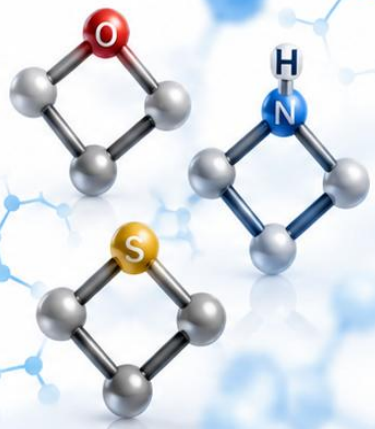
Үш және төрт мүшелі гетероциклді қосылыстар. Синтездеу технологиясы мен қасиеттері





2-дәріс

Дәріскер: х.ғ.к., доцент Бажықова К.Б.

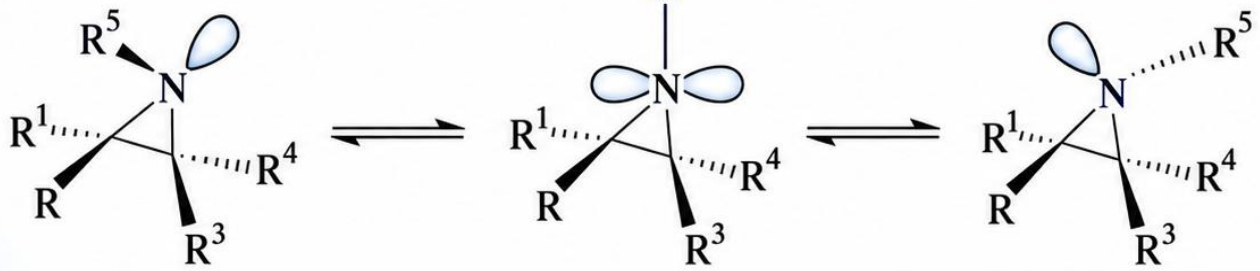
Синтездеу әдістері ортақ

Реакциялық қабілеттіліктері ұқсас

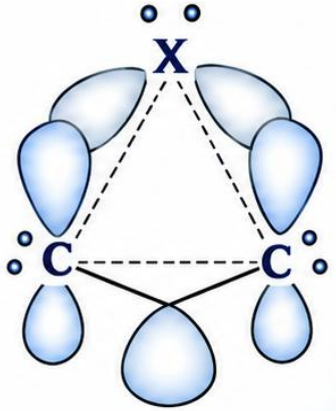
Сақинадағы кернеуге байланысты

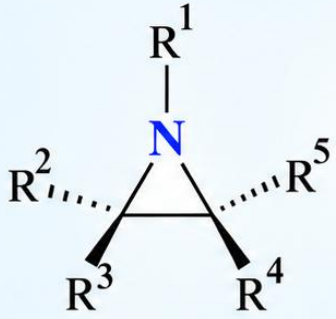
Реакциялық қабілеттілік артады, егер сақина ашылып, кернеу төмендесе

С–гетероатом арасындағы байланыс үзіліп, қосылу реакциясына бейімделеді.

