

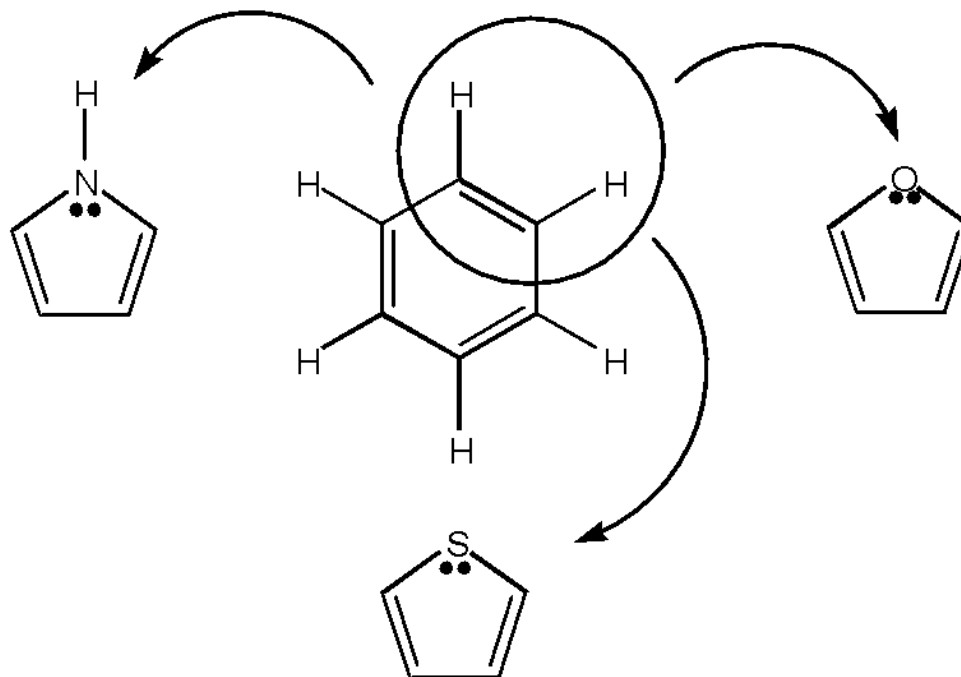
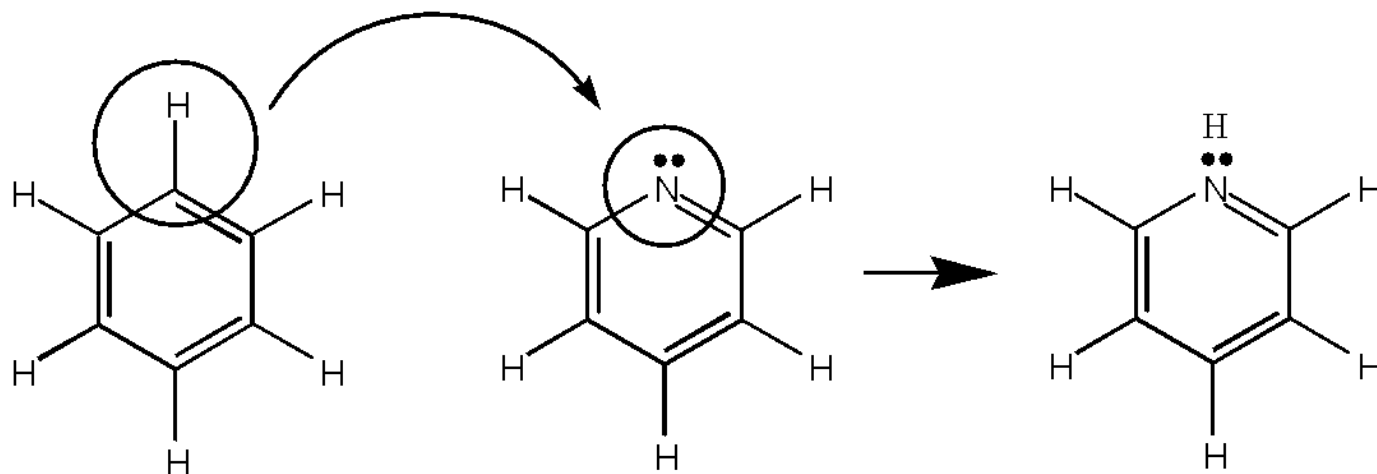
- ***Весь смысл жизни  
заключается в бесконечном  
завоевании неизвестного, в  
вечном усилии познать  
больше  
Эмиль Золя***

# Гетероциклические соединения

# Гетероциклические соединения

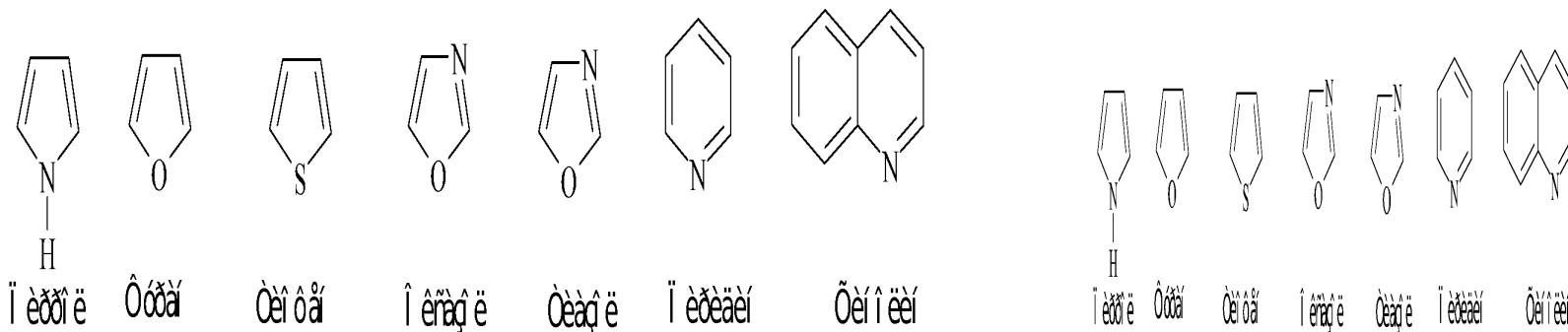
- Содержат циклы, в которых, кроме атомов углерода, имеются один или несколько ***атомов других элементов*** (азота, кислорода, серы)

# Группа гетероциклов, имеющих сопряженные системы кратных связей



# Классификация

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



# 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***

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



# ***Система Ганча-Видемана: корни с суффиксами***

<b>Размер цикла</b>	<b>Ненасыщенный цикл</b>	<b>Насыщенный цикл</b>
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 ГЕТЕРОЦИКЛЫ



C1=CN=C1



C1=CO=C1



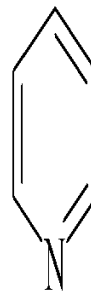
C1=CS=C1



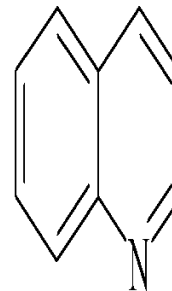
C1=CNOC1



C1=CONC1

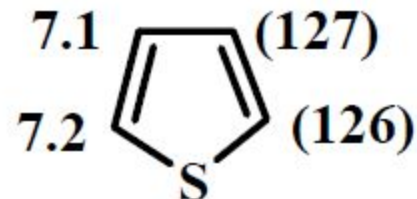
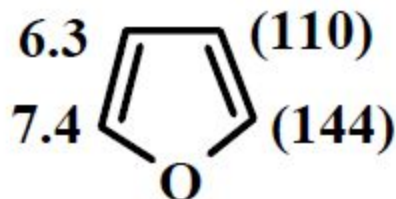
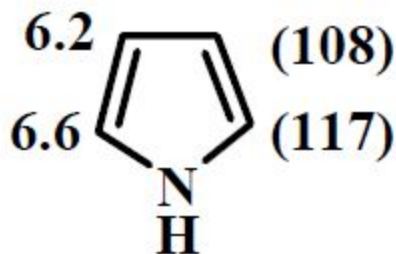


C1=CC=NC=C1

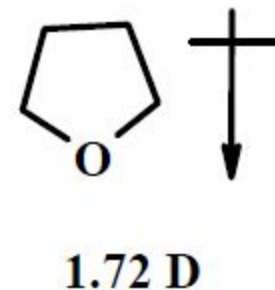
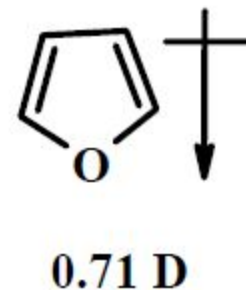
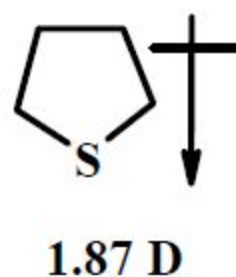
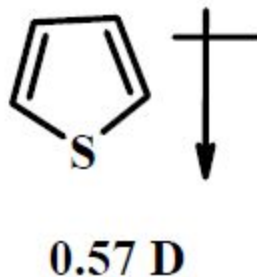
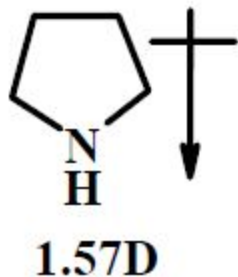
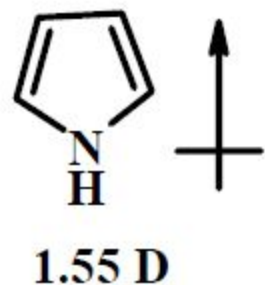


C1=CC=C2C(=C1)N=CN=C2

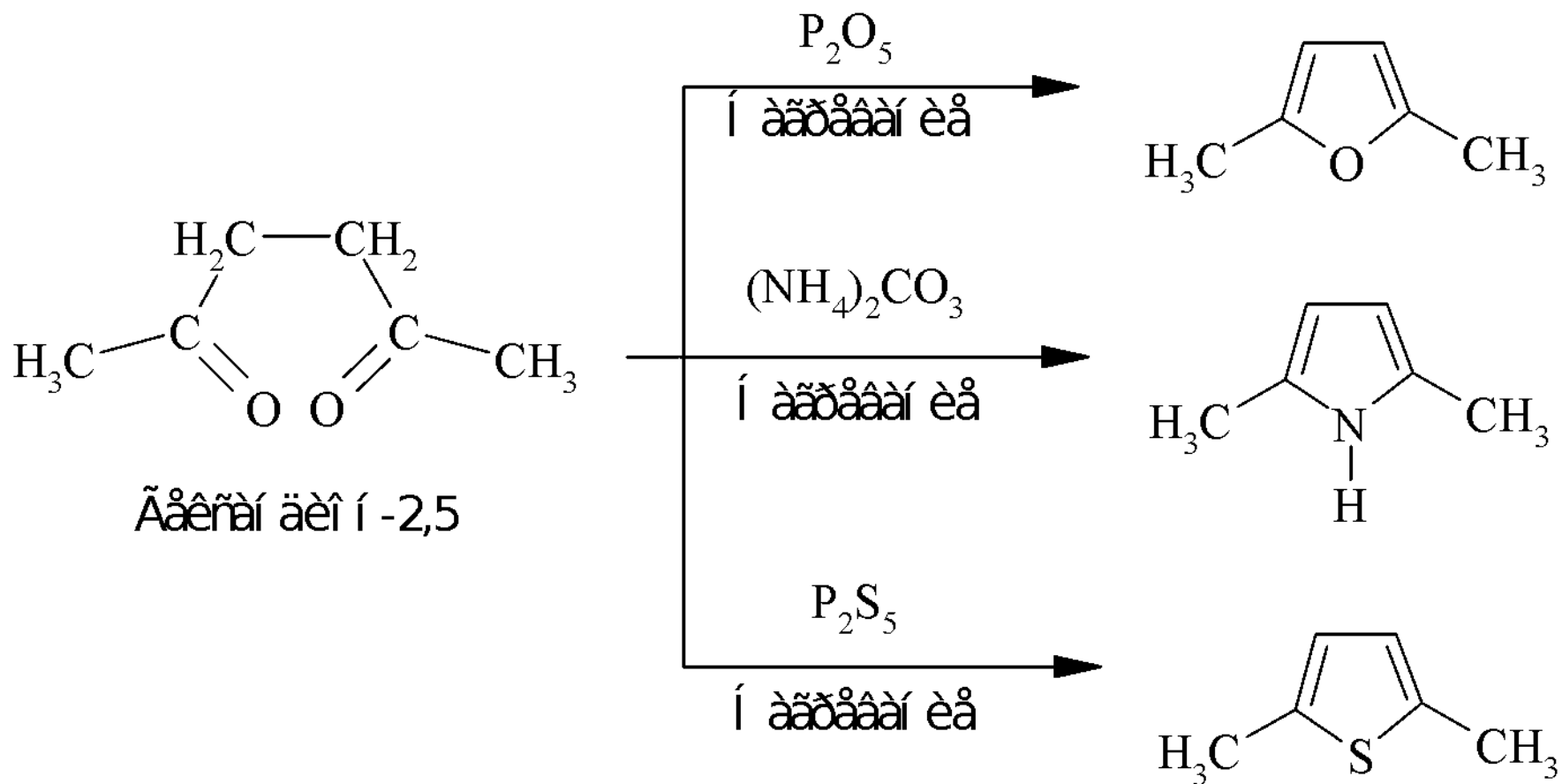
Данные спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  (смещение сигналов протонов и ядер  $^{13}\text{C}$  в сильное поле по сравнению с бензолом, для которого эти величины составляют 7.27 и 129 м.д. соответственно) и сравнение дипольных моментов насыщенных и ароматических пятичленных гетероциклов свидетельствуют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



