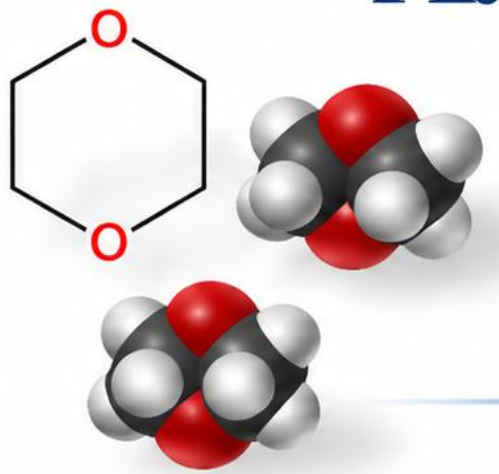
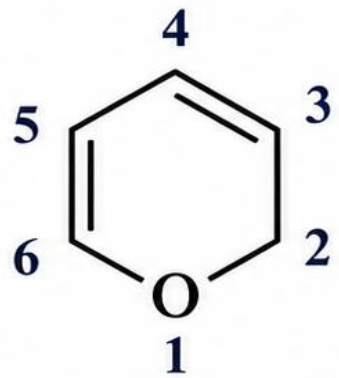
Алты мүшелі оттекті гетероциклді қосылыстар



