



Гетероциклические соединения.

Гетероциклические соединения

- Это органические вещества, содержащие в своих молекулах циклы, в образовании которых кроме атомов углерода участвуют атомы других элементов (гетероатомы).

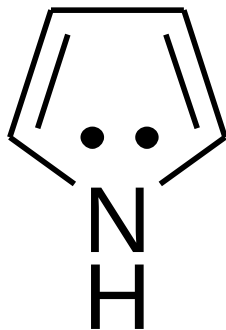
Классификация гетероциклов

- Наиболее распространены в природе пяти и шестичленные циклы, в состав которых входят атомы азота, кислорода или серы.
- В зависимости от природы гетероатома различают азот-, кислород- и серосодержащие циклы.
- По степени насыщенности все гетероциклические соединения могут быть насыщенными, ненасыщенными и ароматическими.

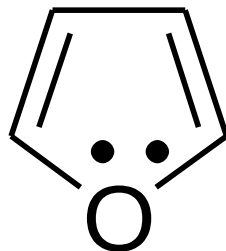
Гетероциклические соединения

Простые гетероциклы с одним гетероатомом						
Гетероатом	Насыщенные гетероциклы			Ненасыщенные гетероциклы		
	Азот	Кислород	Сера	Азот	Кислород	Сера
Трёхчленные						
Систематическое название	Азиридин	Оксиран	Тиран	Азирин	Оксирен	Тиенен
Тривиальное название	Этиленимин	Этиленоксид	Этиленсульфид	-	-	-
Структура						
Четырёхчленные						
Систематическое название	Азетидин	Оксетан	Тиетан	Азет	Оксет	Тиет
Тривиальное название	1,3-Пропиленимин	Триметиленоксид	Триметиленсульфид	Азациклобутadien	-	-
Структура						
Пятичленные						
Систематическое название	Азопидин	Оксолан	Тиолан	Азоп	Оксоп	Тиоп
Тривиальное название	Пирропидин	Тетрагидрофуран	Тетрагидротиофен	Пирроп	Фуран	Тиофен
Структура						
Шестичленные						
Систематическое название	Азинан	Оксан	Тиан	Азин	Оксиний	Тииний
Тривиальное название	Пиперидин	Тетрагидропиран	Тетрагидротиопиран	Пиридин	Пирилий	Тиопирилий
Структура						
Семичленные						
Систематическое название	Азепан	Оксепан	Тиепан	Азепин	Оксепин	Тиепин
Тривиальное название	Гексаметиленимин	Гексаметиленоксид	Гексаметиленсульфид	Азатропилиден	Оксациклогептатриен	-
Структура						

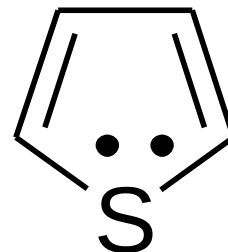
ПЯТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ С ОДНИМ ГЕТЕРОАТОМОМ



пиррол



фуран

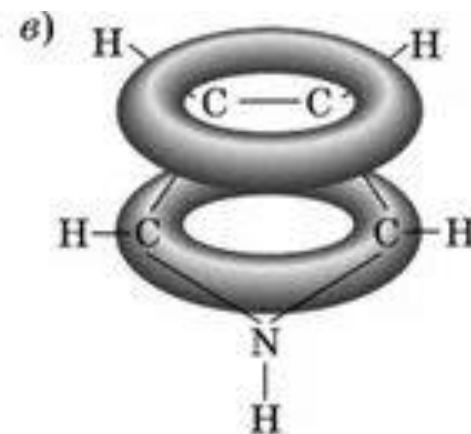
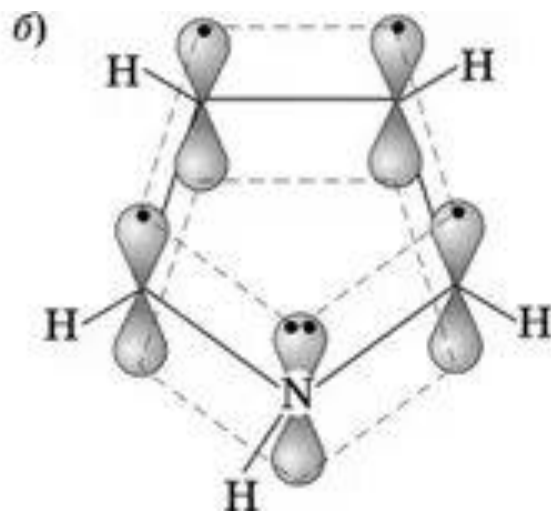
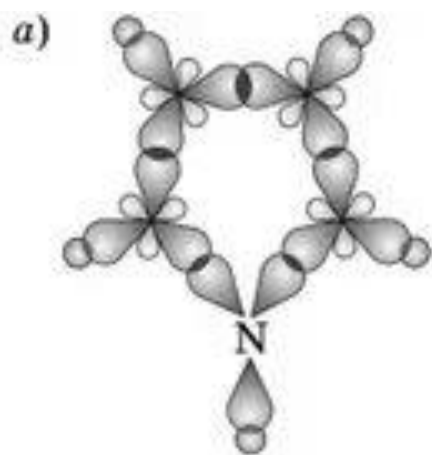


тиофен

Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом

Пиррол

- Пятичленный гетероцикл с одним атомом азота. Бесцветная жидкость с температурой кипения 130°C , плохо растворимая в воде, на воздухе быстро окисляется и темнеет.

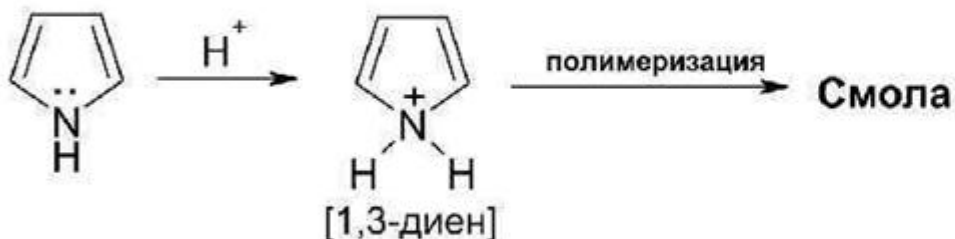


Химические свойства пиррола

Кислотно-основные свойства

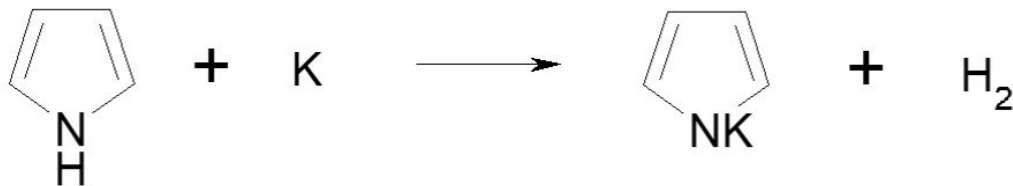
1. Основные свойства

В сильно кислой среде пиррольный атом азота протонируется и ароматическая система превращается в сопряженный диен, который затем полимеризуется, образуя темно-красную смолу:

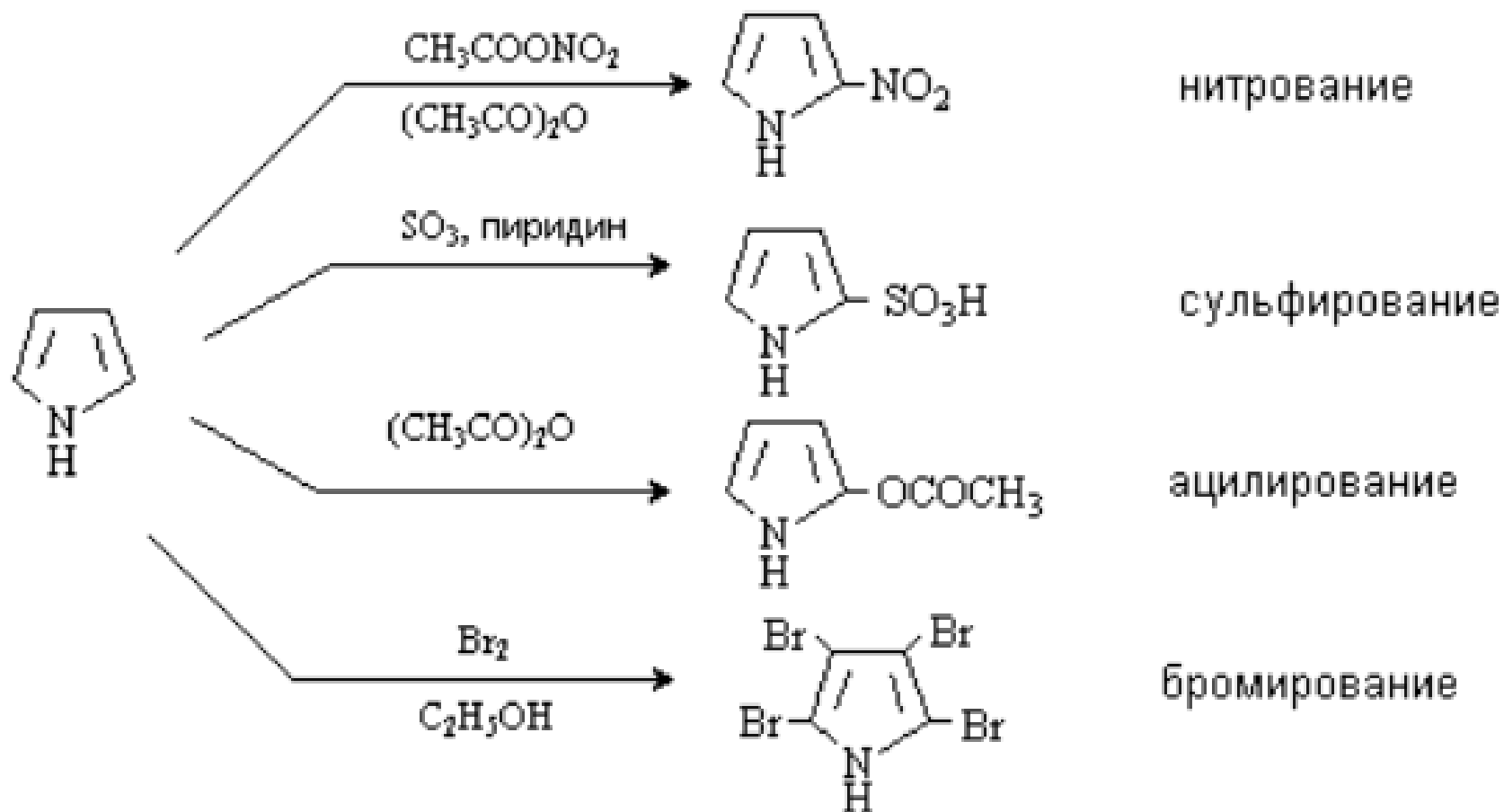


Эта реакция используется для качественного обнаружения пиррола: сосновая лучина, смоченная соляной кислотой, при контакте с пирролом окрашивается в красный цвет.