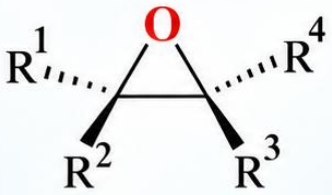


аралық sp^2 күйі

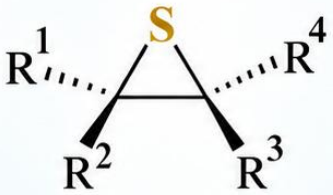




Азиридин



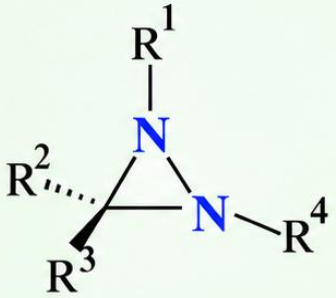
Оксиран



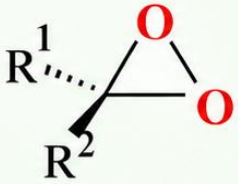
Тииран



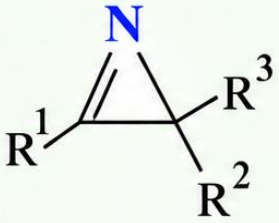
Оксазиридин



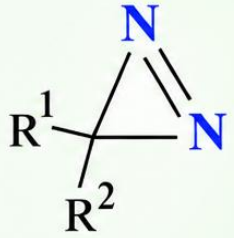
диазиридин



диоксаран



2H-азириндер



3H-Азириндер

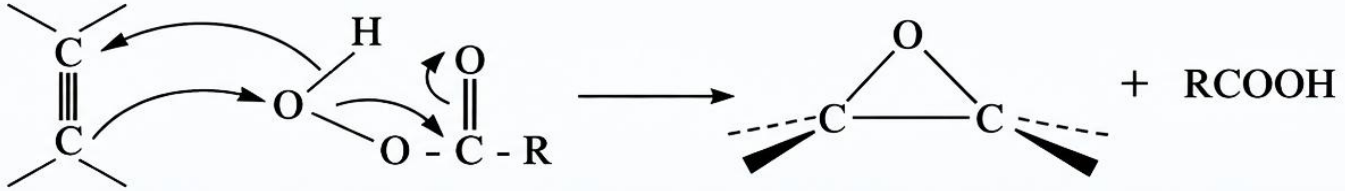
ОКСИРАНДАР ЖӘНЕ ОКСЕТАНДАР

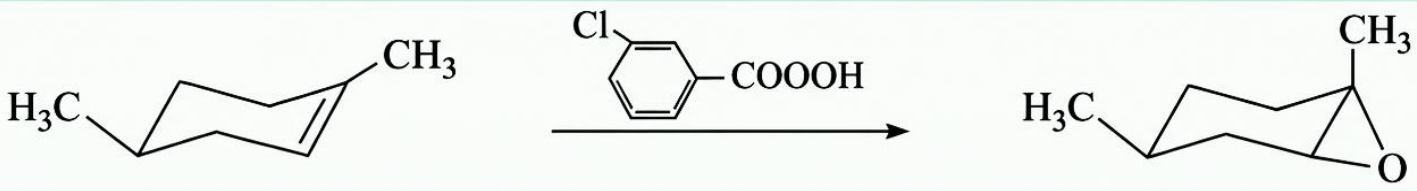
АЛЫНУ ЖОЛДАРЫ

ОКСИРАНДАР

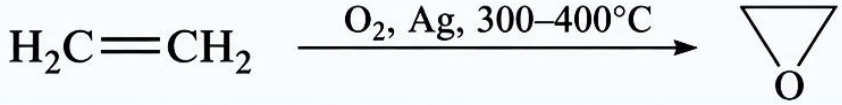
1. Олефиндерді эпоксидтеу

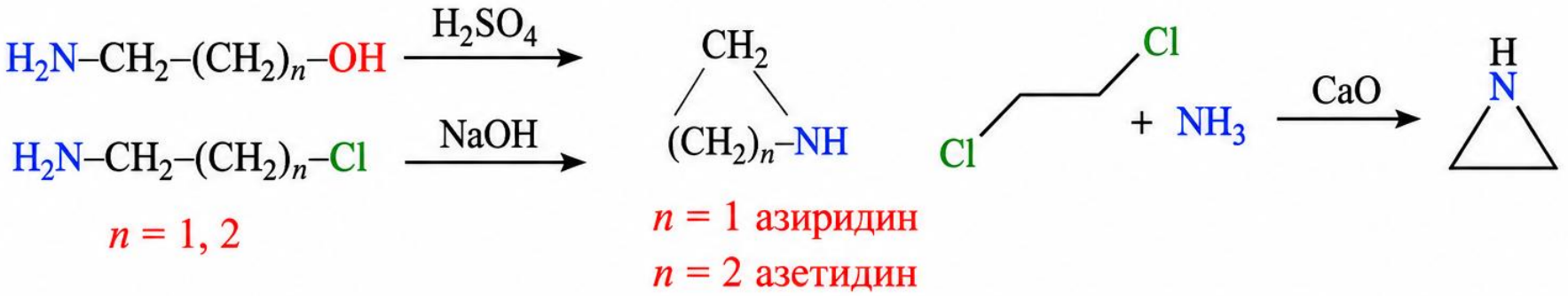
Үш мүшелі гетероциклді қосылыстарды синтездеуде О атомын алкендерге асқын қышқылдармен (надқышқыл) тотықтырып тікелей енгізу әдісі жиі қолданылады:





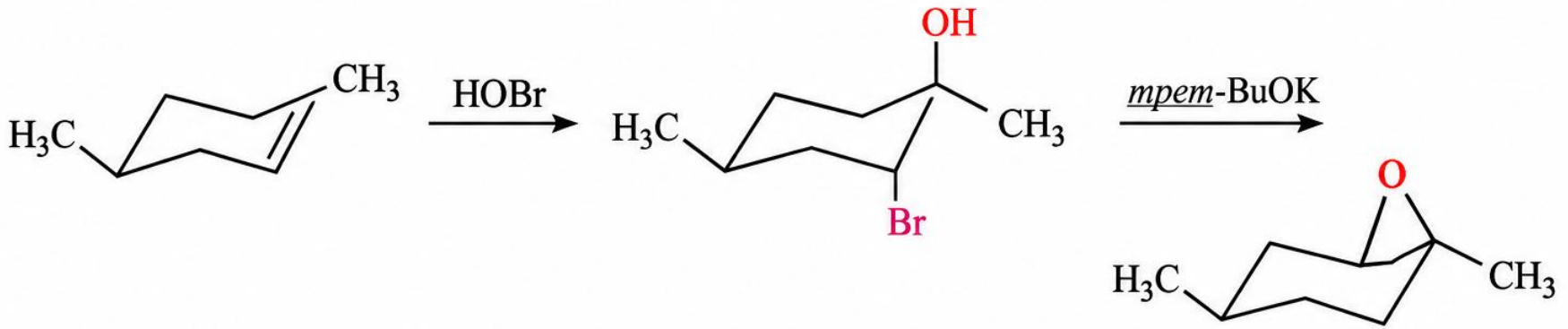
Өндірісте





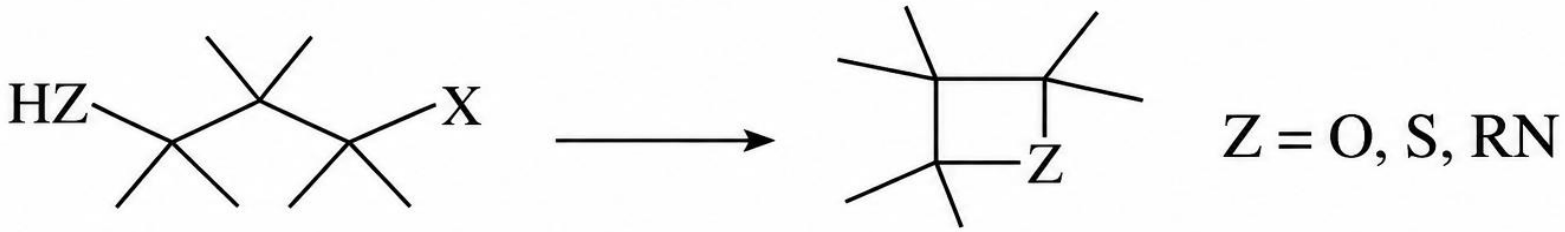
2. Құрамында көрші С атомында бөлінетін тобы бар спирттердің молекулааралық циклизациясы *SN2*

Бастапқы қосылыстар ретінде олефиндер де қолданылады, олар HOCl немесе HOBr реакциясы арқылы негіздердің әсерінен оксирандарға айналатын тиісті галогенгидриндерге айналады:



