## Лекция 10. Гетероциклические соединения

*План лекции:*

*1. Пяти- и шестичленные ароматические гетероциклы.*

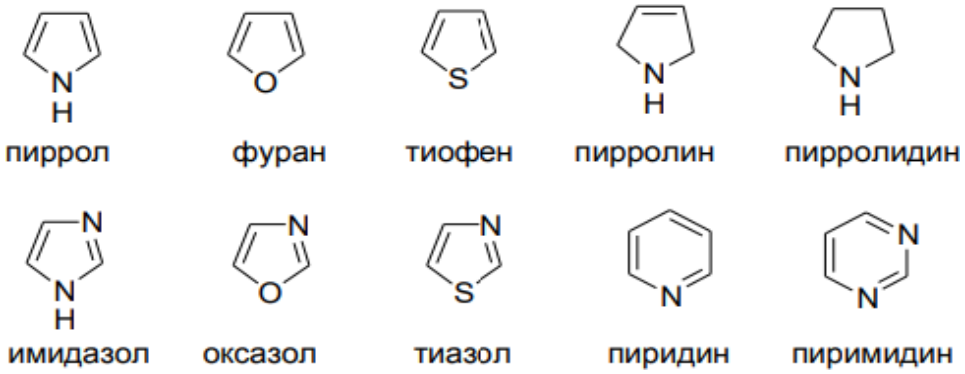
*2. Синтез, химические особенности фурана, тиофена, пиррола.*

*3. Синтез, химические особенности пиридина.*

*4. Применение гетероциклических соединений.*

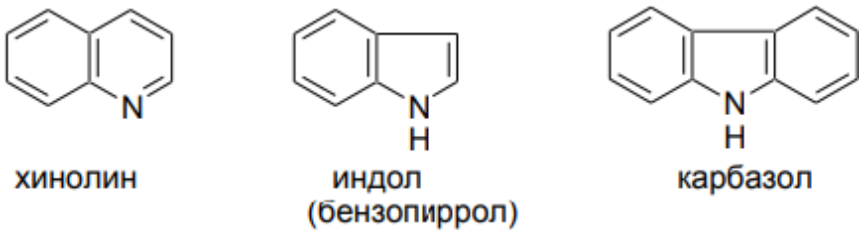
### I. ПЯТИ- И ШЕСТИЧЛЕННЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ.

**Гетероциклическими соединениями** называют соединения, содержащие циклы, в которых кроме атомов углерода содержатся и атомы других элементов. Гетероциклические системы очень разнообразны. Наиболее хорошо изученными и широко распространенными являются циклические соединения кислорода, серы, азота, например:




Элементы, которые участвуют вместе с углеродом в образовании цикла, называются **гетероатомами**. В соответствии с их числом различают моно-, ди-, три-и т.д. гетероатомные кольца. Гетероциклы могут содержать три, четыре, пять, шесть и большее число атомов в цикле. Аналогично карбоциклическим соединениям, пяти- шестичленные гетероциклы наиболее стойки.

Число возможных гетероциклических систем увеличивается благодаря существованию гетероциклов с конденсированными ядрами:




Отдельно от других типов органических соединений рассматриваются гетероциклические соединения, обнаруживающие в химическом и физическом поведении ароматический характер, т. е. по свойствам сходные с бензолом. Эти гетероциклы, как и бензол, более склонны к реакциям замещения, чем к реакциям присоединения. Они вступают в типичные для бензола реакции электрофильного замещения, устойчивы по отношению к восстановителям и окислителям. Эти особенности в химическом поведении определяются наличием в их кольцах электронного секстета.

С целью систематизации названий гетероциклических соединений разработана система, позволяющая точно и понятно передавать информацию об этих соединениях.

Названия моноциклических гетероциклов составляют путем присоединения соответствующих приставки и суффикса к данному корню, согласно следующим правилам:

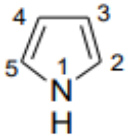
1. Размер цикла указывается соответствующим корнем.

2. Природа гетероатома указывается приставками окса-, тиа- или аза-для кислорода, серы, азота соответственно. Число гетероатомов одного вида обозначается дополнительными приставками ди-, три- и т. д. Если в цикле имеются различные гетероатомы, то они перечисляются в следующем порядке: O > S > N (например, оксаза- и тиаза-).