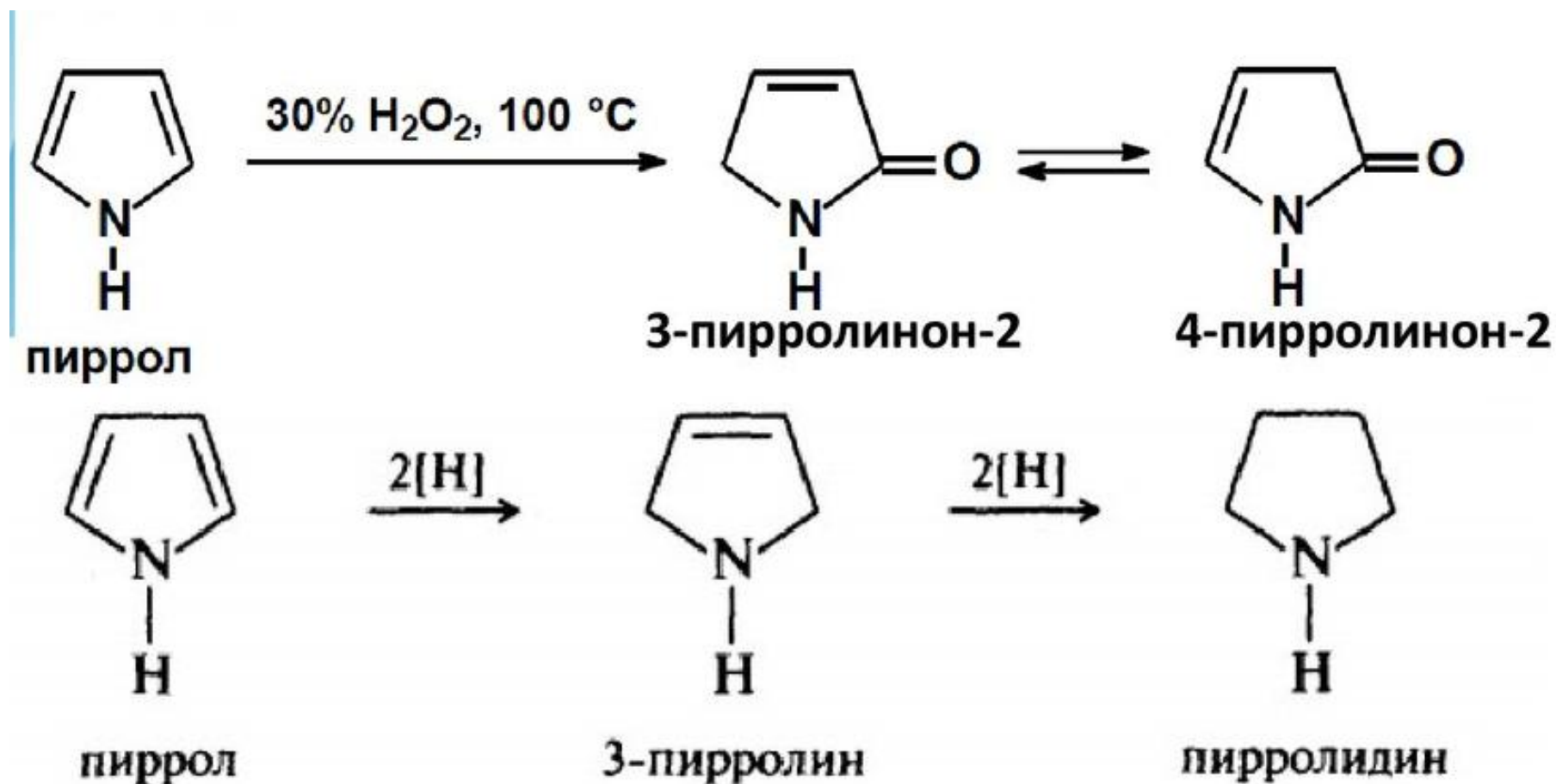
2. Кислотные свойства



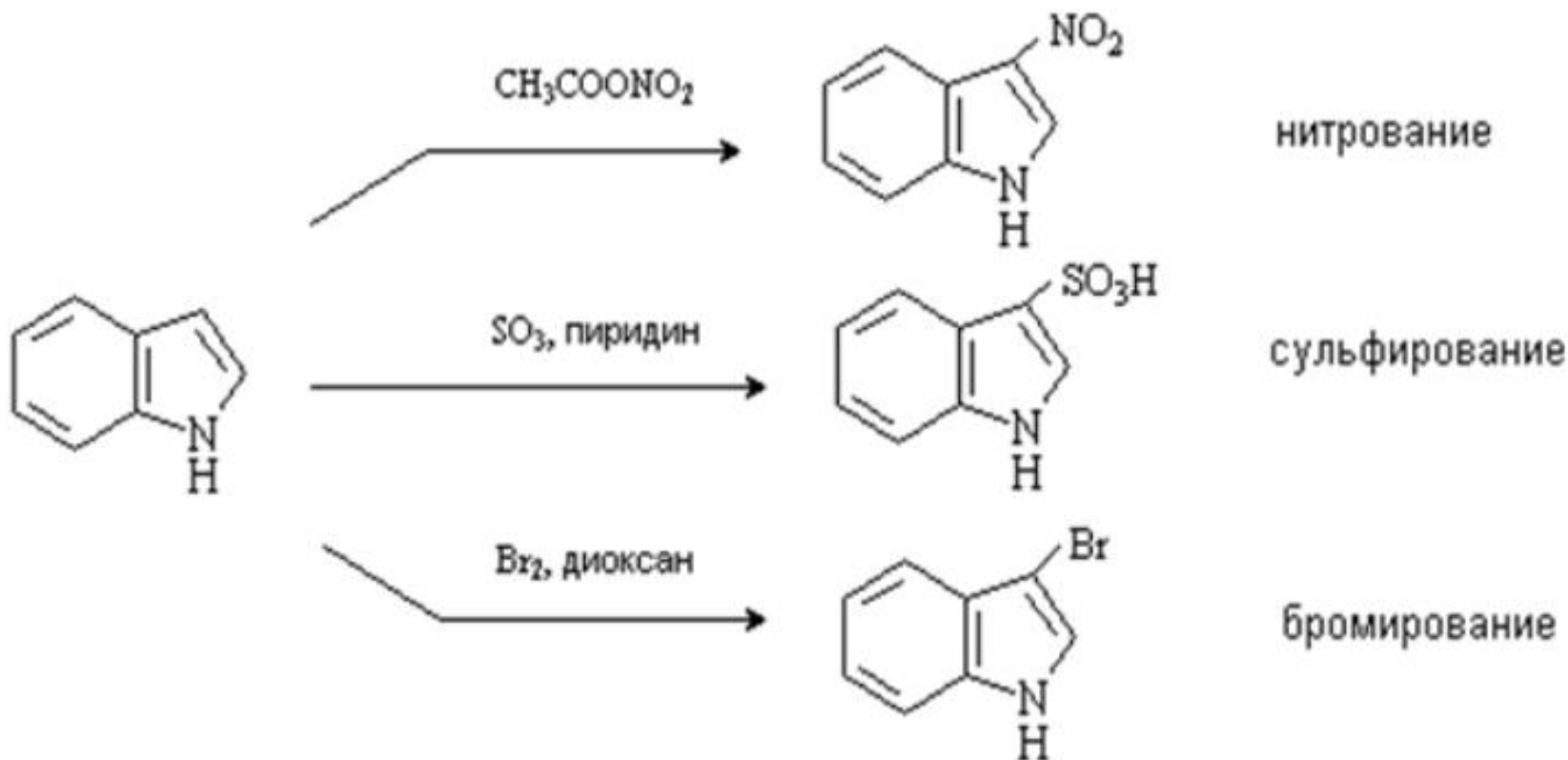
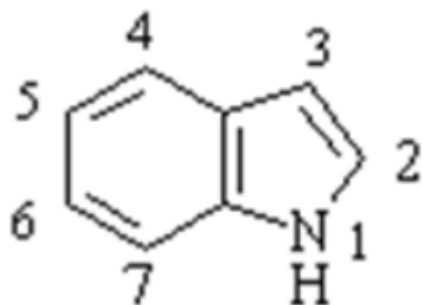
Электрофильное замещение S_E



