

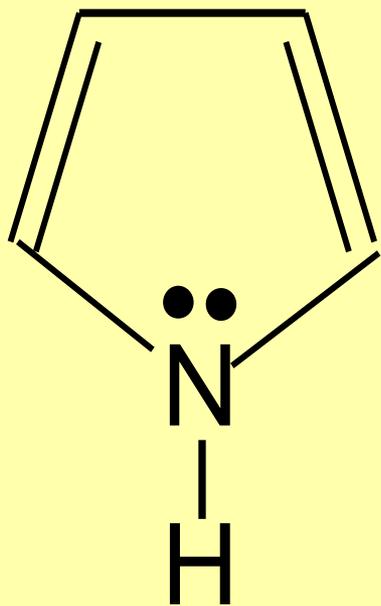
ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

доцент кафедры химии,
кандидат химических наук
Екатерина Константиновна Захарова

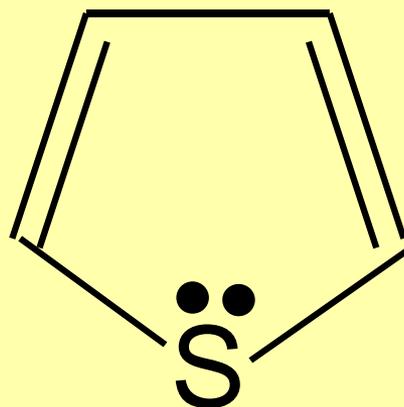
Гетероциклические соединения – это циклические соединения, в состав которых кроме атомов углерода входят один или несколько атомов других элементов (**гетероатомов**): **O, S, N.**

КЛАССИФИКАЦИЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

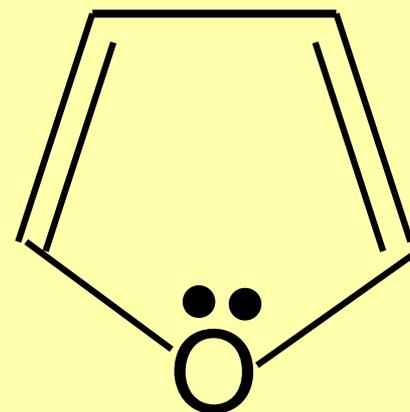
1. По природе гетероатома



Пиррол

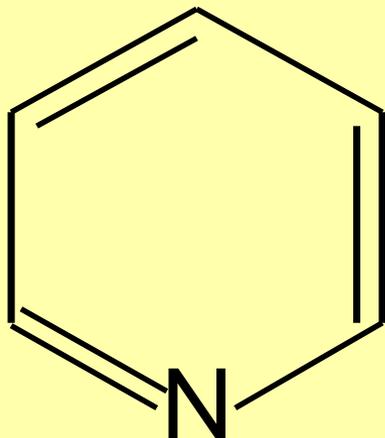


Тиофен

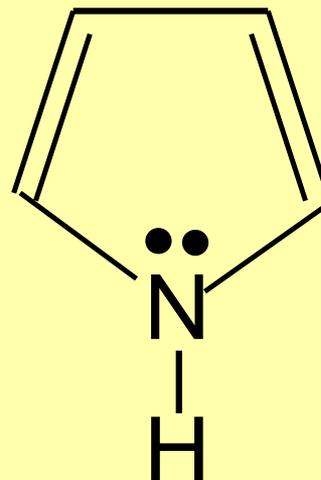


Фуран

2. По размеру цикла

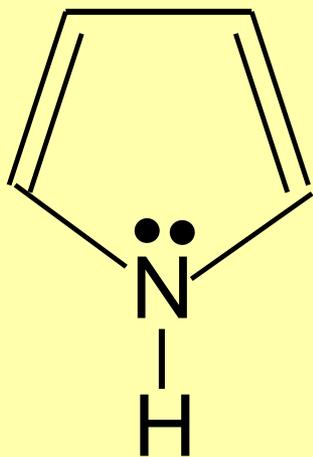


Пиридин

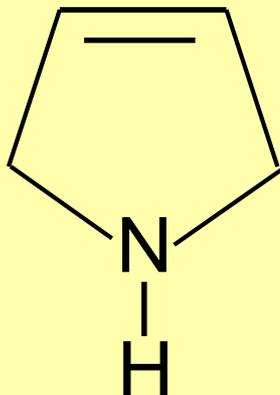


Пиррол

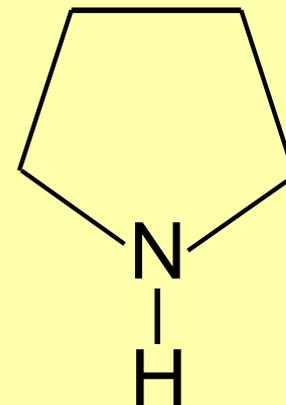
3. По степени насыщенности цикла



Пиррол

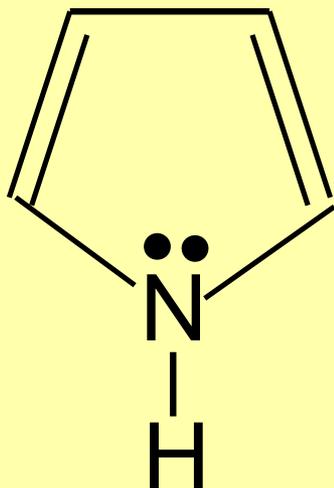


Пирролин

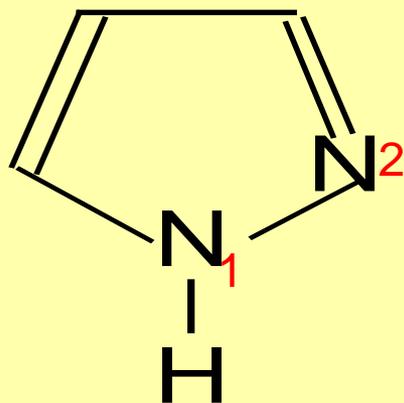


Пирролидин

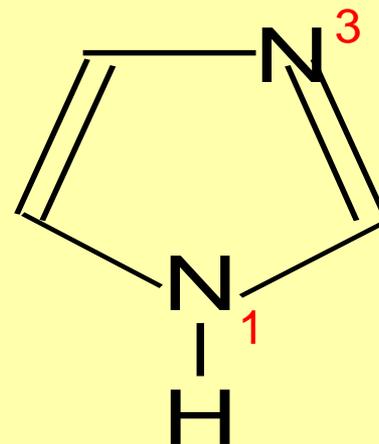
4. По числу гетероатомов и их взаимному расположению



Пиррол

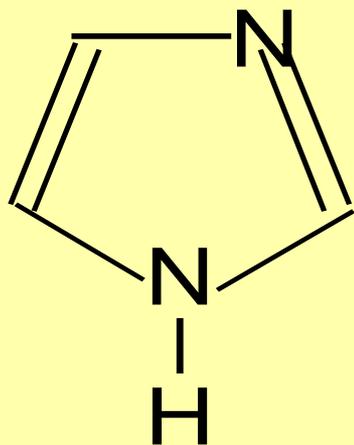


Пиразол

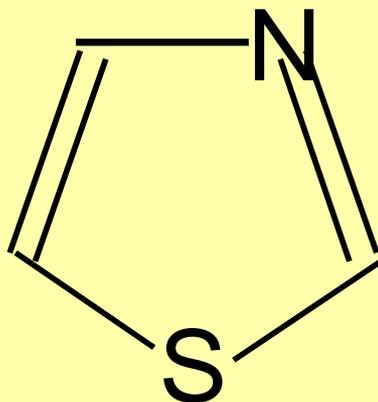


Имидазол

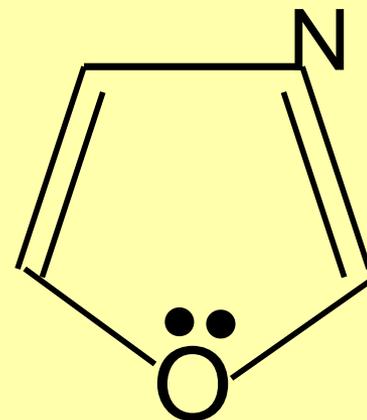
5. С одинаковыми или разными гетероатомами



