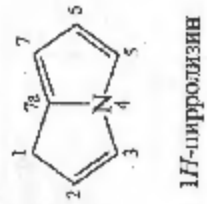
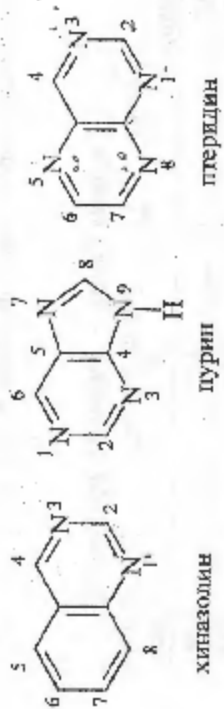
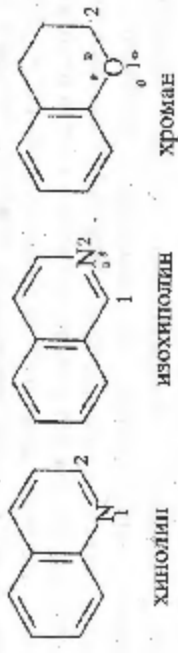
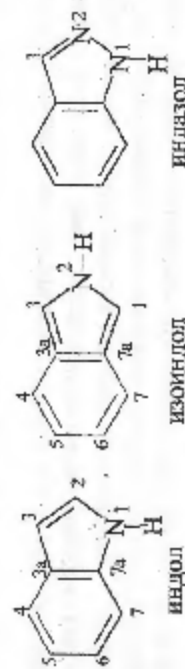
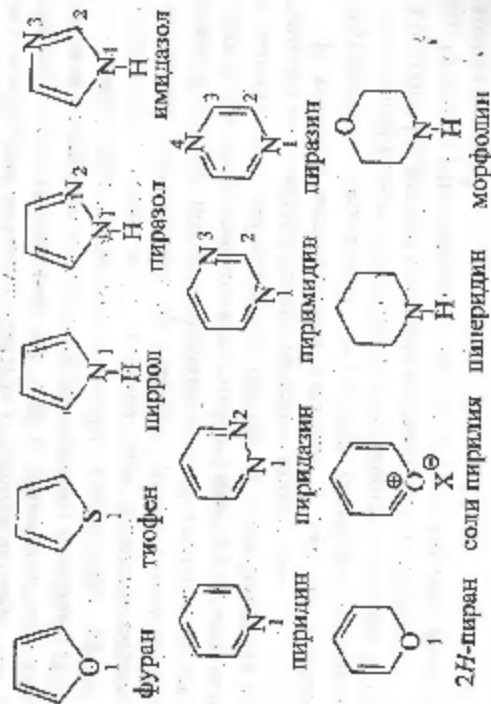


# 1. ОБЩИЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО НОМЕНКЛАТУРЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В настоящее время для гетероциклических соединений в основном используют три типа названий: 1) тривиальные названия для ограниченного числа наиболее распространенных гетероциклов; 2) систематические названия, основанные на использовании стандартных префиксов и корневых слов, которые применяются для моноциклических и конденсированных систем; 3) систематические названия, основанные на номенклатуре аналогичных карбоциклических соединений.

Рассмотрим основные закономерности построения названий гетероциклических соединений, используя упомянутые подходы.

1. Тривиальные названия простейших циклических систем давались им в зависимости от того, как они были обнаружены, обычно по изучению их структуры, и за основу этих названий принимались либо источники, либо одно из характерных свойств выделяемого соединения. Эти тривиальные названия не содержат информации о структуре и постепенно выходят из употребления. В настоящее время только около 60 тривиальных и полутривиальных названий признаны ИУПАС. Наиболее распространенные из них, приведены ниже и на страницах 520-521 в учебнике [1].



Приведенные тривиальные названия наиболее распространенных гетероциклических систем важны, так как на их основе конструируются более сложные системные названия для полициклических соединений и их производных.

Нумерация атомов в этих системах начинается, как правило, с гетероатома и продолжается последовательно по кругу, а для полициклических систем нумерация начинается с атома, следующего после места сочленения циклов. Выше представлена нумерация наиболее сложных гетероциклических систем. Следует обратить внимание, что в конденсированных системах атомы углерода, общие для двух и более колец, при нумерации пропускаются. Им присваивается номер непосредственно предшествующего атома с

добавлением латинских (некурсивных букв) a, b, c и т. д. в порядке алфавита. Для некоторых гетероциклических систем (например, пурин) используется исторически принятая нумерация.

2. Систематическая номенклатура IUPAC<sup>а</sup>, наиболее широко используемая для моноциклических соединений, основана на системе Ганча и Видмана. Название гетероцикла строится путем сочетания префикса и корня, первый из которых указывает природу гетероатома, а второй — размер цикла и степень его насыщенности. Перечень наиболее употребляемых префиксов представлен в табл. 1, а корни названий, обозначающих ненасыщенные циклы с максимальным числом некумулятивных двойных связей и насыщенные гетероциклы, приведены в табл. 2.

Таблица 1

Система Ганча — Видмана: префиксы		
Элемент	Валентность	Префикс
Кислород	II	Окса
Сера	II	Тиа
Азот	III	Аза
Фосфор	III	Фосфа
Мышьяк	III	Арса
Кремний	IV	Сила

Таблица 2

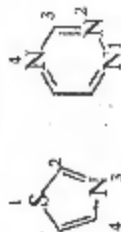
Система Ганча — Видмана: корни слов		
Размер цикла	Ненасыщенный цикл	Насыщенный цикл
3	ирен <sup>а</sup>	иран <sup>б</sup>
4	ет	етан <sup>б</sup>
5	ол	олан <sup>б</sup>
6	ин	ибан <sup>а, в</sup>
7	епин	епан
8	один	окан
9	онин	онан
10	ецин	екан

<sup>а</sup> Корень «ирен» обычно используется для обозначения трехчленных циклов с атомом азота

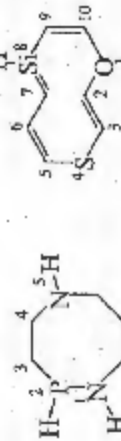
<sup>б</sup> Корни «иран», «етан» и «олан» — для насыщенных циклов, содержащих атом азота

Если в молекуле есть два и более одинаковых гетероатома, то они обозначаются приставками «ди», «три», «тетра» и т. д. Различные гетероатомы в молекуле указываются перечислением префиксов в порядке старшинства, в котором они приведены в табл. 1.