- Окисление и восстановление

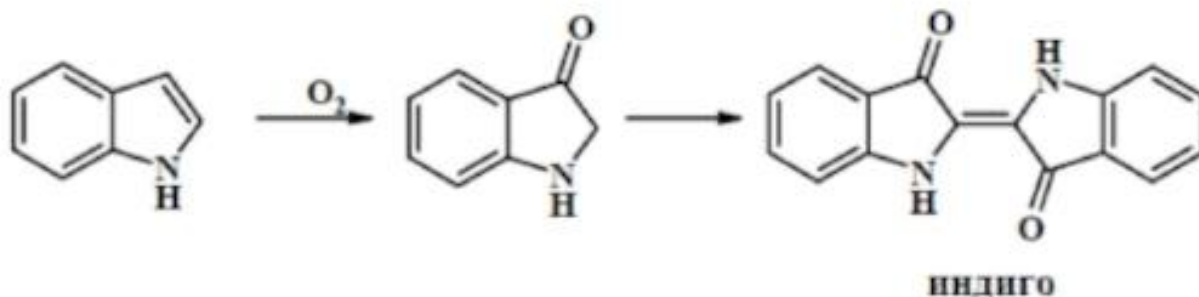


Индол и его химические свойства



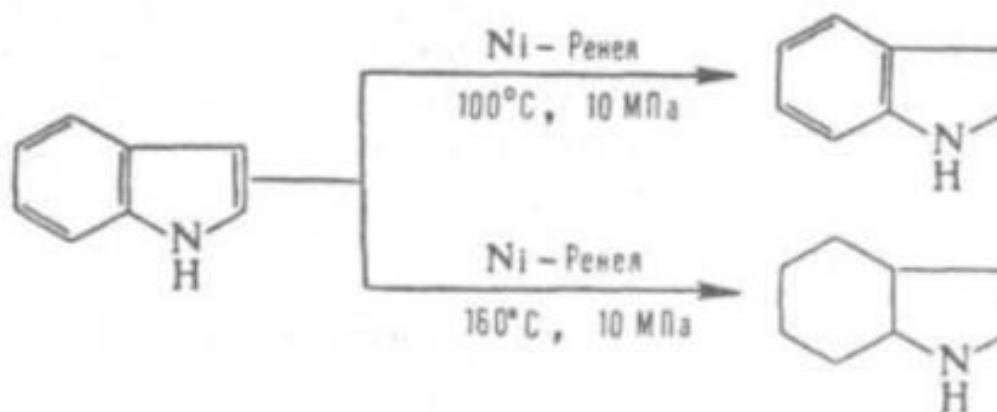


Окисление



Гидрирование

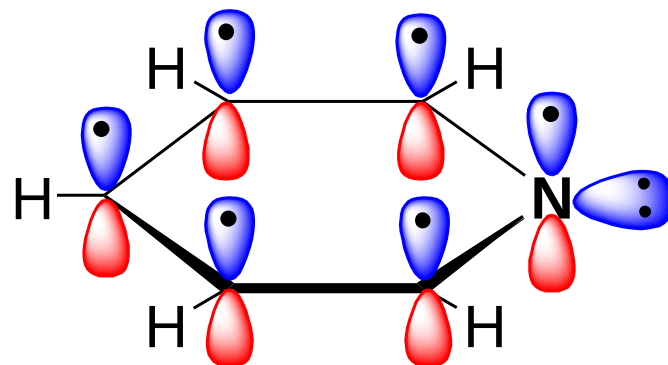
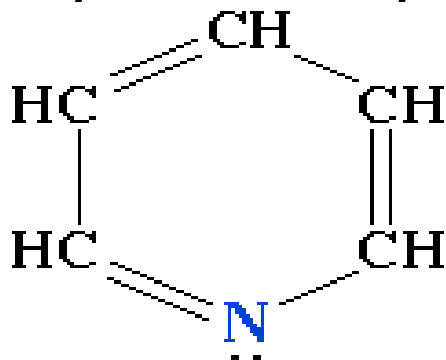
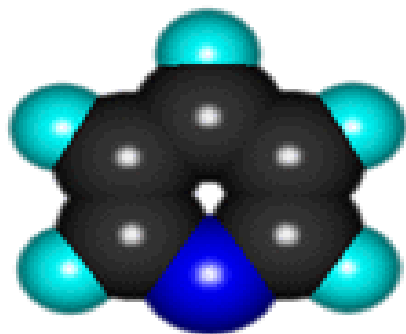
При гидрировании индола водородом в мягких условиях восстанавливается пиррольное кольцо, в более жестких – и бензольное:



Шестичленные гетероциклы с одним гетероатомом

Электронное строение молекулы пиридина

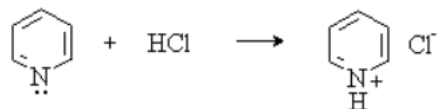
- Атомы углерода и азота находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Все σ -связи C—C, C—H и C—N образованы гибридными орбиталями, углы между ними составляют примерно 120° . Поэтому цикл имеет плоское строение.
- Шесть электронов, находящихся на негибридных p-орбиталях, образуют π -электронную ароматическую систему.



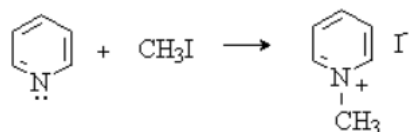
Химические свойства пиридина

Основные и нуклеофильные свойства.

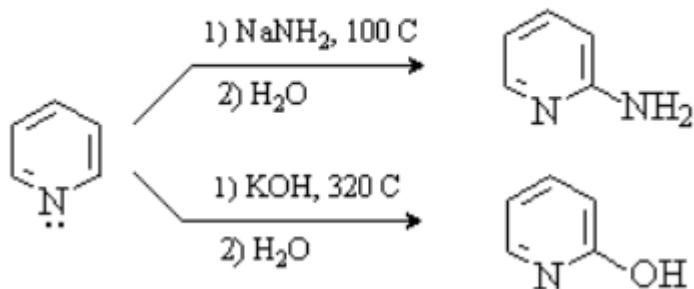
Пиридин проявляет слабые основные свойства ($pK_{\text{BH}^+} = 5,23$) за счет неподеленной пары электронов азота и с кислотами образует соли пиридиния.