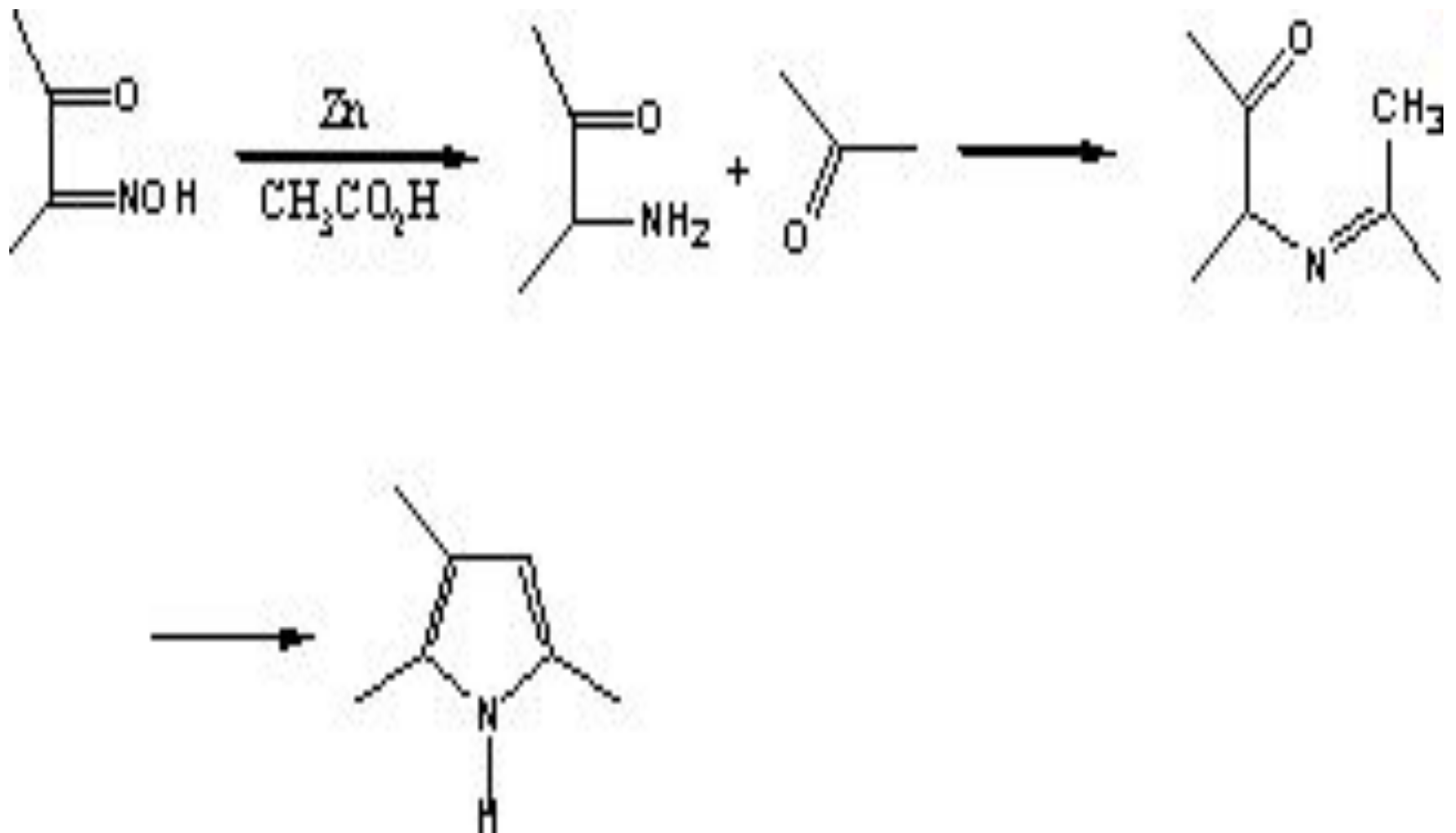
Дипольные моменты



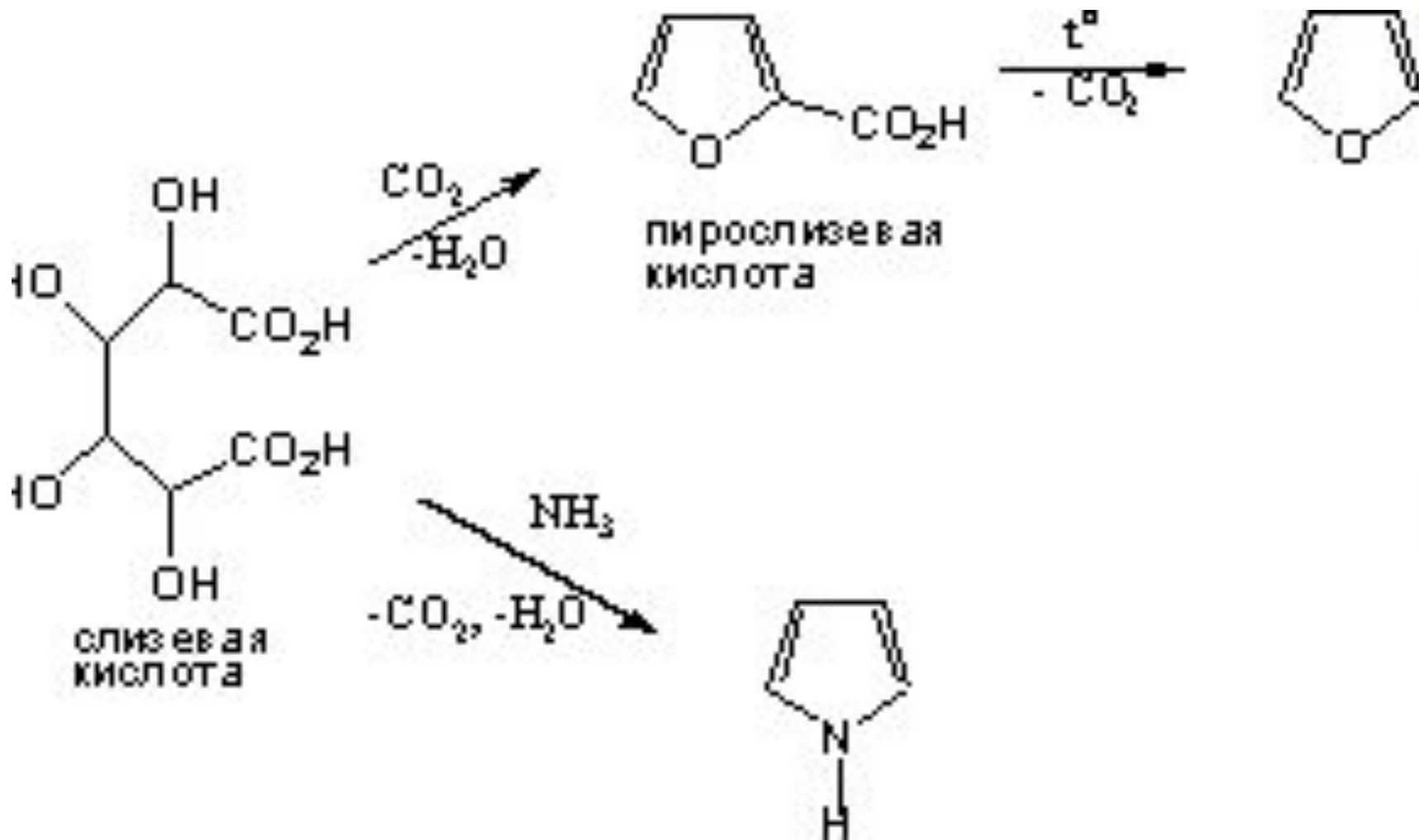
# Способы получения



# Синтез Кнорра

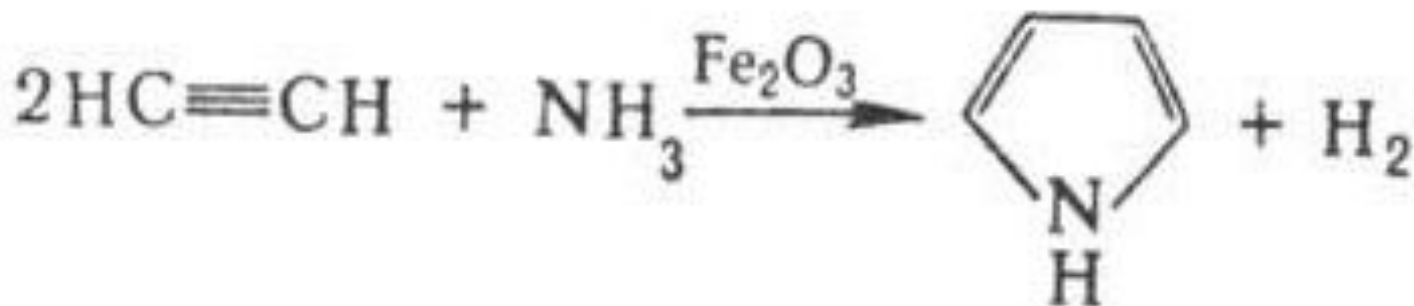
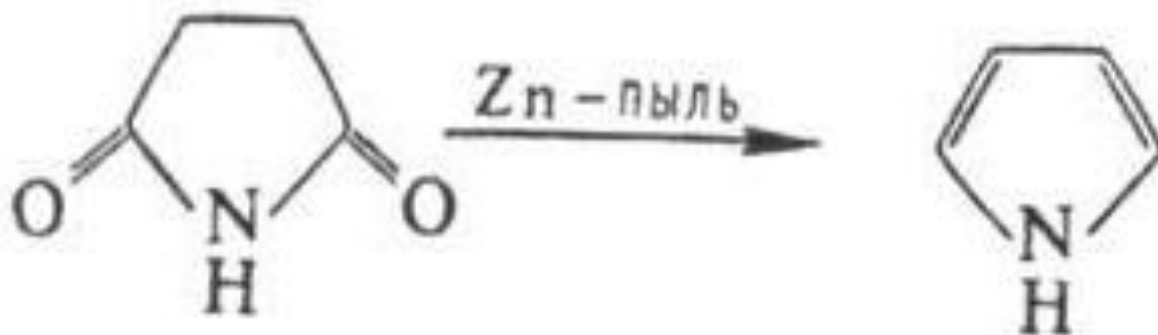


# Способы получения

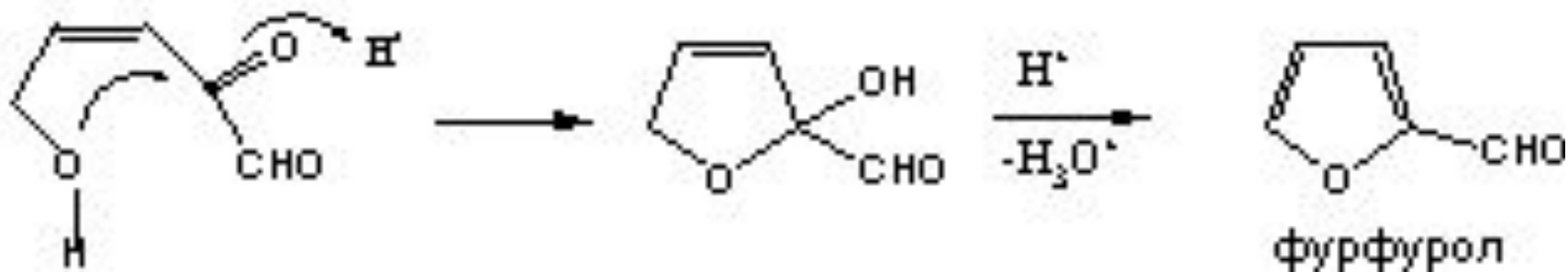
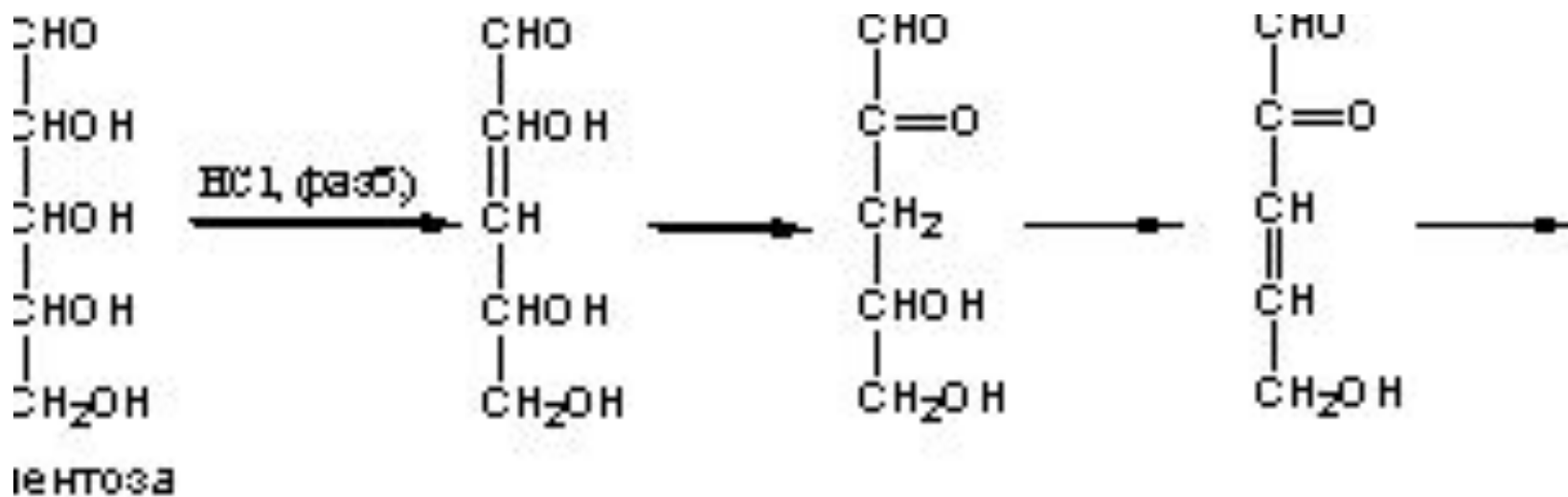