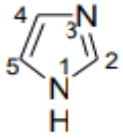
| Размер цикла | Корень | Корень и суффиксы | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | азотсодержащие циклы | | не содержащие азот циклы | |
| | | ненасыщенный | насыщенный | ненасыщенный | насыщен-ный |
| 3 | -ир- | -ирин | -иридин | -ирен | -иран |
| 4 | -ет- | -ет | -етидин | -ет | -етан |
| 5 | -ол | -ол | -олидин | -ол | -олан |
| 6 | -ин | -ин | -иксан | -ин | -ан |
| 7 | -еп | -епин | -епан | -епин | -епан |
| 8 | -оц | -оцин | – | -оцин | -оцан |

3. Нумерация цикла начинается с гетероатомов по старшинству так, чтобы другие гетероатомы или заместители имели наименьшие возможные номера.

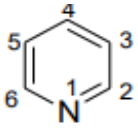
Многие гетероциклические соединения имеют тривиальные названия, которые используются и в систематической номенклатуре, например:



пиррол
(азол)



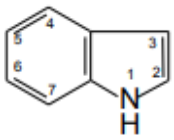
имидазол
(1,3-диазол)



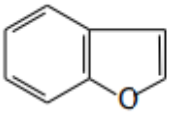
пиридин
(азин)

В пятичленных гетероциклах положения 2 и 5 часто обозначают α и α′, а 3 и 4 - β, β′. В шестичленных гетероциклах положения 2 и 6 обозначают α и α′, 3 и 5 - β, β′, положение 4 – γ′.

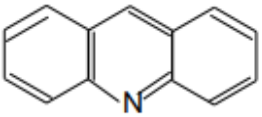
Для соединений с конденсированными циклами обычно пользуются специальными названиями (кумарон, индол, хинолин), однако можно их также назвать по циклам, из которых построены их молекулы. Для этого перед названием гетероцикла ставятся приставки бензо-, нафто- и т. д., отвечающие негетероциклическому ядру, например:



индол
(бензопиррол)



кумарон
(бензофуран)

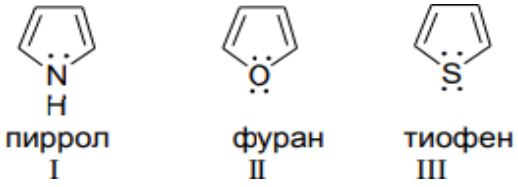


акридин
(дибензпиридин)

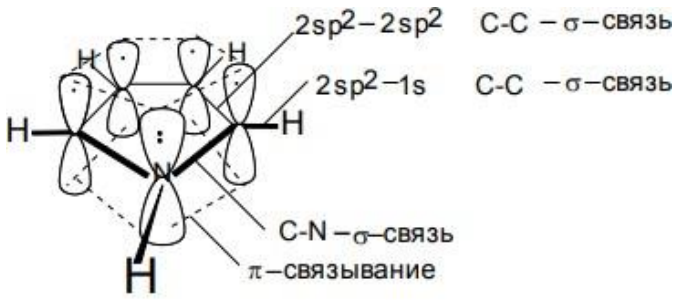
## II. СИНТЕЗ, ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФУРАНА, ТИОФЕНА, ПИРРОЛА

### Пятичленные циклические соединения с одним гетероатомом

### Структура пиррола, фурана и тиофена




Структура пятичленных гетероциклических соединений, содержащих один гетероатом, показана на примере пиррола.



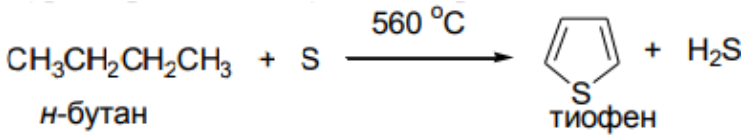

Структура пиррола

Структуры фурана и тиофена аналогичны структуре пиррола: отличие лишь в том, что если азот в пирроле несет атом водорода, то кислород или сера содержат неподеленную пару электронов на $sp^2$ -орбитали.