Төрт мүшелі гетероциклдерді синтездеу

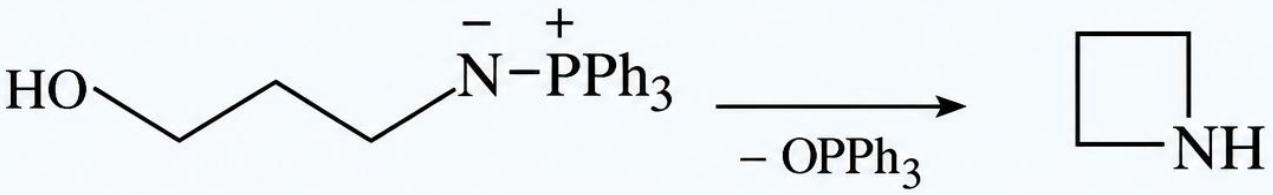
Циклдену реакциясы



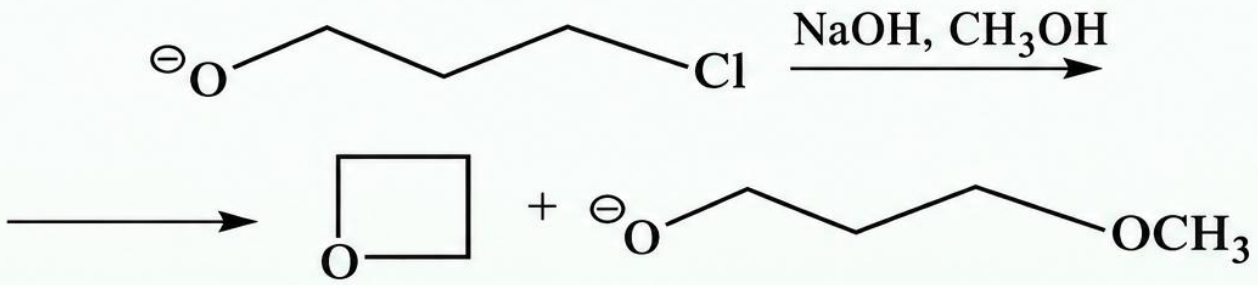
X – жеңіл бөлінетін топ

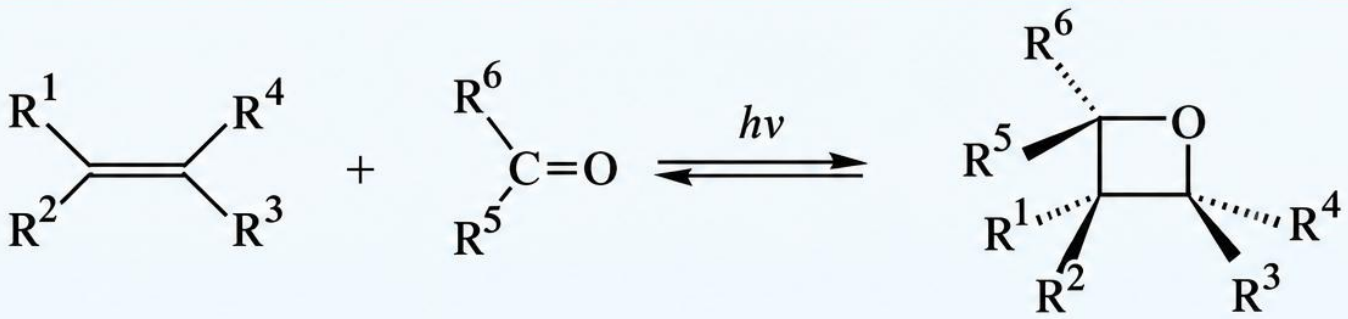
Азетидин, оксетан, тиетан

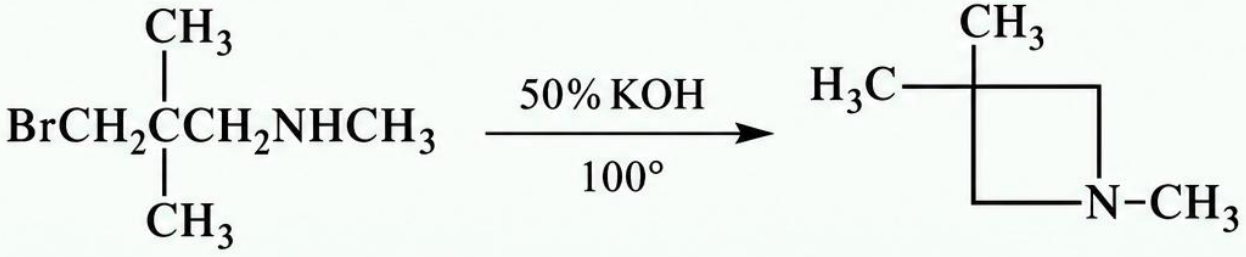
Молекулаішілік нуклеофильді орынбасу реакциясымен синтездеуге болады, бірақ та шығым үш мүшелі гетероциклдермен салыстырғанда төмен болады.
Бұл әдіспен азетидин алынбайды, оны γ-гидроксипропилтрифенилфосфонийфосфинаттан алынған ушфенилфосфин оксидін элиминирлеу арқылы алады



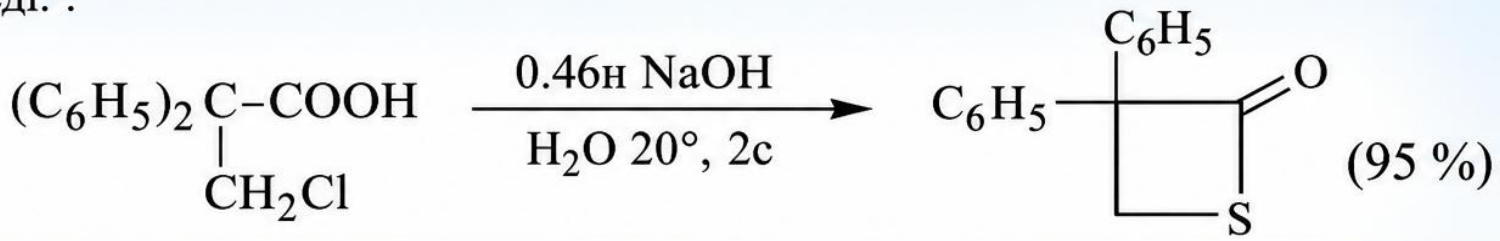
Төрт мүшелі гетероциклдерді олефиндерден электрициклді (2+2) циклді қосылу реакциялары арқылы алуға болады.



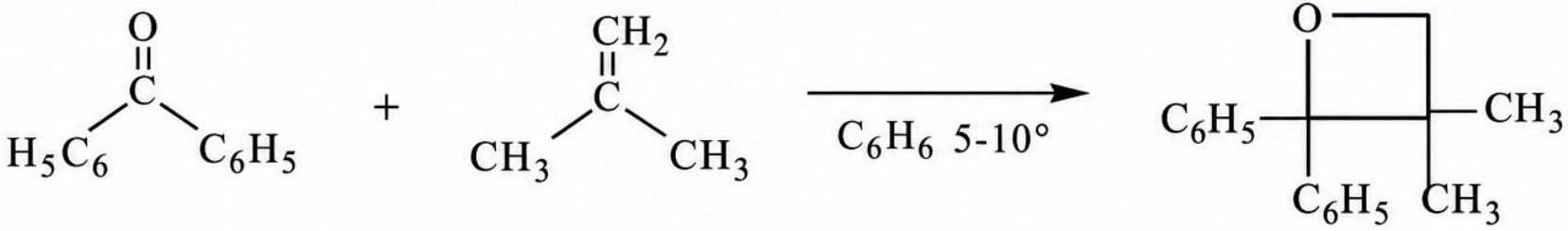




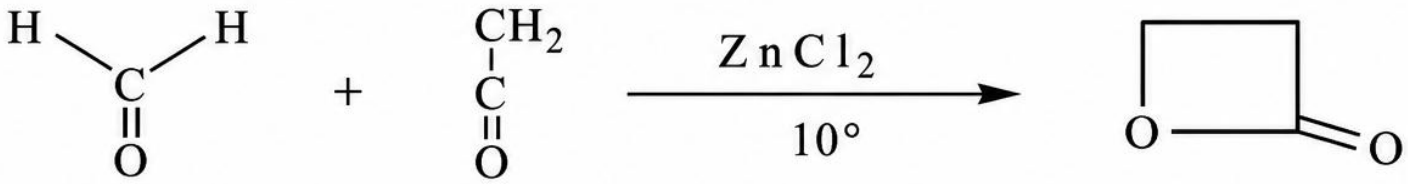
β-лактонды қосылыстарды алу үшін β-галогенқышқылдардың 1 эквивалент негізбен бөлме температурасында және қатаң түрде pH белгілі бір шамасында әрекеттеседі. .



Конденсация реакциясы. Кейбір төрт мүшелі гетероциклдер синтезі құрылысы сәйкес бифункционалды қосылыстардан жүзеге асырылады.