Нумерация атомов в гетероциклах начинается с гетероатома, при наличии нескольких гетероатомов — со старшего гетероатома, при этом в том же порядке они перечисляются в виде префиксов в названии. Например:

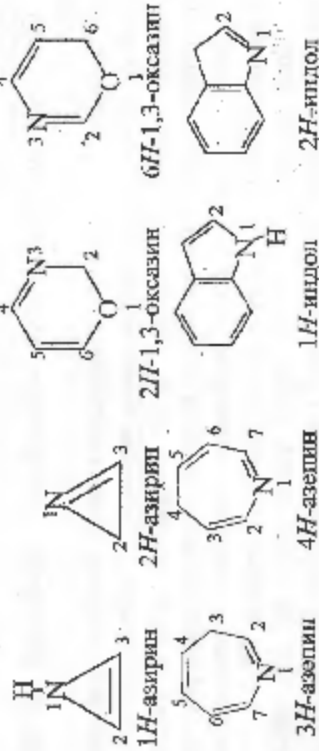


оксиран оксазирин 1,3-диазет 1,3-диазол 1,2,4-триазин



1,4-оксатенан 1,5,2-диазофосфан 1,4,8-оксатиясилцик

В циклических ненасыщенных системах, в которых при максимальном числе кратных связей все же содержатся насыщенные атомы, положение этих атомов обозначается цифрой с префиксом *H* — как части названия циклической системы. Если существует возможность различной нумерации, то насыщенному атому присваивается наименьший номер. Ниже приведены некоторые примеры.



Названия по системе Ганча — Видмана не заменяют признанных тривиальных (например, 1*H*-пиррол предпочтительнее, чем 1*H*-азол).



3. Второй компонент добавляется к основному в виде префикса. Этот префикс образуется добавлением к названию циклической системы буквы «о». Так, «празин» становится «празиано» и т. д. Существует несколько исключений, которые перечислены в табл. 3.

Таблица 3  
Нестандартные префиксы в названиях конденсированных соединений

Гетероцикл	Префикс
Изохинолин	Изохино
Имидазол	Имидазо
Пиримидин	Пиримидо
Тиофен	Тиено
Фураф	Фуоро
Хинолин	Хино

4. Связи, обозначающие циклическую систему основного компонента, указываются буквами *a, b, c* и т. д., начиная со стороны, обычно нумеруемой как 1,2. Атомы циклической системы второго компонента нумеруются обычным образом. Место соединения двух циклов обозначается соответствующими буквой и цифрами, причем номера второго компонента перечисляются в той последовательности, в которой они находятся в основном компоненте. Например,

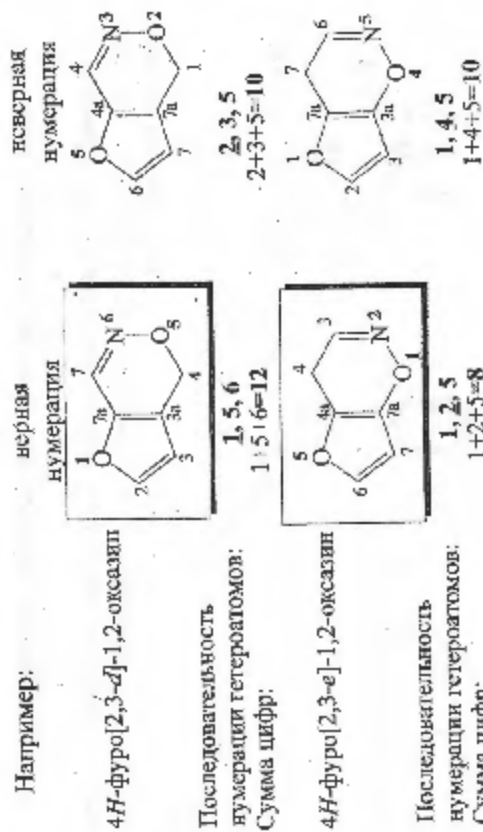


Основной компонент — оксазол и циклы соединены по стороне *b* оксазола и стороне 1,2-имидазола. Атом в положении 2 имидазола расположен перед атомом в положении 1 на стороне *b* системы оксазола. Соединение называется имидазо[2,1-*b*]оксазол.

5. Нумерация в конденсированных системах проводится независимо от вышесчисленных действий и обычно начинается с атома, соседнего с местом соединения циклов, при этом у гетероатома должен быть по возможности наименьший номер. В двусмысленных случаях атомам присваиваются номера тем меньше, чем выше они находятся в табл. 1. Следует также подчеркнуть, что при выборе нумерации предпочтение отдается той, в которой первая отличная

цифра гетероатома будет наименьшей, при этом сумма номеров гетероатомов не имеет значения и не всегда получается минимальной.