Имидазол

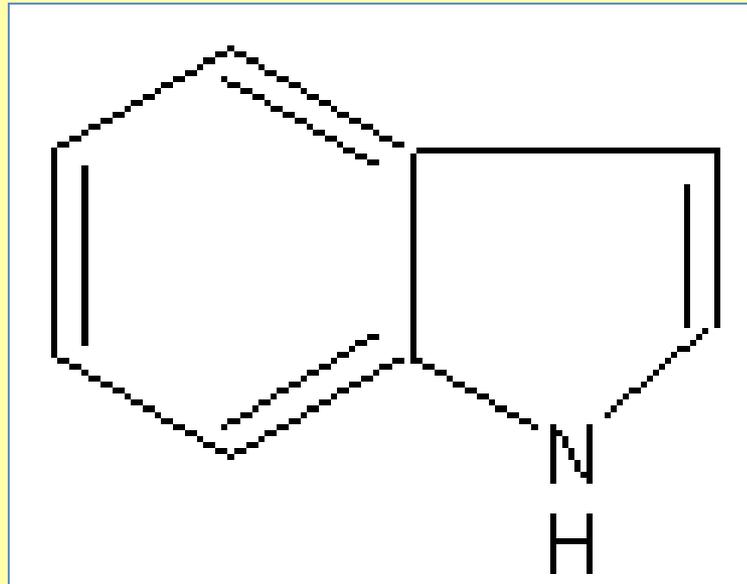


Тиазол

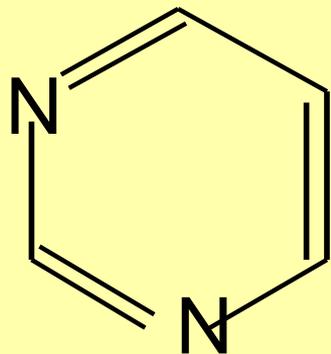


Оксазол

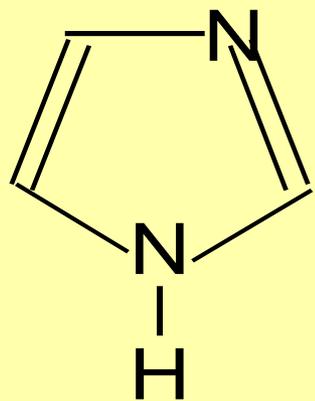
6. По числу циклов



Индол

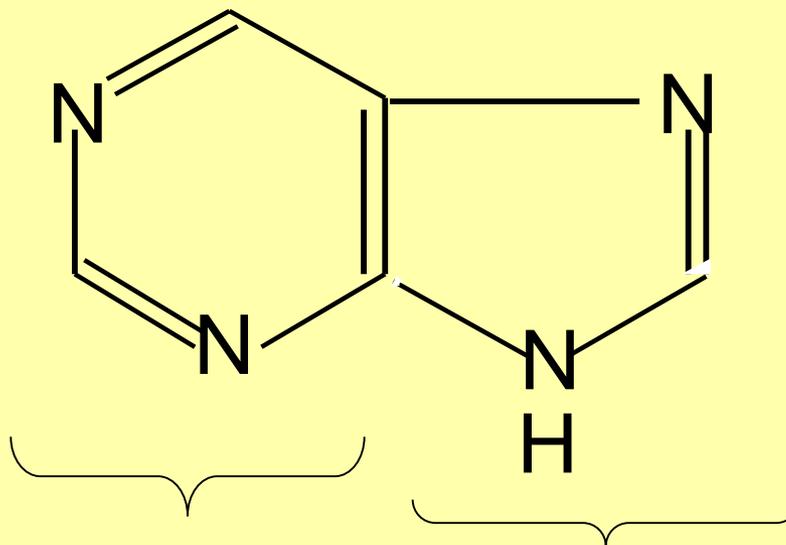


Пиримидин



Имидазол

Пурин

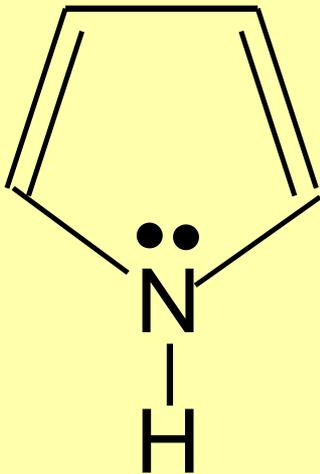


Ядро
пиримидина

Ядро
имидазола

7. По кислотно-основным свойствам

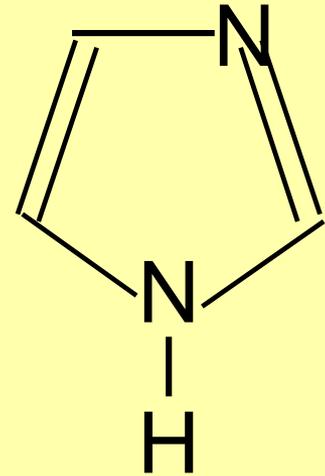
кислотные



основные



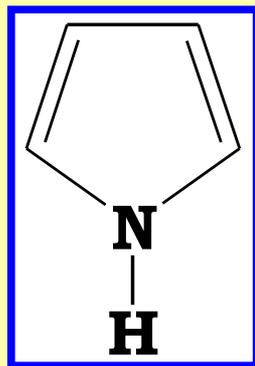
амфотерные



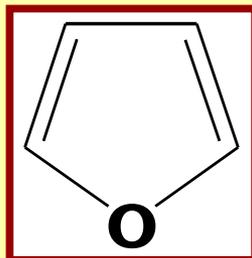
ПЯТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ

π – избыточные системы

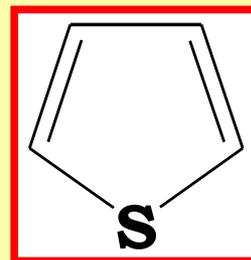
пиррол



фуран



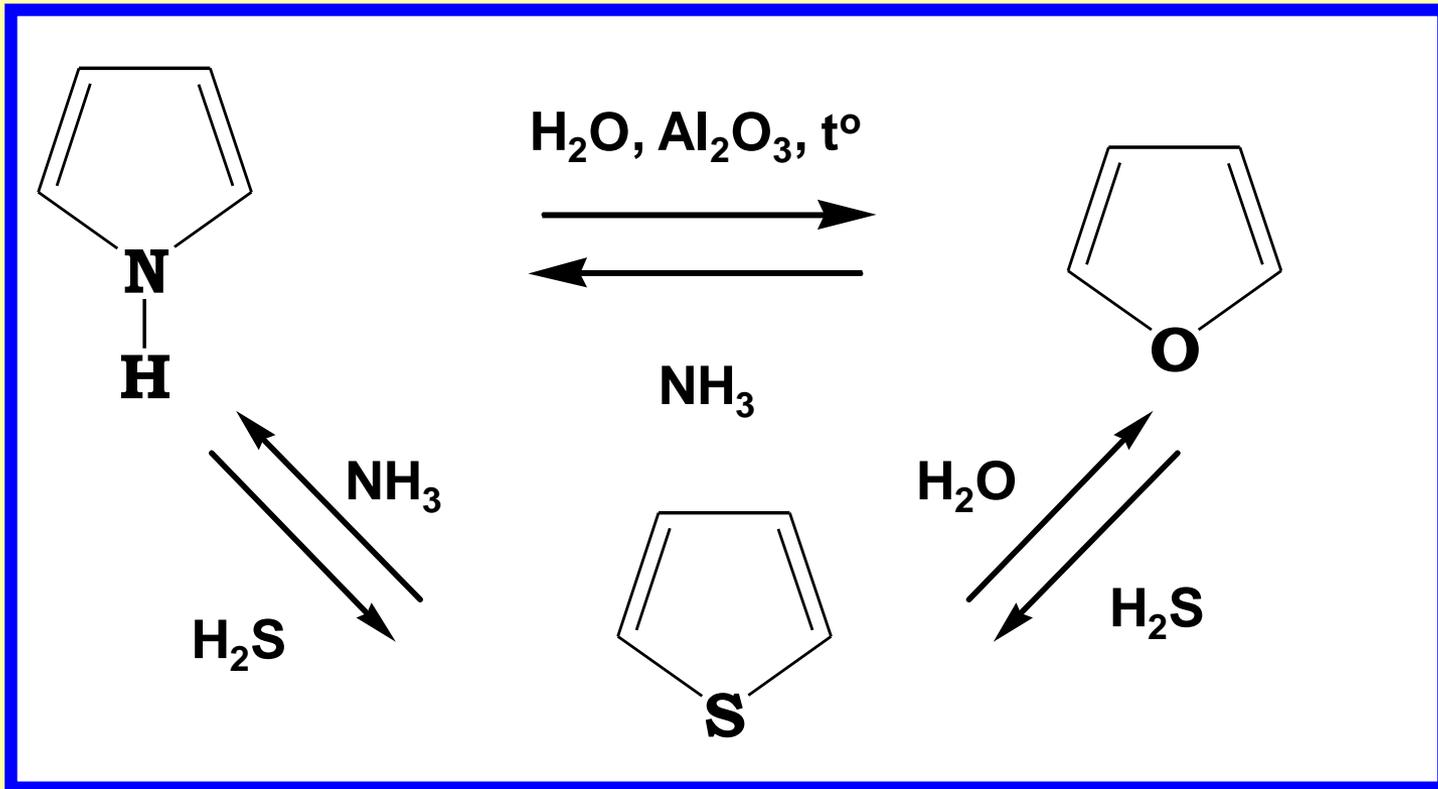
тиофен

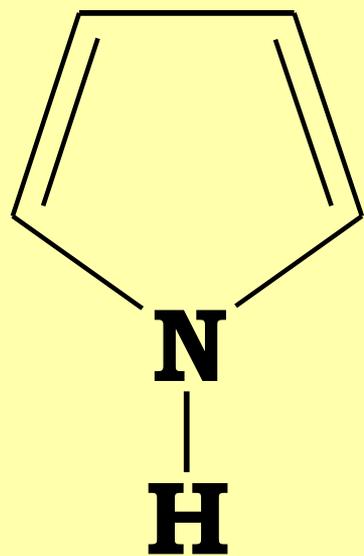


ДОКАЗАТЕЛЬСТВА АРОМАТИЧНОСТИ

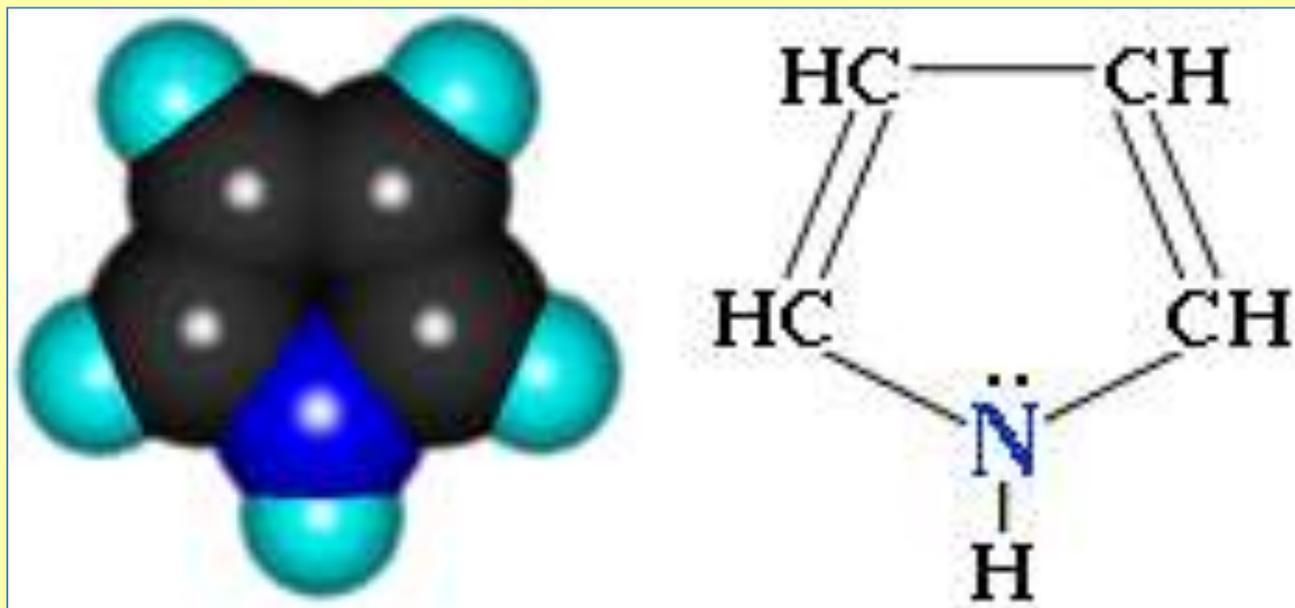
- 1) Замкнутые циклические плоские скелеты (атомы углерода и азота в sp^2 гибридизации)
- 2) $4n + 2 = 4 \times 1 + 2 = 6 (\bar{e})$

ГЕНЕТИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ



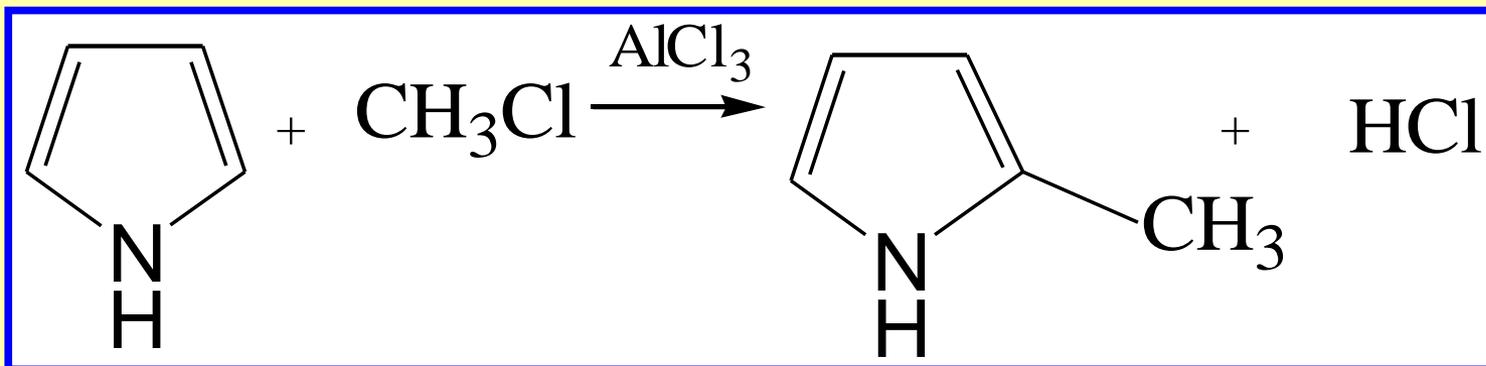


ПИРРОЛ



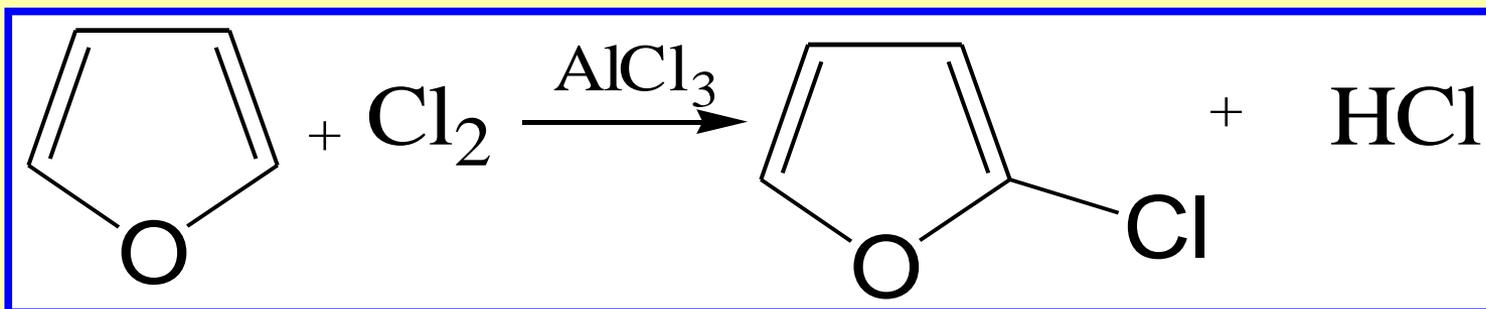
1. РЕАКЦИИ S_E

а) алкилирование



α-метилпиррол

б) галогенирование

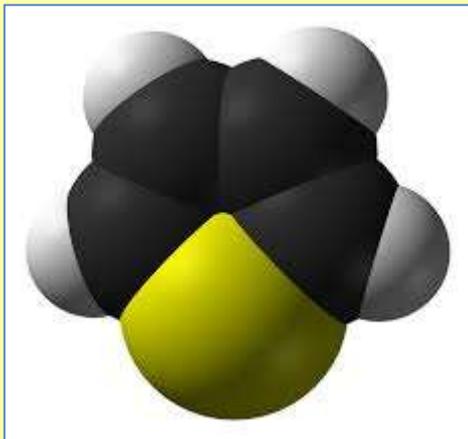


α-хлорфуран

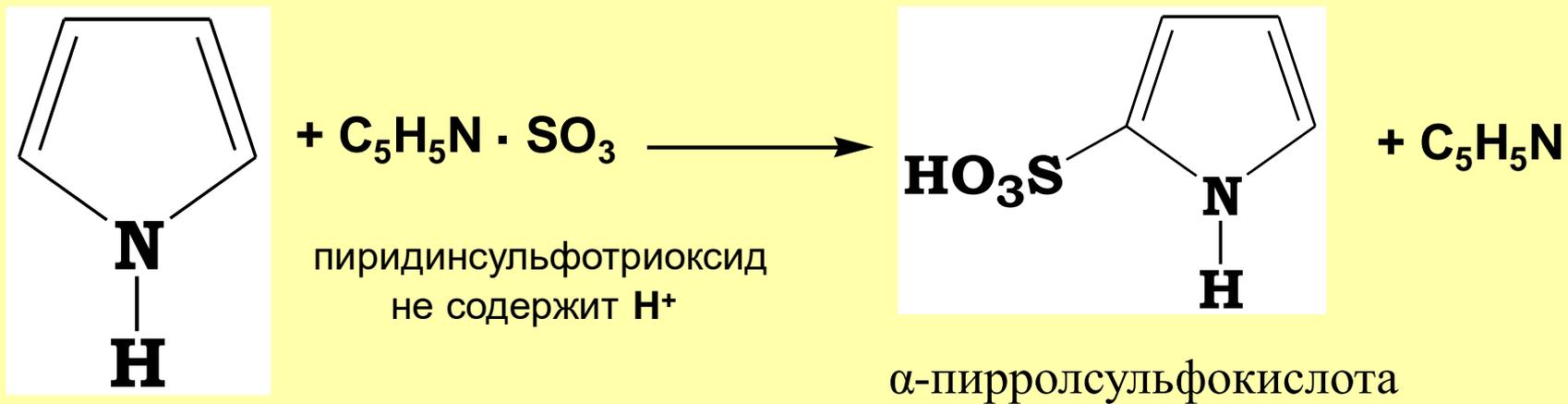
Пиррол и **фуран** обладают свойствами ацидофобности (т.е. разрушаются в кислой среде).

Реагент не должен содержать H^+

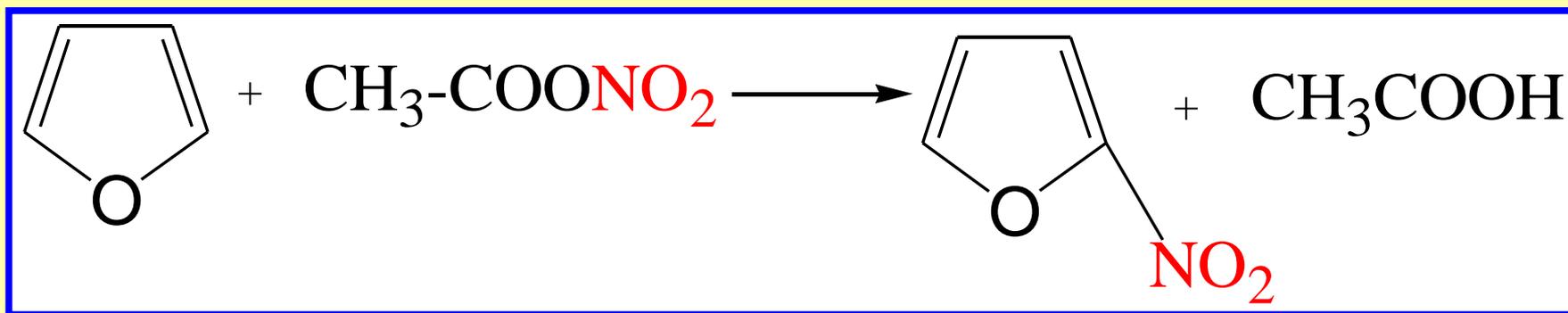
Тиофен – более ароматичен, не боится кислоты.



