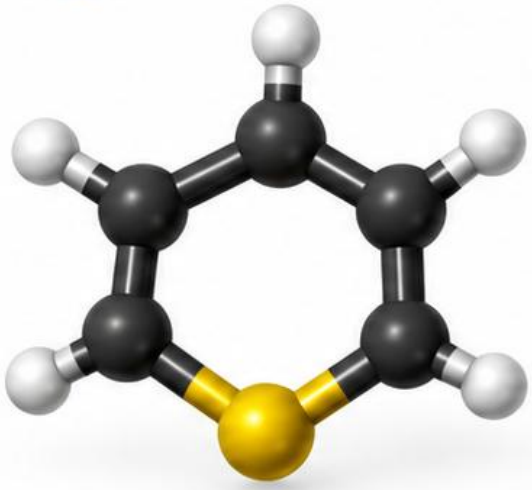
Күкіртті алты мүшелі гетероциклдер



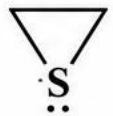
13-дәріс

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

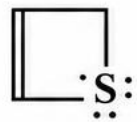
Күкіртті гетероциклді қосылыстар



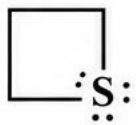
тиирен,
тиациклопропен



тиран,
этиленсульфид



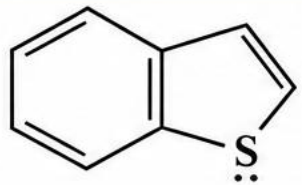
тиетин



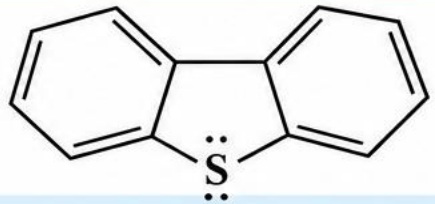
тиетан



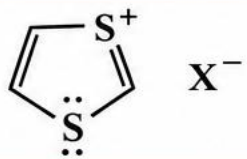
тиофен,
тиациклопентадиен



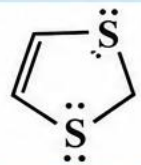
бензо[b]тиофен



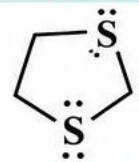
дибензотиофен



соли 1,3-дитиолия



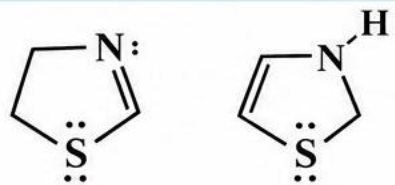
1,3-дитиол



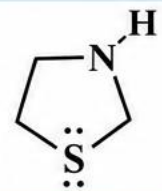
1,3-дитиолан



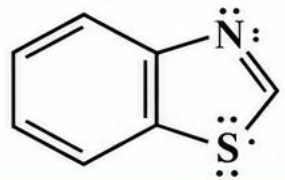
1,3-тиазол, тиазол



тиазолины

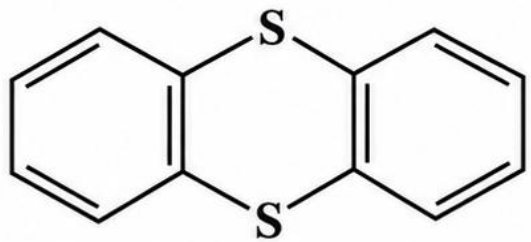


тиазолидин

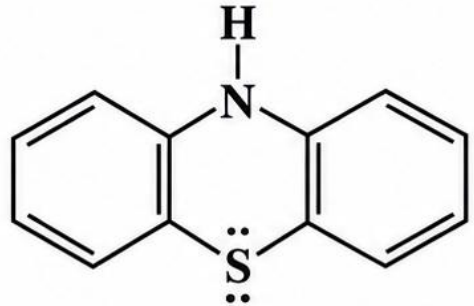


бензтиазол

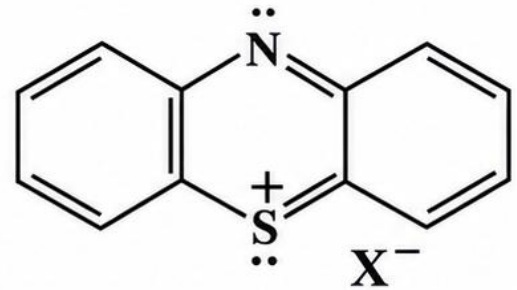
Күкіртті гетероциклді қосылыстар



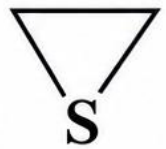
Тиантрен



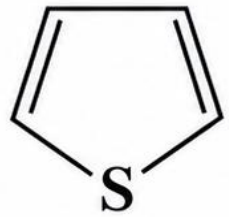
Фенотиазин
дибензо-4*H*-1,4-тиазин



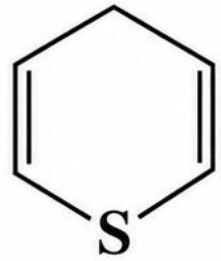
Фенотиазиний тұзы



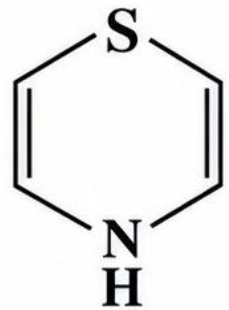
Тииран



Тиофен



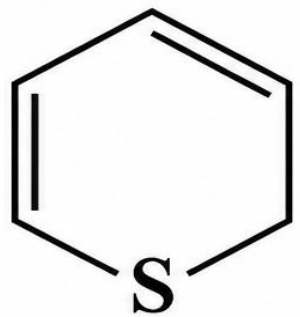
***4H*-тиопиран**



Тиазин

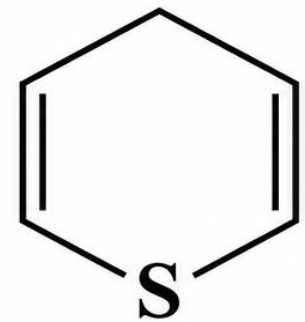
Тиопиран

α-тиопиран (2H)



Орынбасарланбаған және моноорынбасарлы туындылары ауада тұрақсыз, түсі қоюланады.

