

РОЗДІЛ 32. ГЕТЕРОЦИКЛІЧНІ СПОЛУКИ

Гетероциклічні сполуки – циклічні сполуки (циклоалкани або ариени), у яких один або більше атомів карбону замінені на *гетероатоми* (O, S, N, P та інші). Такі сполуки умовно класифікують за величиною циклу, кількістю, природою та місцем знаходження гетероатомів.

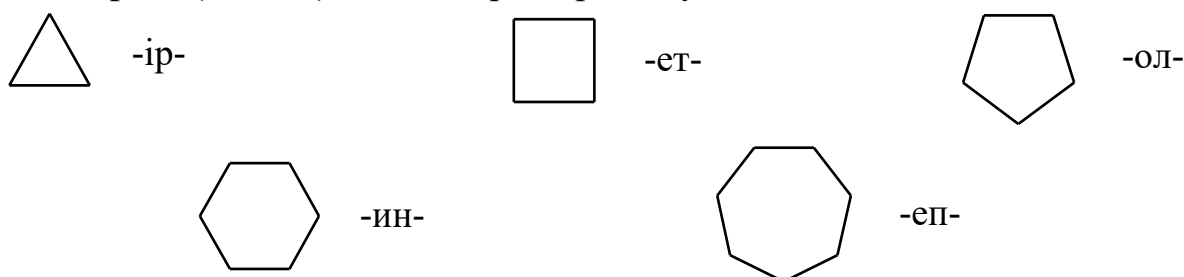
У зв'язку з великою кількістю і різноманітністю будови гетероциклічних сполук для них характерна досить складна номенклатура. Так, правила IUPAC дозволяють використовувати 47 тривіальних і напівтривіальних назв для побудови на їх основі складніших.

Назва = префікс + корінь + суфікс.

Префікс позначає природу гетероатома:

- O- – окса-; окс-
- S- – тіа-; ті-
- N- – аза-; аз-
- P- – фосфа-; фосф-

Корінь (основа) позначає розмір циклу:

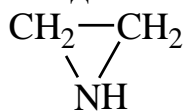


Суфікс (закінчення) позначає ступінь насиченості циклу:

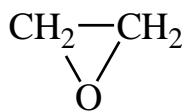
Насичений: -ідин (з атомом N); -ан (без атома N).

Ненасичений: -ин.

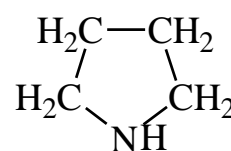
Приклади назв гетероциклів за номенклатурою IUPAC:



азирідин



оксиран



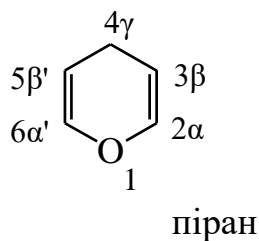
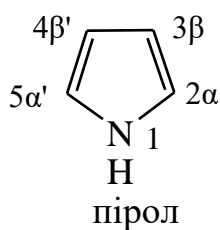
азолідин

етиленімін

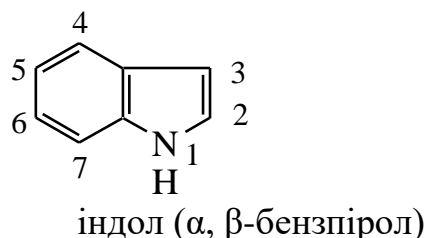
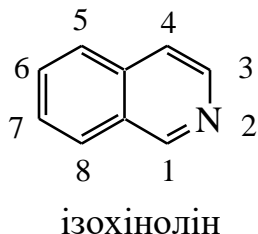
етиленоксид

тетраметиленімін

Нумерація в циклі починається з гетероатома. Якщо їх кілька, то в такому порядку: O, S, NH, N, P. Використовується позначення положення замісників: α , β , γ тощо:



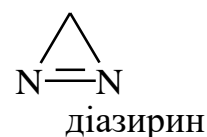
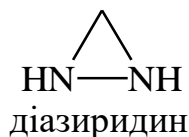
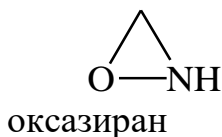
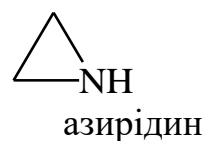
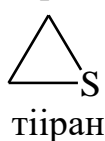
Нумерація в конденсованих циклах починається від місця конденсації циклів, щоб гетероатом отримав мінімальне значення:



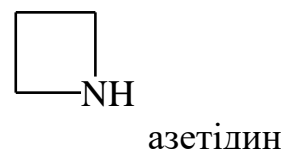
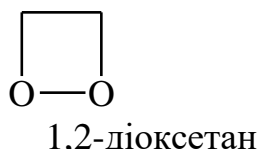
Для багатьох гетероциклічних сполук збережені тривіальні назви.

32.1 Три- і чотиричленні гетероцикли

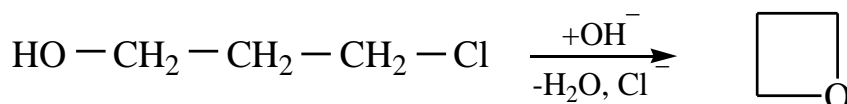
Три- і чотиричленні гетероцикли можна розглядати як продукти заміщення атомів карбону відповідно в циклопропані й циклобутані на гетероатоми. Основні представники тричленних гетероциклів:



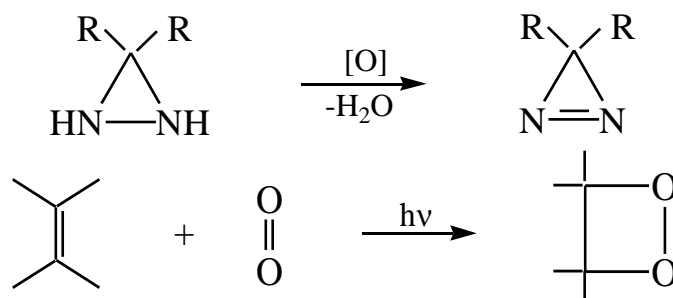
Основні представники чотиричленних гетероциклів:



Три- та чотиричленні гетероцикли зручно отримувати з відповідних галогенопохідних:

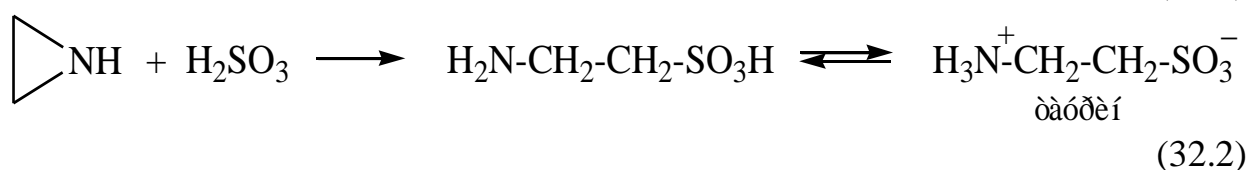
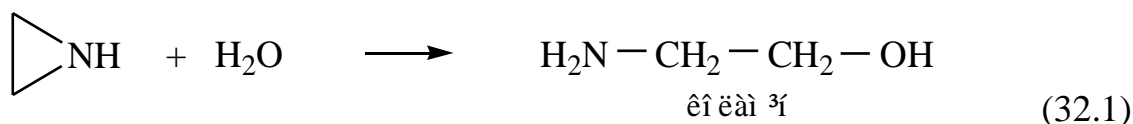


і реакцією окиснення:

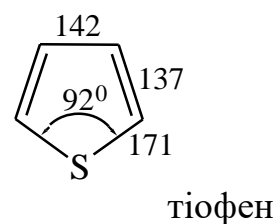
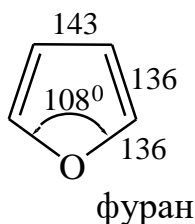
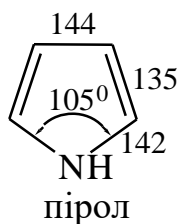


Методи отримання та хімічні властивості оксирану наведені в розділі 10.2.

Три- і чотиричленні цикли легко розщеплюються під дією нуклеофілів.

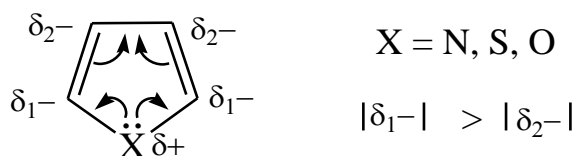


32.2 П'ятичленні гетероцикли з одним гетероатомом



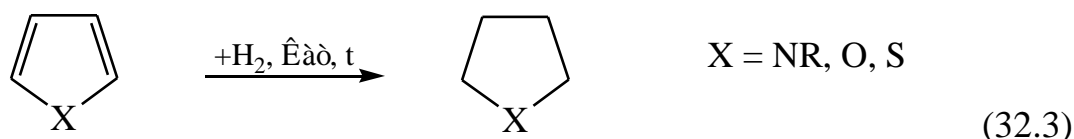
П'ятичленні гетероцикли можна розглядати як продукт заміщення в бензеновому ядрі групи $-\text{CH}=\text{CH}-$ на гетероатом з неподіленою парою електронів (N, O, S, P, Se, Te). Указані гетероцикли мають необхідну для стійкості енергію резонансної стабілізації, хоч і меншу, ніж у бензену, на 30 кДж/моль для тіофену, 40 кДж/моль для піролу й 70 кДж/моль для фурану. Це вказує на їх "ароматичний" характер. Дійсно, молекули піролу, фурану та тіофену мають плоску будову, а пара електронів на p -орбіталі sp^2 -гібридизованого гетероатома використовується в них для доповнення ароматичного секстету. Інші вільні електронні пари розташовані на орбіталях, які перпендикулярні π -системі й лежать у площині молекули. Довжини С-С зв'язків для таких сполук коротші від одинарного С-С зв'язку, але довші від подвійного.

У такій циклічній системі є 6 спряжених електронів ($4p$ -електрони від двох подвійних зв'язків і два від гетероатома), що відповідає *правилу Хюккеля*. Неподілена електронна пара, задіяна в спряженні, проявляє донорні властивості, викликає зміщення електронної густини в молекулі й появу негативних зарядів на атомах карбону циклу.



