

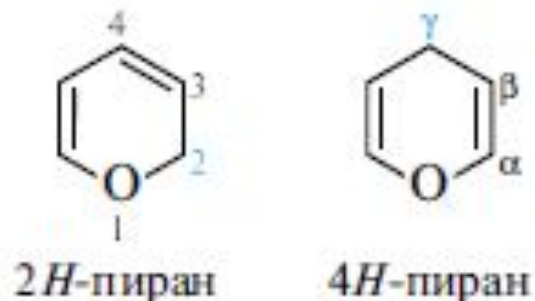
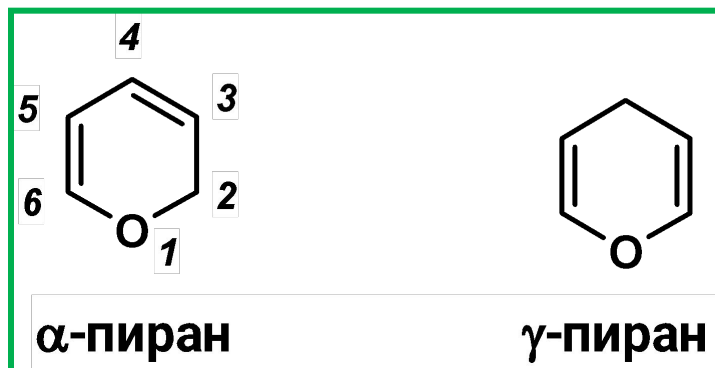
Химия гетероциклических соединений

ЛЕКЦИЯ 10

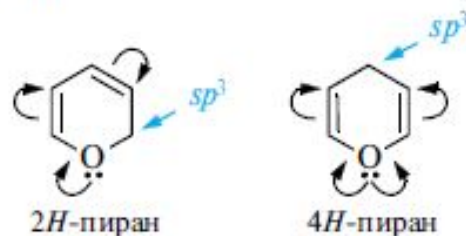
Производные кислородсодержащих
гетероциклов - пиранов



Пираны

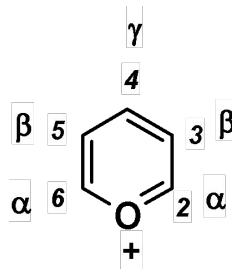


Пираны по структурным критериям не относятся к ароматическим соединениям, хотя в их молекулах можно вычленить p, π -сопряженные участки и число электронов, принимающих участие в сопряжении, равно шести (число Хюккеля). В целом же единое сопряжение в молекуле отсутствует, так как один из атомов углерода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

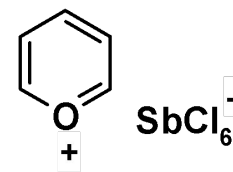


Соли пирилия

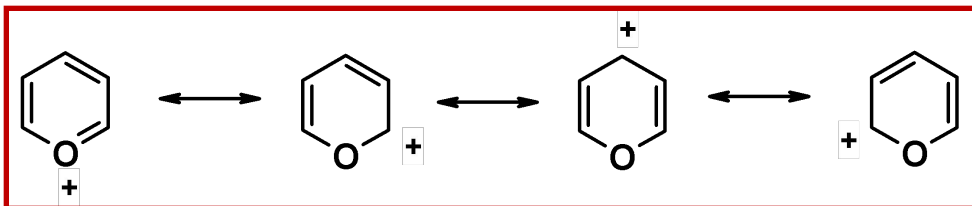
Катион пирилия – полностью ненасыщенный шестичленный гетероцикл, содержащий положительно заряженный атом кислорода



