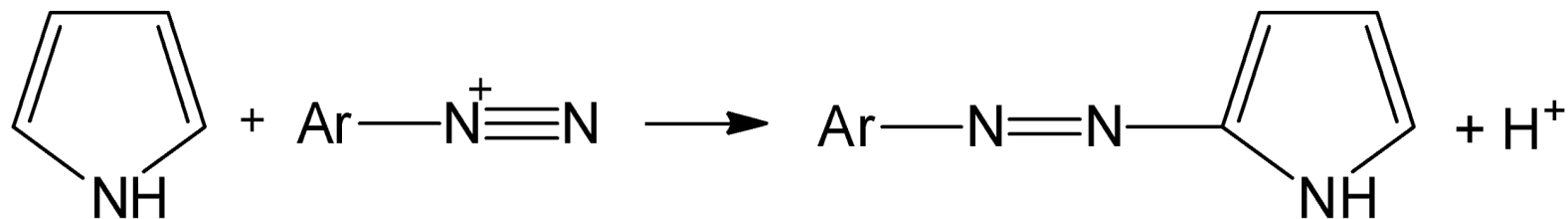
сульфирование

Тиофен – с H₂SO₄
на холоду

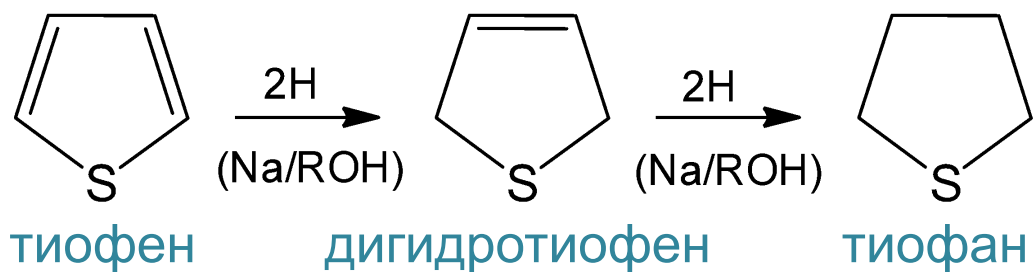
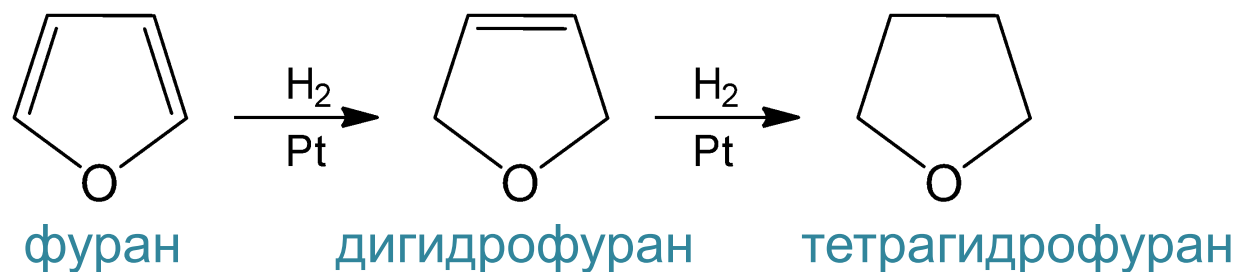
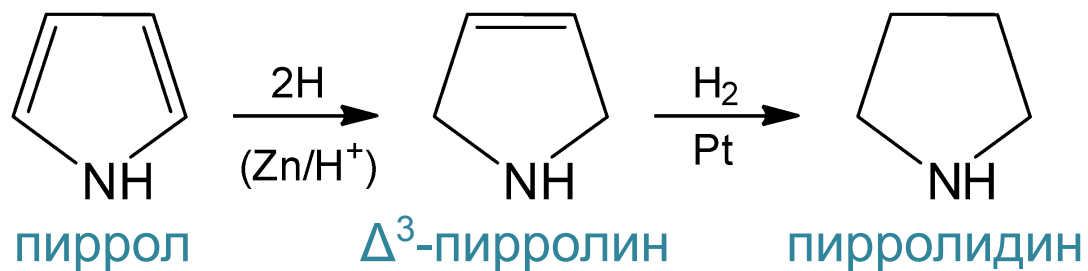
нитрование

Реакции азосочетания (пиррол)

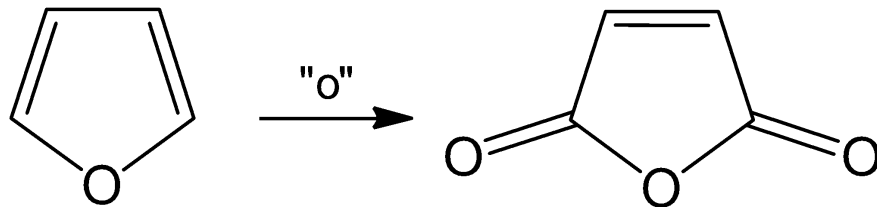
Пиррол – азосоставляющая



Реакции восстановления



Реакции окисления (фуран)

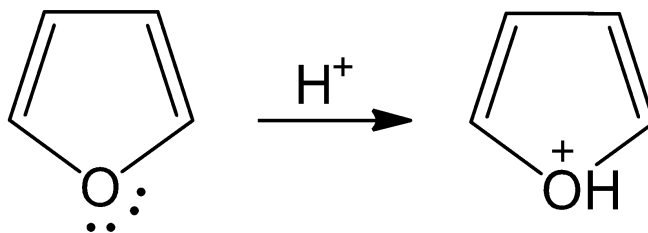


малеиновый ангидрид

Окисление фурана на воздухе сопровождается полимеризацией

Осмоляющее действие минеральных КИСЛОТ

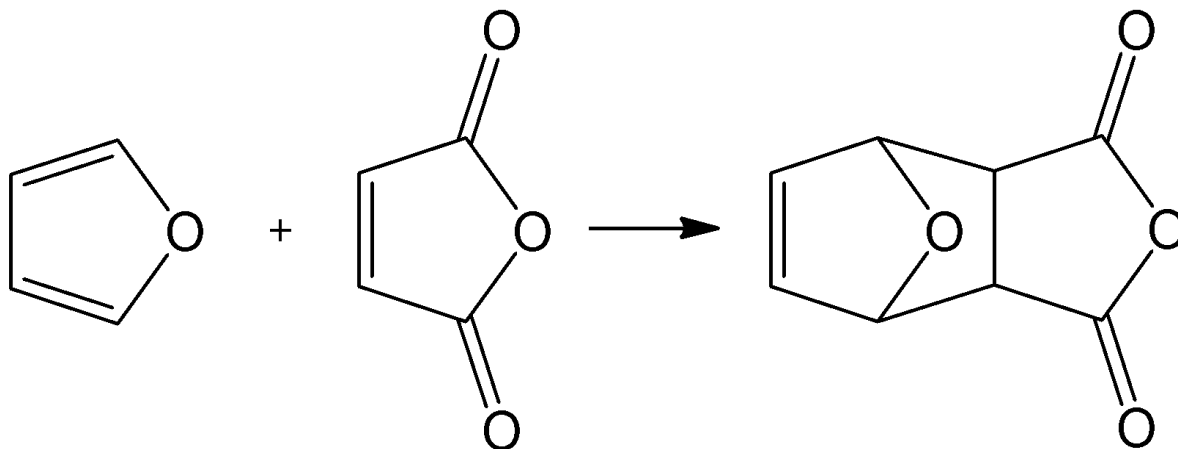
Протонизация фурана по кислороду:



Ароматичность нарушается и происходит полимеризация и осмоление диена

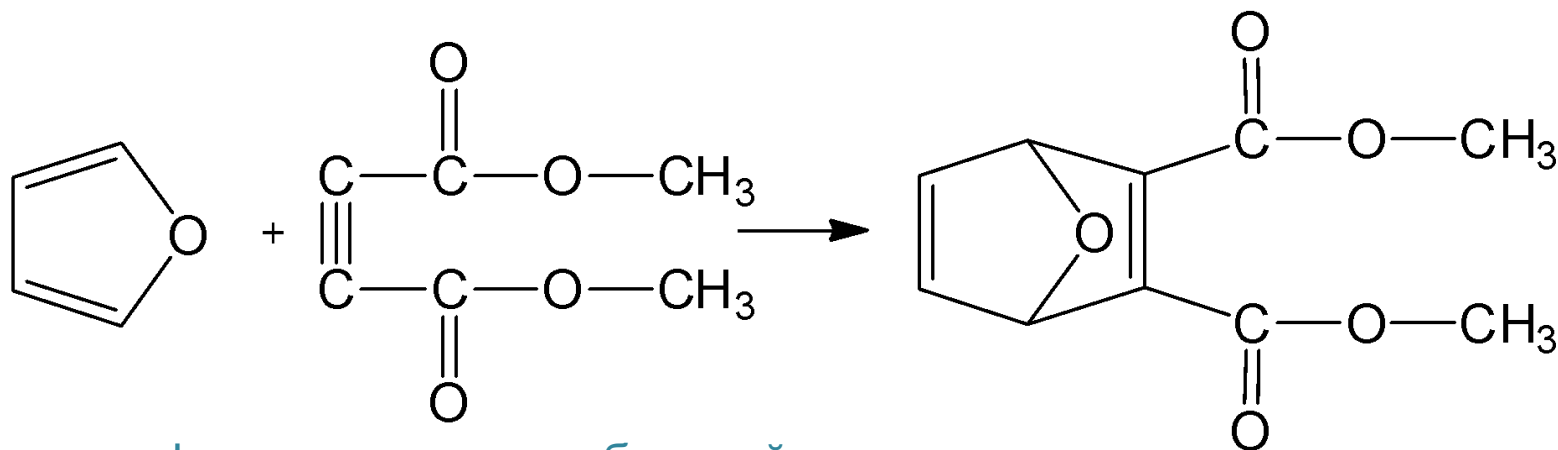
Диеновый синтез

Фуран обладает свойствами, промежуточными между свойствами ароматического соединения и диена