Например:

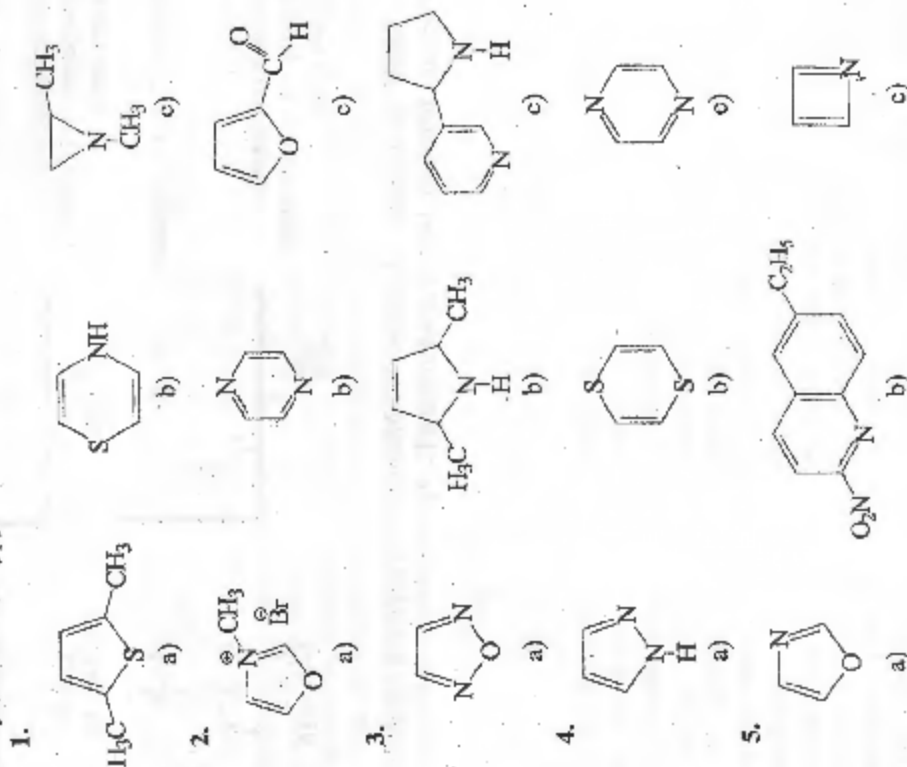


Более детальные сведения о правилах нумерации сложных гетероциклических систем приведены в [2, 3].

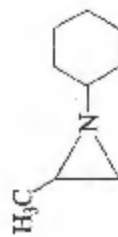
## 2. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ДОМАШНИЕ ЗАДАНИЯ

### 2.1. Номенклатура гетероциклических соединений

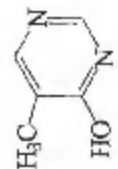
Задачи 1–16. Назовите следующие соединения, используя 1) трициклические названия; 2) номенклатуру Ганча — Видмана; 3) заместительную номенклатуру.



6.

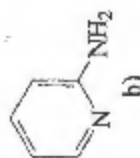


b)

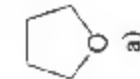


c)

7.



b)



a)

8.



b)

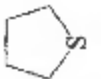


c)

9.



b)

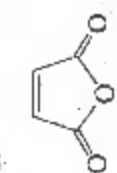


a)

10.

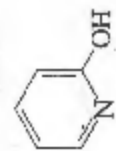


b)

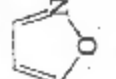


a)

11.



b)

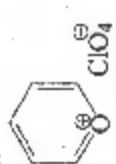


a)

12.

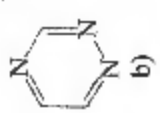
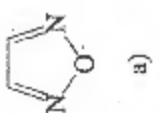


b)

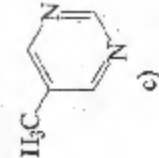
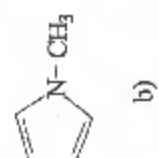
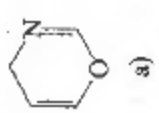


a)

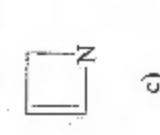
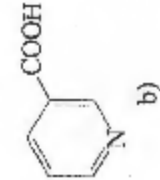
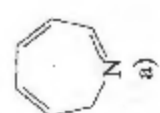
13.



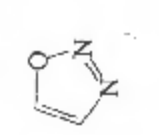
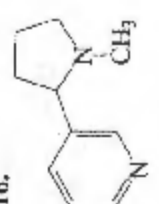
14.



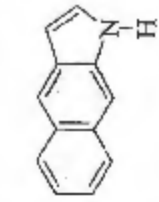
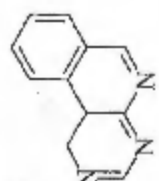
15.



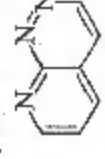
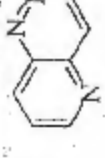
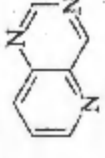
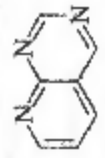
16.



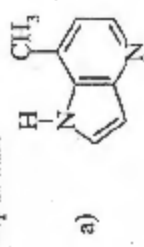
17. Объясните, почему соединения а), б) и в) носят названия 1,10б-дигидропиримидо[4,5-с]пиримидин, 1H-бензо[д]имидол и 3ε,4-дигидро-3H-пирроло[1,2-б]пирозол соответственно. Пронумеруйте все атомы полициклической системы. Какой цикл выбран за основной компонент?