катион пирилия

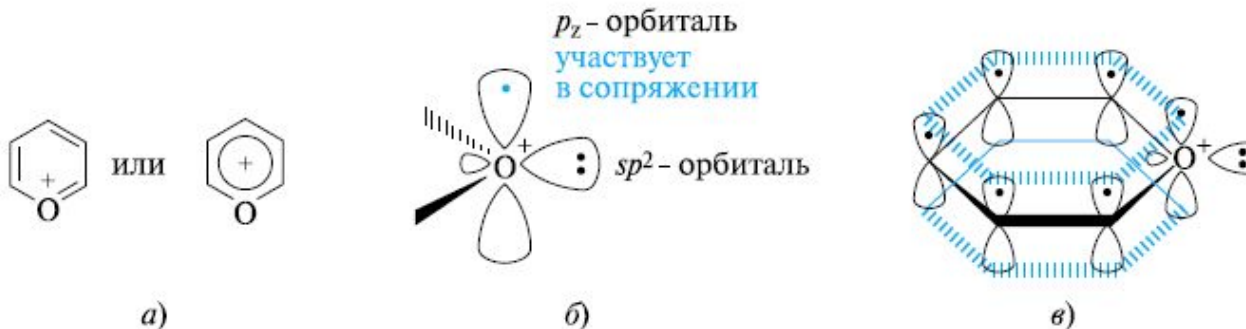


пирилия гексахлорантимонат (V)

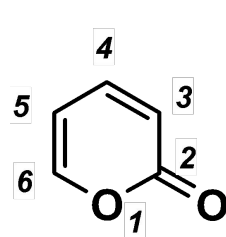


перхлораты, тетрафторбораты и гексахлорантимонаты (V) – стабильные, но весьма реакционноспособные соединения.

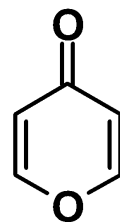
Соли пирилия в противоположность пиранам термодинамически устойчивы. По структурным признакам пирилий-катион (рис. 27.2, а) отвечает критериям ароматичности. Неподделенная пара электронов атома кислорода занимает sp^2 -гибридную орбиталь, лежащую в плоскости кольца. Негибридизованная p -орбиталь располагается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



Пироны

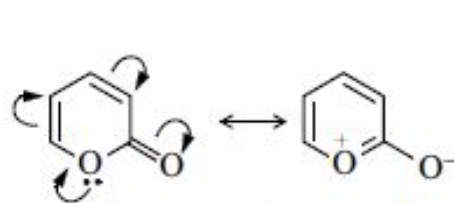


α -пирон

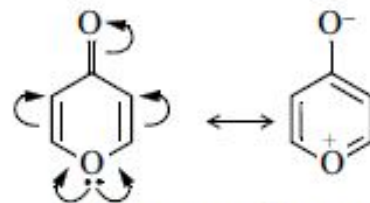


γ -пирон

Среди оксопроизводных пиранов различают α -пирон (более строгое название — $2H$ -пиранон-2) и γ -пирон ($4H$ -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.

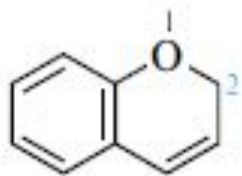


$2H$ -пиранон-2 (α -пирон)

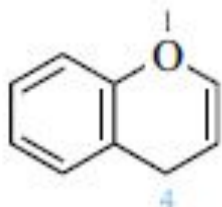


$4H$ -пиранон-4 (γ -пирон)

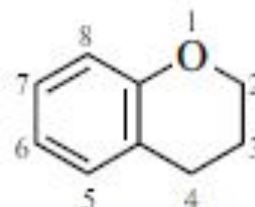
Производные бензопирана



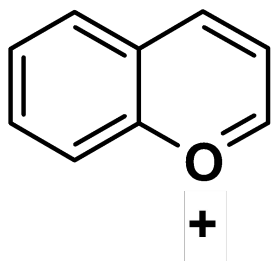
2*H*-1-бензопиран
(2*H*-хромен)



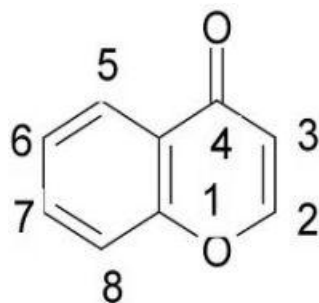
4*H*-1-бензопиран
(4*H*-хромен)



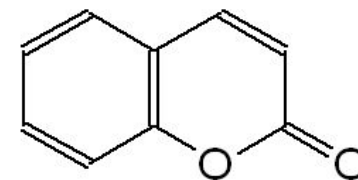
3,4-дигидро-2*H*-1-бензопиран
(хроман)