малеиновый ангидрид

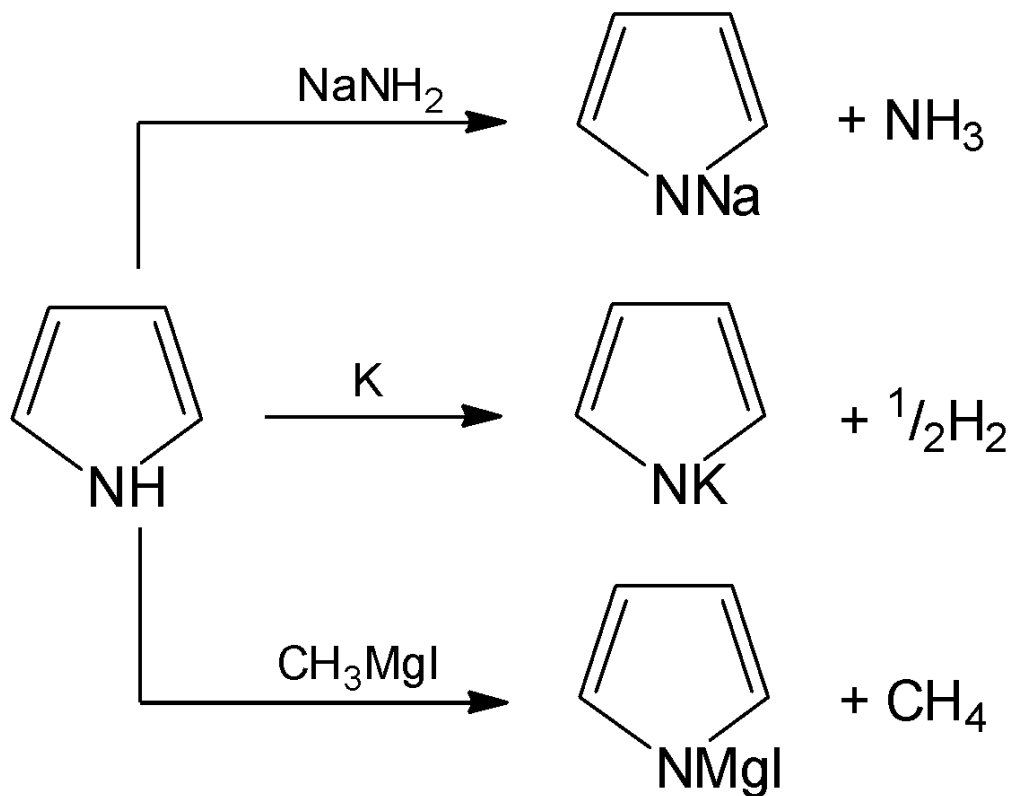
аддукты Дильса – Альдера



эфир ацетилендикарбоновой кислоты

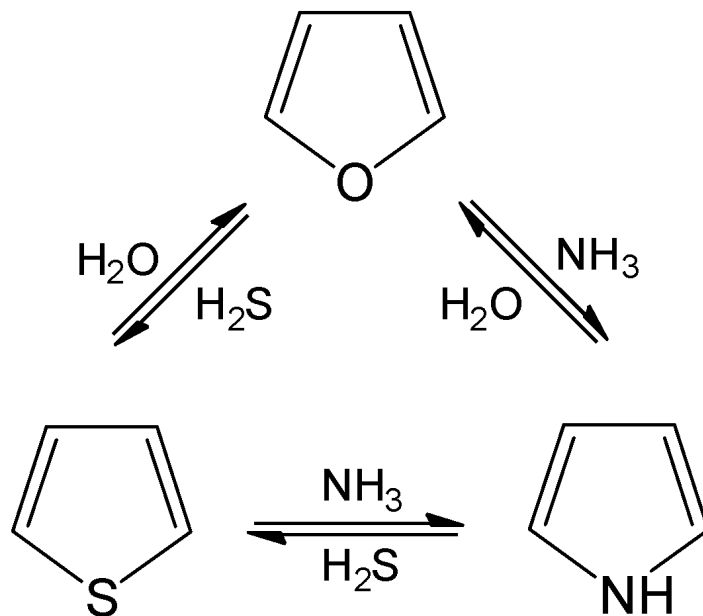
Кислотные свойства

Пиррол обладает очень слабыми кислотными свойствами (как фенол)



Взаимопревращения гетероциклов

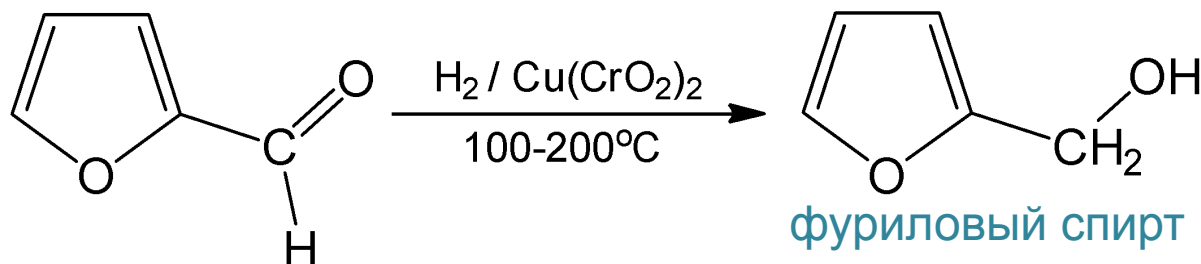
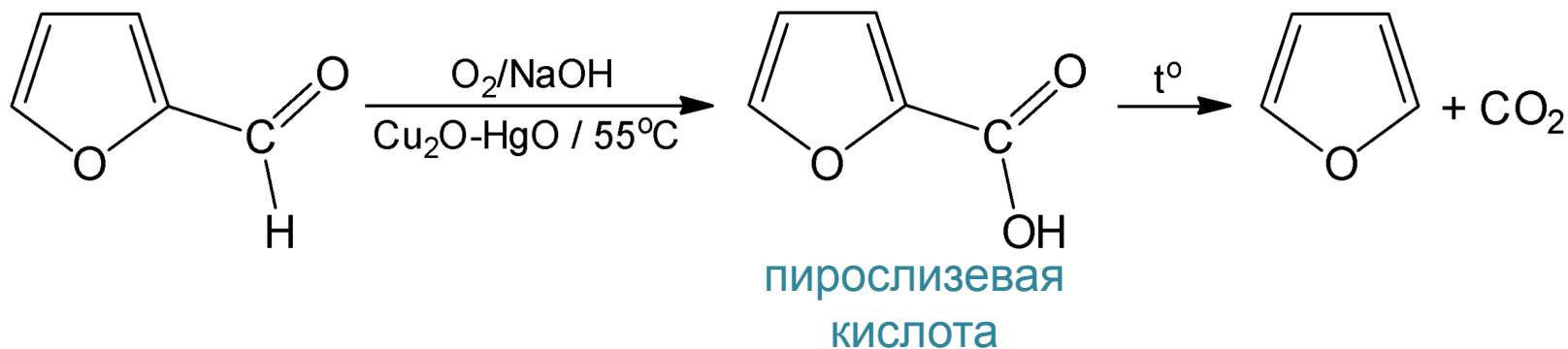
Цикл Ю. К. Юрьева – взаимодействия пятичленных гетероциклов над дегидрирующим катализатором (Al_2O_3) при 400°C в токе H_2S , NH_3 или H_2O



Производные фурана

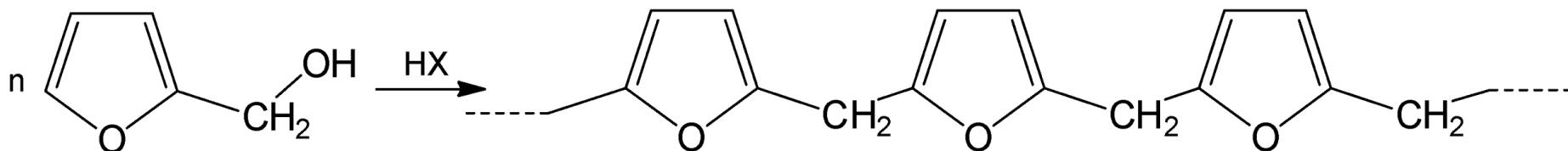
Фурфуро Бесцветная жидкость с запахом свежее испеченного хлеба

Окисление и восстановление:



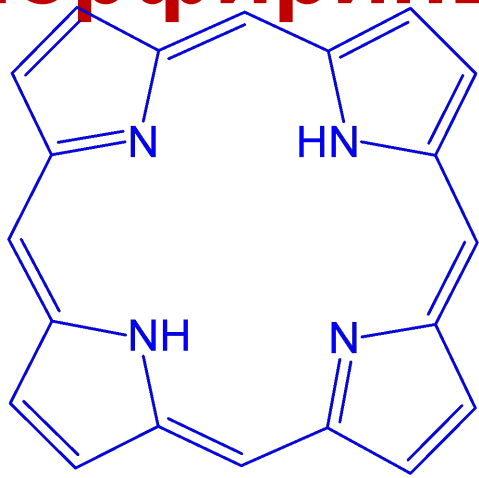
Конденсации (например, с фенолами – смолы)

Полимеризация фурилового спирта:

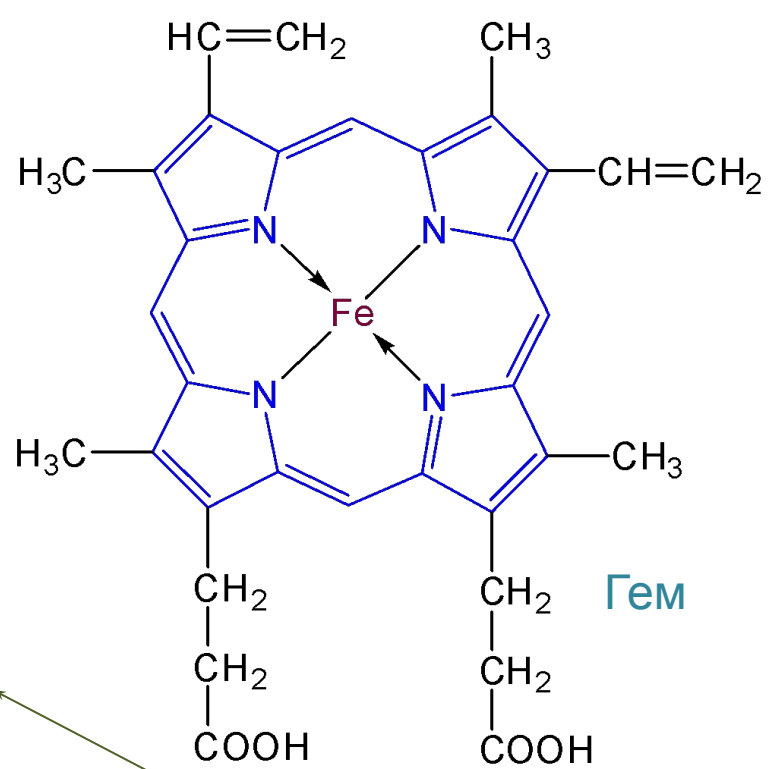


Покрyтия и клеи

Порфин. Порфирины

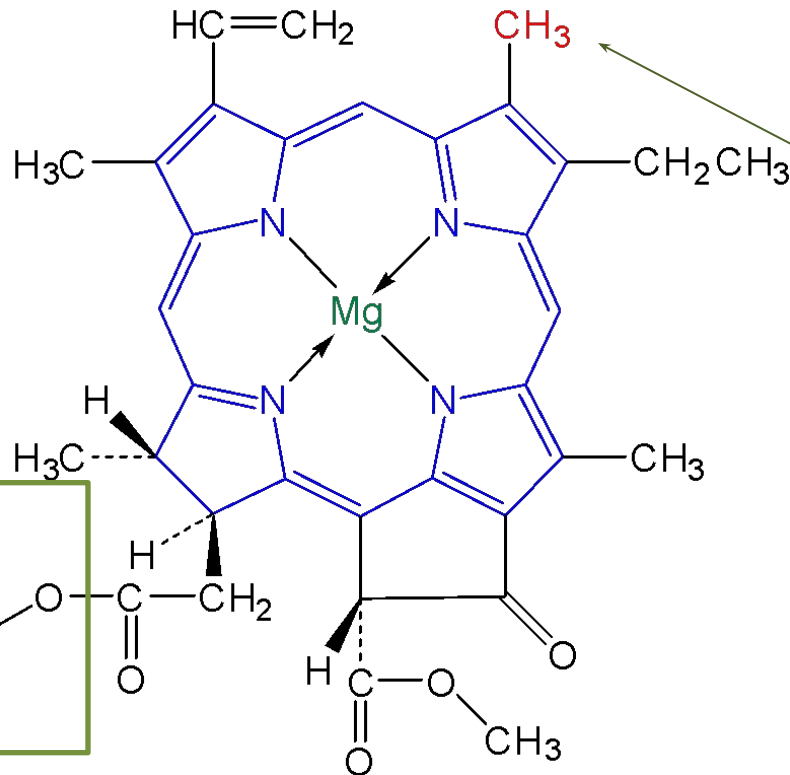


Порфин

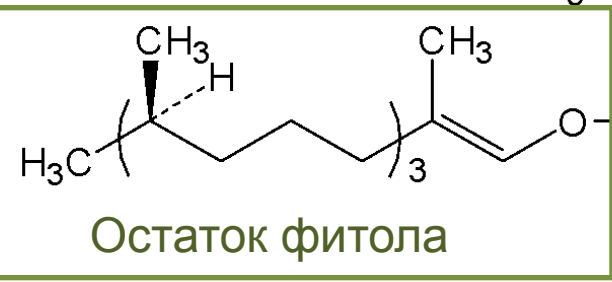


Гем

Хлорофилл а



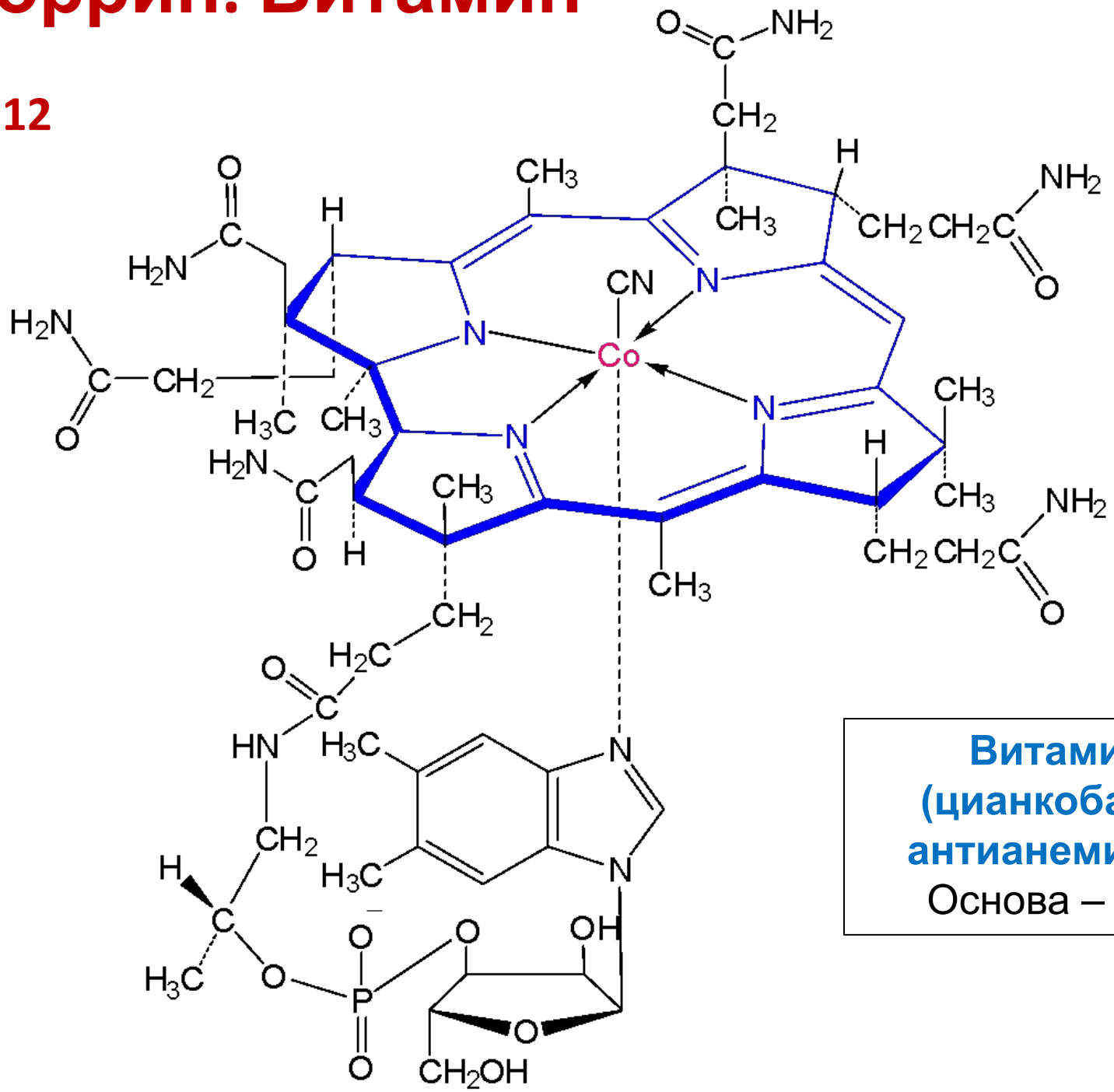
В хлорофилле b –
группа –CHO



Остаток фитола

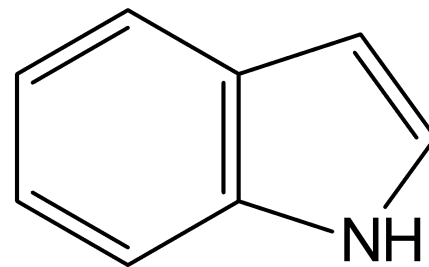
Коррин. Витамин

В₁₂



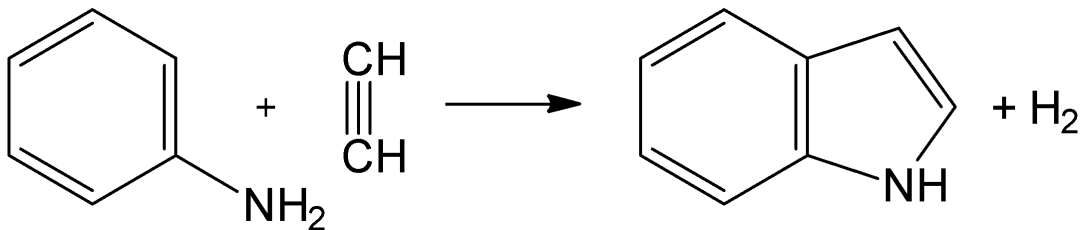
Витамин В₁₂
(цианкобаламин,
антианемический)
Основа – **коррин**

Индол (бензпиррол)



Получение

Реакция Чичибабина

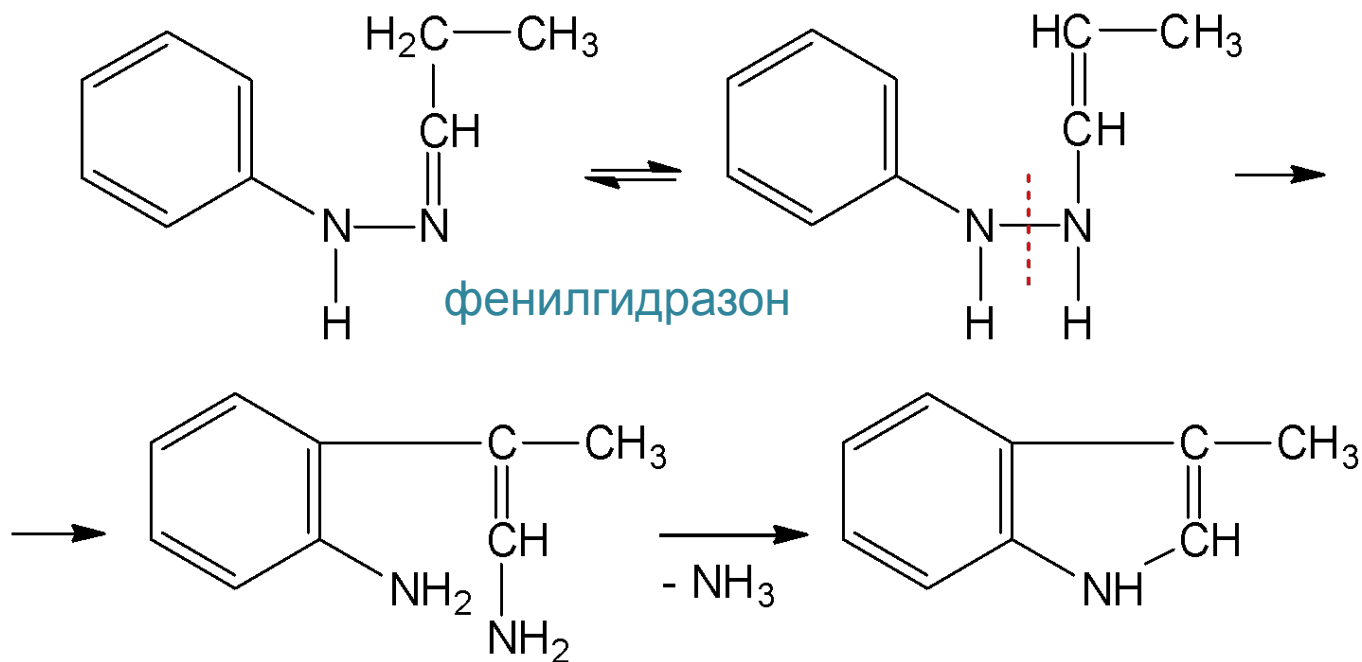


Пропускают смесь паров анилина и ацетилена через раскаленные трубки

Из фракции каменноугольной смолы, отгоняющейся при $240\text{--}260^\circ\text{C}$

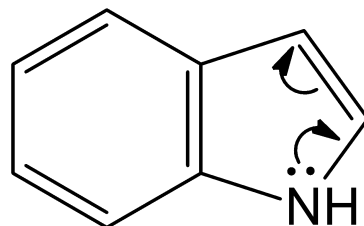
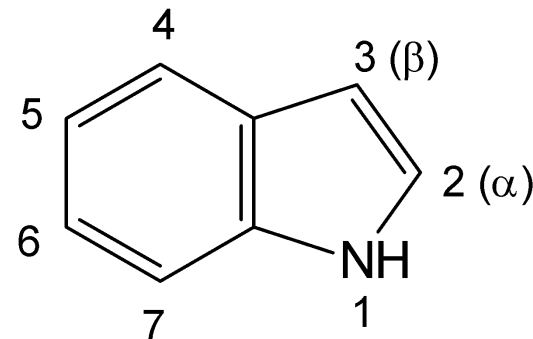
Реакция Э. Фишера (гомологи индола)

Нагревают гидразоны альдегидов или кетонов с ZnCl_2

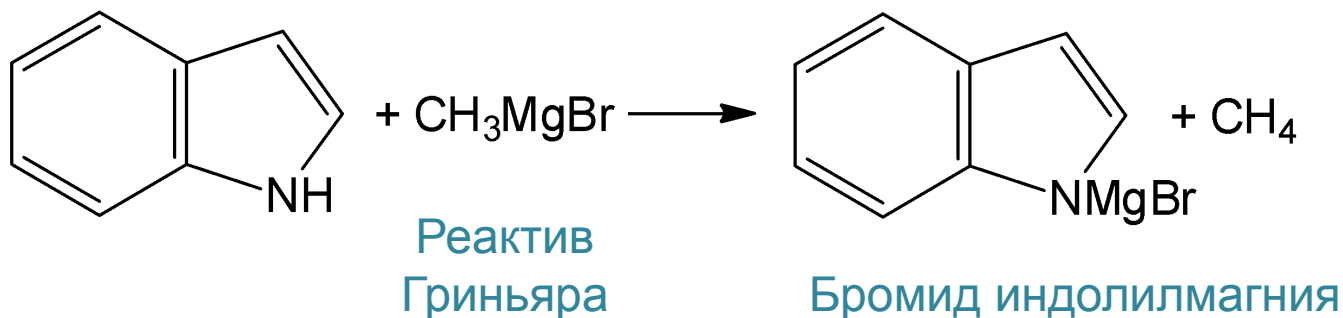


Электронное строение

- Ядра неравноценны
- Повышенная электронная плотность на β -углеродном атоме



- Реакции S_E – в β -положение
- Нитрование, галогенирование, азосочетание – сходство с пирролом
- Замещение H на металл – сходство с пирролом