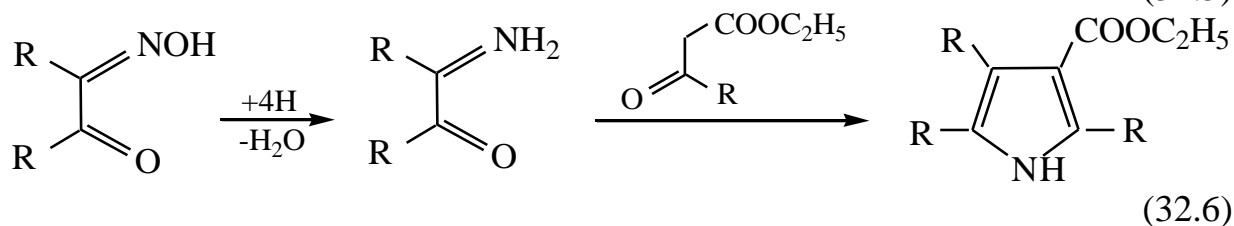
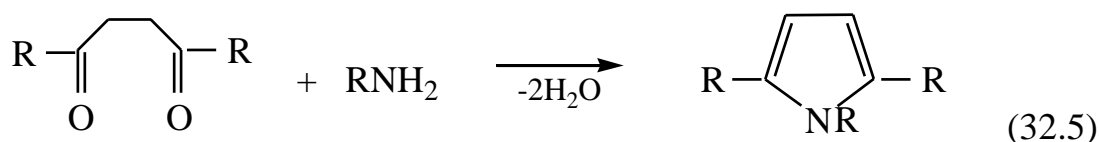
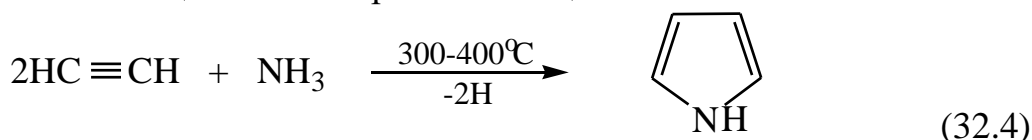
Указані сполуки не проявляють властивостей аміну (у випадку піролу), етеру (у випадку фурану) і сульфїду (у випадку тіофену). Так, *пірол* проявляє слабкі кислотні властивості, *тіофен* не окиснюється як сульфїд. Вони легко вступають у реакції електрофільного заміщення, а їх активність зростає в ряду тіофен < фуран < пірол. Крім того, особливо для фурану, для них можливі реакції приєднання.

За взаємодії з воднем у присутності каталізаторів утворюються відповідні тетрагідропохідні:

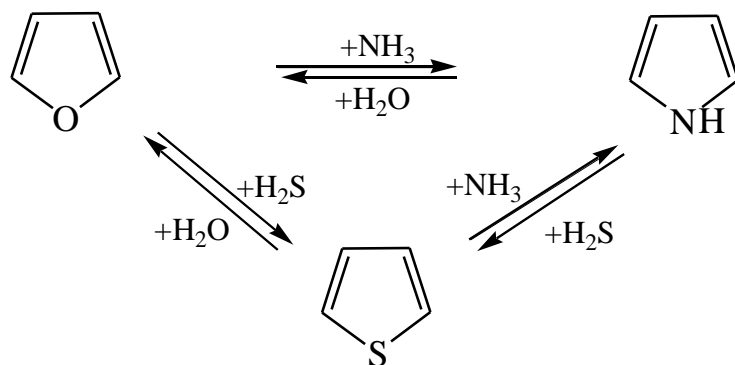


32.2.1 Пірол і його похідні

Методи отримання. Пірол отримують дією амоніаку на ацетилен, дією амоніаку, первинних амінів або гідразину на 1,4-дикарбонільні сполуки, відновленням суміші монооксимів α -дикарбонільних сполук з естерами β -кетокарбонових кислот цинковим порошком в оцтовій кислоті:



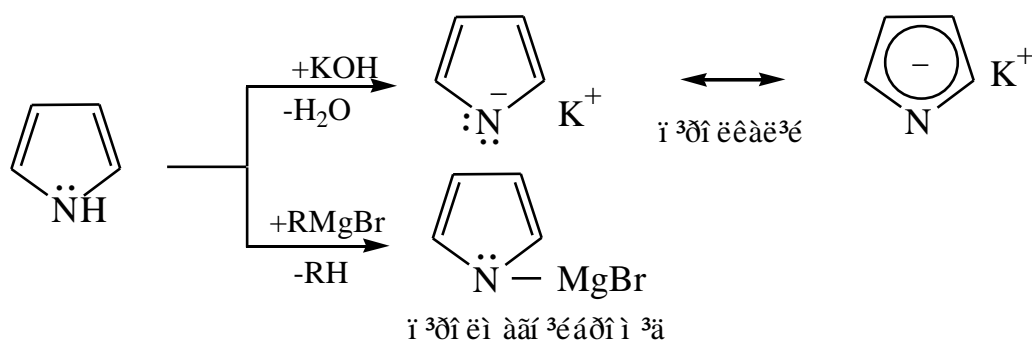
Дією відповідного реагента в присутності Al_2O_3 вдається замінити один гетероатом на інший (взаємне перетворення циклів – Ю. Юр'єв, 1936 р.):



(32.7)

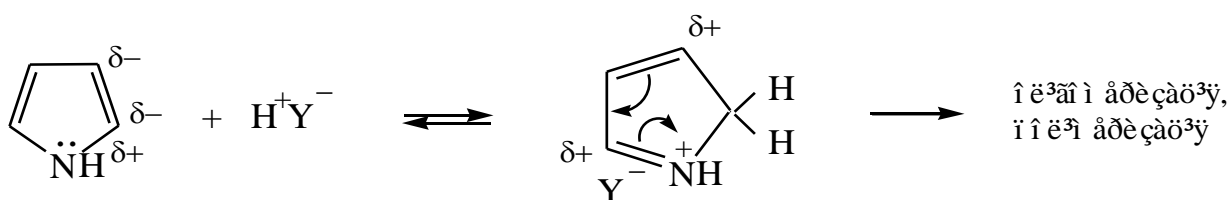
1. Хімічні властивості. Завдяки участі неподіленої пари електронів атома нітрогену в спряженні, пірол є дуже слабкою основою і слабкою кислотою (за силою кислоти подібний до етанолу), тобто проявляє кислотно-основні властивості.

Утворення солей:



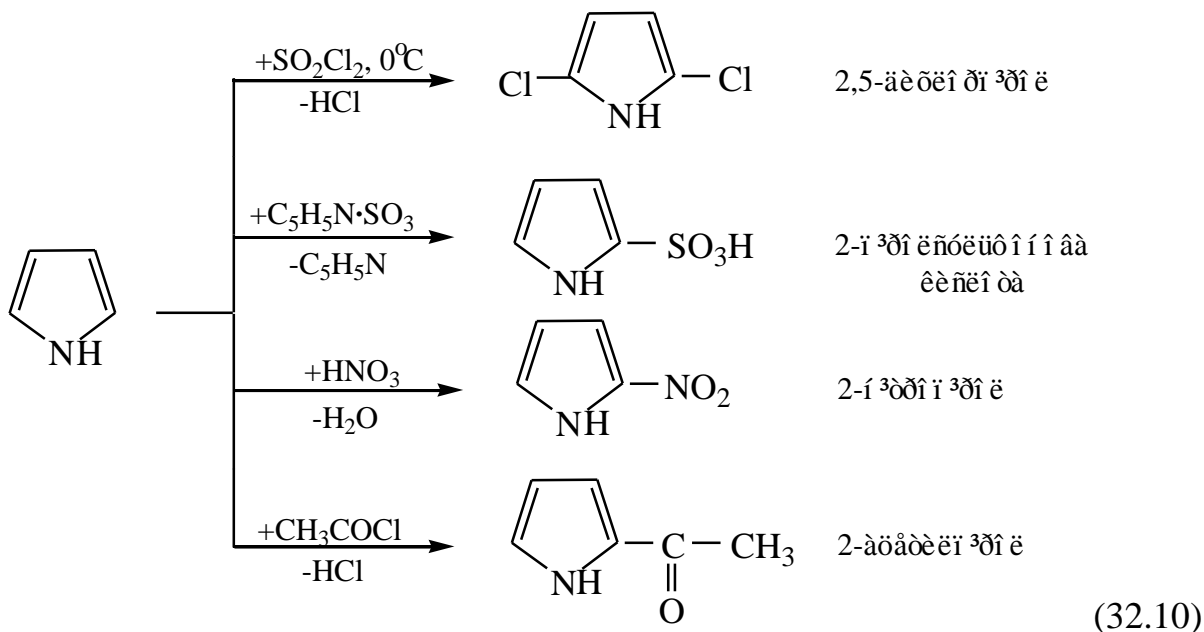
(32.8)

2. Ацидофобні властивості. Пірол легко протонується. У результаті руйнується стабілізована замкнута спряжена система, і надалі така активна дієнова система олігомеризується й полімеризується (тобто має місце осмолення):



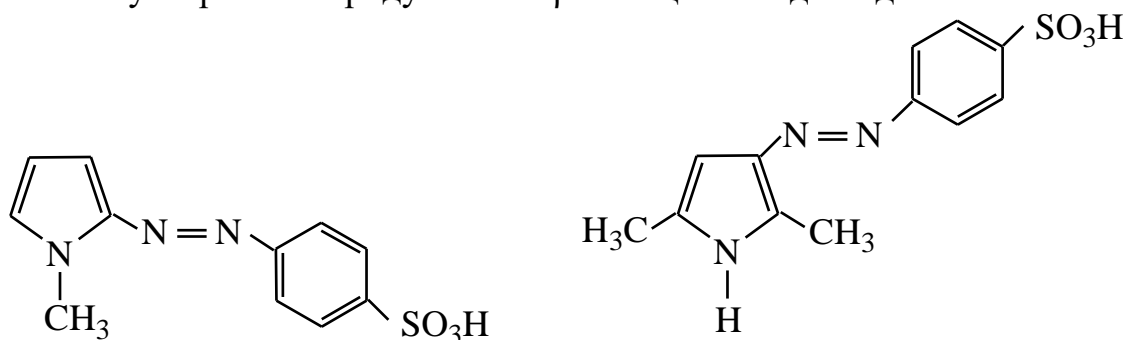
(32.9)

3. Реакції електрофільного заміщення

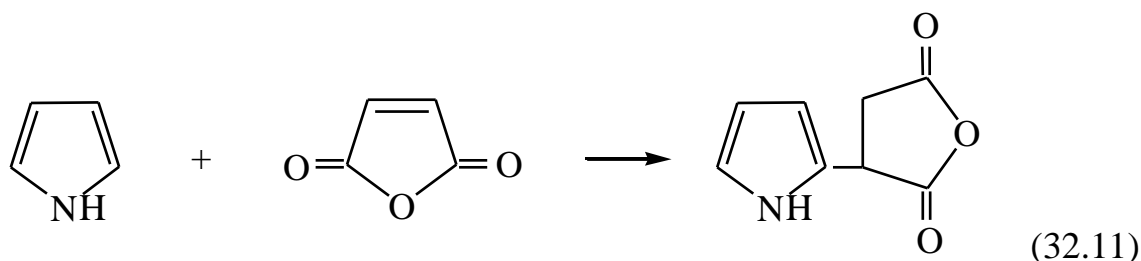


У разі дії ангідридів або галогенангідридів карбонових кислот утворюються 1-ацилпіроли, які за підвищеної температури перегруповуються у 2-ацилпіроли. Піролкалій реагує з карбон діоксидом з утворенням пірол-2-карбонової кислоти. Піролмагнійбромід реагує з алкілгалогенідами з утворенням 2- і 3-алкілпіролів.