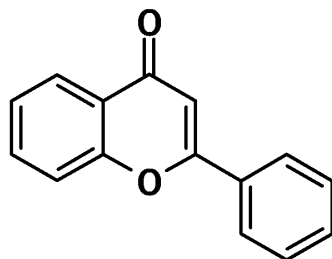
соль бензопирилия



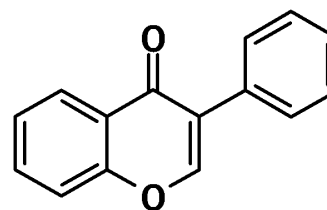
хромон



кумарин



флавоон



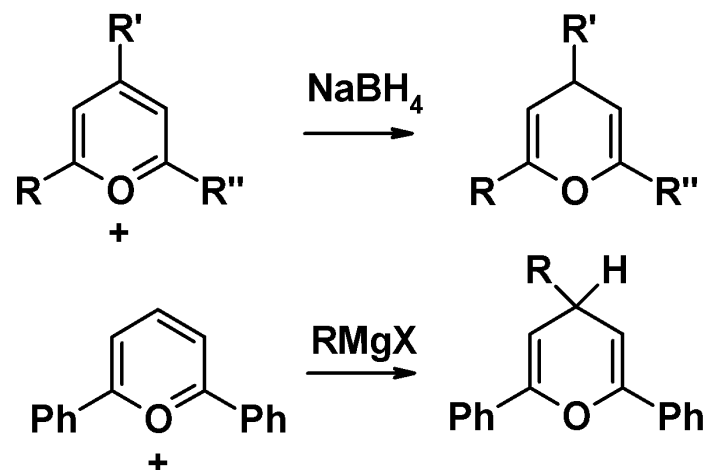
изофлавоон

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.

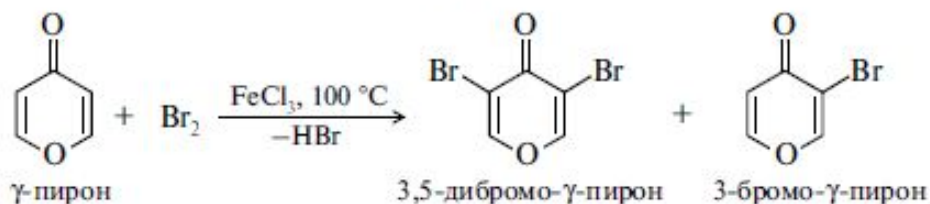


Наиболее разработанные методы получения производных γ -пиранов – восстановление соответствующих солей пирилия боргидридами щелочных металлов или их взаимодействием с магнийорганическими соединениями

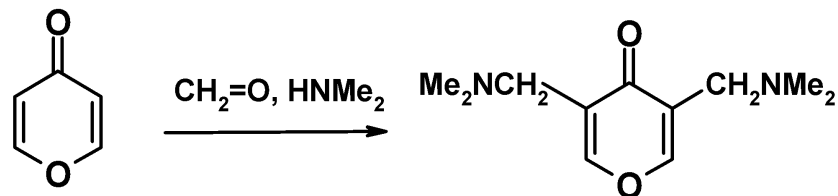
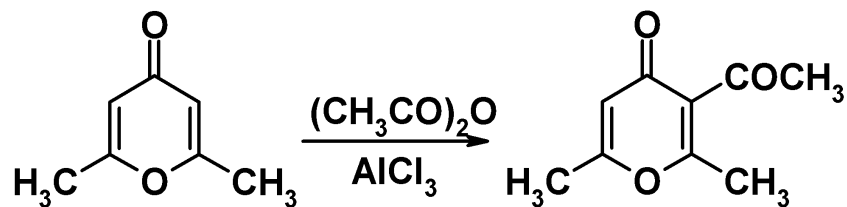
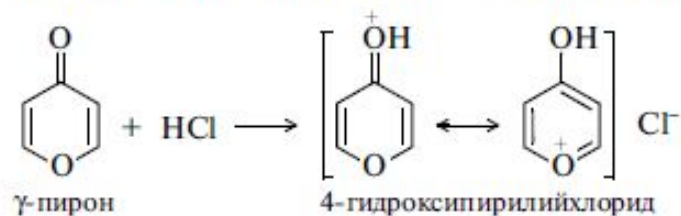


Некоторые свойства γ -пиранов

Некоторые химические превращения свидетельствуют об определенной ароматичности пиранов. Так, при bromировании γ -пирана образуются моно- и дибромопроизводные (основной продукт).