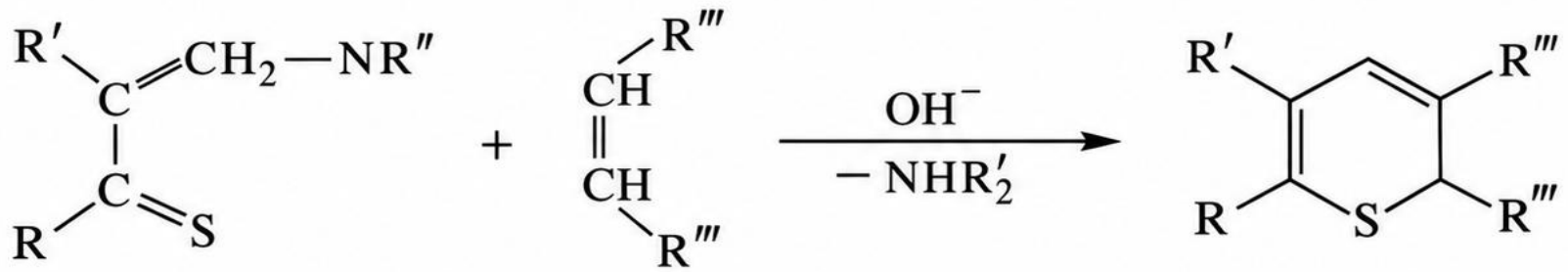
γ-тиопиран (4H)



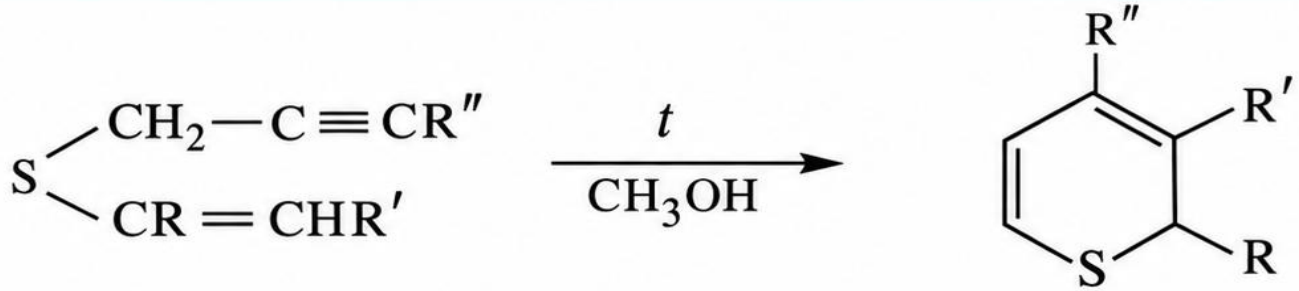
Ди- және полиорынбасқан туындылары тұрақты.

