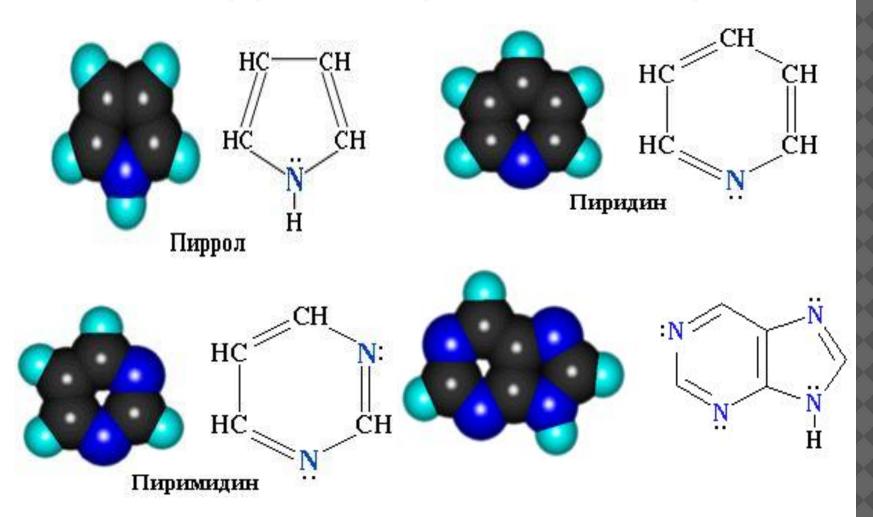
### ГЕТЕРОЦИКЛЫ

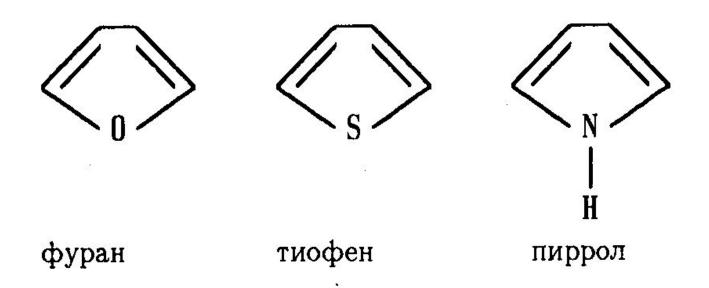
 Гетероциклические соединения - это органические вещества, содержащие в своих молекулах циклы, в образовании которых кроме атомов углерода участвуют атомы других элементов (гетероатомы).

### АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ

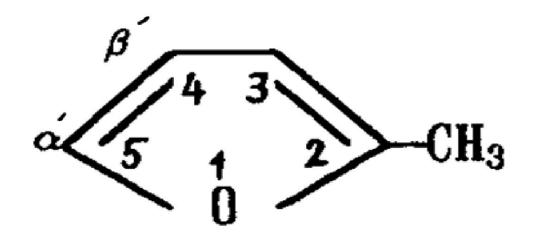


### К ПЯТИЧЛЕННЫМ ЦИКЛИЧЕСКИМ СИСТЕМАМ С ОДНИМ ГЕТЕРОАТОМОМ ОТНОСЯТСЯ:

ПИРРОЛ, ФУРАН И ТИОФЕН.

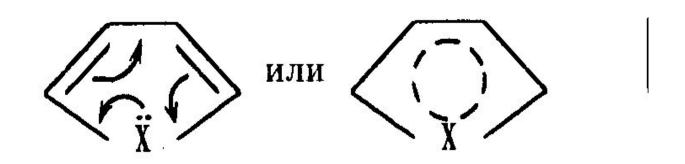


### НОМЕНКЛАТУРА



2-метилфуран (  $\alpha$ -метилфуран)

Ароматичность представляет собой особую стабилизацию делокализованной циклической системы, содержащей (4n+2) - электронов.



где X-NH (пиррол), 0 (фуран), S (тиофен).

Устойчивость ароматической системы убывает в ряду: Тиофен > Пиррол > Фуран.