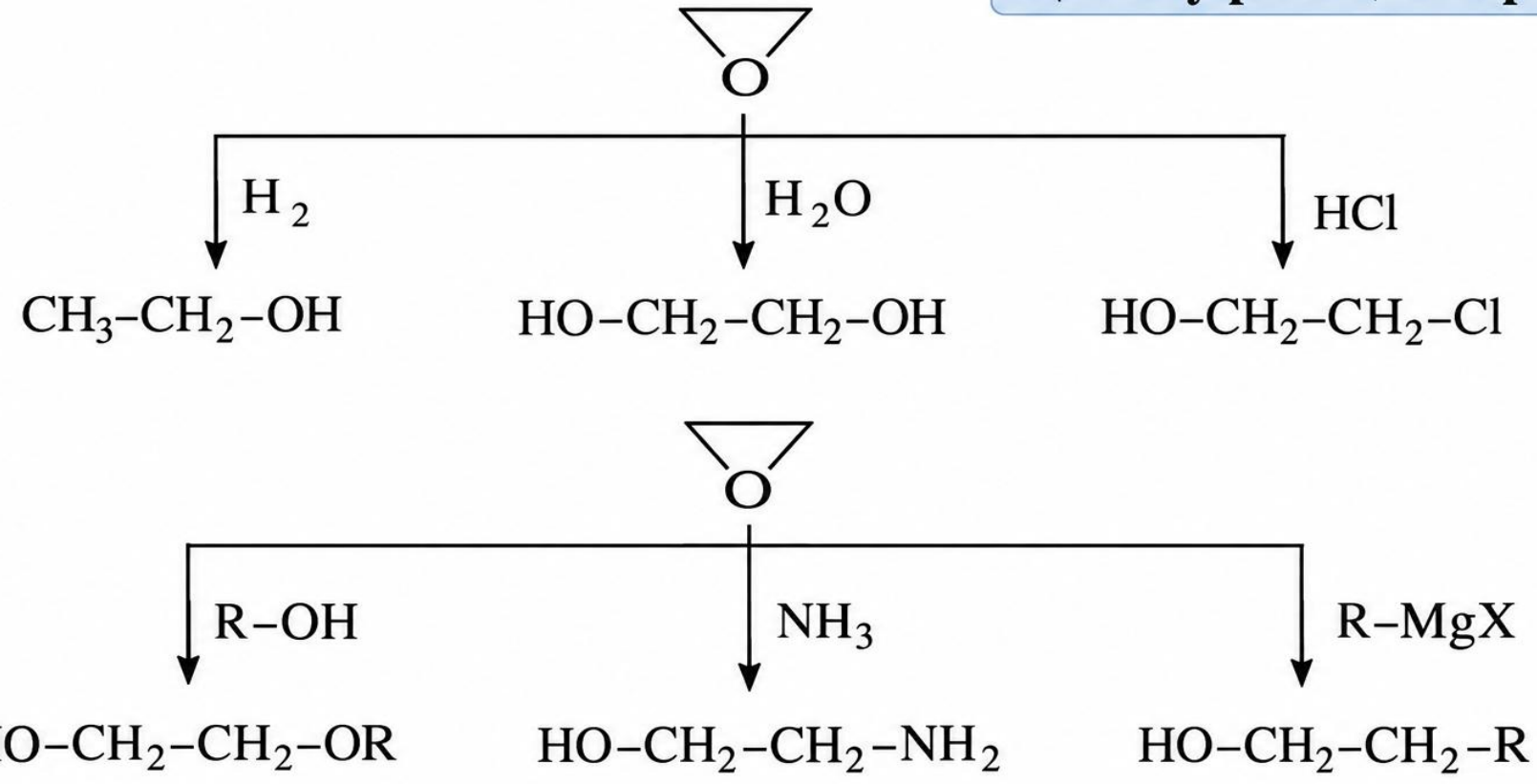


Кетендердің карбонилді қосылыстармен бор қышқылы, хлорлы мырыш немесе бор эфираты сияқты катализаторлар қатысында жақсы шығыммен лактондар алынады

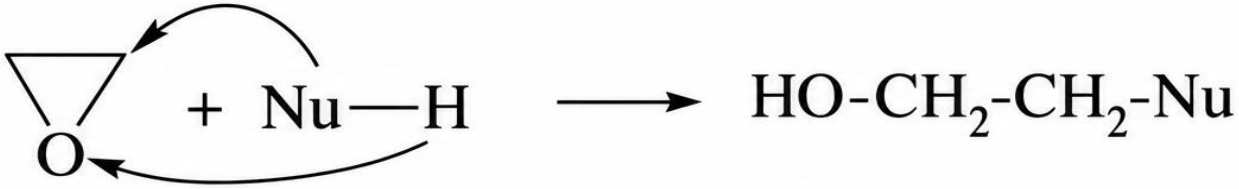


Алкен тотықтарының құрылысы мен химиялық қасиеттері

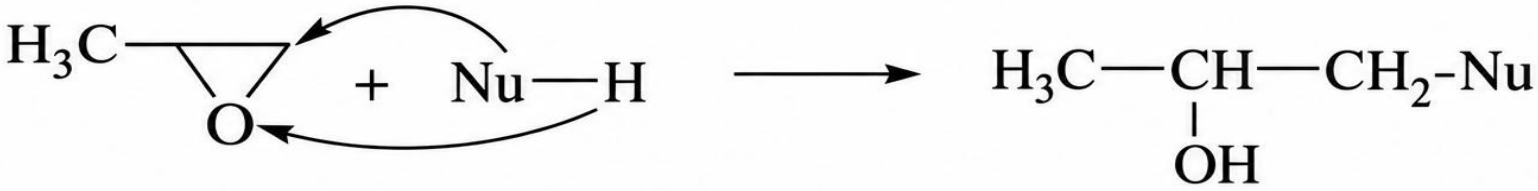
Қосылу реакциялары



Циклдің кернеулілігі гетероатомның әсерінен көбейеді. С атомы δ+ зарядталған, нуклеофилдің шабуылына бейім болады.
Эпоксидті сақинаға қосылу реакциясы



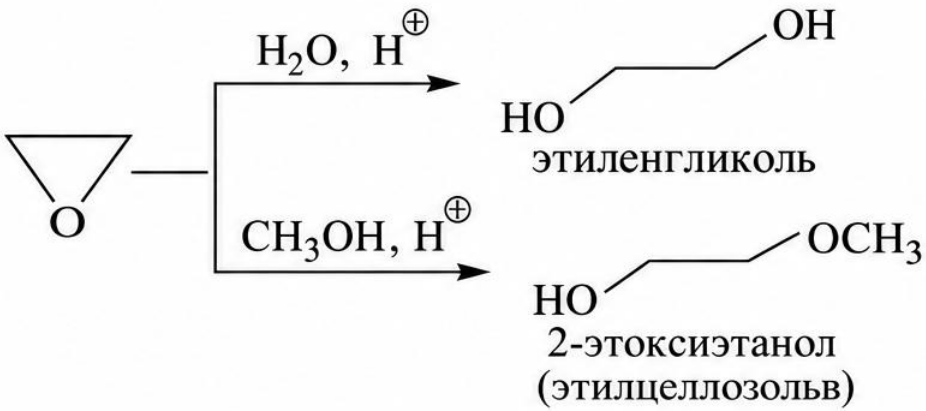
Эпоксидті циклге қосылғанда нуклеофиль аз орынбасқан С атомын шабуылдайды.



