

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Учебно-методическое пособие для вузов

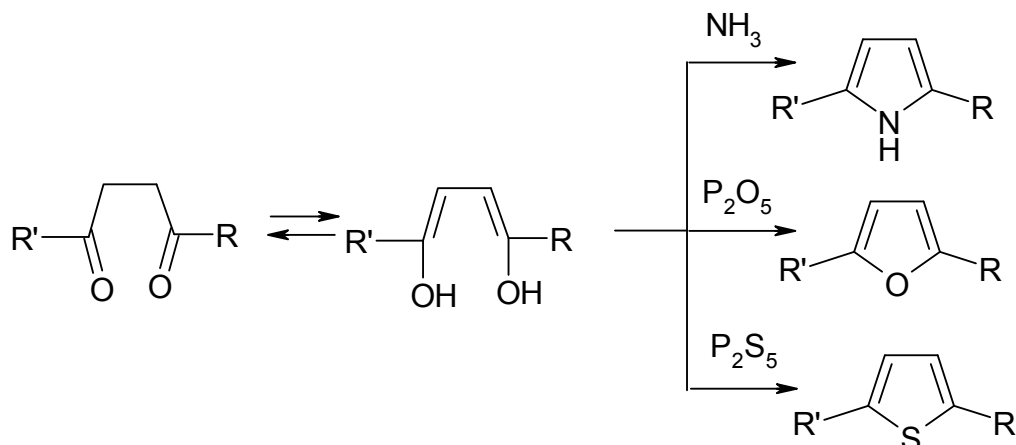
Издательско-полиграфический центр
Воронежского государственного университета
2009

СОДЕРЖАНИЕ

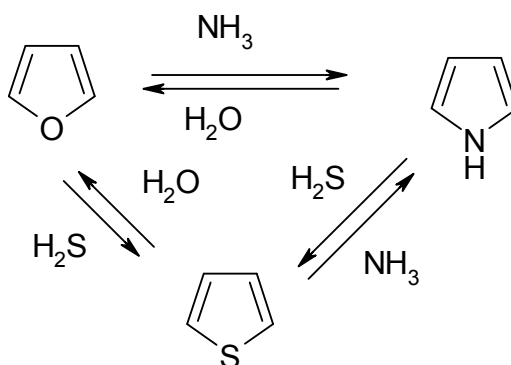
Пятичленные гетероциклические соединения	4
Номенклатура и изомерия пятичленных гетероциклов	4
Фуран, тиофен, пиррол	5
Общие методы синтеза	6
Специфические методы синтеза	6
Электронное строение, ароматичность	8
Свойства фурана, тиофена и пиррола	9
Индол	17
Методы синтеза	17
Электронное строение, ароматичность	18
Свойства индола	19
Пятичленные гетероциклы с несколькими гетероатомами	23
Пиразол, имидазол	24
Методы синтеза	24
Электронное строение	26
Химические свойства	26
Оксазол, тиазол. Методы синтеза	28
Электронное строение	30
Химические свойства	30
Триазолы, тетразол. Методы синтеза	31
Электронное строение	32
Химические свойства	32
Шестичленные гетероциклические соединения	33
Номенклатура и изомерия шестичленных гетероциклов	33
Пиридин	35
Методы синтеза пиридинов	36
Электронное строение, ароматичность	38
Свойства пиридинов	39
Химические свойства производных пиридина	43
Хинолин, изохинолин	50
Строение хинолина (изохинолина), ароматичность	53
Химические свойства	54
Производные хинолина и изохинолина	56
Шестичленные гетероциклы с двумя атомами азота (диазины)	59
Пиримидин	59
Строение и химические свойства пиримидина	62
Производные пиримидина	64
Пурин	67
Список литературы	70

ОБЩИЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА

1. Получение из 1,4-дикарбонильных соединений. Взаимодействие 1,4-дикарбонильных соединений с аммиаком, оксидом фосфора (V) и сульфидом фосфора (V) приводит к образованию соответствующих пятичленных гетероциклов, реакцию проводят при нагревании (синтез Паалы–Кнорра). Первой стадией является енолизация дикарбонильного соединения.



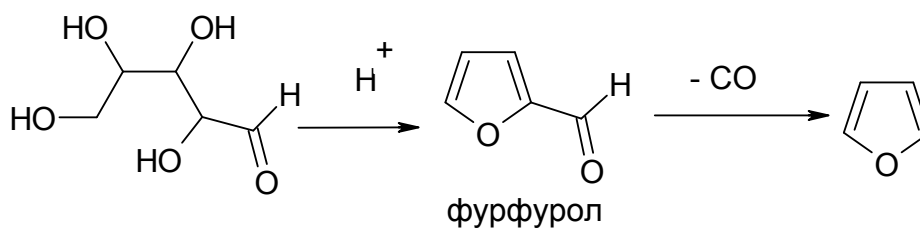
2. Взаимные каталитические превращения (Цикл Юрьева). Над катализатором (Al_2O_3) при нагревании (400–500 °С) фуран в присутствии аммиака превращается в пиррол, а в присутствии сероводорода – в тиюфен. Возможны и обратные превращения.



