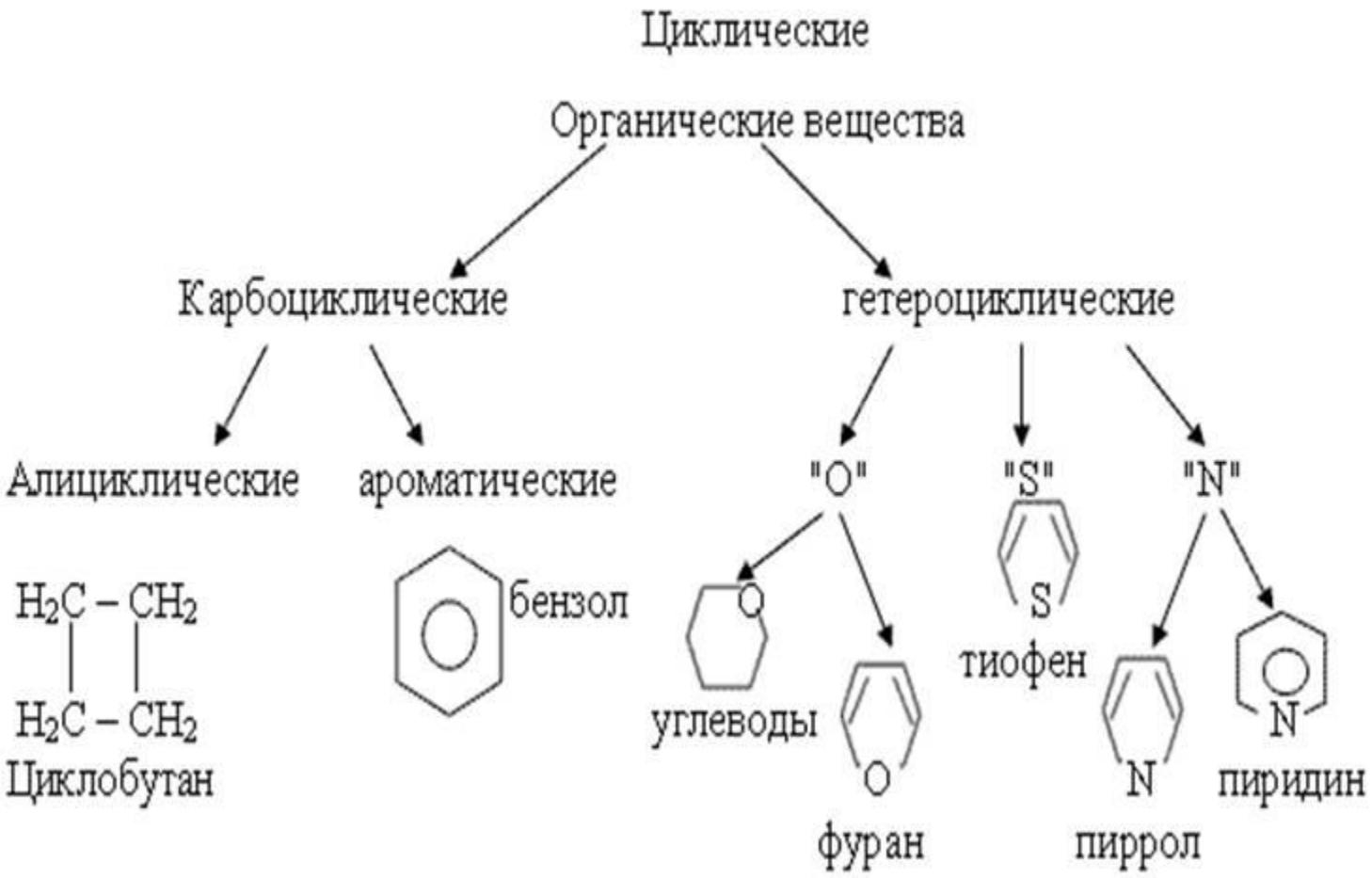
АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