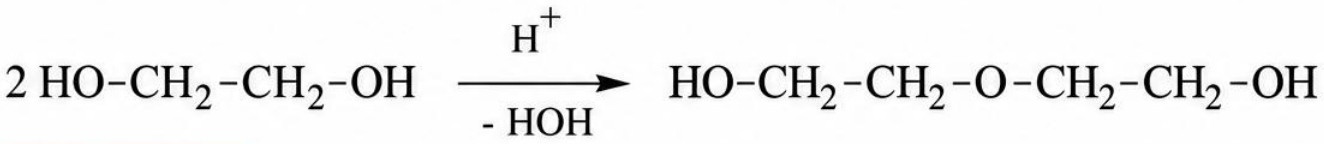
Красус ережесі

Сақинаның ашылуы бойынша жүретін реакциялар

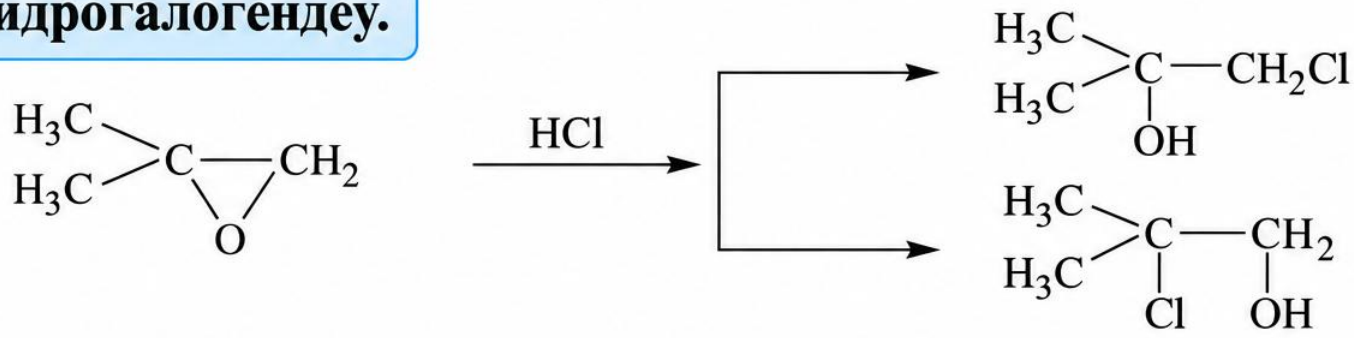
1. Гидролиз.



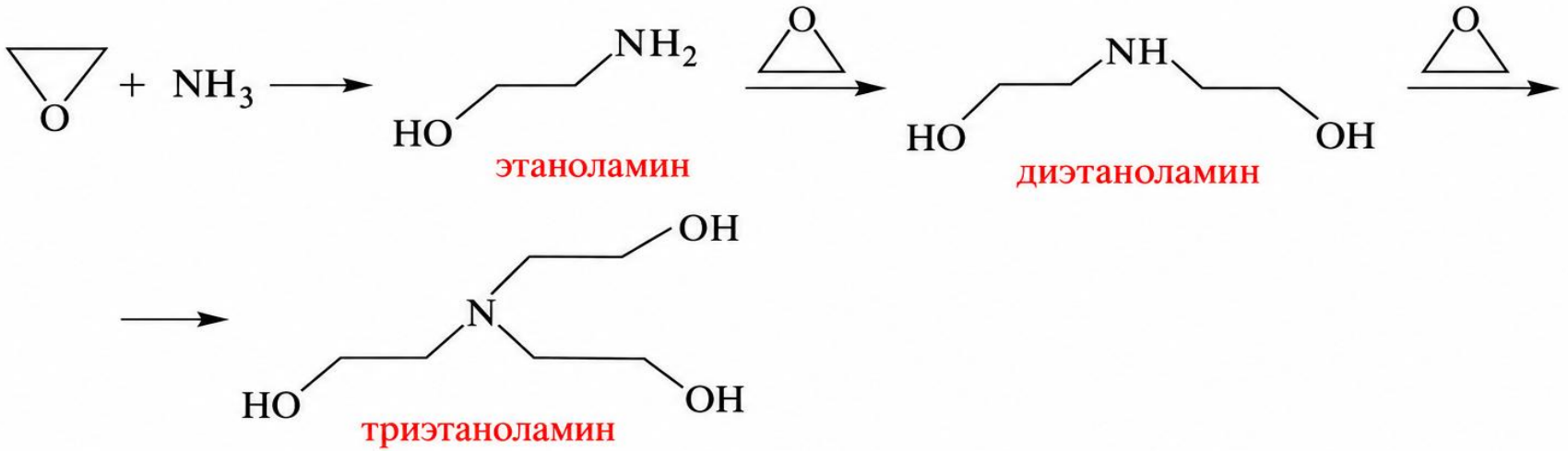
Гидратациялаудың оптималды жағдайы 0,5% күкірт қышқылы қатысында компоненттер 6-10 моль судың 1 моль этилен тотығына қатынасында 55-90°С-да жүреді.



2. Гидрогалогендеу.



3. Оксирандар аммиакпен реагенттер қатынасына байланысты моно-, ди- және триэтаноламиндер түзеді:

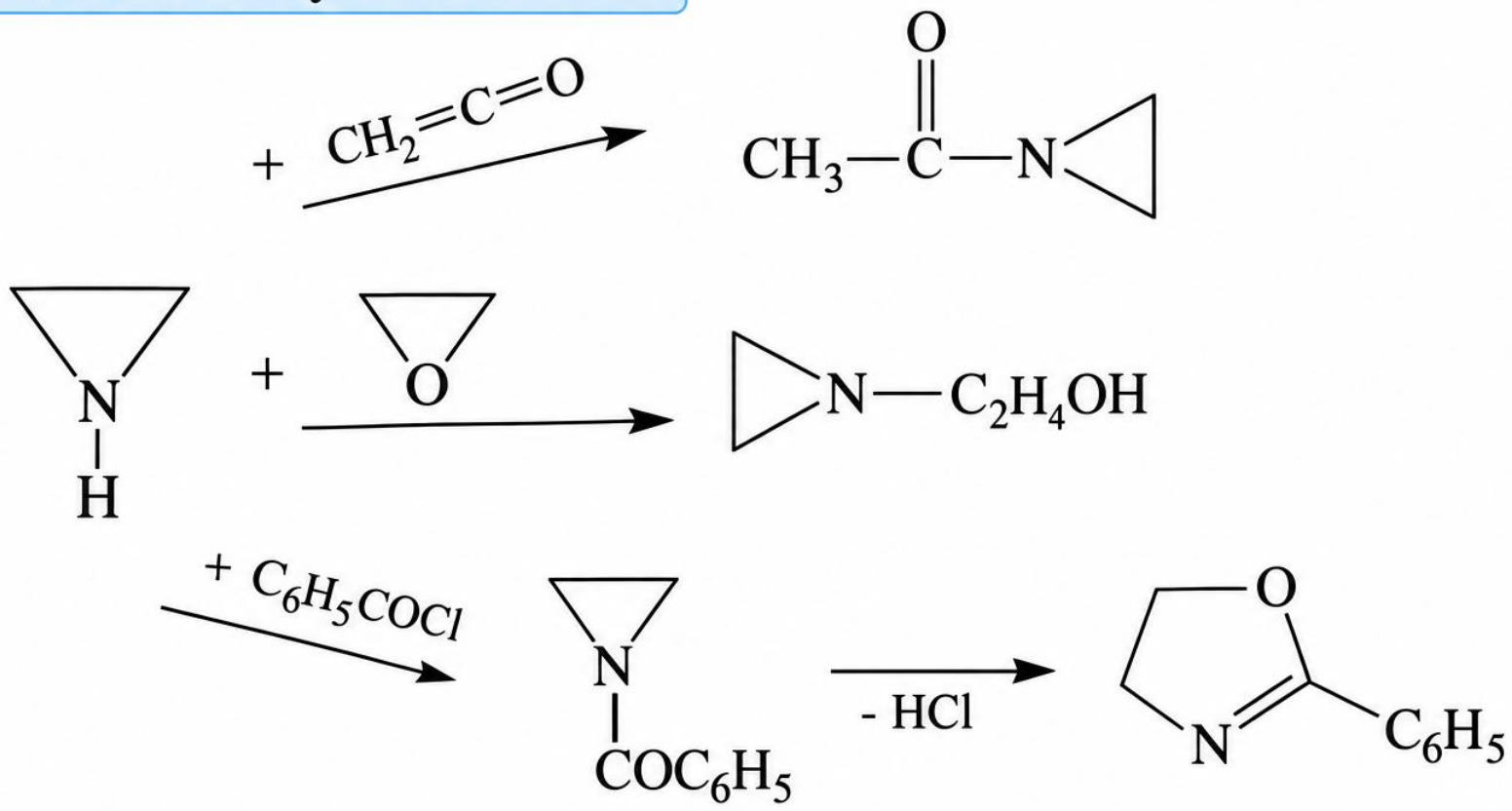




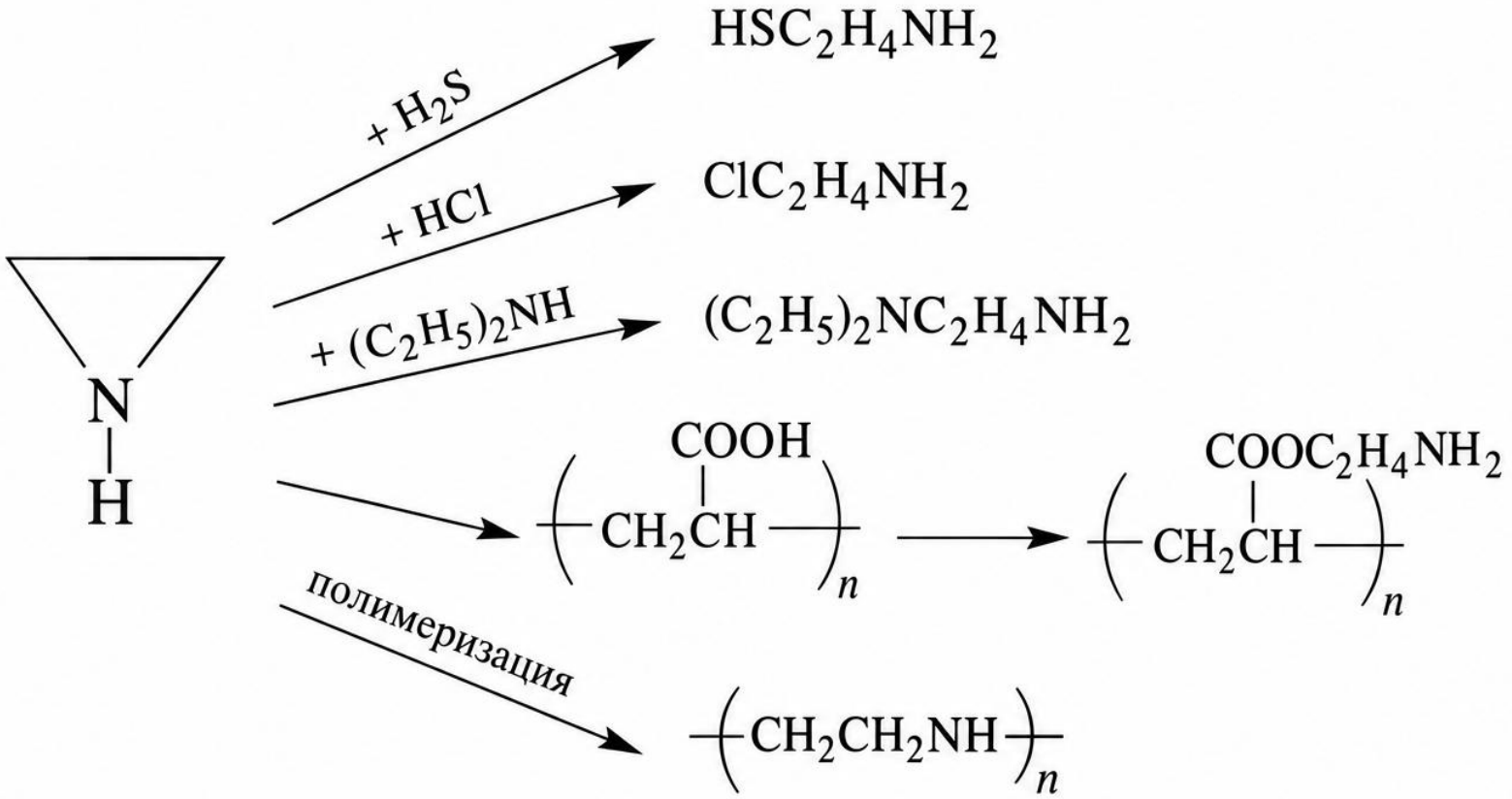


Азиридин (азациклопропан, этиленимин) – азотты гетероцикл циклді аминдерге жатады. Азиридин – реакциялық қабілеті жоғары қосылыс. Циклдің ашылуы және сақталуы бойынша реакцияға түседі.

