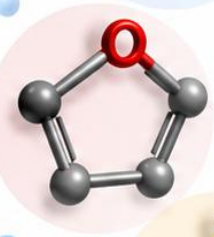
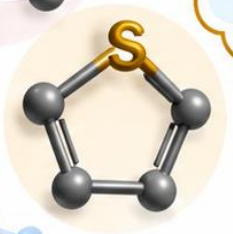
БЕС МҮШЕЛІ ГЕТЕРОЦИКЛДЕР. ҚАНЫҚПАҒАН БЕС МҮШЕЛІ ГЕТЕРОЦИКЛДЕР











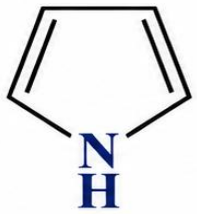
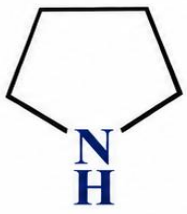
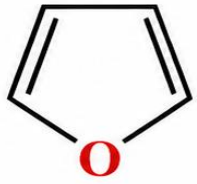
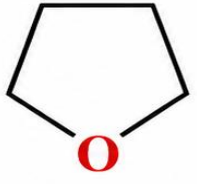


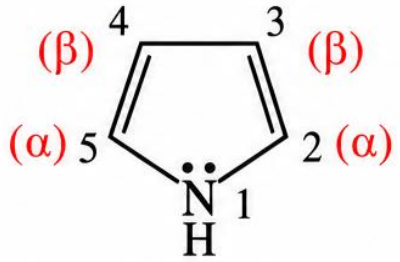
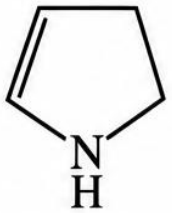
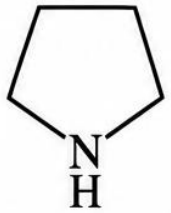
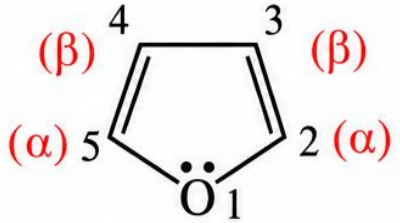
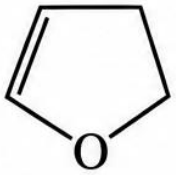
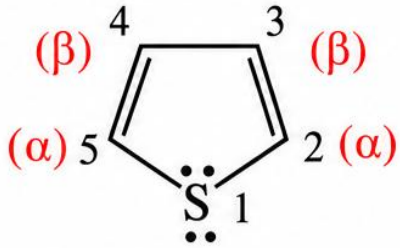
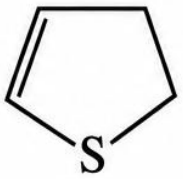
3-дәріс

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

Табиғатта бес алты мүшелі моно- және бициклді (бензол сақинасымен конденсирленген гетеросақиналы) гетероциклді қосылыстар көп тараған. Бес мүшелі қанықпаған бір гетероатомды гетероциклдерден көп тарағаны: фуран, пиррол және тиофен:

Бес мүшелі қанықпаған гетероциклдер

Сақинадағы атом саны	Азот атомы бар сақина		Азот атомы жоқ сақина	
	Қанықпаған	Қанықққан	Қанықпаған	Қанықққан
5				
	Пиррол -ол	Пирролидин -олидин	Фуран -ол	Тетрагидрофуран -олан

Ароматты	Қанықпаған	Қаныққан
 пиррол азол	 пирролин 2,3-дигидро-1*H*-пиррол 2,3-дигидро-1*H*-азол	 пирролидин азолидин
 фуран оксол	 2,5-дигидрофуран 2,5-дигидрооксол	 тетрагидрофуран оксолан
 тиофен тиол	 2,3-дигидротиофен 2,3-дигидротиол	 тиофан тетрагидротиофен тиолан



А. Байер
(1835–1917)

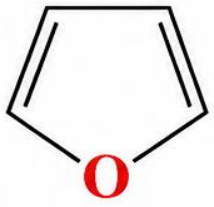
1866 жылы неміс химигі **А. Байер** сол кезде белгілі болған **фуран** мен **пирролдың** формуласын жазып шығарады.

Тиофен кейінірек **1883** жылы ашылған.

Фуран, пиррол және тиофен өзінің құрылысы жағынан қарастырғанда **цис-диендік фрагменті бар**, бірақ циклопентадиен сияқты реакцияларға түсетіндей қасиет көрсетпейді. Керісінше көп жағдайда **ароматтылық қасиет** көрсетеді.

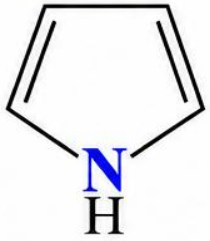
Байер ұсынған формулалар (1866 ж.)

Фуран



C_4H_4O
(1866 ж.)

Пиррол



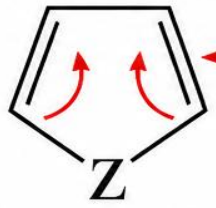
C_4H_5N
(1866 ж.)

Тиофен (1883 ж.)



C_4H_4S
(1883 ж.)