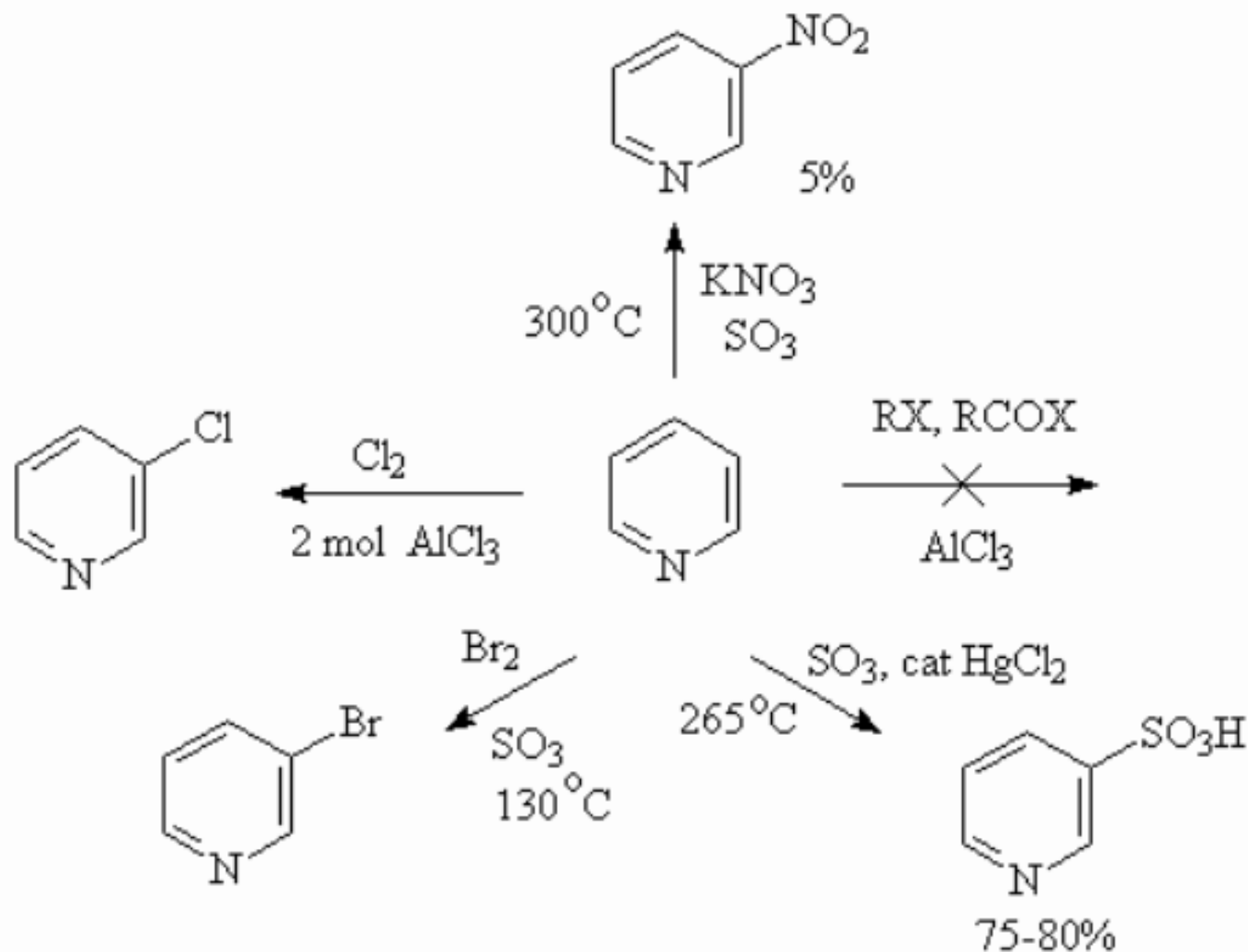
Атом азота пиридина проявляет также нуклеофильные свойства и алкилируется алкилгалогенидами с образованием солей алкилпиридиния.



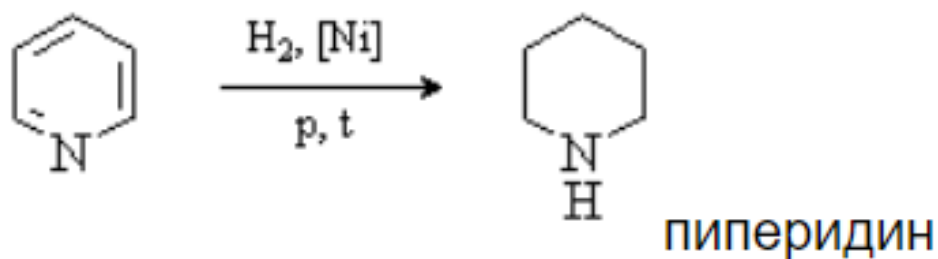
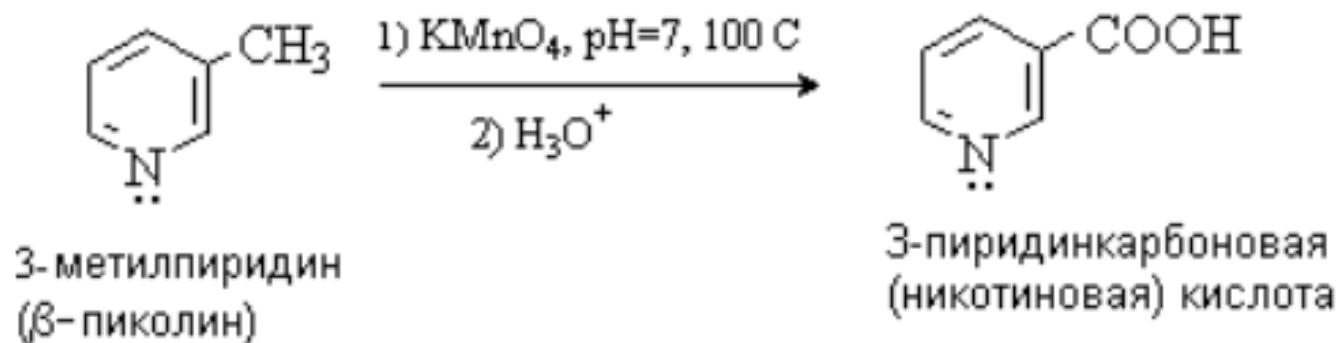
Реакции нуклеофильного замещения



- Электрофильное замещение



- Окисление и восстановление



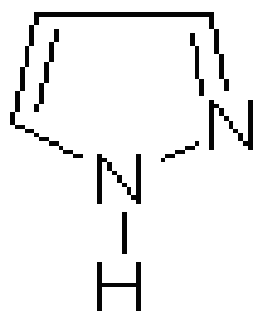
ПЯТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ С ДВУМЯ ГЕТЕРОАТОМАМИ



ИМИДАЗОЛ

Один с этих атомов аналогичный атому азота в пирроле и ответственный за слабокислотные свойства имидазола, другой похожий на пиридиновый атом азота и отвечает за слабоосновные свойства имидазола. Таким образом имидазол амфотерное соединение, образует соли с сильными кислотами и щелочными металлами.