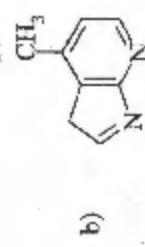
18. Отнесите следующие названия соединений пиридо[2,3-с]пиридин, пиридо[3,2-с]пиридазин, пиридо[2,3-с]пиримидин, пиридо[3,2-с]пиримидин к приведенным ниже формулам:



19. Поясните, почему названия, выделенные курсивом, являются верными:



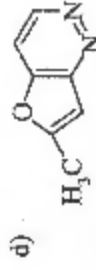
*7-метил-1H-пирроло[3,2-б]пиридин*  
*4-метил-5H-пирроло[3,2-б]пиридин*  
*7-метил-1H-пирроло[2,3-б]пиридин*



*4-метил-5H-пирроло[2,3-б]пиридин*  
*4-метил-3H-пирроло[2,3-б]пиридин*  
*4-метил-3H-пирроло[3,2-б]пиридин*

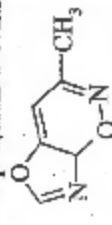


*2-метилфуро[2,3-с]пиридин*  
*2-метилфуро[3,2-с]пиридин*  
*6-метилфуро[3,2-с]пиридин*

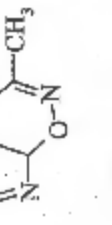


*2-метилфуро[3,2-с]пиридазин*  
*2-метилфуро[2,3-с]пиридазин*  
*6-метилфуро[3,2-с]пиридазин*

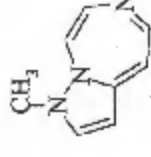
20. По какому принципу построены названия следующих гетероциклических соединений?



*6-Метил-3aH-1,4-диокса-3,5-дизаипиден*



*3-Метил-7aH-1,3-оксазоло[5,4-е]-1,2-оксазин*

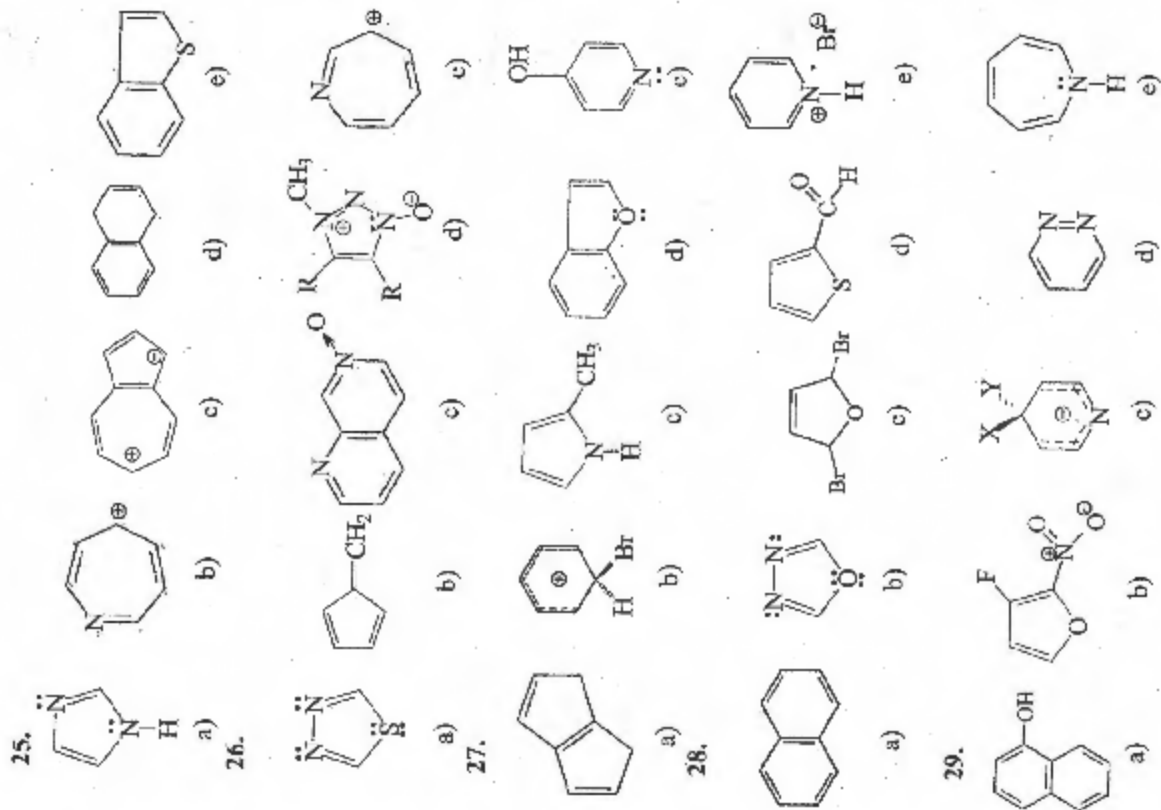
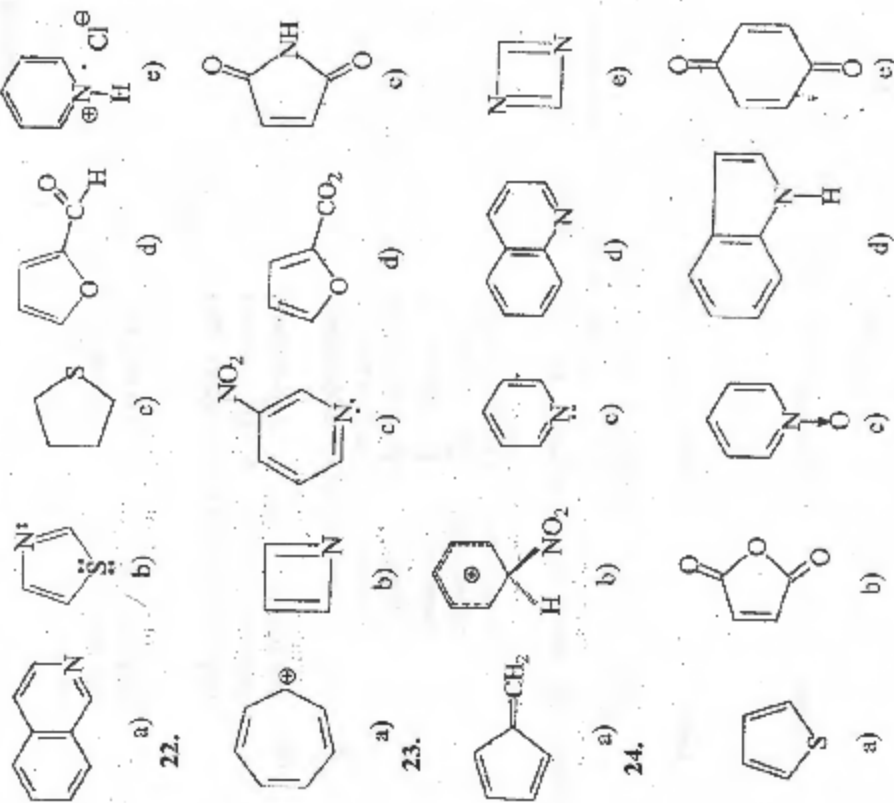