Құрылыстық ерекшелігі



цис-диендік фрагмент

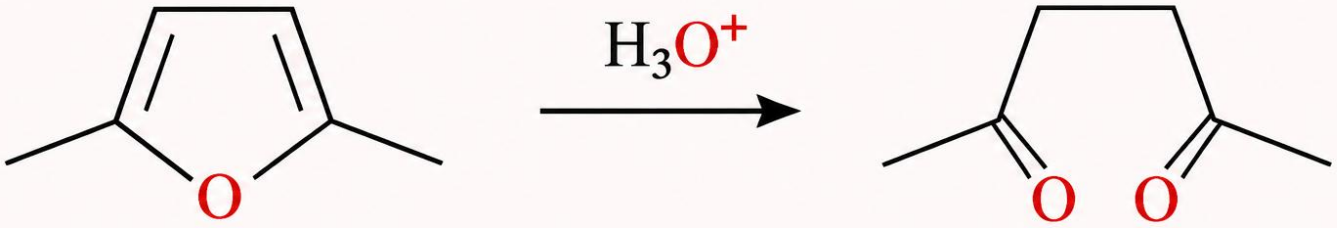
Z = **O**, NH, S

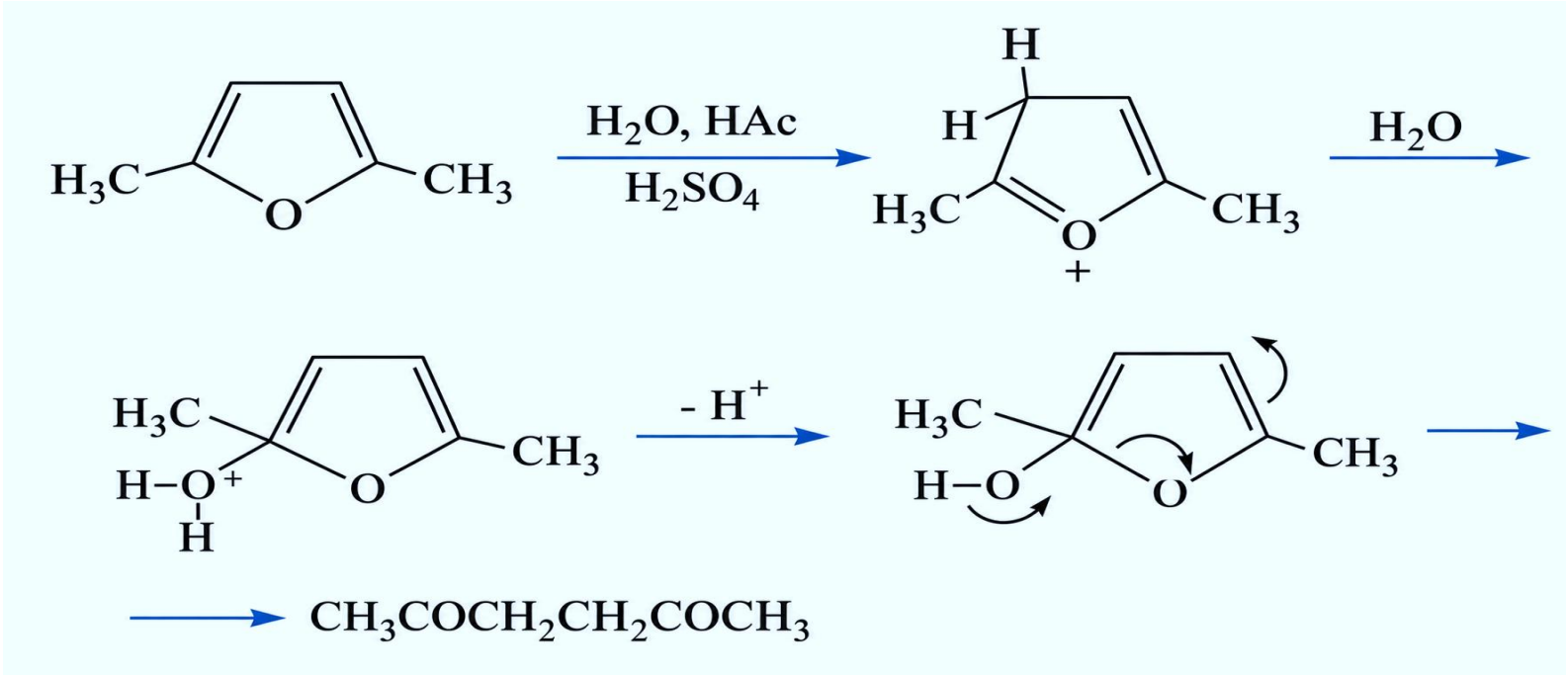
Циклопентадиен сияқты қосылу реакцияларына түспейді, керісінше **ароматтылық қасиет** көрсетеді.

Фуран күшті қышқылдармен қарқынды әрекеттеседі, бірақ сұйылтылған қышқылда гидролизді абайлап жүргізсе **1,4-дикарбонильді қосылыстар** түзіледі.