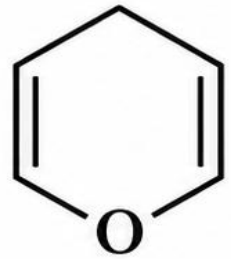
14-дәріс

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

Пиранның изомерлері

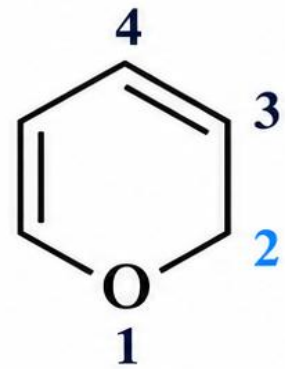


α-пиран

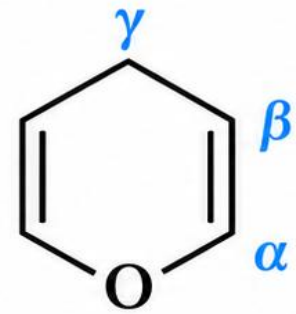


γ-пиран

Пиран туындылары

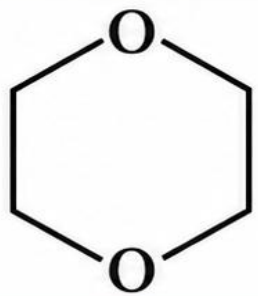


2*H*-пиран

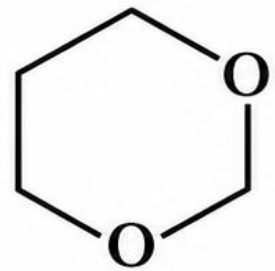


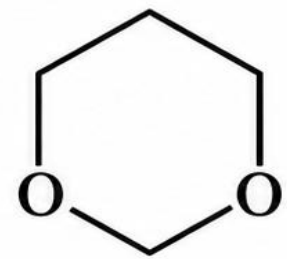
4*H*-пиран

Диоксан изомерлері



1,4-диоксан

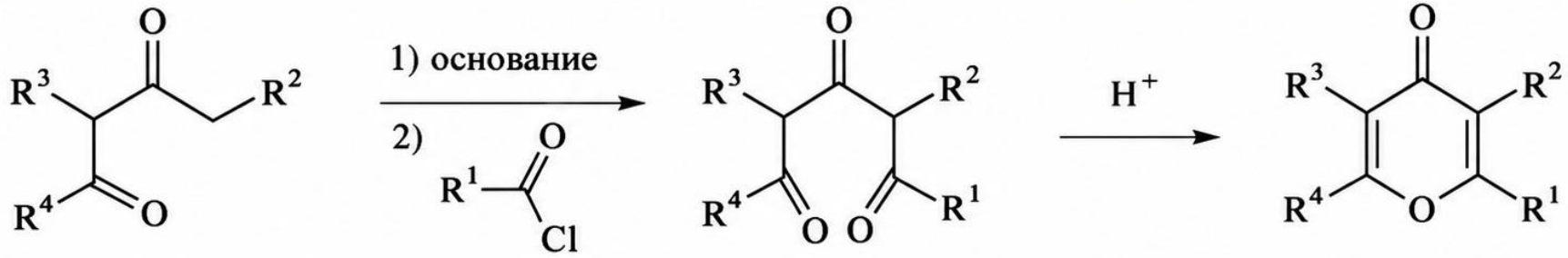




1,3-диоксан

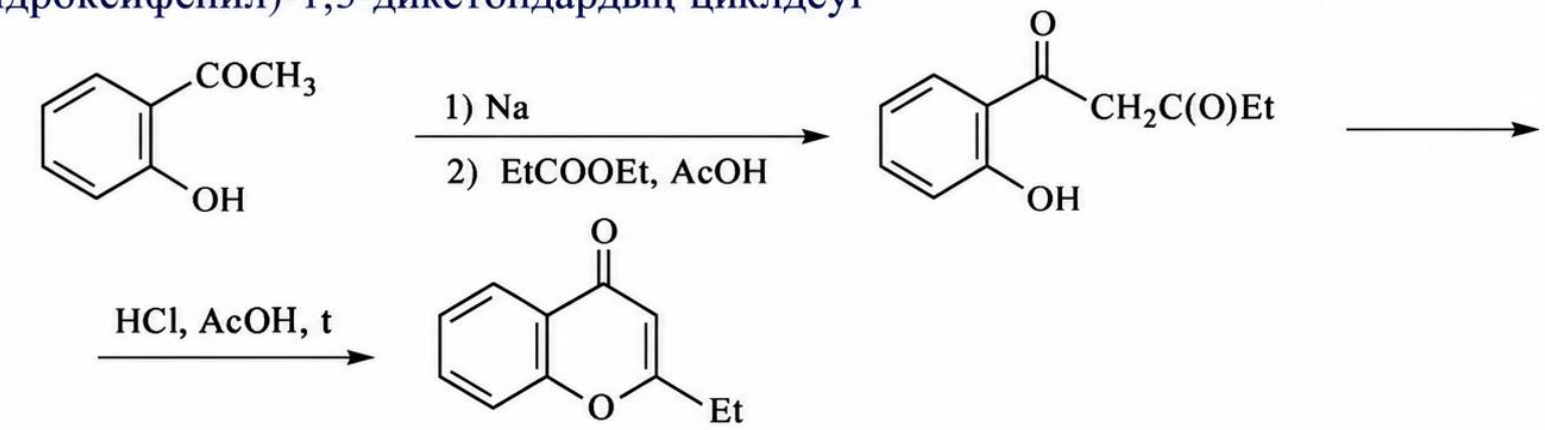
γ-пирондар синтезі

Дикарбонилді қосылыстар анионының ацилденуінен алынған 1,3,5-трикетондардың циклденуі