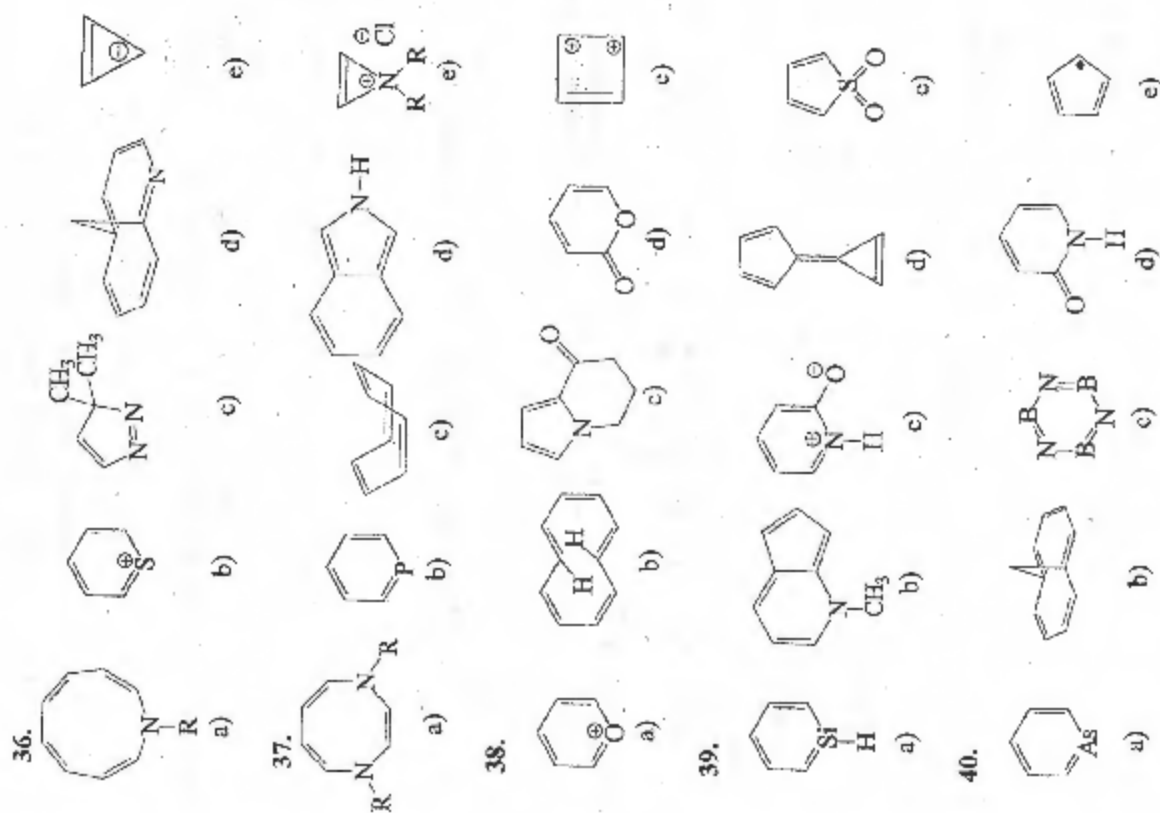
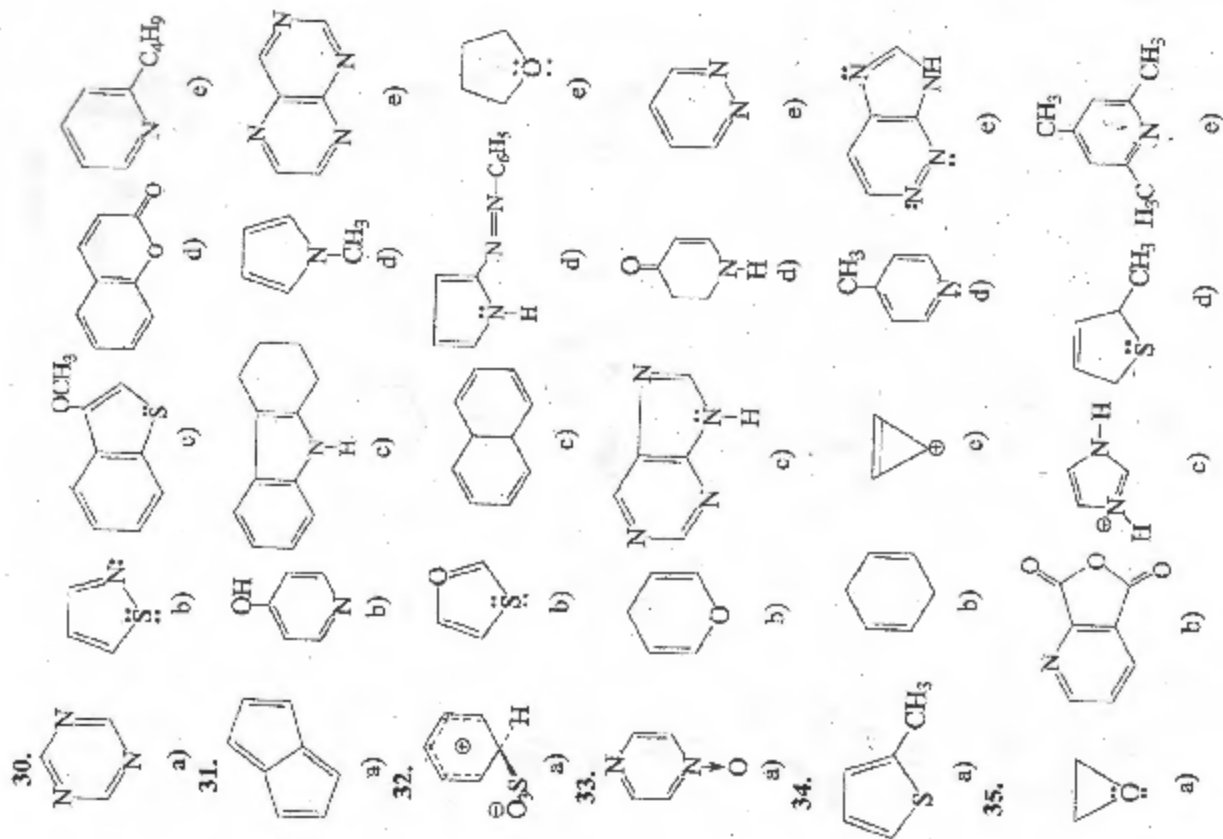
*1-Метил-1H-пиразоло[1,5-д]-1,4-дизаепин*

