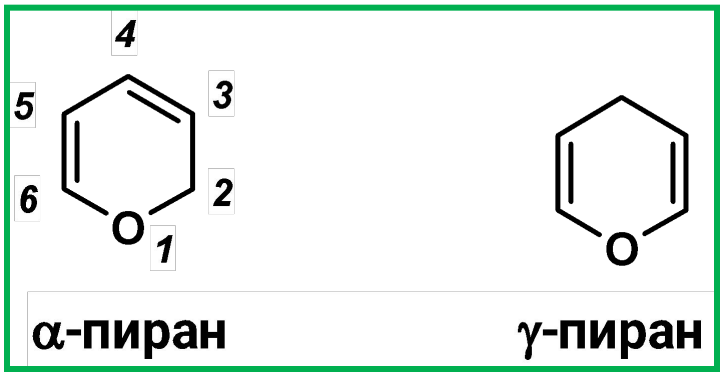
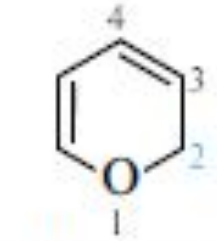
Химия гетероциклических соединений

ЛЕКЦИЯ 10

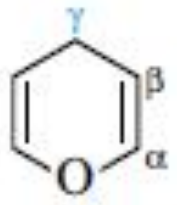
Производные кислородсодержащих гетероциклов - пиранов

Пираны



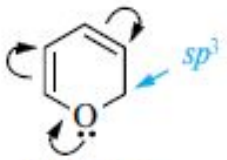


2*H*-пиран



4*H*-пиран

Пираны по структурным критериям не относятся к ароматическим соединениям, хотя в их молекулах можно вычленить *p*,π-сопряженные участки и число электронов, принимающих участие в сопряжении, равно шести (число Хюккеля). В целом же единое сопряжение в молекуле отсутствует, так как один из атомов углерода находится в sp^3-гибридном состоянии: атом С-2 в 2*H*-пиране и атом С-4 в 4*H*-пиране. Поэтому оба гетероцикла неароматичны, а напротив, являются термодинамически нестабильными и чрезвычайно реакционноспособными ненасыщенными соединениями. Так, 4*H*-пиран разлагается при перегонке (около 80 °С) и даже при стоянии на воздухе, а 2*H*-пиран до сих пор вообще не получен.

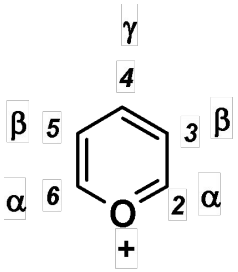


2*H*-пиран

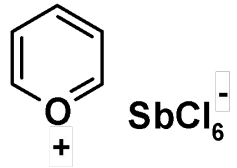
4*H*-пиран

Соли пирилия

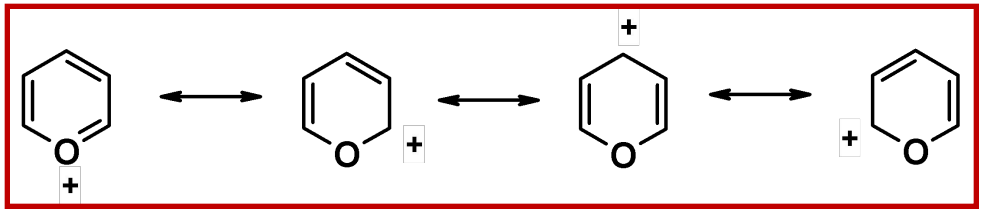
Катион пирилия – полностью ненасыщенный шестичленный гетероцикл, содержащий положительно заряженный атом кислорода



катион пирилия

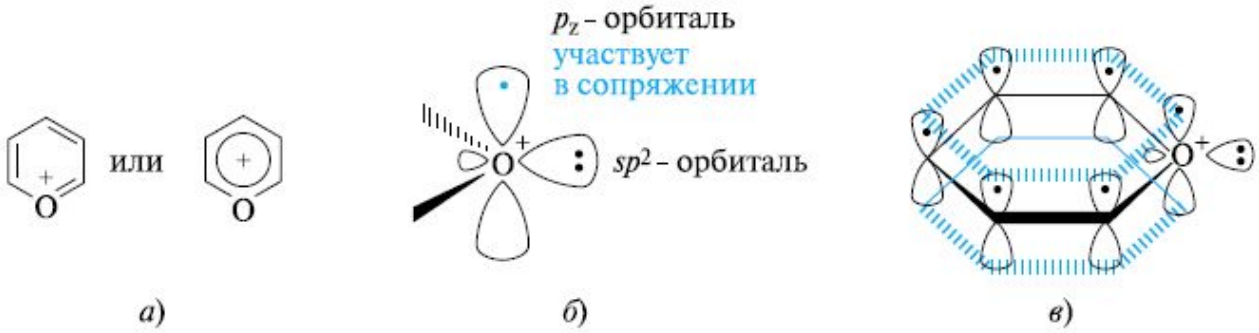


пирилия гексахлорантимонат (V)