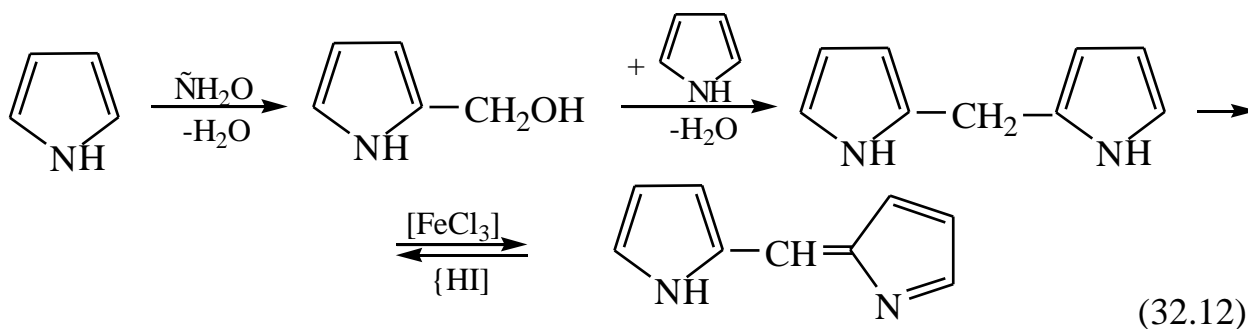
1-Метил- і 2,5-диметилпірол реагує з діазотованою сульфаніловою кислотою з утворенням продуктів α- і β-заміщення відповідно.



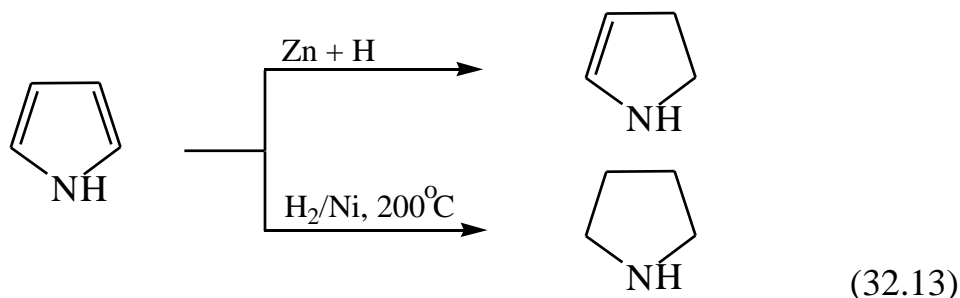
Пірол реагує з малеїновим ангідридом за механізмом заміщення-приєднання:



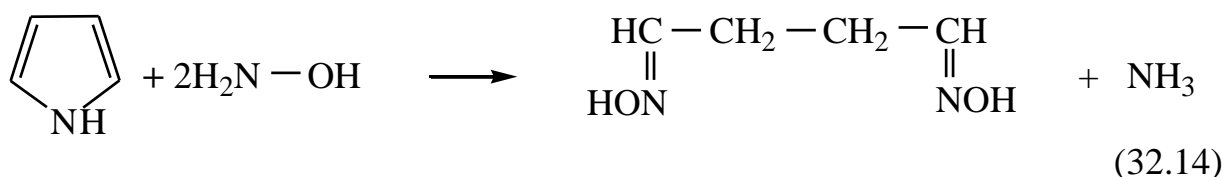
Пірол вступає в реакцію конденсації з формальдегідом з утворенням безбарвного дипірилметану, який легко окиснюється до оранжевого дипірилметену:



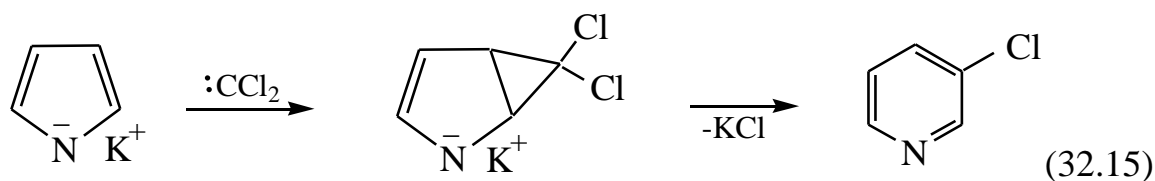
4. Реакції відновлення:



5. Реакції розщеплення пірольного кільця. Гідроксиламін легко розщеплює пірольне кільце:



6. Реакції розширення гетероциклів. Пірол у сильнолужному середовищі реагує з хлороформом (дихлоркарбеном) з утворенням 3-хлорпіридину:



Гетероциклічна система піролу входить у структуру багатьох сполук природного походження: хлорофіл, гемоглобін і т. д.

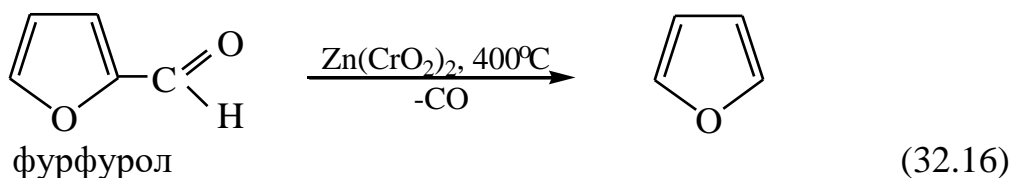
Насичений аналог піролу – піролідин – є сильною основою.

32.2.2 Фуран і його похідні

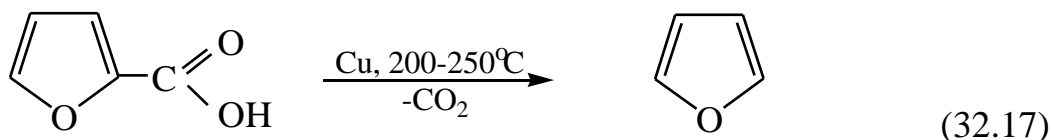
Фуран – безбарвна рідина із запахом хлороформу.

Методи отримання

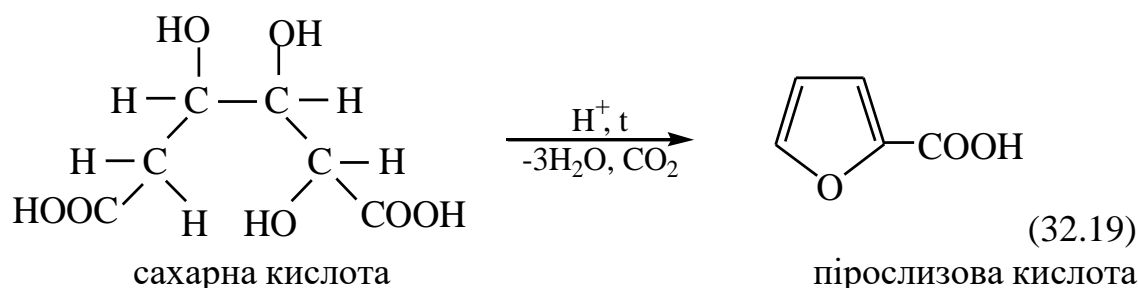
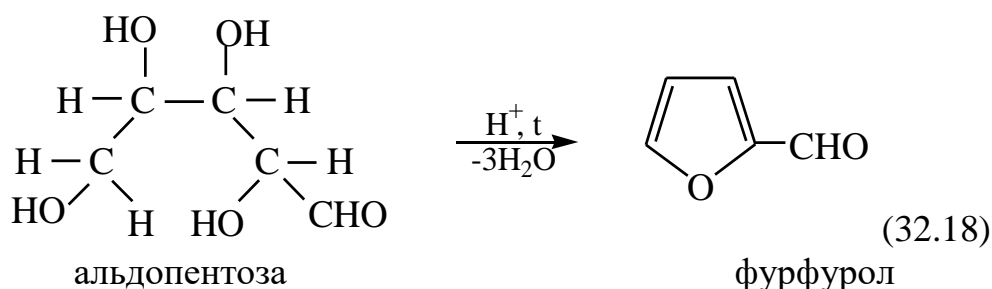
1. Декарбонілювання фурфуролу (промисловий метод):



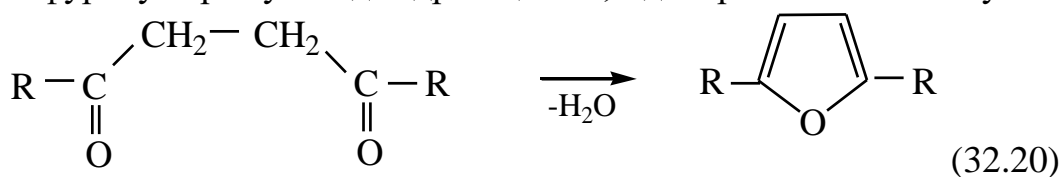
2. Декарбоксілювання пірослизової (2-фуранкарбонової) кислоти:



Фурфурол і пірослизову кислоту, у свою чергу, отримують, відповідно, з альдопентоз і сахарної кислоти:

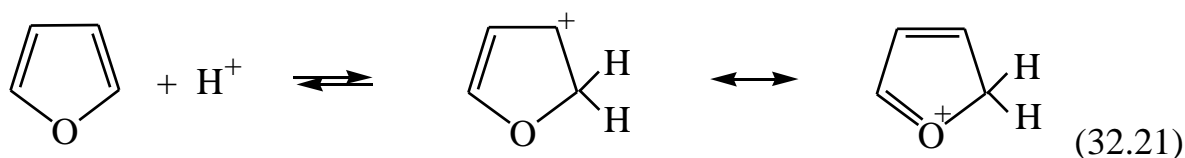


Похідні фурану отримують дегідратацією 1,4-дикарбонільних сполук:



Хімічні властивості

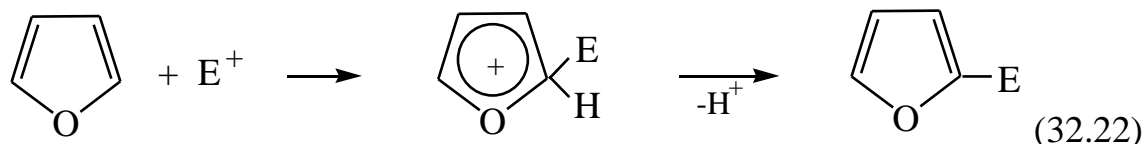
1. Ацидофобні властивості. Фуран під дією кислот легко протонується по α -атомі карбону, утрачаючи при цьому ароматичні властивості. Руйнування структури під дією кислот називається *ацидофобністю*:



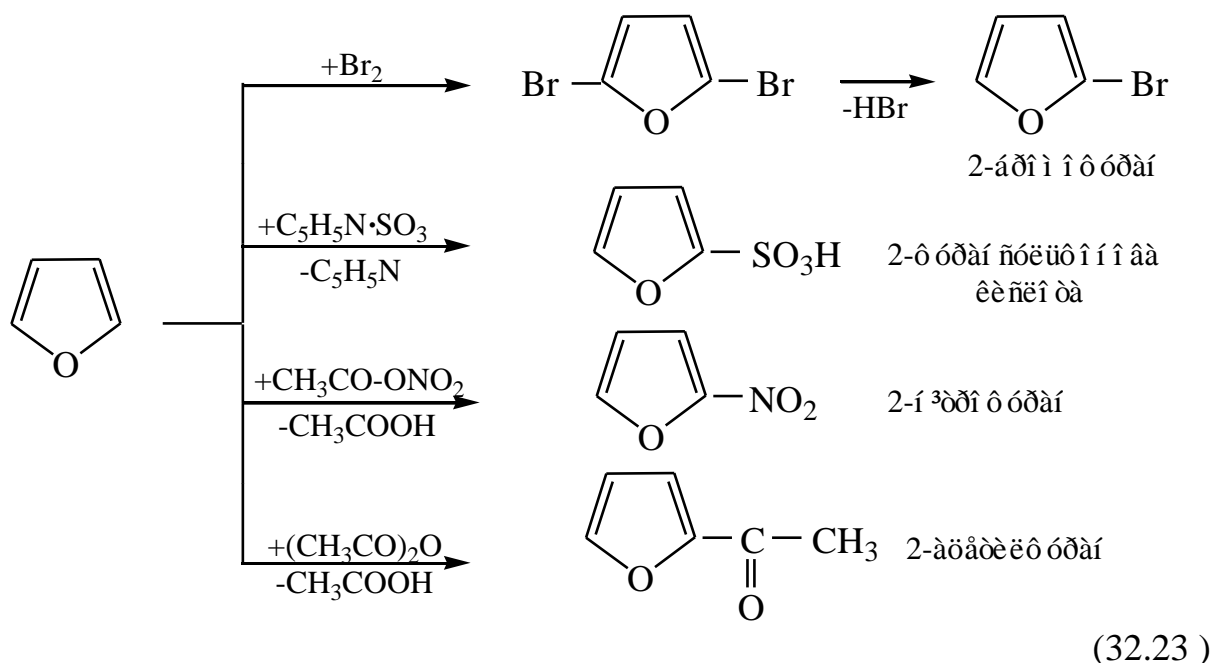
Надалі така активна дієнова система, зображена двома резонансними структурами, осмолюється або полімеризується із розривом циклу.

У разі введення у фурановий цикл електроноакцепторних замісників стійкість гетероциклу до дії кислот збільшується.

2. Реакції електрофільного заміщення. Як уже зазначалося, в α , α' -положеннях у фурану спостерігається підвищена електронна густина, тому він легко вступає в реакції електрофільного ароматичного заміщення:



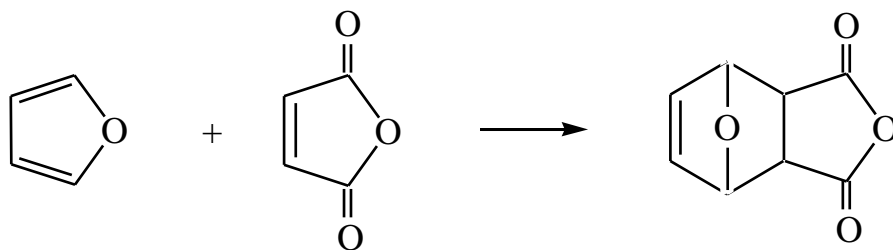
За таким механізмом проходять реакції галогенування, сульфування, нітрування, ацетилювання та інші:



Ураховуючи ацидофобні властивості фурану, його сульфування і ацилювання проводять у м'яких умовах. Сульфування здійснюють комплексом піридину й оксиду сульфуру (VI) (піридинсульфотриоксид), а нітрування – ацетилнітратом.

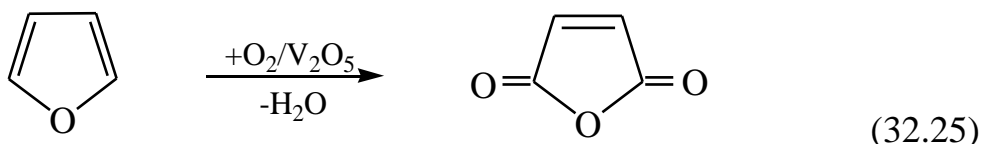
У реакціях азосполучення фуран веде себе по-різному. 2,5-диметилфуран у водній оцтовій кислоті зазнає нормального заміщення в положення 3, але в середовищі оцтовий ангідрид-ацетат натрію заміщення йде в положення 2.

3. Реакції приєднання (дієнового синтезу). Фуран може реагувати як 1,3-дієн, тому що він проявляє проміжні властивості між ароматичними і дієновими сполуками:

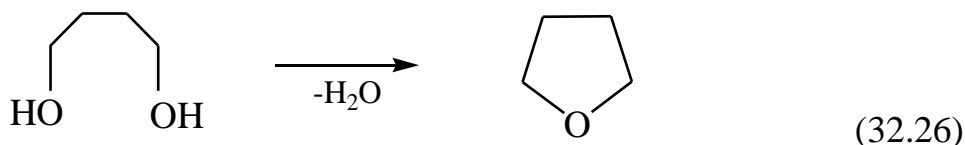


ангідрид 3,6-ендоксо-1,2,3,6-тетрагідрофталевої кислоти (32.24)

4. Реакції окиснення. Під час окиснення фурану отримують *малеїновий ангідрид*:



Під час дегідратації 1,4-діолів одержують гідратоване похідне фурану – тетрагідрофуран:

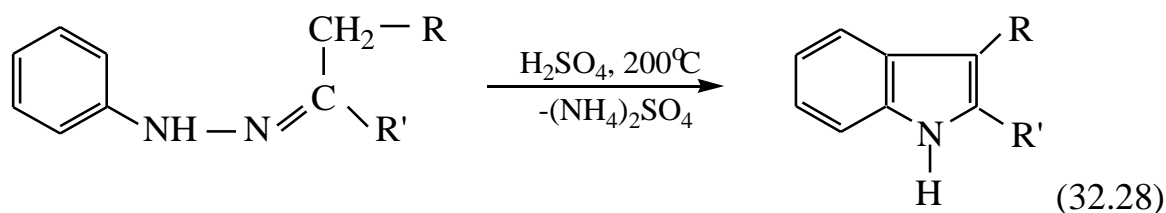
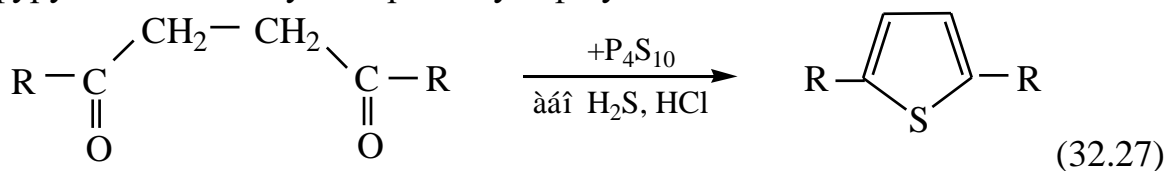


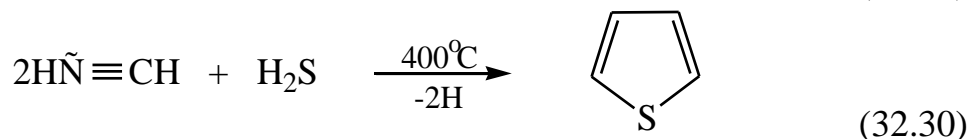
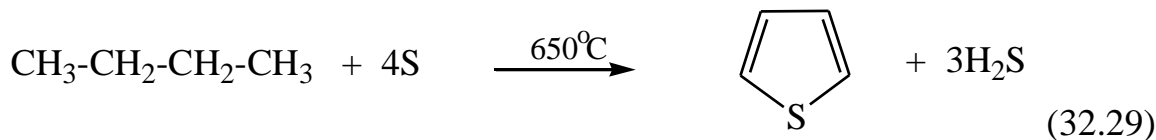
Тетрагідрофуран за властивостями нагадує етери.

32.2.3 Тіофен і його похідні

Тіофен є найстійкішим із п'ятичленних циклів. Він не володіє ацидофобними властивостями ("не боїться кислот"). Підвищена стабільність тіофену пояснюється здатністю атома сульфуру надавати вакантні *d*-орбіталі для делокалізації π -електронів, а також великим атомним радіусом атома сульфуру, завдяки чому утворюється цикл з меншим спотворенням валентних кутів (з меншим напруженням циклу).