ПИРРОЛ

ЦИКЛИЧЕСКИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА

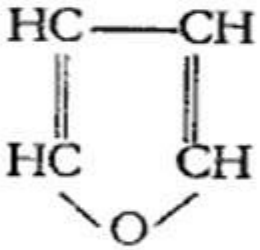


ПЯТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ С ОДНИМ ГЕТЕРОАТОМОМ

Пиррол

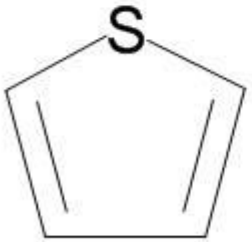
- порфировый комплекс и железо являются основой гемоглобина
- комплекс порфирина с магнием является основой хлорофилла
- пиррольные ядра, связанные с кобальтом, входят в состав витамина В12

Фуран



-нитропроизводные фуранового ряда являются лекарственными средствами (фурацилин, фурамедон). Фуран входит в состав наркотических веществ (морфин, героин, кодеин).

Тиофен

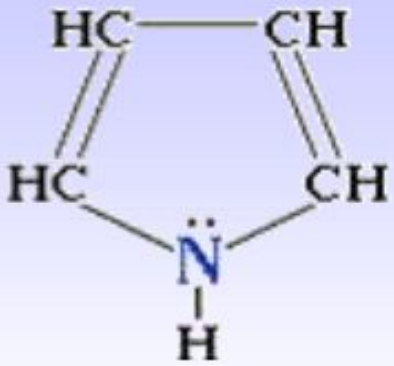


- Близок к бензену по свойствам. Входит в состав ихтиоловой мази
- Производным теофена является биотин (витамин Н), отсутствие которого в пище нарушает обмен белков и жиров в организме и ведет к кожным заболеваниям

- Пиррол был обнаружен в костяном масле (продукт сухой перегонки костей) и в небольшом количестве в каменноугольной смоле (Рунге, 1834 г.).
  - Строение его установлено А. Байером в 1870 г.

- Пиррол- важнейший представитель пятичленных гетероциклов с одним гетероатомом. Он является родоначальником важных природных соединений, к которым принадлежат ***гем***
  - (компонент гемоглобина крови) и хлорофилл.
  -

Пиррол



Пиррол C_4H_4NH – пятиатомный гетероцикл с одним атомом азота

Бесцветная жидкость
температура кипения 130 °С
плохо растворяется в воде
на воздухе быстро окисляется и темнеет

Строение молекулы пиррола

- Атомы углерода и атом азота находятся в состоянии в sp^2-гибридизации. Четыре негибридизованных электрона атома углерода и неподеленная электронная пара атома азота образуют п-электронную ароматическую систему.
- Будет ли пиррол проявлять основные свойства?
- **Электронная пара атома азота** в пирроле входит **в состав ароматической системы**, поэтому пиррол **практически лишен основных свойств.**

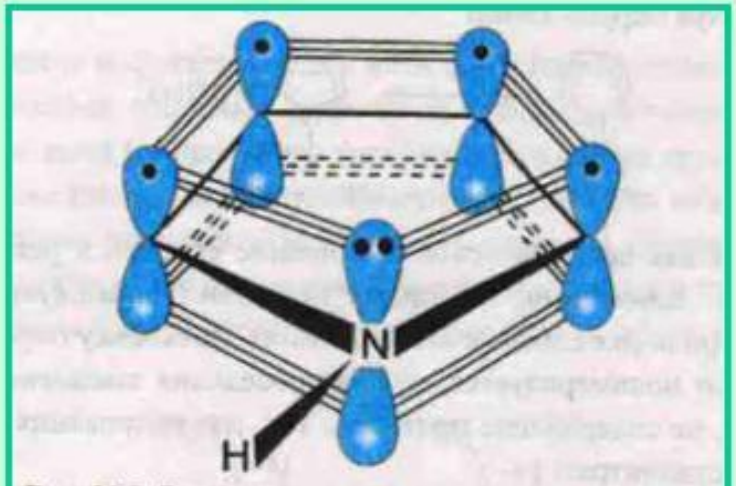
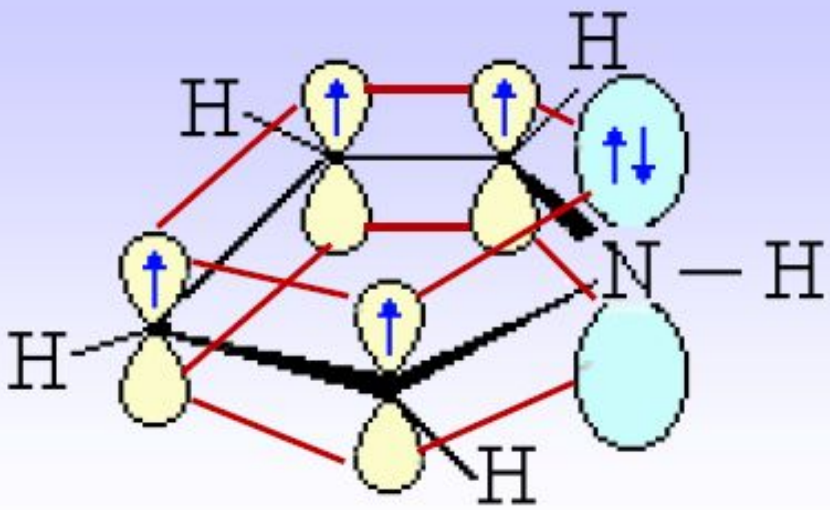