*1-Метил-1H-1,6,8a-триазакулен*

## 2.2. Критерии ароматичности в гетероциклах

Задачи 21–40. Какие свойства объединяются термином «ароматические свойства»? Приведите критерии, необходимые для проявления ароматичности. Какие из приведенных ниже соединений обладают ароматическим характером? На их примере проиллюстрируйте правило Хюккеля.



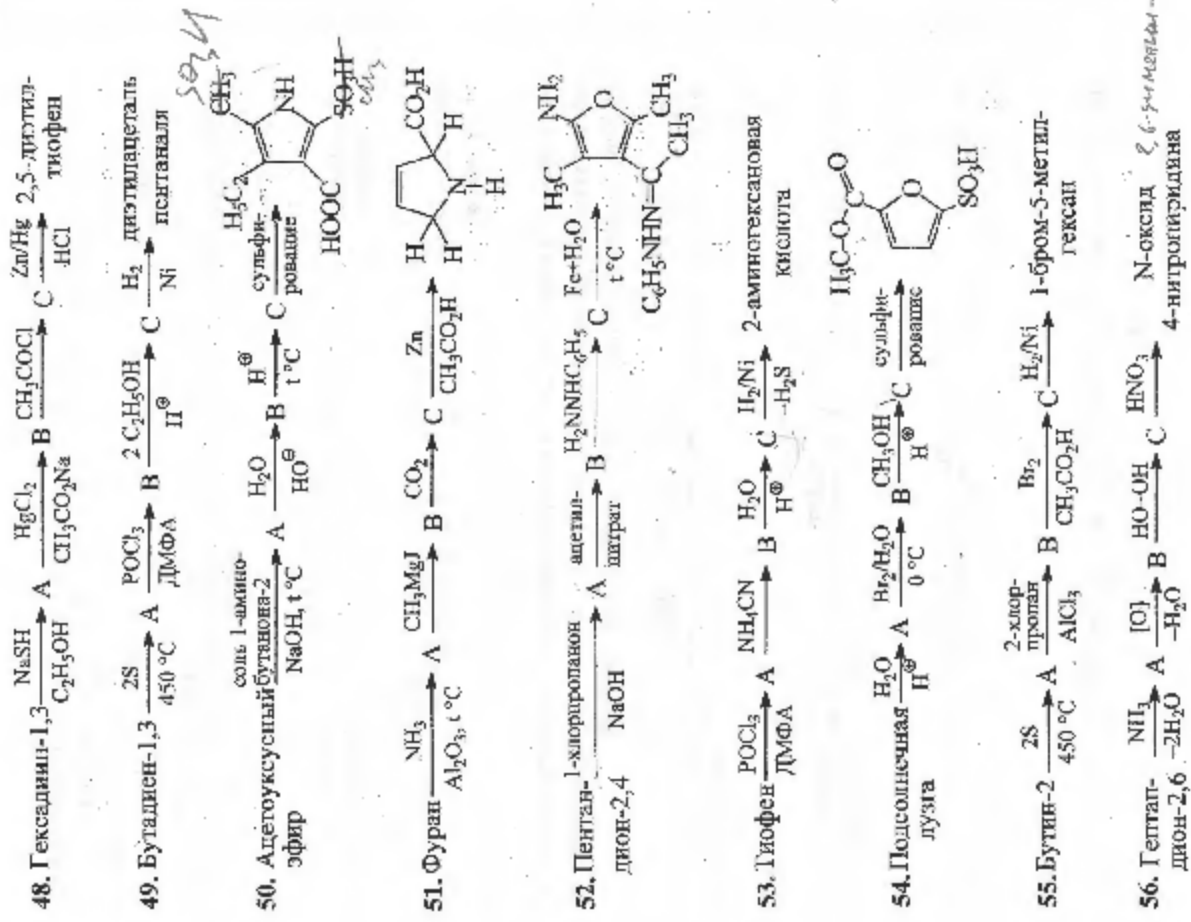
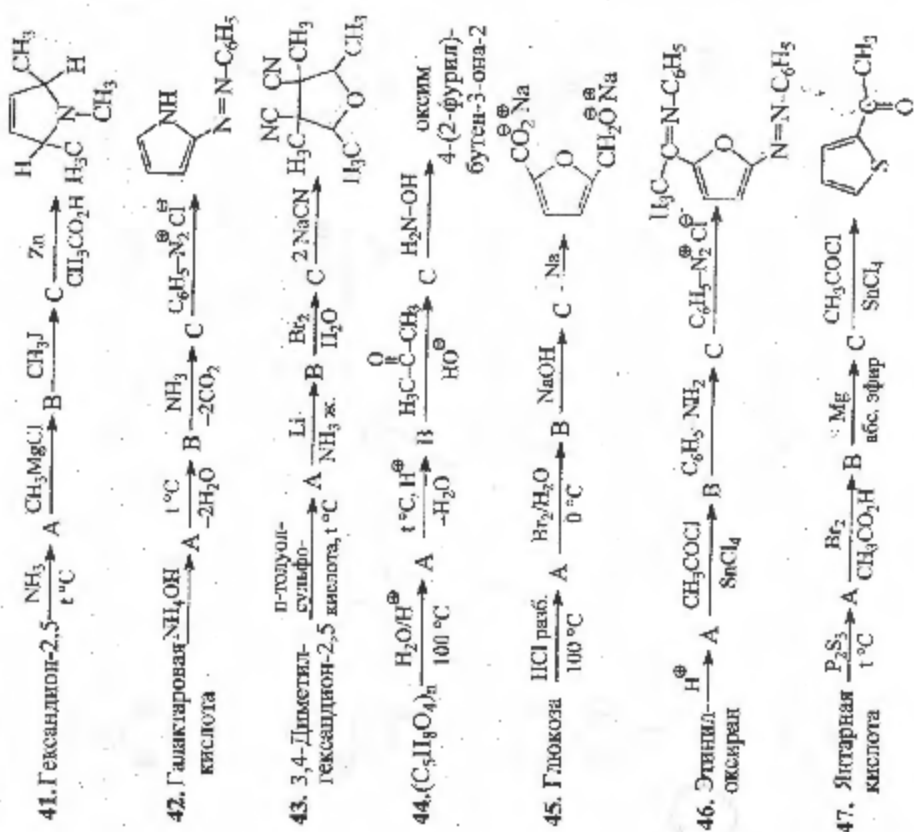