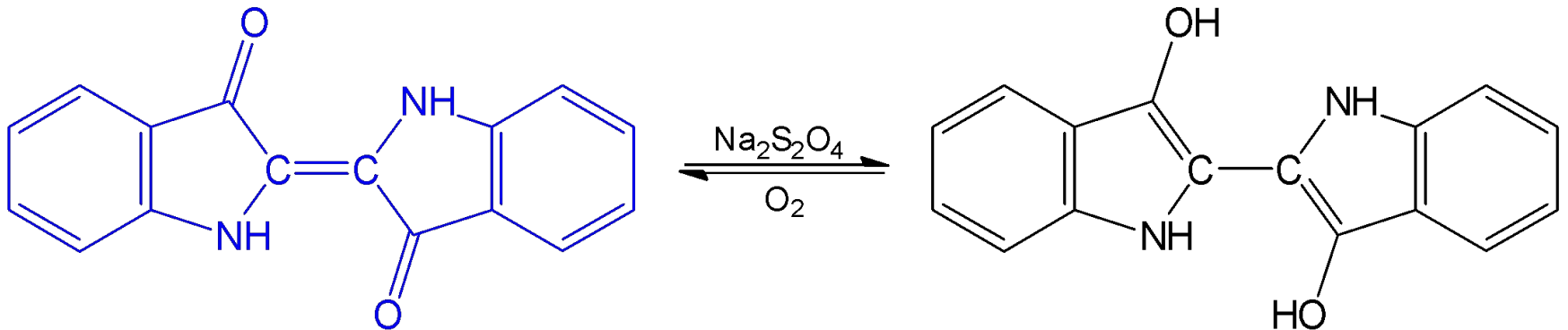
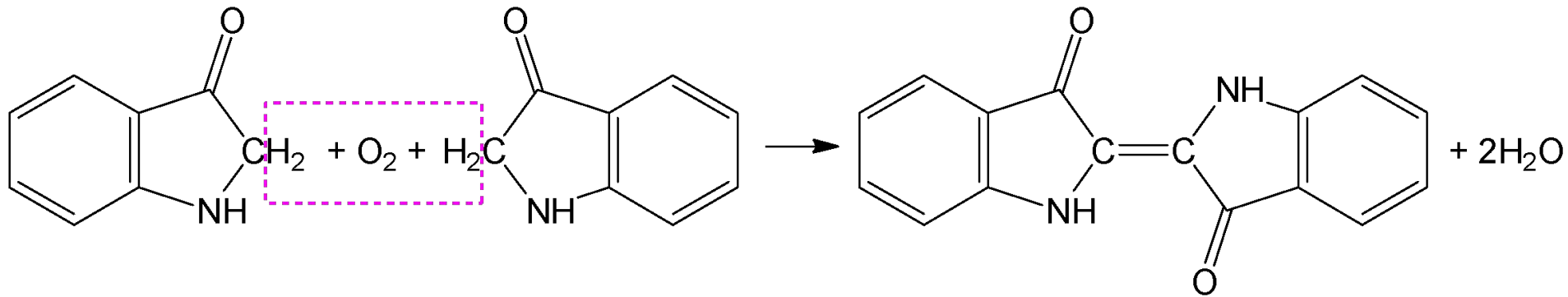
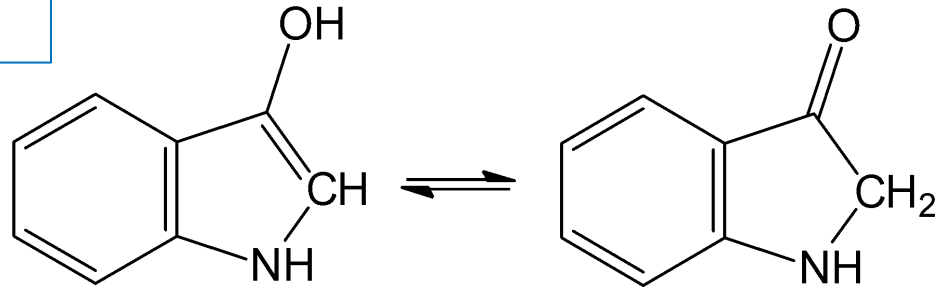
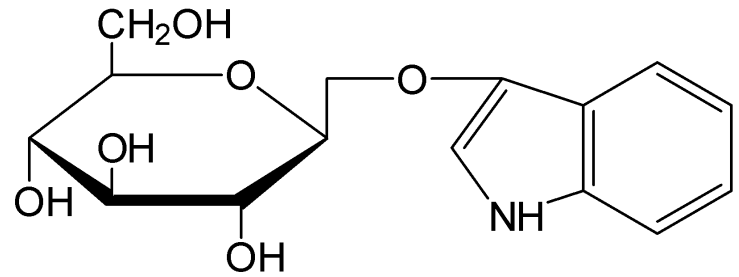
Индоксил. Индиго

Индикан – гликозид индоксила, содержащийся в соке тропических растений

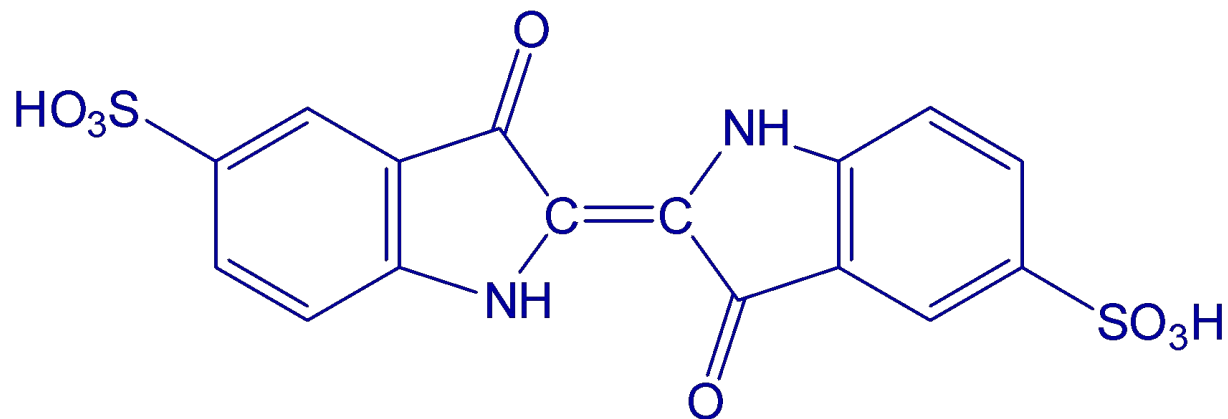
Bauhinia

индоксила

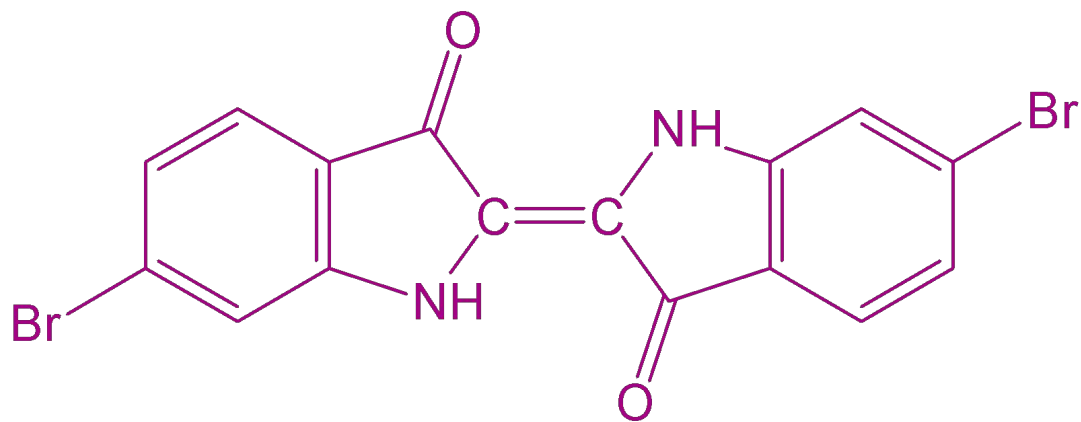
Получение **индиго**



Индигокармин. Античный (тирский) пурпур



5,5'-индигосульфокислота

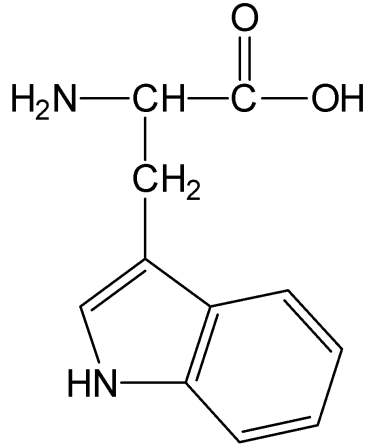


6,6'-диброминдиго

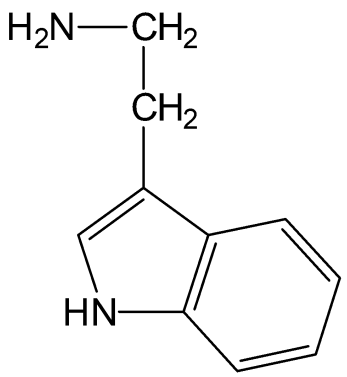
Производные индола – биологически активные

вещества

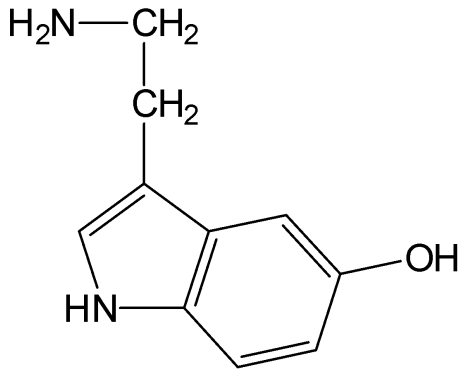
Триптофан –
незаменимая
аминокислота



Триптамин –
сосудосуживающ
ее действие

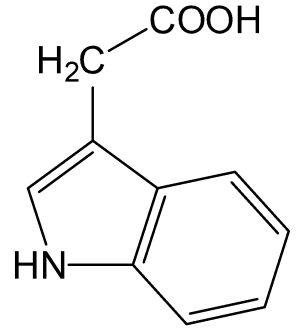


Серотонин –
медиатор цнс

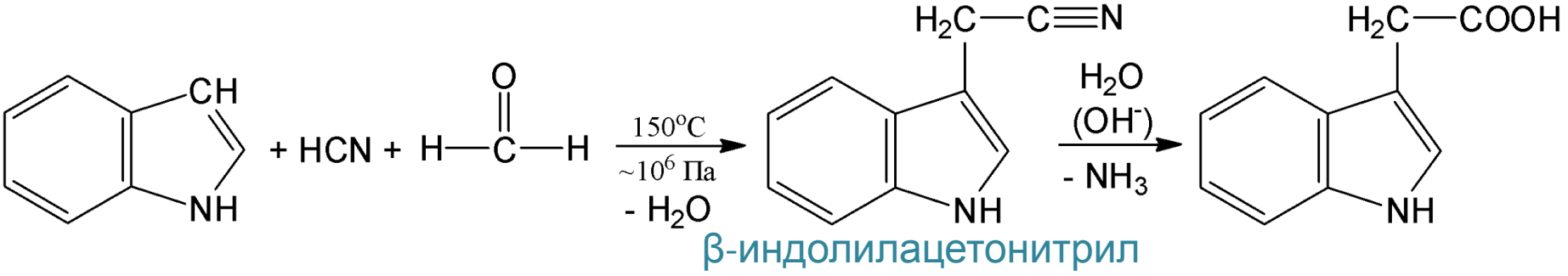


**Индолилуксус
ная кислота
(гетероауксин)**

– стимулятор
роста растений



Получение индолилуксусной кислоты



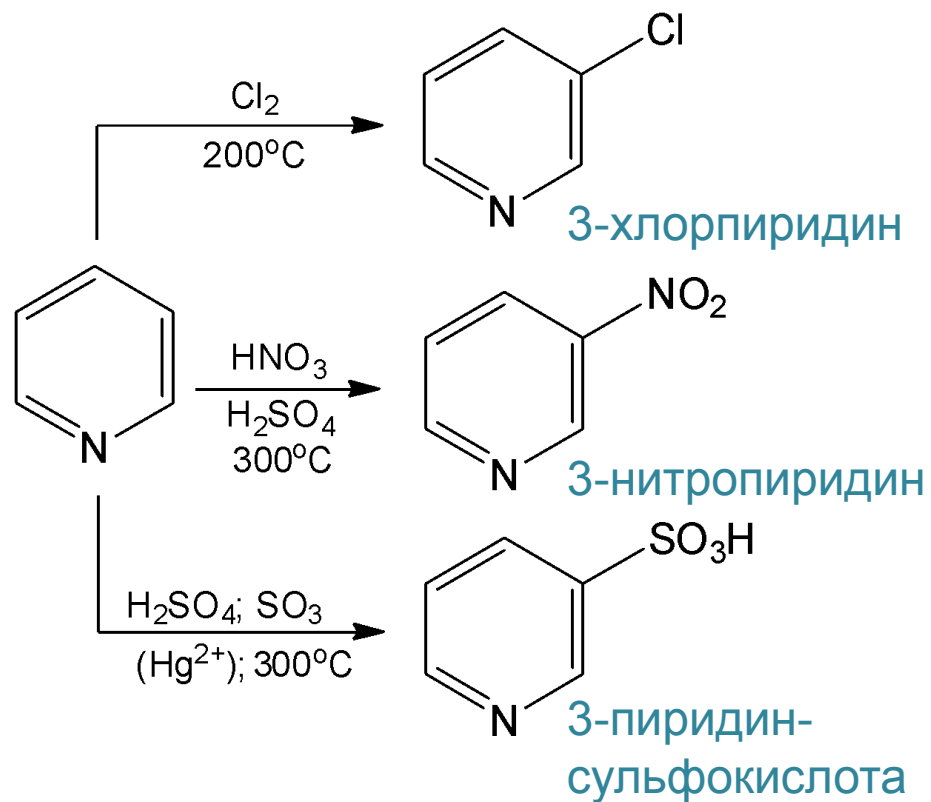
Совместная конденсация (S_E)