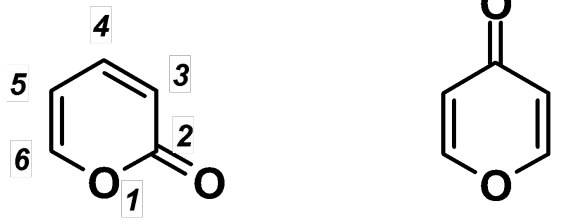
перхлораты, тетрафторбораты и гексахлорантимонаты (V) – стабильные, но весьма реакционноспособные соединения.

Соли пирилия в противоположность пиранам термодинамически устойчивы. По структурным признакам пирилий-катион (рис. 27.2, *а*) отвечает критериям ароматичности. Неподеленная пара электронов атома кислорода занимает sp^2-гибридную орбиталь, лежащую в плоскости кольца. Негибридизованная *p*-орбиталь располагается параллельно *p*-орбиталям атомов углерода



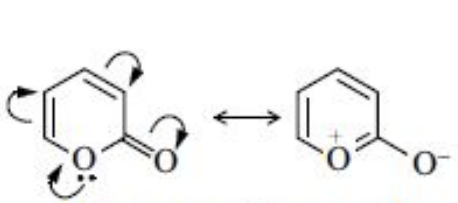
а) *б*) *в*)

Пироны

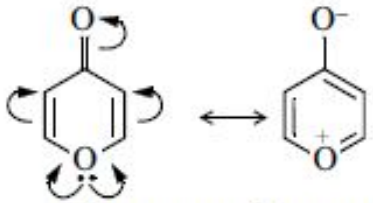


α-пирон γ-пирон

Среди оксопроизводных пиранов различают α-пирон (более строгое название — 2*H*-пиранон-2) и γ-пирон (4*H*-пиранон-4). В обеих молекулах все атомы находятся в sp^2-гибридном состоянии и, следовательно, можно говорить о сопряжении электронов π-связей цикла с неподеленной парой электронов кислорода кольца и с карбонильной группой. Такой вид делокализации электронного облака системы придает ей частично ароматический характер, поэтому пироны относят иногда к *псевдоароматическим* соединениям.

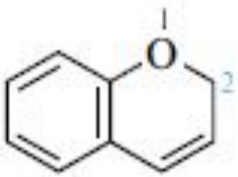


2*H*-пиранон-2 (α-пирон)

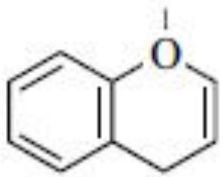


4*H*-пиранон-4 (γ-пирон)

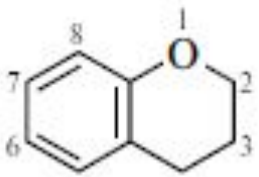
Производные бензопирана



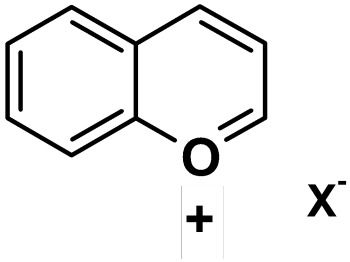
2*H*-1-бензопиран
(2*H*-хромен)



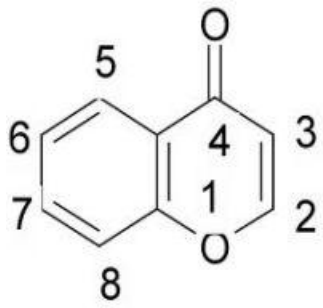
4*H*-1-бензопиран
(4*H*-хромен)



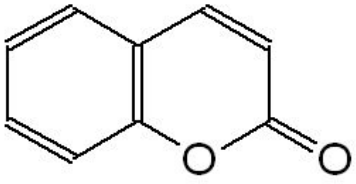
3,4-дигидро-2*H*-1-бензопиран
(хроман)