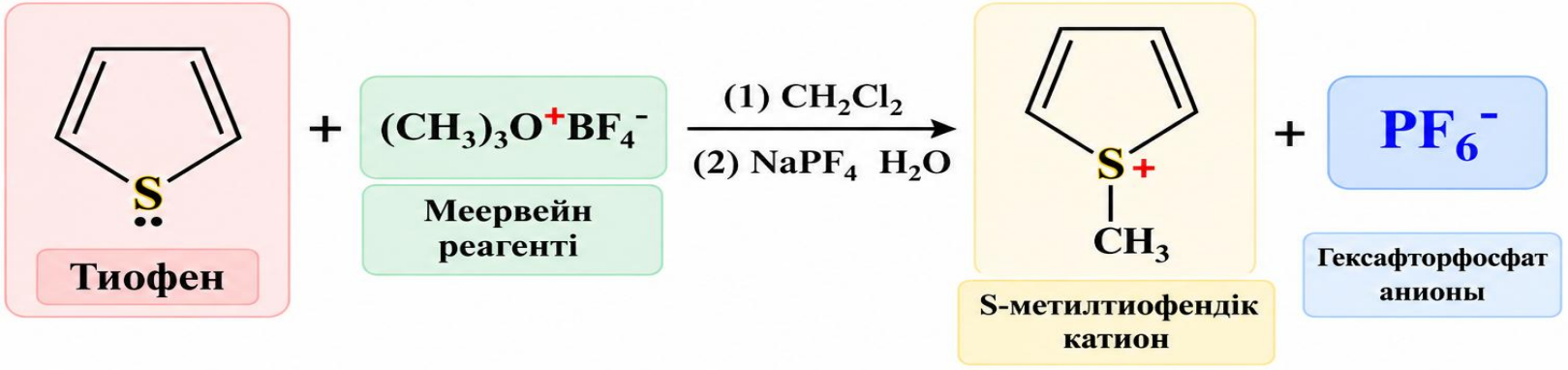
Фуран сақинасындағы электрон акцепторлық орынбасар оның негізділігін төмендетеді және оны минералды қышқылдардың әсеріне біршама тұрақты етеді.

Фуранның күшті қышқылмен әрекеттесуі



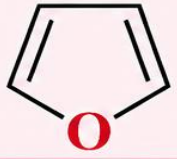


Тиофеннің негіздік қасиеті мұлдем жоқ. Меервейн реагентімен әрекеттесіп тұрақты S-метилтиофендік тұз түзеді.



Синтездеу әдістері

Фуран



- Фуранды синтездеудегі қол жетімді әдіс пентоздардың дегидратациясы мен түзілген өнімнің ары қарай декарбонилдену реакциясы. Яғни фуран полисахаридтер, пентоза фрагментті қосылыстардың (кеуек, күнбағыс дәнінің қабығы) қышқылдық гидролизінен түзілетін фурфуролдан біршама жеңіл алынады.

Пентозалар
$C_5H_{10}O_5$
$\downarrow$ $-3H_2O$
Фурфурол $C_5H_4O_2$ $\xrightarrow{-CO}$ **Фуран** C_4H_4O

- Фурфуролды кеуектерден алу әдісін алғаш рет Ресейде 1870 жылы А.Н. Энельгард ашқан.



А.Н. Энельгард
(1833–1898)
Ресейлік химик

- Фурфуролды тікелей 1 т алу үшін 15–25 т кеуектер мен 200–500 кг жуық концентрлі күкірт қышқылы жұмсалады. Бұл әдіс бойынша алынатын фурфурол шығымы бастапқы өсімдік шикізатындағы пентоздардың мөлшеріне, сондай-ақ жұмыс режиміне байланысты 7–8% (макта қаувы, күнбағыс қабығы) 10–12% дейін (жүгері қабықтары) теориялық шығымның 50–60% құрайды.



Өсімдік шикізаты (кеуектер)



