Бес мүшелі бір гетероатомды гетероциклді қосылыстардың химиялық қасиеттері

4-дәріс

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

Химиялық қасиеттері

Гетероатомға байланысты қышқылдық-негіздік қасиеттері

- Гетероатомның (N, O, S) табиғаты қосылыстың электрондық тығыздығына әсер етеді.
- Пиррол – әлсіз қышқыл (N–H).
- Фуран, тиофен – өте әлсіз негіздер.
- Гетероатомның бос электрон жұбы ароматтылыққа қатыса алады (пирролда).

Сақинаның ароматтық сипаты көрінетін

- Бес мүшелі гетероциклдер – ароматты қосылыстар (6 π-электрон, Хюккель ережесі сәйкес).
- Ароматтылық олардың жоғары тұрақтылығын және электрофильді орынбасуға бейімділігін анықтайды.
- Реакциялар көбінесе α-көміртек атомында (2-позицияда) жүреді.

Электрофильді орынбасу

- Галогендеу (Br_2, Cl_2)
- Нитрлеу (HNO_3)
- Сульфирлеу (SO_3)
- Алкилдеу, ацилдеу (Фридель–Крафтс)
- Реакция көбінесе 2-позицияда жүреді.

Нуклеофильді орынбасу (сирек)

- Электрон тартқыш орынбасарлар болғанда жүреді (мысалы, NO_2, CO).
- Нуклеофил: NH_2^-, OR^-, RS^- және т.б.
- Сирек кездеседі.

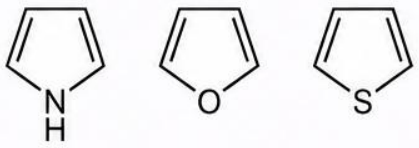
Сақинаның қаныққандық сипаты көрінетін

- Ароматтылықтың бұзылуымен қосылу реакциялары жүреді.
- Гидрлеу (H_2, Ni) → қаныққан туындылар (тетрагидро туындылары).
- Галогендер мен сутекті қосу.
- Қатты тотықтырғыштардың әсерінен сақинаның үзілуі мүмкін.

Қосылу

- Гидрлеу (H_2, Ni, Pt)
- Галогендерді қосу (Br_2, Cl_2)
- Қышқылдармен қосылу
- Тотыққан кезде сақина бұзылады (фуран ең тұрақсыз).

Мысал қосылыстар



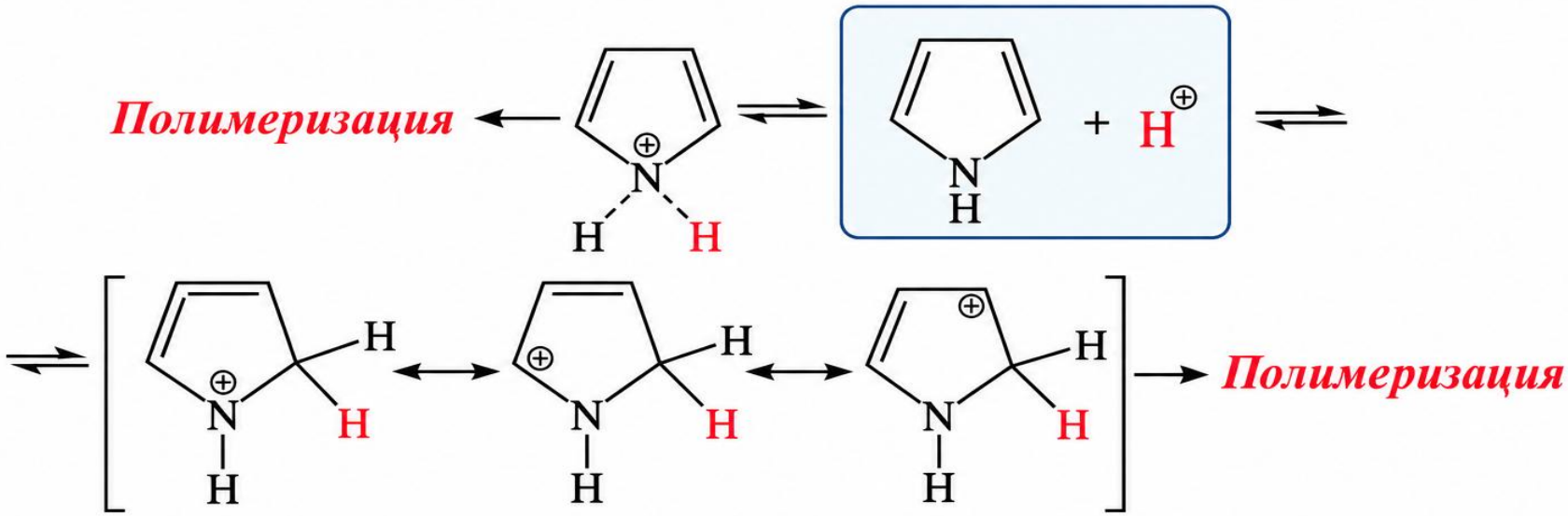
Пиррол Фуран Тиофен

Қорытынды: Бес мүшелі бір гетероатомды гетероциклдерге қышқылдық-негіздік қасиет, ароматтылық және қосылу реакциялары тән. Олардың химиялық қасиеттері гетероатомның табигатына, электрондық құрылысқа және орынбасарларға байланысты.

I. Минералды қышқылдармен реакция

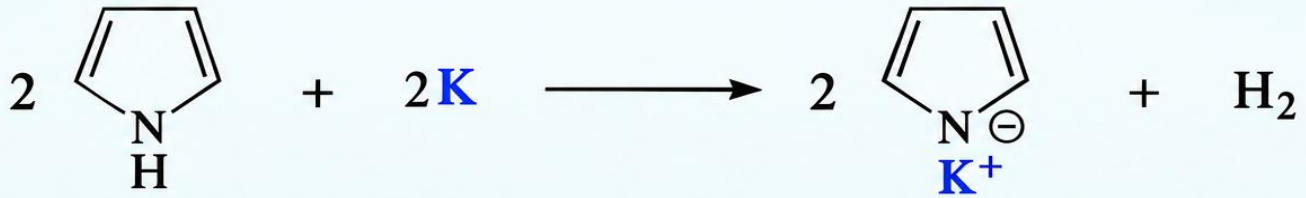
Күшті минералды қышқыл қатысында пиррол мен фуран (тиофен емес) шайырланып, қою түсті полимерлі қосылыстар түзеді.

Ацидофобты (лат. *acidum* — қышқыл және грек. *phobos* — қорқыныш), яғни «қышқылдан қорқу». Ацидофобтылық сақинадағы α-С атомына қосылып, ароматтылық бұзылады. Нәтижесінде сақина үзіліп, полимер (фуран үшін ықтимал) немесе сақина сақталып, диендік құрылым түзіледі.