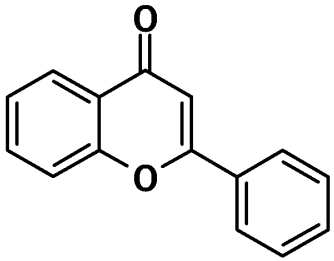
соль бензопирилия



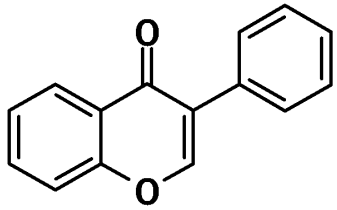
хромон



кумарин



флавон



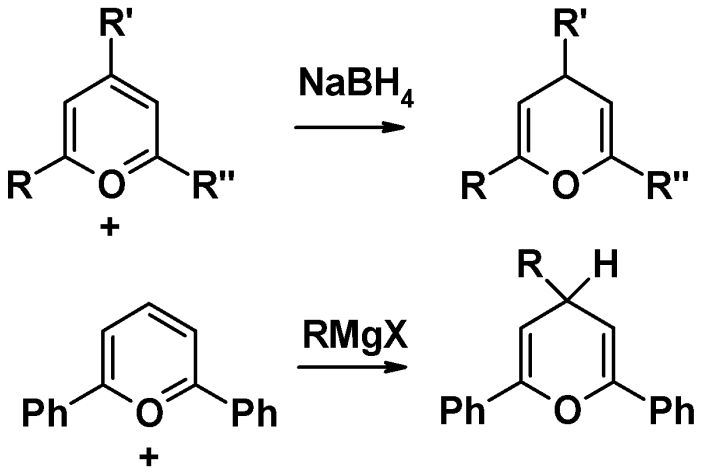
изофлавон

Некоторые взаимопревращения

Вывод о существовании пирилиевых соединений был сделан еще в конце XIX в., и первые представители этого класса были вскоре получены действием диметилсульфата на замещенный γ-пирон. Однако первая соль незамещенного пирилия (перхлорат) была синтезирована лишь в 1953 г.

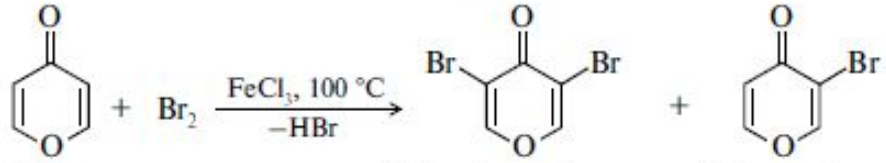
2,6-диметил-γ-пирон — 2,6-диметил-4-метоксипирилий-метилгидросульфат — пирилийперхлорат

Наиболее разработанные методы получения производных γ-пиранов – восстановление соответствующих солей пирилия боргидридами щелочных металлов или их взаимодействием с магнийорганическими соединениями



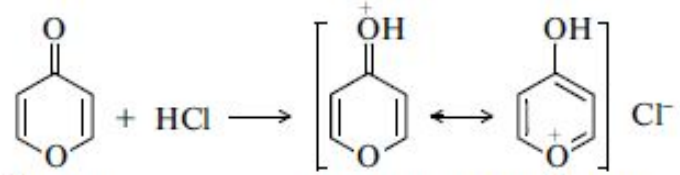
Некоторые свойства γ-пиронов

Некоторые химические превращения свидетельствуют об определенной ароматичности пиронов. Так, при бромировании γ-пирона образуются моно- и дибромопроизводные (основной продукт).

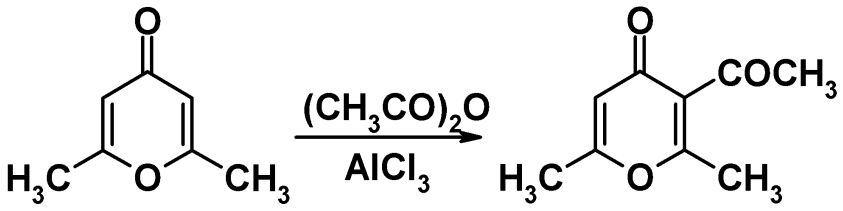


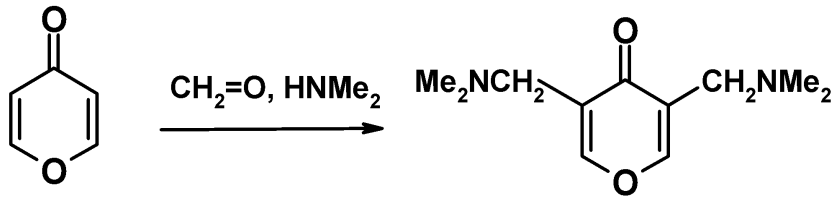
γ-пирон — 3,5-дибромо-γ-пирон — 3-бромо-γ-пирон