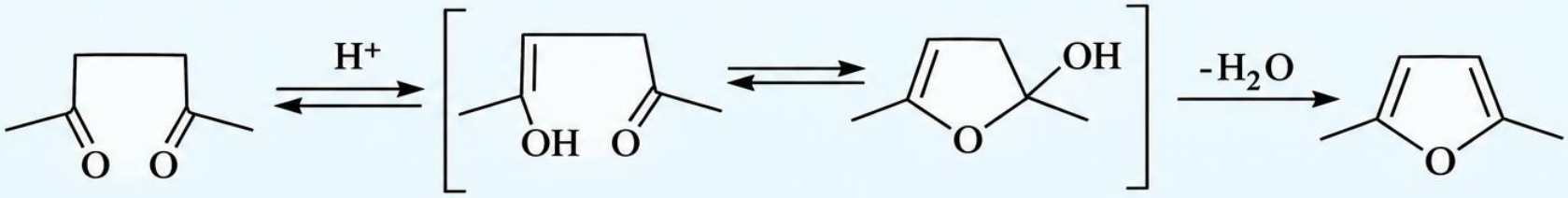
Күкірт қышқылы

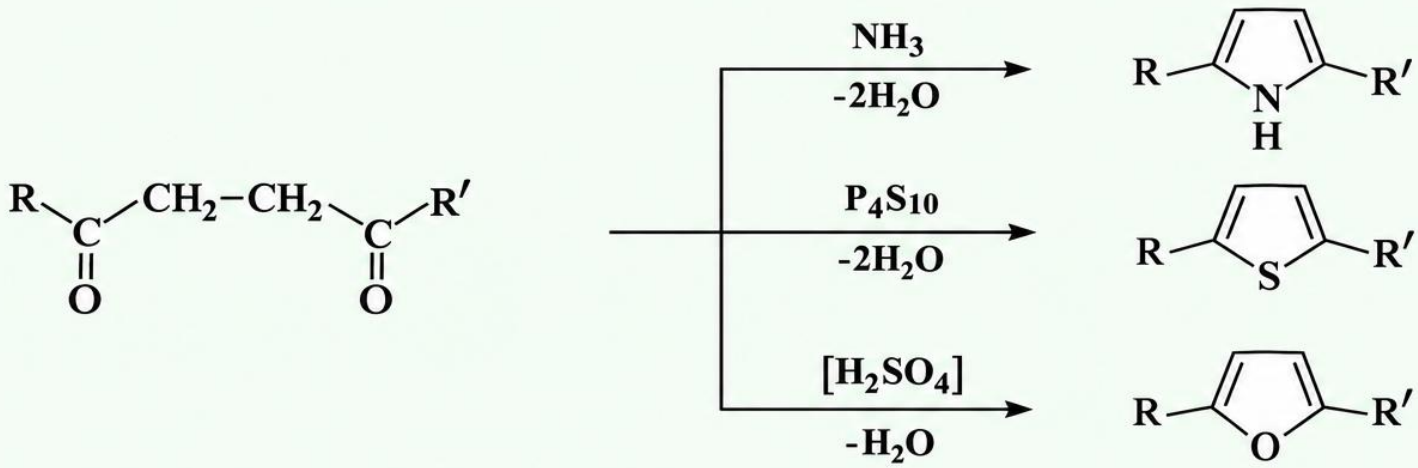


Фурфурол

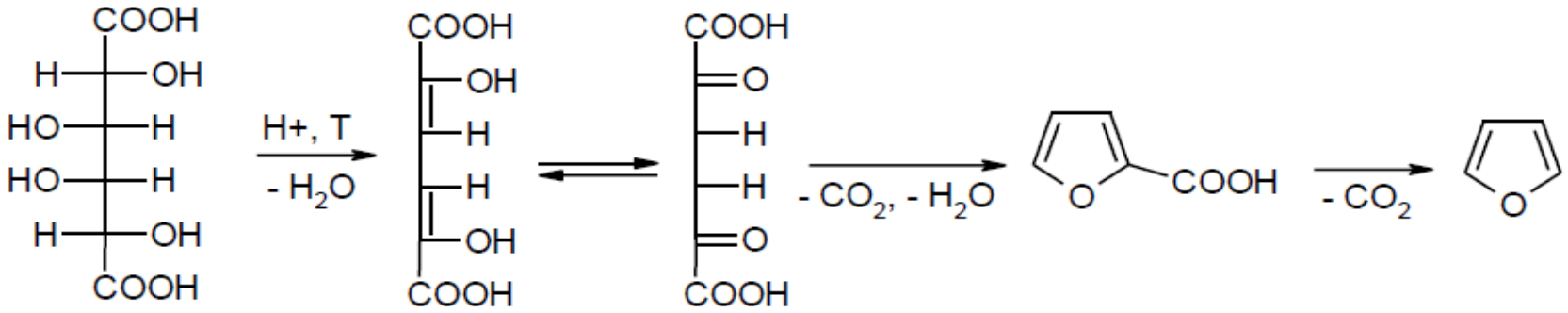
3. 1,4-ДИКАРБОНИЛЬДІ ҚОСЫЛЫСТАРДЫ ЦИКЛДЕУ

Фуран және оның туындылары 1,4-дикарбонильді қосылыстардан синтезделеді. Бұл синтез **Пааль-Кнорр синтезі** деп аталады. Себебі, фуран туындысы 1,4-дикетонға дегидраттаушы қосылыспен –(P_2O_5, H_2SO_4, $ZnCl_2$) әсер еткенде түзіледі.