Омыление

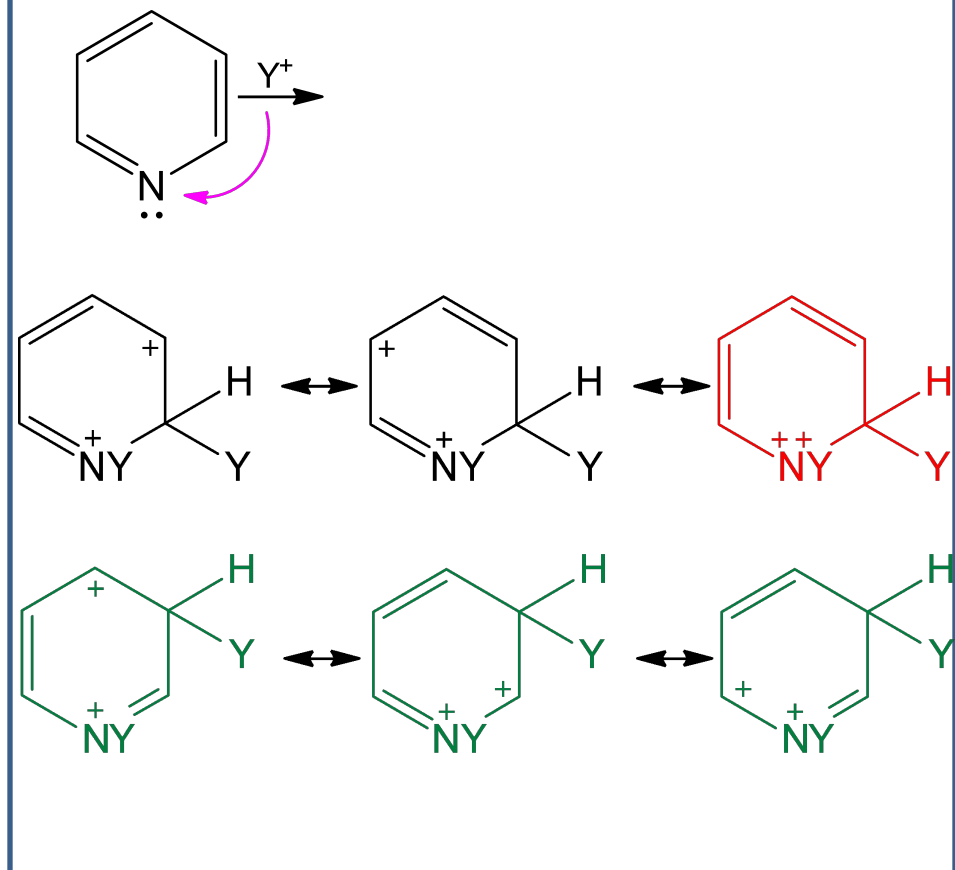
**Шестичленные
гетероциклы
с одним гетероатомом.
Пиридин**

Пиридин

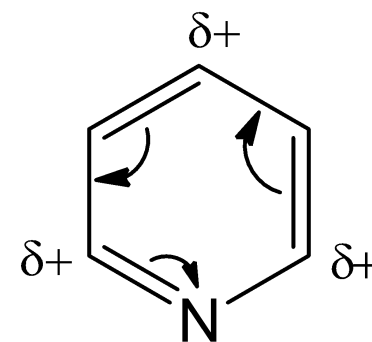
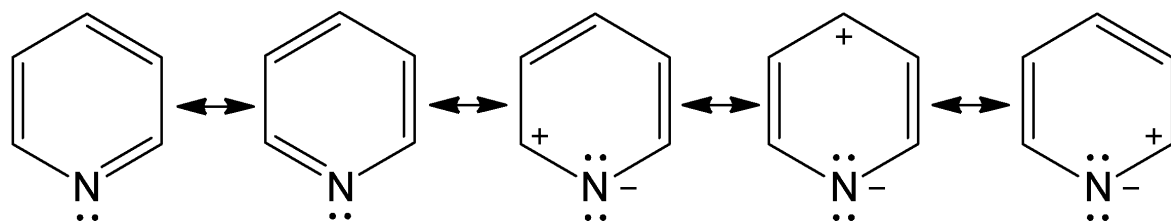
Реакции S_E



Динамический фактор

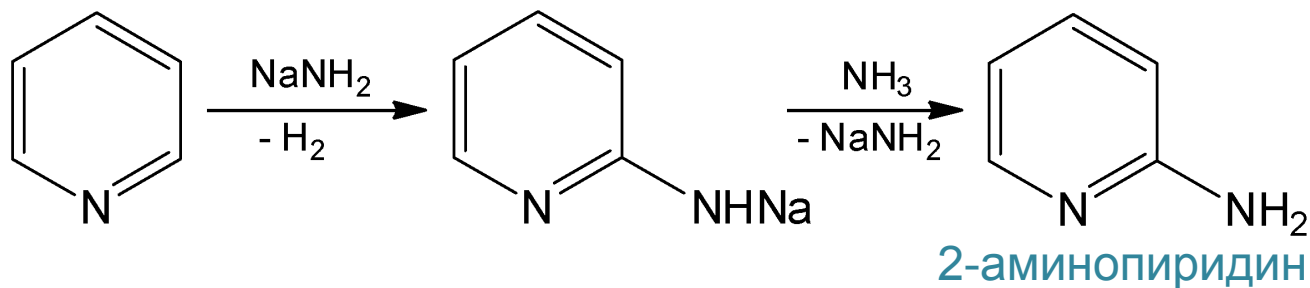
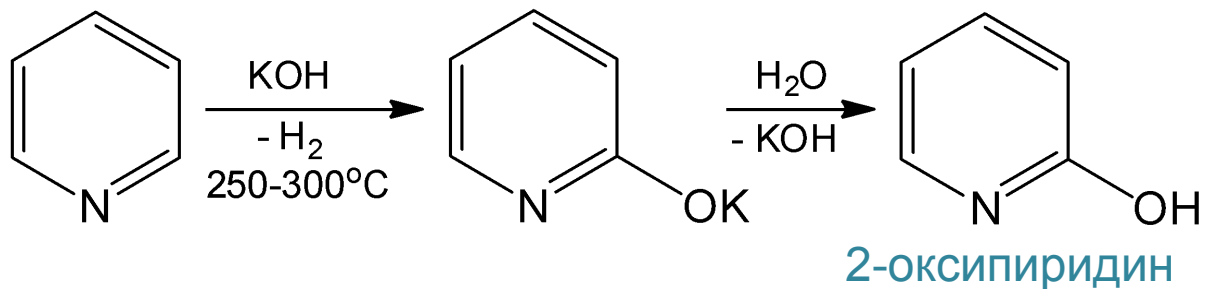


Статический фактор



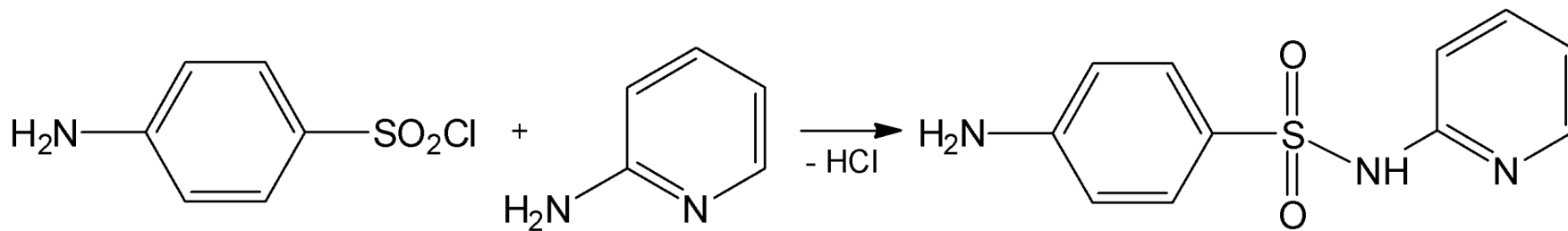
Пиридин

Реакции S_N



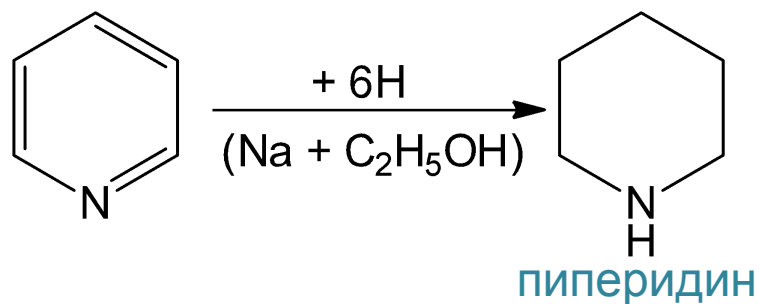
А. Е. Чичибабин

Получение сульфидина

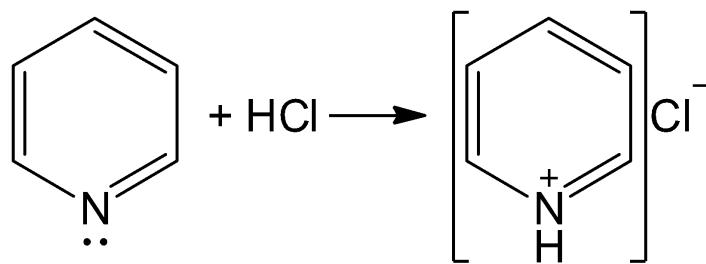


Пиридин

Восстановление



Основные свойства

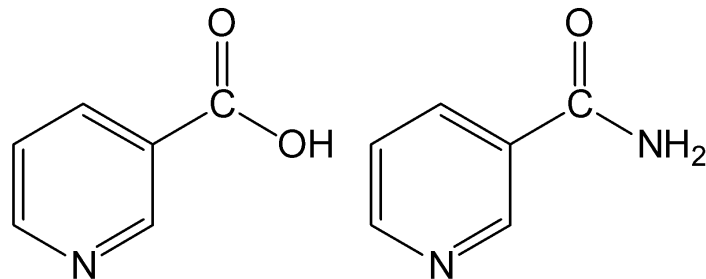


	K_b	pK_b
Пиперидин	$1,33 \cdot 10^{-3}$	2,88
Пиридин	$1,7 \cdot 10^{-9}$	8,77
Анилин	$3,8 \cdot 10^{-10}$	9,42
Пиррол	$5,4 \cdot 10^{-15}$	14,23