γ-Пироны не образуют производных по карбонильной группе (оксимов, фенилгидразонов, оснований Шиффа). Им присущи слабые основные свойства (pK_{BH^+} γ-пирона –0,3), они образуют кристаллические соли со многими неорганическими и органическими кислотами, например:



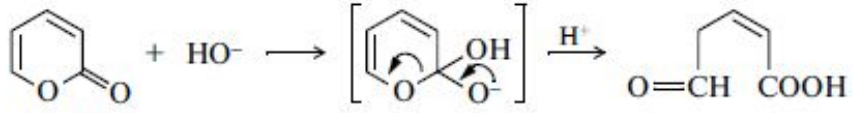
γ-пирон — 4-гидроксипирилийхлорид





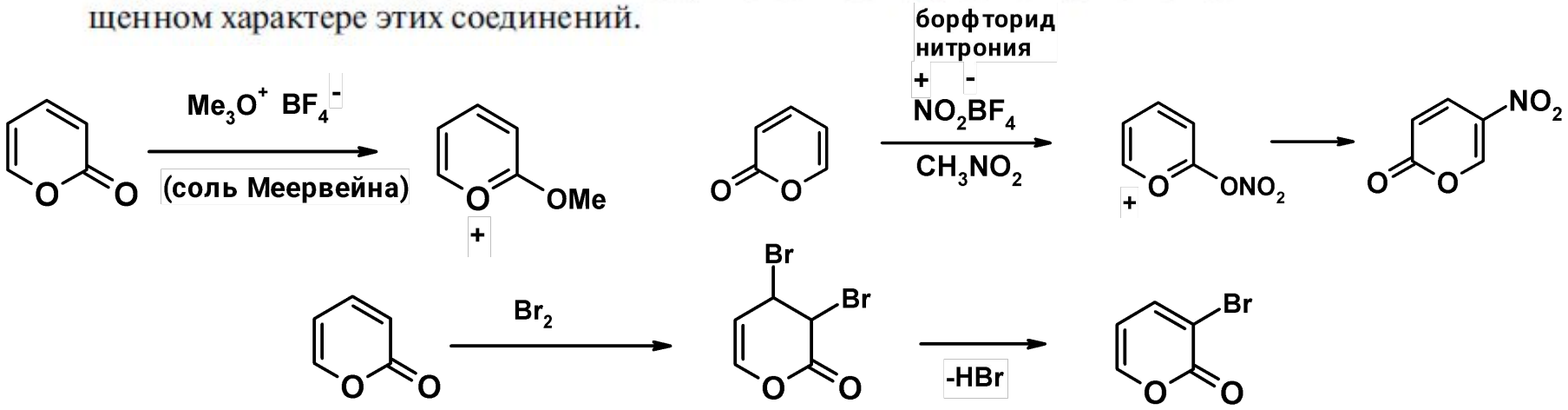
Некоторые свойства α-пиронов

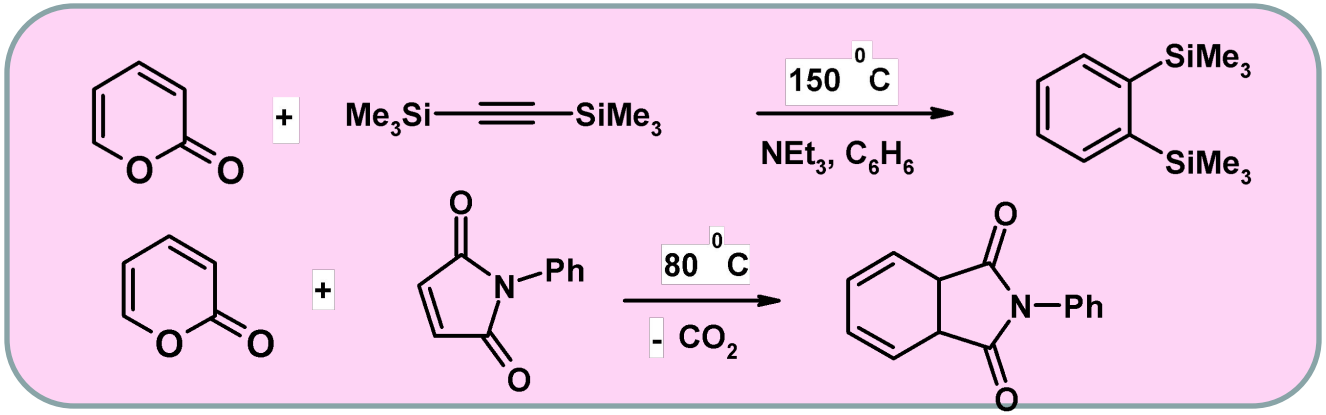
Ароматический характер и основные свойства α-пиронов выражены слабее, и они обладают свойствами ненасыщенных δ-лактонов. Реакции с нуклеофильными реагентами приводят к разрыву связи С—О цикла; то же происходит и при щелочном гидролизе.