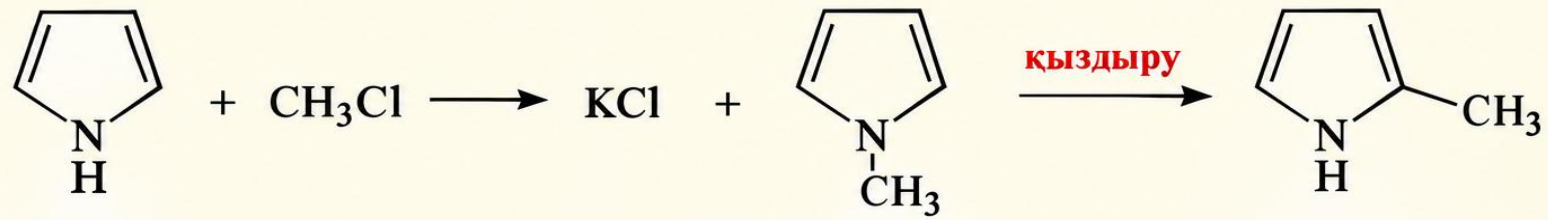
Пирролдың қышқылдық қасиеттері

Металдармен тұз түзу



пиррол-калий

Пирролдың металл туындылары пиррол қатарындағы қосылыстарды алуда қолданылады. Бұл тұздардың әсерінен галоалкилдермен немесе ацилдермен қыздырғанда сақинадағы азот атомымен байланысқан топ ығысады:



Пиррол

N-метилпиррол

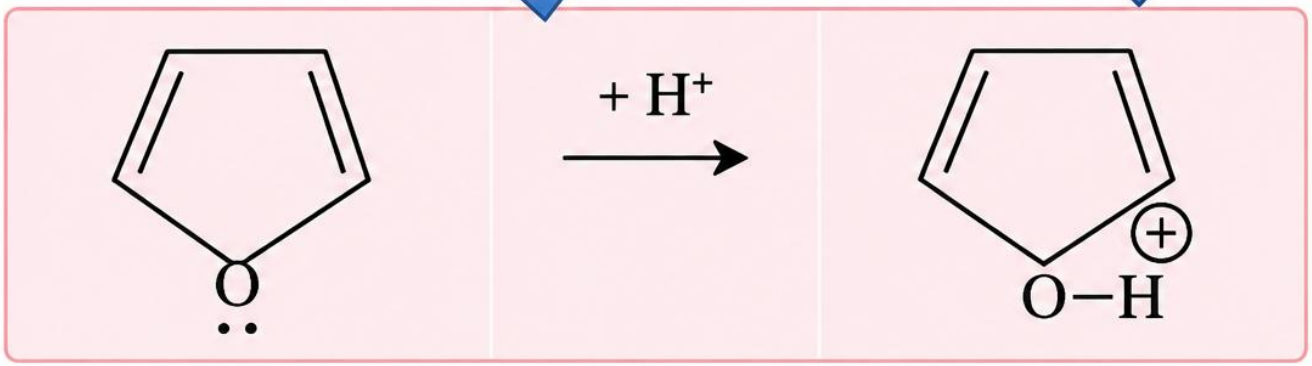
α-метилпиррол

Фуранның қышқылдық-негіздік қасиеттері

Фуран негіздік қасиет көрсетеді

Концентрлі минералды қышқылдар қатысында протонданады

Протондану О атомына жүреді. Түзілген катион қанықпағандық қасиет көрсетіп, жеңіл полимерленеді



Фуран қышқылдық қасиет көрсетпейді

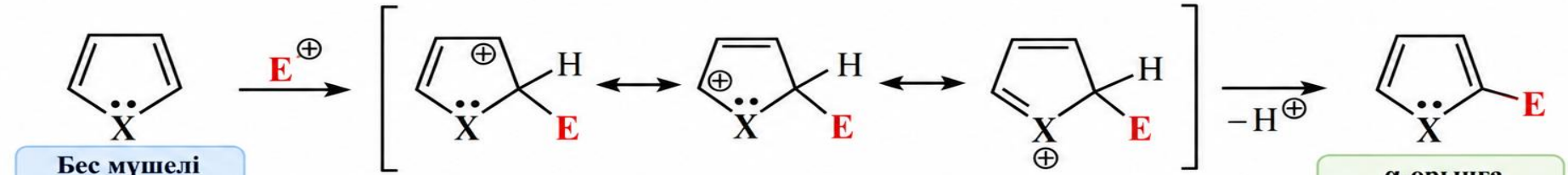
II. Электрофильді орынбасу реакциялары

Реакциялық қабілеттілігі жағынан бензол, фенол және анилинге ұқсас. Ол гетероатомның электр терістілігінің жоғарылығына байланысты. Фуранның пиррол мен тиофенге қарағанда реакциялық қабілеттілігі жоғары. Электрофильді орынбасу көбінесе 2-орында жүреді.

пиррол > фуран > тиофен.

Бес мүшелі гетероциклдерге электрофильді орынбасу реакциясы

α-орынға шабуыл

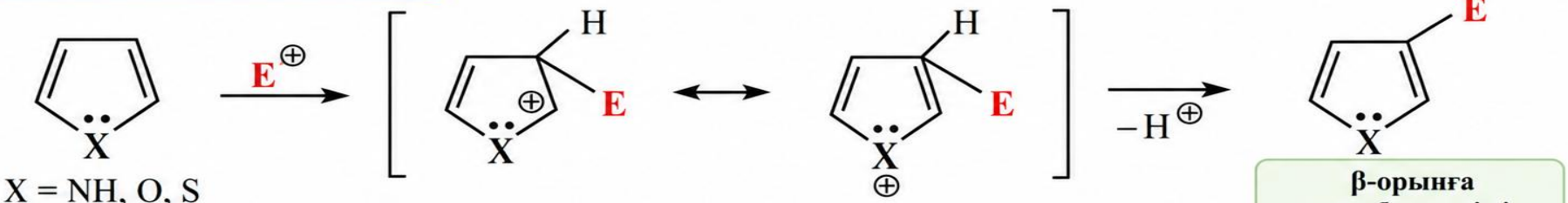


Бес мүшелі гетероцикл

X = NH, O, S

α-орынға орынбасу өнімі

β-орынға шабуыл



X = NH, O, S

β-орынға орынбасу өнімі

Мұнда: **E** – электрофил (электрофильді агент)
X = NH, O, S – гетероатом (азот, оттек, күкірт)

Бес мүшелі гетероциклдердің қасиеттері



Пиррол



Фуран



Тиофен

Электртерістілігі (элементтердің): **N 3,0** **O 3,5** **S 2,6**

6,2 6,6  (108) (117)

Пиррол
(α- және β-орындардағы электрондық тығыздық)

6,3 7,4  (110) (144)

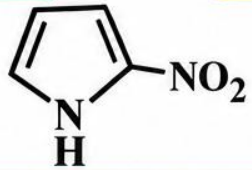
Фуран
(α- және β-орындардағы электрондық тығыздық)

7,1 7,2  (127) (126)

Тиофен
(α- және β-орындардағы электрондық тығыздық)