α–тиопиран және туындыларын синтездеу

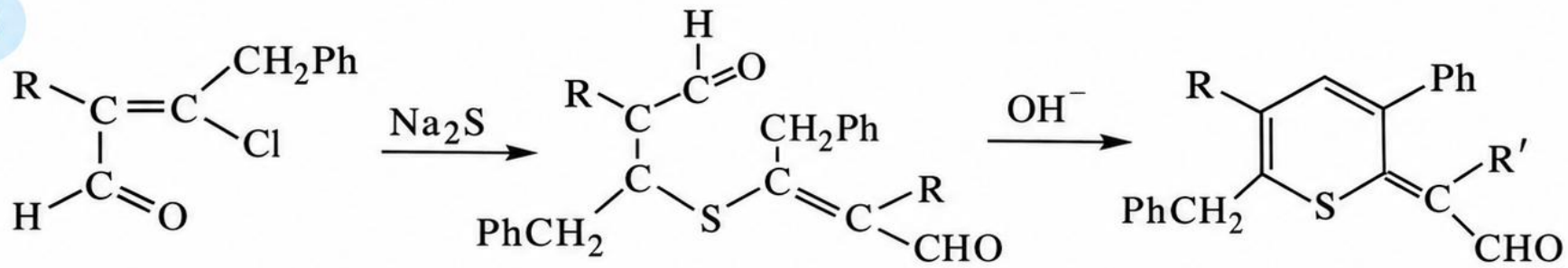
1



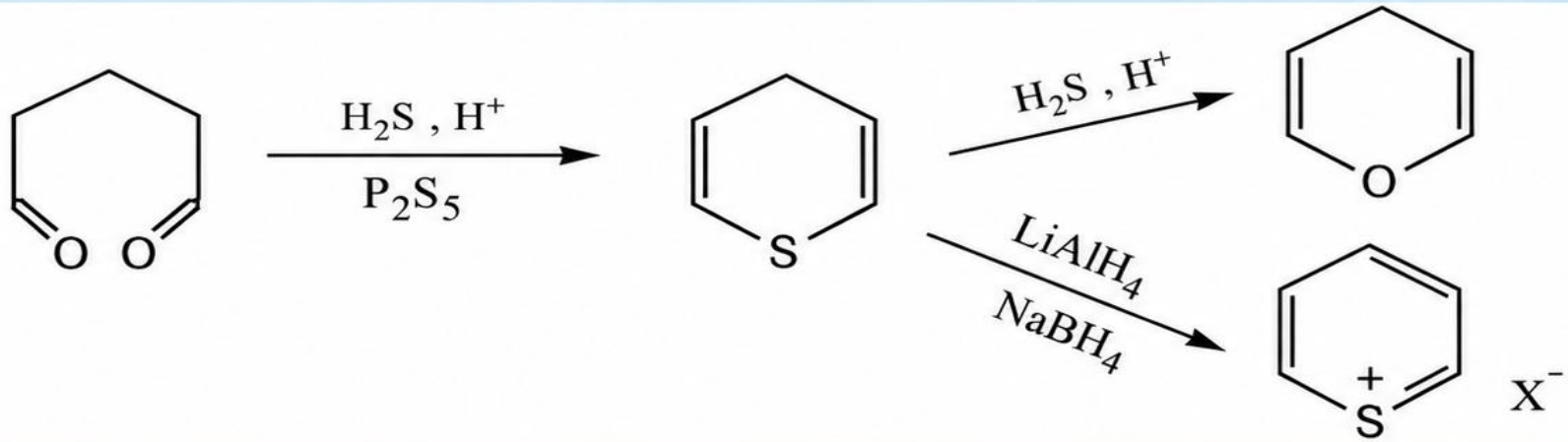
2



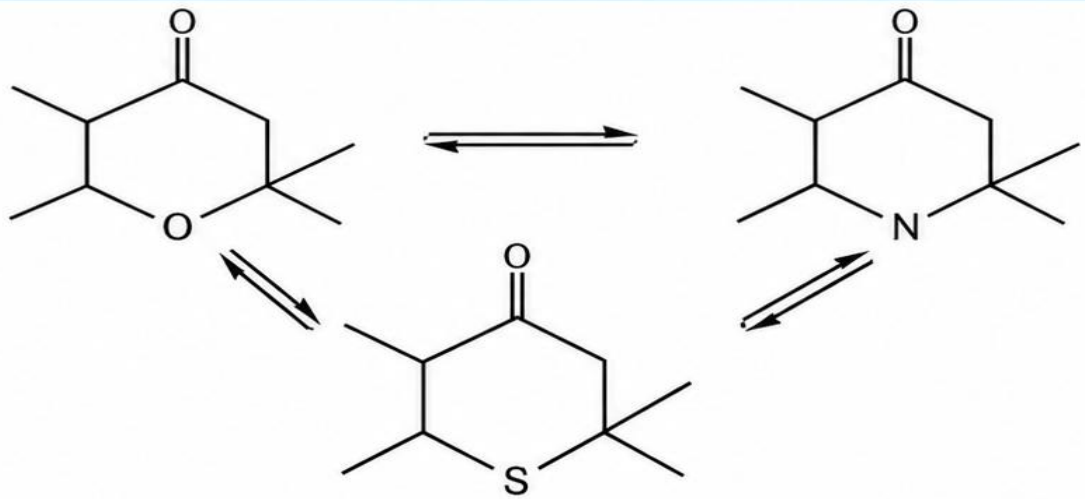
3



γ-тиопиран 1,5-дикарбонилді қосылыстармен әрекеттесіп, синтез нәтижесінде пиран және тиопирил тұздарын алады.

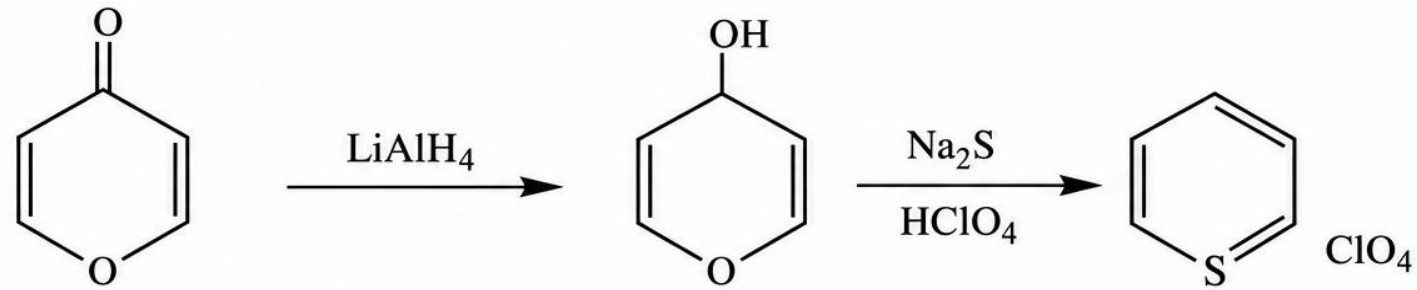


Тетрагидропиран-4-ти және 4-пиперидондарды күкіртсутекпен қанықкан сірке қышқылының сулы-метанолды ерітіндісінде қыздырғанда тетрагидротиопиран-4-ке айналады.