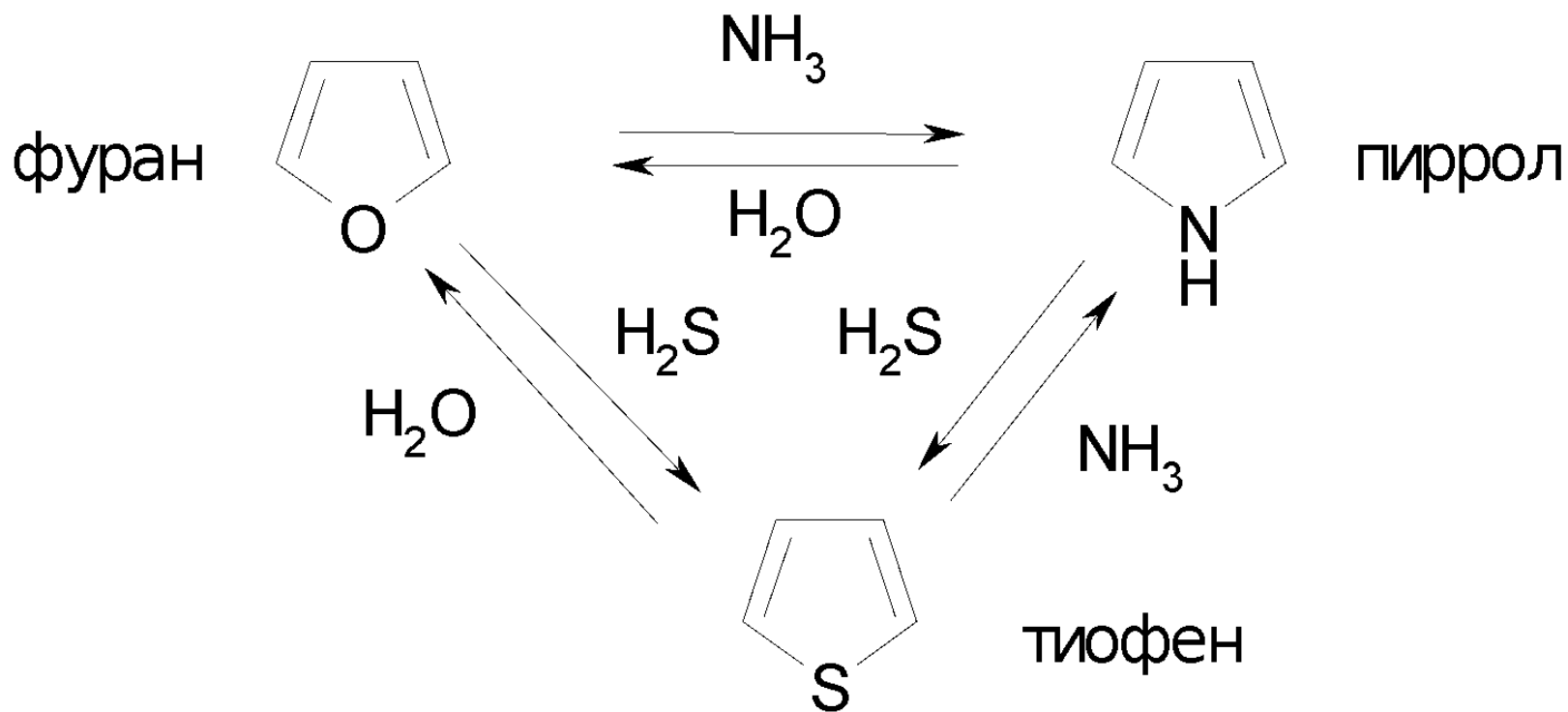
# Получение пиррола



# Получение фурфурола



# ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ



400-500 °C в присутствии  $\text{Al}_2\text{O}_3$

# ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Свойства:

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

Реакции *электрофильного*  
*замещения*

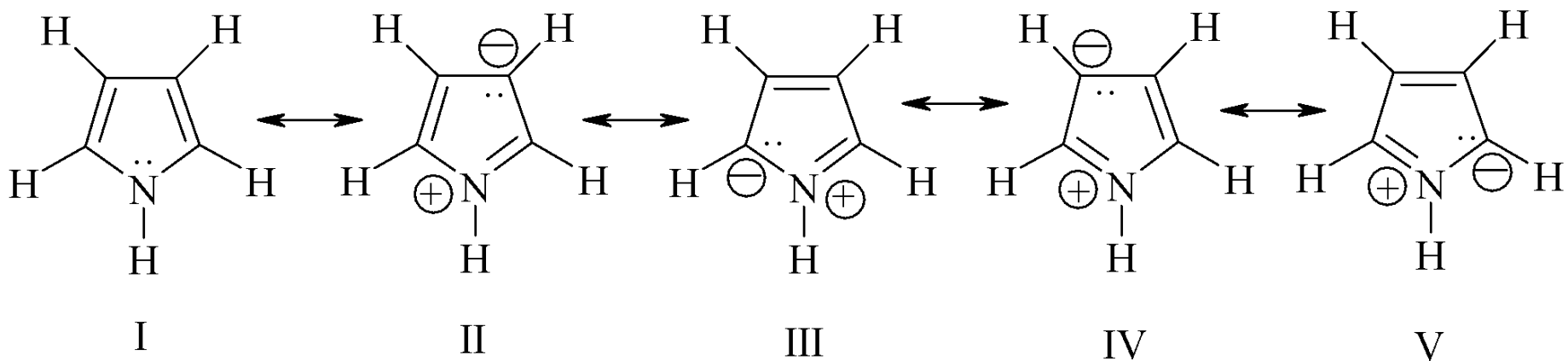
# Ароматичность

- 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**

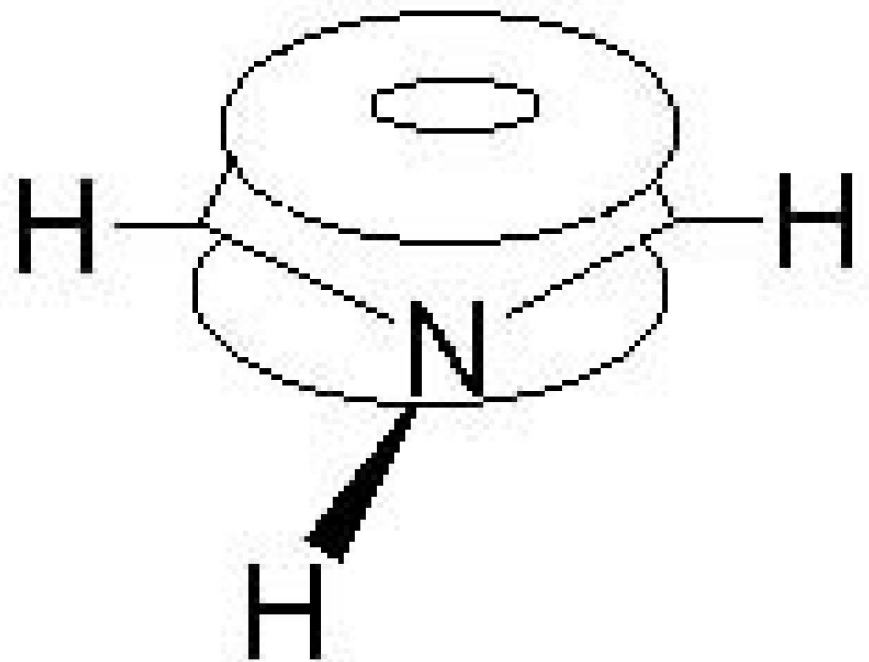
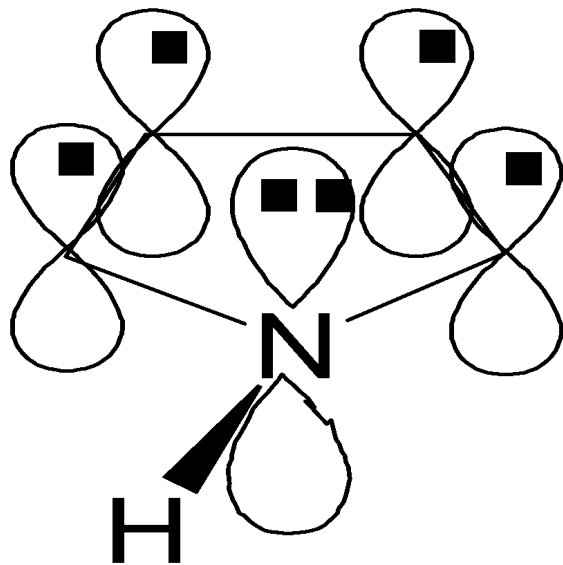
# Строение пиррола

- 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

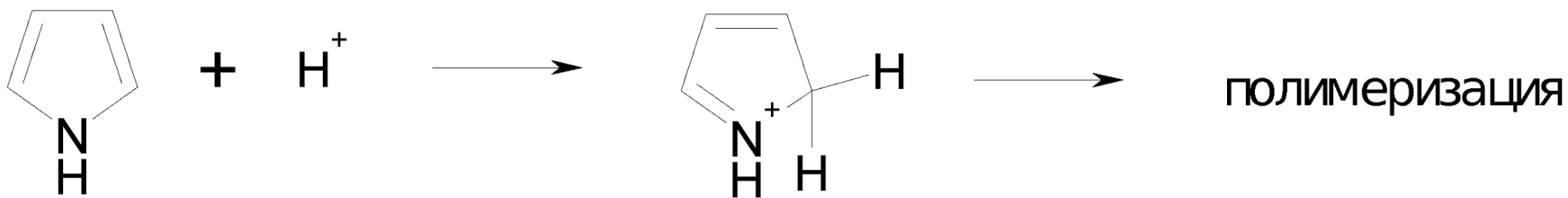
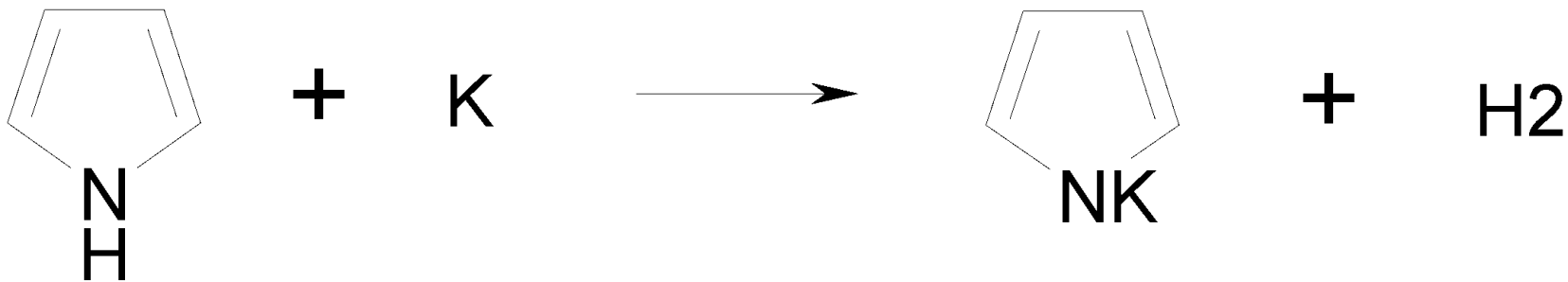