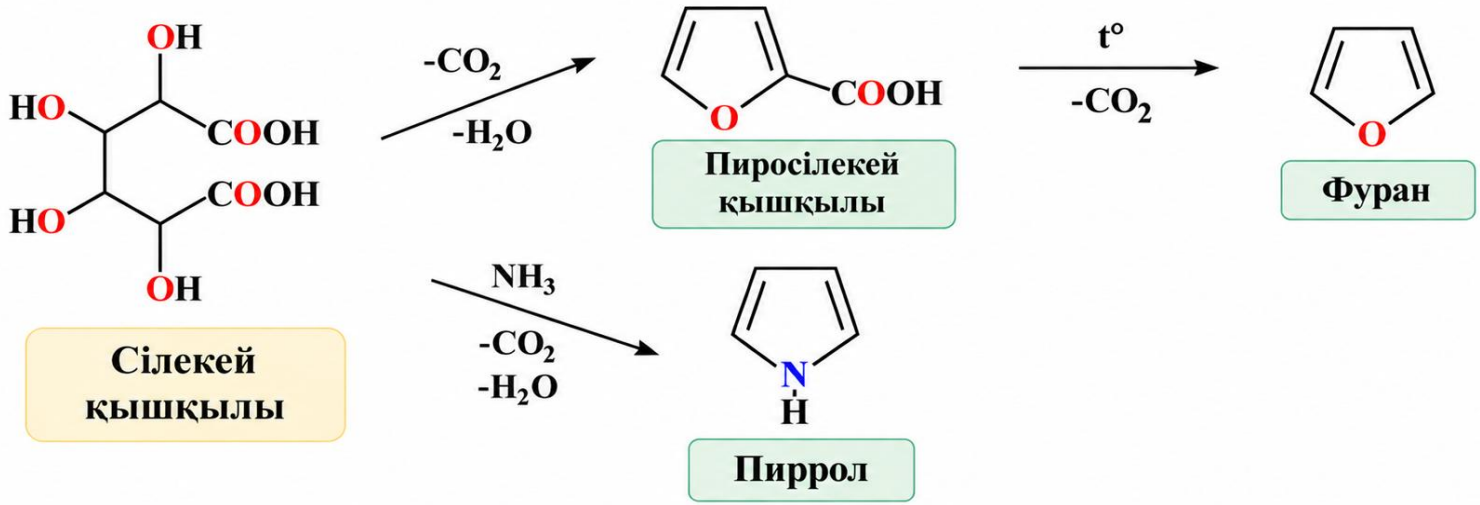




2. Фуран туындыларын сілекей қышқылы, пентоз, пентозандардан синтездеу

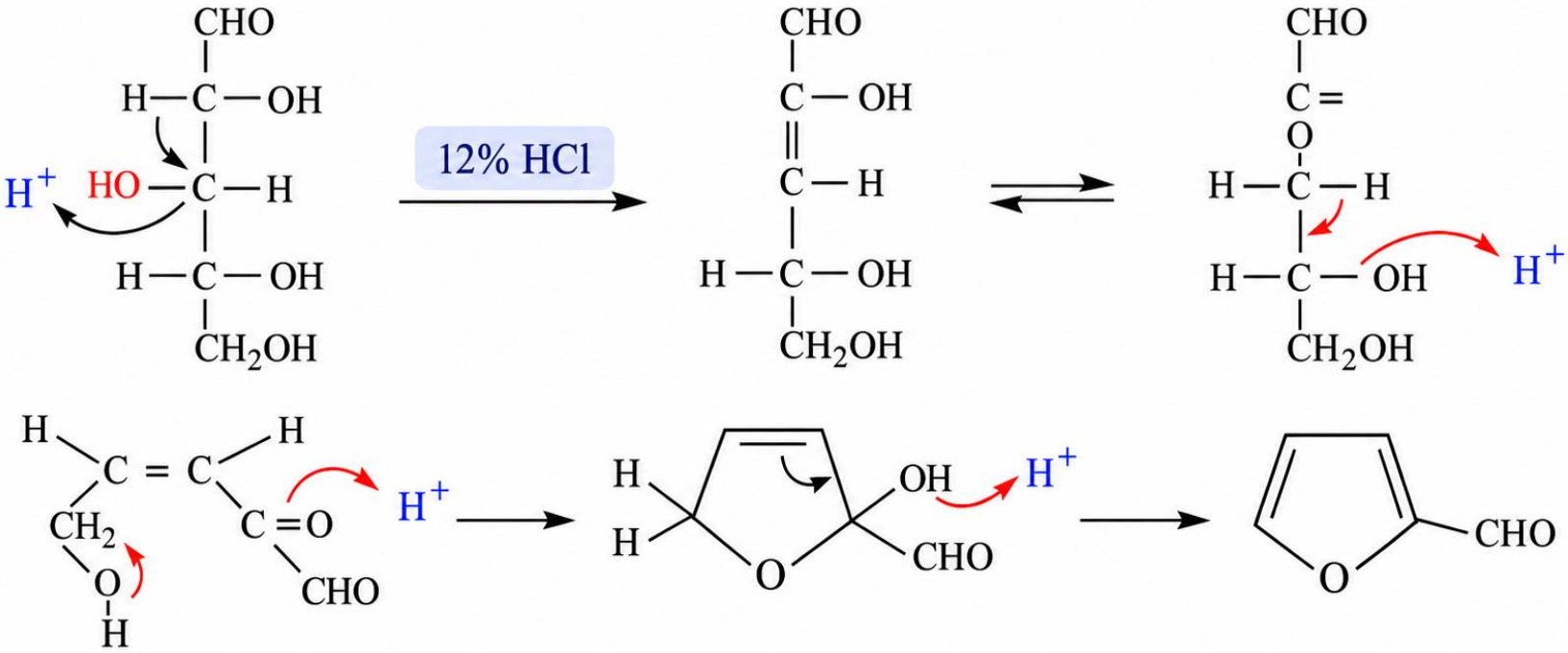


Сілекей қышқылынан фуран және пиррол алу

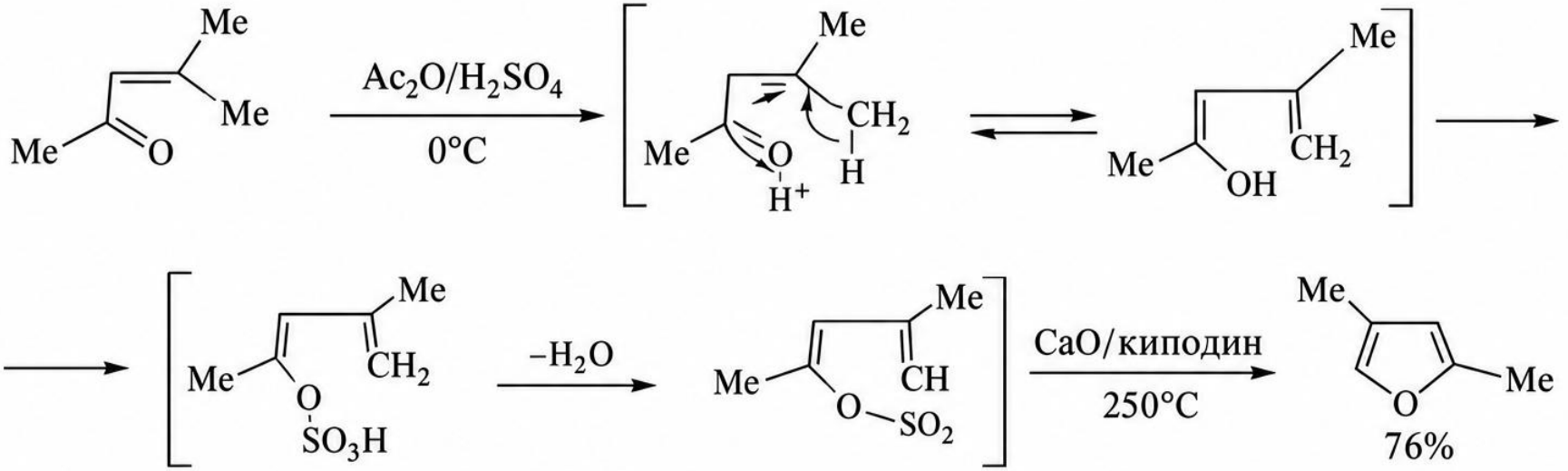


Сілекей қышқылын қыздырғанда (пиролиз кезінде) алдымен **пиросілекей қышқылы** түзіледі, ол әрі қарай декарбоксилденіп фуранға айналады.
Ал аммиактың қатысуымен декарбоксилдену нәтижесінде пиррол түзіледі.

3. **Фурфуролды** (фуран-2-карбальдегид) алудың өндірістік жолы құрамына бесмүшелі қанттар – пентозалар кіретін әртүрлі өсімдік құрамында болатын полисахаридтердің қышқылдық гидролизі.