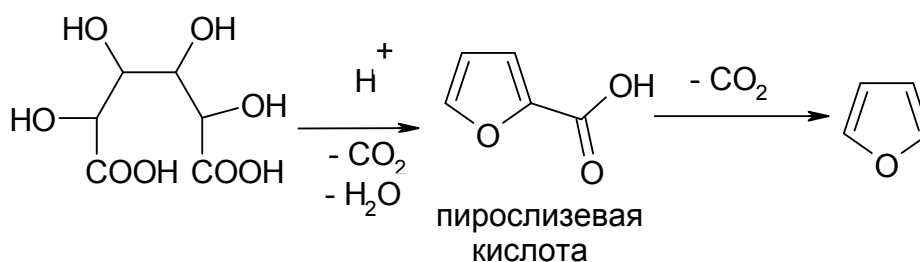
СПЕЦИФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА

1. ФУРФУРОЛ

а) из альдопентоз. Альдопентозы в присутствии кислоты циклизируются, образуя фурфурол. Декарбонилирование последнего приводит к фурану;



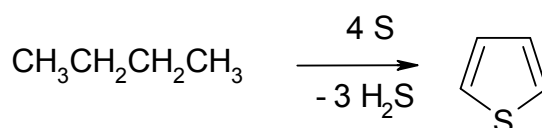
б) из сахарных кислот. Сахарные кислоты в присутствии кислоты при нагревании циклизуются с образованием 2-фуранкарбоновой (пироглизовой) кислоты, декарбоксилирование которой приводит к образованию фурана;



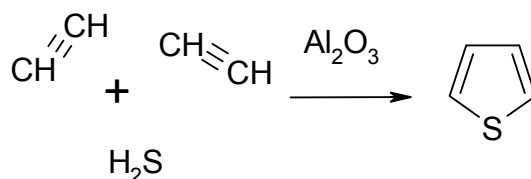
2. ТИОФЕН

а) из каменноугольной смолы. Перегоняется совместно с бензолом, отделяют от бензола химическим путем. Например, обработкой концентрированной серной кислотой при 20 °С (в этих условиях сульфировается только тиофен вследствие большей реакционной способности);

б) из бутана. Из бутана тиофен получают в промышленности. Взаимодействие с серой проводят при температуре порядка 600 °С;

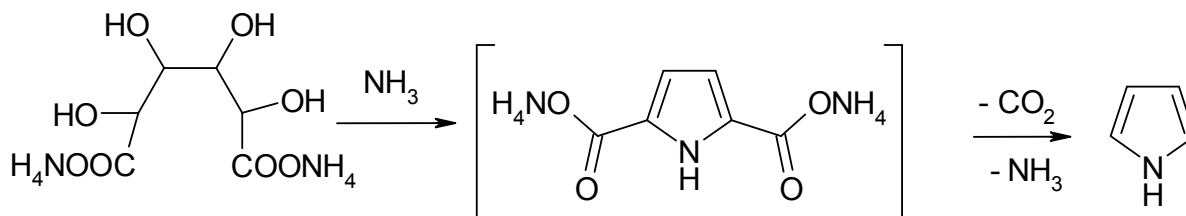


в) по реакции Чичибабина. В присутствии катализатора (Al_2O_3) и при температуре 400–450 °С можно получить тиофен из ацетилена и сероводорода.

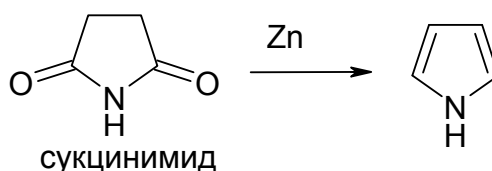


3. ПИРРОЛ

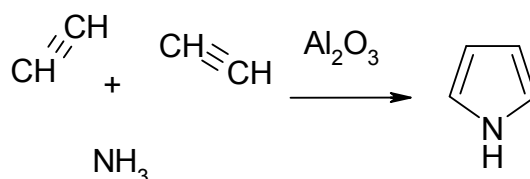
а) из аммонийных солей сахарных кислот. При нагревании с аммиаком сначала образуется соль пиррол-2,5-дикарбоновой кислоты. В условиях реакции протекает дезаминирование и декарбоксилирование;



б) из сукцинимид. Пиррол образуется также при перегонке сукцинимид с цинковой пылью;



в) по реакции Чичибабина. В присутствии катализатора (Al_2O_3) и при температуре 400–450 °С можно получить пиррол из ацетилена и аммиака.



ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ, АРОМАТИЧНОСТЬ

Молекулы пиррола, фурана и тиюфена содержат систему сопряженных связей и атом с неподеленной парой электронов. Формально образуется плоская циклическая сопряженная система с шестью π -электронами (четыре электрона от двух двойных связей и два – от гетероатома). Поэтому можно считать, что действует правило Хюккеля и эти соединения имеют «ароматический» характер.