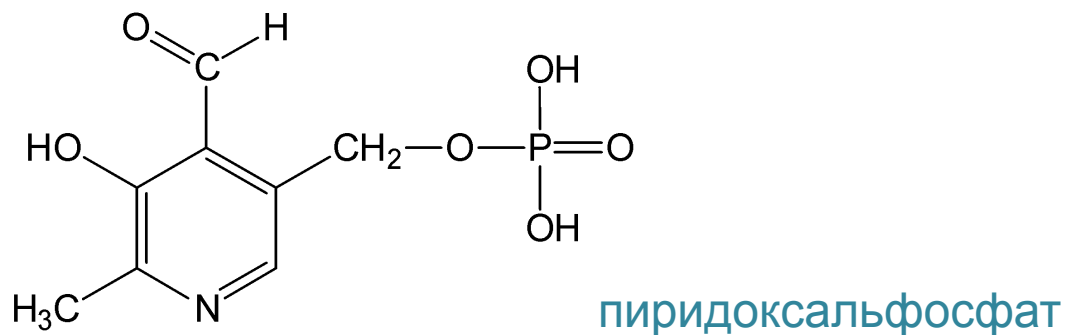
Биологически активные вещества с ядром

пиридина

Витамин РР – никотиновая кислота, никотинамид



Витамин В₆ – пиридоксин



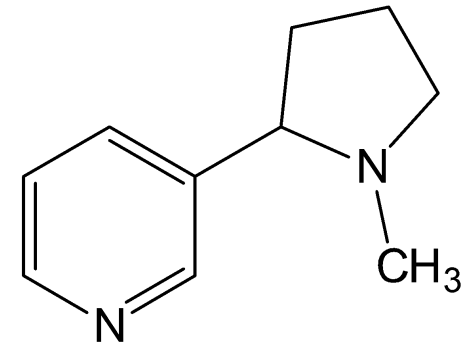
Биологически активные вещества с ядром

пиридина

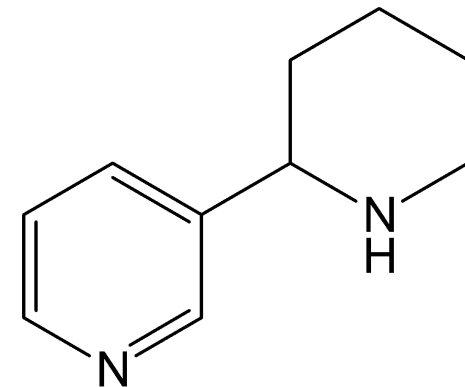
Алкалоиды группы никотина

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

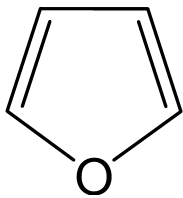
Никотин – алкалоид табака (род *Nicotiana*), ганглиоблокатор, действующий на н-холинорецепторы центральной и особенно периферической нервной системы, активируя их в малых и угнетая в больших дозах



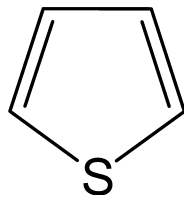
Анабазин – выделен из ежевника (*Anabasis aphylla*), применяется как инсектицид, оказывает возбуждающее действие на дыхательные центры



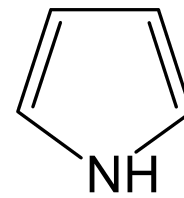
Пятичленные гетероциклы с двумя гетероатомами



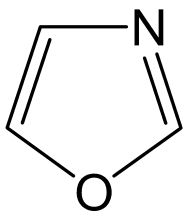
фуран



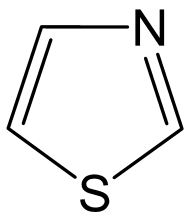
тиофен



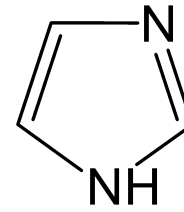
пиррол



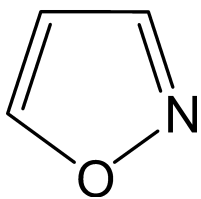
оксазол



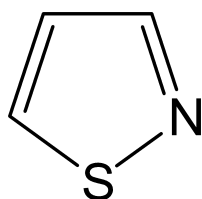
тиазол



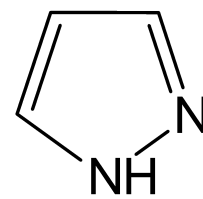
имидазол



изоксазол



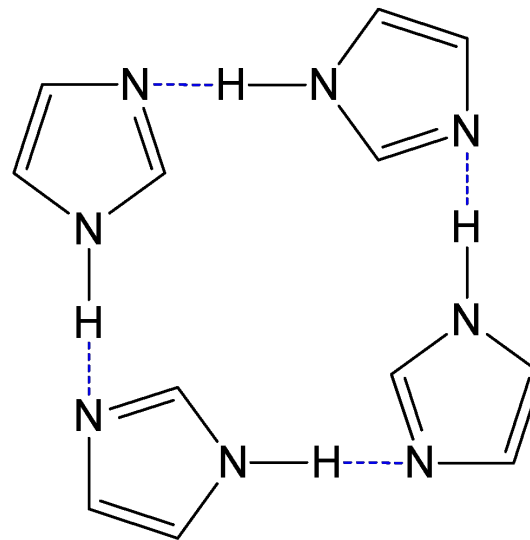
изотиазол



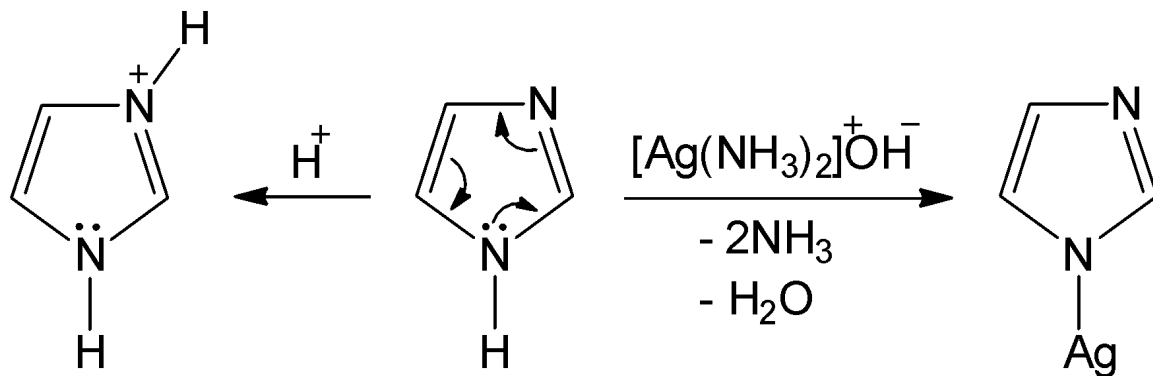
пиразол

Имидазол

Образование ассоциатов



Кисотно-основные свойства



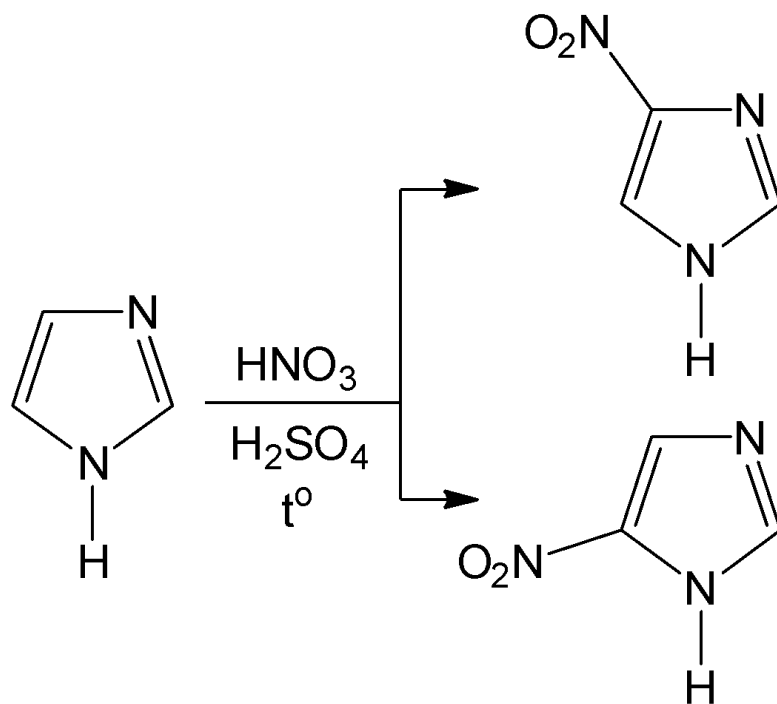
	K_b	pK_b
Пиперидин	$1,33 \cdot 10^{-3}$	2,88
Имидазол	$1,2 \cdot 10^{-7}$	6,77
Пиридин	$1,7 \cdot 10^{-9}$	8,77
Анилин	$3,8 \cdot 10^{-10}$	9,42

Имидазол

Реакции S_E

Идут в положения 4 или 5

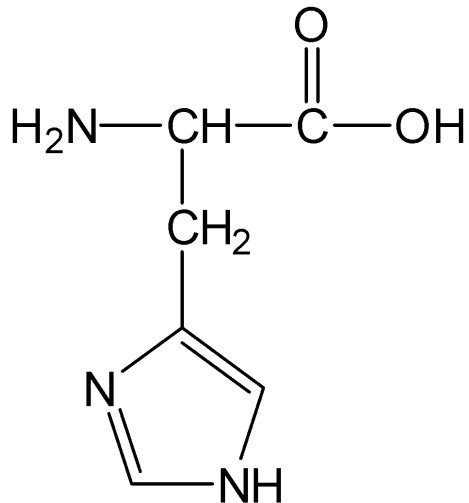
Нитрование, галогенирование, сульфирование



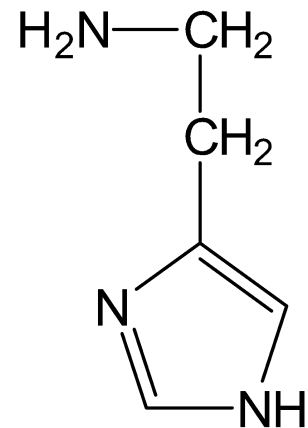
Устойчив к действию окислителей

Производные имидазола – биологически активные вещества

Гистидин –
белковая
аминокислота

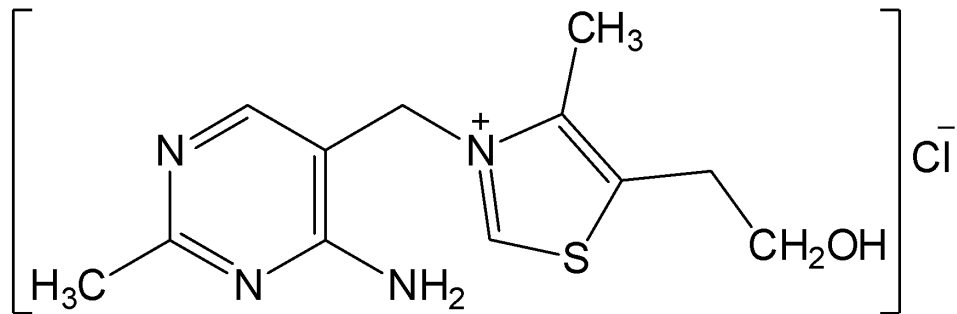


Гистамин – понижает кровяное давление, расширяет капилляры, активизирует гладкую мускулатуру; медиатор боли. Играет определенную роль в аллергических реакциях

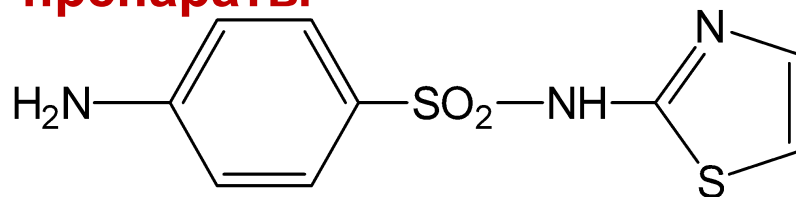


Производные тиазола – биологически активные вещества

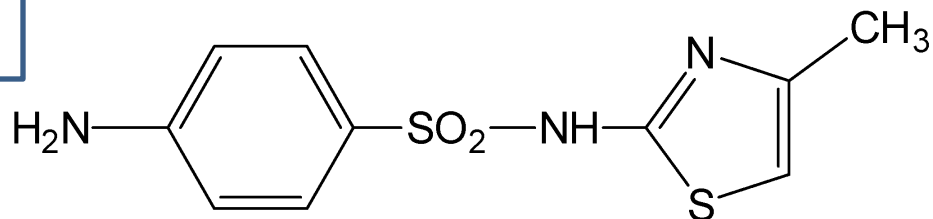
Витамин В₁ – тиамин



Сульфаниламидные препараты

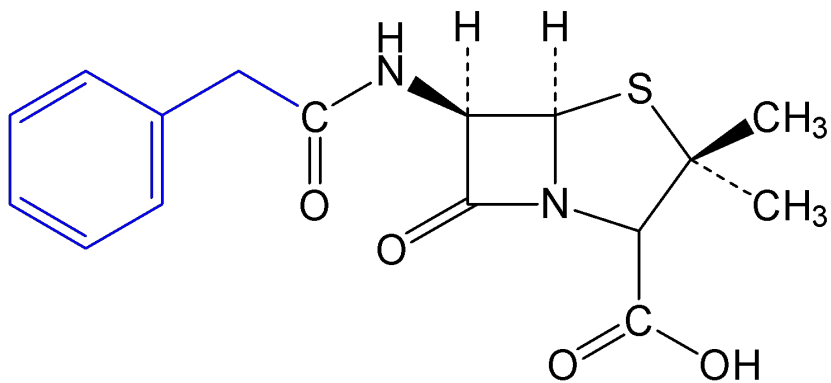


норсульфазол

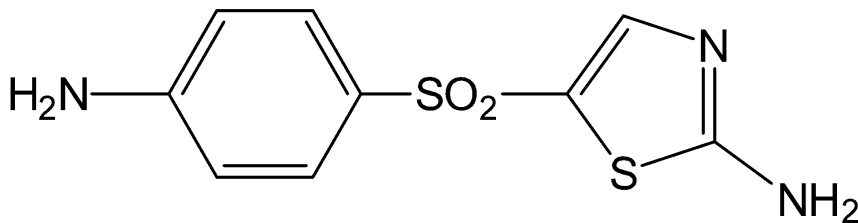


сульфазол

Антибиотики



Пенициллин G – бензилпенициллин

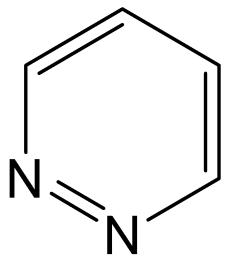


Промизол

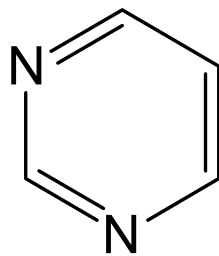
(лечение туберкулезных заболеваний)