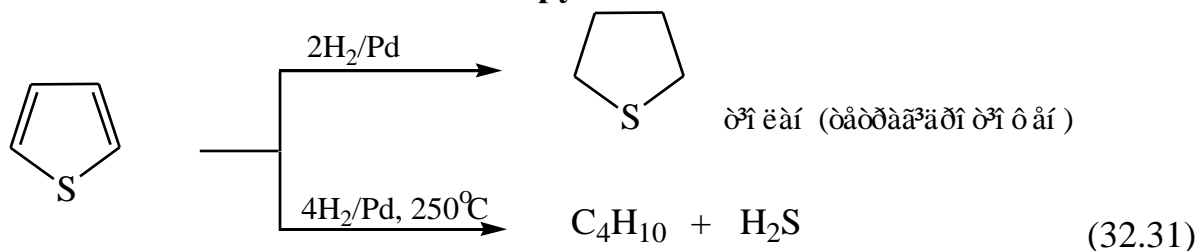
Методи отримання. Тіофен виділяють із кам'яновугільної смоли, синтезують дією PCl_5 на 1,4-дикарбонільні сполуки, конденсацією 1,3-дикарбонільних сполук з похідними тіоглікової кислоти, з бутану й сульфуру або ацетилену й гідрогенсульфіду:





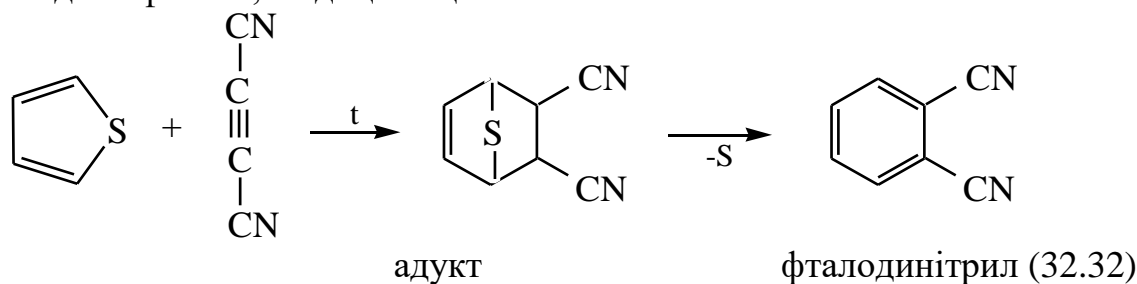
Хімічні властивості

1. Реакції каталітичного гідрування:

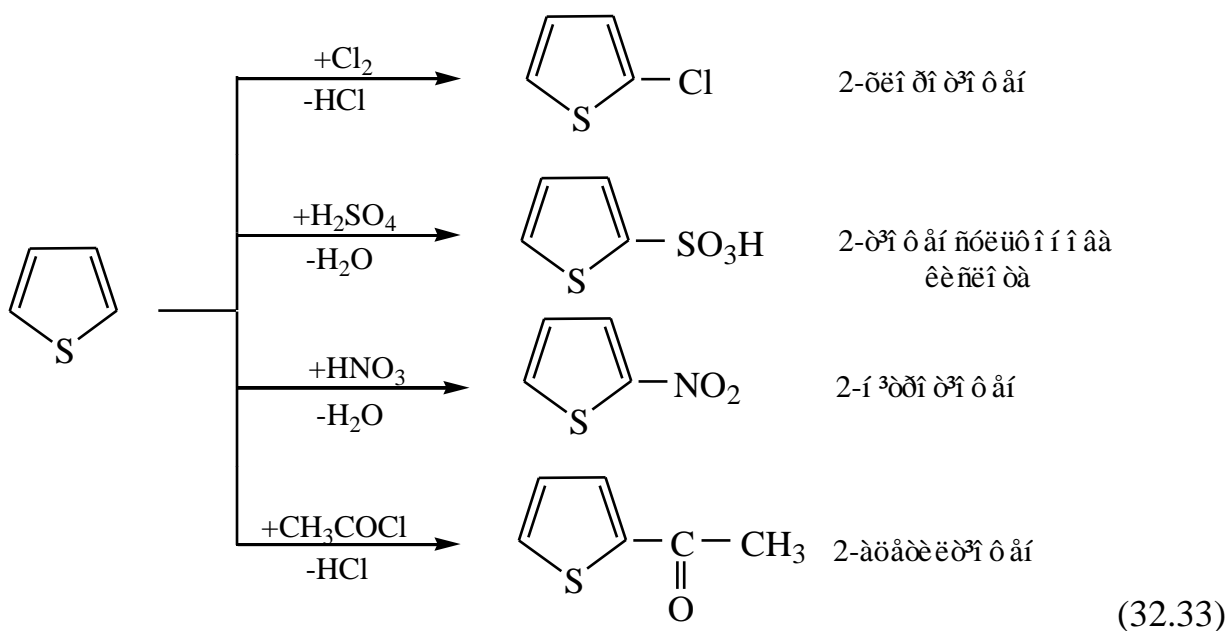


Реакцію десульфування використовують для очистки сульфуровмісних домішок, які є отрутами для каталізаторів процесу крекінгу.

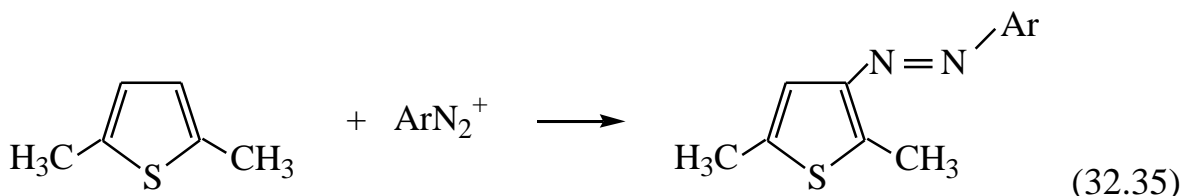
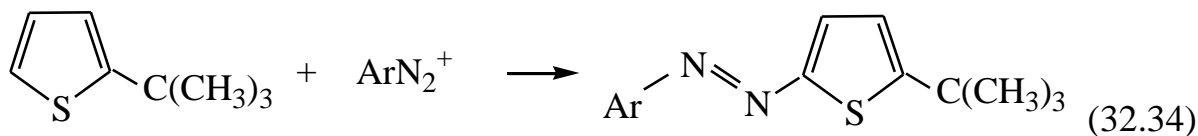
2. Реакції приєднання (дієнового синтезу) проходять тільки із сильними дієнофілами, як диціанацетиленом:



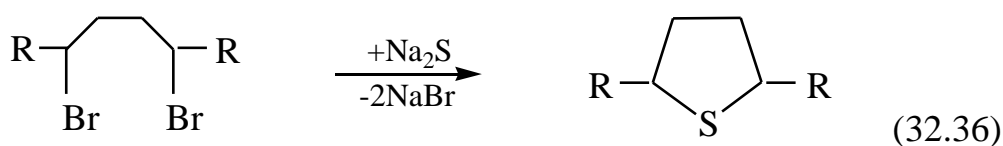
3. Реакції електрофільного заміщення:



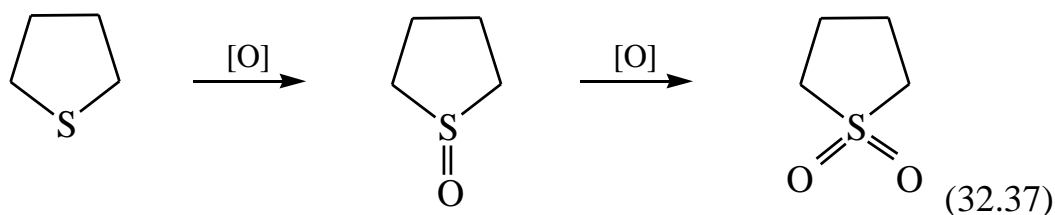
Тіофен та його похідні вступають у реакцію азосполучення подібно до піролу:



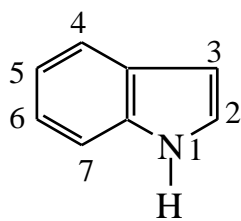
Насичений аналог тіофену – тіолан – можна отримати взаємодією 1,4-дигалогеналканів із сульфідом натрію:



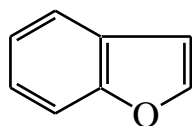
Тіолани легко окиснюються у відповідні сульфоксиди або сульфони (цінні біполярні апротонні розчинники):



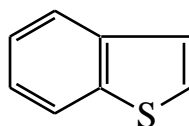
32.3 П'ятичленні гетероцикли з конденсованими ядрами



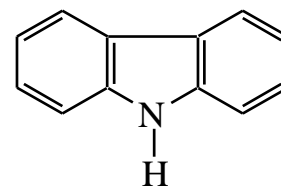
індол
(α,β -бензопірол)



кумарин
(α,β -бензофуран)

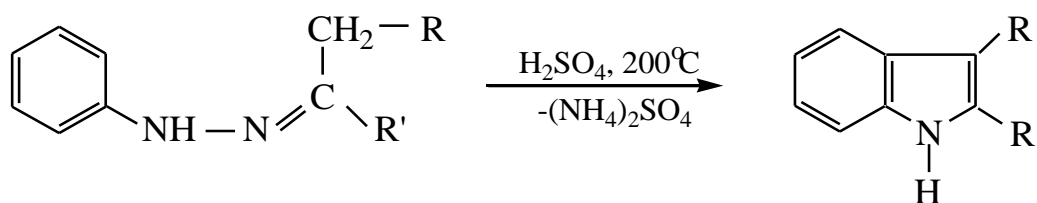


тіонафтен
(α,β -бензотіофен)



карбазол

Індол. Індол міститься в кам'яновугільній смолі. Його отримують реакцією циклізації фенолгідрозонів:

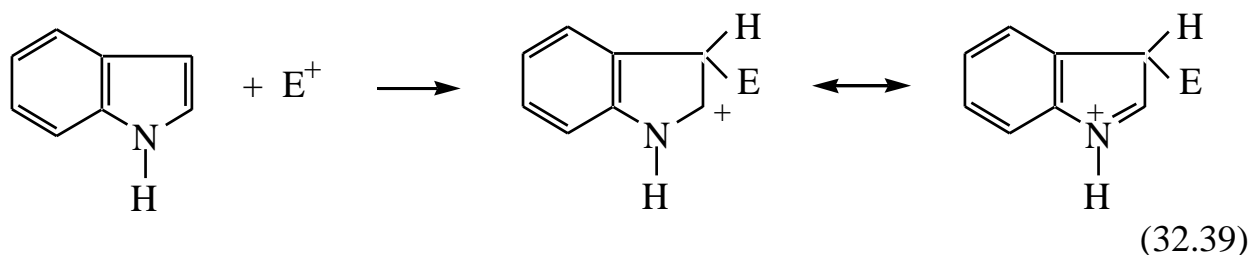


фенілгідрозон оцтового альдегіду
(при $\text{R}=\text{R}'=\text{H}$)