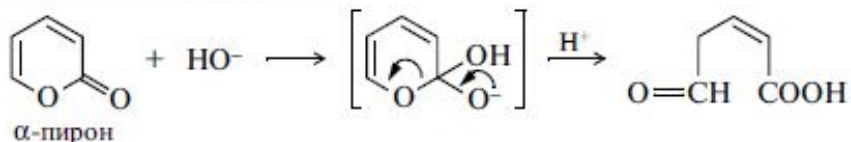


γ -Пираны не образуют производных по карбонильной группе (оксимов, фенилгидразонов, оснований Шиффа). Им присущи слабые основные свойства ($\text{p}K_{\text{BH}^+}$ γ -пирана $-0,3$), они образуют кристаллические соли со многими неорганическими и органическими кислотами, например:

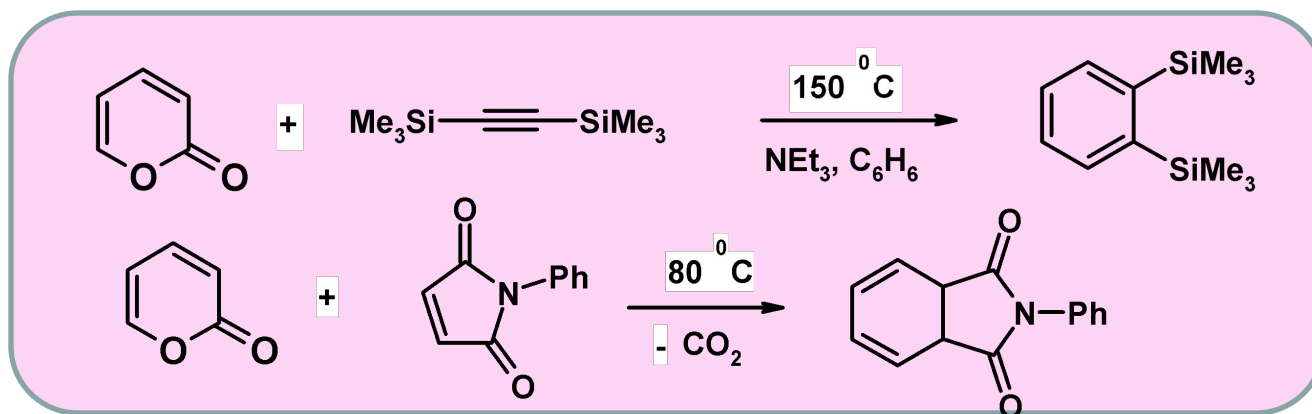
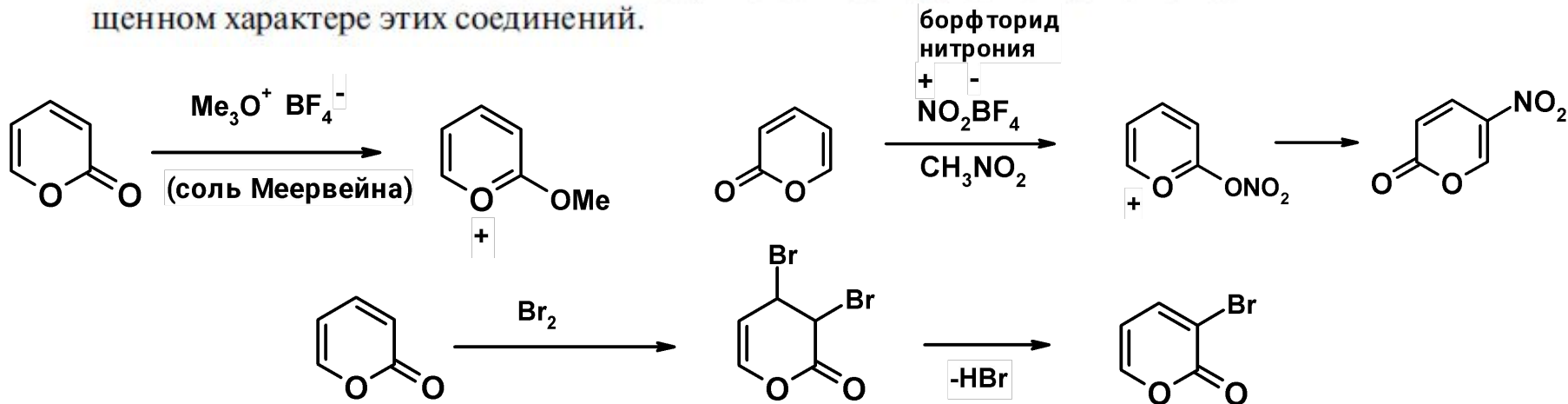