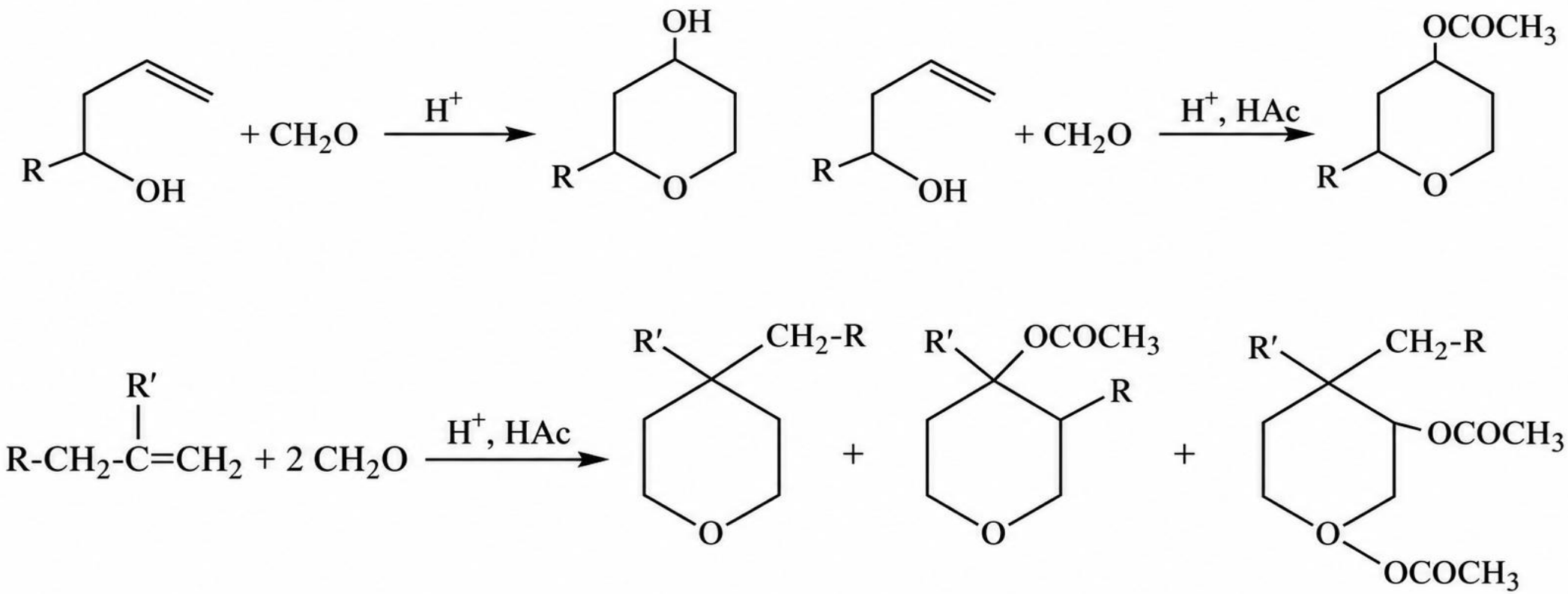


Хромондар синтезі

1-(о-гидроксифенил)-1,3-дикетондардың циклдеуі

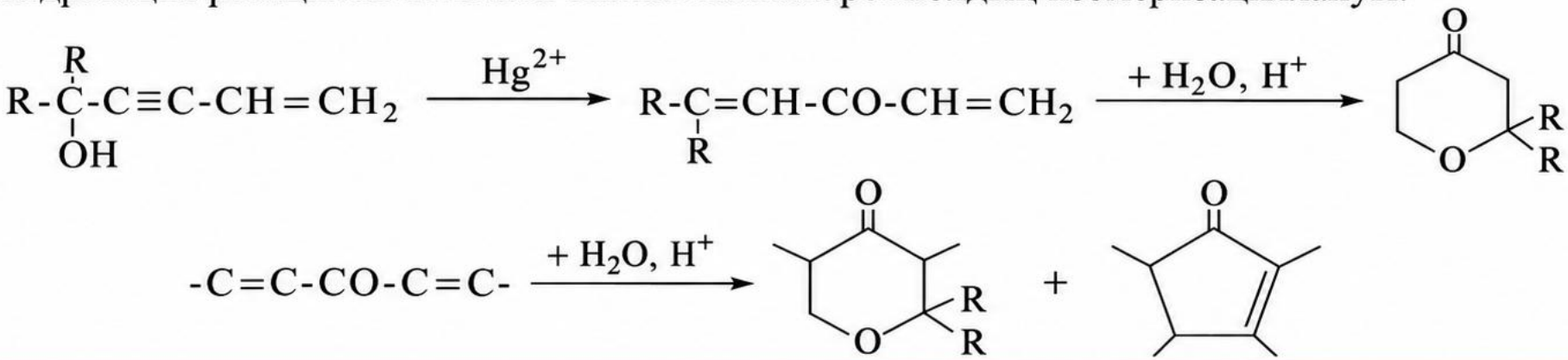


Алкен-1 қосылыстарын оксиметилдеу



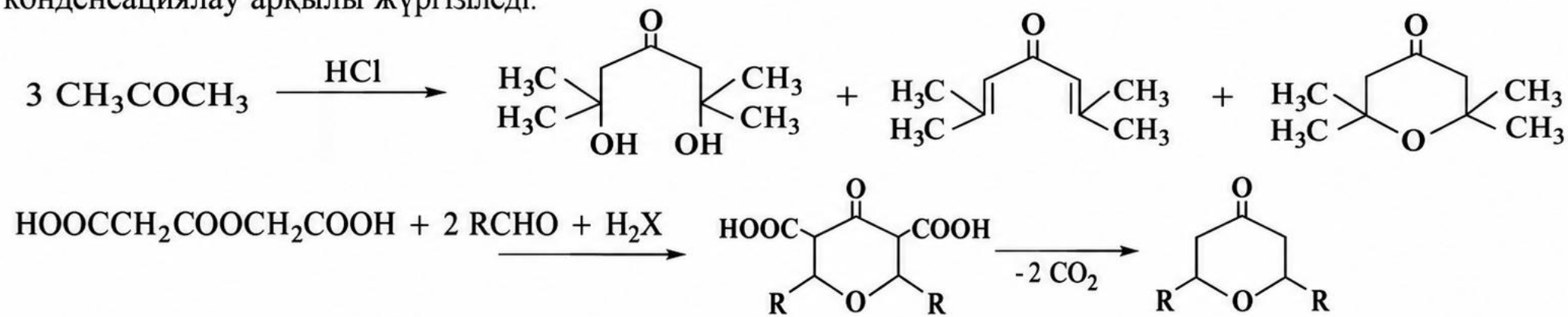
Циклогидратация реакциясы

Циклогидратация реакциясы негізінен винилэтинилкарбинолдың изомеризациялануы:



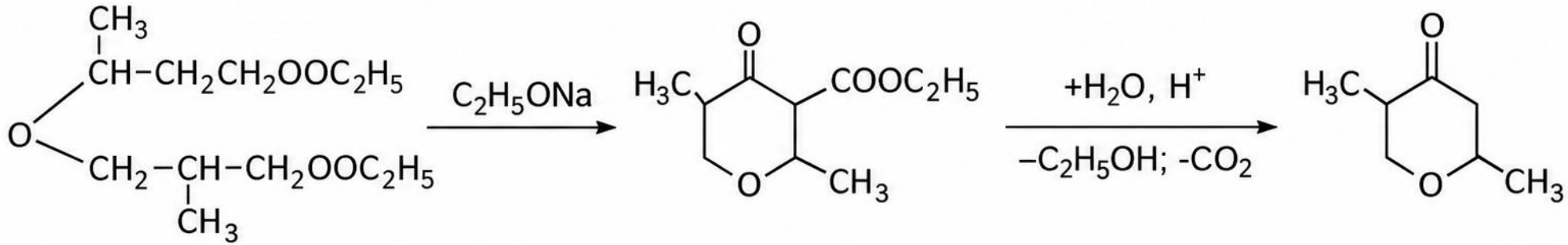
Петренко–Криченко реакциясы

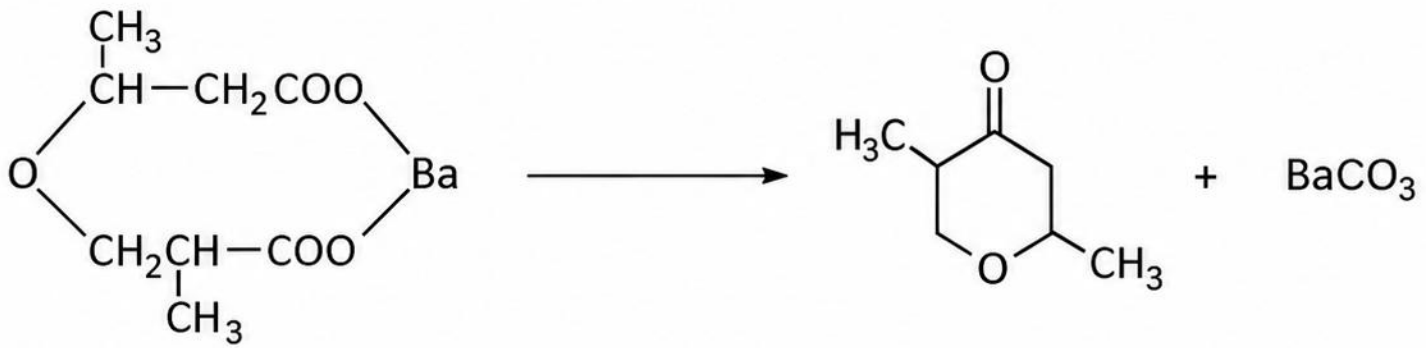
Петренко–Криченко реакциясы — ацетон-дикарбон қышқылының эфирін су қатысында альдегидпен конденсациялау арқылы жүргізіледі.



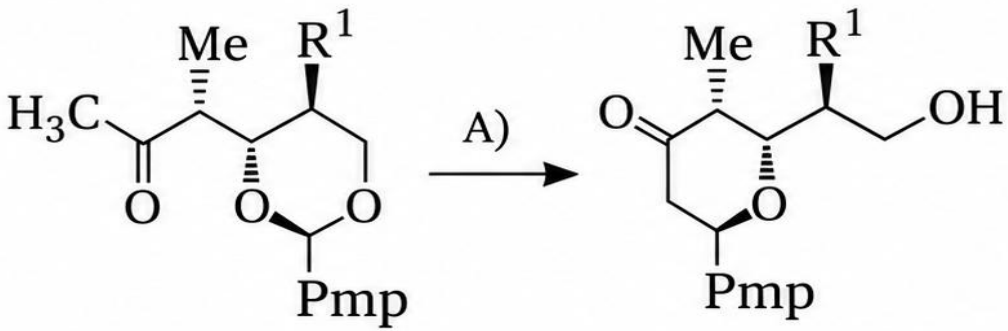
Дикман реакциясы

Дикман реакциясы (дикарбон қышқылдарының эфирлерін сілтілік агент қатысында циклдік кетоэфир түзе жүретін циклдеу реакциясы) тетрагидропиран-4-он туындыларын алуда кеңінен қолданылады.