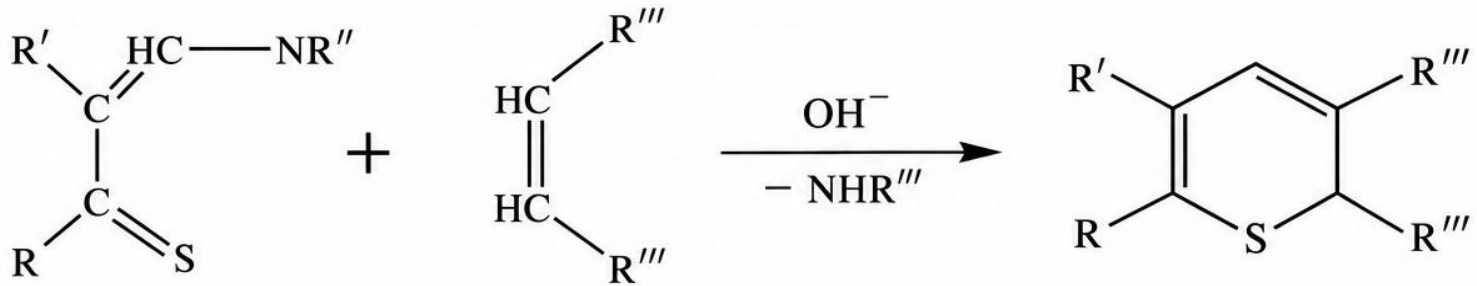


γ-тиопиран және туындыларының синтезі

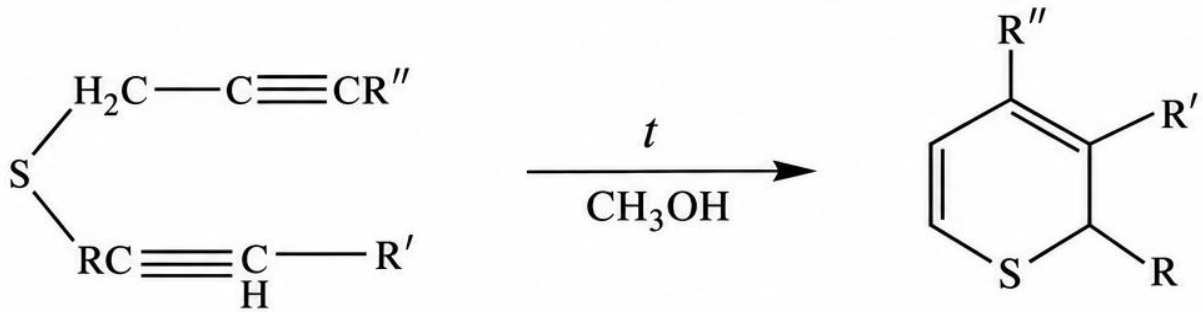
1



2

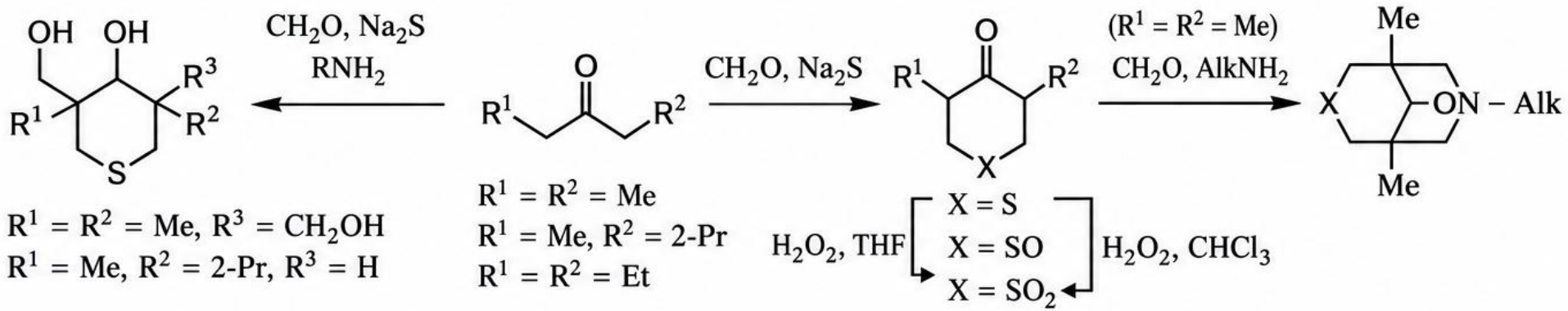


3

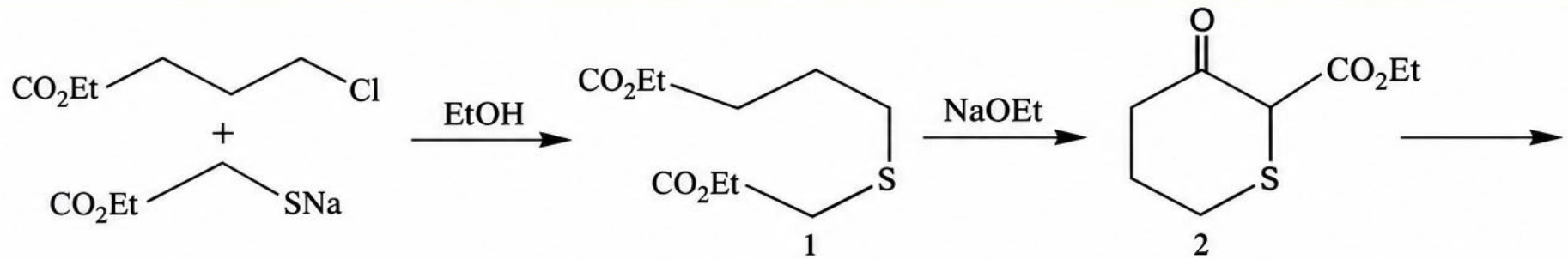


Манних реакциясы негізінде 3,5-диалкилтетрагидро-*4H*-тиопиран-4-он синтезі

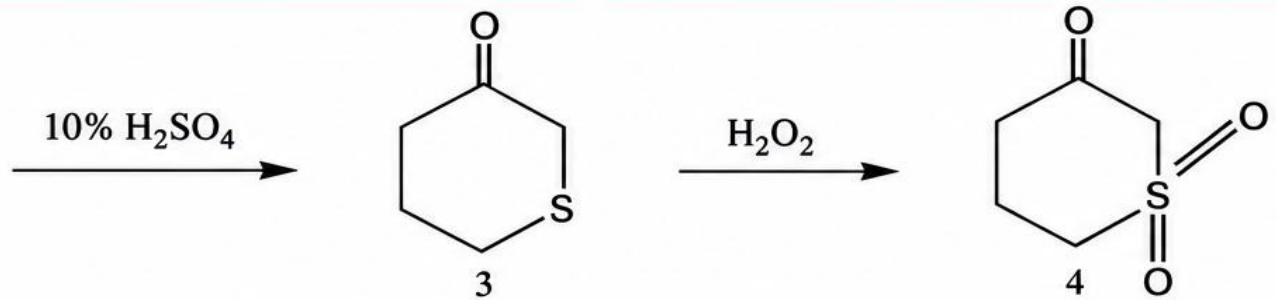
1



2

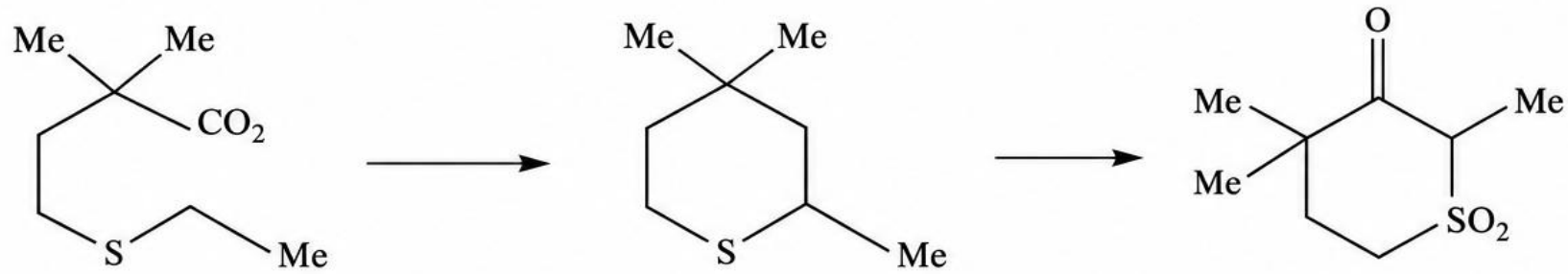


3

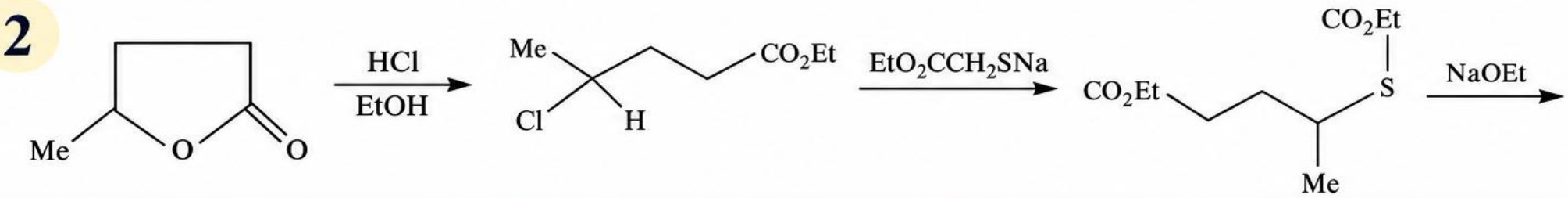


2,2-диметил-4-этилсульфанилбутан қышқылының метил эфирі сутек пероксидімен тотығып, сәйкес сульфонға айналады және орынбасқан дигидротиопиран-3-онның 1,1-диоксидін түзеді.