в) сульфирование



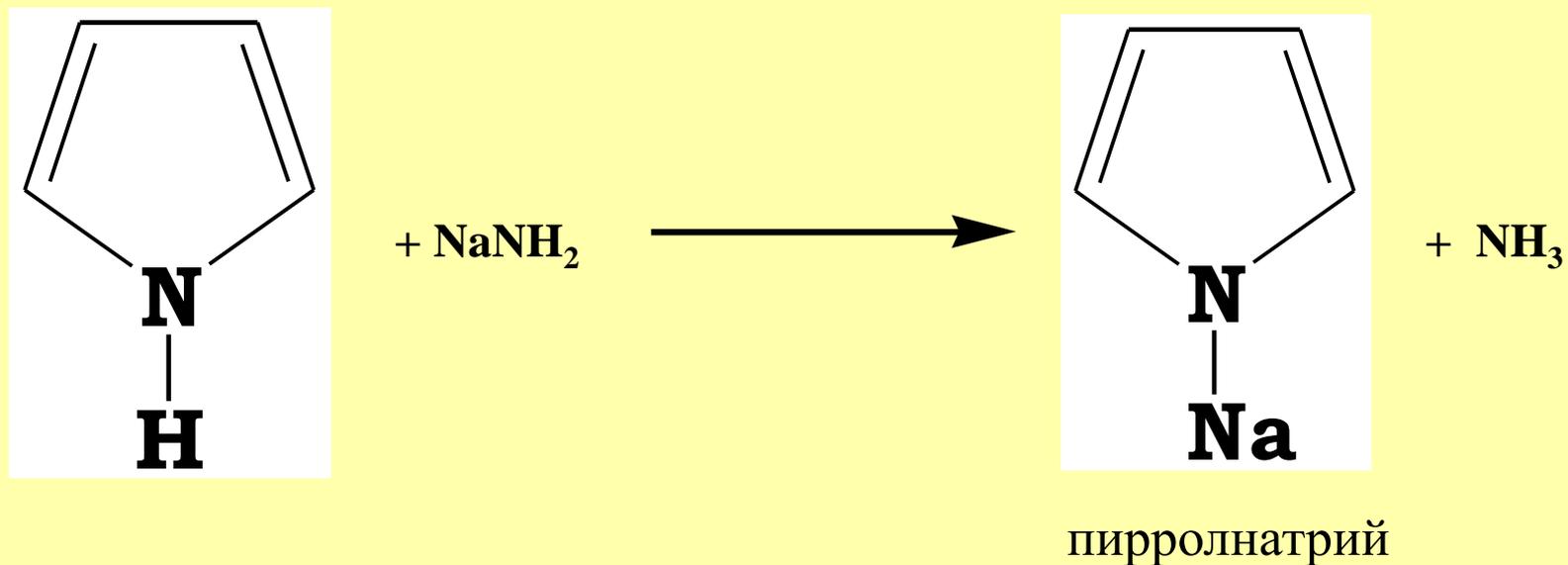
г) нитрование



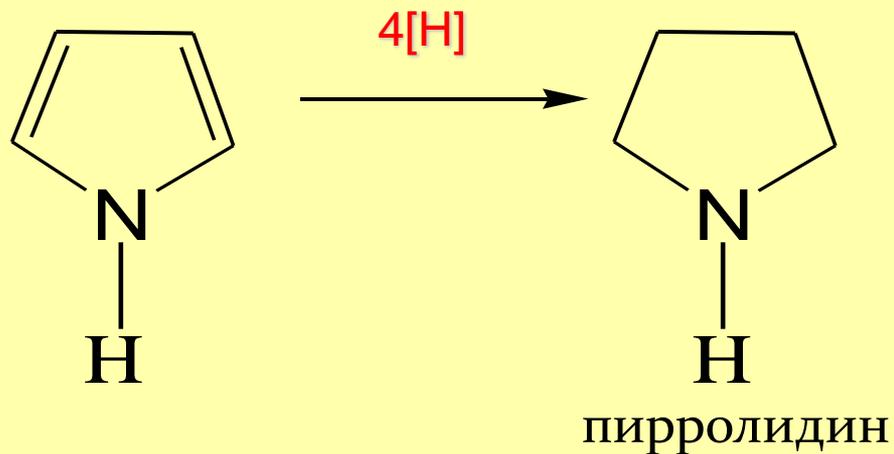
ацетилнитрат
не содержит H^+

α -нитрофуран

2. СЛАБОКИСЛЫЕ СВОЙСТВА (H ЗАМЕЩАЕТСЯ НА Me, ОБРАЗУЮТСЯ СОЛИ)

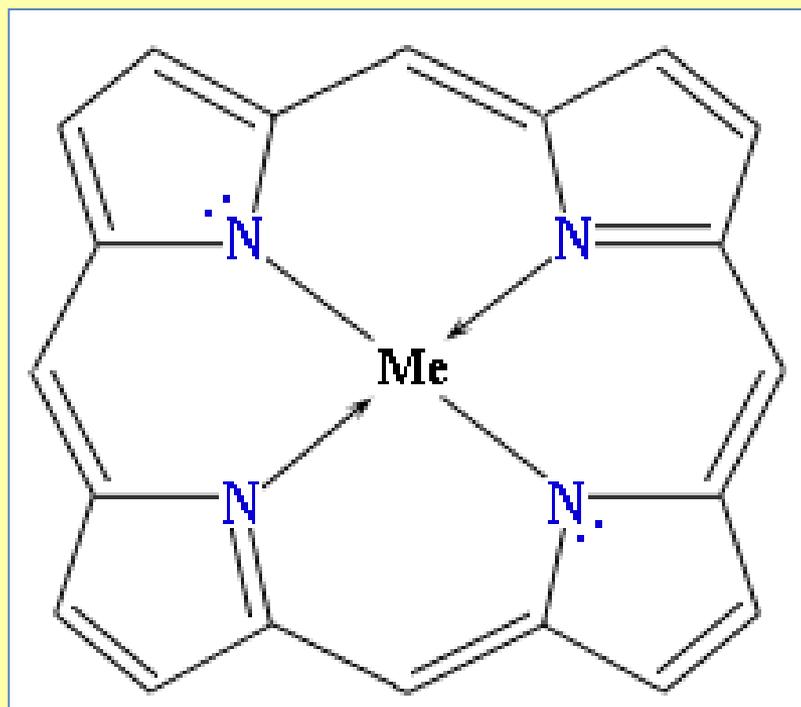


3. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПИРРОЛА:



Входит в состав лекарственных средств, некоторых алкалоидов, α -аминокислоты пролина.

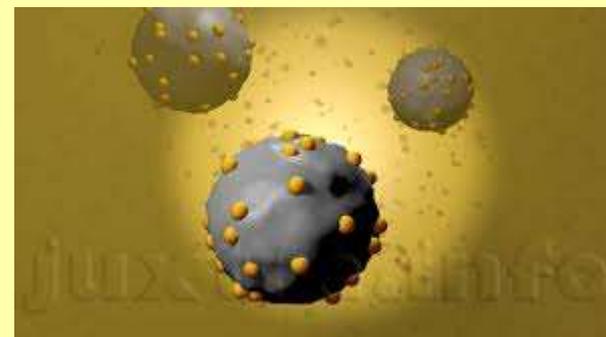
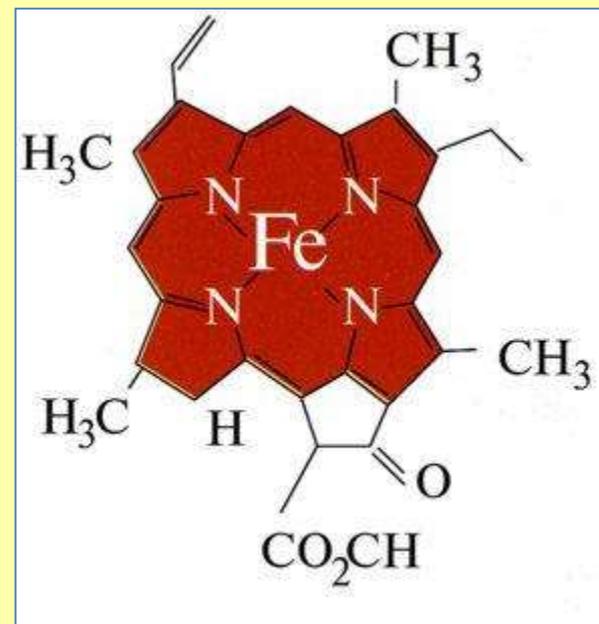
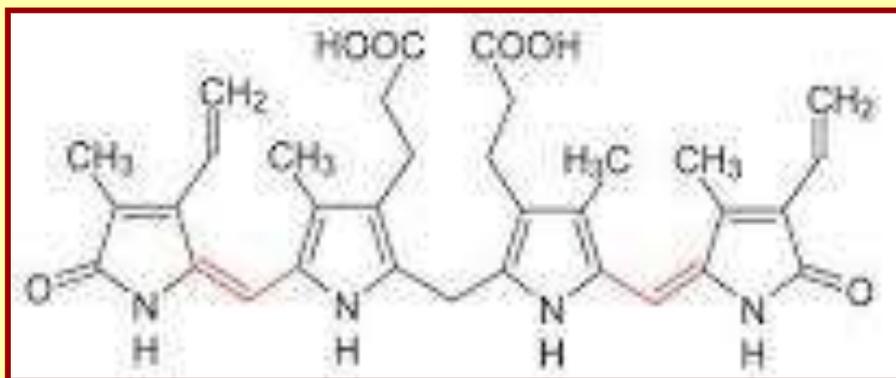
ПОРФИН



где Me – металл (Fe в гемоглобине, Mg в хлорофилле, Co в витамине B12).

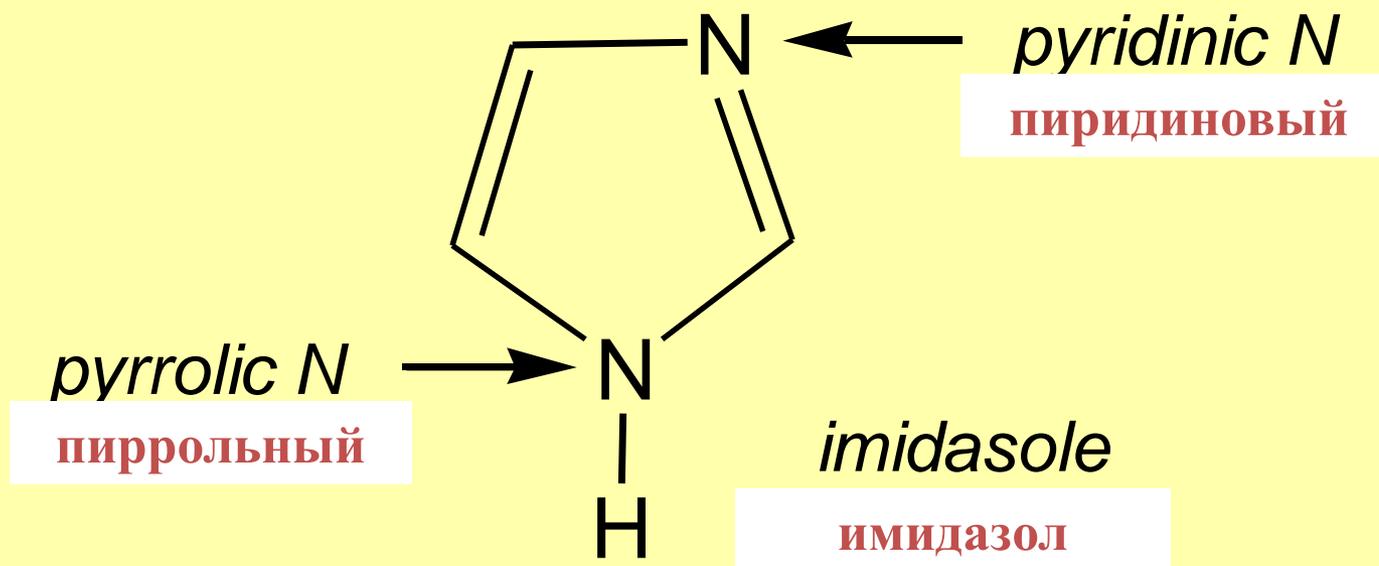
Билирубин имеет
оранжевую окраску.