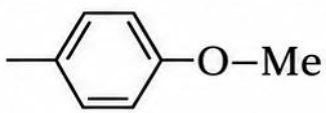




Альдолды циклдену

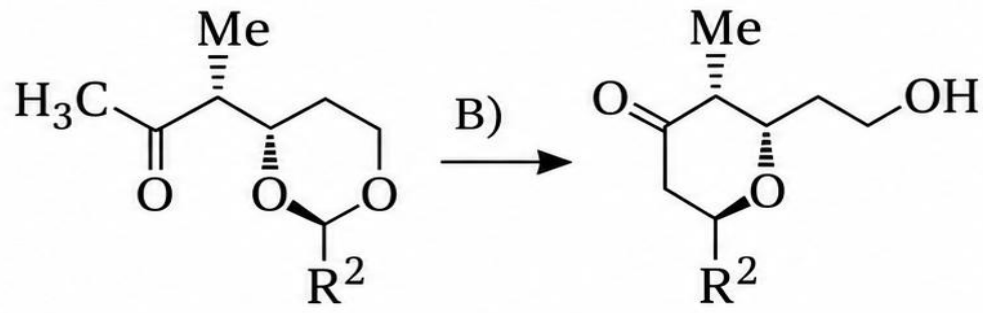


I* II*

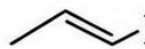
Pmp:  O–Me

a R^1: –H 82%

b R^1: –Me 94%



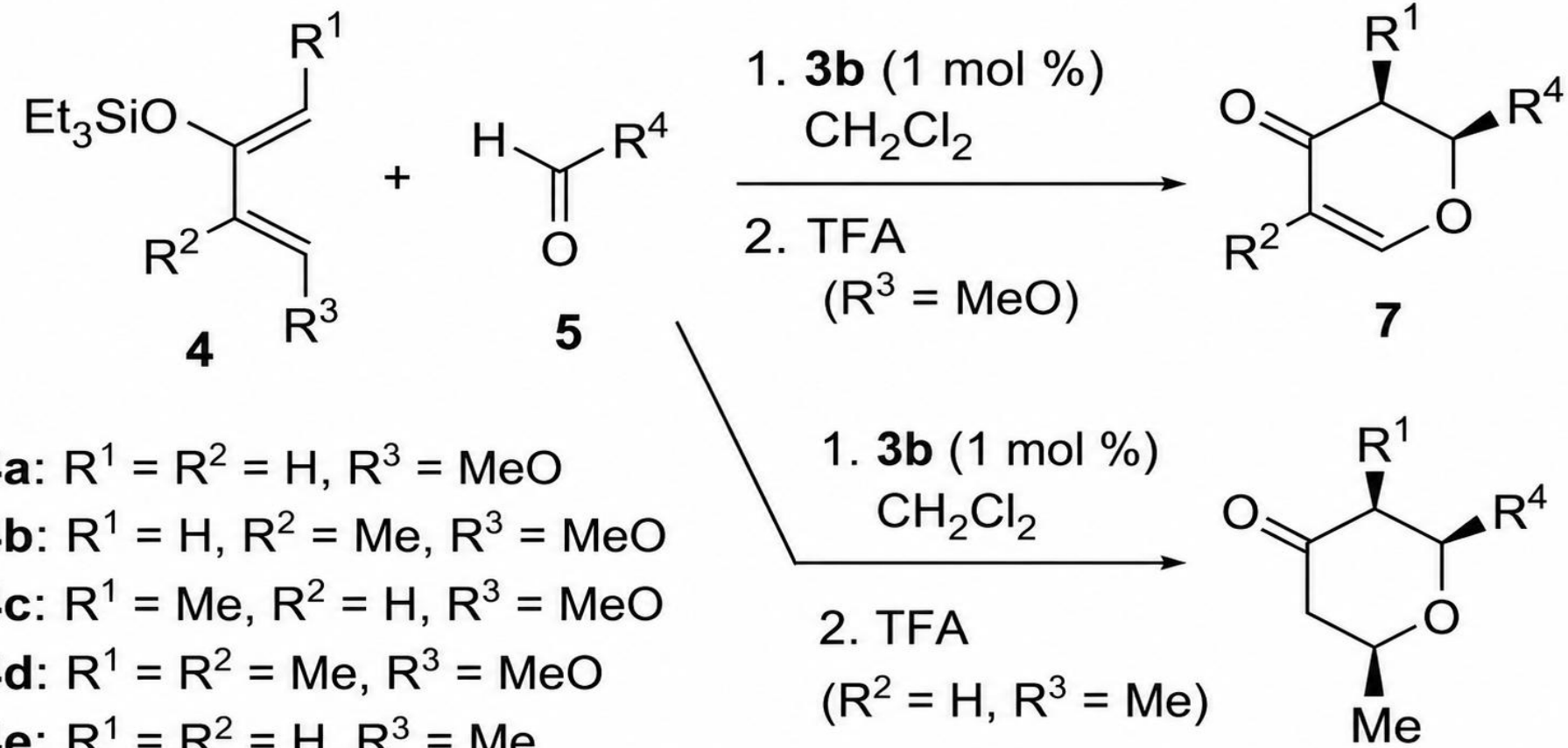
III* IV*

a R^2:  Ph 55%

b R^2: $-(CH_2)_2-Ph$ 85%

c R^2: $-(CH_2)_2-O-Bn$ 78%

Гетеро-Дильс-Альдер циклдік қосылуы