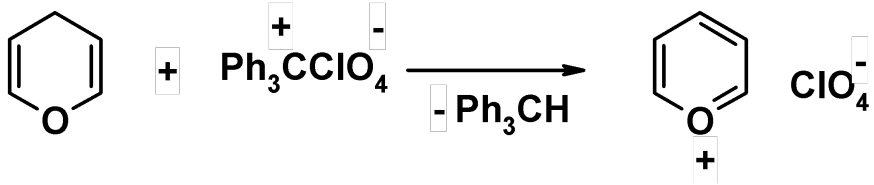
α-пирон

Сам α-пирон и его гомологи медленно полимеризуются при хранении, вступают в реакцию диенового синтеза, что также свидетельствует о ненасыщенном характере этих соединений.

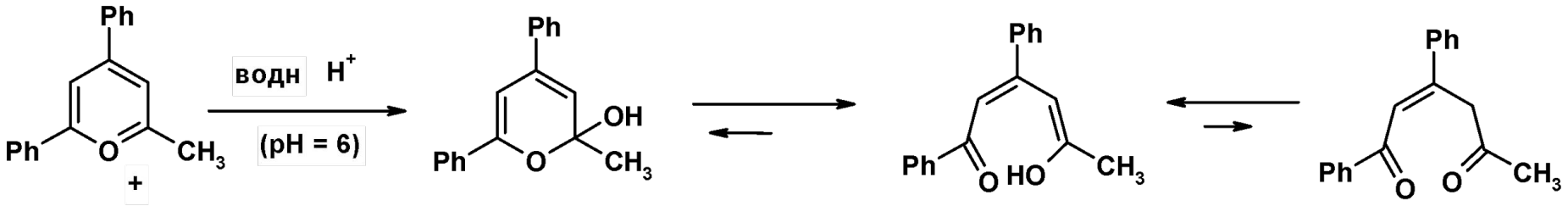




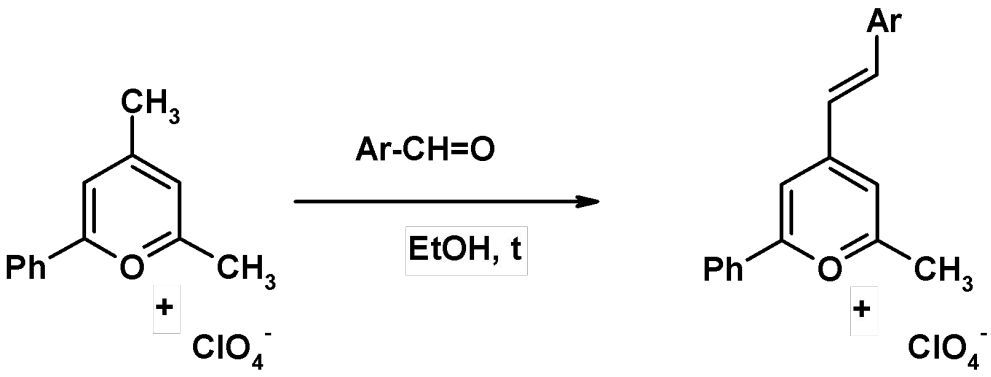
Образование солей пирилия из пиранов



Реакция солей пирилия с водой