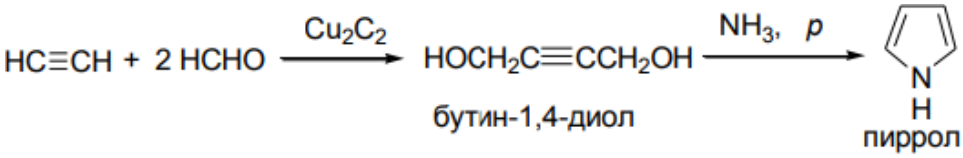
**Получения пиррола, фурана и тиофена**

Пиррол и тиофен в небольших количествах содержатся в каменноугольной смоле. При фракционной перегонке каменноугольной смолы тиофен (Ткип 84°С) перегоняется вместе с бензолом (Ткип 80°С), поэтому выделенный таким путем бензол обычно содержит около 0,5 % тиофена и его необходимо специально обрабатывать, чтобы получить чистый бензол.

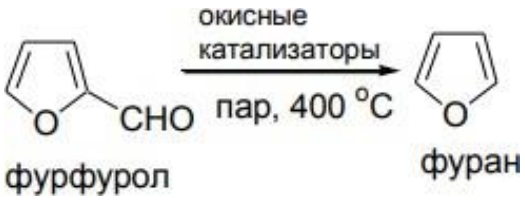
Тиофен в промышленном масштабе можно получить в результате высокотемпературной реакции н-бутана с серой:




Пиррол в промышленности получают реакцией ацетилена с муравьиным альдегидом и аммиаком при высоком давлении:



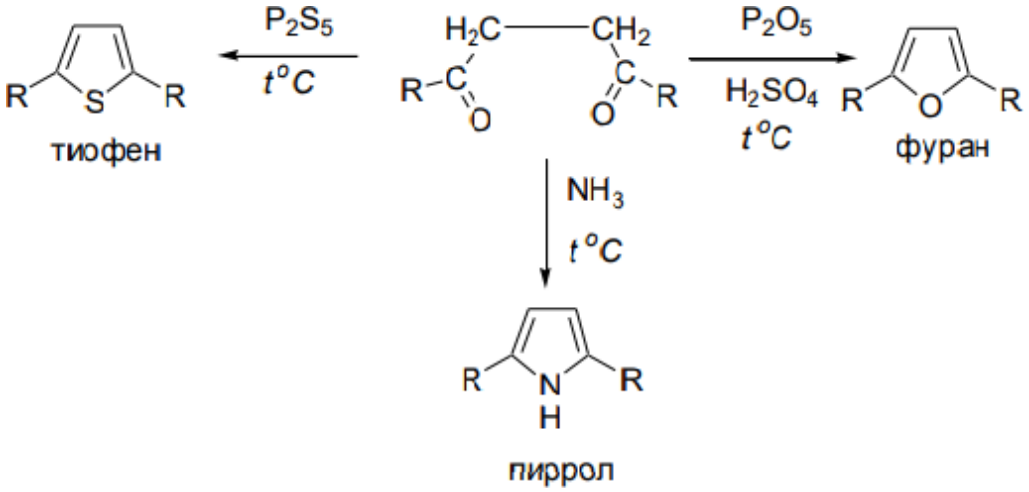
Фуран легче всего получить реакцией декарбонилирования (элиминированием оксида углерода) фурфурола:



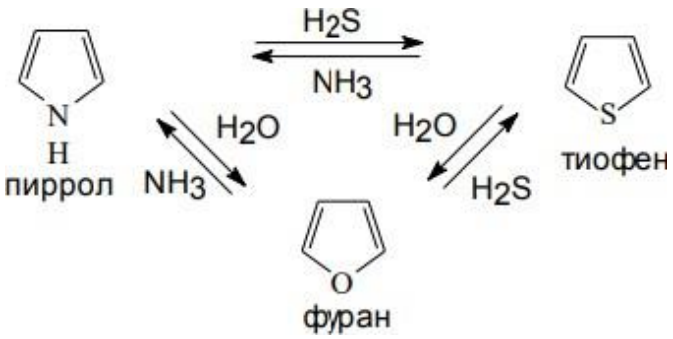

В лаборатории фуран, пиррол и тиофен получают следующими способами:

1. Синтез Пааля-Кнорра.