**Шестичленные
гетероциклы
с двумя гетероатомами**

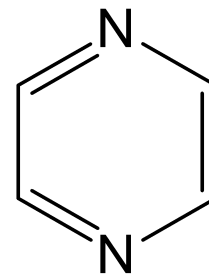
Диазины



пиридазин

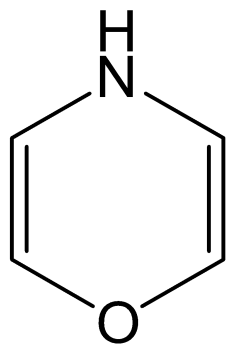


пиримидин

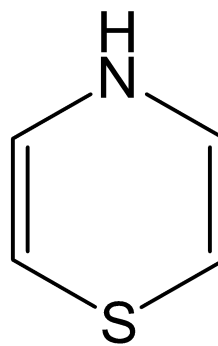


пиразин

Азины



оксазин

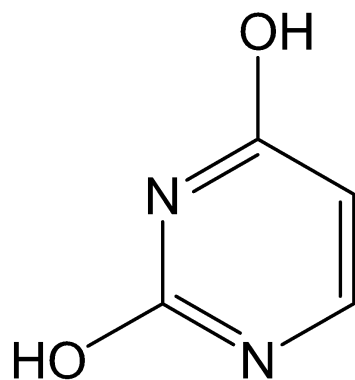
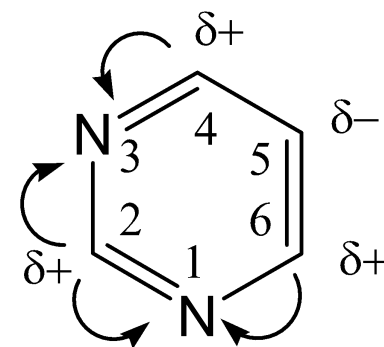


тиазин

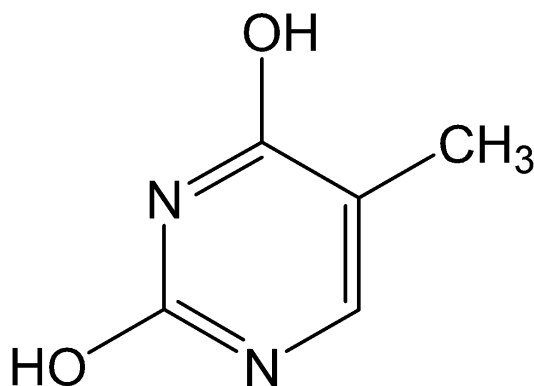
Пиримидиновые и пуриновые основания

Пиримидиновые основания

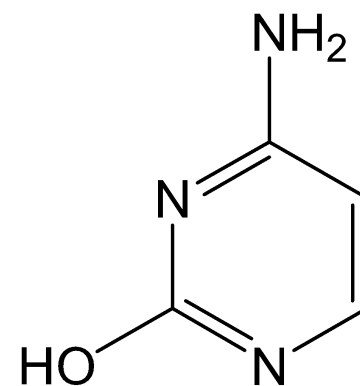
- Производные **пиримидина**
- Сопряжение π -электронов
- Бесцветное кристаллическое вещество
- $T_{\text{пл}}$ 22°C, $T_{\text{кип}}$ 124°C
- Хорошо растворим в воде
- Не дает щелочной реакции, но образует соли с сильными кислотами
- Реакции S_N – легко в положения 2, 4, 6



урацил
(2,4-диоксипиримидин)

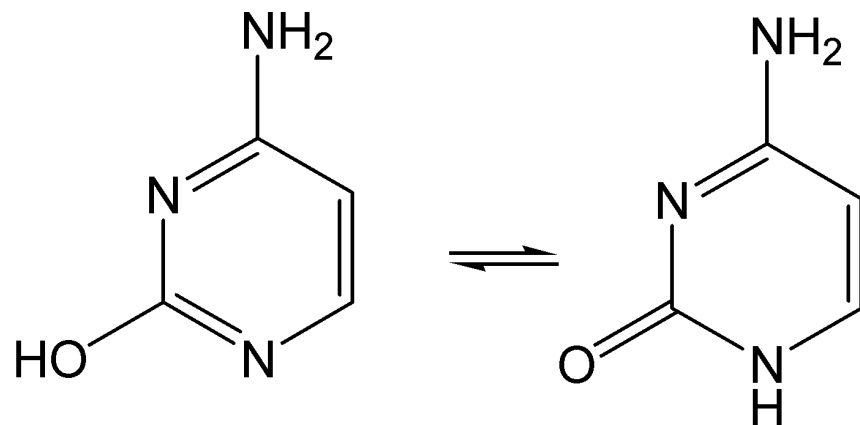
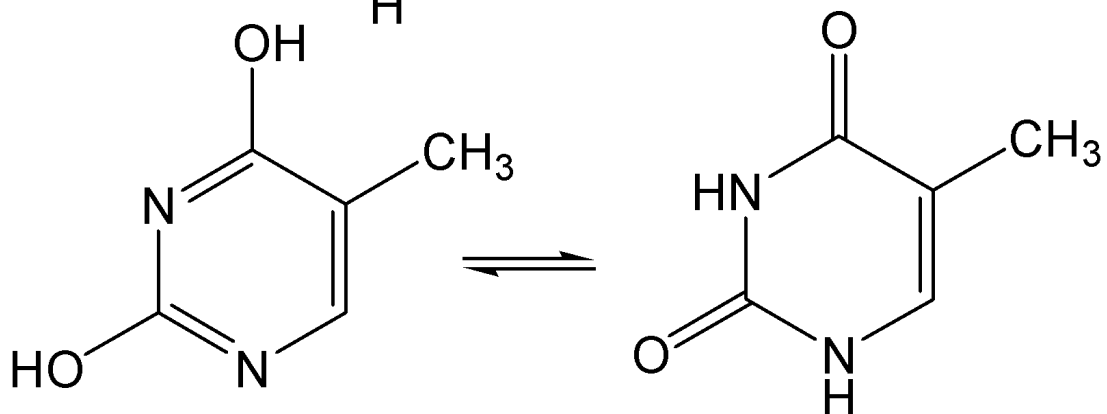
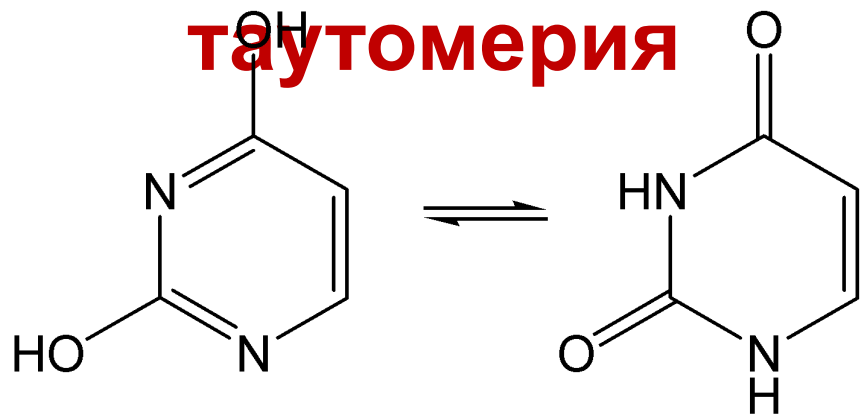


тимин (5-метил-2,4-
диоксипиримидин)



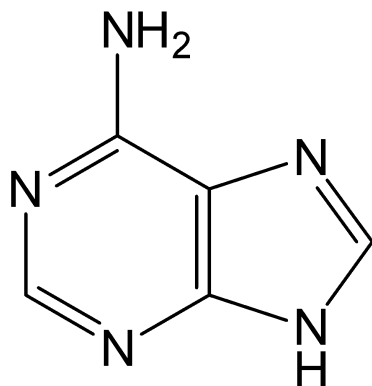
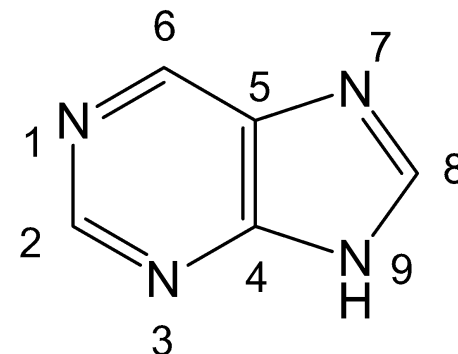
цитозин (2-окси-4-
аминопиримидин)

Лактим-лактаминная таутомерия

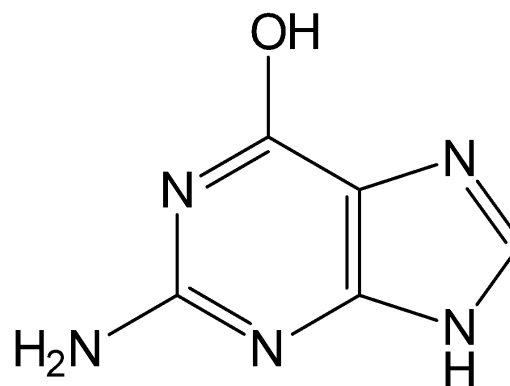


Пуриновые основания

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

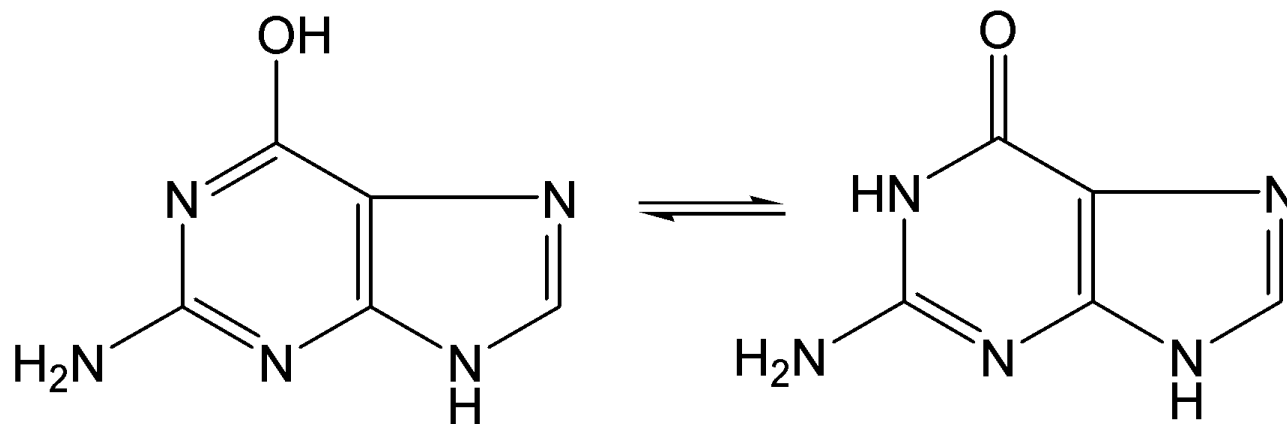


аденин
(6-аминопурин)