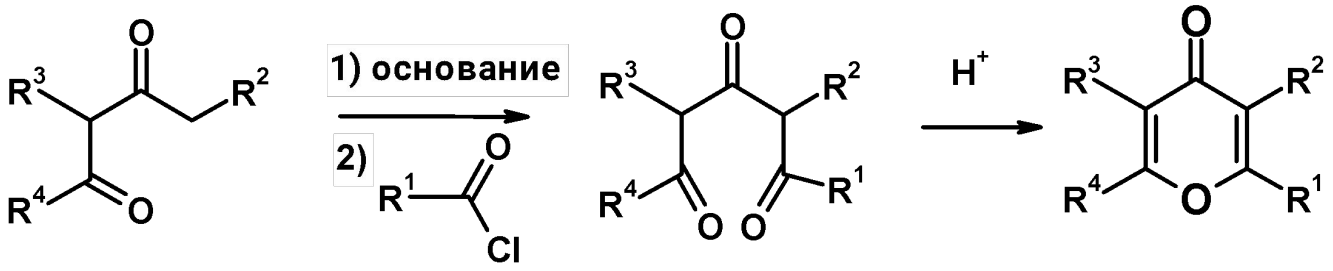


Конденсации по метильной группе солей пирилия



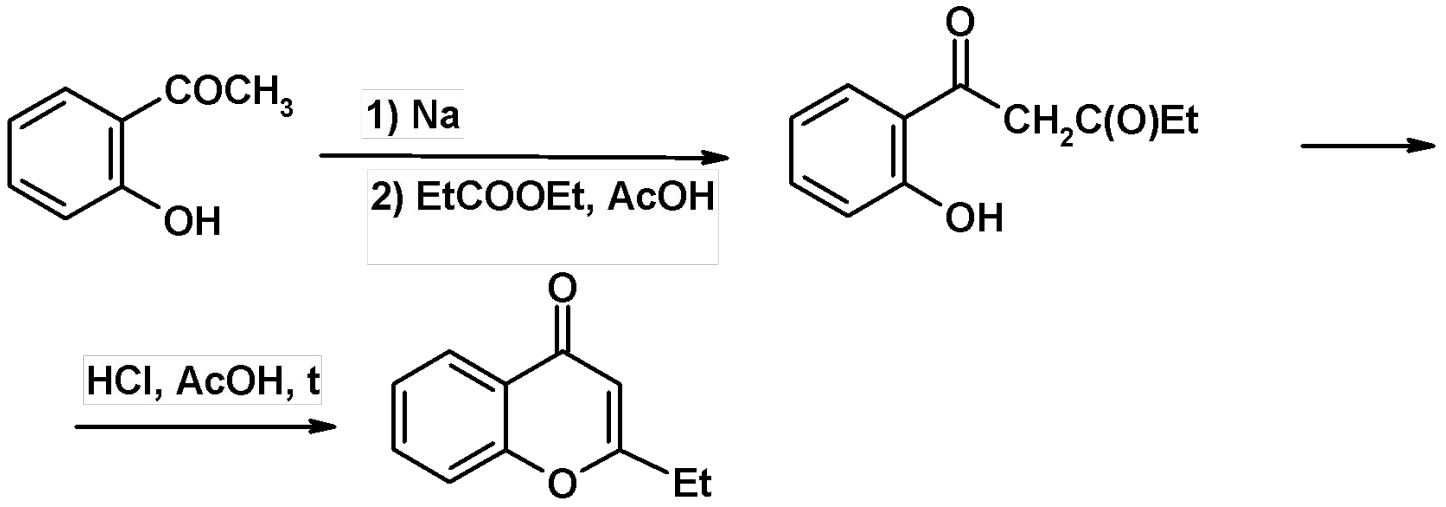
Пример синтеза γ-пиронов

Циклизация 1,3,5-трикетонов, полученных ацилированием анионов дикарбонильных соединений

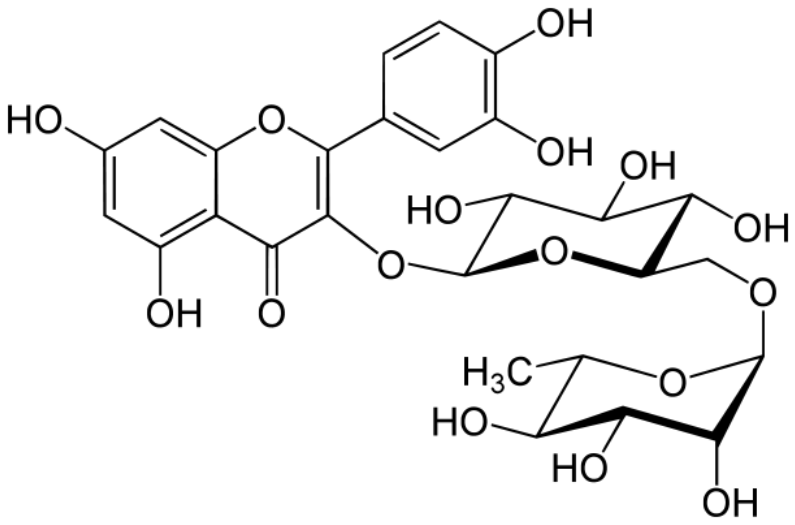


Пример синтеза хромонов

Циклизация 1-(орто-гидроксифенил)-1,3-дикетонов



Витамины группы Р (биофлавоноиды)