Билирубины - пигменты желчи



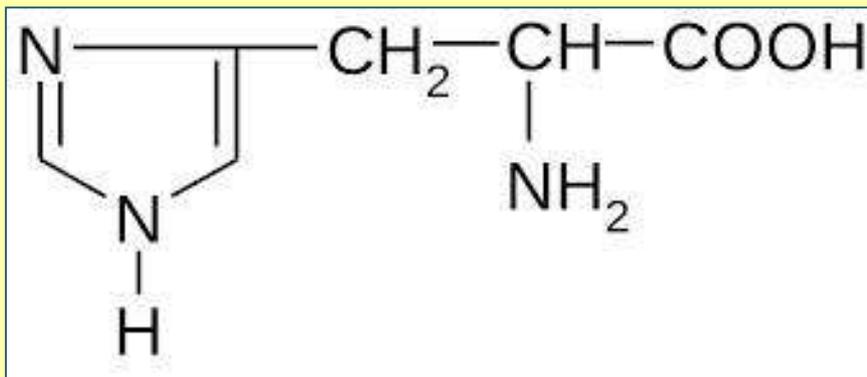
ПЯТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ С ДВУМЯ И БОЛЕЕ ГЕТЕРОАТОМАМИ

ИМИДАЗОЛ



БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ИМИДАЗОЛА

Гистидин

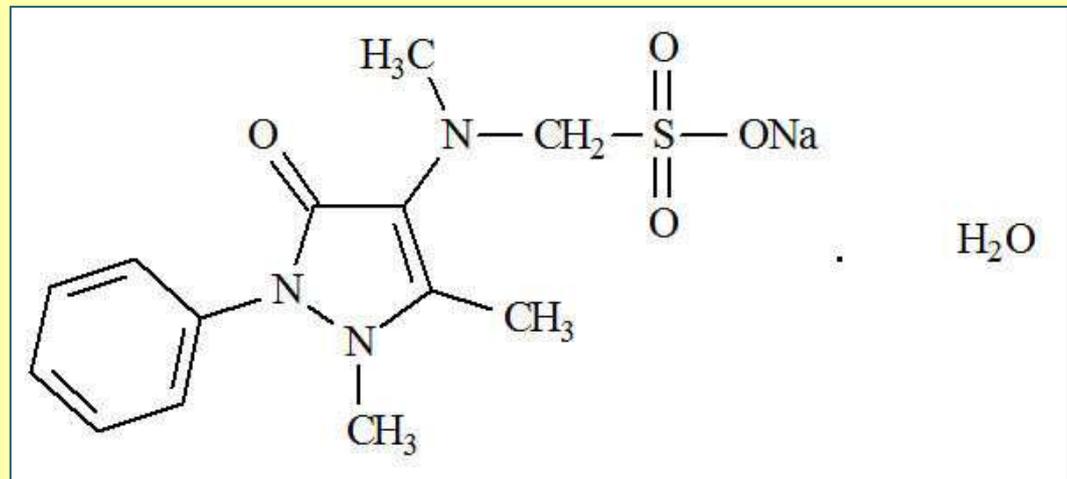


Гистамин

ПИРАЗОЛ

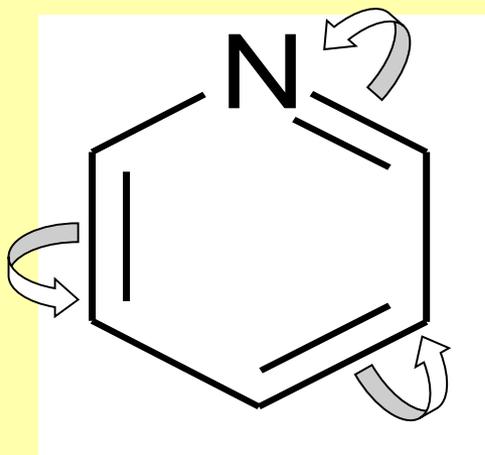


пиразол



ШЕСТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ

π - НЕДОСТАТОЧНЫЕ СИСТЕМЫ



ПИРИДИН C_5H_5N

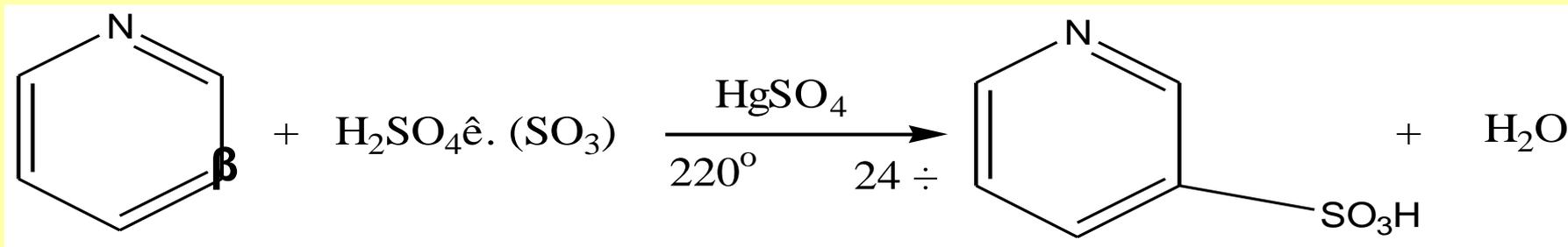
-CH- заменили на -N= (в молекуле бензола C_6H_6)

Доказательства ароматичности:

- 1) Плоский скелет из σ -связей, N – в SP^2
- 2) π - \bar{e} облако замкнуто, содержит $4 \times 1 + 2 = 6 \bar{e}$ (правило Хюккеля)

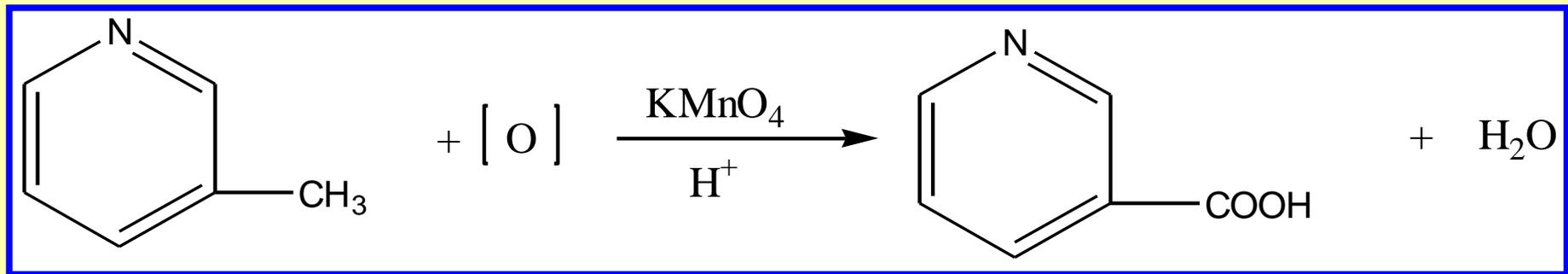
1. РЕАКЦИИ S_E

а) сульфирование



β – пиридинсульфо кислота -
антиметаболит,
структурный аналог –
 β – пиридинкарбоновой
кислоты.
(витамина PP)

ОКИСЛЕНИЕ ГОМОЛОГОВ

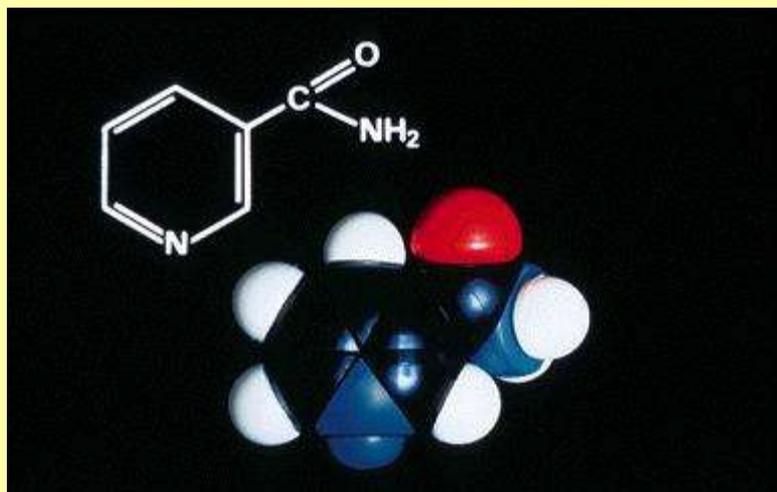
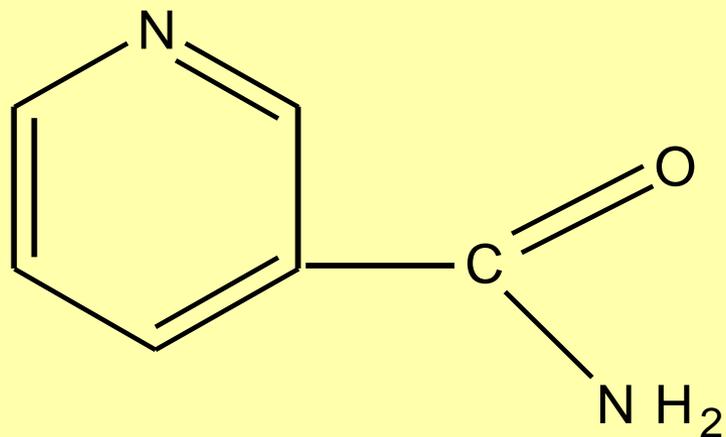


β - пиколин
(β – метилпиридин)