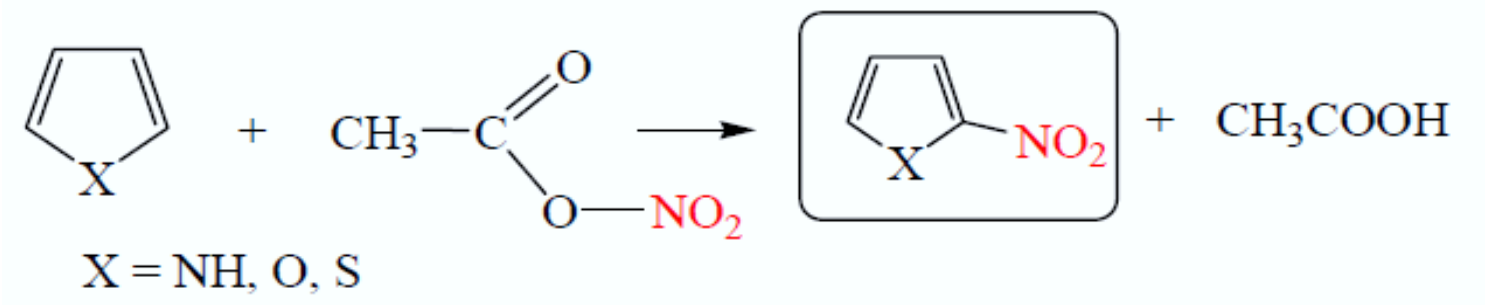
Пиррол
pKa = 17,5



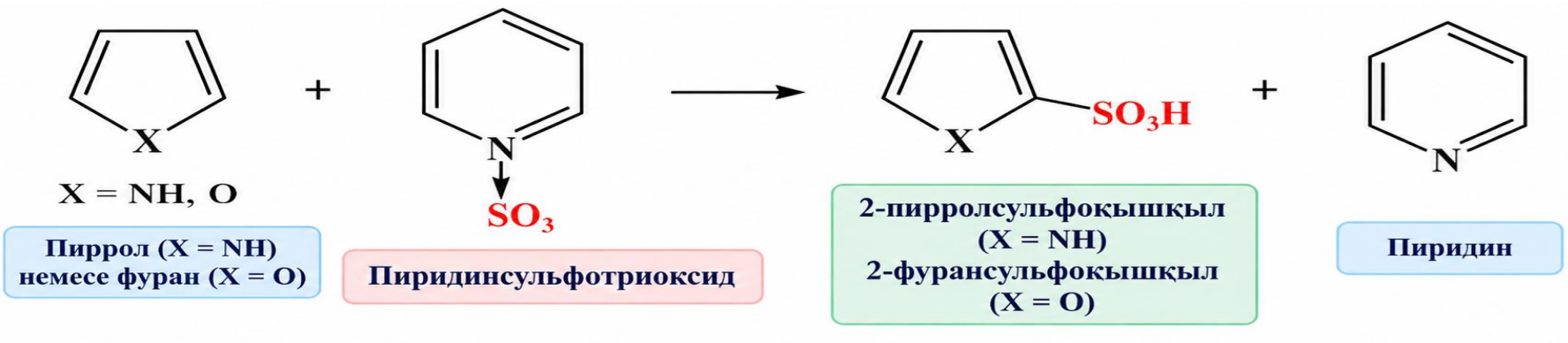
2-нитропиррол
pKa = 10,6

Қорытынды: Гетероатомның электртерістілігі артқан сайын сақинаның электрондық тығыздығы (әсіресе α-орында) артады, ал N–H қышқылдығы күшейеді (pKa мәні төмендейді).

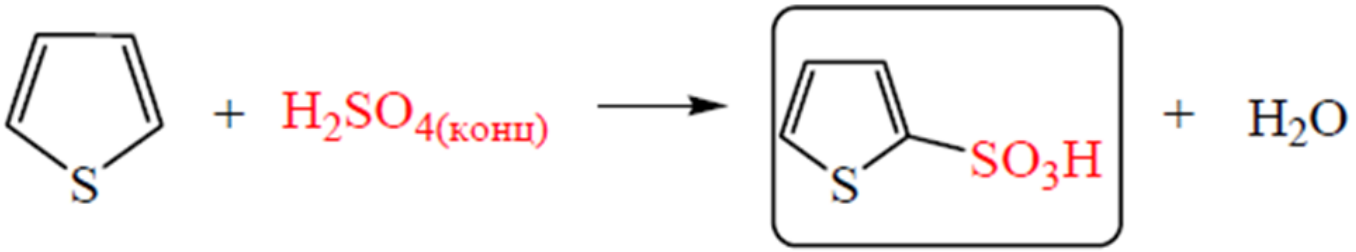
1. **Нитрлеу.** Фуран, пиррол және тиофенді бензолд жағдайында нитрлесе гетероцикл ашылып кетеді.



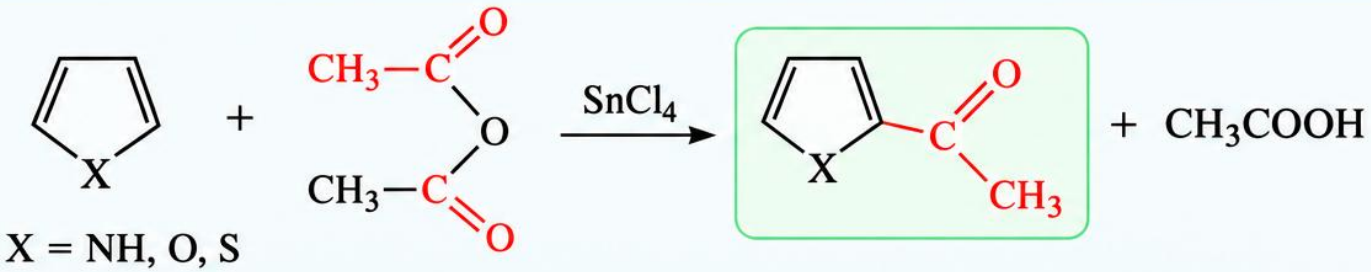
2. Сульфирлеу.



Тиофен қышқылды ортада тұрақты болғандықтан, 95 % күкірт қышқылымен бөлме температурасында сульфирленеді.

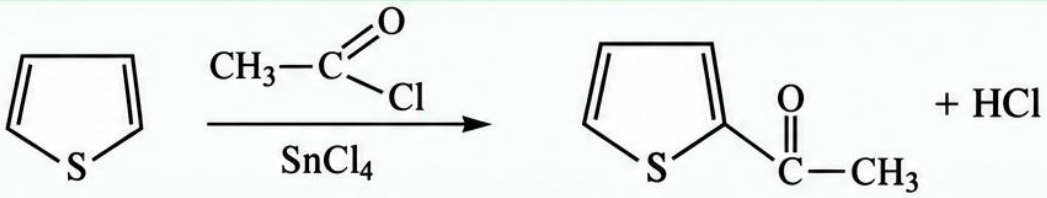


3. Ацилдеу. **Фуран мен пиррол** сірке ангидридімен күшті қышқылдық ортадан тыс ацилденеді:



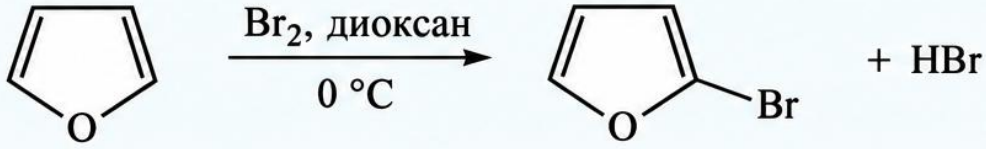
X = NH, O, S

Тиофен қышқылдық ортадағы тұрақтылығына байланысты ацетилхлоридімен ацилденеді

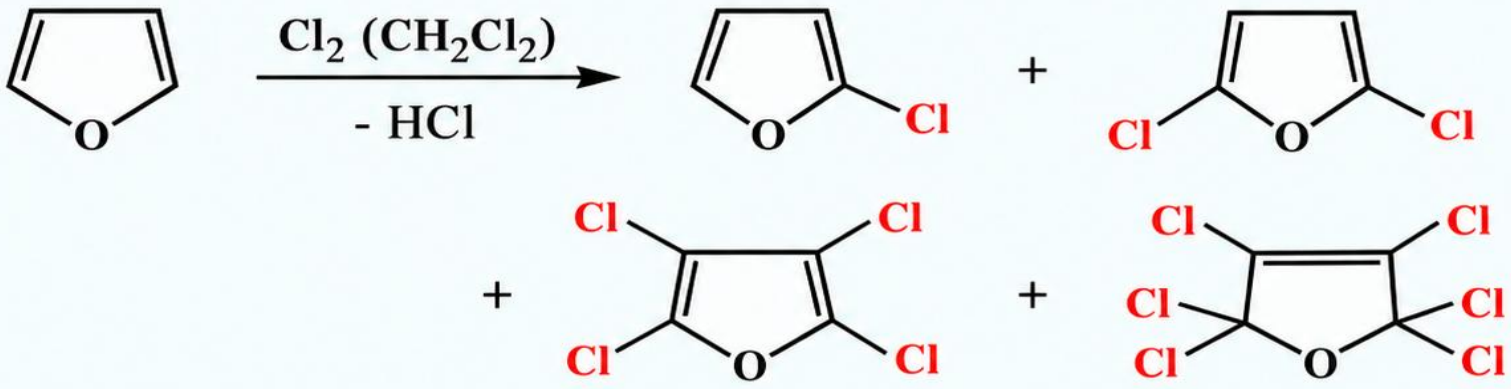


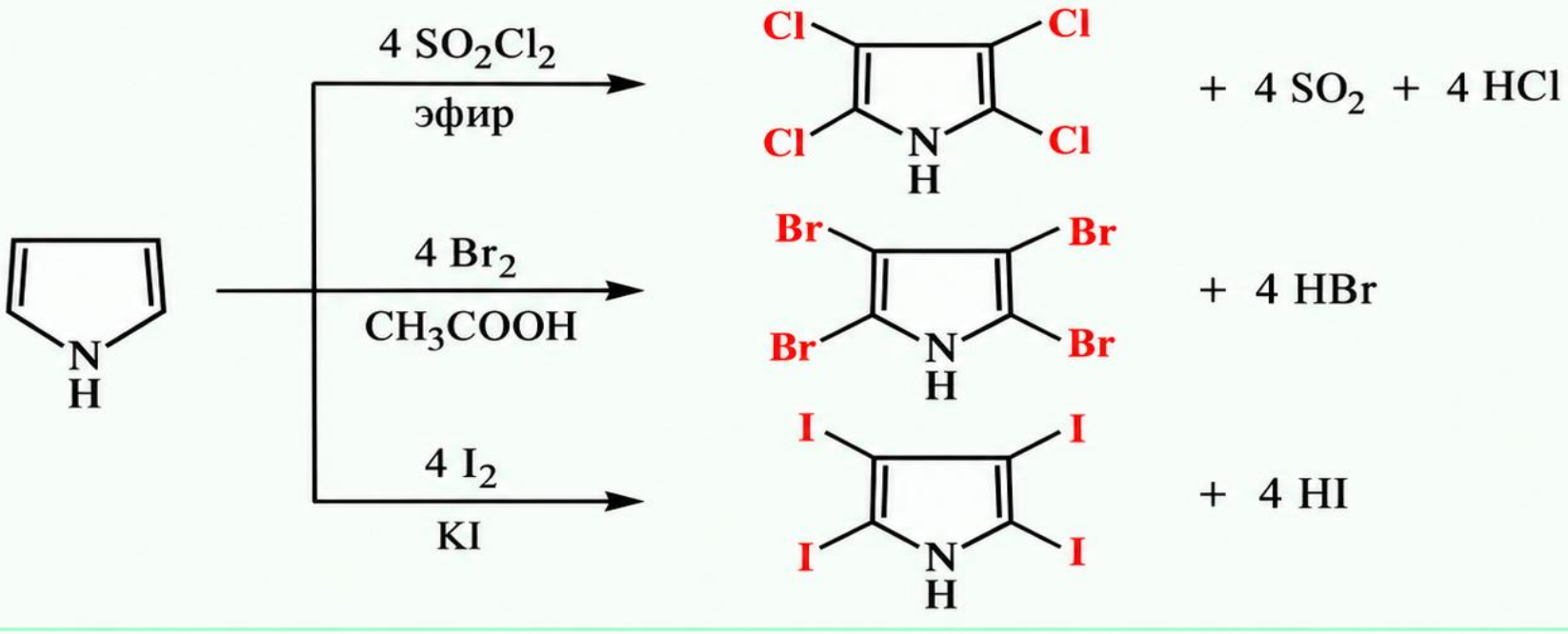
2-ацетилтиофен

4. Галогендеу. **Фуран мен пиррол** бөлінетін HCl және HBr ингибирленуінен полимерленуіне байланысты тікелей галогендеуді қиындатады.

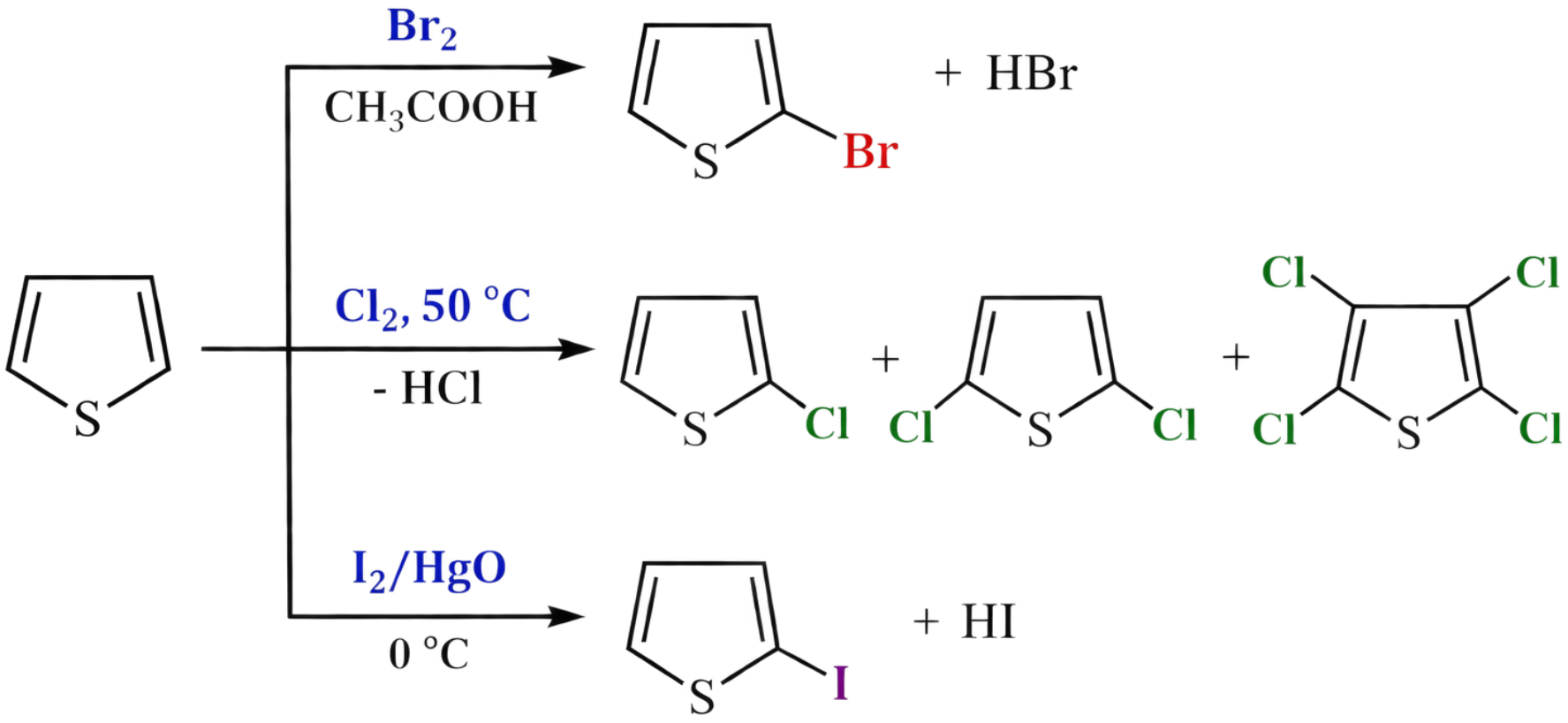


Фуранды хлорлау біршама төменгі температурада жүргізіледі. (–40°C), бұл кезде де моно-, ди- және полихлор туындыларының қоспасы түзіледі.