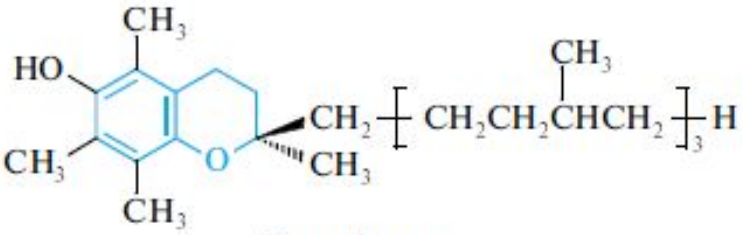


рутин

Биофлавоноиды участвуют в регуляции синтеза коллагена.
Они ингибируют фермент гиалуронидазу, что приводит к стабилизации межклеточной соединительной ткани и стенок сосудов. Недостаточность витамина Р сопровождается ломкостью сосудов, мелкими внутрикожными кровоизлияниями. Кровоточивостью десен. Гиповитаминоз сопровождается мышечными болями, общей слабостью и быстрой утомляемостью.

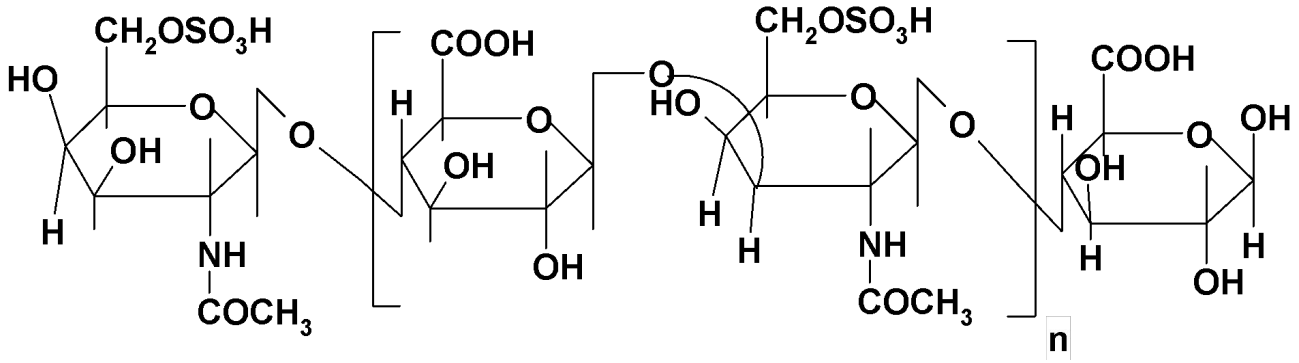
Пищевой продукт	Содержание витамина, мг/100г	Пищевой продукт	Содержание витамина, мг/100г
Шиповник	680	Клюква	330
Апельсины	500	Петрушка	157
Лимоны	500	Морковь	100
Виноград	430	Картофель	36

Витамин Е



α-токоферол

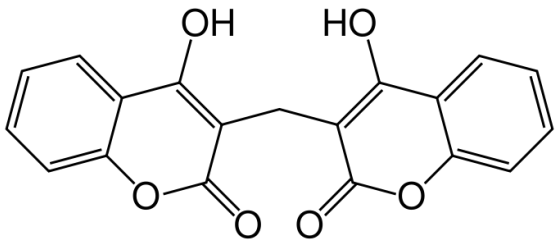
Полисахариды



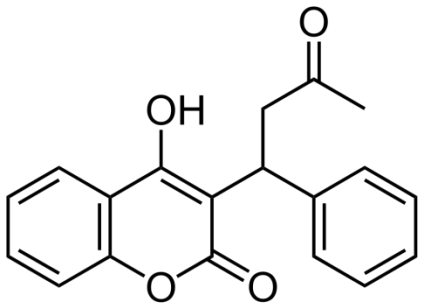
Хондроитинсульфат – непременная составная часть хряща, костной ткани, сухожилий, сердечных клапанов и других подобных тканей животных.

Дикумарол и варфарин

Способность дикумарола и варфарина снижать свертываемость крови в дальнейшем стали широко использовать для лечения болезней человека, характеризующихся повышенной свертываемостью крови. В частности, при коронарных тромбозах, тромбофлебитах оба эти препарата способствуют разжижению сгустка крови, оказывая эффективное лечебное действие.