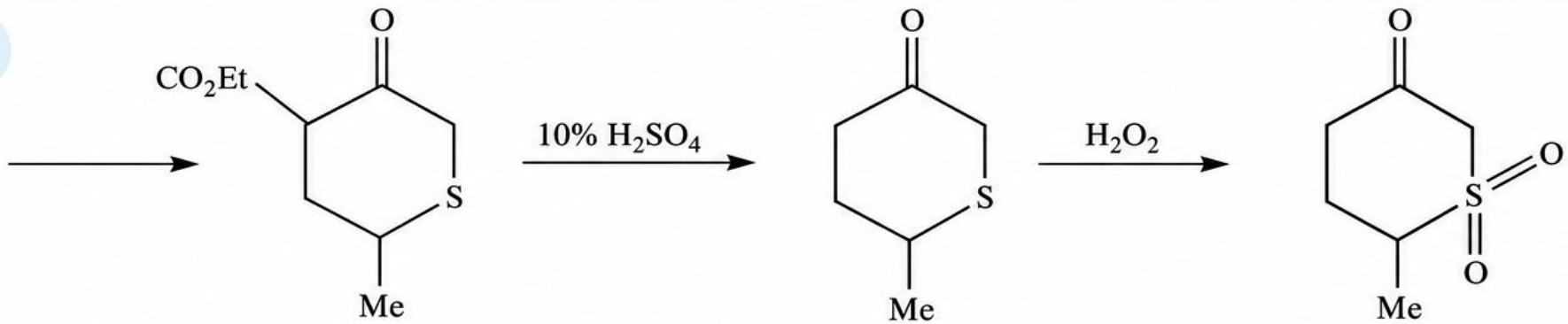
1



2

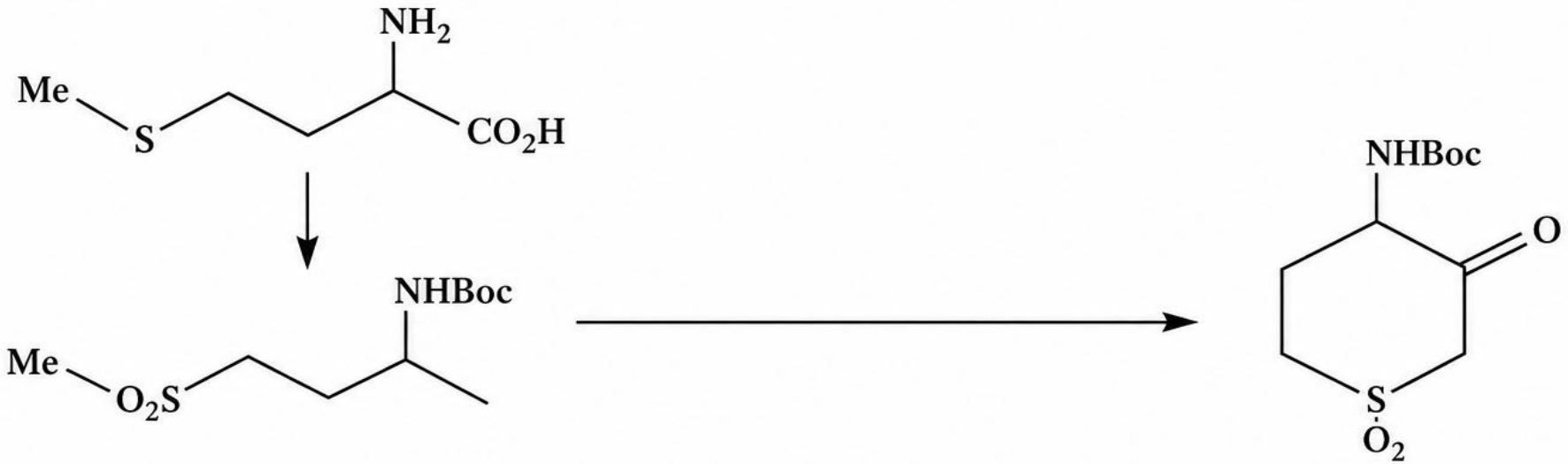


3

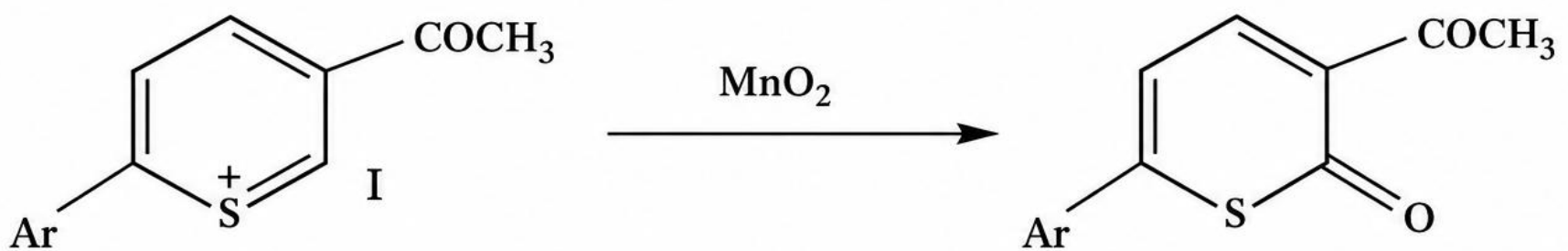


Тиопирандардың 1,1-диоксидтері тиопирандардың 1-оксидінің әртүрлі жағдайларда тотығуы арқылы алынған. Тиопиран-1,1-диоксидінің L-метиониннен және оның туындыларынан синтезі белгілі.