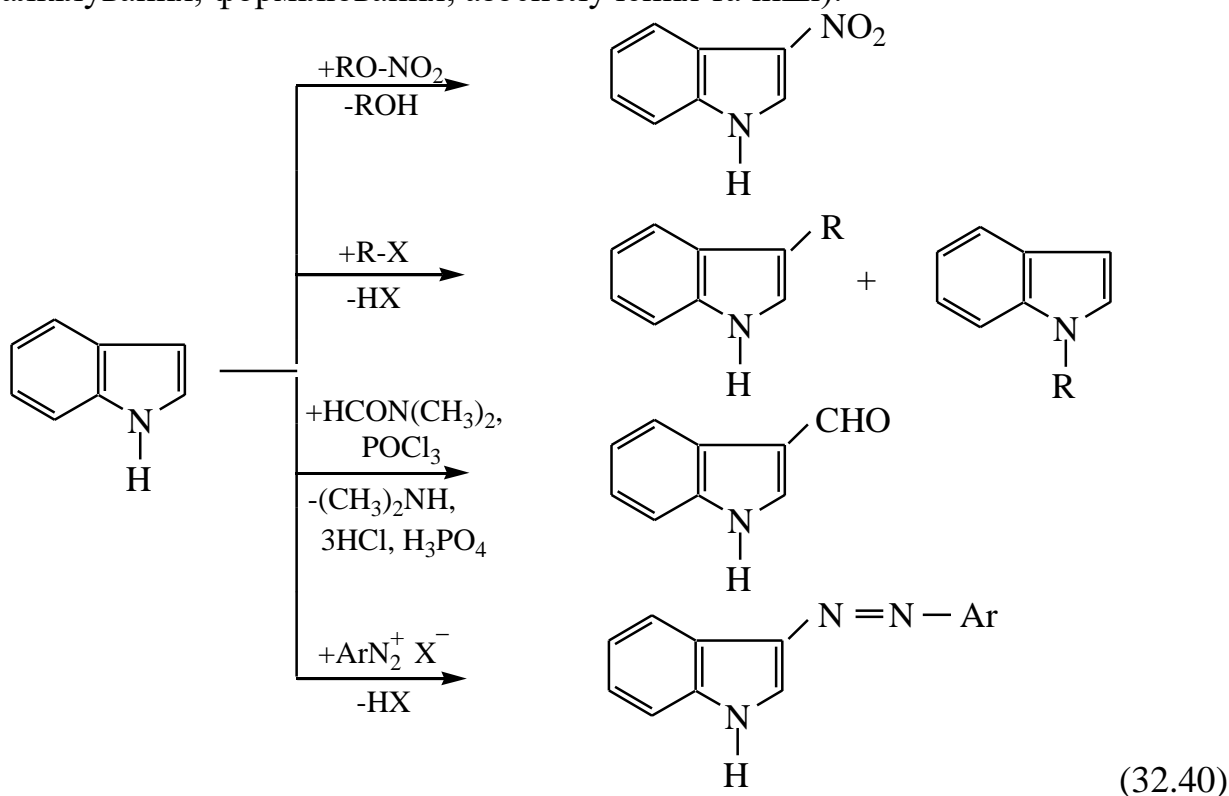
За своєю будовою і властивостями індол нагадує нафтален.

Хімічні властивості. Індол проявляє ацидофобні властивості й під дією кислот полімеризується. У разі дії лугів утворюються металеві похідні індолу.

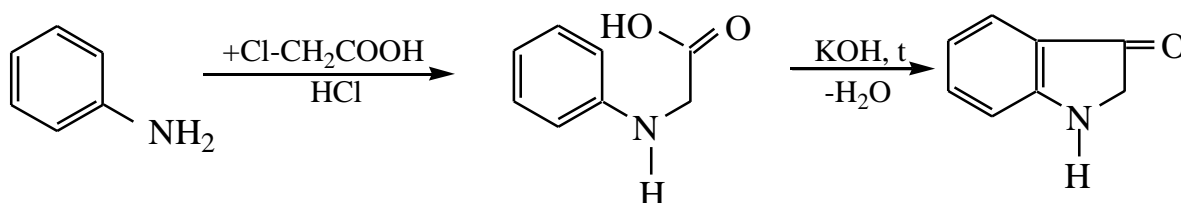
На відміну від піролу в індолі реакційним центром є атом карбону 3, що зумовлено впливом бензенового кільця.



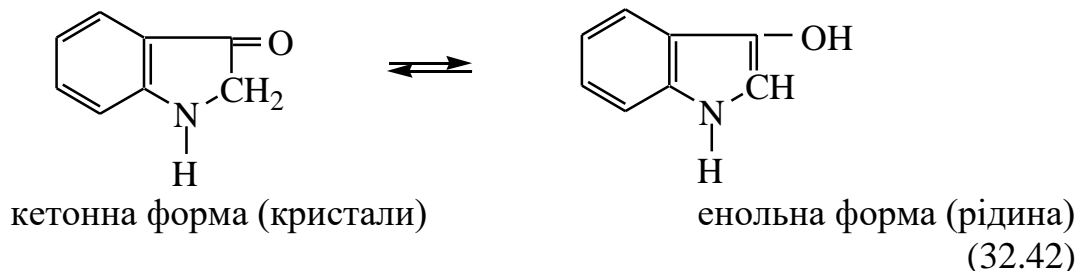
У реакціях S_E у випадку сильних електрофілів індол, як правило, утворює продукти окиснення і олігомеризації (полімеризації). З більш м'якими електрофілами реакція протікає в положенні 3 (реакції нітрування, алкілювання, формілювання, азосполучення та інші):



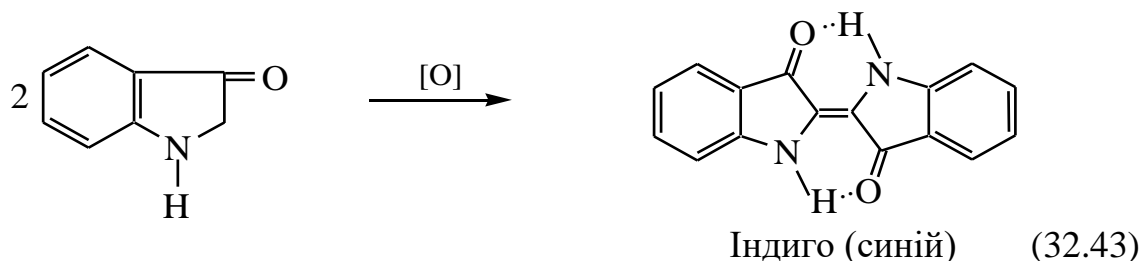
Викликає цікавість *індоксил* (3-гідроксиіндол), який отримують з аніліну та хлороцтової кислоти:



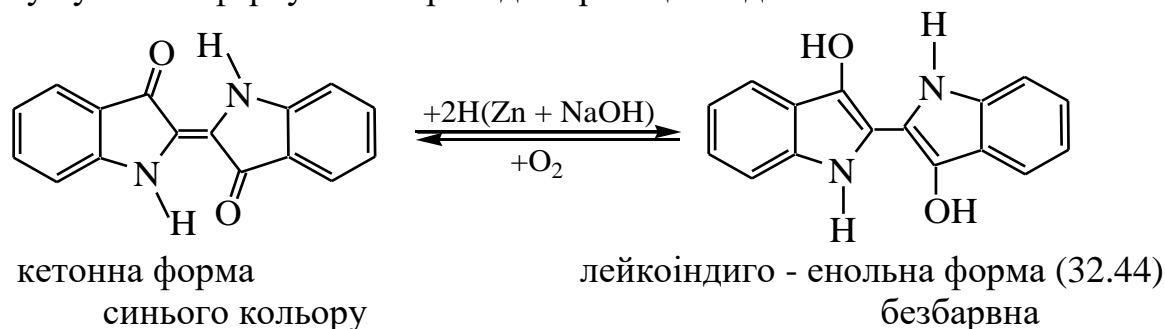
Індоксил у розчинах здатний до кето-енольної таутомерії:



У разі окиснення індоксилу утворюється барвник – *Індиго*:



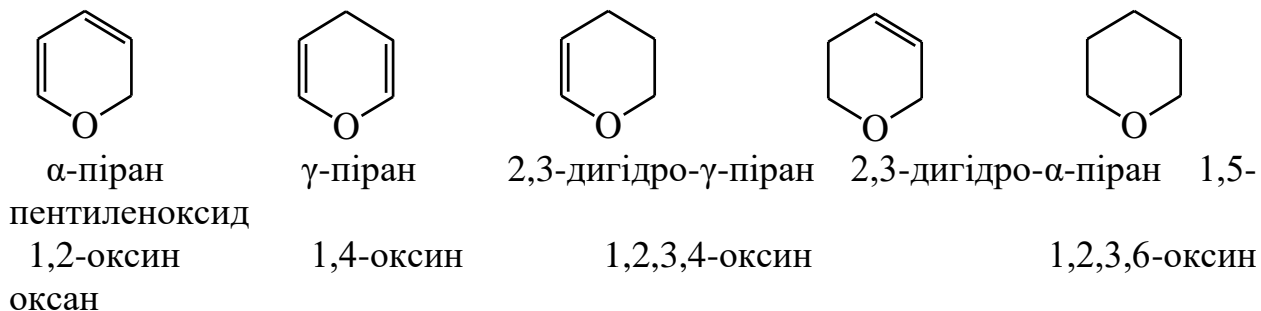
Індиго у воді не розчиняється і щоб надати йому водорозчинності для процесу кубового фарбування проводять реакцію відновлення:



Після нанесення барвника на тканину, він легко окиснюється киснем повітря і знову переходить у нерозчинну форму.

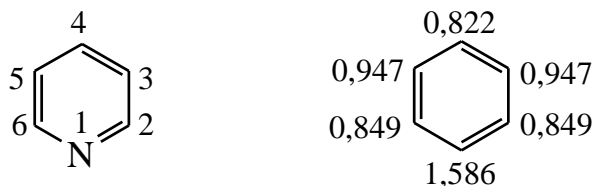
32.4 Шестичленні гетероцикли з одним гетероатомом

Кількість шестичленних гетероциклів з одним гетероатомом достатньо велика. Наприклад, може бути 5 гетероциклічних сполук з одним атомом кисню:



Для гетероциклічних сполук з нітрогеном може бути 9 сполук.