Некоторые свойства α -пиронов

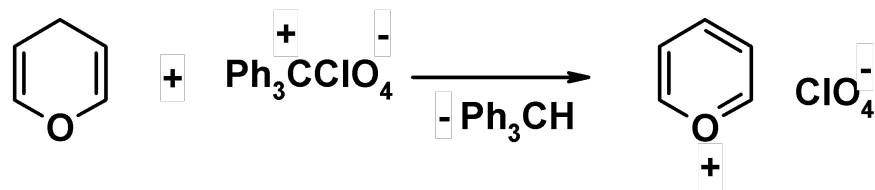
Ароматический характер и основные свойства α -пиронов выражены слабее, и они обладают свойствами ненасыщенных δ -лактонов. Реакции с нуклеофильными реагентами приводят к разрыву связи C—O цикла; то же происходит и при щелочном гидролизе.



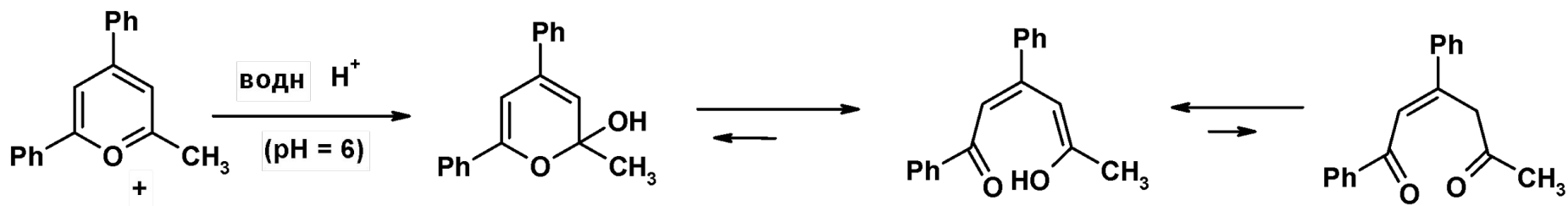
Сам α -пирон и его гомологи медленно полимеризуются при хранении, вступают в реакцию диенового синтеза, что также свидетельствует о ненасыщенном характере этих соединений.