Согласно этому методу способные к енолизации 1,4-дикарбонильные соединения нагревают с дегидратирующим агентом ($H_2SO_4$, $P_2O_5$, $ZnCl_2$ и др.), аммиаком, или первичным амином, или неорганическими сульфидами:




2. Реакция замены гетероатома (или взаимные превращения по Ю.К. Юрьеву):



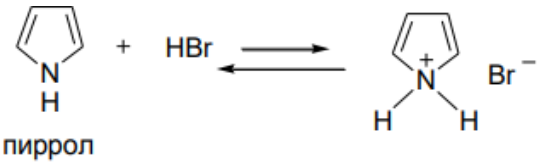

Эта реакция происходит при 450°C над $Al_2O_3$. Выход продуктов при этих превращениях обычно невелик. Наиболее высокий выход дают превращения фурана.

**Физические свойства**

Фуран, тиофен и пиррол – бесцветные жидкости, практически не растворимые в воде.

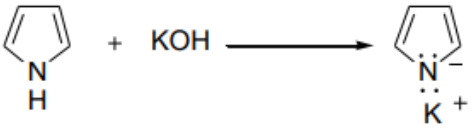
**Химические свойства**

1. Кислотно-основные свойства:




пиррол

Пиррол выступает как основание

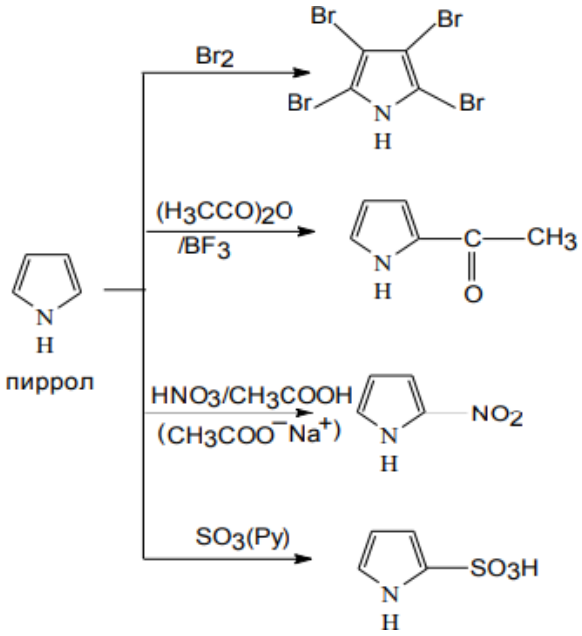



пиррол

пиррилат калия

Пиррол выступает как кислота

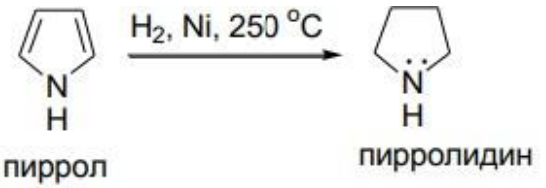
2. Реакции электрофильного замещения:



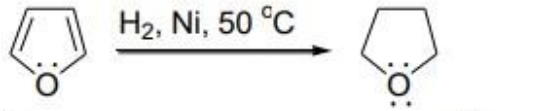

пиррол

3. Реакции присоединения:

а) присоединение водорода

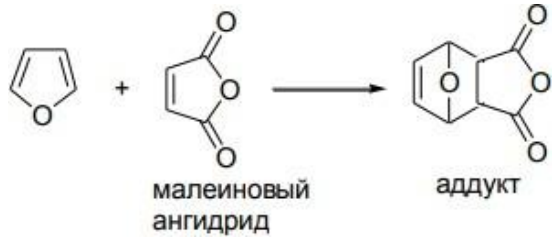



пиррол пирролидин



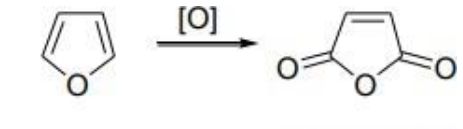

фуран тетрагидрофуран

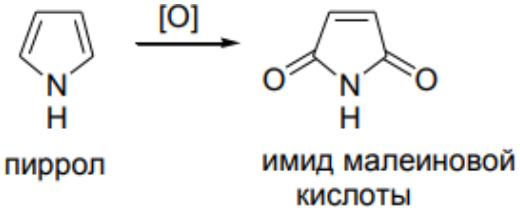
б) реакция диенового синтеза (Дильса – Альдера):




в) реакции окисления.