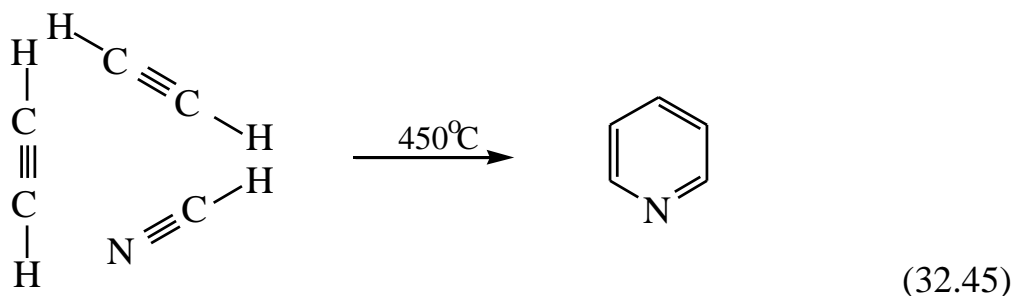
Одним із головних представників шестичленних гетероциклів є *піридин* (азин):



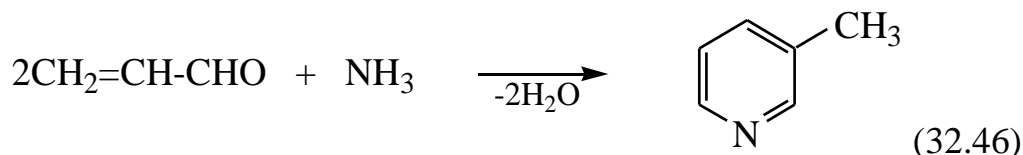
У молекулі піридину неподілена пара електронів атома не бере участі в ароматичному секстеті. π -Електронна густина в різних положеннях піридинового ядра неоднакова. Велика електронегативність нітрогену приводить до того, що електронна густина на атомі нітрогену максимальна, а в положеннях 2, 4, і 6 мінімальна. Тому для піридину характерні основні властивості за атомом нітрогену, він легко утворює донорно-акцепторні комплекси, електрофільне заміщення буде важко проходити в положення 3 і 5, нуклеофільне – у положення 2 і 6.

Методи отримання

1. Піридин одержують із продуктів сухої перегонки кам'яного вугілля.
2. Конденсація ацетилену із ціанідною кислотою:

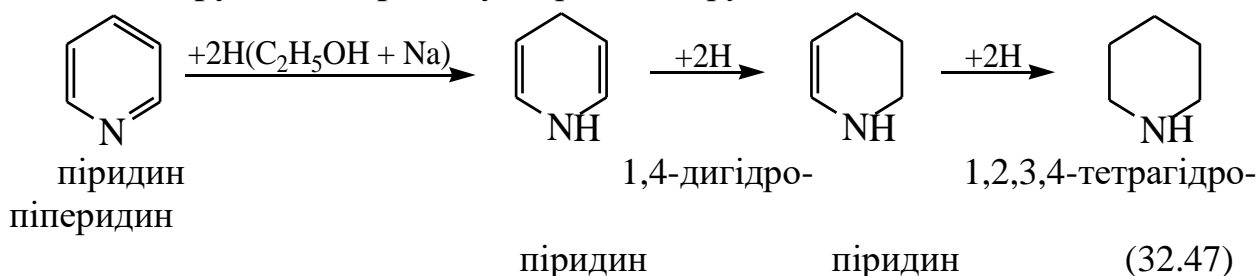


3. Конденсація α,β -ненасичених альдегідів з амоніаком:

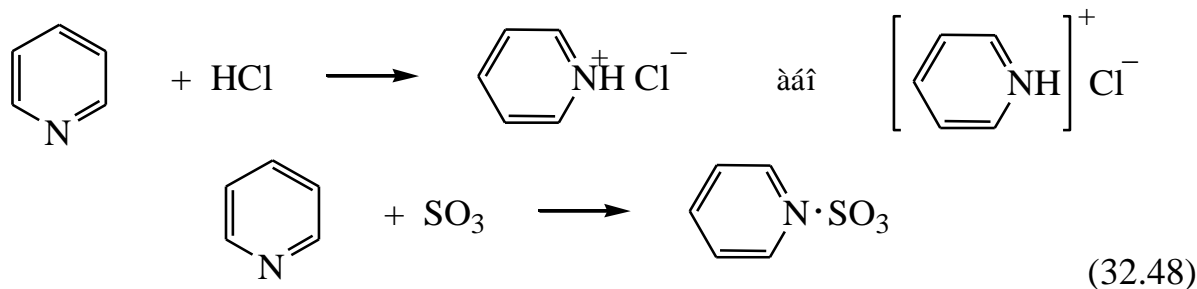


Хімічні властивості

1. Гідрювання піридину. Піридин гідрується легше, ніж бензен:

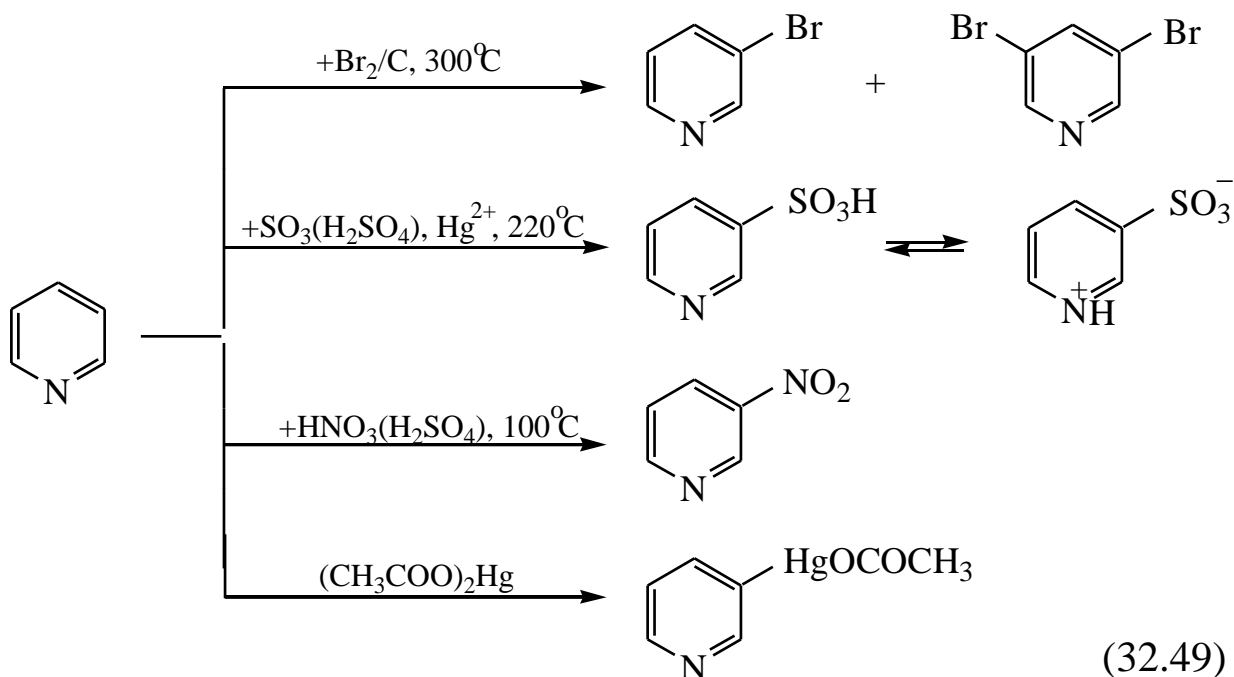


2. Утворення солей (основність піридину):



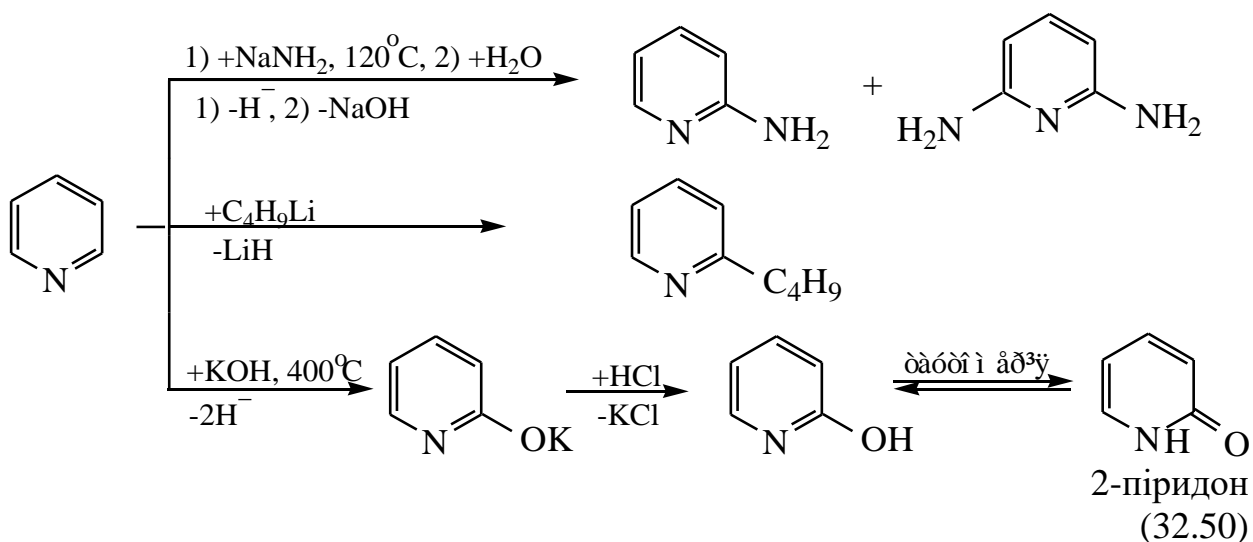
Основність піридину схожа з основністю аніліну.

3. Реакції електрофільного заміщення. Електрофільне заміщення в піридину в положенні 3 протікає тільки в жорстких умовах (300°C), згідно з розподілом електронної густини в молекулі.

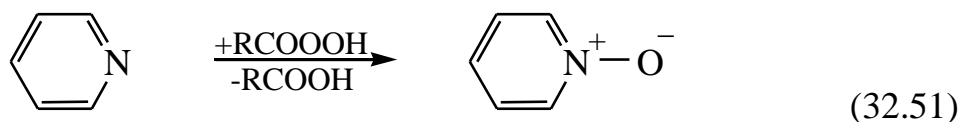


За швидкістю реакцій, а також за напрямком заміщення реакцій електрофільного та нуклеофільного заміщення піридин схожий з нітробенzenом.