# **Кислотно-основные свойства пиррола**

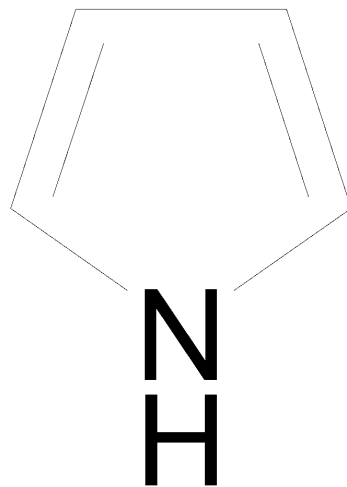
- Пиррол - *очень слабое основание*
- Он **ацидофобен**
- *Слабые кислотные свойства*

# Кислотно-основные свойства пиррола

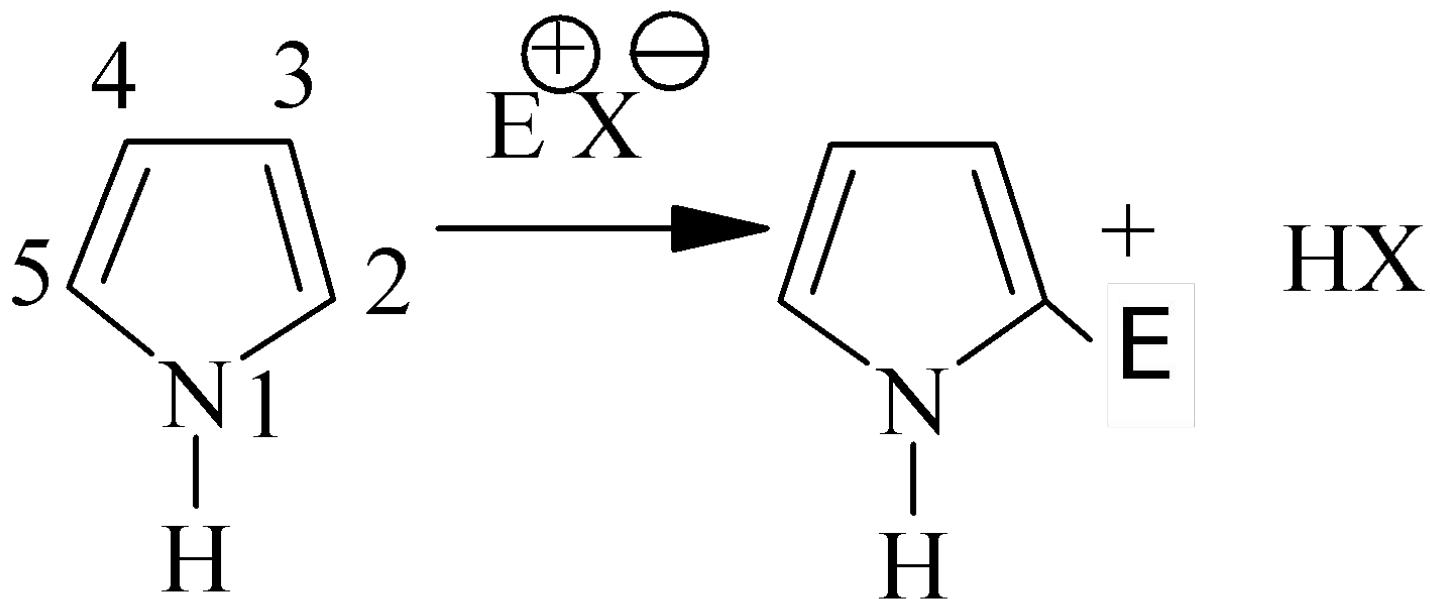


# Электрофильное замещение

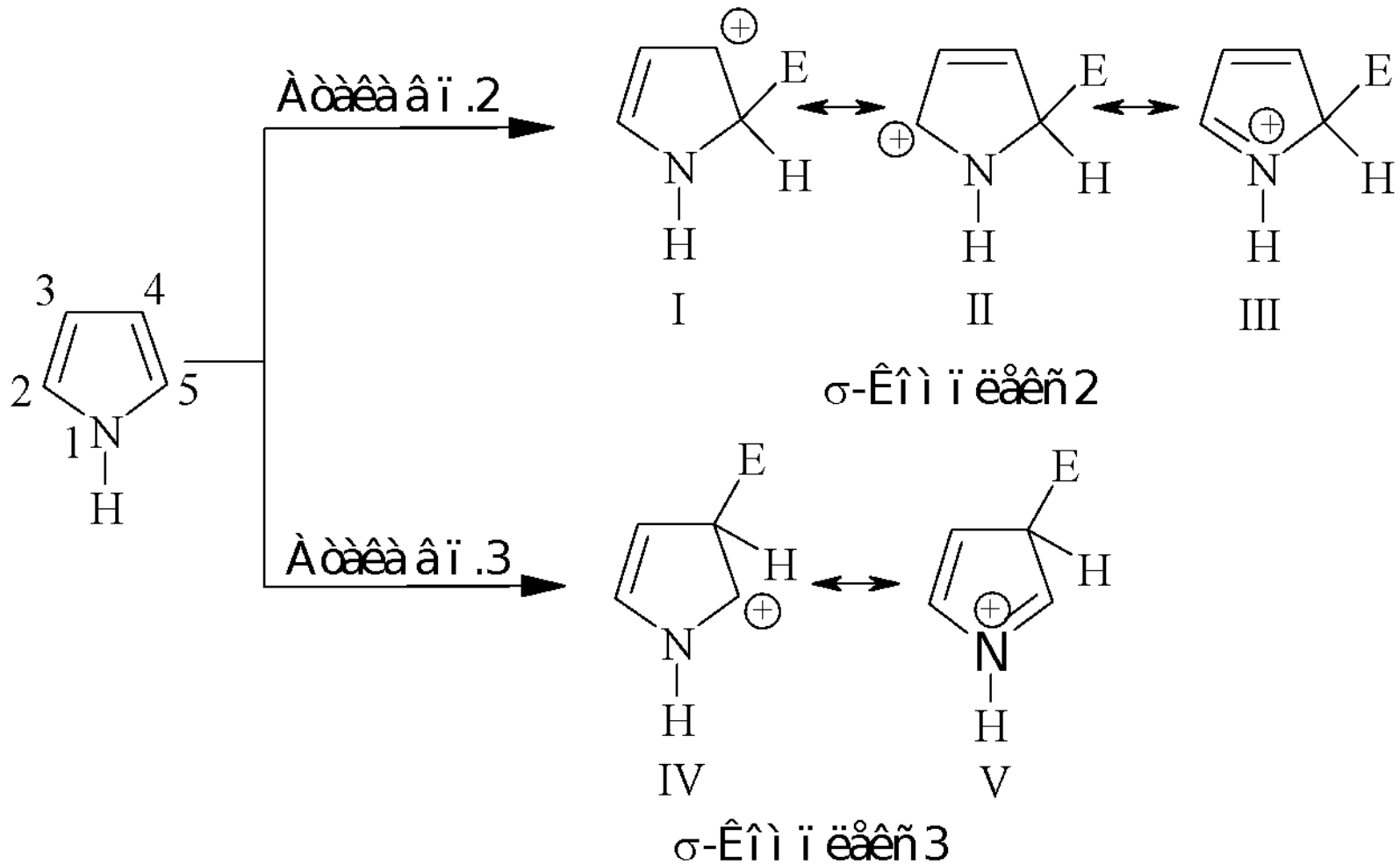
- **Высокая электронная плотность** в кольце
- **Высокая реакционная способность**



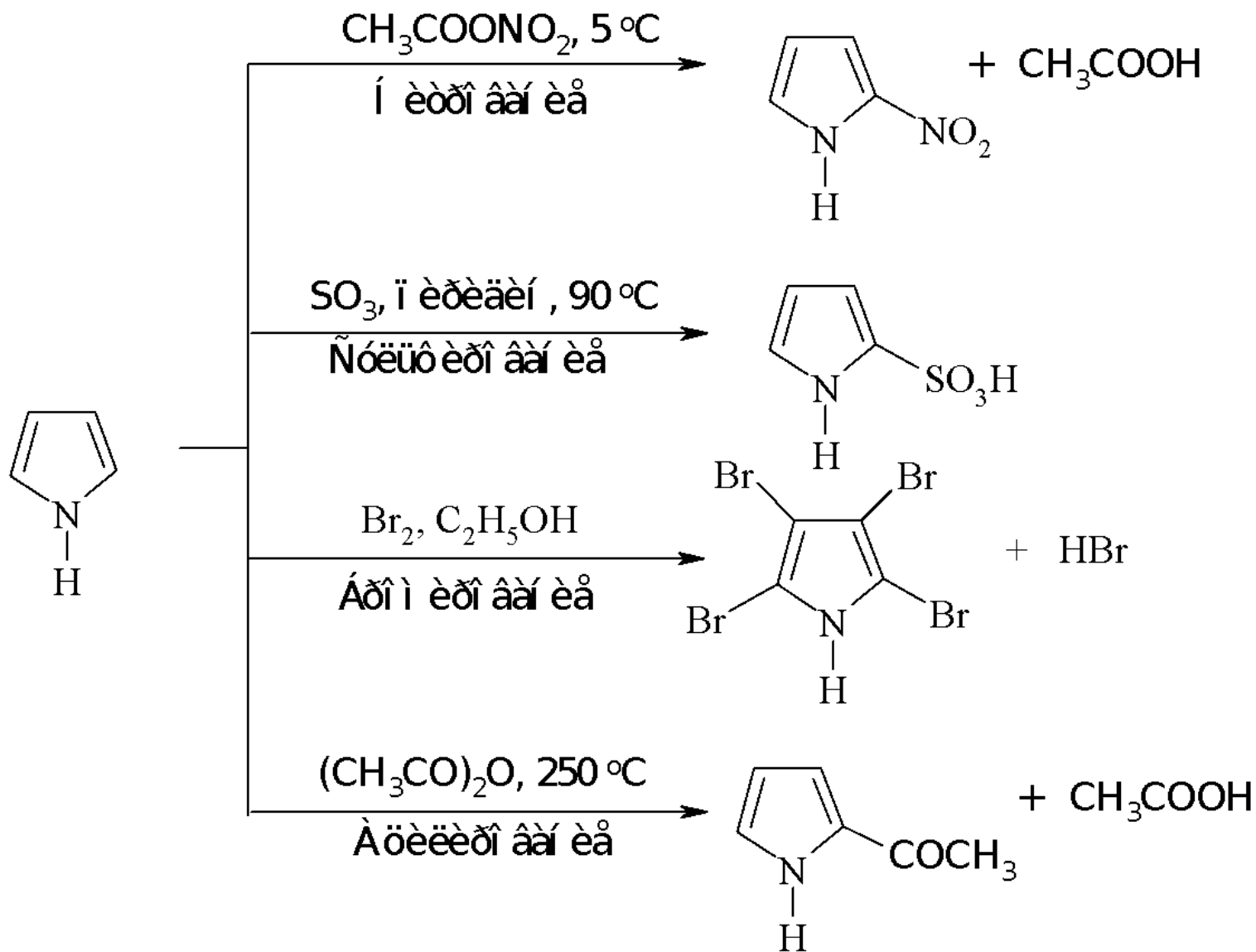
# Правила ориентации



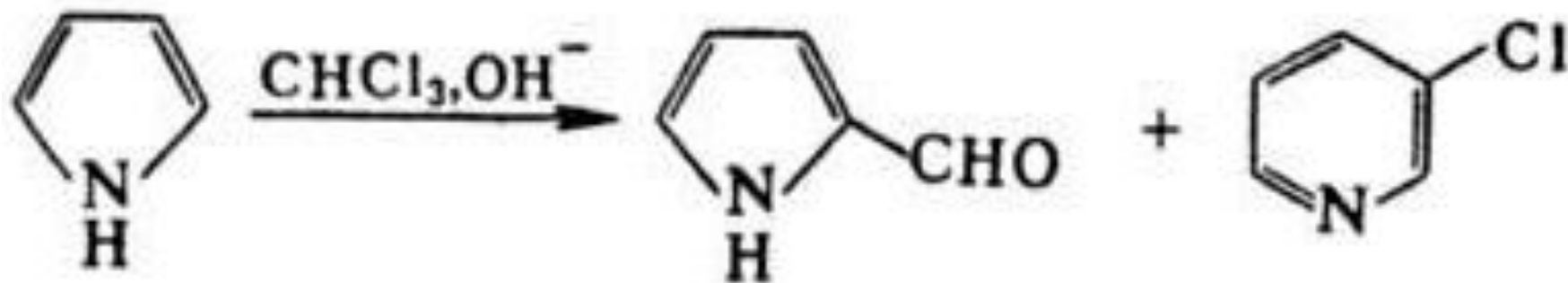
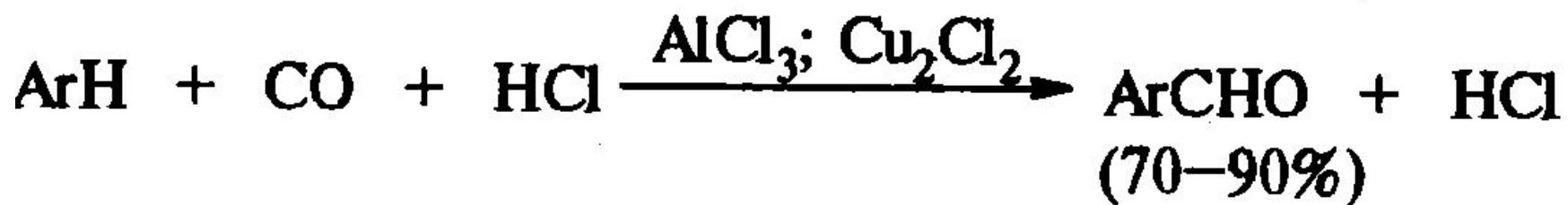
# Правила ориентации