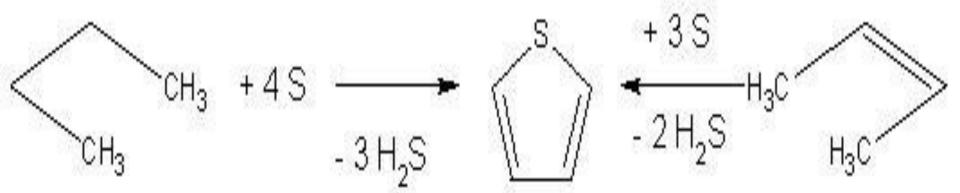
#### ПОЛУЧЕНИЕ ПЯТИЧЛЕННЫХ

### АРОМАТИЧЕСКИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

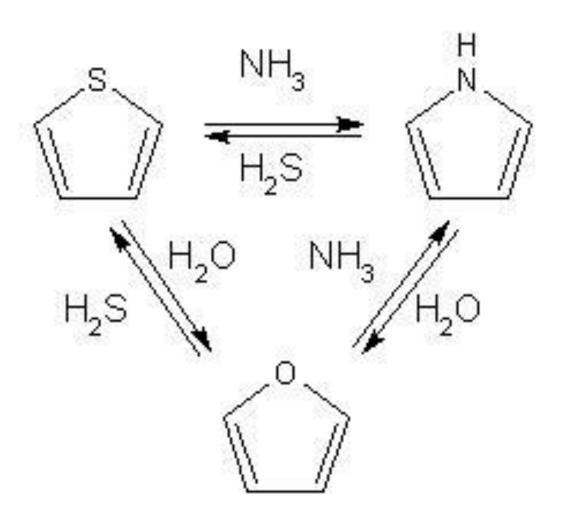
 Фуран получают в промышленных масштабах из фурфурола, каталитическим декарбоксилированием

## ФУРАН МОЖНО ТАКЖЕ ПОЛУЧИТЬ ПЕРЕГОНКОЙ ПИРОСЛИЗЕВОЙ (2-ФУРАНКАРБОНОВОЙ) КИСЛОТЫ

# ТИОФЕН ПОЛУЧАЮТ ЦИКЛИЗАЦИЕЙ БУТАНА ИЛИ БУТИЛЕНА В ПАРАХ СЕРЫ ПРИ 600- 700° С



Ю.К.ЮРЬЕВ В 1935 ГОДУ ОТКРЫЛ РЕАКЦИИ ВЗАИМОПРЕВРАЩЕНИЙ ПЯТИЧЛЕННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ, КОТОРЫЕ ТАКЖЕ ПРИМЕНЯЮТ С ЦЕЛЬЮ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

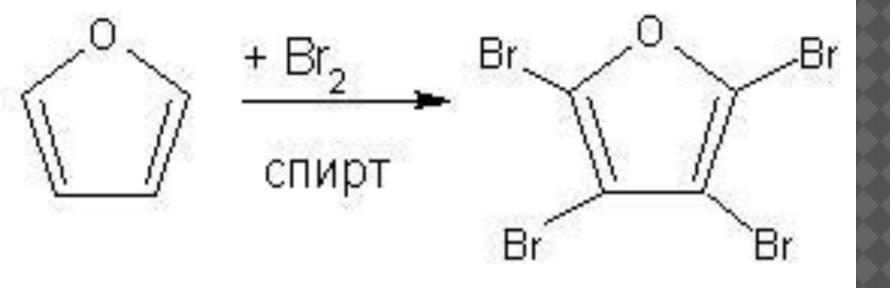


### ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

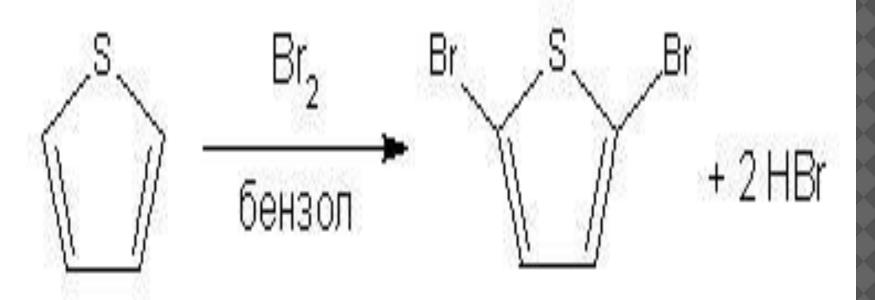
 Фуран вступает в реакции присоединения (Ni-Ренея 100-160 <sup>0</sup>C, 16 МПа).