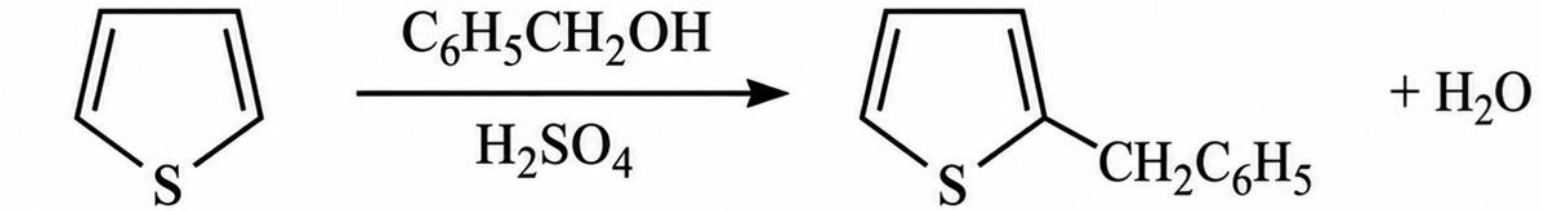


Тиофенді галогендеу бензолмен салыстырғанда біршама жеңіл жүреді (катализатор қатысынсыз), эксперимент техникасына қатысты қатаң жағдайды қажет етпейді.



Фуран, пиррол және тиофеннің алкилдену реакциялары

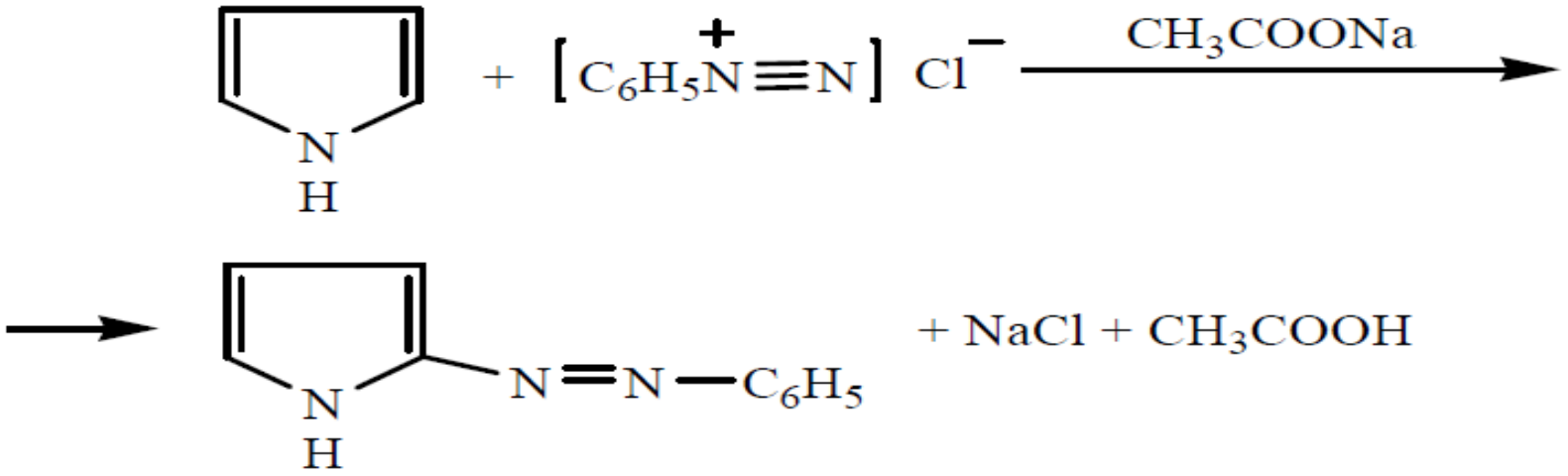
Фуран мен пирролды Фридель-Крафтс бойынша алкилдеу реакциясы өлімшіл шарттарда **жүрмейді**.
Тиофен алкендермен, алюмосиликаттармен және спирттермен қышқыл қатысында алкилденеді:



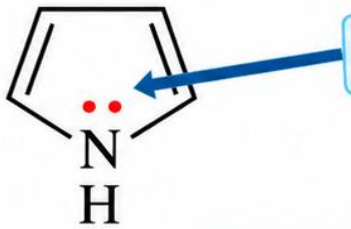
Тиофен

2-бензилтиофен
(тиофеннің алкилдену өнімі)

Азобірігу.



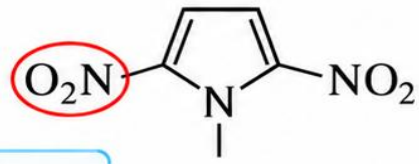
III. Нуклеофильді реагенттермен реакциялар: пиррол, фуран, тиофен

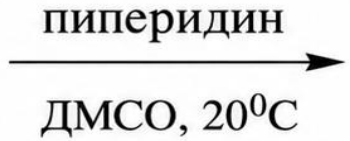


Электрон тығыздығы жоғары

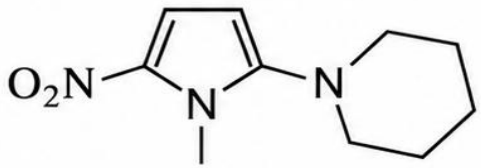
π-артық электронды гетероциклдер (пиррол, фуран, тиофен)
S_N реакцияларында белсенді емес