# Электрофильное замещение

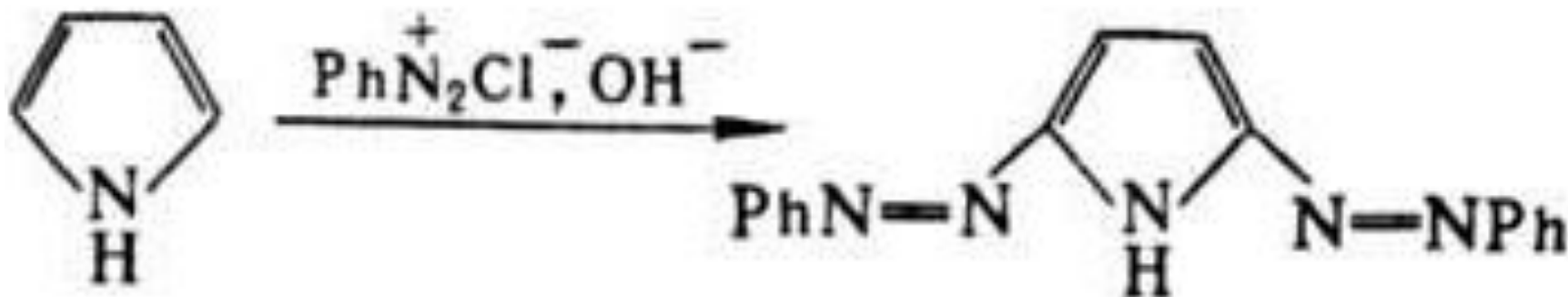


# Формилирование



# Реакции азосочетания

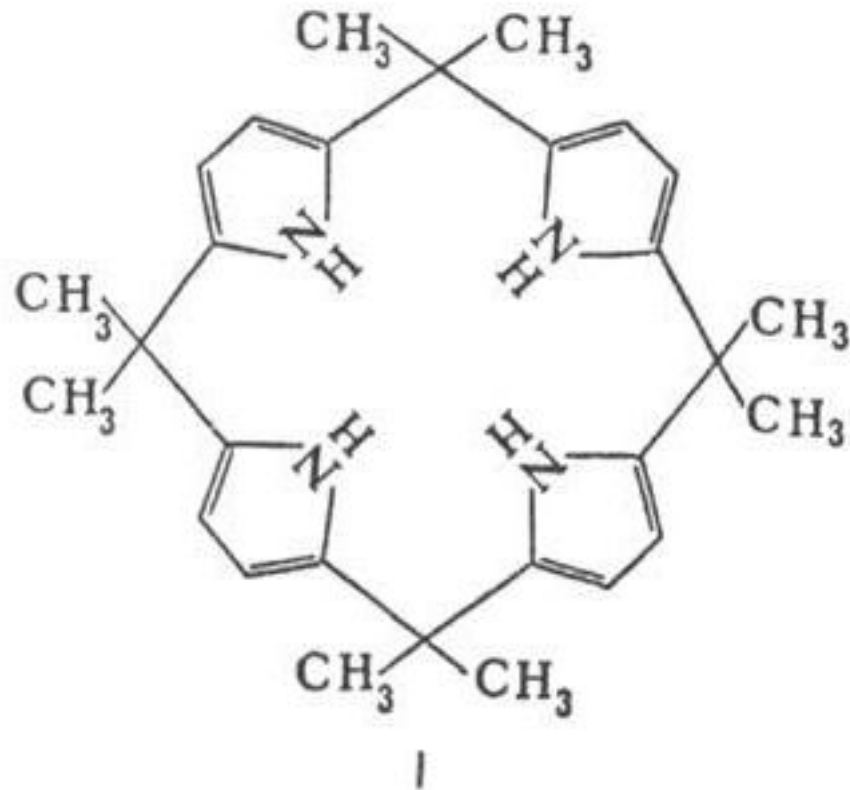
- В нейтральной или слабокислой среде  
- образование 2-азопроизводного
- В щелочных средах



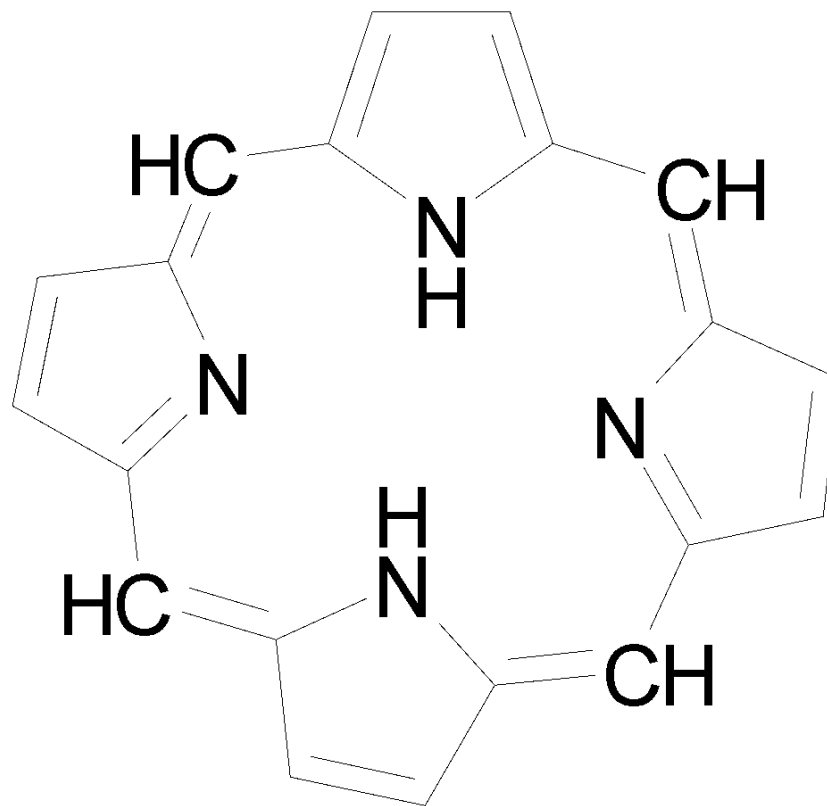


# Конденсация

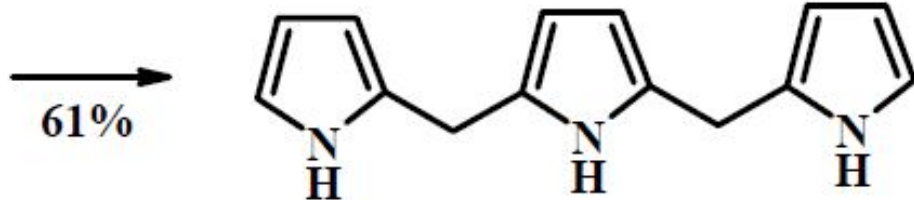
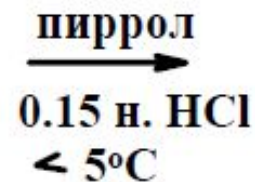
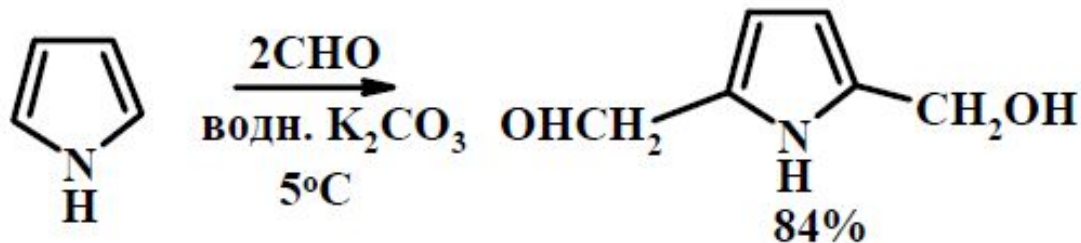
- С ацетоном в кислой среде пиррол образует циклический тетрамер



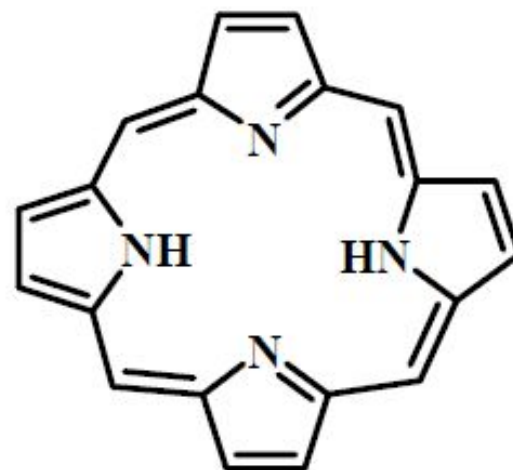
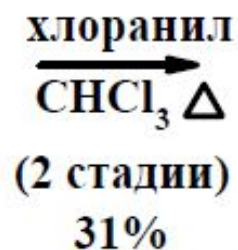
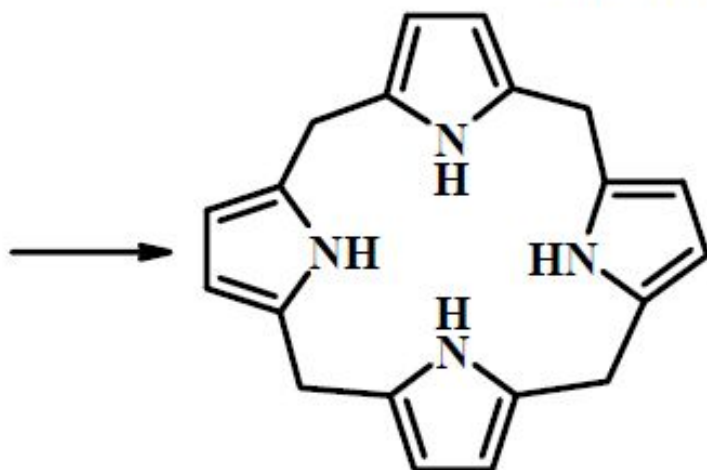
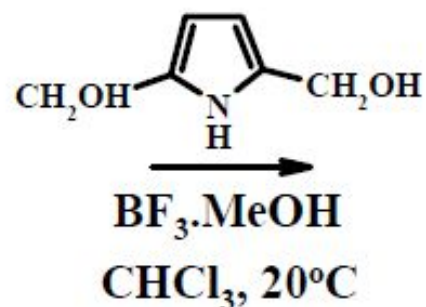
# Пиррол