 $2H_2/Ni$  0 тетрагидрофуран

# ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ ФУРАНА ГАЛОГЕНАМИ ПРИВОДИТ К ЗАМЕЩЕНИЮ ВСЕХ ЧЕТЫРЕХ АТОМОВ ВОДОРОДА

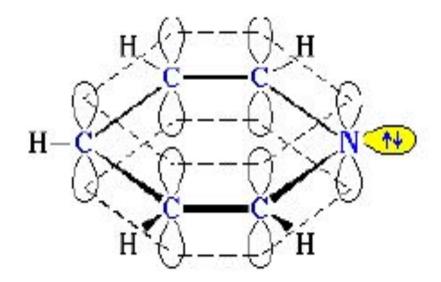


### ПРИ ГАЛОГЕНИРОВАНИИ В ТИОФЕНЕ ЗАМЕЩАЮТСЯ ТОЛЬКО 2 АТОМА ВОДОРОДА





 Ароматическая система пиридина подобна ароматической системе бензола.
 Неподеленная пара электронов азота в силу своей пространственной ориентации в сопряжении не участвует



# 

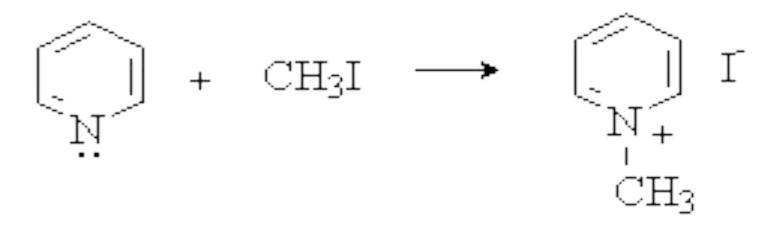
 В лабораторных условиях пиридин можно синтезировать из синильной кислоты и ацетилена:

### ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА

 Пиридин проявляет слабые основные свойства за счет неподеленной пары электронов азота и с кислотами образует соли пиридиния.

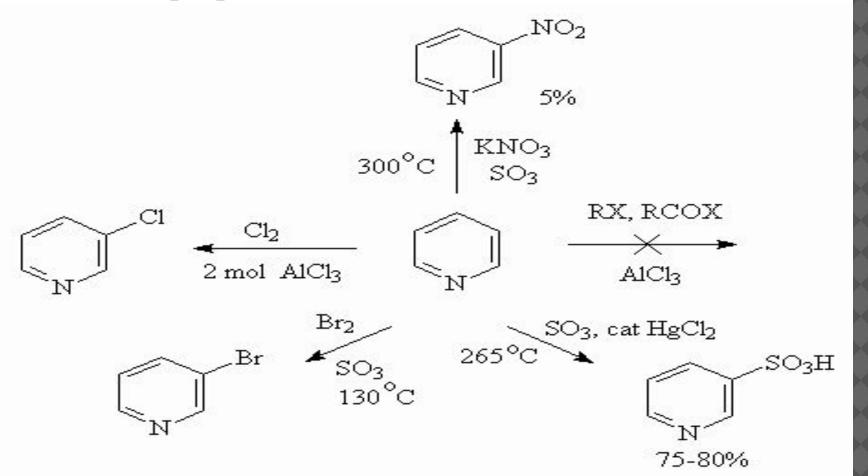
$$\ddot{N}$$
 + HCl  $\longrightarrow$   $\ddot{N}$  Cl