1

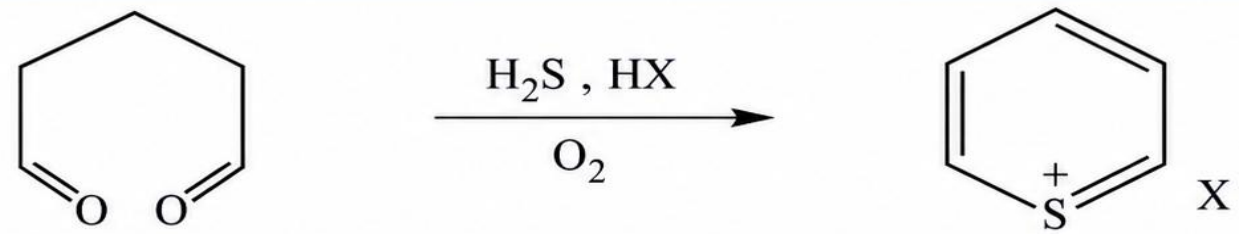


2

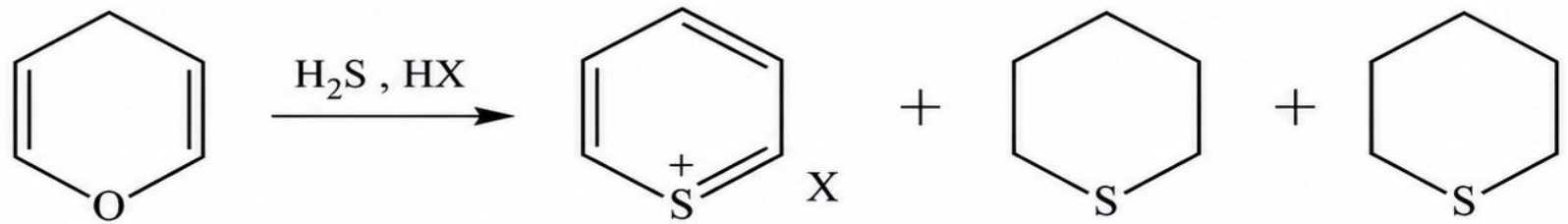


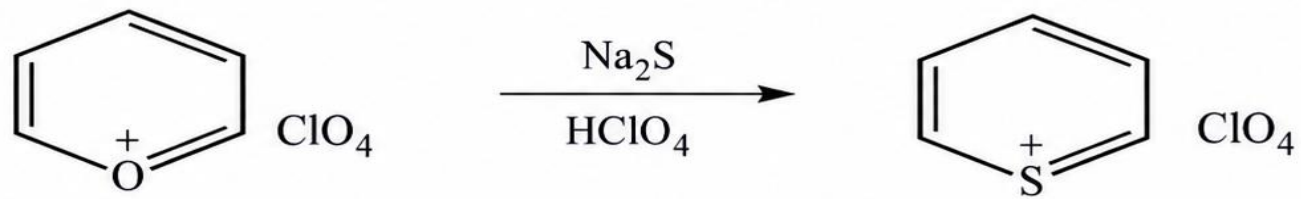
Тиопирил тұздарын 1,5-дикарбонил, пиран, пириллий және пиранның тұздары арқылы алынады