4a: $R^1 = R^2 = H$, $R^3 = MeO$

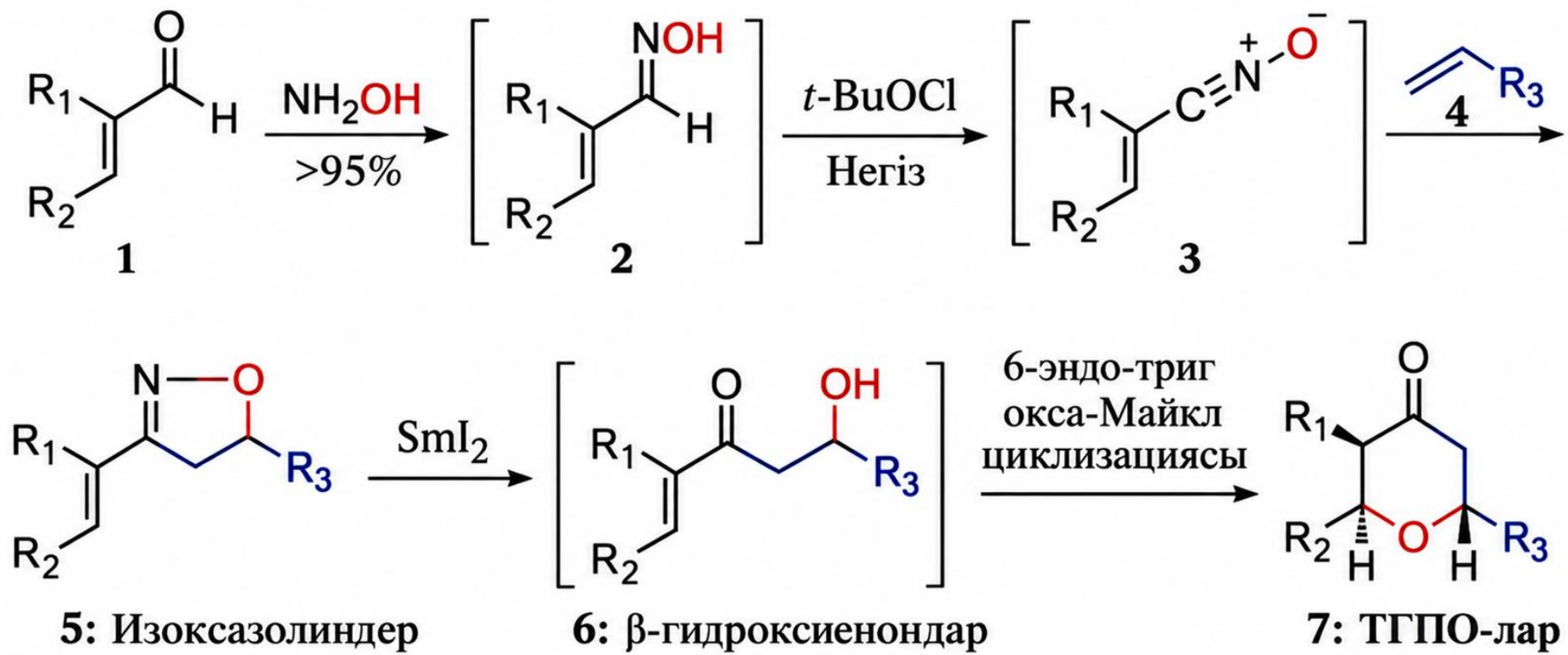
4b: $R^1 = H$, $R^2 = Me$, $R^3 = MeO$

4c: $R^1 = Me$, $R^2 = H$, $R^3 = MeO$

4d: $R^1 = R^2 = Me$, $R^3 = MeO$

4e: $R^1 = R^2 = H$, $R^3 = Me$

Окса-Майкл конденсациясы



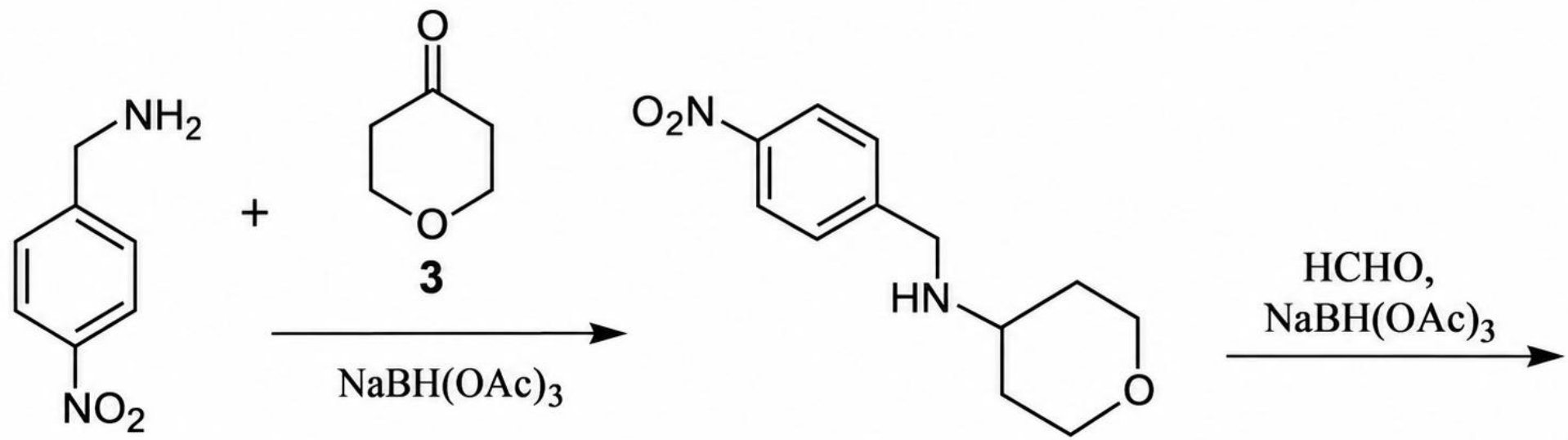
5: Изоксазолиндер **6:** β-гидроксиенондар **7:** ТГПО-лар