### ПИРИДИН АЛКИЛИРУЕТСЯ АЛКИЛГАЛОГЕНИДАМИ С ОБРАЗОВАНИЕМ СОЛЕЙ АЛКИЛПИРИДИНИЯ.

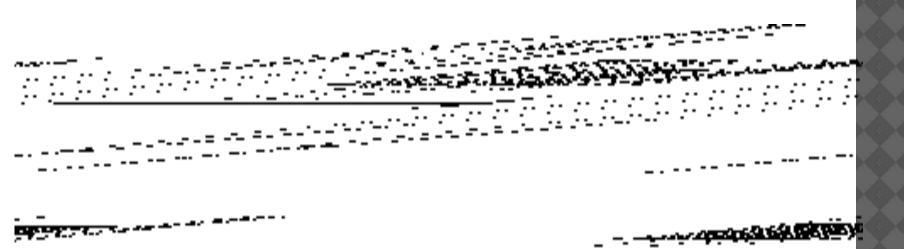


### РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

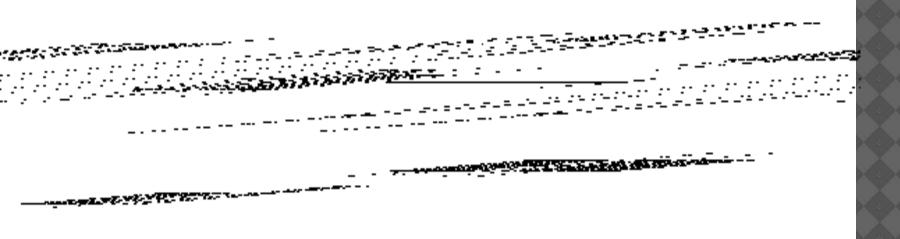
 По способности к электрофильному замещению пиридин напоминает нитробензол. Атака электрофилами идет по положению 3.



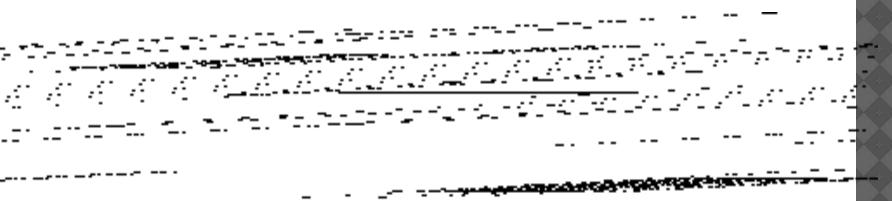
ПИРИДИН НИТРИРУЕТСЯ В ЯДРО В ОЧЕНЬ ЖЕСТКИХ УСЛОВИЯХ. КЛАССИЧЕСКИЙ ВАРИАНТ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ «НИТРИРУЮЩЕЙ СМЕСИ» ПРИВОДИТ К ОБРАЗОВАНИЮ 3-НИТРОПИРИДИНА С ВЫХОДОМ БОЛЕЕ 6% (ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 300°С). НЕСКОЛЬКО ЛУЧШИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДАЕТ ЗАМЕНА АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ НА ЧИТРАТ КАЛИЯ:



ПИРИДИН ОЧЕНЬ УСТОЙЧИВ К ДЕЙСТВИЮ КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ И ОЛЕУМА. ДАЖЕ ДЛИТЕЛЬНОЕ НАГРЕВАНИЕ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 320°С ПРИВОДИТ К ОБРАЗОВАНИЮ ПИРИДИН-3-СУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТЫ С ОЧЕНЬ НИЗКИМ ВЫХОДОМ. СУЛЬФИРОВАНИЕ ПРОТЕКАЕТ ЗНАЧИТЕЛЬНО ЛЕГЧЕ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ КОЛИЧЕСТВ СОЛЕЙ РТУТИ (II) 4ЛИ ХЛОРИДА АЛЮМИНИЯ.



#### БРОМИРОВАНИЕ ПИРИДИНА УСПЕШНО ОСУЩЕСТВЛЯЕТСЯ В ПРИСУТСТВИИ ОЛЕУМА.



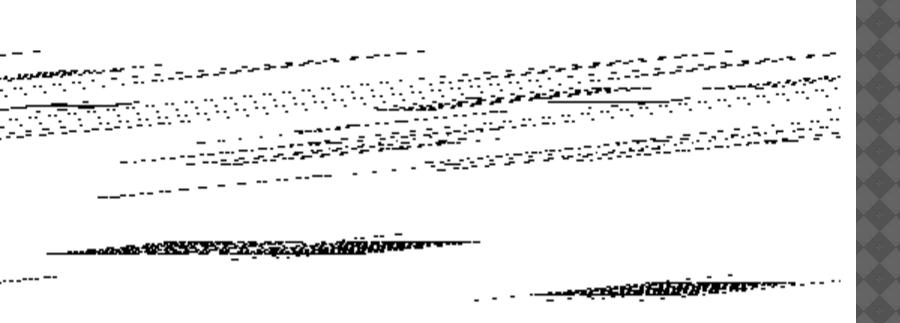
В результате хлорирования пиридина в присутствии хлорида алюминия при 100°С образуется 3-хлорпиридин с невысоким выходом (33%).

