

Міністерство освіти та науки України
Львівський національний університет імені Івана Франка

М.І. Ганущак, В.В. Карп'як

ХІМІЯ ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИХ СПОЛУК У ЗАПИТАННЯХ ТА ВІДПОВІДЯХ

Методичний посібник



Львів
Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка
2007

Міністерство освіти та науки України
Львівський національний університет імені Івана Франка

М.І. Ганушак, В.В. Карп'як

ХІМІЯ ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИХ СПЛУК У ЗАПИТАННЯХ ТА ВІДПОВІДЯХ

Методичний посібник

Львів
Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка
2007

УДК 547.71.8(072)
ББК Г26р30-46
Г 19

Рецензент канд. хім. наук, доц. Муляк О. І.

*Рекомендовано до друку Вченою Радою хімічного факультету
Львівського національного університету імені Івана Франка
Протокол № 1 від 18.04.2007*

Ганущак М. І., Карп'як В. В.

Г 19 Хімія гетероциклічних сполук у запитаннях та відповідях. Метод. посібник. – Львів: Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2007. – 76 с.

Розглянуто номенклатуру, особливості будови та реакційної здатності основних типів гетероциклічних сполук. Наведено приклади лабораторних методик одержання гетероциклічних сполук та задачі для самостійної роботи.

Для студентів хімічного факультету спеціалізацій "Органічна хімія" та "Медична хімія".

УДК 547.71.8(072)
ББК Г26р30-46

















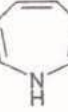
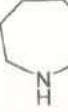
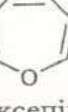
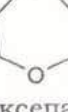
Згідно з програмою курсу "Органічна хімія" розділ "Гетероциклічні сполуки" є завершальним. Під час вивчення цього розділу особливу увагу необхідно звернути на такі питання: ароматичність гетероциклів, їхні кислотно-основні властивості, поведінка в реакціях приєднання та заміщення, перехід від одних типів гетероциклів до інших, одержання та властивості їхніх найважливіших похідних. Доцільно також зіставити окремі гетероциклічні системи та порівняти їх із бенzenом.

Мета посібника – допомогти студентам у засвоєнні цього досить складного матеріалу. На підставі уявлень про ароматичність фурану, тіофену, піролу, піридину та інших гетероциклів описано, як доцільно характеризувати особливості будови найважливіших гетероциклічних сполук у цілому. Наведено задачі, що допоможуть перевірити якість засвоєння матеріалу, приклади номенклатури гетероциклічних сполук. Окремий розділ присвячено лабораторним методам синтезу гетероциклів, що допоможе студентам у вивченні спеціальних курсів.

© Ганущак М. І., Карп'як В. В., 2007
© Львівський національний університет
імені Івана Франка, 2007

НОМЕНКЛАТУРА ГЕТЕРОЦИКЛІВ

Закінчення головних типів гетероциклів

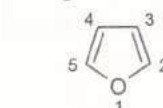
Кількість атомів у кільці	З атомом нітрогену		Без атома нітрогену	
	ненасичений	насичений	ненасичений	насичений
1	2	3	4	5
3	- <i>(u)ірін</i> ("ір" від "трі")  азирин	- <i>(u)іридин</i>  азиридин	- <i>(u)ірен</i>  оксирен	- <i>(u)іран</i>  оксиран
4	- <i>ет</i> (від "тетра")  азет	- <i>етидин</i>  азетидин	- <i>(е)ет</i>  тієт	- <i>(е)етан</i>  тієтан
5	- <i>ол</i>  азол (пірол)	- <i>олідин</i>  піролідин	- <i>ол</i>  тіол (тіофен)	- <i>олан</i>  тіолан
6	- <i>(u)ін</i>  азин (піридин)	<i>пергідро-</i>  пергідропіридин (піперидин)	- <i>(u)ін</i>  оксин	- <i>ан</i>  діоксан
7	- <i>епін</i> ("еп" від "гепта")  1 <i>H</i> -азепін	<i>пергідро-</i>  пергідроазепін	- <i>епін</i>  оксепін	- <i>епан</i>  оксепан

Закінчення табл.