4. Реакції нуклеофільного заміщення. Піридин реагує тільки із сильними нуклеофілами в положення 2 і 4:

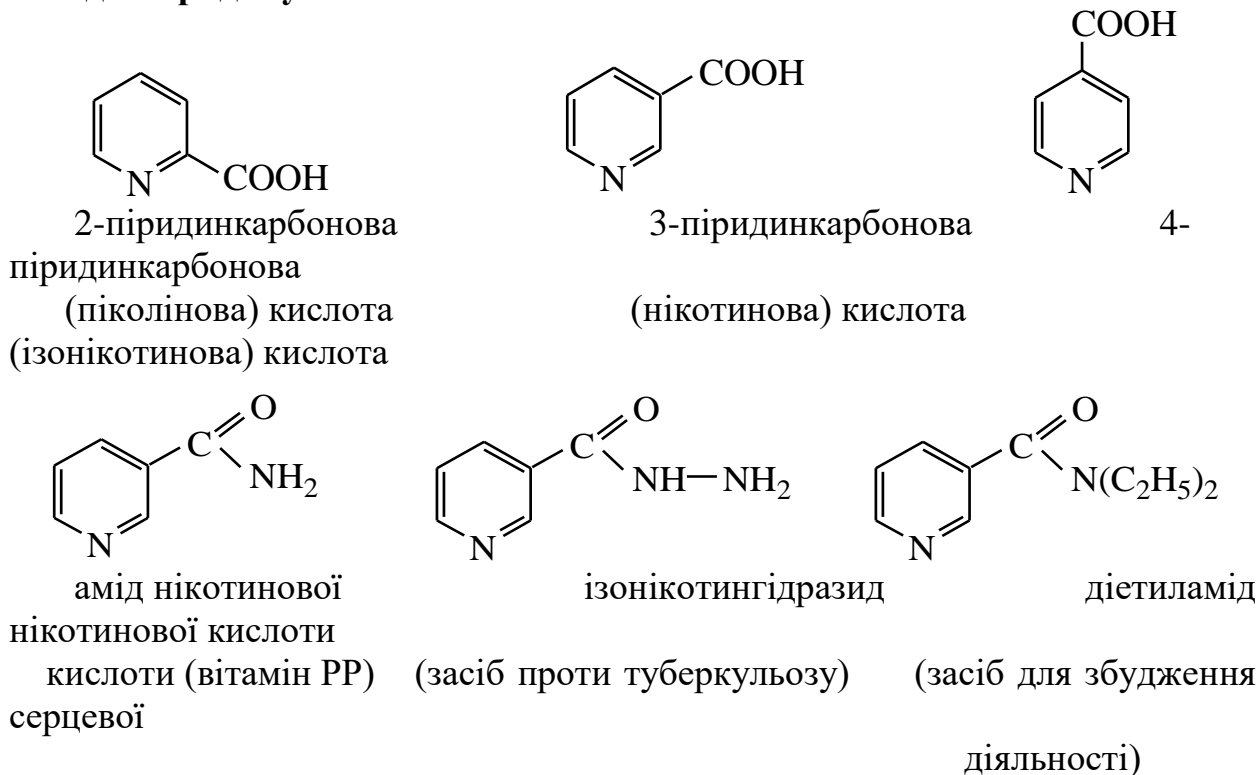


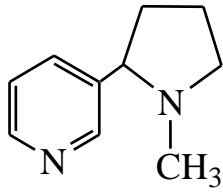
5. Реакції окиснення. Під час дії на піридин надкислот отримують піридин-*N*-оксид:



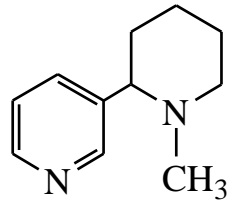
Піридин-*N*-оксид відносно легко вступає в реакції електрофільного заміщення у 2, 4 і 6 положення.

Похідні піридину

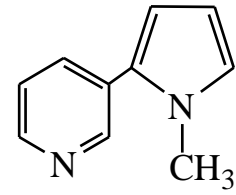




алкалоїд – нікотин

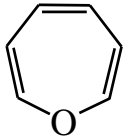


алкалоїд – анабазин
нікотириин

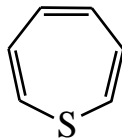


алкалоїд –

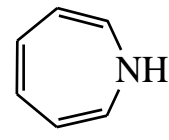
До семичленних гетероциклів з одним гетероатомом належать сполуки:



оксепін



тієпін



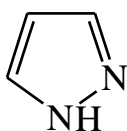
азепін

Такі сполуки не мають плоскої будови, не є ароматичними, тому ведуть себе як полієни.

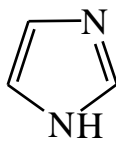
32.5 Гетероцикли з кількома гетероатомами

Гетероциклічні сполуки можуть мати в циклі два і більше гетероатомів. Але і в цьому випадку найбільш важливими є п'яти- і шестичленні гетероцикли, що містять у циклі атом нітрогену.

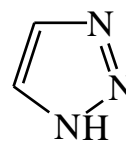
Серед п'ятичленних гетероциклів слід виділити системи з кількома атомами нітрогену:



імідазол

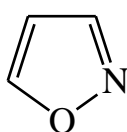


пірол

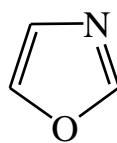


1,2,3-триазол

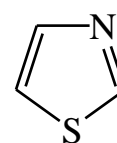
та різними гетероатомами:



ізоксазол

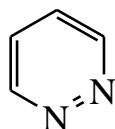


оксазол

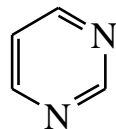


тиазол

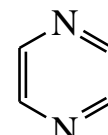
Найважливіші шестичленні цикли:



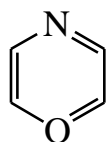
піридазин



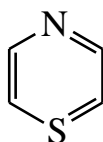
піримідин



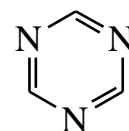
квіназолін



ізоксазін



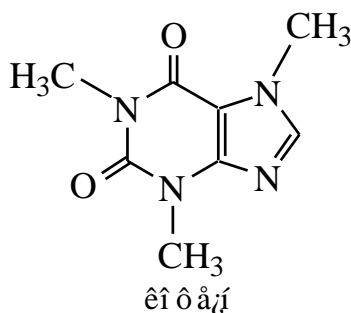
оксазолін



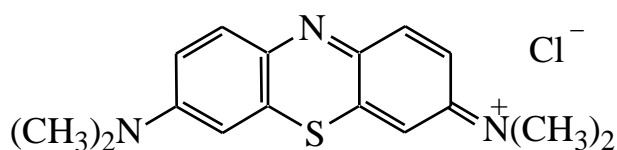
квінохалін

Для циклічних полігетероатомних систем, які містять атоми нітрогену, характерним є підвищення кислотності N-гідрогенів для п'ятичленних циклів і зростання схильності для п'яти- і шестичленних циклів до реакцій нуклеофільного заміщення і приєднання. Натомість реакції електрофільного заміщення в циклі та приєднання до атому нітрогену протікають важче.

Гетероциклами з кількома гетероатомами є кофеїн та барвник – Метиленовий синій:



кофеїн



Метиленовий синій

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Курта С.А., Лучкевич Є.Р., Матківський М.П. Хімія органічних сполук. Підручник для вищих навчальних закладів. м. Івано-Франківськ: При-карпат.нац.ун-т ім. В.Стефаника, 2013. – 588 с. вид-во. Прикарпат. нац. у-ту. Авторські права захищені свідоцтвом про реєстрацію авторського права на твір № 52578 від 13.12.2013 р. державним департаментом інтелектуальної власності МОН України.
 2. Ластухін Ю. О. Органічна хімія : підруч. [для вищ. навч. закл.] / Ластухін Ю. О., Воронов С. А. – Л. : Центр Європи, 2001. – 864 с.
 3. Домбровський А. В. Органічна хімія / Домбровський А.В., Найдан В.М. – М. : Вища шк., 1882. – 503 с.
 4. Будова і реакційна здатність органічних сполук / Ганущак М. І., Кириченко В. І., Клим М. І. та ін. – К. : НМК ВО, 1882. – 216 с.
 5. Курта С. А. Будова речовини : навчально-методичний посібник / Курта С. А. – Івано-Франківськ ; Калуш : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2007. – 162 с. – (Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір. № 25385 від 20.08.2008 р.).
 6. Курта С. А. Хімія і технологія хлорорганічних сполук : монографія / С. А. Курта. – Івано-Франківськ : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2008 р. – 262 с. – (Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір в Україні № 30576 від 08.10.2008 р.).
 7. Хімія : збірник тестів для абітурієнтів, які вступають на спеціальності “Хімія” та “Агрохімія і ґрунтознавство” / Курта С. А., Лучкевич Є. Р., Матківський М. Г. та ін. – Івано-Франківськ : Плай, 2005. – 184 с.
 8. Лучкевич Є.Р. Хімія ароматичних азосполук : монографія / Є.Р.Лучкевич. – Івано-Франківськ : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2013 р. – 285 с.
 9. Курта С.А. Природні вуглеводи і полісахариди. Навчальний посібник. ISBN 878-866-8868-84-3. Видав: Супрун В.П.76025, Івано-Франківськ, вул. В.Великого,12,аХТел.: (0342) 71-04-40,e-mail:printsv@ukr.net, Свід. про внесення до Держреєстру від 17.10.2005р. Серія ІФ №25. – 100с.
 10. Серняк І.М., Микитин І.М., Курта С.А., Ляковська М.Р., Методичні вказівки до лабораторних робіт з Органічної хімії(ароматичні вуглеводні). МОН ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,Івано-Франківськ 2018, 118 с.
 11. Курта С.А. Основи нафтохімії. Навчальний посібник. Друк: Голіней О.М..76008, Івано-Франківськ, вул. Галицька 128 Тел.: (0342) 58-04-32(+380505403064 – 183 с.(друк. арк. 11,62) Рішення Вченої Ради Факультету природничих наук ПНУ, протокол №3 від «12» грудня 2018 року. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір.№85804 від 10..02.2020р. ст.1.Рішення Мінекономіки торг. Та сільс. Госп.. України.м. Київ. 01008 вул. Грушевського 12\2.
 12. Курта С.А. , Хацевич О.М. Основи квантової хімії. (навчально посібник) . Рішення Вченої Ради Факультету природничих наук ПНУ, протокол № 2 від «22» лютого 2018 року р.-235с. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір.№85470 від 21.01.2020р. ст.1.Рішення Мінекономіки. України м. Київ, 01008 вул. Грушевського
-

|