Пиразол



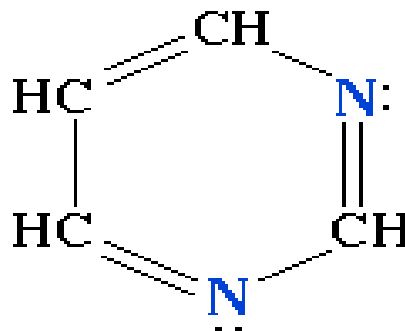
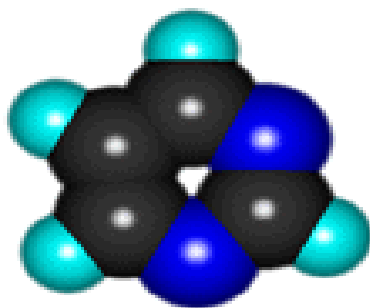
пиразол

- Пиразол в природе не встречается. Все его производные получают синтетическим путем. При частичном восстановлении пиразола получается пиразолин, а окислением последнего по С5 получают пиразолон-5.

Ядро пиразолона-5 лежит в основе таких лекарственных препаратов, как амидопирин и анальгин.

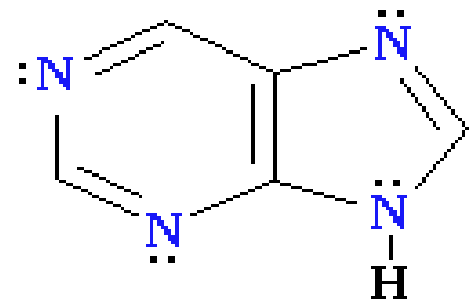
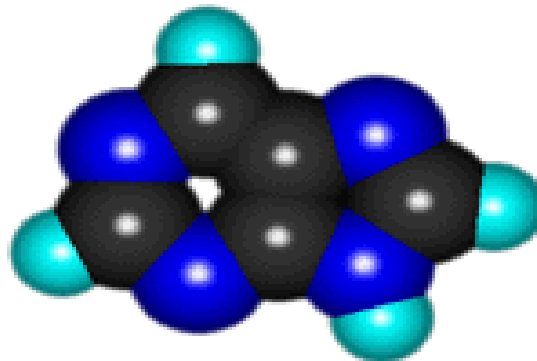
Шести и семичленные гетероциклы с двумя гетероатомами.

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

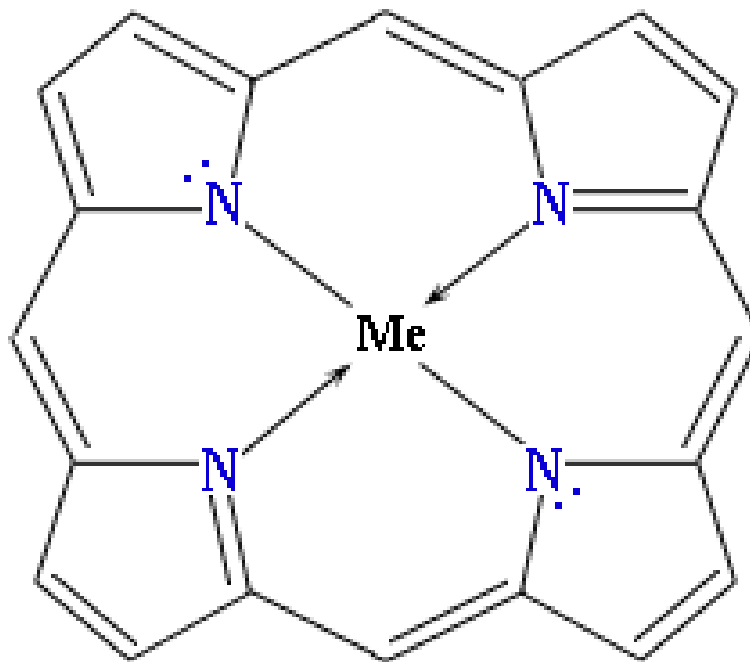


Пурин

- Это соединение, в молекуле которого сочетаются структуры шести- и пятичленного гетероциклов, содержащих по два атома азота.
- Проявляет амфотерные свойства. Слабые основные свойства связаны с атомами азота шестичленного (пиримидинового) цикла. Слабые кислотные свойства обусловлены группой N-H пятичленного цикла (по аналогии с пирролом).