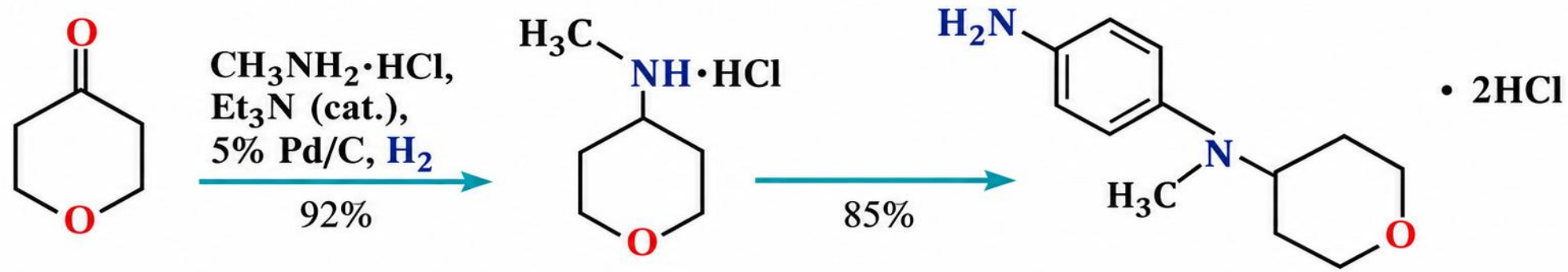
Химиялық түрөзгерістері

1. –C=O қос байланысы арқылы қосылу

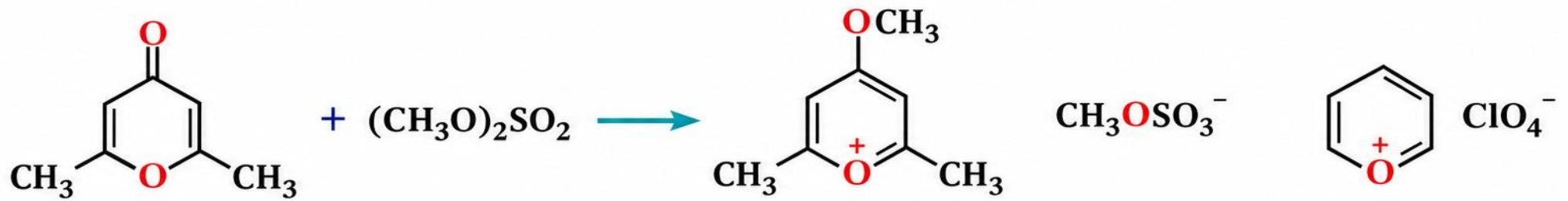
2. Конденсация

Тетрагидропиран-4-он мен нитробензиламинмен әрекеттеседі.





Пирилий тұздарының болатындығы жайлы қорытынды XIX ғасырдың соңында жасалған және бұл кластын алғашқы өкілдері орынбасқан **γ-пиронға** диметилсульфатпен **(ДМС)** әсер ету арқылы алынған. Орынбаспаған пирилийдің тұздарының бірі (перхлорат) тек 1953 жылы синтезделген.



2,6-диметил-γ-пирон

2,6-диметил-4-метоксипирилий-метилсульфат

пирилий перхлорат

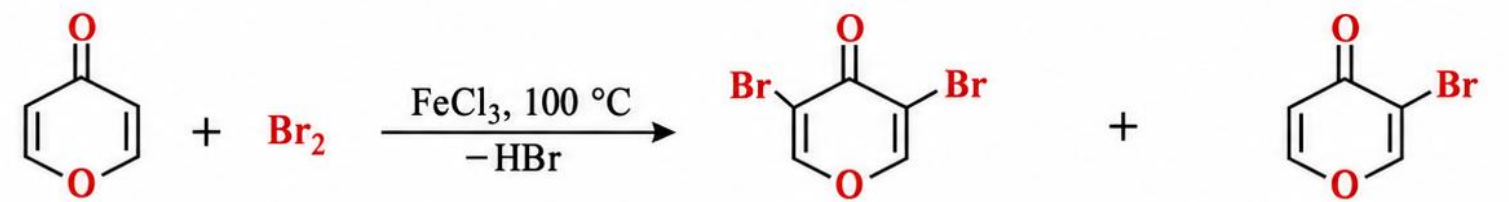
γ-Пирондарды алудың әдістерінің бірі- сәйкес перилий тұздарын сілтілік металдардың боргидридімен тотықсыздандыру немесе магний органикалық қосылыстармен әрекеттесуі:





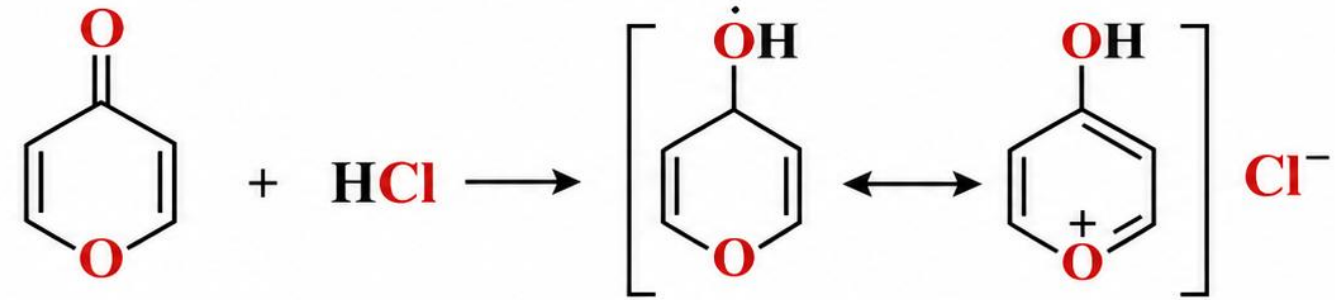
γ-Пирондардың кейбір қасиеттері

Пирондардың кейбір химиялық түрөзгерістері олардың белгілі бір ароматтылығын көрсетеді. γ-Пиронды бромдаса моно- және дибром туындылары алынады.