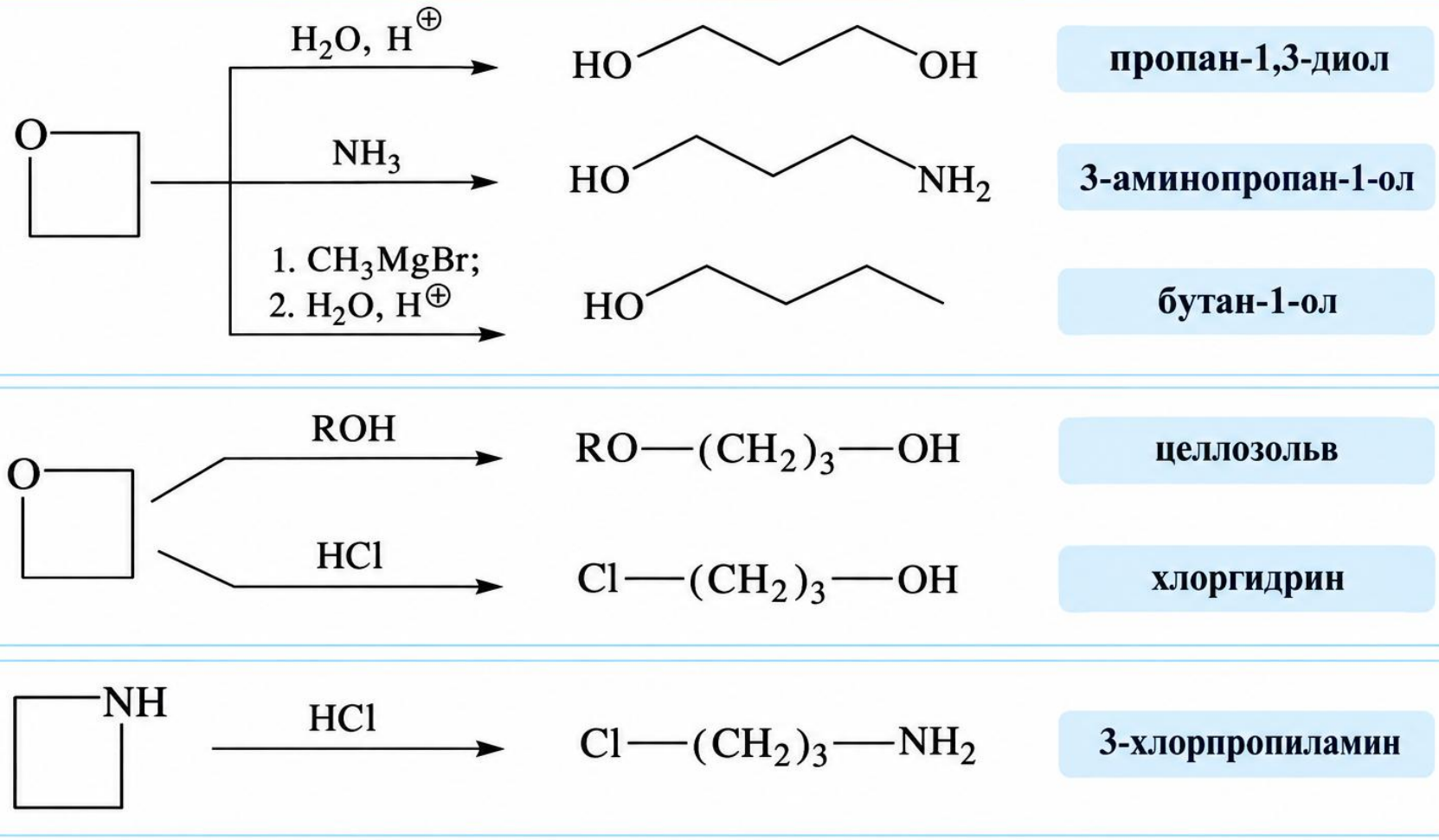
Циклдің сақталуы бойынша:

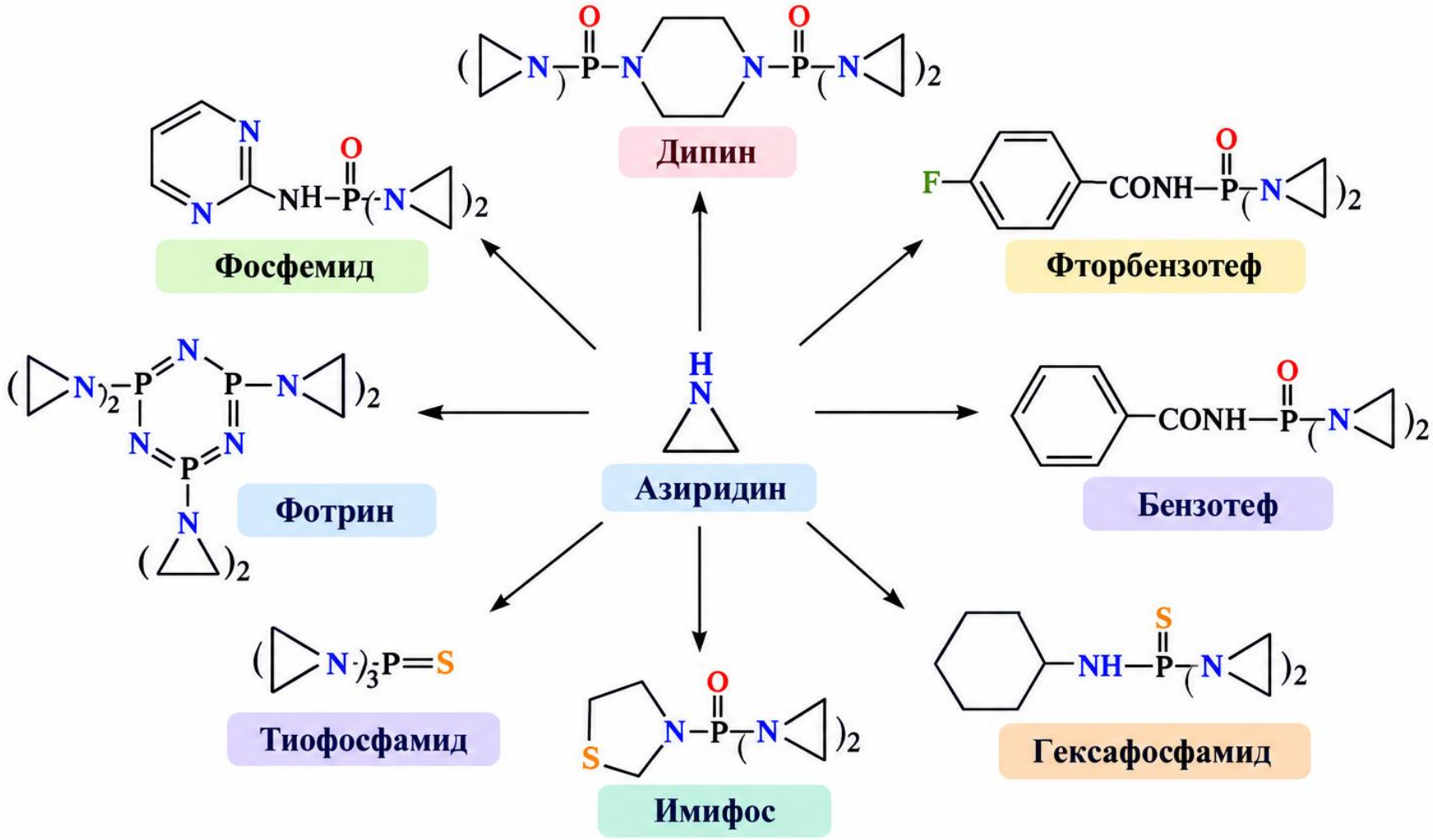


Циклдің ашылуы бойынша, азиридин құрамындағы белсенді сутегінің болуынан азот атомын протондау механизмі бойынша жүріп С атомының бірі нуклеофильді шабуылданады, нәтижесінде цикл ашылады.
Азиридиннің полиэтилениминге дейін полимерленуі:



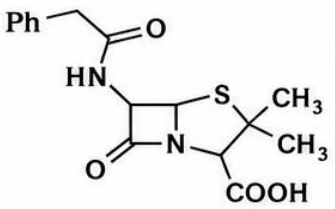
Оксетанның химиялық қасиеттері бойынша оксиранға ұқсас (сақинаның ашылуы және қосылу реакциялары)





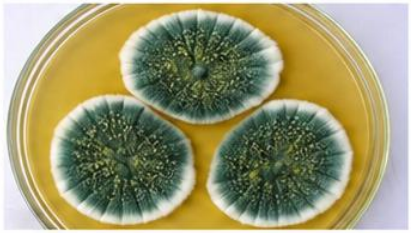
Азиридиннің қатерлі ісікке қарсы дәрілік заттар өндіруде қолданылуы

Табиғи антибиотиктер

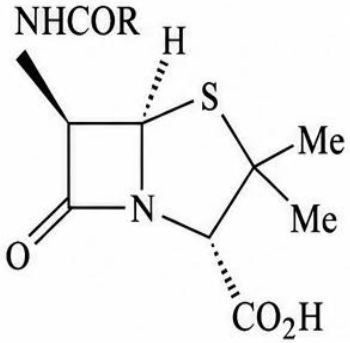


пенициллин G

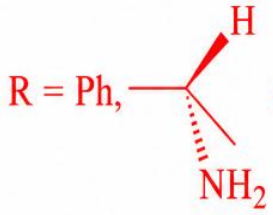








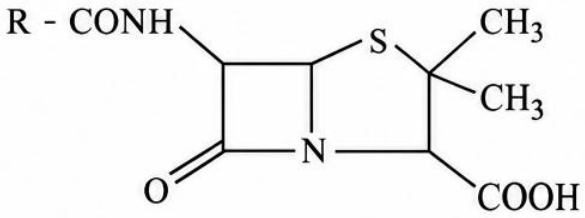
R = CH_2Ph, бензилпенициллин



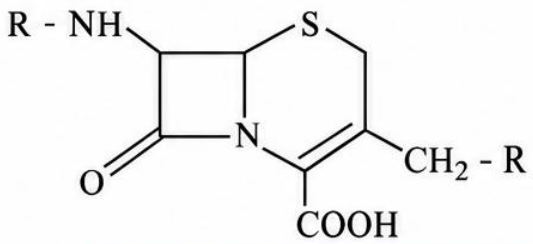
ампициллин

Төрт мүшелі гетероциклдер біршама кернеулі болғандықтан, органикалық синтезде сирек қолданылады.

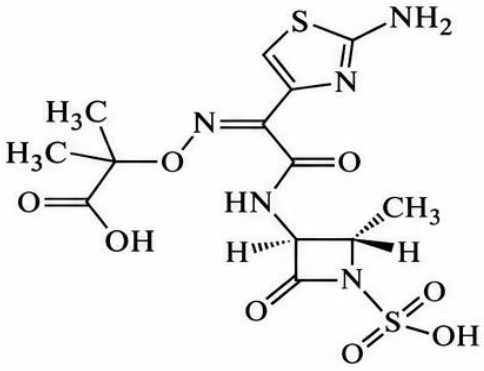
Тек азиридиндер (β-лактамдар) β-лактамдық сақинасы бар табиғи және жартылай синтетикалық антибиотиктердің (пенициллиндер мен цефалоспориндердің) құрамына кіретіндіктен, гетероциклді қосылыстар арасында көбірек қарастырылады.



пенициллиндер



цефалоспориндер



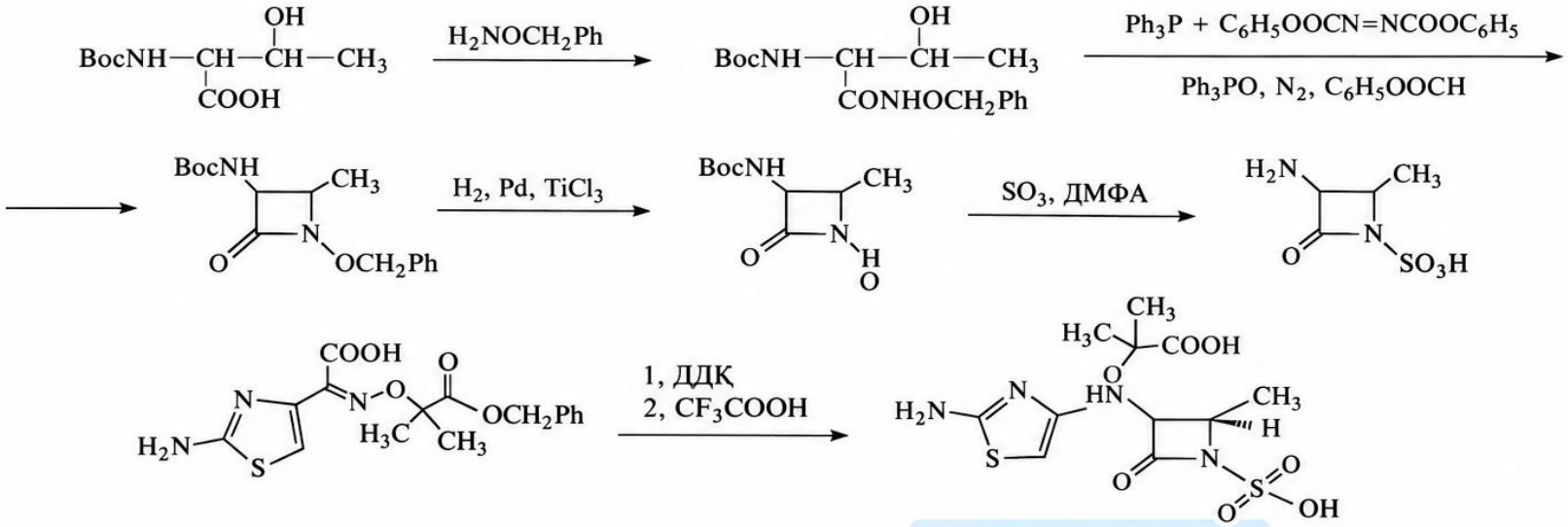
Азтреонам

Aztreonam

Моноциклді синтетикалық бактерицидті бета-лактамды антибиотик. Аэробты грамтеріс бактерияларға қарсы қолданылады.

Азтреонамның синтезі:

Boc = $(CH_3)_3COCO$



Азтреонам