Порфин

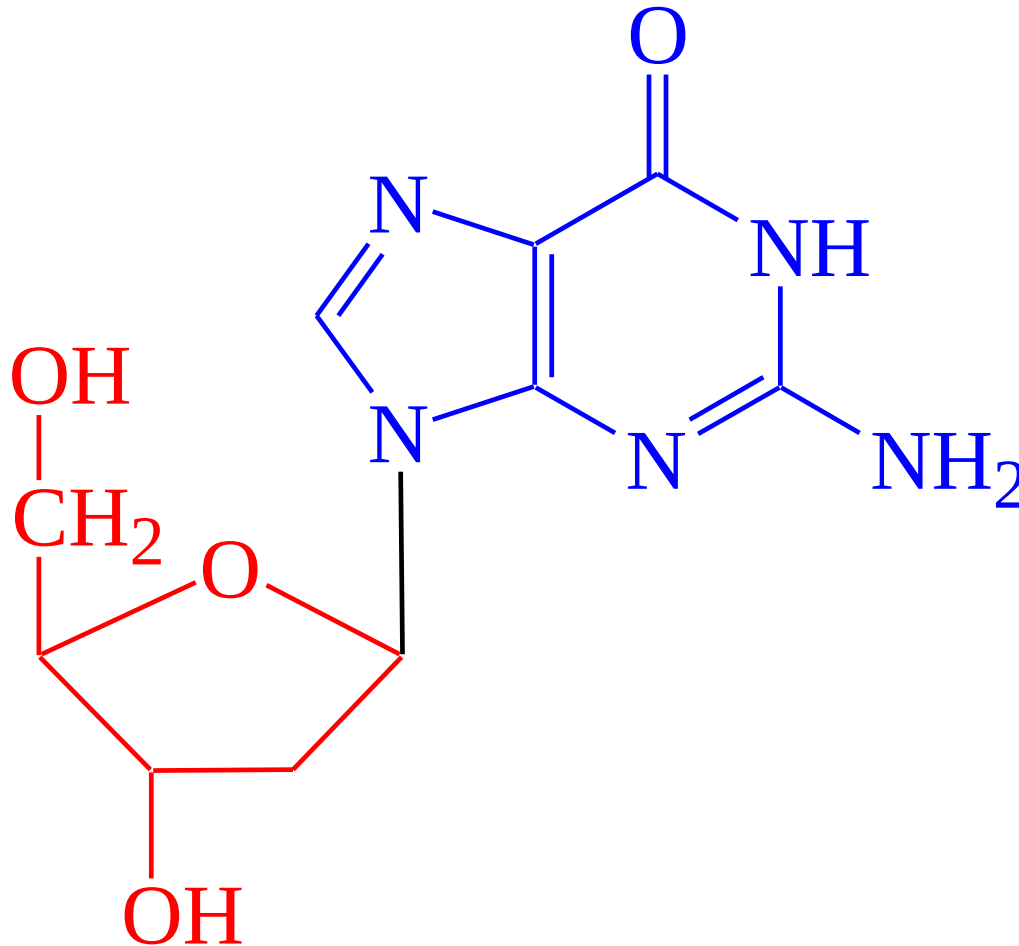


где Me – металл

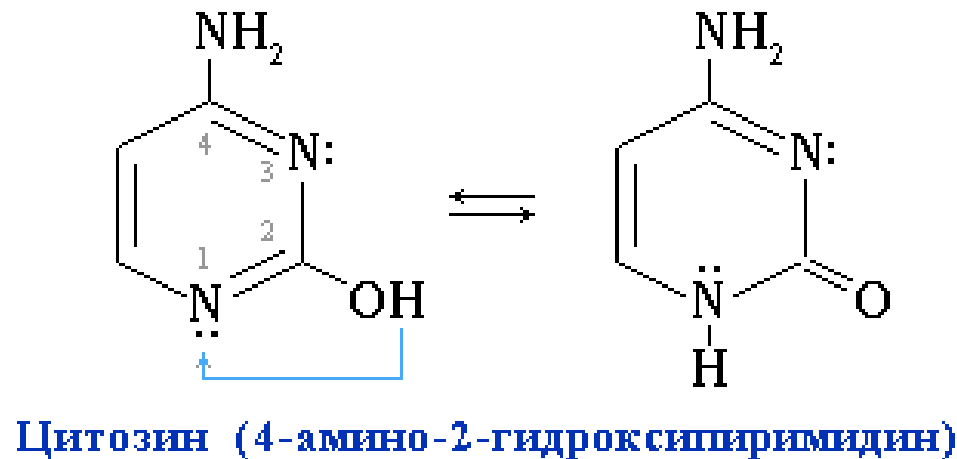
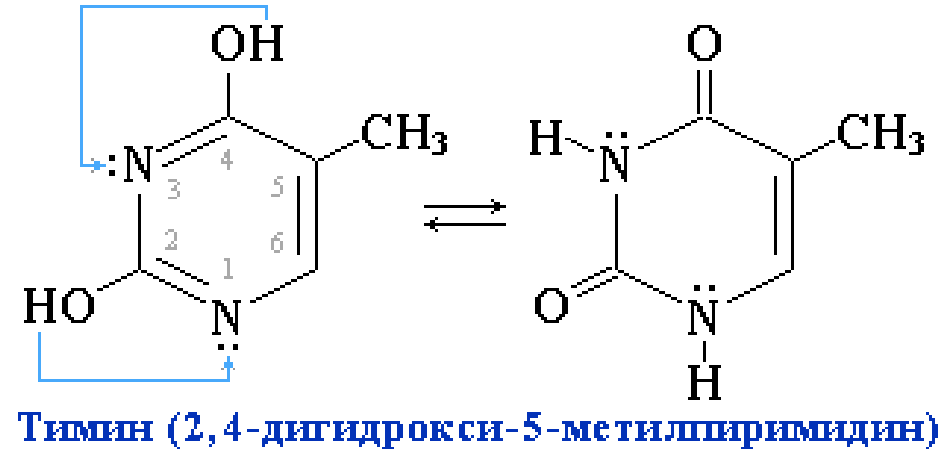
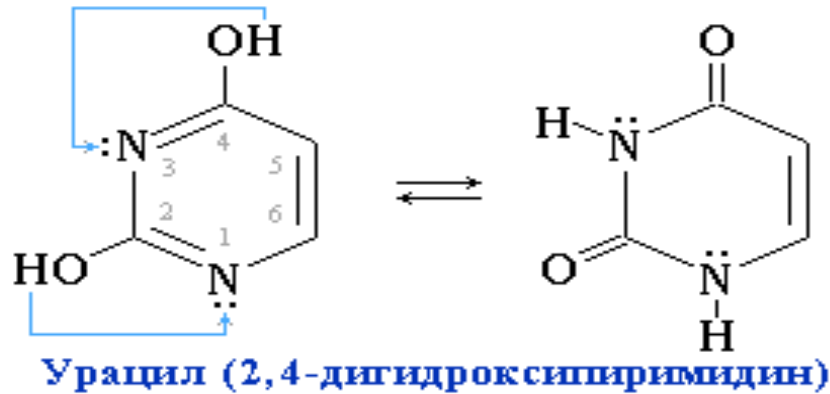
(Fe^{+2} в гемоглобине, Mg^{+2} в хлорофилле, Co в витамине B12).

Нуклеозиды, нуклеотиды и нуклеиновые кислоты

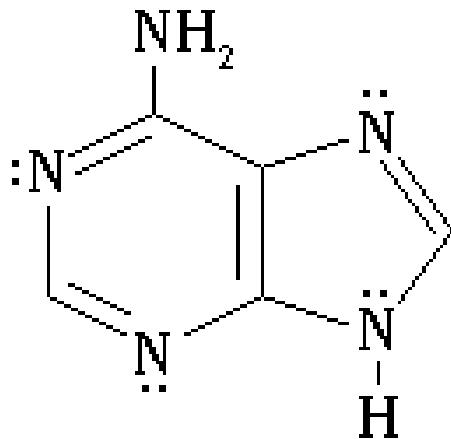
Углевод + гетероциклическое основание



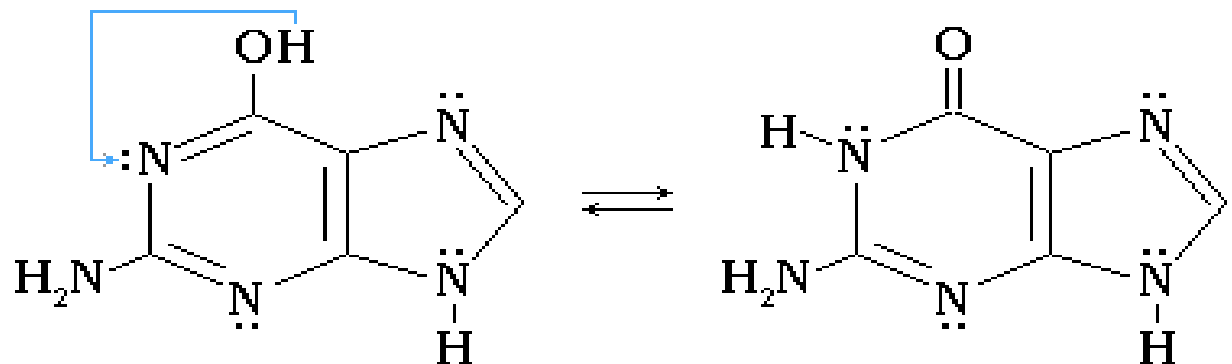
Пиримидиновые основания



Пуриновые основания



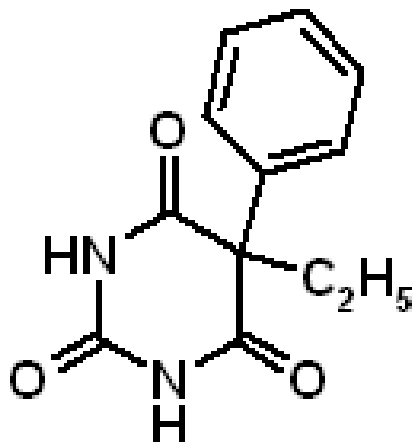
Аденин (6-аминопурин)