Электрон-акцепторлық топтардың белсендіруші әсері

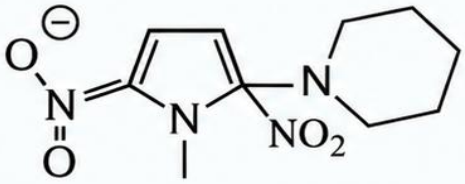




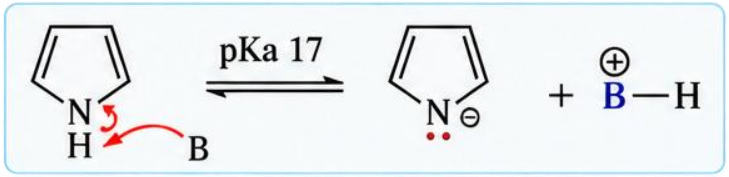
S_NAr



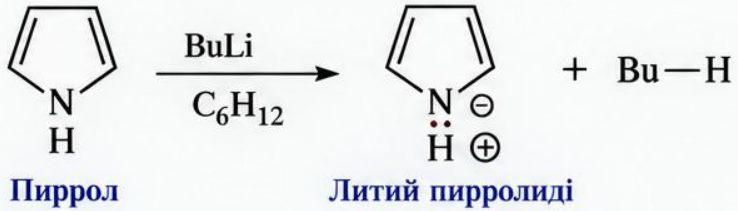
100%



Нуклеофильді реагенттермен реакция. Пиррол, фуран, тиофен

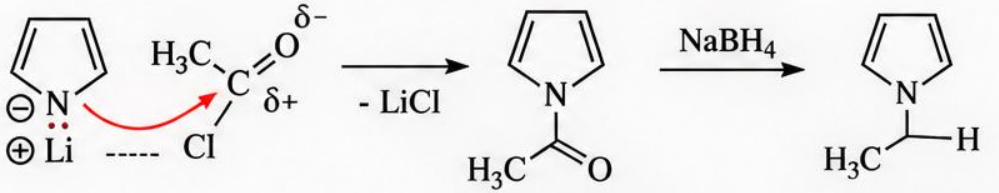


Пирролдың металдау реакциясы



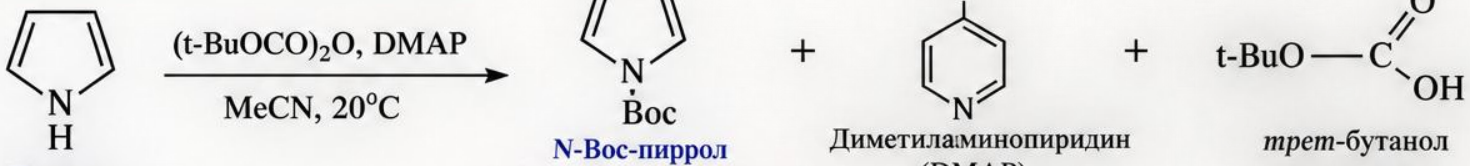
Пиррол — Литий пирролиді

N – алкил орынбасқан пирролдар синтезі



N-ацилпиррол — *N*-этилпиррол

Қорғаныш топпен туынды алу

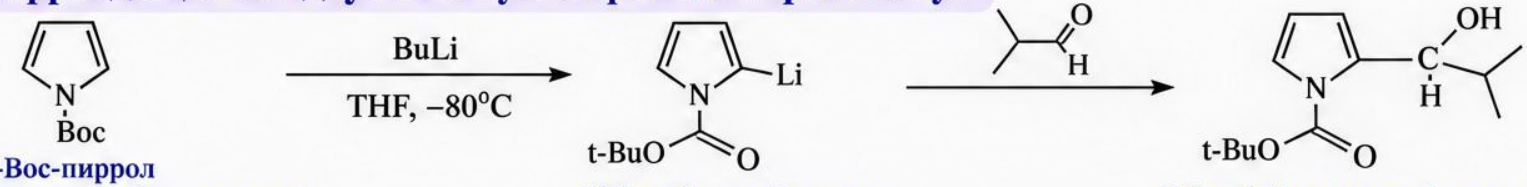


Пиррол — *N*-Boc-пиррол — Диметиламинопиридин (DMAP) — *трет*-бутанол қышқылы

t-BuO–C(=O)–O = Boc

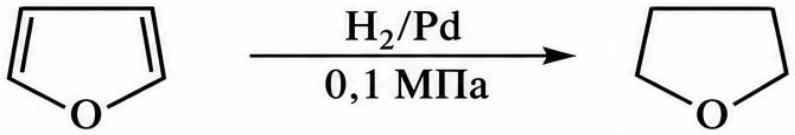
трет-бутоксикарбонил тобы (қорғаныш топ)

N-Boc-пирролдың металдау және нуклеофильмен әрекеттесуі

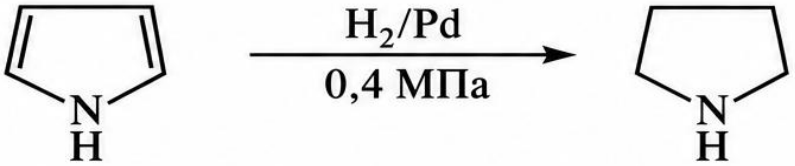


N-Boc-пиррол (1-трет-бутилоксикарбонилпиррол) — *N*-Boc-2-литийпиррол — *N*-Boc-2-(1-гидрокси-1-метилэтил)пиррол

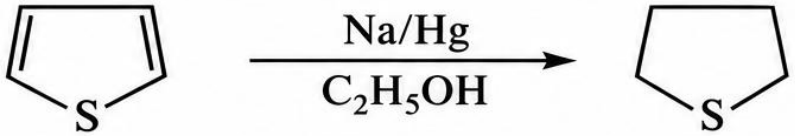
4. Қосылу реакциялары



Тетрагидрофуран

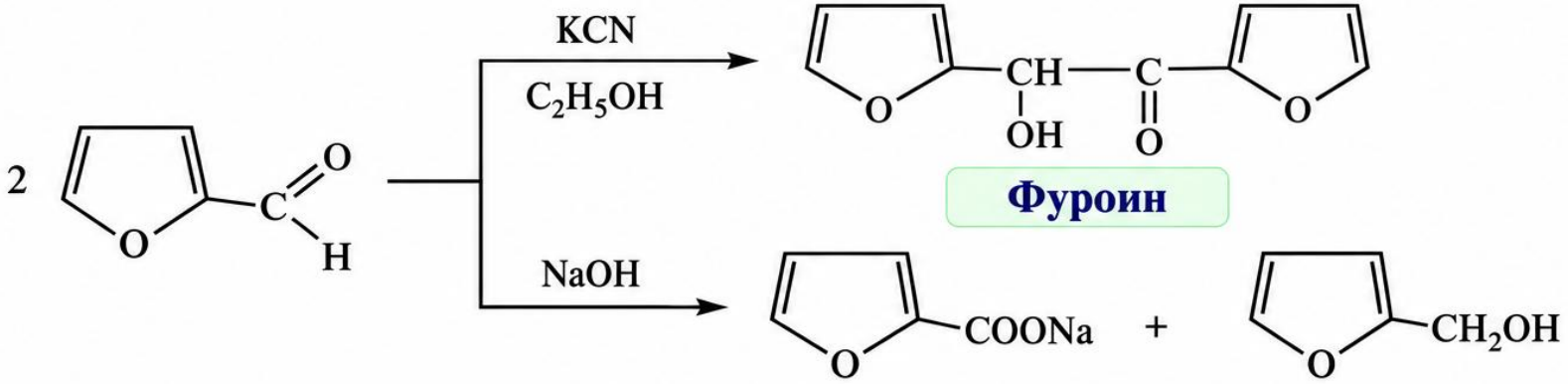


Пирролидин

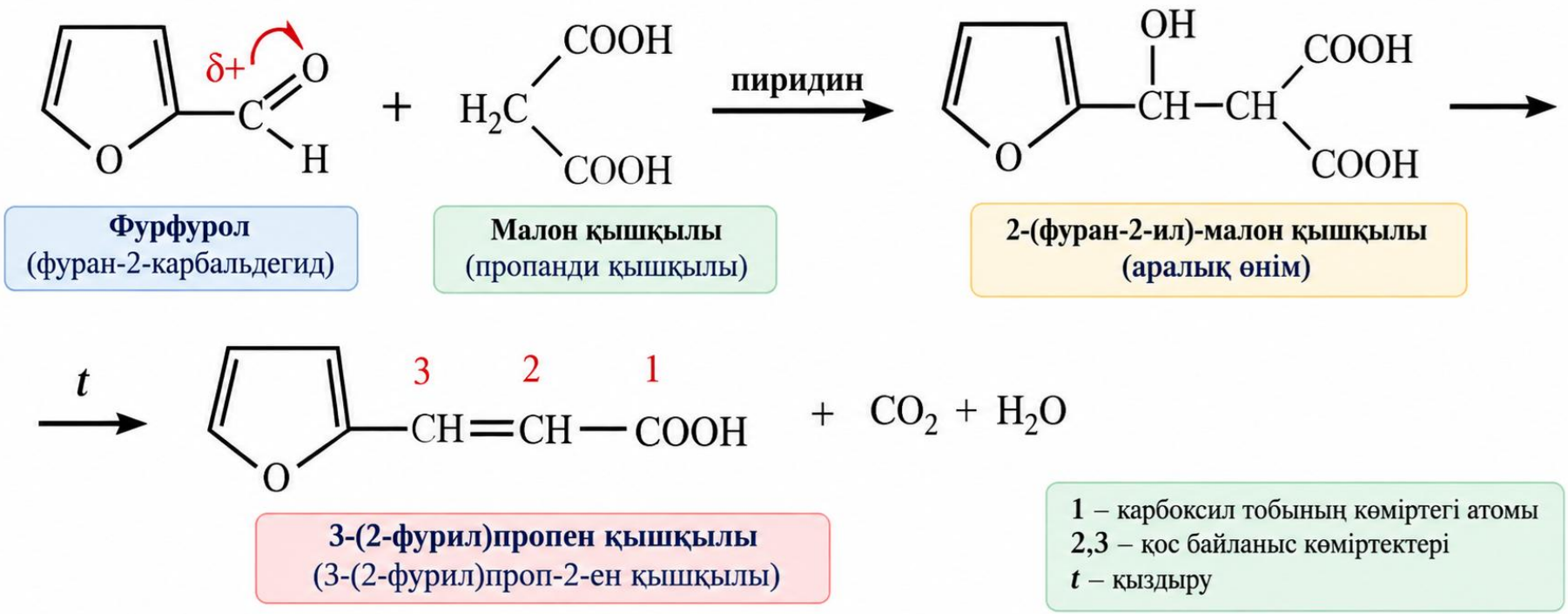


Тетрагидротиофен

Фуран мен пиррол туындылары



Бұдан бөлек, фурфурол СН-қышқылды метилен компонентті альдольды-кротондық түрдегі конденсацияға түседі. Мысалы, малон қышқылымен реакция (Кневенагель реакциясы):