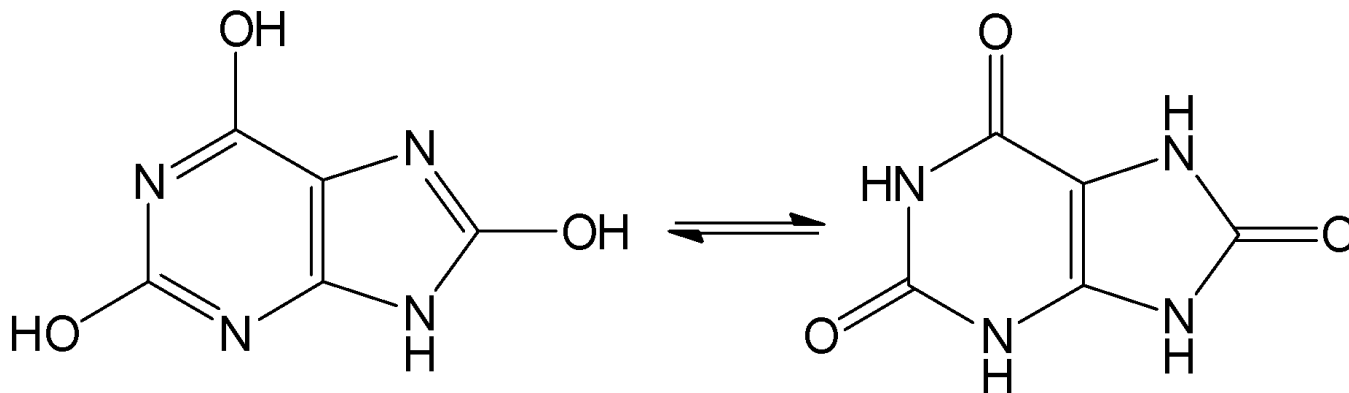
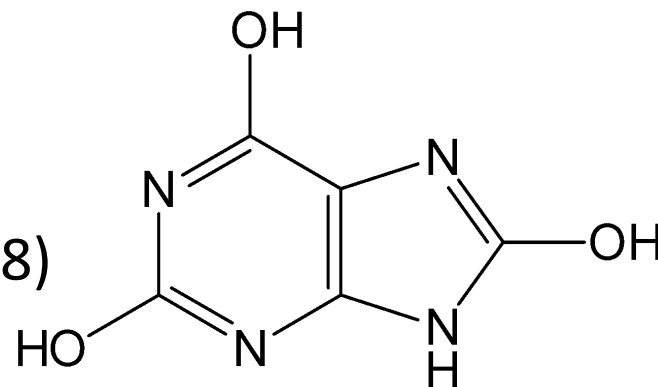
гуанин
(2-амино-6-оксипурин)

Таутомерия



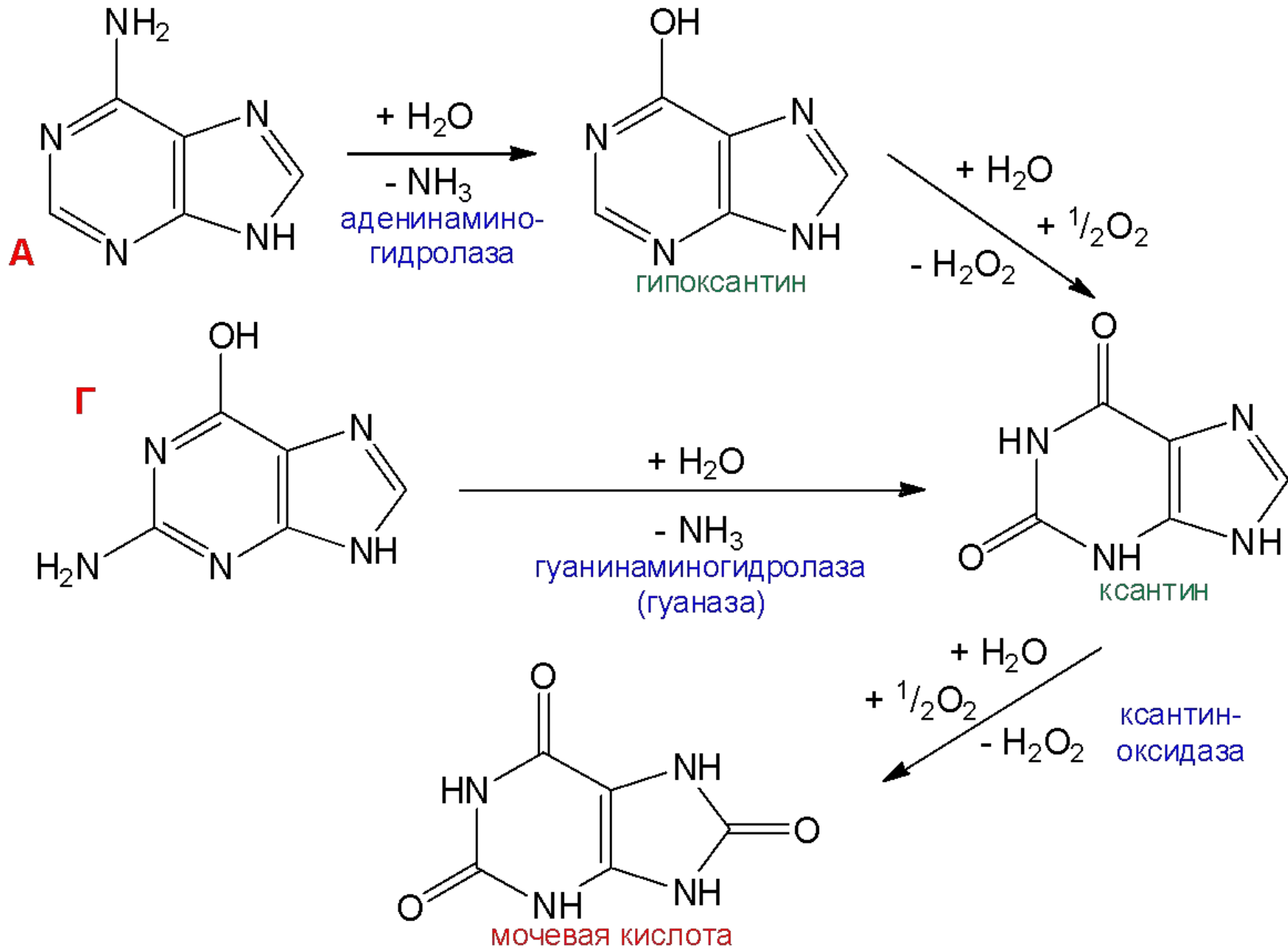
Мочевая кислота

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

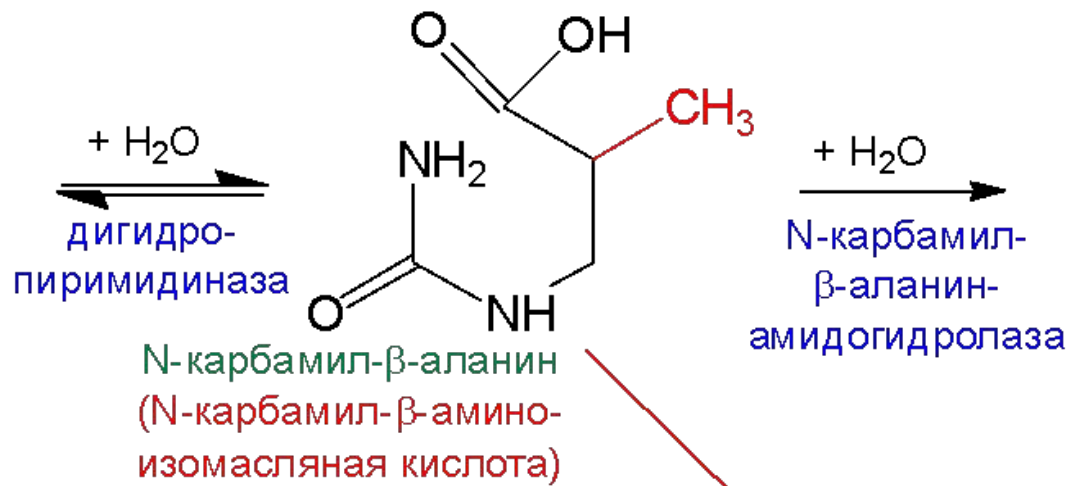
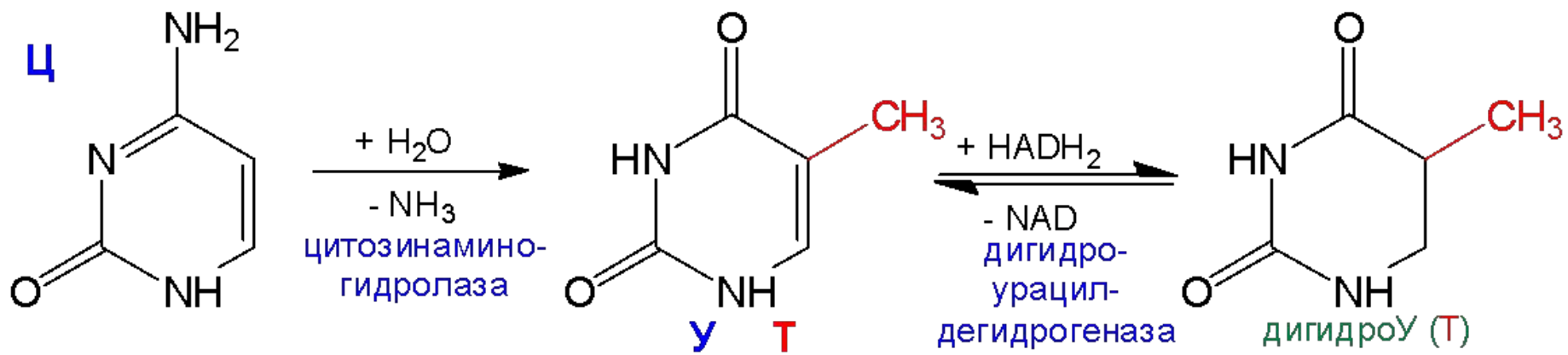


Распад пуриновых оснований

Синтез мочевой кислоты

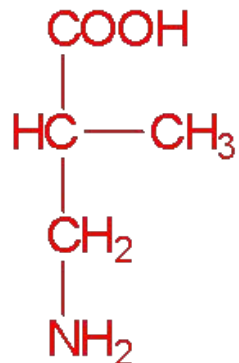


Распад пиримидиновых оснований

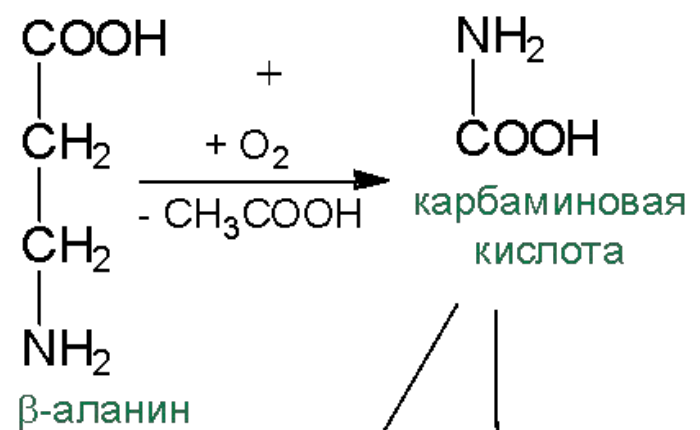
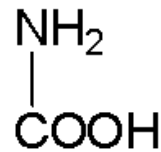


N-карбамил-β-амино-
изобутират-
амидогидролаза

β-амино-
изомасляная
кислота



+



CO₂

NH₃