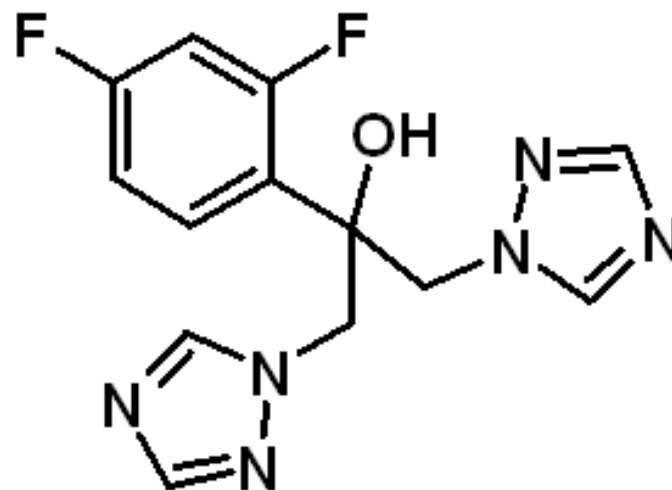
Гуанин (2-амино-6-гидроксипурин)

Лекарственные препараты

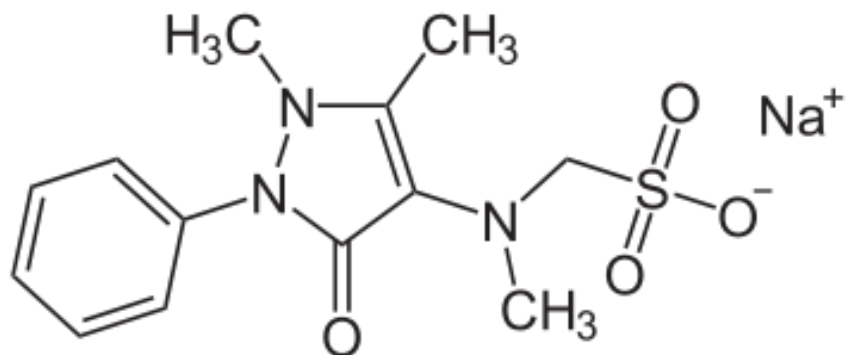
Болеутоляющие и антибиотики



Фенобарбитал - снотворное

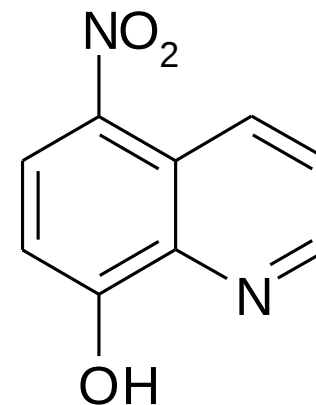


Фуконазол – антибиотик
(пневмония)

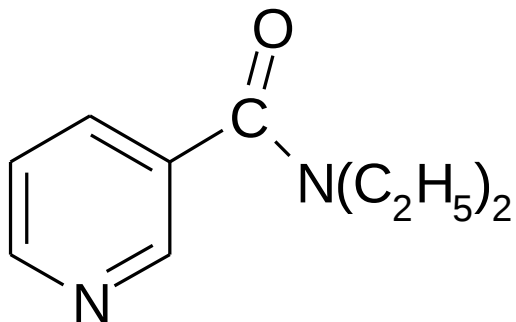


Анальгин

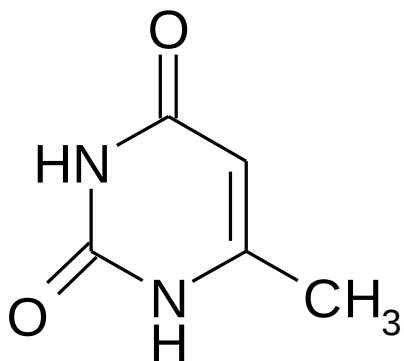
Нитроксалин -
антибиотик



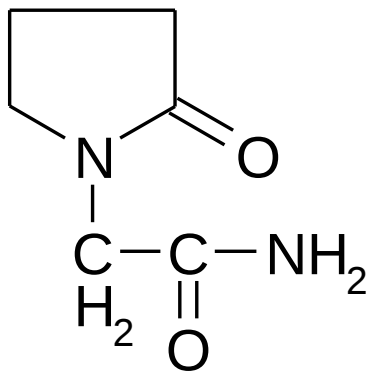
Другие лекарственные препараты



Кордиамин – стимулирует ЦНС



Метилурацил – стимулирует быстрое заживление ран



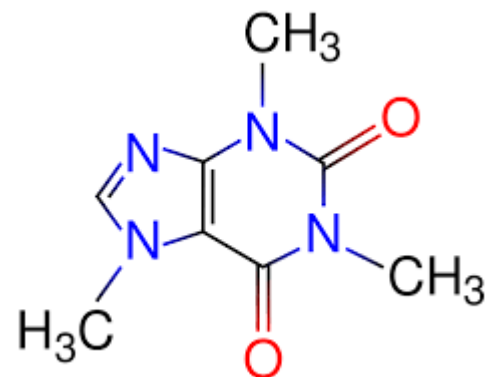
Ноотропил - Оказывает положительное влияние на обменные процессы мозга

АЛКАЛОИДЫ

группа азотсодержащих органических соединений природного происхождения (чаще всего растительного), большинство из которых обладает свойствами слабого основания.

Некоторые нейтральные и даже слабокислотные соединения также относятся к алкалоидам.

Иногда алкалоидами называются и синтетические соединения аналогичного строения.



Витамины

Водорастворимые

Витамин С

Витамины группы В:

Тиамин (В₁)

Рибофлавин (В₂)

Ниацин (В₃)

Пантотеновая кислота (В₅)

Пиридоксин (В₆)

Биотин (В₇)

Фолиевая кислота (В₉)

Цианокобаламин (В₁₂)

Жирорастворимые

—А

—D

—E

—K