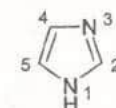
1	2	3	4	5
8	- <i>оцин</i> ("ок" і "оц" від "окта")	<i>пергідро-</i>	- <i>оцин</i>	- <i>окан</i>
9	- <i>онін</i> ("он" від "нона")	<i>пергідро-</i>	- <i>онін</i>	- <i>онон</i>
10	- <i>ецин</i> ("ец" і "ек" від "дека")	<i>пергідро-</i>	- <i>ецин</i>	- <i>екан</i>

Гетероатоми позначають префіксами: O^{II} – окса-; N^{III} – аза-; S^{II} – тіа-; P^{III} – фосфа-; Si^{IV} – сила-; Se^{II} – селена-; Te^{II} – телура-; As^{III} – арса-; Sb^{III} – стиба-; Ge^{IV} – герма-; Sn^{II} – стана-; Pb^{II} – плюмба-; Hg^{II} – меркура-. Перед голосною буквою *a* опускають. Використовують також помножувальні префікси (*ди-* або *ді-*, *три-*, *тетра-* тощо).

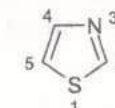
Нумерація атомів у гетероциклах іде від найбільш електронегативного.



оксол (фуран)



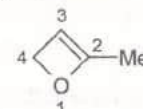
1,3-діазол (імідазол)



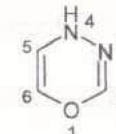
1,3-тіазол

Наявність атома гідрогену або замісника біля атома нітрогену (тут – в імідазолу) надає йому перевагу в нумерації.

За допомогою "екстра"-атома гідрогену позначають місце подвійних зв'язків у гетероциклах:

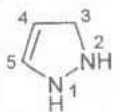


4*H*-2-метилоксет



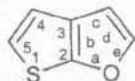
4*H*-1,3,4-оксодіазин

Положення подвійного зв'язку можна показувати і методом виключення – у цьому разі нумерують гідрований подвійний зв'язок:



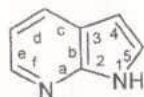
2,3-дигідропіразол

У конденсованих гетероциклах вибирають головний ("старший") цикл, латинськими буквами зв'язки позначають, починаючи від гетероатома. "Старший" цикл – це той, що містить атом нітрогену або найбільш електро-негативний гетероатом. Наприклад, у сполуці



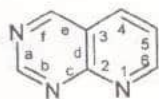
"старшим" буде фурановий цикл. Атоми "молодшого" циклу нумерують цифрами, починаючи від гетероатома. Назва цього циклу буде тієно[2,3-*b*]фуран.

Головний цикл – це той, що є більшим за розміром:

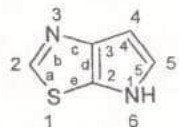


піроло[2,3-*b*]піридин

Головний цикл – це той, у якому є більше гетеро-атомів:

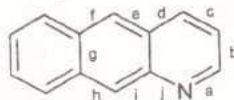


піридо[2,3-*d*]піримідин



6*H*-піроло[2,3-*d*]тіазол

Приклад назви сполуки з більшою кількістю циклів:



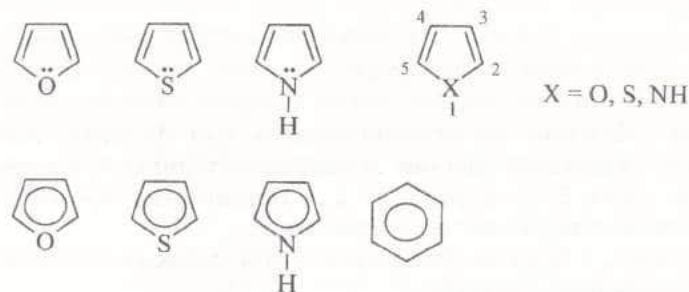
бензо[*g*]хінолін

6

ЗАПИТАННЯ ТА ВІДПОВІДІ

- Відомо, що фуран, тіофен та пірол є ароматичними сполуками. Чим це зумовлено?