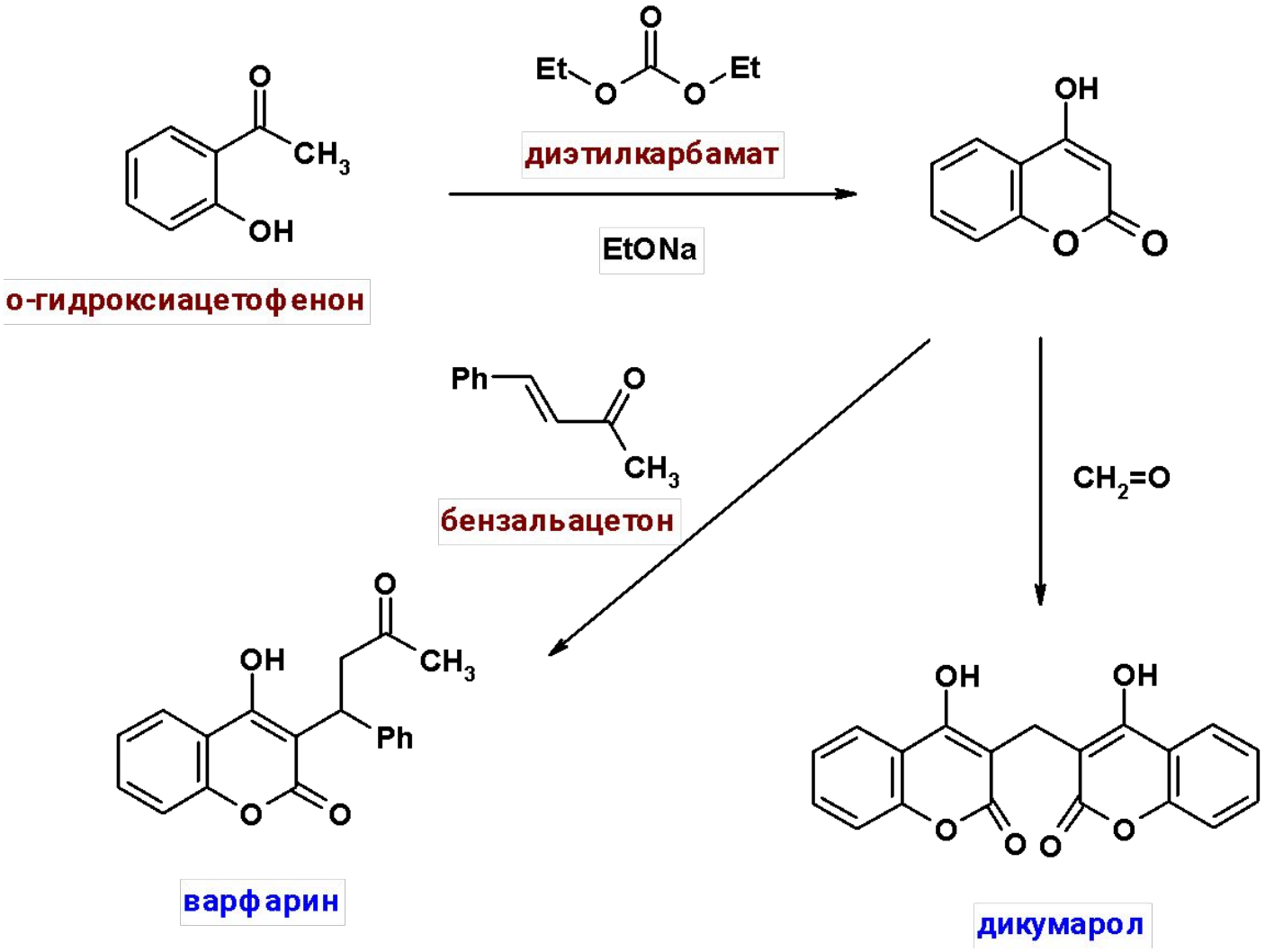


дикумарол



варфарин

Схема синтеза антикоагулянтов дикумарола и варфарина



Курс лекций является частью учебно-методического комплекса «Химия гетероциклических соединений»

автор:

- **Носова Эмилия Владимировна, д.х.н., доцент– лектор**

Учебно-методический комплекс подготовлен на кафедре органической и биомолекулярной химии

химико-технологического института УрФУ

Никакая часть презентации не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения авторов