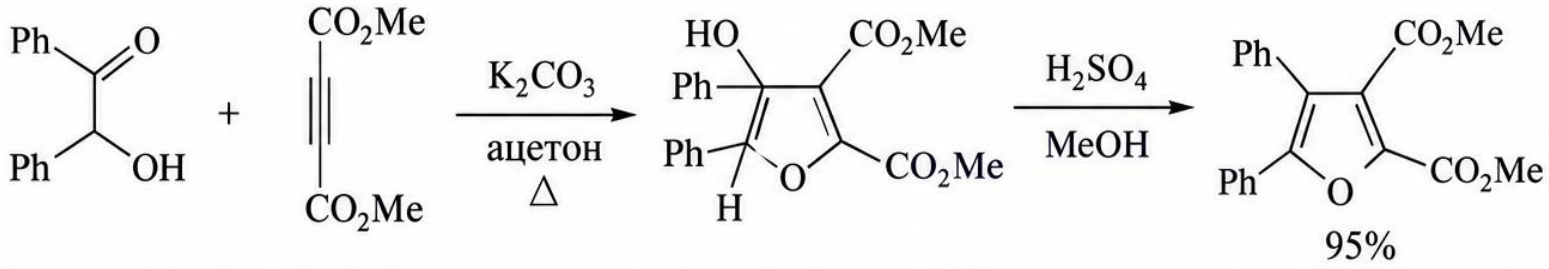


4. Фуранды мезитил тотығынан алу.



5. Фуранды α-гидроксикарбонилді қосылыстардан және ацетилендикарбон қышқылы эфирлерінен алу.

Реакция Михал конденсациясы бойынша жүреді; әрі қарай алынған өнім концентрлі күкірт қышқылының қатысуымен дегидратацияланады.

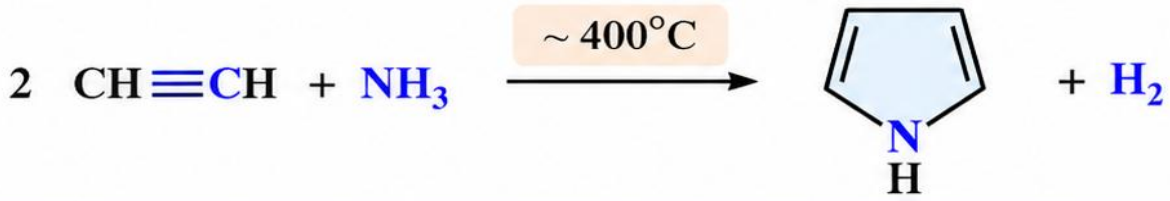


Пиррол- табиғатта кең таралған гетероциклді қосылыс.

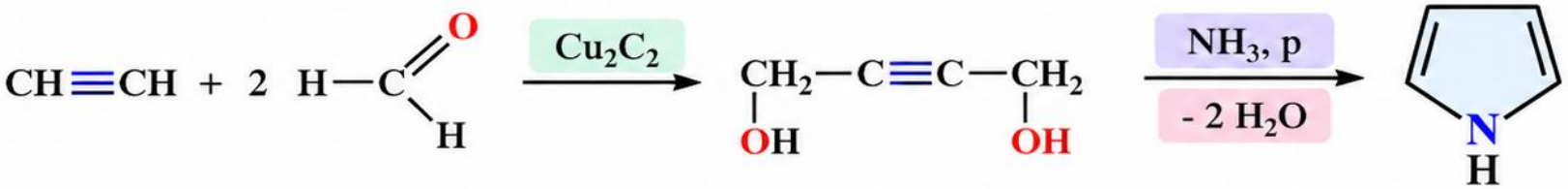
1. *Пирролды Кнорр бойынша* синтездеу.