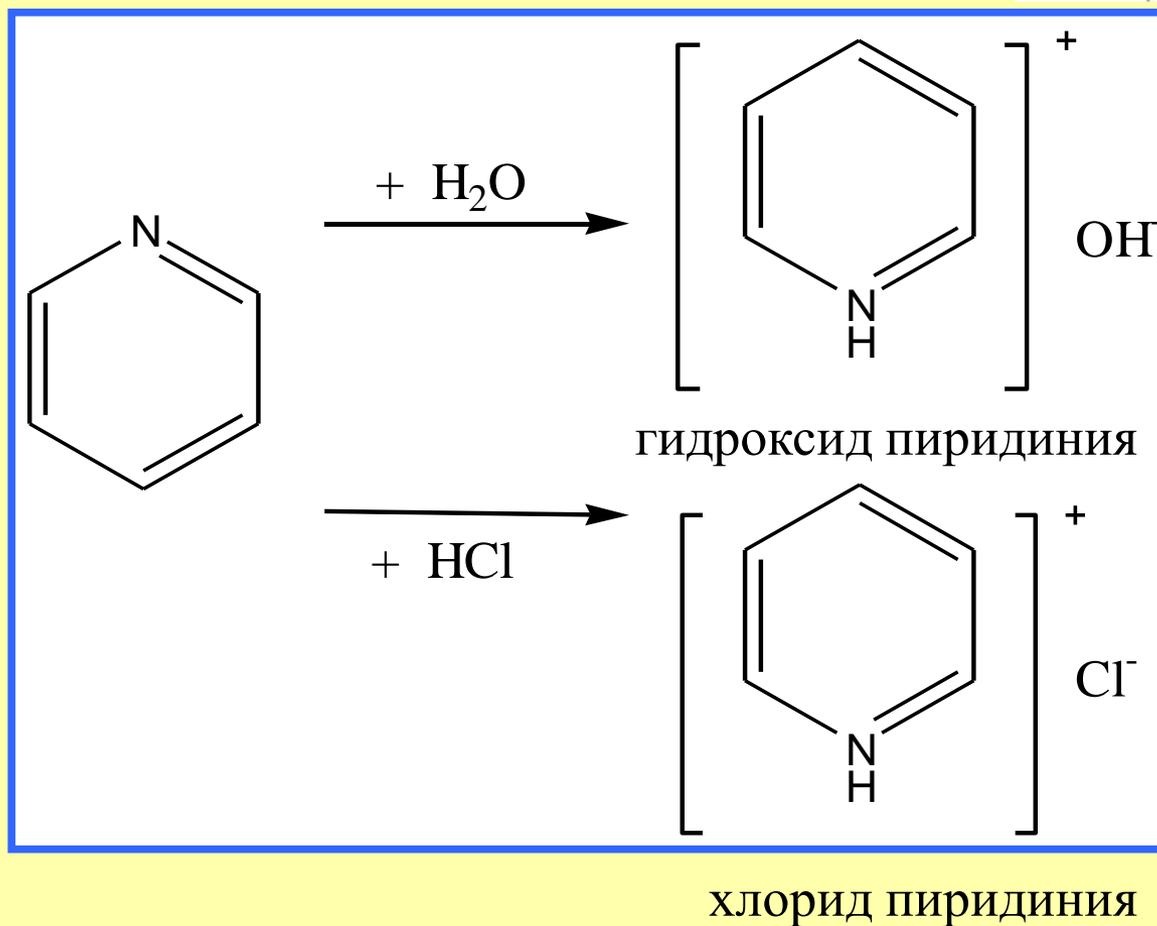
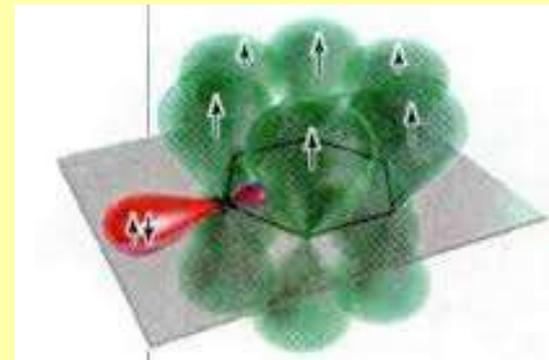
β – пиридинкарбоновая
кислота (Никотиновая кислота
или витамин РР)



НИКОТИНАМИД – ВТОРАЯ ФОРМА ВИТАМИНА РР

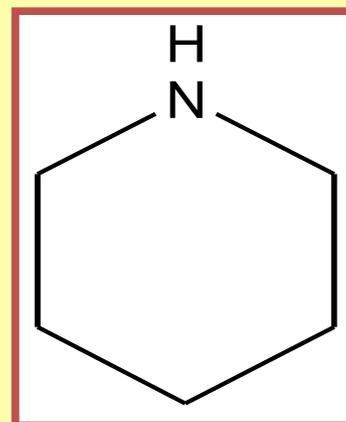
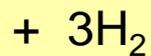
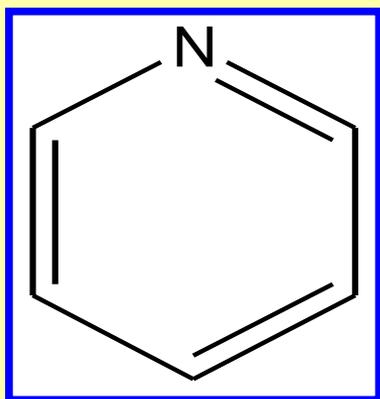


2. **ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА** проявляются при присоединении **H⁺**, образуется катион **пиридиния**

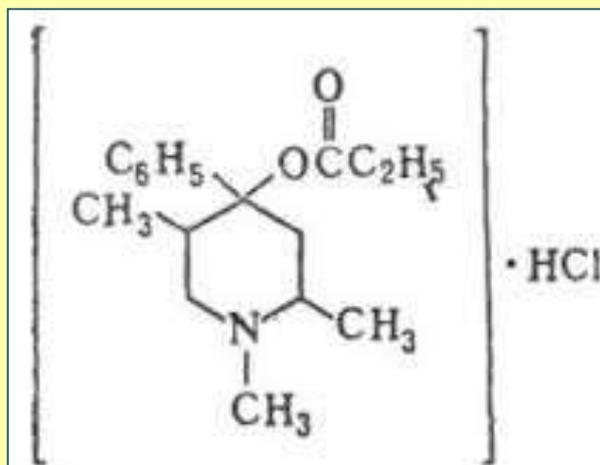


3. РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ (ГИДРИРОВАНИЕ)

Протекают в более мягких условиях, чем в C_6H_6



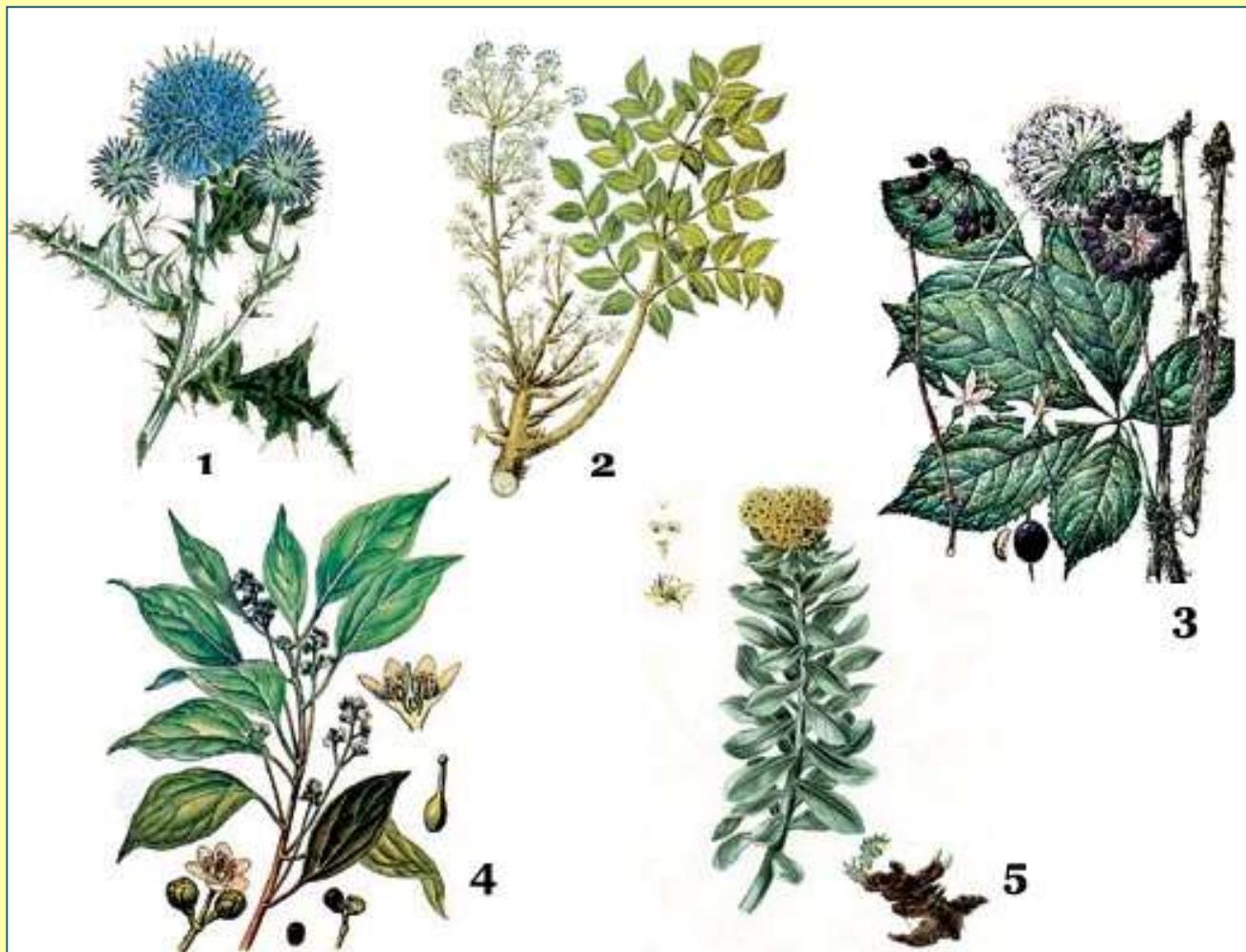
ПИПЕРИДИН



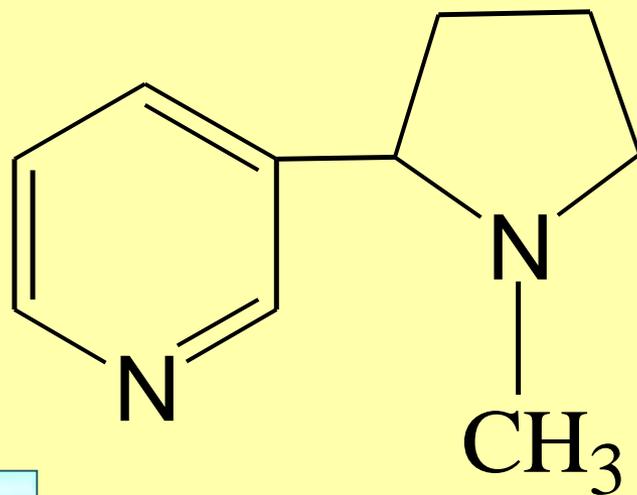
ВХОДИТ В СОСТАВ
ПРОМЕДОЛА

ПИПЕРИДИН И ПИРИДИН

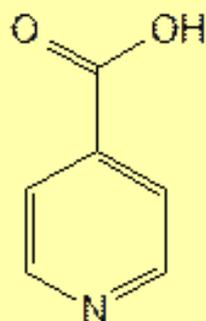
✓ Алкалоиды



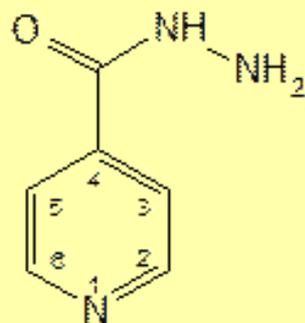
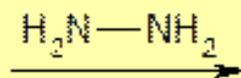
НИКОТИН