Відповідь. Фуран, тіофен і пірол мають циклічну будову і замкнену спряжену систему електронів. Кількість електронів спряженої системи узгоджується з правилом Хюккеля ($4n+2$, де $n = 1$). У разі розгляду електронної будови фурану, тіофену та піролу необхідно звернути увагу на те, що в їхніх молекулах є гетероатом з неподіленими електронними парами. Спряження *p*-електронів неподіленої пари гетероатома з π -електронами sp^2 -гібридизованих атомів карбону кільця приводить до утворення електронного секстету подібно до того, як у молекулі бензену:



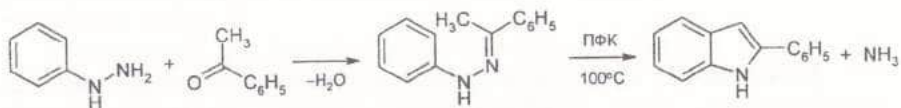
Завдяки циклічній будові та участі електронної пари гетероатома в загальній системі спряження в фурані, тіофені та піролі досить висока делокалізація π -електронів, що стабілізує молекулу. Внаслідок виникнення загальної системи спряження довжини зв'язків C^3-C^4 та $X-C^2$ ($X-C^5$) менші, ніж у лінійно побудованих сполуках зі спряженою системою подвійних зв'язків.

- Порівняйте ароматичність фурану, тіофену та піролу з ароматичністю бензену.

Відповідь. Поняття "ароматичність" передбачає низку ознак. Однак, для порівняння ароматичних систем найчастіше

ЛАБОРАТОРНІ МЕТОДИКИ ОДЕРЖАННЯ ГЕТЕРОЦИКЛІВ

2-ФЕНІЛІНДОЛ



Реактиви і матеріали:

Ацетофенон – 5,6 мл
Фенілгідрозин – 5 мл
Етанол – 20 мл
Поліфосфатна кислота (ПФК) – 50 г
Лід – 200 г

Посуд і апаратура:

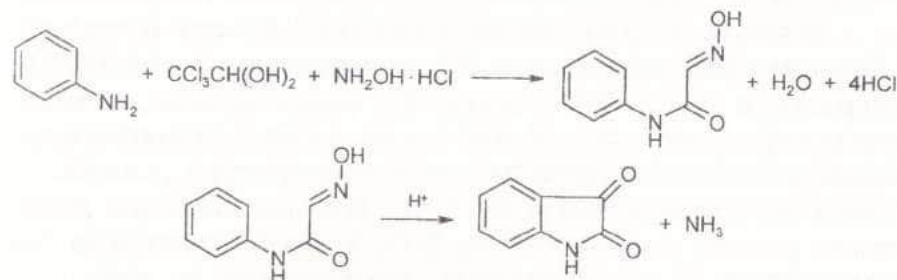
Колба круглодонна на 50 мл
Водяна баня
Мішалка
Колба Бунзена
Лійка Бюхнера

Фенілгідрозин ацетофенону. У круглодонну колбу на 50 мл поміщають 6 г (5,6 мл, 0,05 моля) ацетофенону і 5,4 г (5 мл, 0,05 моля) свіжоперегнаного фенілгідрозину. Суміш нагрівають на водяній бані при 100°C протягом 1 год, охолоджують і розтирають, доки вона не затвердне. Масу, що затвердла, розтирають з етанолом (10 мл), продукт відфільтровують, промивають на фільтрі охолодженним до ~0°C етанолом (10 мл). Фенілгідрозин ацетофенону одержують у вигляді жовтуватих кристалів. Вихід 9,5–10,0 г (90–96%); $T_{пл}$ 105°C.

2-Феніліндол. До 50 г поліфосфатної кислоти, нагрітої до 80° С, додають 5 г (0,024 моля) фенілгідрозону ацетофенону і перемішують суміш протягом 1 год при 100°C. Після охолодження суміш виливають на лід

(200 г) і відфільтровують осад сірого кольору, промиваючи його на фільтрі холодною водою (2×100 мл). Продукт висушують при 100°C, перекристалізують з етанолу (4 мл етанолу на 1 г речовини), застосовуючи активоване вугілля. Одержують продукт у вигляді безколірних пластинок. Вихід 2,7 г (59%); $T_{пл}$ 185–186°C.