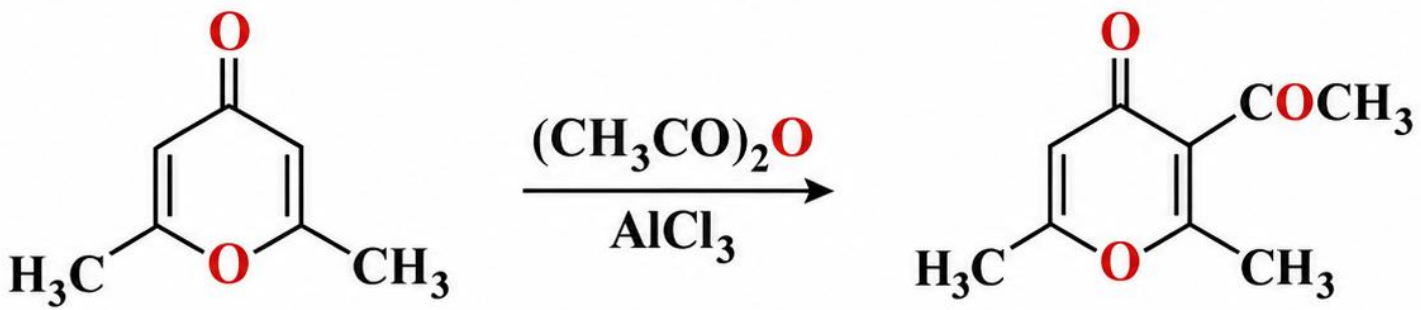


γ-пирон 3,5-дибромо-γ-пирон 3-бромо-γ-пирон

γ-Пирондар карбонил тобы бойынша (оксим, фенилгидразон, Шифф негіздерін) туындылар түзбейді. Оларға әлсіз негіздік қасиет тән. Олар көптеген бейорганикалық және органикалық қышқылдармен кристалдық тұздар түзеді.

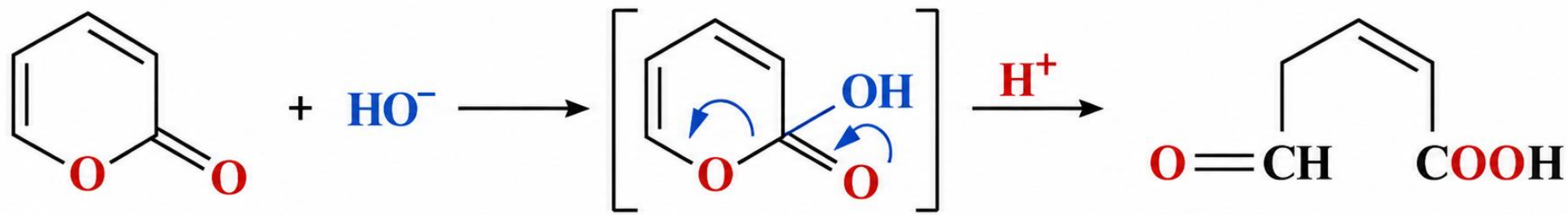


γ-пирон 4-гидроксипирилийхлорида



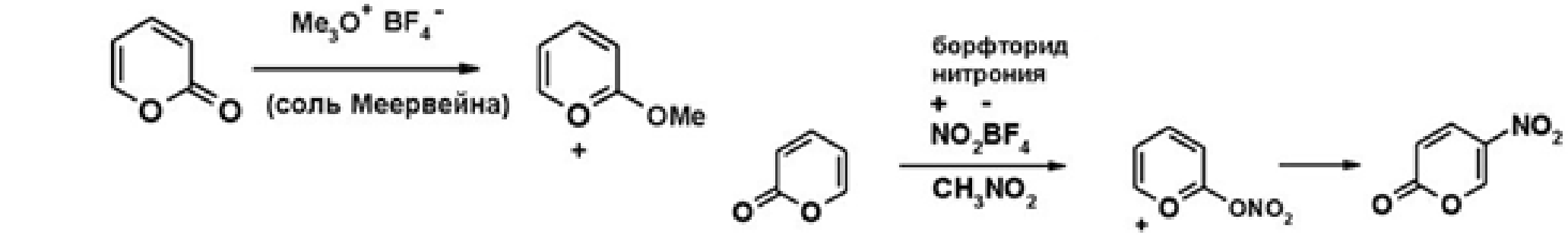
α-Пирондардың қасиеттері

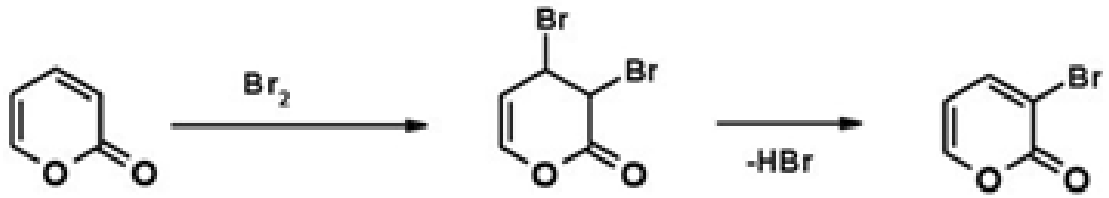
α-Пирондардың ароматтық сипаты мен негіздік қасиеттері айқын көрінеді. Олар қанықпаған **δ-лактондарға** тән қасиет көрсетеді. Нуклеофильді реагенттермен реакция сақинаның **C=O** байланысының үзілуіне әкеледі. Сілтілік ортада да осындай реакция жүреді.