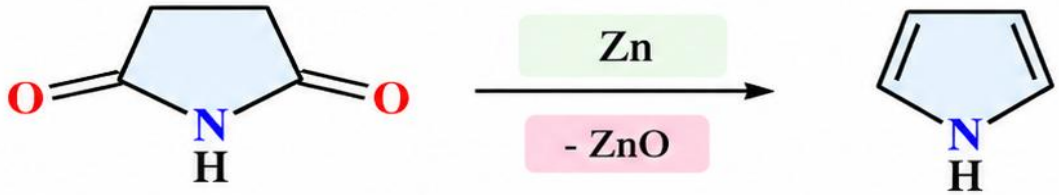


2. Ацетилен мен аммиакты жоғары температурада әрекеттестіру:



3. Өнеркәсіпте ацетиленнің аммиак және формальдегид қоспасымен әрекеттесуі:

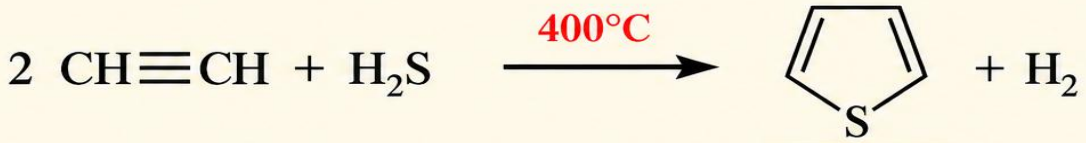




Тиофен

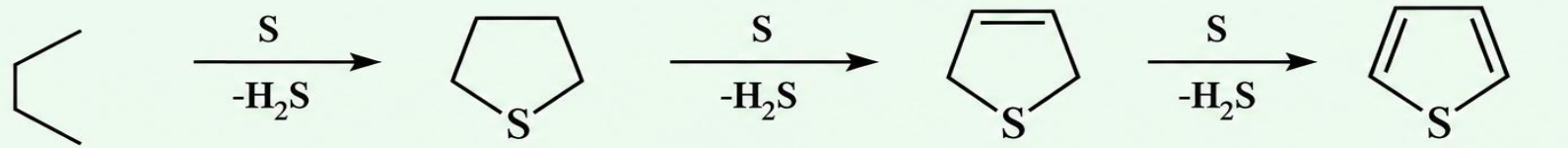
Тиофенді өндірісте синтетикалық жолмен алу үшін келесі әдістер қолданылады:

1 **Ацетиленнің күкіртті сутегімен жоғары температурада әрекеттесуі:**



Тиофен

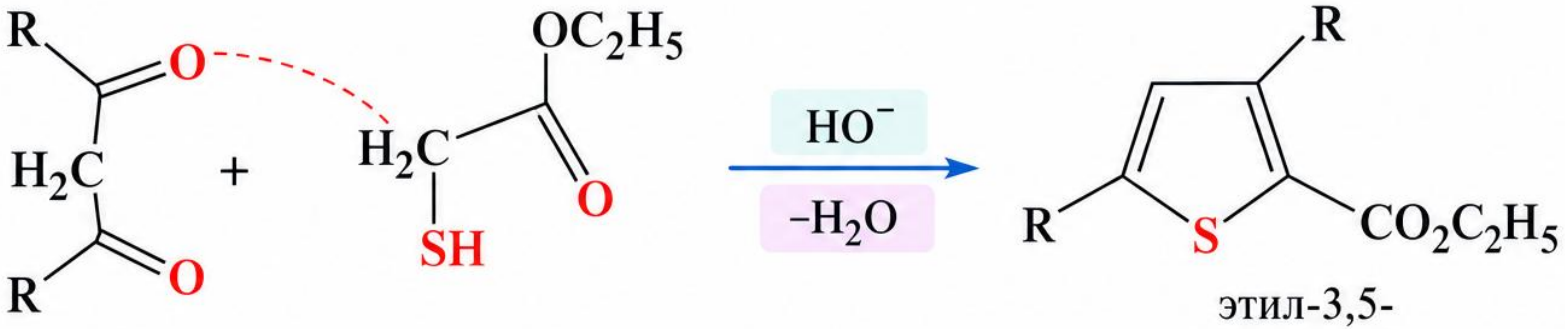
2 **Өндірісте бутанның күкіртпен жоғары температурадағы реакциясынан алынады.**