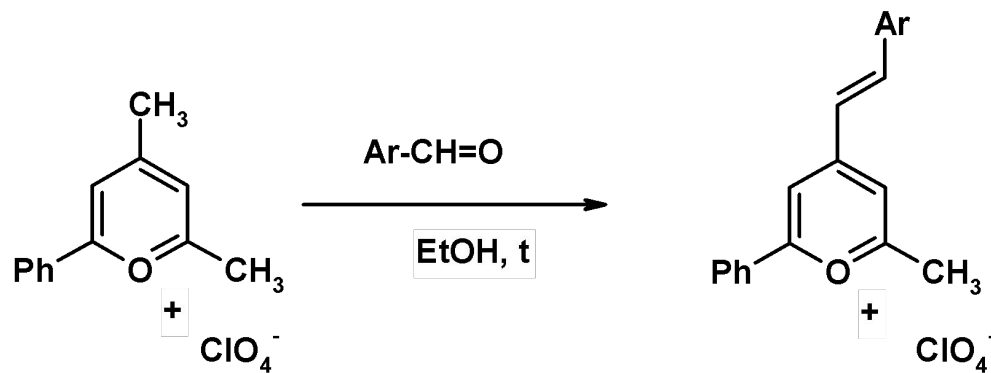
Образование солей пирилия из пиранов



Реакция солей пирилия с водой

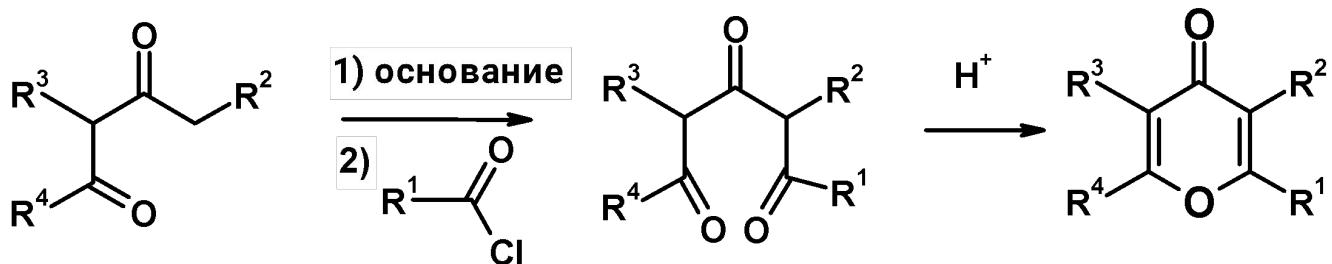


Конденсации по метильной группе солей пирилия



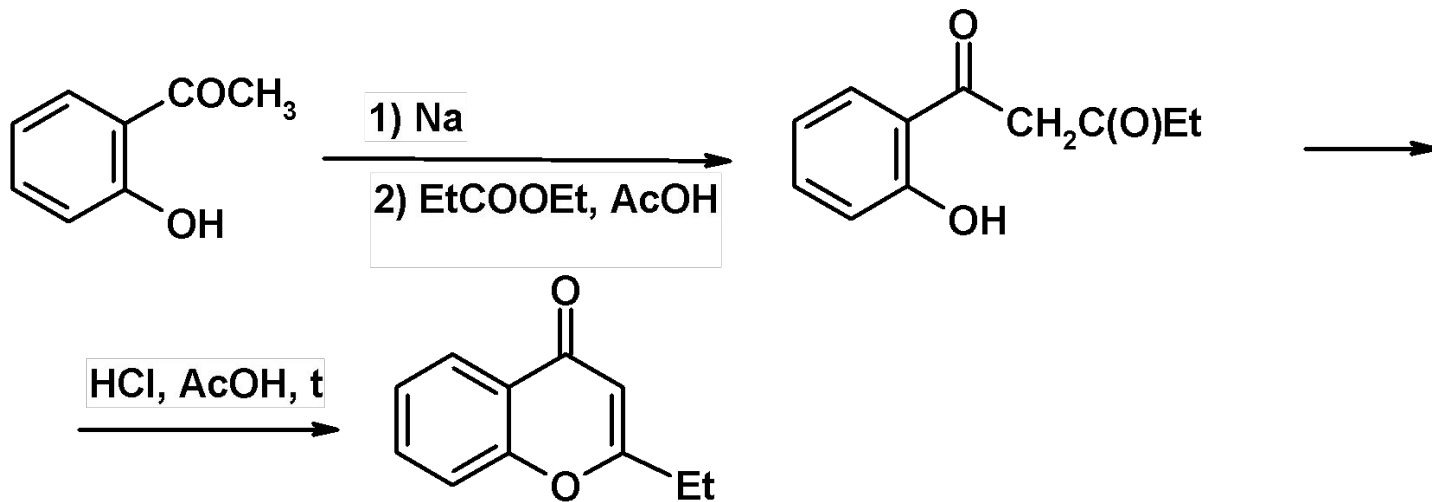
Пример синтеза γ -пиронов

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

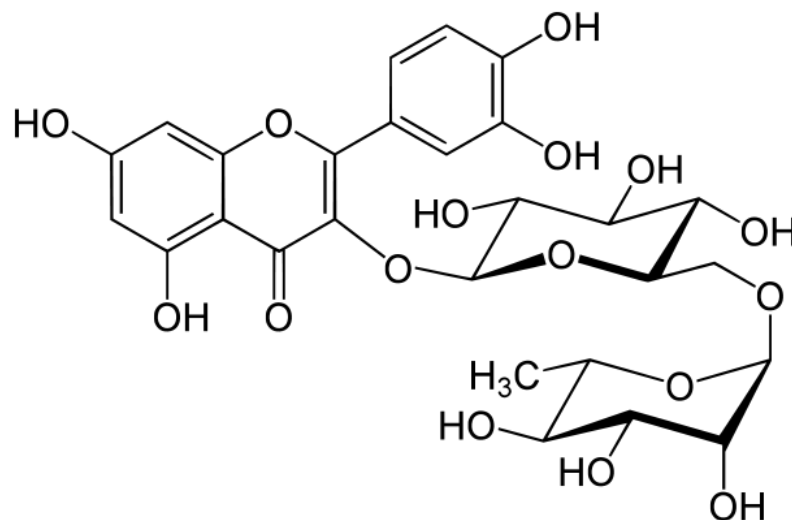


Пример синтеза хромонов

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



Витамины группы Р (биофлавоноиды)



рутин

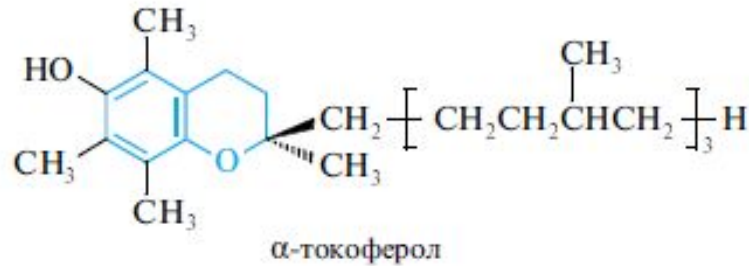