К реакции нуклеофильного замещения относятся реакции аминирования, гидроксилирования и алкилирования (арилирования), т. е. непосредственного введения нуклеофильных групп в кольцо пиридина

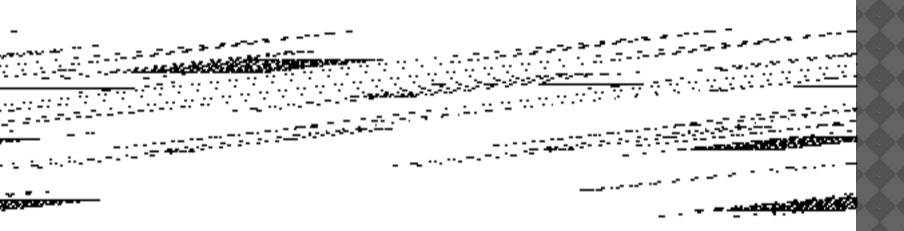
ПРЯМОЕ ВВЕДЕНИЕ АМИНОГРУППЫ В ПИРИДИНОВОЕ ЯДРО НАЗЫВАЕМОЕ РЕАКЦИЕЙ ЧИЧИБАБИНА (1914), ПРЕДСТАВЛЯЕТ СОБОЙ НАИБОЛЕЕ ТИПИЧНЫЙ ПРИМЕР НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ.



ПИРИДИН СКЛОНЕН ВСТУПАТЬ В ЕЩЕ ОДНУ РЕАКЦИЮ, НЕ СВОЙСТВЕННУЮ БЕНЗОЛУ, - ПРЯМОГО ВВЕДЕНИЯ ГИДРОКСИЛЬНОЙ ГРУППЫ В ЯДРО. РЕАКЦИЯ ПРОТЕКАЕТ В ОЧЕНЬ ЖЕСТКИХ УСЛОВИЯХ И С НИЗКИМ ВЫХОДОМ ПРОДУКТА

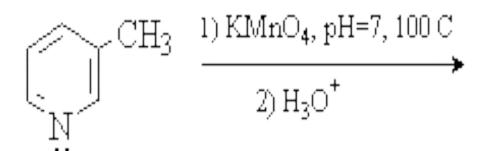


### АЛКИЛИРОВАНИЕ И АРИЛИРОВАНИЕ

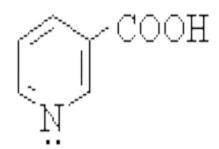


Такие сильные нуклеофильные реагенты, как литийорганические соединения, легко присоединяются к пиридину, образуя соли 1,2-дигидропиридина, которые иногда даже могут быть выделены в индивидуальном состоянии. Возврат к ароматической системе путем отщепления гидрид-иона достигается термически или действием окислителя.

# ЦИКА ПИРИДИНА УСТОЙЧИВ К ДЕЙСТВИЮ ОКИСЛИТЕЛЕЙ. АЛКИЛПИРИДИНЫ ОКИСЛЯЮТСЯ С ОБРАЗОВАНИЕМ ПИРИДИНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ.

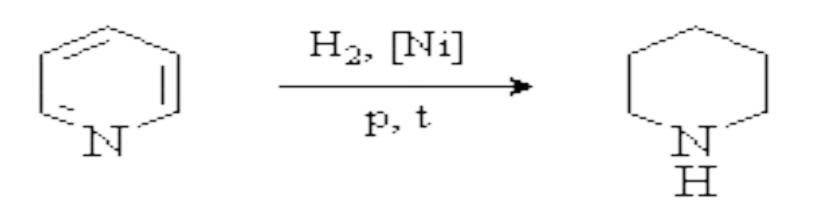


3-метилпиридин (8-пиколин)



3-пиридинкарбоновая (никотиновая) кислота

### ПИРИДИН ГИДРИРУЕТСЯ В ЖЕСТКИХ УСЛОВИЯХ С ОБРАЗОВАНИЕМ НАСЫЩЕННОГО ГЕТЕРОЦИКЛА – ПИПЕРИДИНА.



### ПРИМЕНЕНИЕ ПИРИДИНА

- 1) ароматические и основные свойства пиридина используются при синтезе разного рода лекарственных препаратов, красителей, гербицидов;
- 2) пиридин используется как растворитель для денатурирования этанола.







### ПРИМЕНЕНИЕ ПИРИДИНА И ОТДЕЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

2-Метил-5-винилпиридин получают дегидрированием 2-метил-5-этилпиридина. Широко применяется в производстве синтетических каучуков и пластических масс



Пиперидин обладает свойствами алифатического амина. Важным производным пиперидина является обезболевающее вещество - промедол