α-пирон

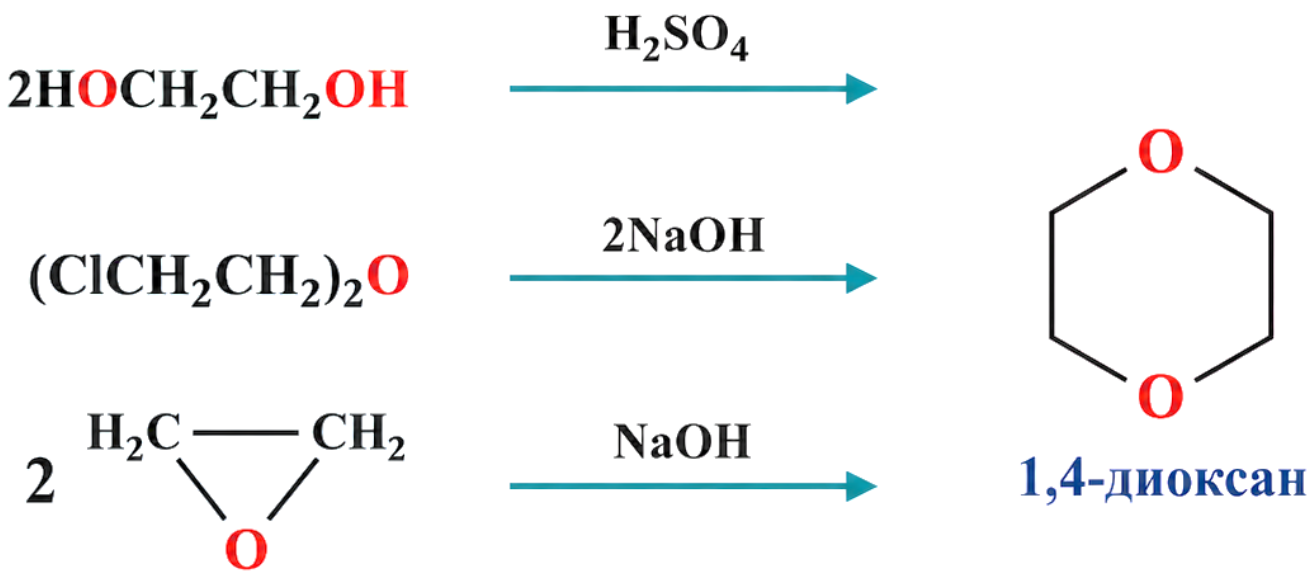
α-Пирон және оның гомологтары қосылыстардың қанықпағандығын дәлелдейтіндей сақтау кезінде баяу полимерленеді, диендік синтезге түседі.







Зертханалық жағдайда диоксан этиленгликоль қоспасын күкірт қышқылымен айдау, 2,2-дихлордиэтил эфирінің NaOH-пен әрекеттесуі немесе этилен оксидінің димеризациясы арқылы алынады:

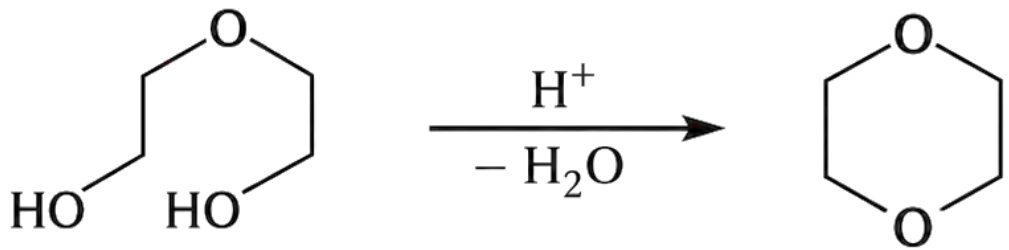


1,4-диоксан

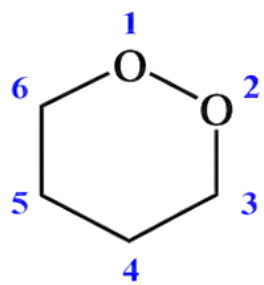
Молекула **орталық симметриялы** және циклогексан молекуласына тән кресло конформацияда болады. Молекула **конформациялық қозғалмалы** және «ванна» конформациясына жеңіл ауысады.

Диоксан синтезінің негізгі өнеркәсіптік әдісі – **диэтиленгликольдің** дегидратациясы, ол **этилен оксидінің сумен әрекеттесуі** арқылы алынады.

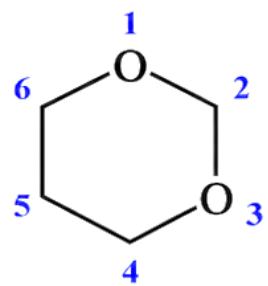
$$2\,(CH_2CH_2)O + H_2O \longrightarrow HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$$



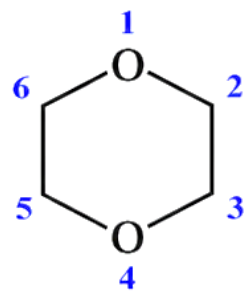
Тұрған кезде диоксан **пероксидтер түзеді**, сондықтан оларды толығымен алып тастағанға дейін **кептіруге және тазартуға болмайды**.



1,2-диоксан
о-диоксан

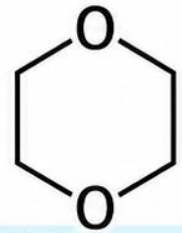


1,3-диоксан
м-диоксан



1,4-диоксан
п-диоксан

1,4-ДИОКСАННЫҢ ҚОЛДАНЫЛУЫ



1,4-диоксан
($C_4H_8O_2$)

1 Өнеркәсіптік еріткіш

Полимерлер, бояулар және әртүрлі химиялық заттар үшін еріткіш ретінде белгілі өнеркәсіптік процестерде қолданылады.



2 Химиялық синтез

Күрделі органикалық қосылыстардың синтезінде реакция ортасын (еріткіш) ретінде қызмет етеді.



$$R{-}Br + R'{-}OH \xrightarrow[t^\circ,\ \text{катализатор}]{\text{1,4-диоксан}} R{-}O{-}R'$$

3 Зертханалық және технологиялық қолдану

Кейбір жағдайларда химиялық және фармацевтикалық өндірістерде, сондай-ақ зертханалық жұмыстарда (басқарылатын жағдайларда) қолданылады.



Қауіпсіздік: **1,4-диоксан — улы, ықтимал канцерогенді зат.**
Тек тиісті қауіпсіздік талаптарын сақтай отырып қолданылады.