ІЗАТИН (2,3-ДИОКСОІНДОЛІН)



Реактиви і матеріали:

Хлоральгідрат – 9 г
Натрій сульфат (кристалічний) – 130 г
Анілін – 4,5 мл
Хлоридна кислота (конц.) – 4,3 мл
Гідроксиламін солянокислий – 11 г
Сульфатна кислота (конц.) – 33 мл
Лід – 400 г

Посуд і апаратура:

Колба круглодонна на 500 мл
Колба тришийкова на 100 мл
Мішалка
Термометр
Колба Бунзена
Лійка Бюхнера

Ізонітрозоацетанлід. До розчину 9 г (0,055 моля) хлоральгідрату в 120 мл води, який поміщають у круг-

Сировина і реактиви:

Чай – 50 г

Магній оксид – 25 г

Хлороформ – 150 мл

Посуд і апаратура:

Склянка на 500 мл

Випарювальна чашка

Водяна баня

Ділильна лійка

До тонко подрібненого чаю додають суспензію магній оксиду (25 г MgO в 150 мл води), 250 мл води і кип'ятять протягом 10–15 хв. Водний розчин декантують через тампон вати. Кип'ятіння повторюють ще два рази з новими порціями води по 150 мл. Об'єднану водну витяжку підкислюють розведеною сульфатною кислотою і концентрують у випарювальній чашці на водяній бані до третини об'єму. Гарячий розчин фільтрують через складчастий фільтр і п'ять разів екстрагують хлороформом (на кожну екстракцію витрачають по 30 мл розчинника). Екстракт промивають спочатку кількома мілілітрами розведеного лугу, а потім такою ж кількістю води. Розчинник відганяють на водяній бані. Одержують сирий кофеїн, який перекристалізовують з 8–10 мл гарячої води. Кофеїн кристалізується у вигляді тонких шовковистих голок. Вихід 0,8–1,0 г; $T_{\text{пл}}$ 234°C.

ЗАДАЧІ ТА ВПРАВИ для самостійної роботи

1. Кислотно-основні властивості п'ятичленних гетероциклів – фурану, піролу і тіофену. Їхнє реагування на дію кислот, лугів, лужних металів. Ацидофобність. Розкриття циклів.
2. Схарактеризуйте реакції приєднання до фурану, піролу та тіофену: а) гідрування; б) приєднання галогенів.
3. Як взаємодіють фуран і тіофен з дієнофілами (малеїновим ангідридом)? Як реагує пірол з малеїновим ангідридом і як поведуться N-ацил-, N-арил- і N-алкілпіроли в цій реакції?
4. Окиснення фурану, піролу та тіофену (умови та продукти реакцій). Озоноліз фурану, піролу, 2,5-диметилфурану і 2,5-диметилпіролу. Значення озонолізу для з'ясування будови цих гетероциклів.
5. Схарактеризуйте реакції галогенування, нітрування та сульфування фурану, тіофену та піролу. Галогенувальні, нітрувальні та сульфувальні агенти.
6. Які продукти утворюються в разі бромовання α -метилтіофену на світлі? Чому? Напишіть рівняння реакцій та назвіть речовини, що в цьому випадку утворюються.
7. Фурфурол у реакції Канніццаро, умови проведення реакції. Продукти реакції. Механізм перебігу процесу.
8. Як одержати α -фурилакрилову кислоту? Запропонуйте два шляхи.
9. Наведіть три способи одержання тіофену.
10. Наведіть рівняння якісної реакції на тіофен (реакція з ізатином).
11. Оксигеновмісні похідні індолу: індоксил, гідроксиіндол, дигідроксиіндол та ізатин. Їхнє одержання.
12. Прототропна (кетто-енольна чи лактим-лактамна) та-утомерія оксигеновмісних похідних індолу.

Ганущак М. І., Карп'як В. В.

Г 19 Хімія гетероциклічних сполук у запитаннях та відповідях: Метод. посібник. – Львів: Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2007. – 76 с.

Розглянуто номенклатуру, особливості будови та реакційної здатності основних типів гетероциклічних сполук. Наведено приклади лабораторних методик одержання гетероциклічних сполук та задачі для самостійної роботи.

Для студентів хімічного факультету спеціалізацій "Органічна хімія" та "Медична хімія".

УДК 547.71.8(072)
ББК Г26р30-46