Фурфурол
(фуран-2-карбальдегид)

Малон қышқылы
(пропанди қышқылы)

2-(фуран-2-ил)-малон қышқылы
(аралық өнім)

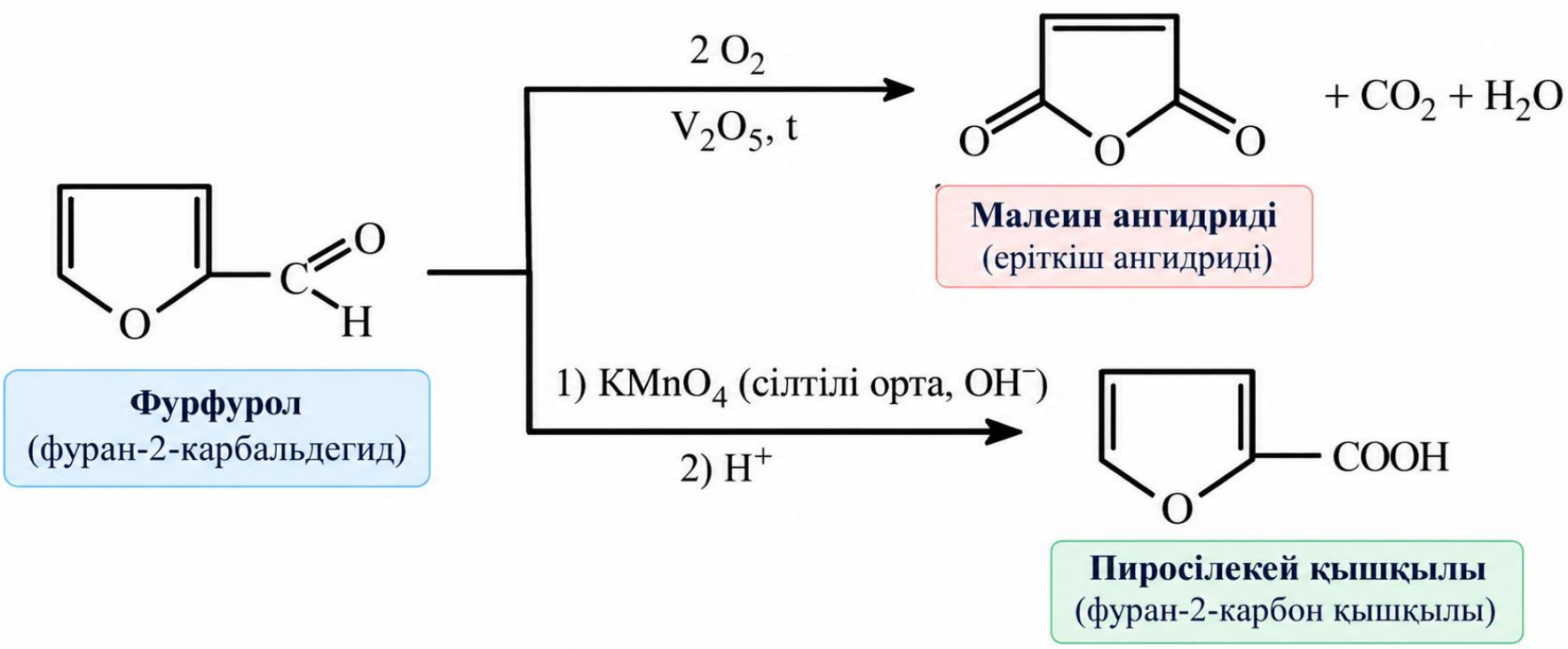
3-(2-фурил)пропен қышқылы
(3-(2-фурил)проп-2-ен қышқылы)

1 – карбоксил тобының көміртегі атомы
2,3 – қос байланыс көміртектері
t – қыздыру

Фуран қышқылының натрий тұзы ауылшаруашылығында *фунгицид* ретінде қолданылады.

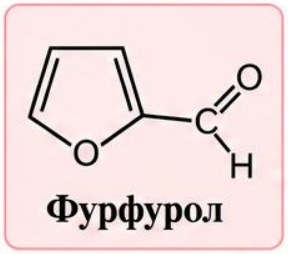
Фурфуролдың тотығуы реакция жағдайы мен катализаторға байланысты малеин ангидриді мен пиросілекей қышқылын (2-фуранкарбон) алуға болады:

Фурфуролдың тотығу реакциялары



Фурфуролдың қолданылуы

Техникалық фурфурол фуран туындыларын алудағы негізгі процестерде қолданылады.



1. Фурфуролды каталитикалық гидрлеу



Фурфурил спирті (фуранметанол)



Фурфурил спирті

- Фурфуролды каталитикалық гидрлеу арқылы фурфурил спирті алынады.
- Ол еріткіш, шайырлар, полимерлер өндірісінде қолданылады.

2. Тетрагидрофурфурил спирті



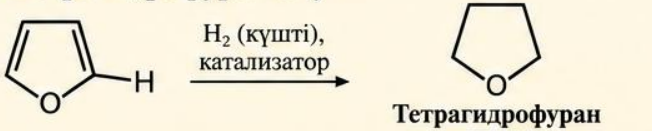
Тетрагидрофурфурил спирті (тетрагидрофуран-2-метанол)



Тетрагидрофурфурил спирті

- Толық гидрлеу нәтижесінде тетрагидрофурфурил спирті алынады.
- Ол полимерлер, еріткіштер, пластификаторлар алу үшін қолданылады.

3. Тетрагидрофуран алу

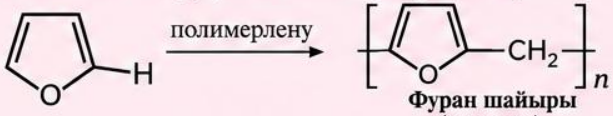


Тетрагидрофуран (ТГФ)



- Фурфуролды терең гидрлеу арқылы тетрагидрофуран (ТГФ) алынады.
- ТГФ маңызды еріткіш болып табылады, полимерлік материалдар өндірісінде, органикалық синтезде кең қолданылады.

4. Сильван (фуран шайырлары) алу



Фуран шайыры (сильван)



Фуран шайыры

- Фурфурол мен оның туындылары негізінде полимерлік материалдар – фуран шайырлары (сильван) алынады.
- Олар құйма материалдар, желімдер, лактар, композиттер өндірісінде қолданылады.