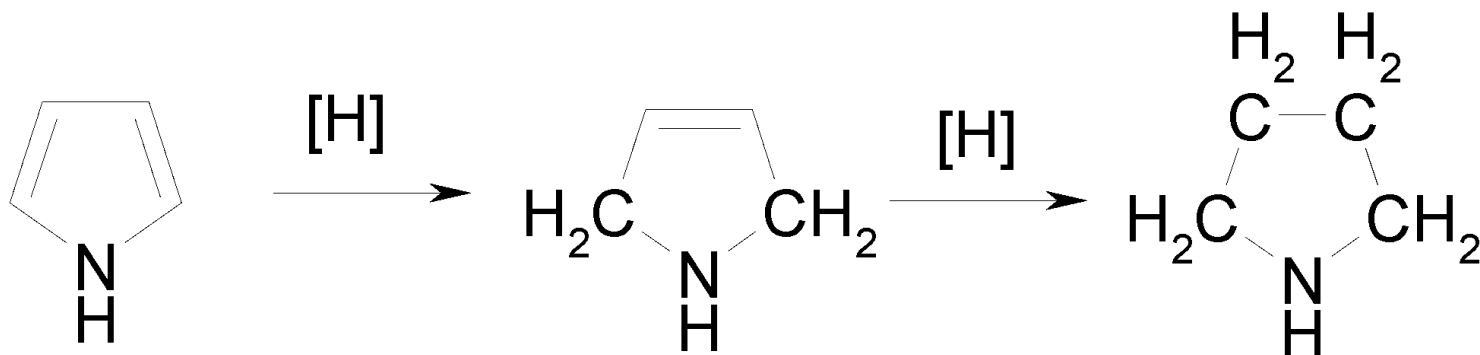
# Пиррол



трипирран



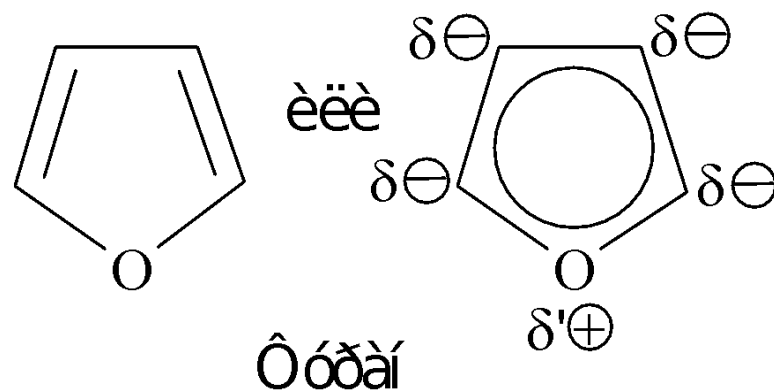
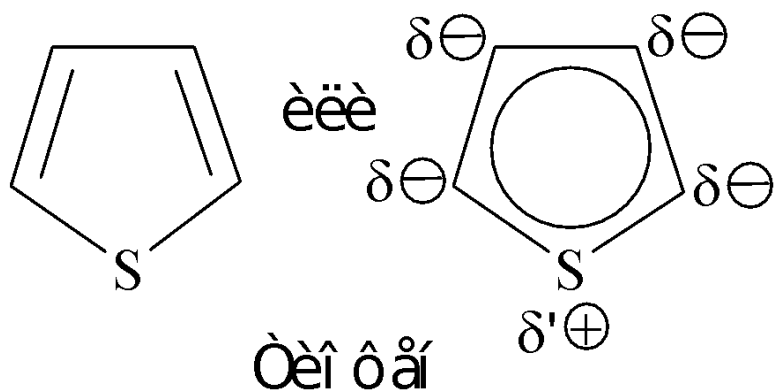
# Пиррол



Пирролин

Пирролидин

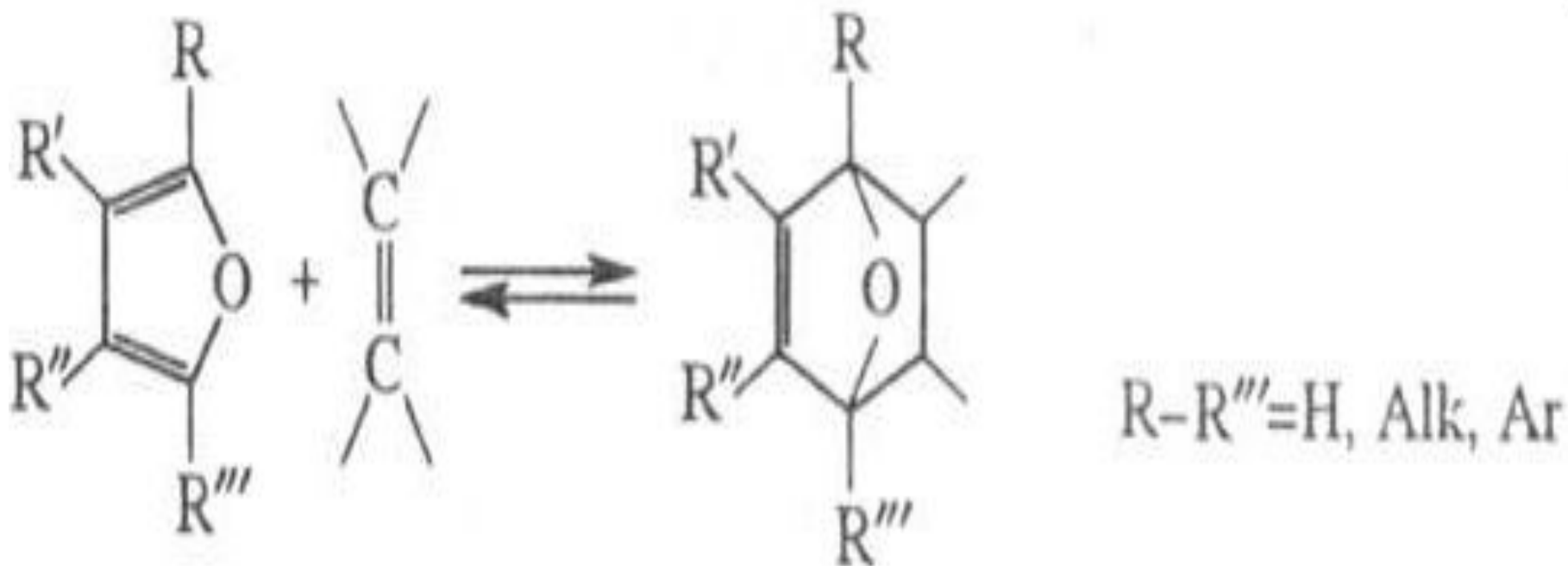
# Фуран и тиофен



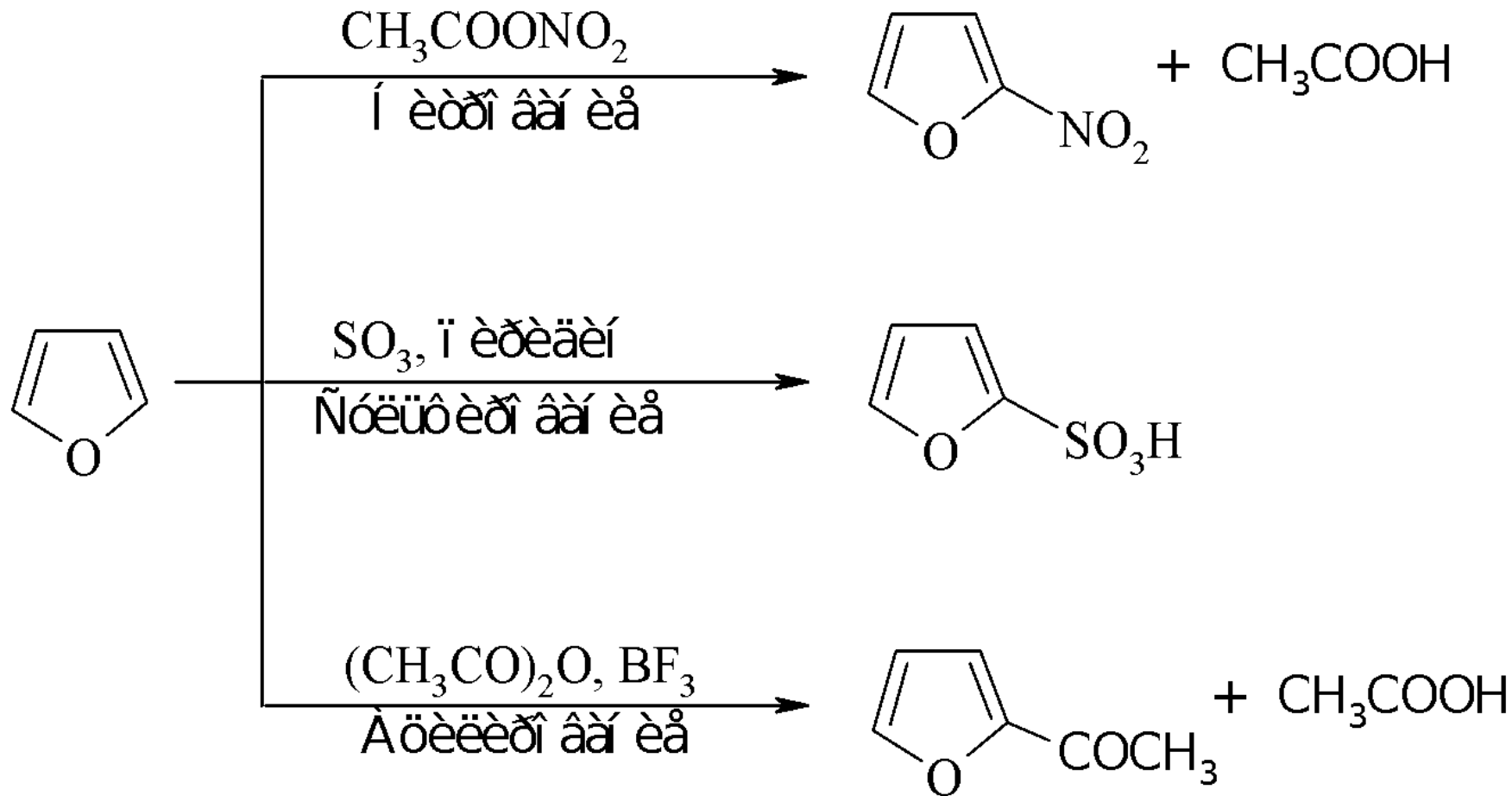
# Ароматический характер

- Усиливается от фурана к пирролу и далее к тиофену
- 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