Рис. 31.2. Электронное строение молекулы пиррола

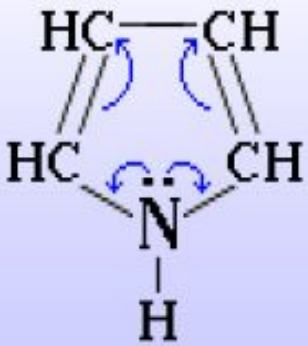
Электронное строение

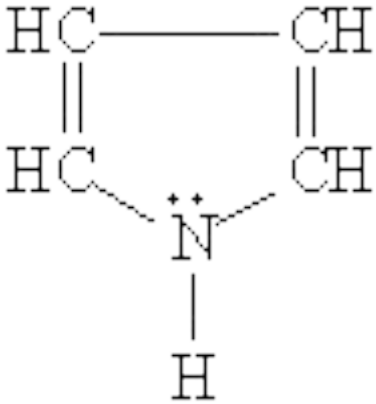


Атомы углерода и азота находятся в состоянии sp^2-гибридизации. Цикл имеет плоское строение.

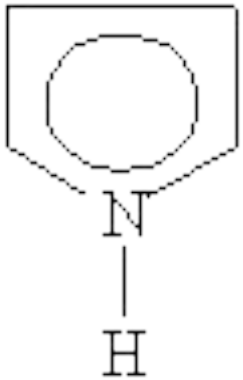
На негибридной p-орбитали азота находится неподеленная пара электронов, которые вступают в сопряжение с четырьмя π-электронами атомов углерода.

Таким образом, в циклической системе сопряжения находится 6 электронов, что определяет ароматические свойства пиррола

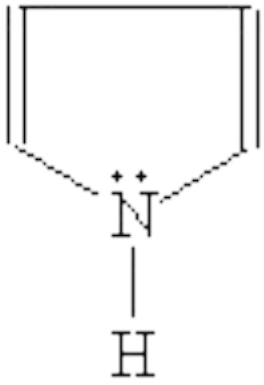




или



или

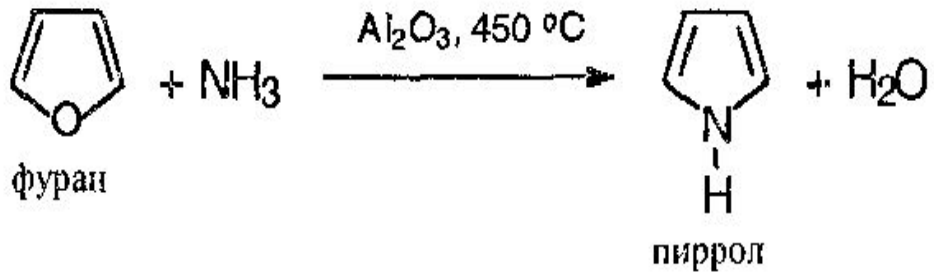


Получение пиррола

- Конденсацией **ацетилена с аммиаком**

$$2HC{\equiv}CH + NH_3 \xrightarrow{t,\ Fe_2O_3} C_4H_4NH + H_2$$

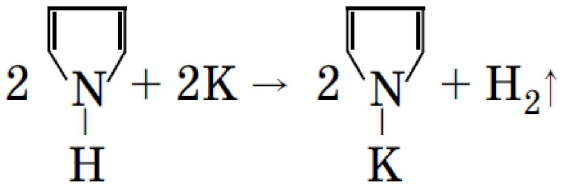
(реакция Юрьева)