2.3. Способы получения и химические свойства гетероциклических соединений

2.3.1. Цепочки последовательных превращений

Задачи 41-60 (пяти- и шестичленные гетероциклы). Заполните схемы превращений и назовите промежуточные и конечные продукты реакций.



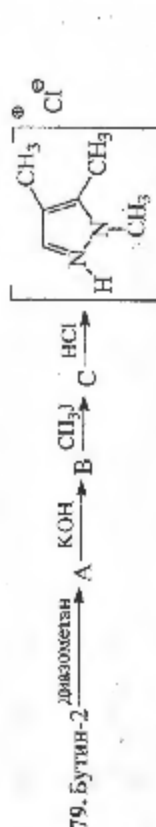
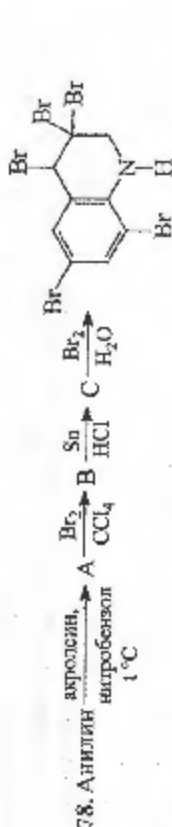
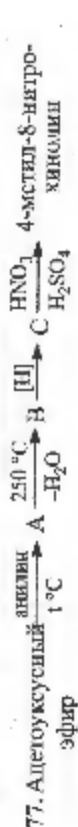
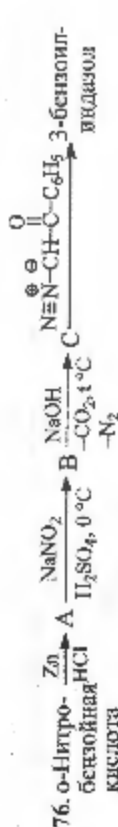
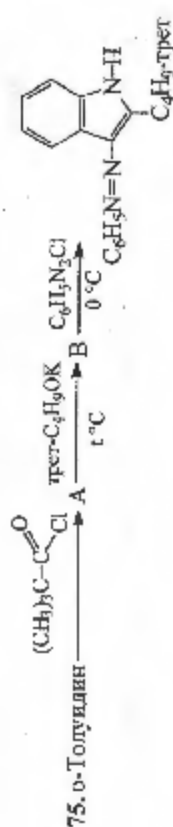


2.3.2. Характеристика химических превращений гетероциклических субстратов

Задачи 81–120. Напишите уравнения реакций соединения А с реагентами а, б, в, с и назовите продукты реакций.