В условиях, исключающих раскрытие кольца (в нейтральной или слабощелочной среде), фуран окисляется в малеиновый ангидрид, пиррол – в имид малеиновой кислоты:

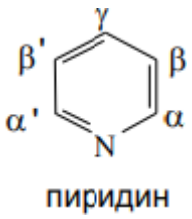



## III. СИНТЕЗ, ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПИРИДИНА

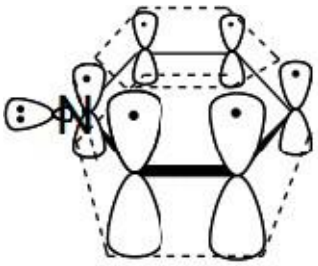
### Шестичленные циклические соединения с одним гетероатомом

#### Структура пиридина




Из всех ароматических гетероциклических соединений пиридин проявляет наибольшее сходство с бензолом как в структурном отношении, так и по устойчивости.

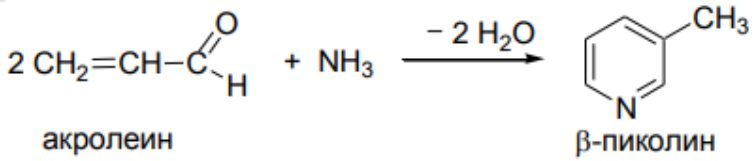
В пиридине атом азота, подобно любому из атомов углерода в цикле, связан с другими атомами углерода кольца при помощи $sp^2$-орбиталей и предоставляет один электрон для образования π- облака. Третья $sp^2$-орбиталь каждого атома углерода используется для образования связи с водородом, а на $sp^2$-орбитали атома азота имеется пара электронов, которая обусловливает основность пиридина. Подобная электронная конфигурация атома азота делает пиридин гораздо более сильным основанием, чем пиррол, и влияет на его реакционную способность иначе, чем на реакционную способность пиррола.

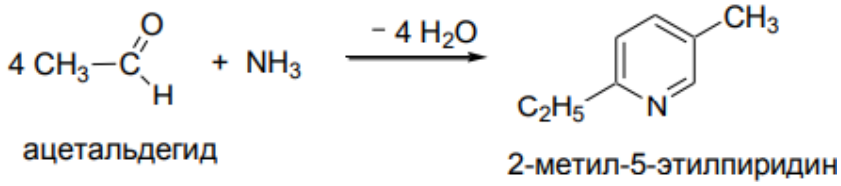


Структура пиридина

**Получения пиридина**

До 1950 года каменноугольная смола была единственным промышленным источником получения пиридина, хотя содержание его в смоле менее 0,1 %. В настоящее время наиболее удобным методом получения пиридина и его производных является конденсация карбонильных соединений и аммиака:




**Физические свойства пиридина**

Пиридин – бесцветная жидкость с неприятным запахом, растворима в воде.

**Химические свойства**

Кольцо пиридина вступает в реакции как электрофильного, так и нуклеофильного замещения. Также имеется ряд реакций, в которых пиридин играет роль основания или нуклеофила, эти реакции протекают непосредственно по азоту и связаны с наличием неподеленной пары электронов.

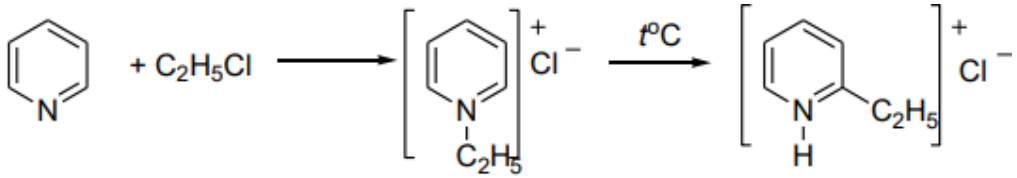
1. Основность

а) образование солей:



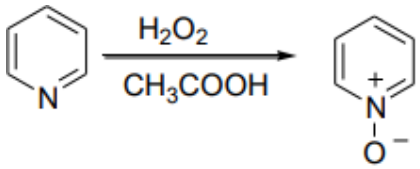

соль пиридиния

б) присоединение алкилгалогенидов:




хлорид этилпиридиния

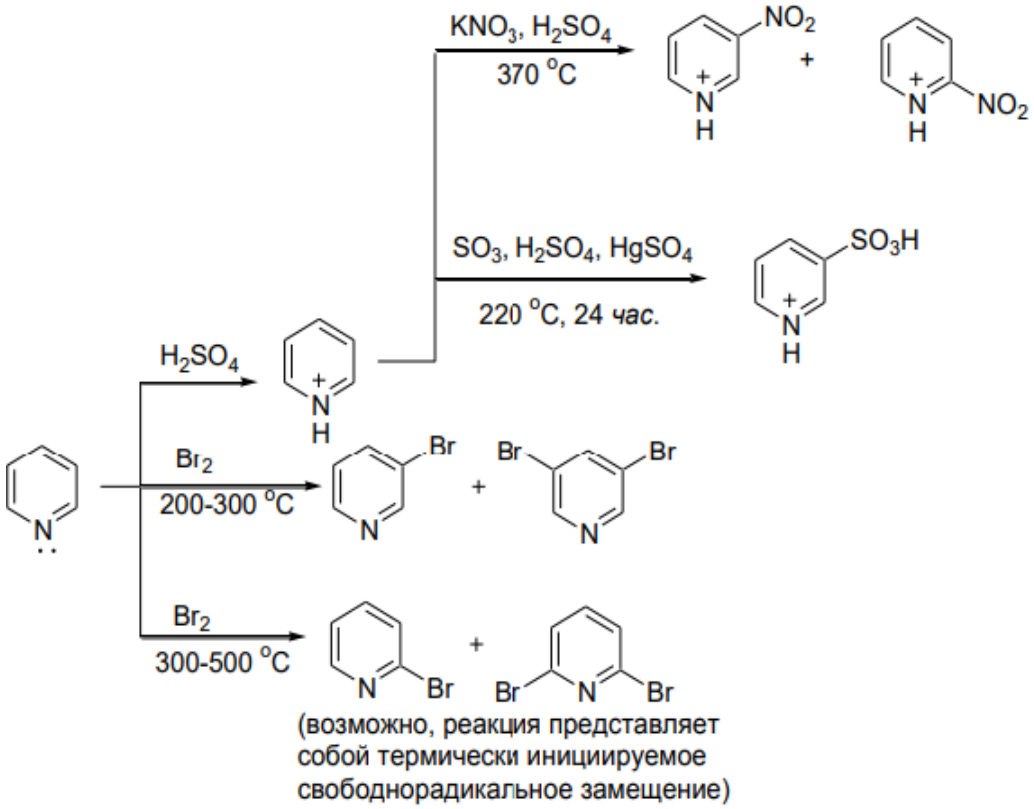
в) образование N-оксидов:




N-оксид пиридина

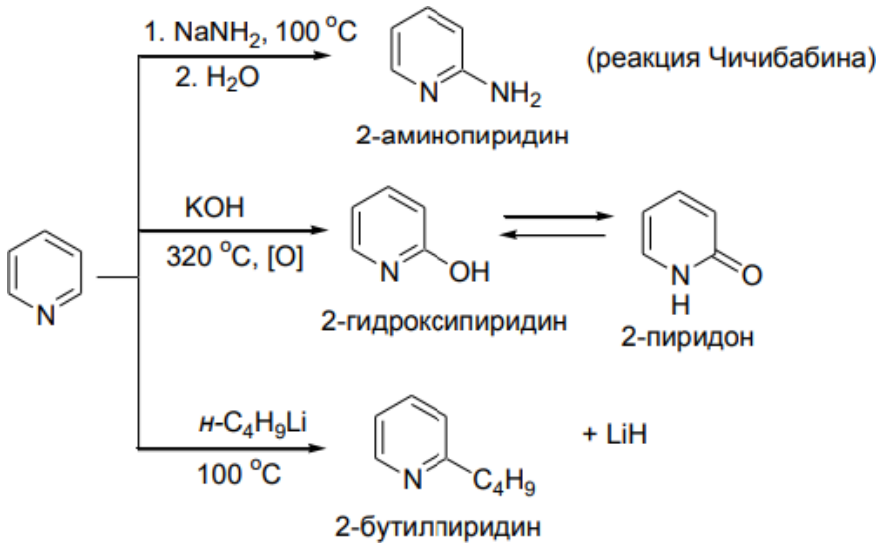
3. Реакции электрофильного замещения.