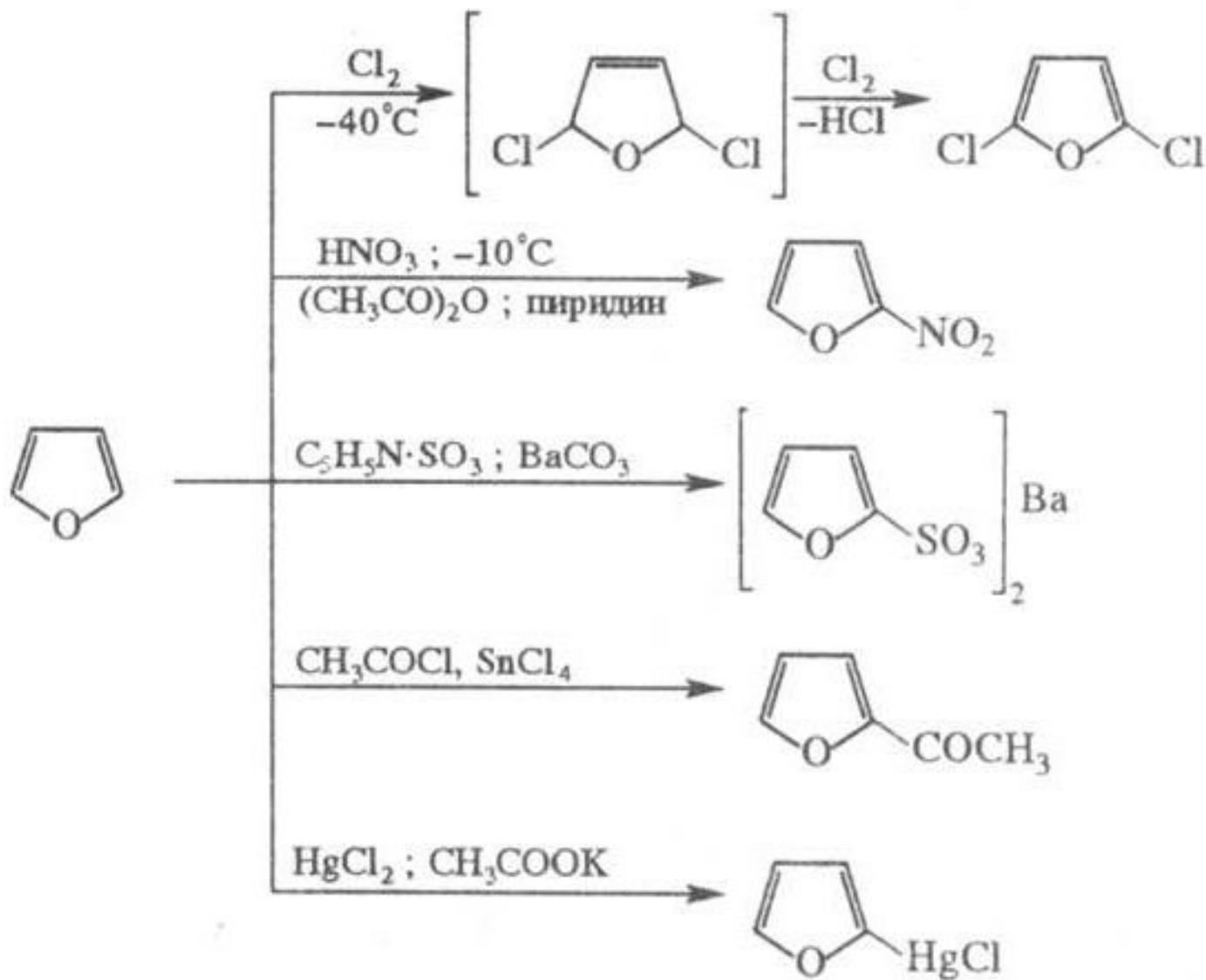


# Фуран

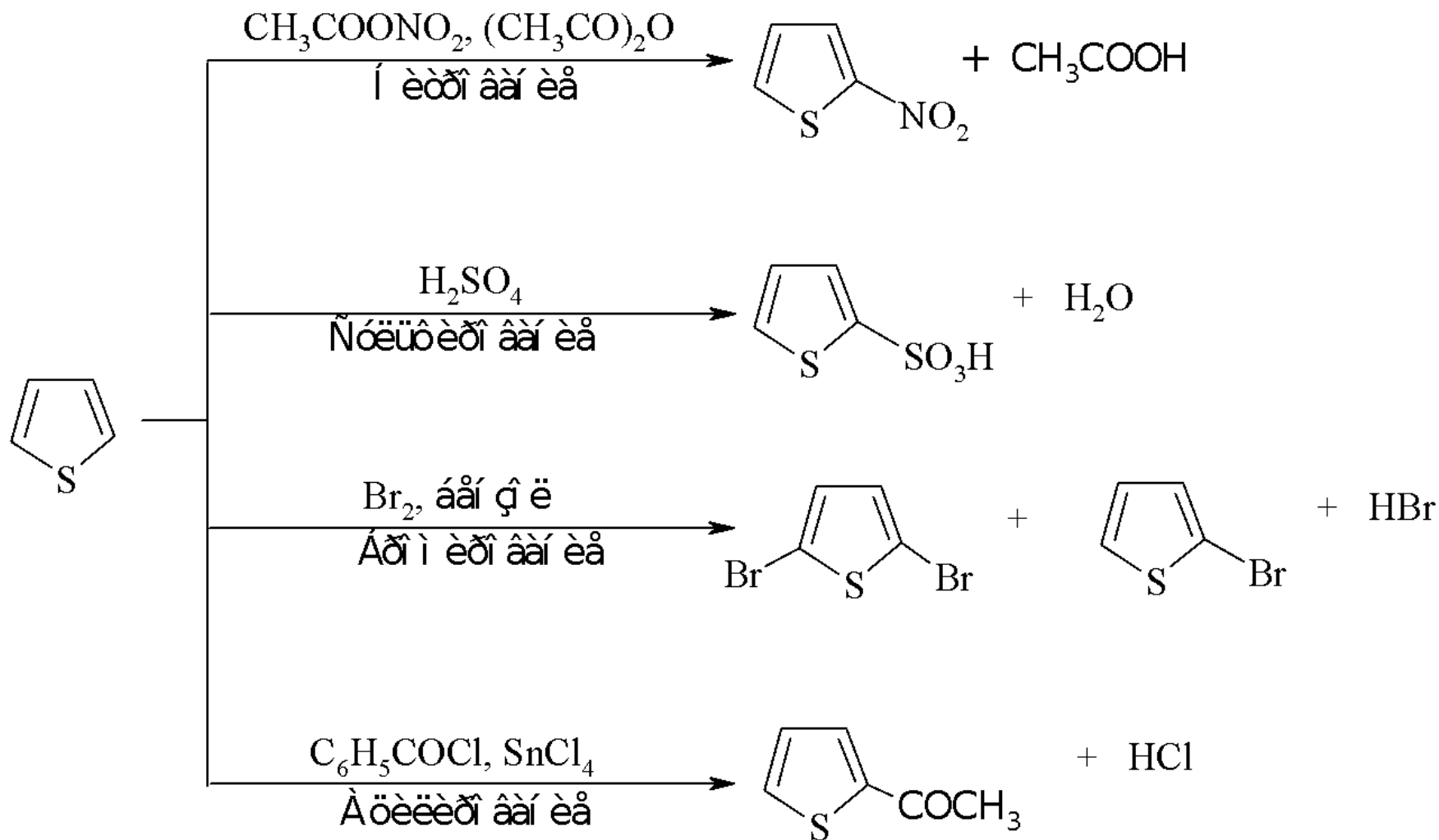




# Фуран

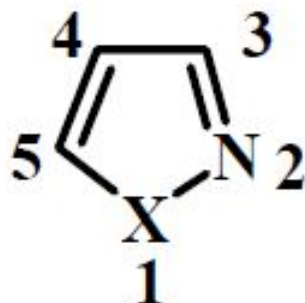


# Тиофен



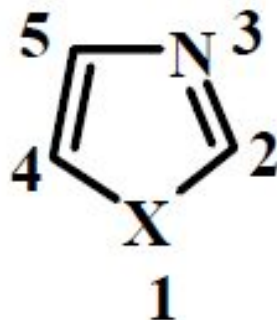
# ПЯТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ С ДВУМЯ ГЕТЕРОАТОМАМИ

## 1,2-Азолы



X = NH – пиразол, X=O – изоксазол, X=S – изотиазол

## 1.3-Азолы



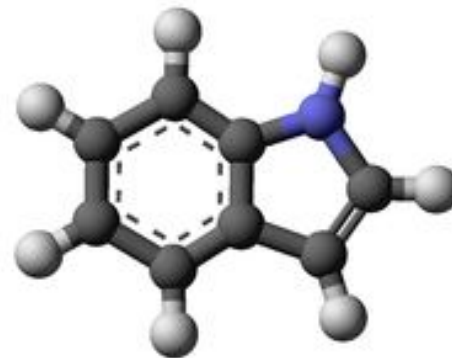
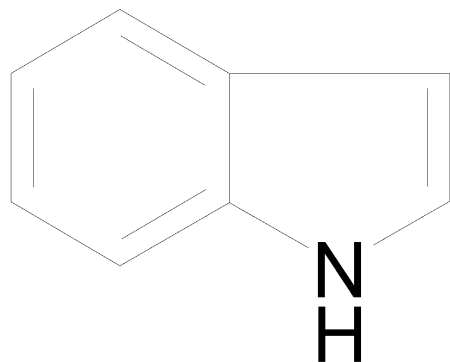
X = NH – имидазол, X = O – оксазол, X = S – тиазол

- $pK_a$
- Пиразол 2.5
- Имидазол 7.1

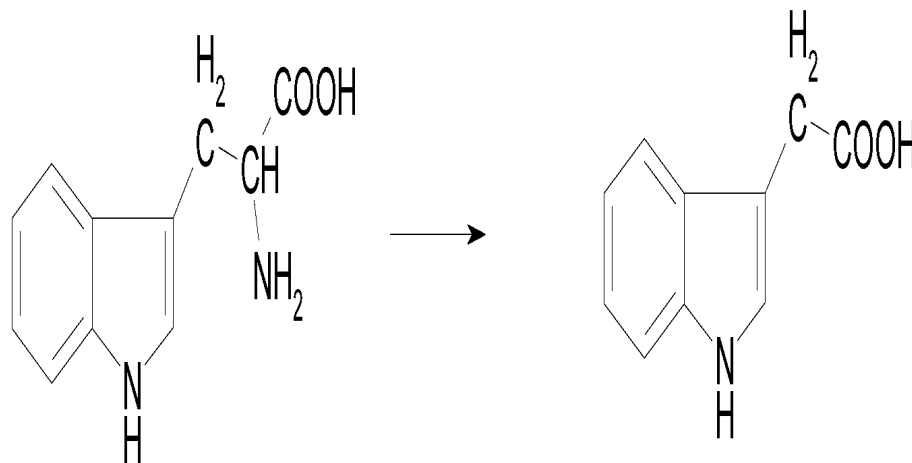
# Имидазол



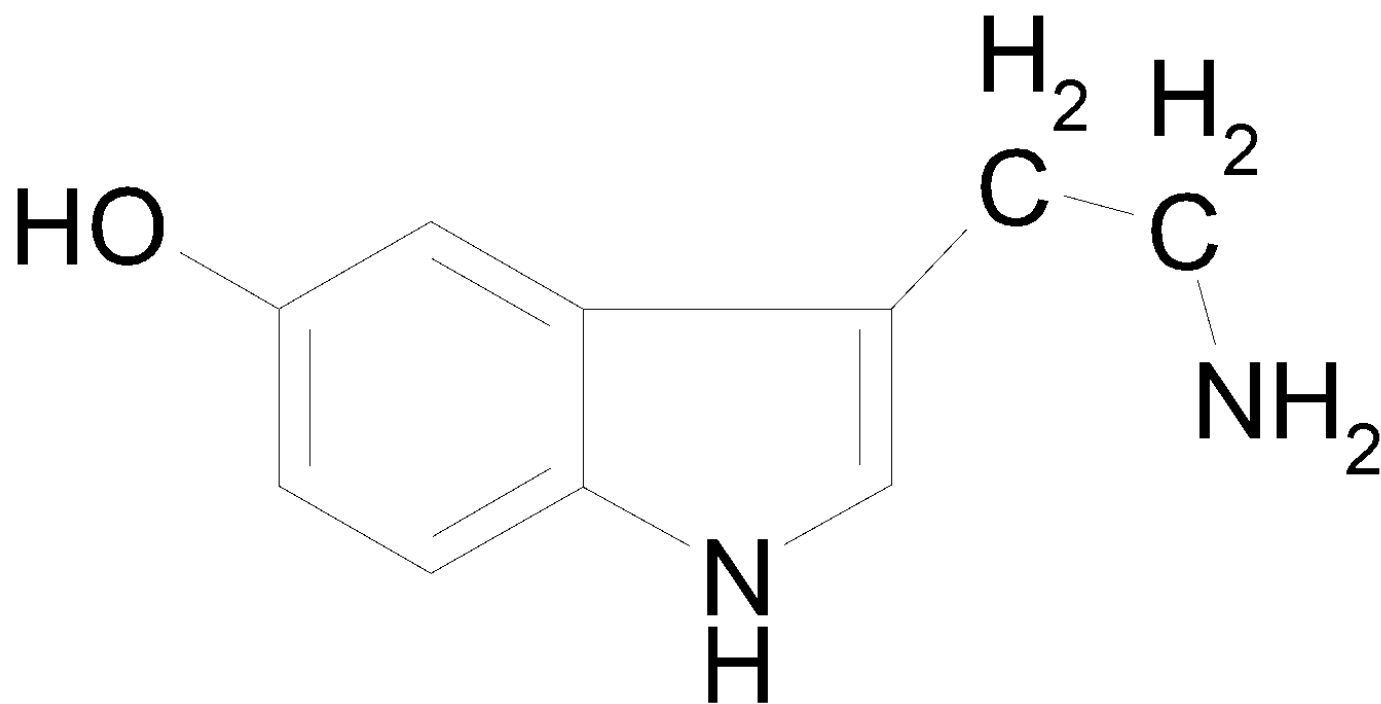
# Индол



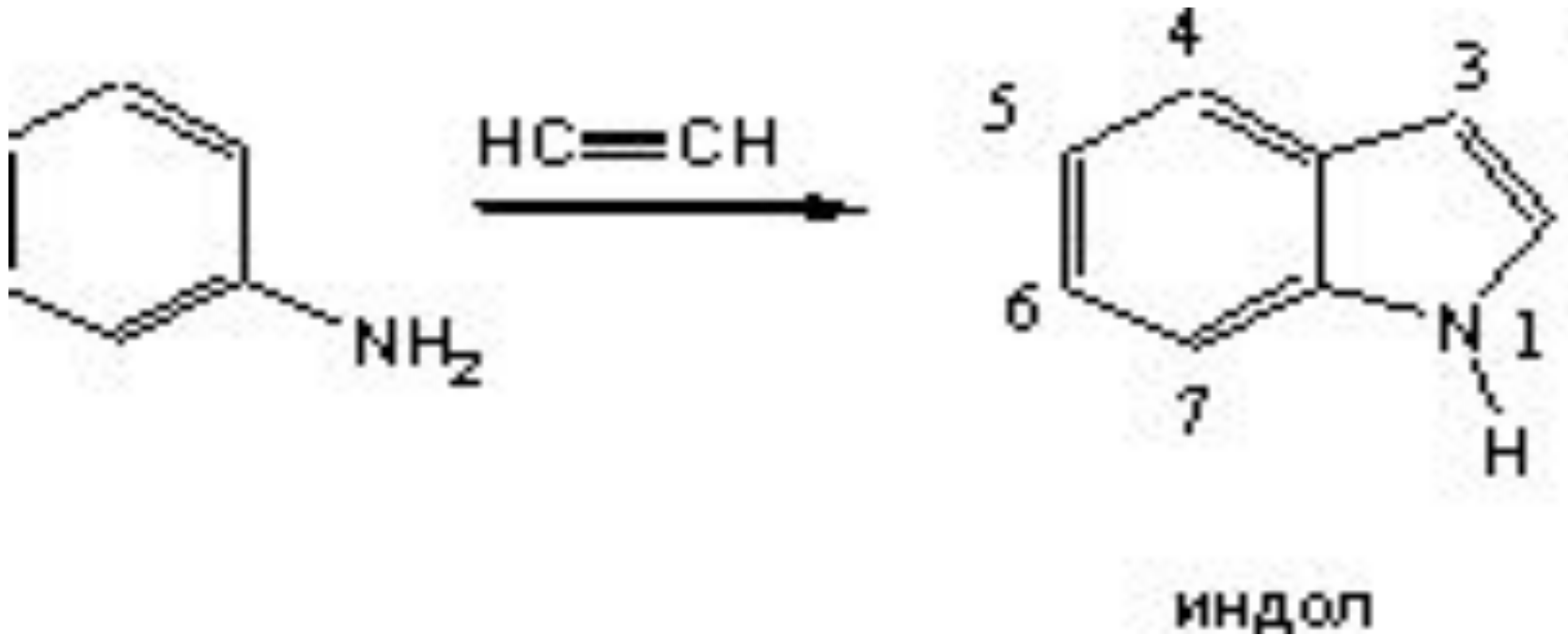
- **Триптофан** -  $\beta$ -(3-индолил)-аланин