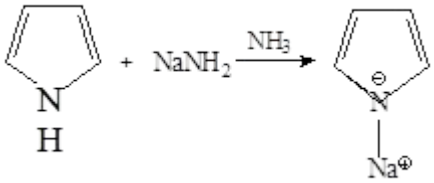
КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА

- За счет полярности связей N-H пиррол проявляет слабовыраженные кислотные свойства:

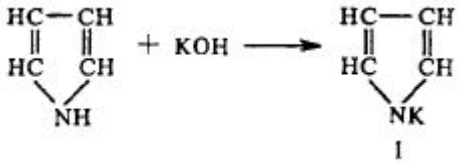
- а) **со щелочными Ме (К, Na)**



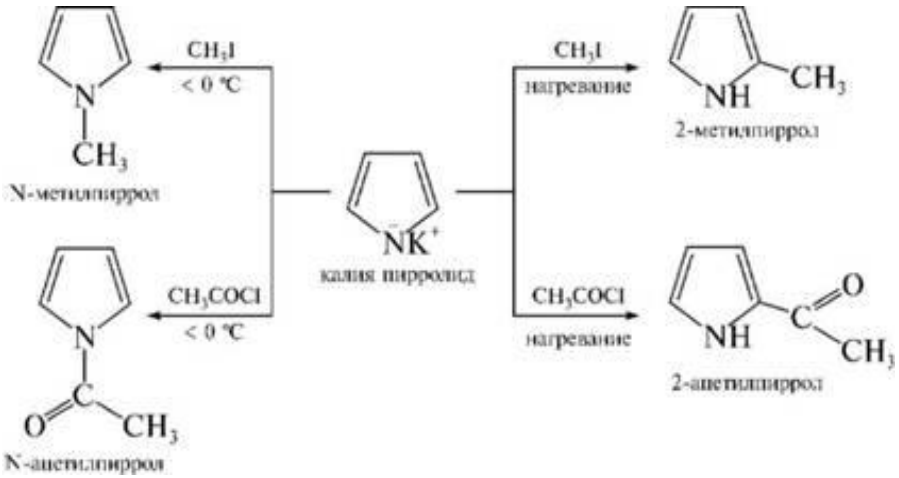
Соли других металлов получают в жидком аммиаке.



- б)КОН (130 °С)



- Соли пиррола используют для внедрения алкила или ацила в молекулу пиррола



АРОМАТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

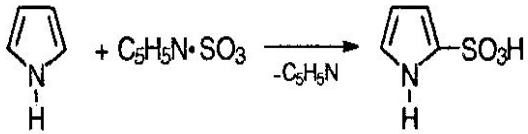
- Ароматические свойства пиррола проявляются в реакциях электрофильного замещения. Заместители занимают
- α-положение

- В кислой среде пиррол неустойчив: сильные минеральные кислоты могут «вытащить» электронную пару из пиррольного кольца, ароматичность нарушается и пиррол превращается в неустойчивое диеновое соединения, происходит «осмоление». Такая боязнь кислот называется «***ацидофобностью***»