Реакции электрофильного замещения в пиридине осуществляются с большим трудом и идут преимущественно в третье положение кольца. Большинство реакций дает низкие выходы. Наиболее примечательно то, какие жесткие условия оказываются необходимыми для успешного осуществления реакций:

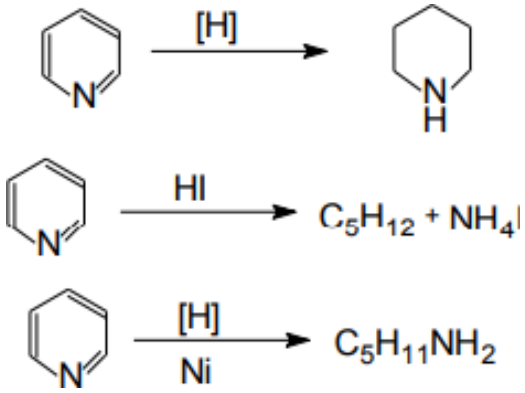



4. Реакции нуклеофильного замещения.

Наиболее важны реакции замещения в ядре пиридина, происходящие при действии нуклеофильных агентов, при этом атом азота пиридинового кольца оказывает при нуклеофильной атаке активирующее действие, аналогичное действию нитрогруппы в нитробензоле:




4. Реакции восстановления и раскрытия цикла пиридинового кольца:




## IV. ПРИМЕНЕНИЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

**Фуран** используется в органическом синтезе для получения тетрагидрофурана, тиофена, пиррола, малеинового ангидрида и других продуктов. Он применяется в качестве растворителя и экстрагента.

**Тиофен** исходное вещество для синтеза различных серосодержащих производных:

- лекарственных средств, в том числе противогельминтных препаратов, антибиотиков и т.д.;
- оптических отбеливателей;
- мономеров для электропроводящих полимеров;

Кроме того, тиофен используется для оценки активности катализаторов гидроочистки, содержащих металлы переходного периода.

**Пиррол** применяется для синтеза различных органических соединений, в том числе лекарственных средств.

**Пиридин** и его производные применяют в синтезе красителей, лекарственных веществ, инсектицидов, в аналитической химии, как растворитель многих органических и некоторых неорганических веществ, для денатурации этилового спирта, в производстве винилпиридиновых каучуков и др. Комплексы **пиридина** используют в качестве сульфирующих, бромирующих реагентов и окислителей. **Пиридин** токсичен, действует на нервную систему, кожу.

***Контрольные вопросы:***

1. Почему данные соединения называются гетероциклическими?
2. Где применяются гетероциклические соединения?

***Рекомендуемая литература:***

1. Москва, В. В. Органическая химия: базовые принципы: учебник для вузов / В. В. Москва. — 2-е изд. — Москва: Издательство Юрайт, 2026. — 143 с. — (Высшее образование). — ISBN 978-5-534-09419-0. — Текст: электронный // Образовательная платформа Юрайт [сайт]. — URL: https://urait.ru/bcode/585896/p.28

2. Гаршин, А. П. Органическая химия: учебное пособие для вузов / А. П. Гаршин. — 3-е изд., испр. и доп. — Москва: Издательство Юрайт, 2026. — 189 с. — (Высшее образование). — ISBN 978-5-534-20434-6. — Текст: электронный // Образовательная платформа Юрайт [сайт]. — URL: https://urait.ru/bcode/584325/p.3

3. Каминский, В. А. Органическая химия: учебник для вузов / В. А. Каминский. — 2-е изд., испр. и доп. — Москва: Издательство Юрайт, 2026. — 583 с. — (Высшее образование). — ISBN 978-5-534-20926-6. — Текст: электронный — URL: https://urait.ru/bcode/590051/p.528.

4. Слабко, О. Ю. Органическая химия. Лабораторный практикум: учебное пособие для вузов / О. Ю. Слабко. — Санкт-Петербург: Лань, 2026. — 100 с. — ISBN 978-5-507-53553-8. — Текст: электронный // Лань: электронно-библиотечная система. — URL: https://e.lanbook.com/book/508910.

5. Реутов, О.А. и др. Органическая химия: В 4-х ч. /О.А. Реутов, А.И Курц, К.П. Бутин.- 3-е изд.- М.:БИНОМ, 2011.