Биофлавоноиды участвуют в регуляции синтеза коллагена.

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.

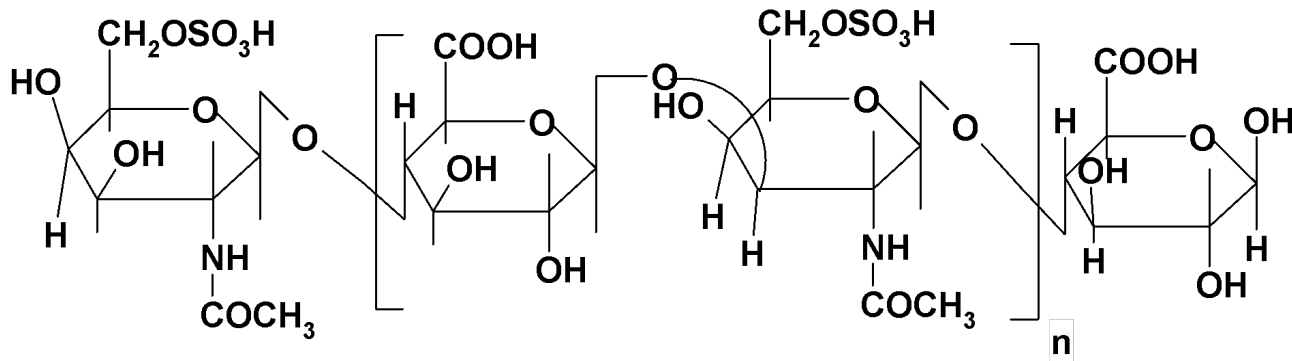
Гиповитаминоз сопровождается мышечными болями, общей слабостью и быстрой утомляемостью.

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



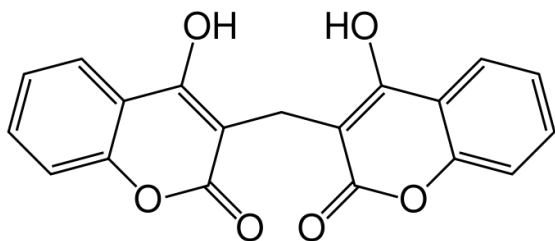
Полисахариды



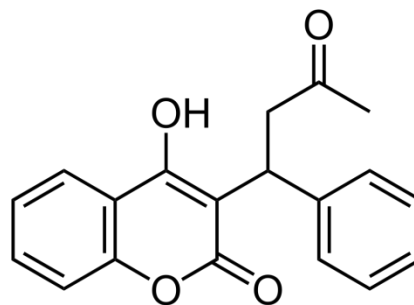
Хондроитинсульфат – неперменная составная часть хряща, костной ткани, сухожилий, сердечных клапанов и других подобных тканей животных.