Таблица 4

Задачи	Субстрат А	Реагенты		
		а	б	с
1	2	3	4	5
81	2-метилазиридин	CH <sub>3</sub> Br	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , t °C
82	2,3-диметил-азиридин	CH <sub>3</sub> -C(=O)-Cl, пиридин	CH <sub>3</sub> OH/BF <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O/H <sup>+</sup>
83	азетидин	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -Cl	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> /ZnCl <sub>2</sub>	[HNO <sub>2</sub> ]
84	азиридин	CH <sub>3</sub> -C(=O)-H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> /BF <sub>3</sub>	NOCl
85	метилоксиран	HCl	Cl <sub>2</sub> -Br	BF <sub>3</sub>
86	оксиран	H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 100 °C	CH <sub>3</sub> -COCl	AlCl <sub>3</sub>
87	2,2-диметилоксиран	CH <sub>3</sub> OH/H <sup>+</sup>	J <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>
88	2-метилоксетан	Cl <sub>2</sub> SH/100 °C	HBr	H <sub>2</sub> /Ni, t °C
89	пиррол	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HNO <sub>2</sub> / (CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O	SO <sub>2</sub> /пиридин
90	3-метилпиррол	Br <sub>2</sub> /диоксан	CHCl <sub>3</sub> /NaOH	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>
91	3-этилпиррол	CF <sub>3</sub> MgCl	CH <sub>3</sub> COCl / ZnCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> /Ni
92	пиррол	1. CH <sub>3</sub> MgJ 2. CO <sub>2</sub>	Zn/CH <sub>3</sub> COOH	CrO <sub>3</sub> /H <sup>+</sup>
93	фуран	малениновый ангидрид	Br <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O, 0 °C	Cl <sub>2</sub> COONO <sub>2</sub>
94	3-метилфуран	ацетилнитрат, -20 °C	CH <sub>3</sub> COCl / SnCl <sub>2</sub>	DMFA / POCl <sub>3</sub>
95	3,4-диметилфуран	изобутилен / ZnCl <sub>2</sub> , t °C	ацетон / H <sup>+</sup>	HgCl <sub>2</sub> / C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH



1	2	3	4	5
96	фурфураль	NaOH конц. p-p	Br <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O, t °C	CH <sub>3</sub> COONO <sub>2</sub>
97	пиофен	HNO <sub>3</sub> / (CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /0 °C	Br <sub>2</sub> / CH <sub>3</sub> COOH
98	3-метилпиофен	1,4-дициано- бутин-2	CH <sub>3</sub> COSCl/ ZnCl <sub>2</sub>	DMFA/ POCl <sub>3</sub>
99	2,3-диметилпиофен	ацетон/H <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> /AcONa	H <sub>2</sub> /Ni
100	2-тиофенкарб- альдегид	NaOH конц. p-p	пропилен/ H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , t °C, p	гидразин
101	индол	SOCl <sub>2</sub>	[C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> ]Cl, 0 °C	LiNH <sub>2</sub> / C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH
102	3-метилиндол (скатол)	I <sub>2</sub> /KI	ацетилнитрат	H <sub>2</sub> /Ni Репей
103	2-метилиндол	Cl <sub>2</sub> /MgI	HCl конц.	сульфирован- нис
104	бензо[b]фуран	H <sub>2</sub> /Pt, t °C	HCl	пиридинсуль- фогриоксид
105	пиридин	KNO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / 320 °C	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> I./эфир, 0 °C	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / (CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O
106	2-метилпиридин	SO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 320 °C	NaNH <sub>2</sub> /t °C	KMnO <sub>4</sub> /H <sup>+</sup>
107	2,3-диметилпиридин	HCl, 20 °C	H <sub>2</sub> /Pt	KOH тв., t °C
108	4-этилпиридин	Br <sub>2</sub> /SO <sub>3</sub> , t °C	бутилитий	K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>7</sub> /H <sup>+</sup>
109	никотиновая кислота	SO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , t °C	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / (CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> разб.
110	α-пиколин	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> C(=O) H NaOH	Na/C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	SO <sub>3</sub> , 0 °C
111	2,4,6-триметил- пиридин	CH <sub>3</sub> C(=O) Cl	нитрование	CH <sub>3</sub> C(=O) H HNO <sup>+</sup>
112	индазол	нитрование	NaOH	HCl
113	пиразол	Br <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	HNO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> разб.
114	4-метил-1,3-тиазол	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> разб.	CH <sub>3</sub> I	HNO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
115	1,3-оксазол	(CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O	HCl	CH <sub>3</sub> I
116	хинолин	HCl	NaNH <sub>2</sub>	Sb/HCl

1	2	3	4	5
117	3-метилхинолин	нитрование	KOH тв., t °C	[O], t °C
118	пиримидин	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> I	NaNH <sub>2</sub> /t °C
119	пиразин	H <sub>2</sub> /Ni	HCl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl
120	пиридазин	NaNH <sub>2</sub> /t °C	Cl <sub>3</sub> COOH	H <sub>2</sub> /Ni

#### 2.4. Сравнительная характеристика реакционной способности гетероциклических соединений и механизмы реакций

121. К какому типу гетероциклов относится пиридин (π-избыточным или π-дефицитным)? Приведите необходимые пояснения. Как это сказывается на реакционной способности пиридина в S<sub>N</sub>-реакциях?

122. Объясните, почему реакционная способность α-положений в молекулах фурана, пиррола и тиофена выше, чем β-положений? Приведите примеры не менее двух реакций, подтверждающих высказанное.

123. Какое соединение ряда бензола более всего напоминает пиридин в реакциях электрофильного замещения? Приведите по два примера реакций для пиридина и этого соединения.

124. Объясните, почему пиррол и фуран неустойчивы в кислой среде? С чем связана их неустойчивость и ацидофобные свойства?

125. Расположите в ряд по убыванию легкости электрофильного замещения в ядре следующие соединения: толуол, пиридин, бензол, тиофен. Дайте пояснения. Для самого реакционноспособного соединения приведите примеры реакций.

126. Укажите предпочтительное направление атаки протоном в молекулах пиррола, пиразола и пиридина. Дайте пояснения. Сравните устойчивость образующихся катионов.

127. Сравните стабильность промежуточныхazaarенионных ионов, образующихся при атаке электрофилом пиридинового кольца в положения 2, 3 и 4. На основании полученных выводов обоснуйте селективность реакций электрофильного замещения пиридина.

128. С помощью резонансных структур, отображающих мезомерную стабилизацию соответствующих анионов, объясните, почему все изомерные метилпиридины (пиколины) обладают большей CN-