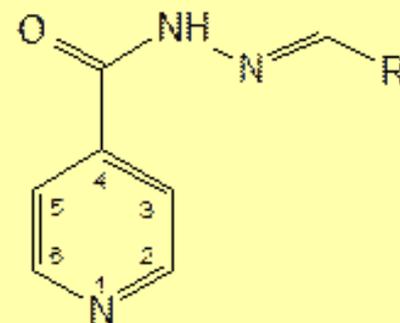
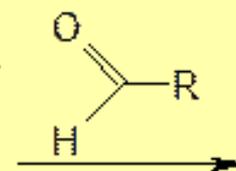
ИЗОНИКОТИНОВАЯ КИСЛОТА



изоникотиновая
кислота

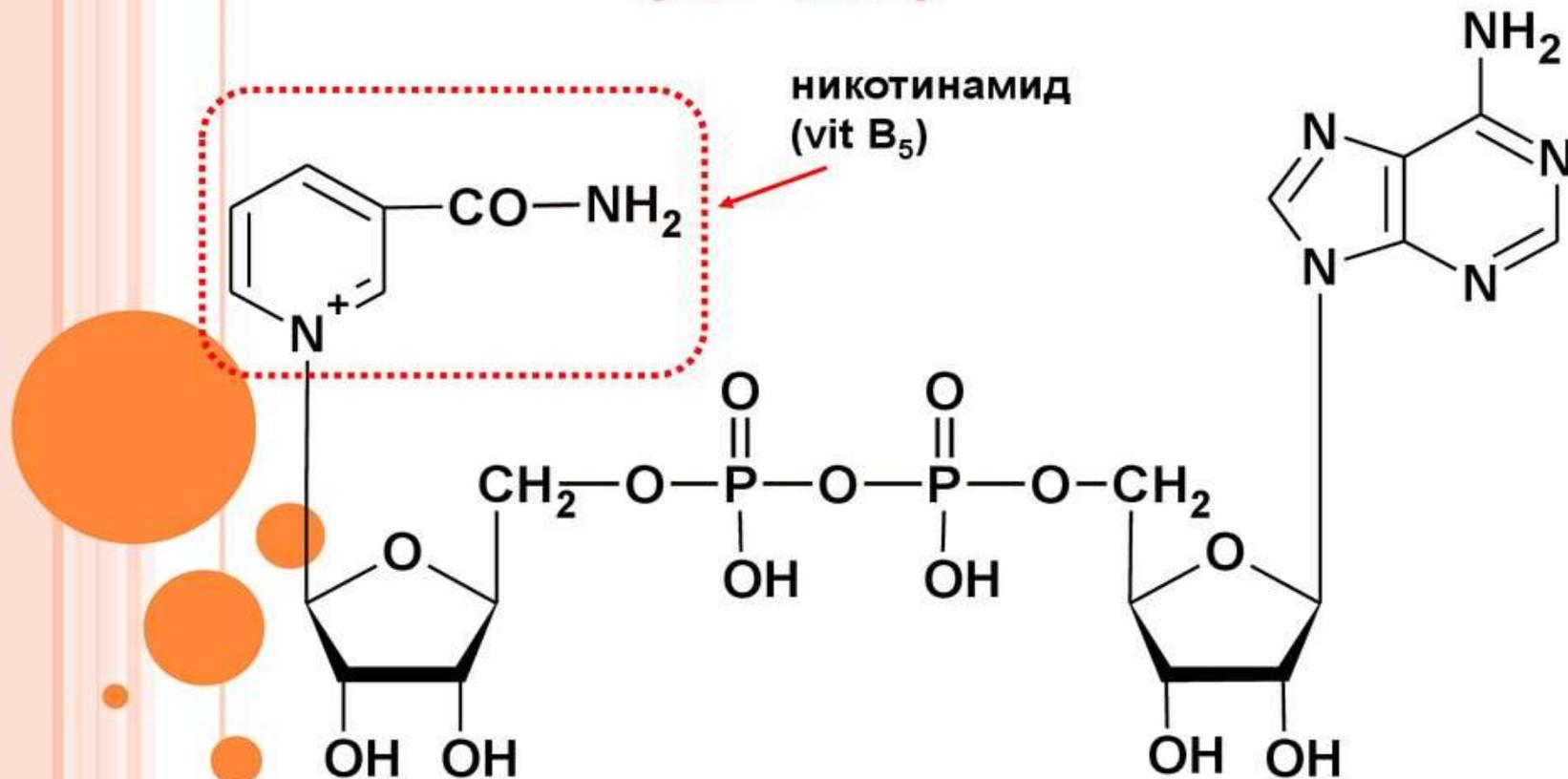


гидразид изоникотиновой
кислоты
(изоникотиноилгидразид)



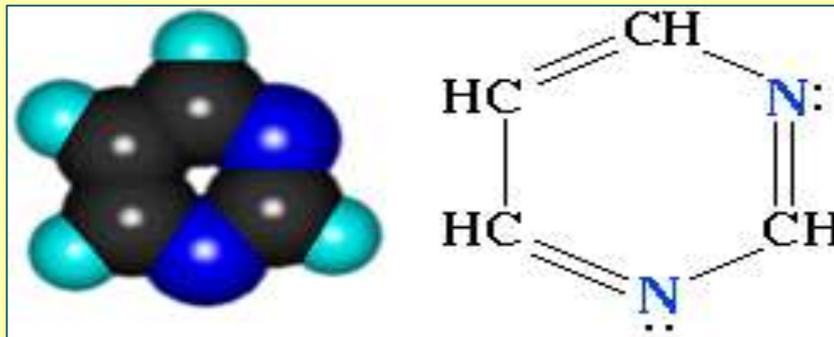
гидразоны, производные
изоникотиновой
кислоты (изоникотиноилгидразоны)

Никотинамидадениндинуклеотид (НАД⁺)



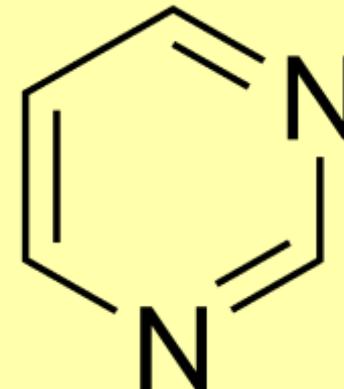
ШЕСТИ- И СЕМИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ С ДВУМЯ ГЕТЕРОАТОМАМИ

- Пиримидин $C_4H_4N_2$ - шестичленный гетероцикл с двумя атомами азота.
- Проявляет свойства очень слабого основания, т.к. атомы азота в sp^2 -гибризованном состоянии довольно прочно удерживают неподеленную электронную пару.

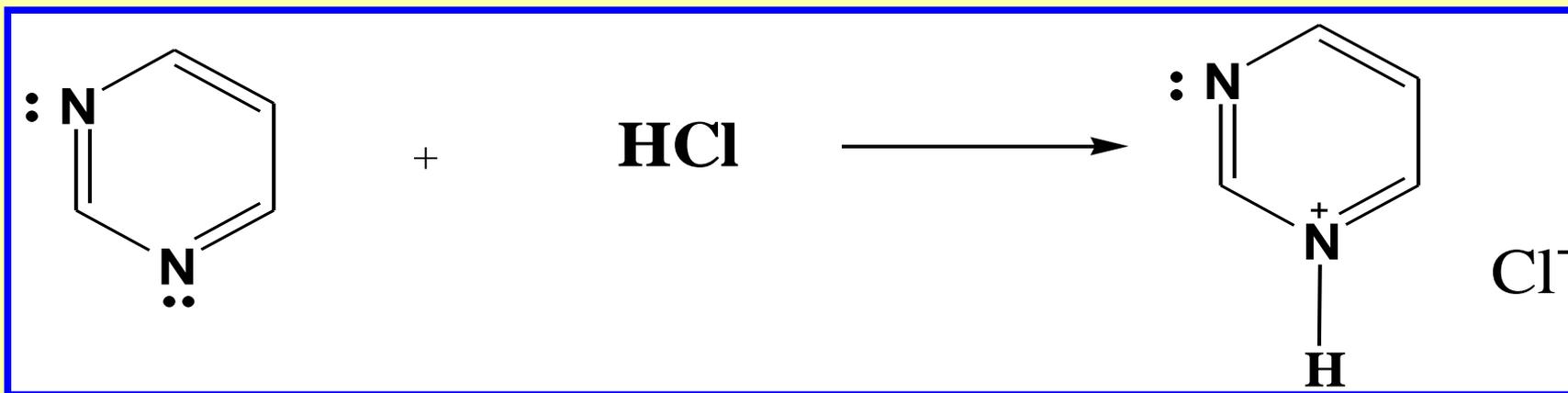


ПИРИМИДИН

Особенности реакционной способности



- 1) менее основное соединение, чем пиридин
(2N конкурируют)