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.



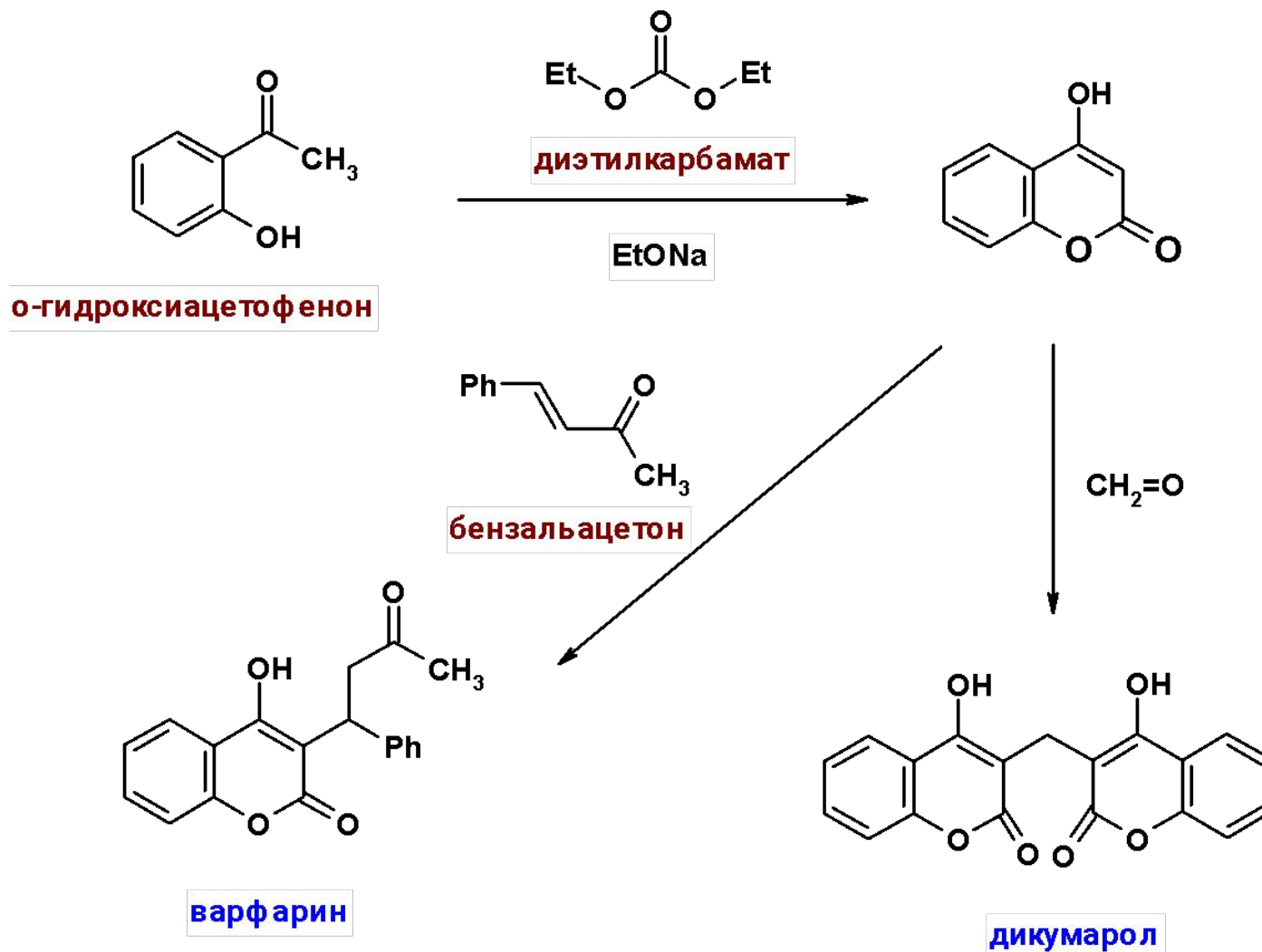
дикумарол



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**