Бутан — **Тетрагидротиофен (тиолан)** — **Дигидротиофен** — **Тиофен**

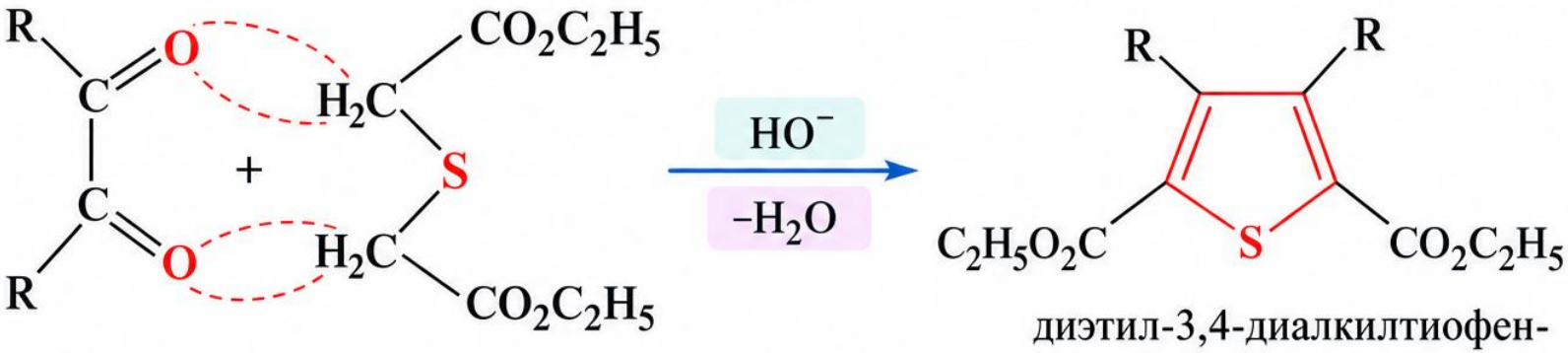
3. Карбонильді қосылыстардан синтездеу

1,3-дикарбонилді қосылыстардан синтездеу



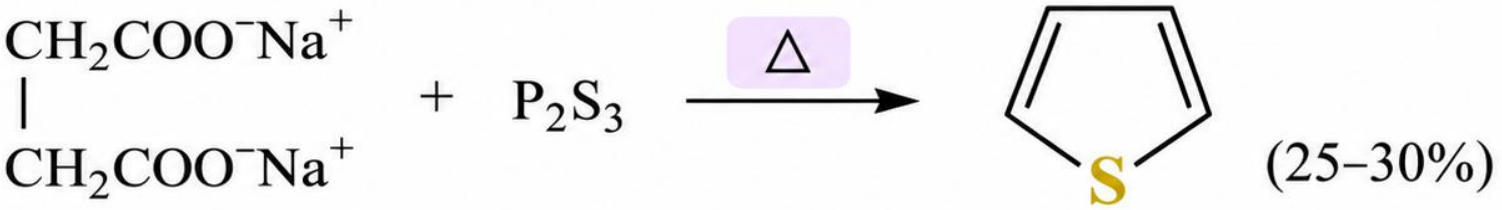
этил-3,5-диалкилтиофен-2-карбоксилат

1,2-дикарбонилді қосылыстардан синтездеу

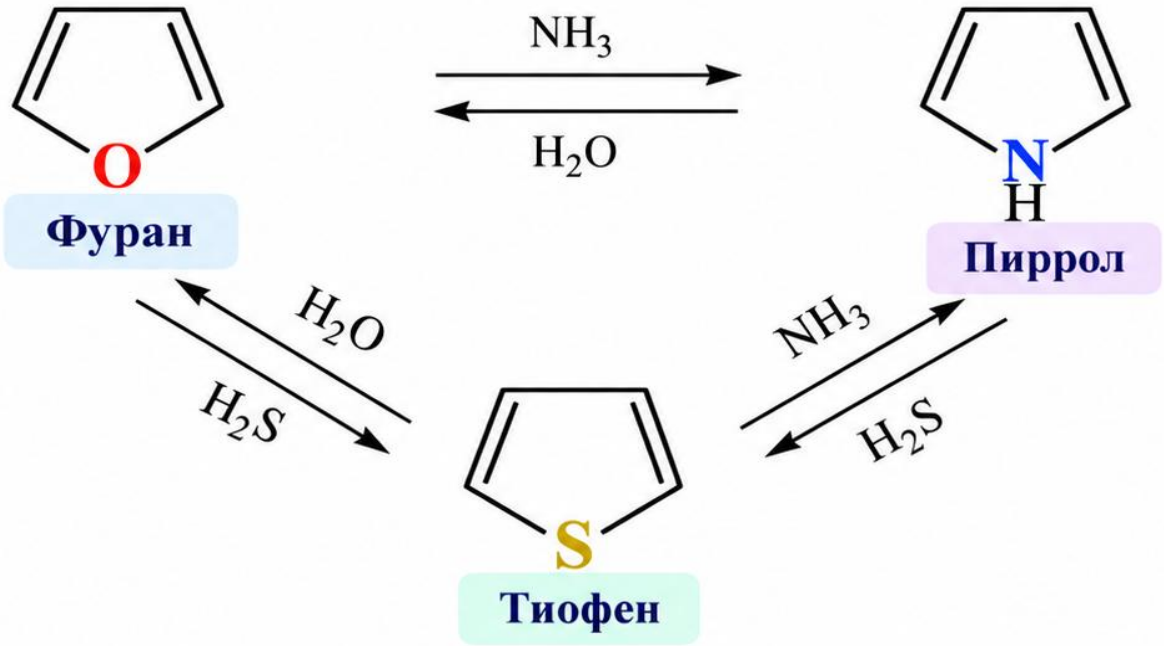


диэтил-3,4-диалкилтиофен-2,5-дикарбоксилат

4. Зертханалық жағдайда тиофенді (туындыларын) янтарь қышқылының натрий тұзы мен үшфосфорлы (бес фосфорлы) күкіртті қыздыру арқылы алады:



5. Юрьев әдісі бойынша қолжетімді болғандықтан фураннан синтездеу:



5. Пааль-Кнорр реакциясы. 1,4-дикарбонилді қосылыстар енолизациясы. Дегидратациялаушы агенттер, аммиак немесе біріншілік аминдер және бейорганикалық сульфидтермен реакция.