# 5-Окситриптамин (*серотонин*)



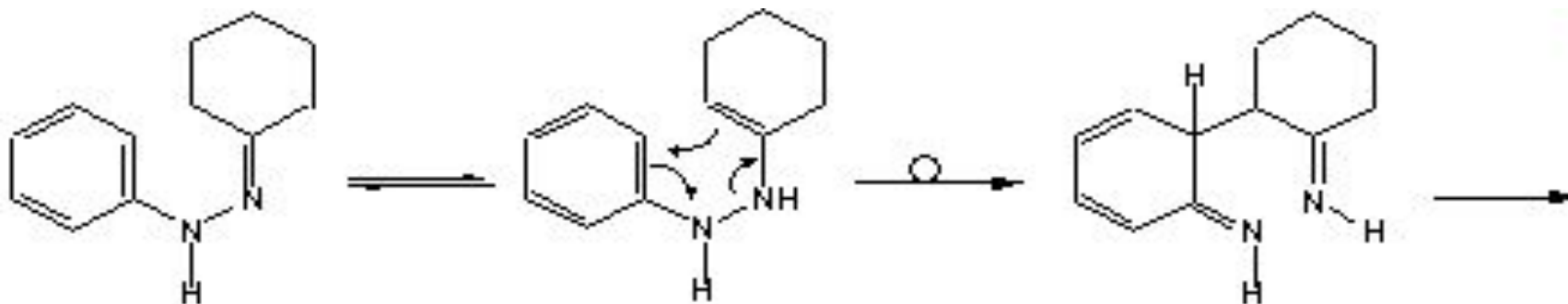
# Получение (Чичибабин)



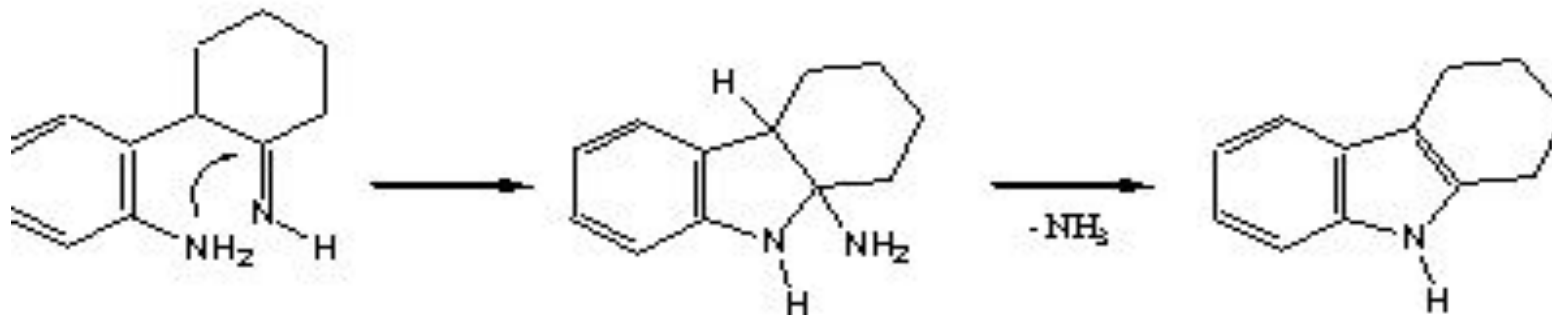


# Синтез Фишера

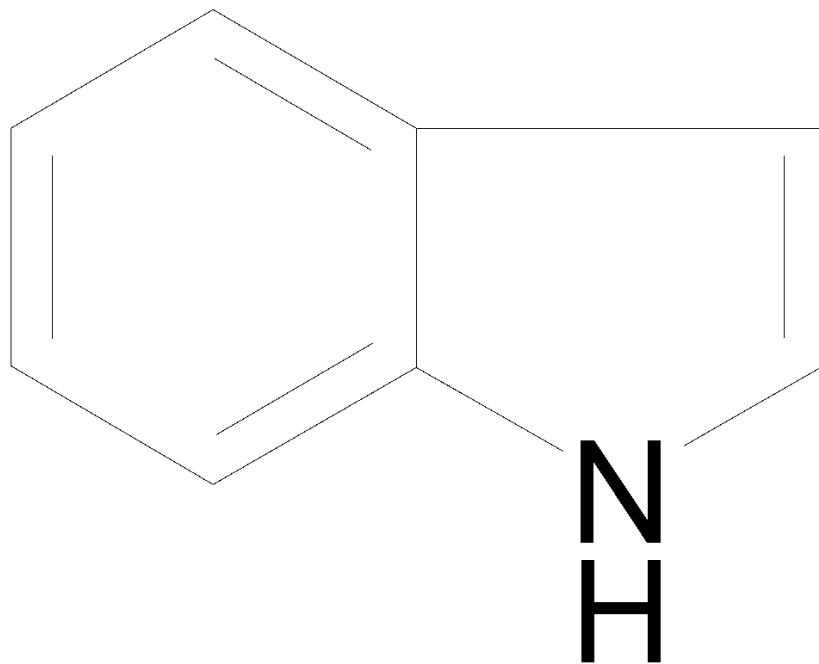
в присутствии кислотных катализаторов – хлористого цинка, трехфтористого бора, полифосфорной кислоты и др.



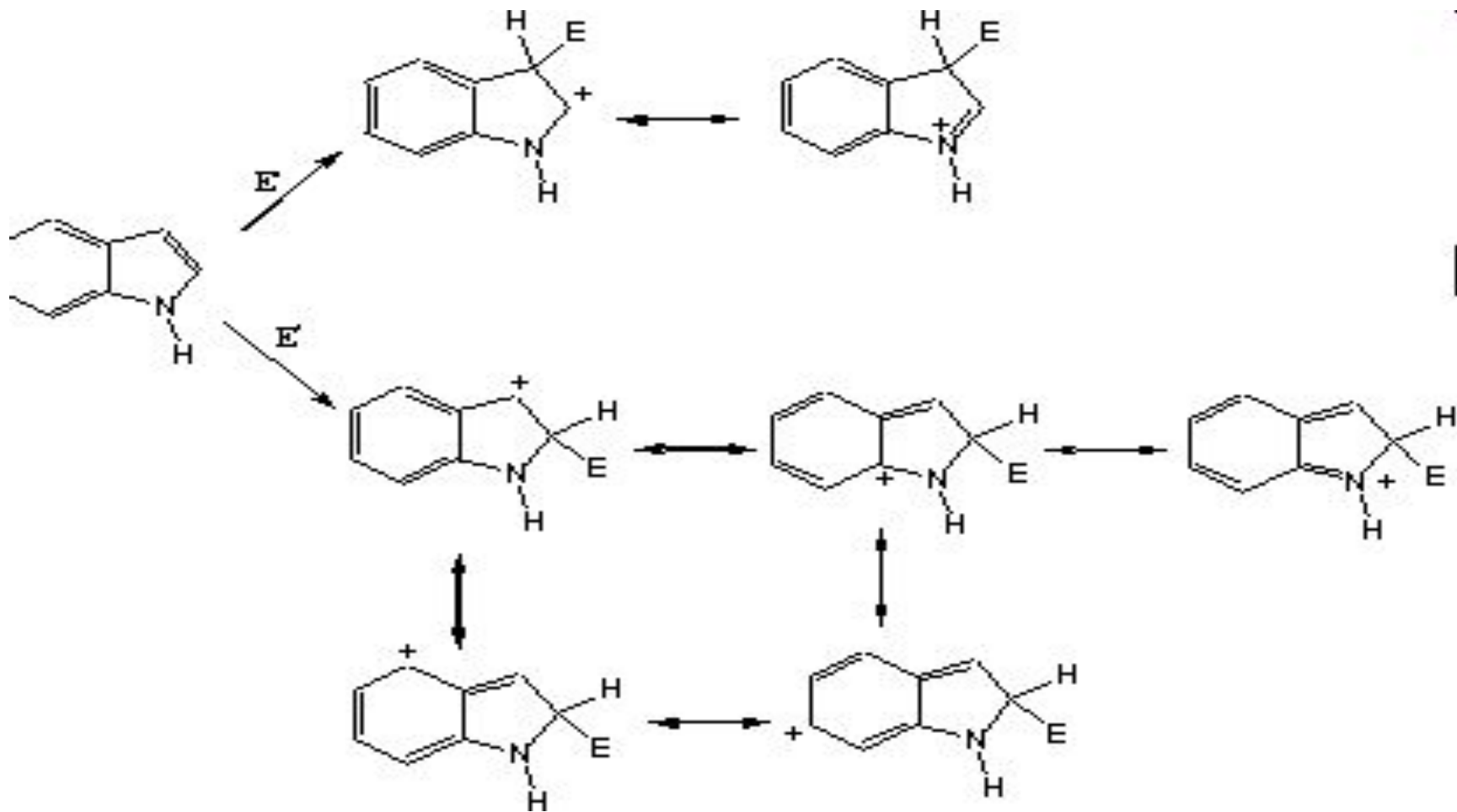
фенилгидразон  
циклогексанола



# Правила ориентации



# Электрофильное замещение в пиррольном кольце индола



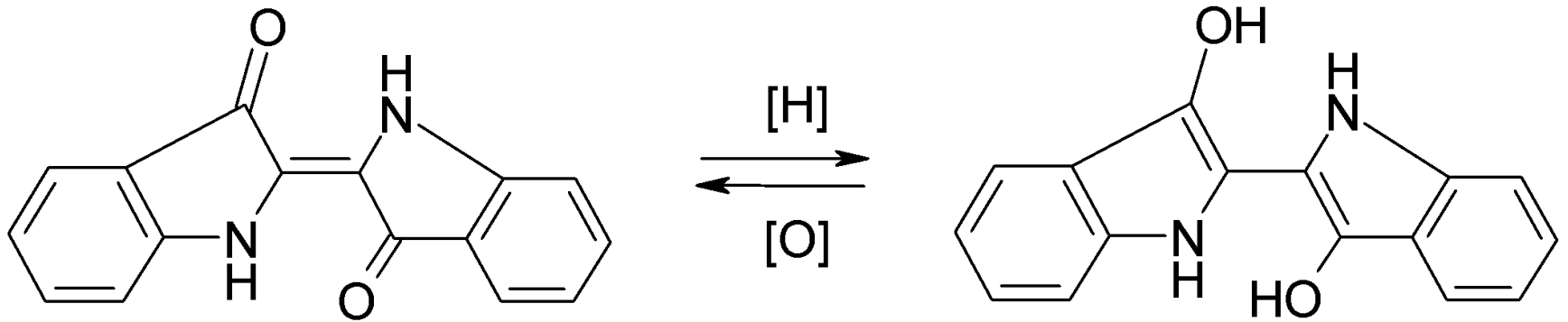
# Формилирование индола



# Электрофильное замещение

- **Нитрование** осуществляется бензоилнитратом
- **Сульфирование** – пиридинсульфотриоксидом
- Бромирование - диоксандибромидом,  
хлорирование -  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$

# Индиго - краситель



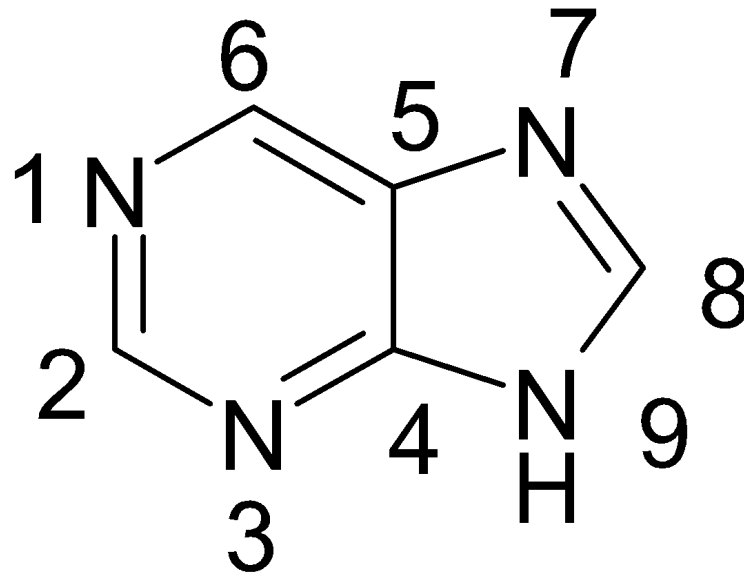
- Спектральные исследования и спектроскопия ЯМР имеют чрезвычайно важное значение для оценки степени ароматичности соединений

# УФ-спектроскопия

- Фуран – 200 нм
- Пиридазин – 340 нм



# Пурин



# Пурин

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