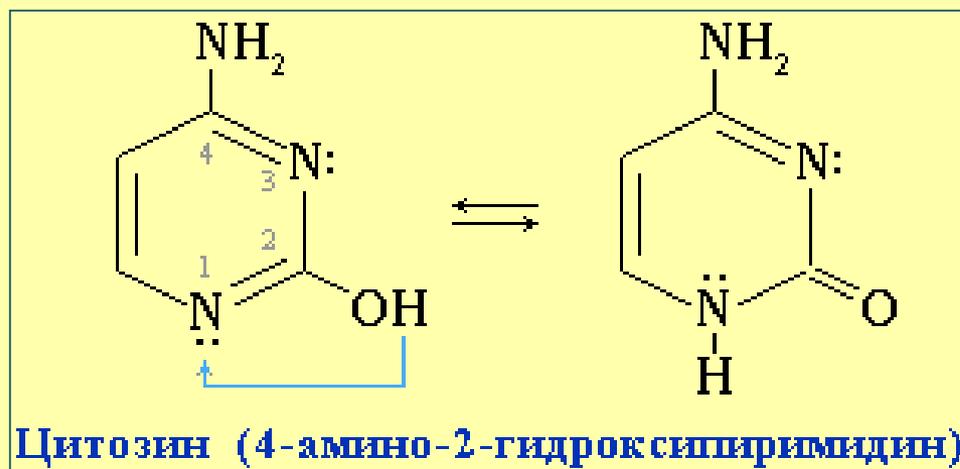
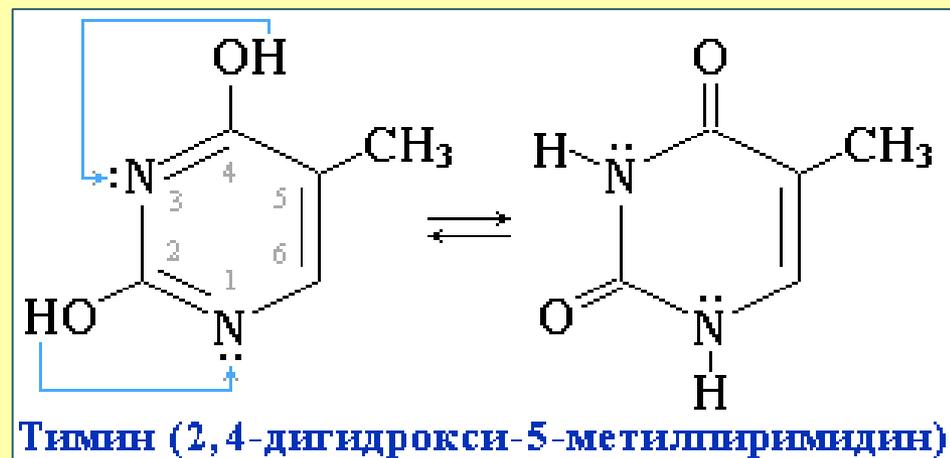
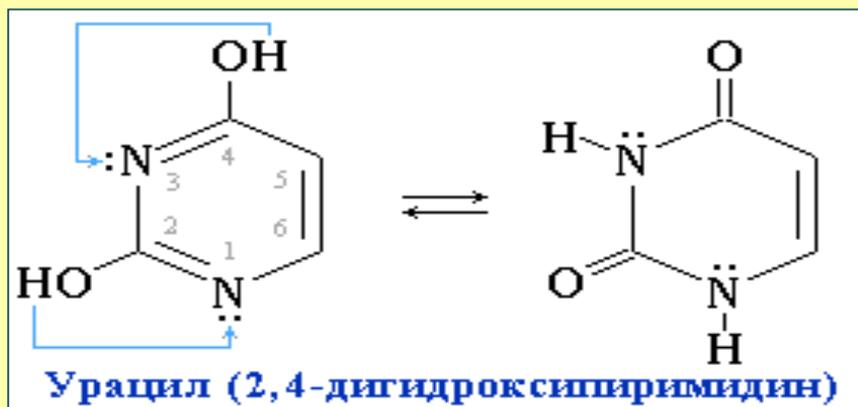


- 2) Почти не вступает в реакцию S_E

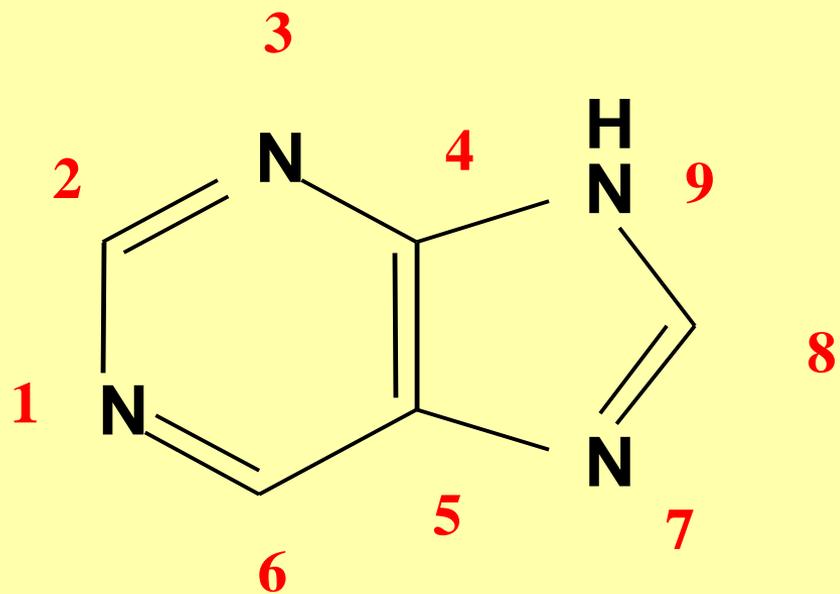
ИСТОЧНИКИ ВИТАМИНА ТИАМИНА



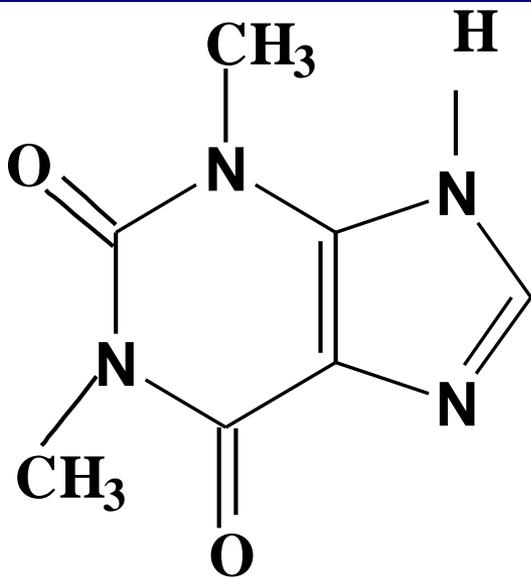
ПИРИМИДИНОВЫЕ ОСНОВАНИЯ



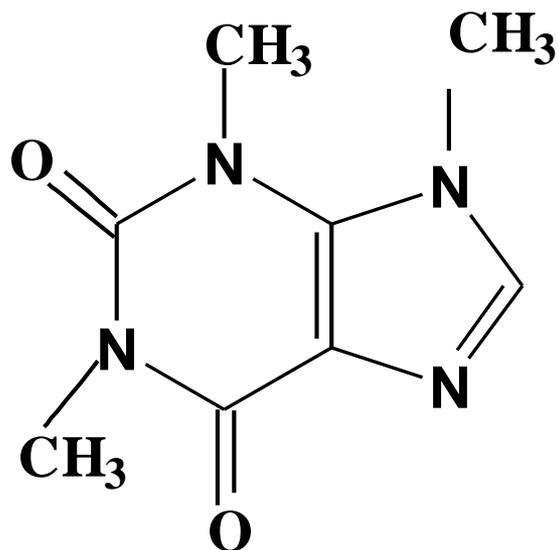
ПУРИН



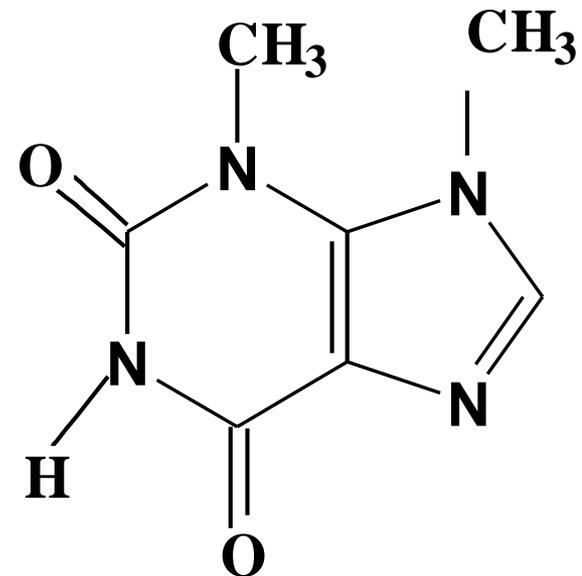
К ПУРИНОВЫМ АЛКАЛОИДАМ ОТНОСЯТСЯ:



теофиллин
(чай)



кофеин
(чай, кофе)

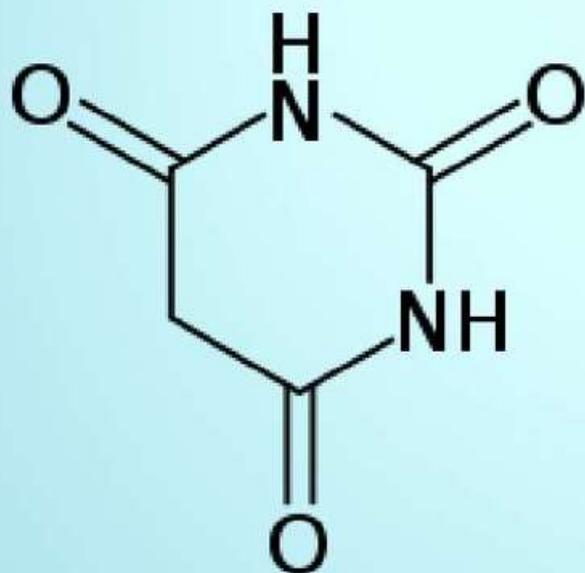


теобромин
(какао)

Эти алкалоиды оказывают возбуждающее действие на центральную нервную систему.



БАРБИТУРОВАЯ КИСЛОТА И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫЕ



Барбитуровая кислота,
структурная основа всех
барбитуратов



Генетическая структура
молекул барбитуратов, с
указанием схемы нумерации
атомов в кольце

Благодарю за внимание