5. Тағы да маңызды қолданылу бағыттары

- **Резина тұрақтандырғышын, жағар майларды тазалауда қолданылады.**



- **Қолданудың перспективті бағыты – мұнай өнеркәсібінде селективті еріткіш ретінде пайдалану.**



6. Химиялық шикізат және техникалық қолдану

- **Фурфурол мұнай крекингі газынан 1,3-бутадиенді синтездеуде қолданылады.**

$H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2$

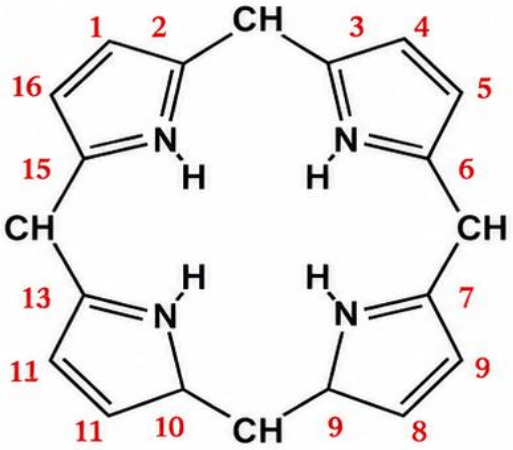
1,3-бутадиен

- **Құрыш және мыс трубаларын кеғмектен (қақтан) тазалауда еріткіш компоненті ретінде қолдану ұсынылған.**



Порфирин және гем

Порфирин

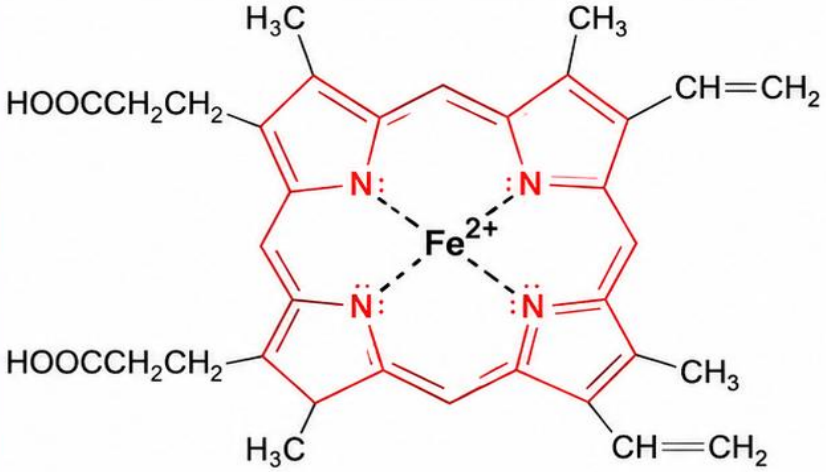


Порфин
(тетрапирролды макроцикл)

Порфиннің құрамында:
- 4 пиррол сақинасы
- 4 азот атомы
- 16 π-электрон (ароматтылық)
- мезо-көміртектер (–CH=)

Порфирин – порфиннің тотығу өнімі, ол фармацевтикалық химияда қолданылады.

Гем



Гем (протопорфирин IX)
Темірдің (Fe^{2+}) порфирин кешені

Порфирин мен гемнің негізгі ерекшеліктері

- Бес мүшелі пиррол сақиналарынан тұратын макроцикл.
- Ароматты жүйе – 16 π-электрон.
- Пиррол азоттарының бос электрон жұптары орталық металл ионімен координацияланады.
- Гемде порфирин сақинасына метил ($–CH_3$), винил ($–CH=CH_2$) және пропион қышқылының қалдықтары ($–CH_2CH_2COOH$) орналасқан.
- Гемнің орталық атомы – екі валентті темір (Fe^{2+}).
- Гем оттекпен қайтымды байланыс түзе алады.

Гемнің биологиялық маңызы

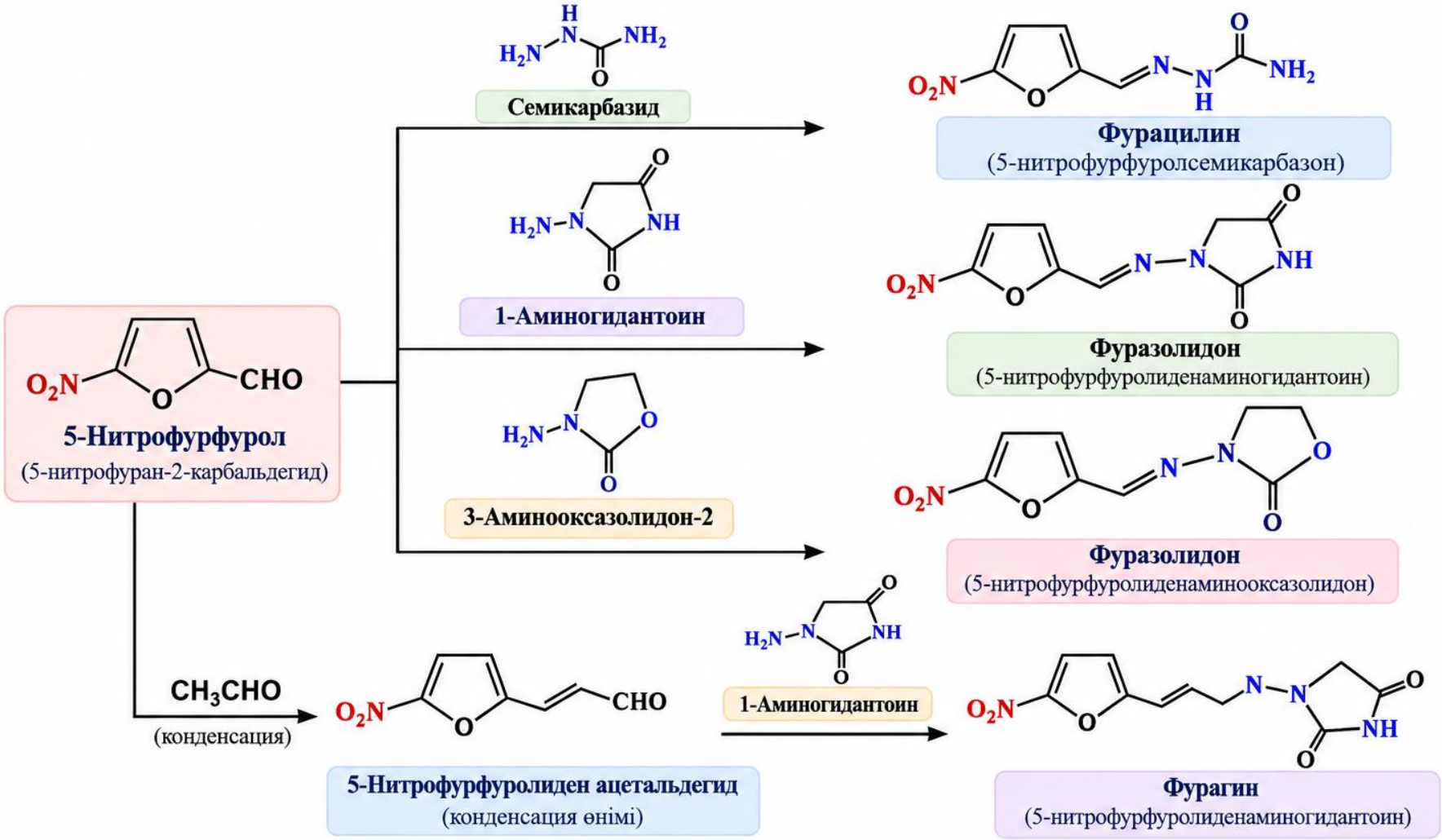
- Гемоглобиннің құрамында – оттекті тасымалдайды.
- Миоглобинде – оттекті жинақтайды.
- Цитохромдарда – тотығу-тотықсыздану реакцияларына қатысады.
- Каталаза, пероксидаза ферменттерінде – сутек асқын тотығын (H_2O_2) ыдыратады.

Гемнің кездесетін түрлері

Атауы	Орталық атомы	Қайда кездеседі
Гем a	Fe^{2+}	Гемоглобин, миоглобин
Гем b	Fe^{2+}	Цитохромдар
Гем c	Fe^{2+}	Цитохром c (ковалентті байланыс)
Гем d	Fe^{2+}	Бактерияларда

Қорытынды: Порфирин – тетрапирролды макроцикл, гем – оның темірмен (Fe^{2+}) кешені. Гем тірі ағзаларда оттекті тасымалдау, тотығу-тотықсыздану және ферменттік катализ процестерінде маңызды рөл атқарады.

5-Нитрофурфуролдан дәрілік заттар алу жолдары



Қолданылуы: нитрофуран туындылары – антисептикалық және бактерицидтік әсері бар дәрілік заттар, несеп-жыныс жолдары инфекциялары, ішек инфекциялары және жараларды емдеуде қолданылады.