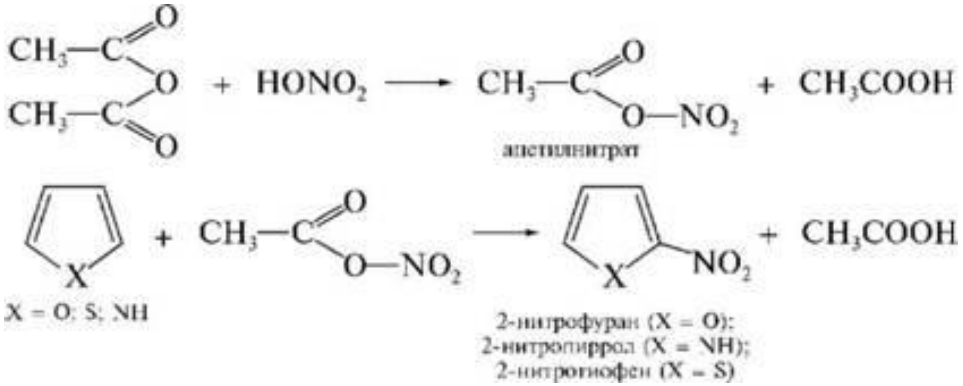
- Поэтому для нитрования берут не азотную кислоту, а ацетилнитрат (ангидрид уксусной и азотной кислот)

- Сульфирование: комплекс пиридина с оксидом серы (VI)

а для сульфирования — комплекс пиридина с оксидом серы (VI):



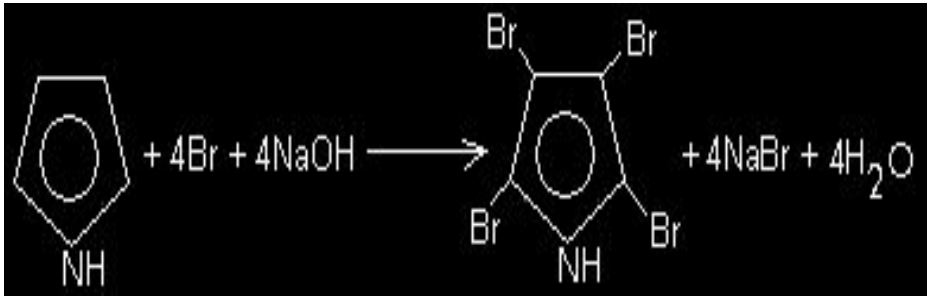
пиррол-2-сульфокислота



ацетилнитрат

2-нитрофуран (X = O);
2-нитропиррол (X = NH);
2-нитротиофен (X = S)

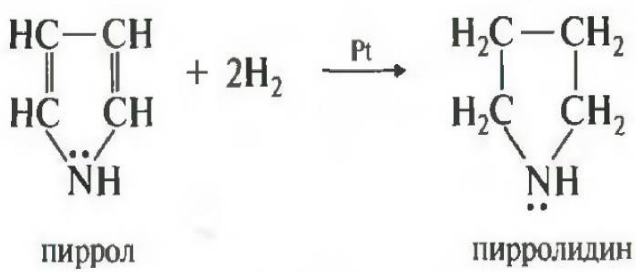
- Необходимо присутствие щелочи из-за «ацидофобности» пиррола:



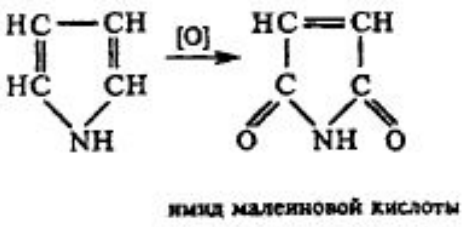
- **Галогенирование пиррола протекает *<u>настолько легко</u>*, гораздо легче, чем у бензола, что, если специальным образом не контролировать течение реакции, образуются исключительно стабильные тетрагалогенопроизводные. Попытки провести моногалогенирование простых алкилпирролов оказались безуспешными, поскольку при этом образуются чрезвычайно реакционноспособные пиррилалкилгалогениды - продукты галогенирования боковой цепи.**

ГИДРИРОВАНИЕ ПИРРОЛА

- При гидрирование пиррола образуется пирролидин- насыщенный циклический вторичный амин:

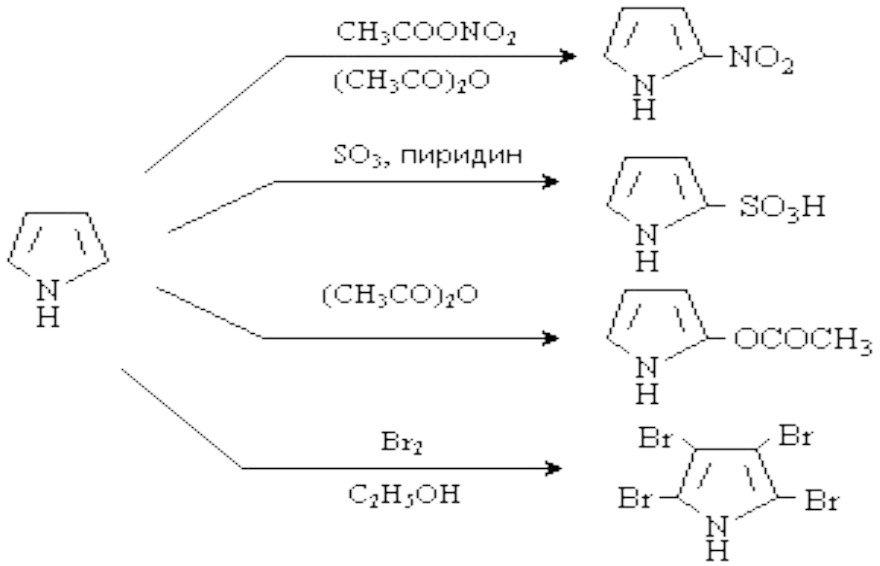


- Так как электронная пара «вышла» из пиррольного кольца, то пирролидин является сильным основанием: растворим в воде и взаимодействует с кислотами.



- Пиррол чрезвычайно чувствителен к действию окислителей, он легко окисляются даже кислородом воздуха. В зависимости от условий окисление может проходить с разрывом гетероциклического ядра и образованием пиррольной полимерных смолы. При окислении пиррола хромовой кислотой образуется имид малеиновой кислоты.

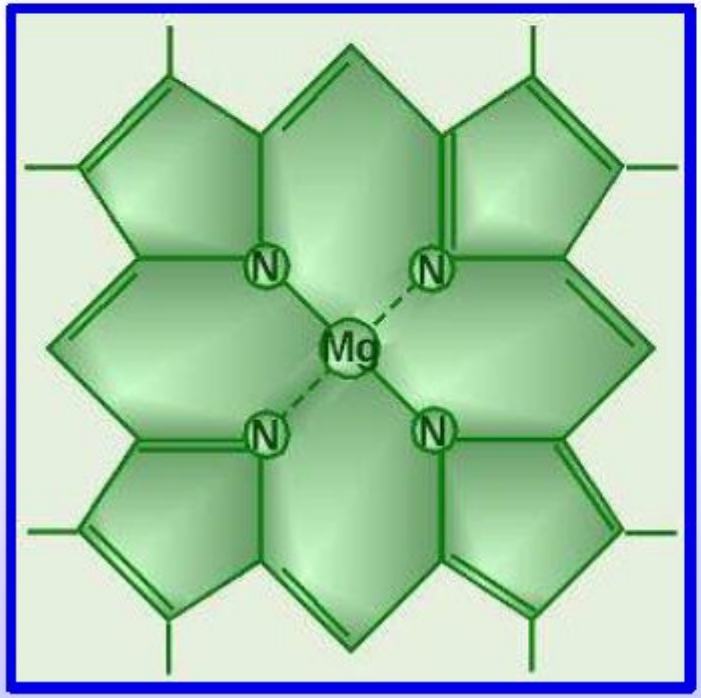
ОБОБЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПИРРОЛА



Интересные факты

- Изучение комплексных соединений – одна из интереснейших областей химии, в том числе биологической химии.
- Так, красное вещество гем, составная часть гемоглобина крови теплокровных животных и человека – это комплексное соединение: комплексообразователь – ион Fe^{2+}, лиганды – четыре кольца пиррола, имеющие боковые цепи. Похожее строение у хлорофилла, но в нем комплексообразователем служит ион Mg^{2+}.

PPt4WEB.ru

Пиррольные структуры содержатся в
- **гемоглобине,**
- **хлорофилле,**
- **витамине В12 и некоторых других природных соединениях**

В состав молекул этих сложных веществ входит тетрапиррольный фрагмент (порфин) в виде комплекса с металлом.