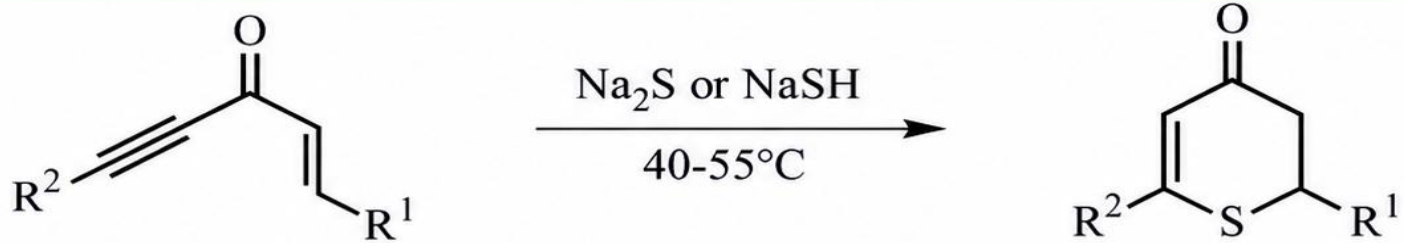
1



2

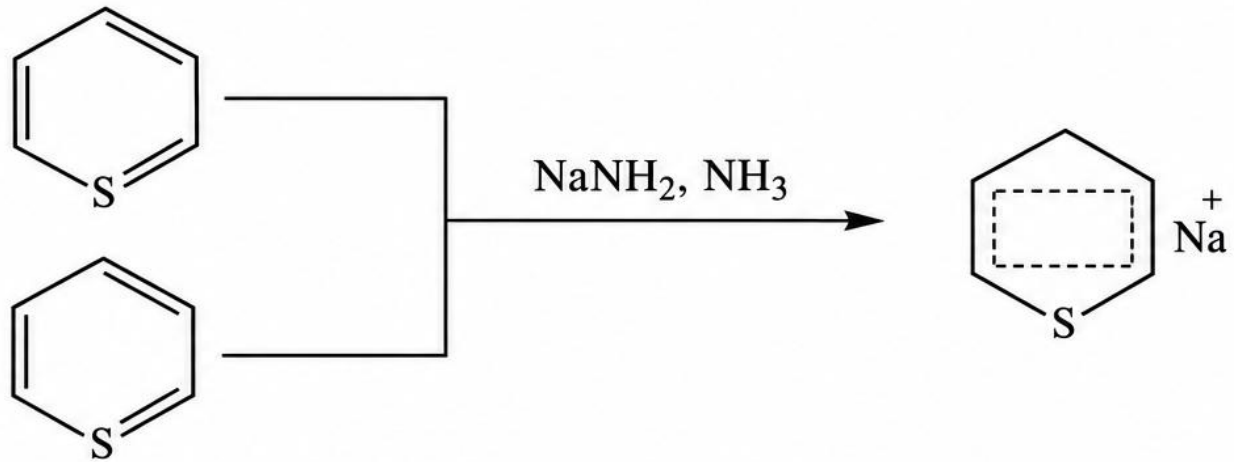


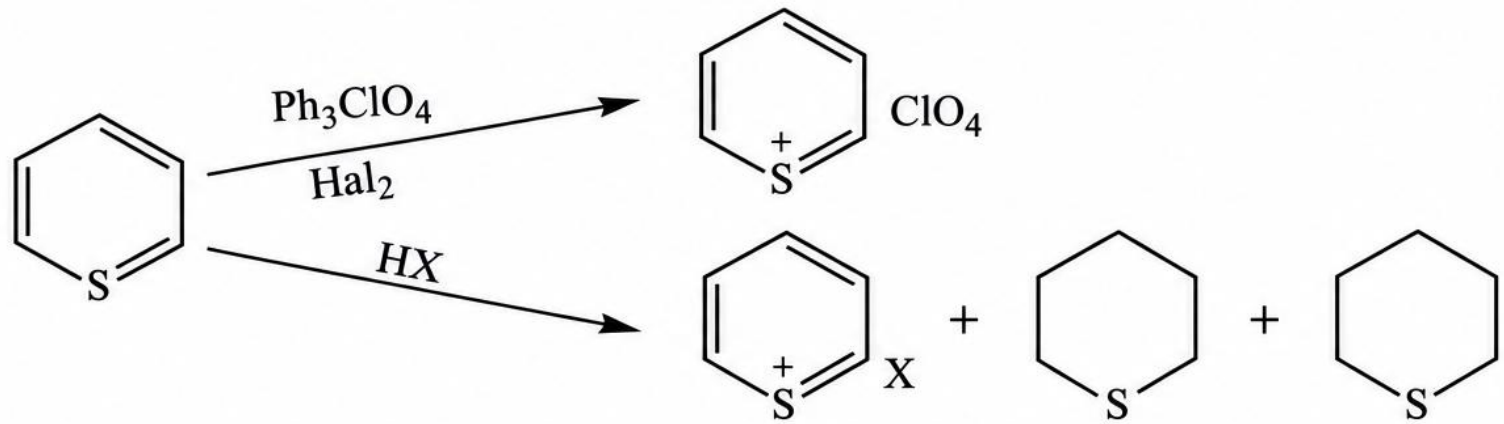




Химиялық қасиеттері

$NaNH_2$ пен сұйық NH_3 және бутиллитиймен ТГФ тұздар түзеді:

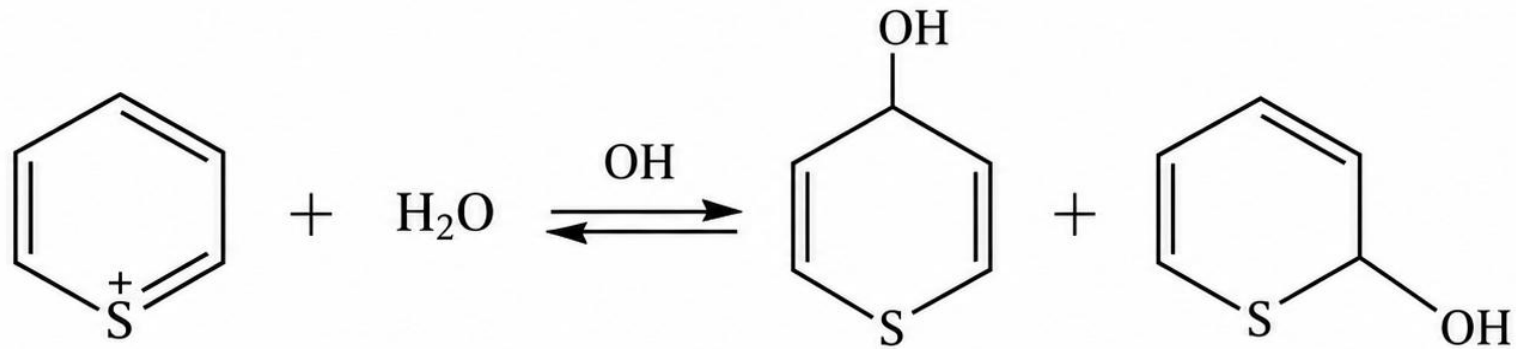




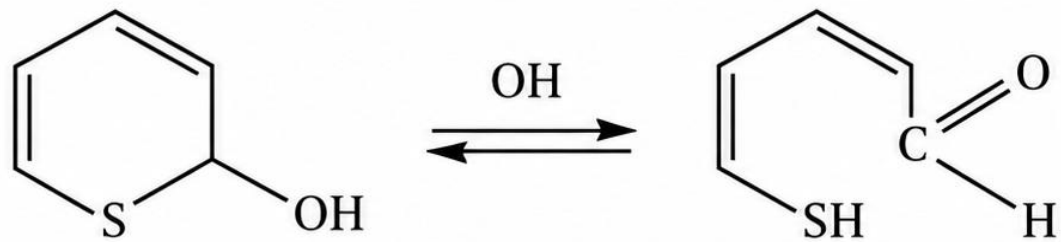
X = CF_3COO Cl Br I H_2PO_4 ClO_4 BF_4

Тиопирил тұздары – қатты, әрқашан боялған түрде болып келеді, бояу беру циклдегі орынбасарға және аниондарға байланысты. Тиопирил тұздары ароматты қосылыстарға ие болып келеді. Нуклеофилдермен жеңіл әрекеттесіп кетеді. Мысалы α, γ гидроксидион қалыпта шабуылдайды:

1

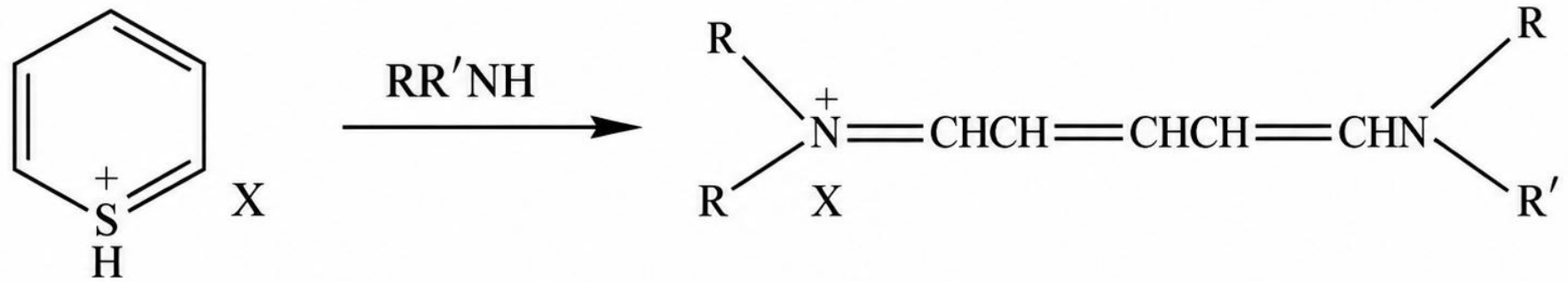


2

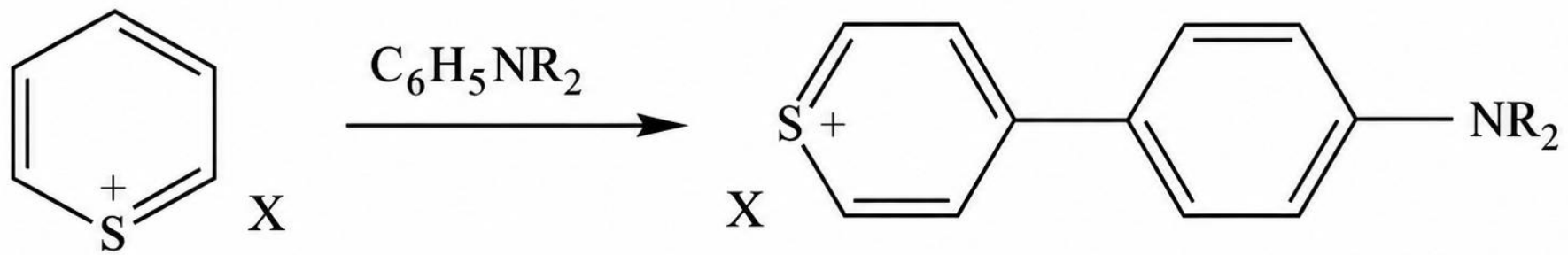


Тиопирил тұздарының алифатикалық аминдермен реакциясы α-қалыпта жүреді:

1



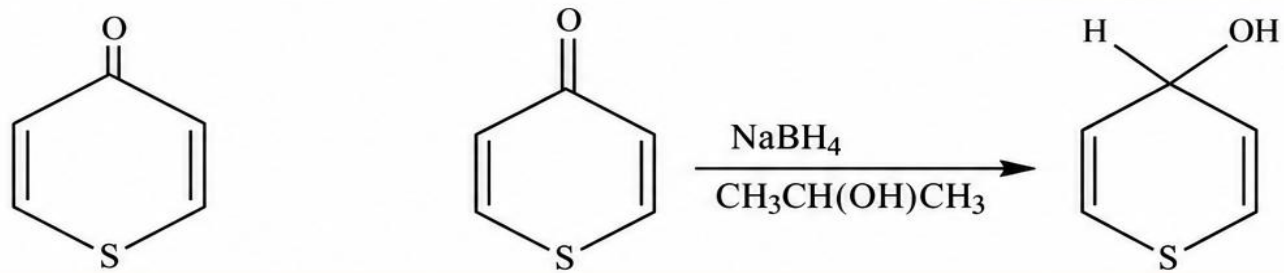
2



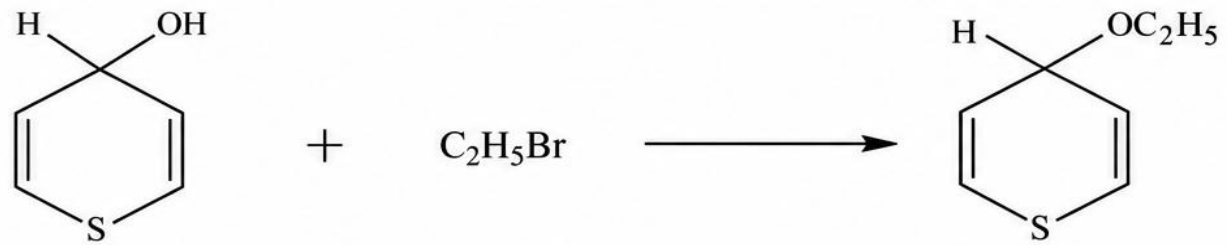
Тиопиран туындыларының тотықсыздануы және функционалдық топтарының түрленуі

$NaBH_4$ карбонил тобын гидроксил тобына дейін тотықсыздандырады; түзілген спирт алкилдеу және ацилдеу реакцияларына түседі.

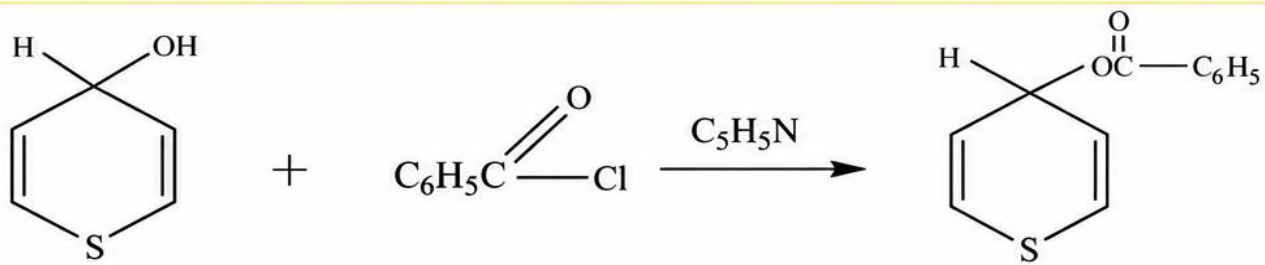
1



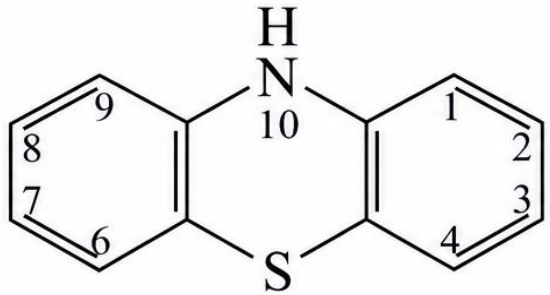
2



3



Фенотиазин (*10H*-фенотиазин, дибензо-1,4-тиазин, тиодифениламин, парадибензотиазин)

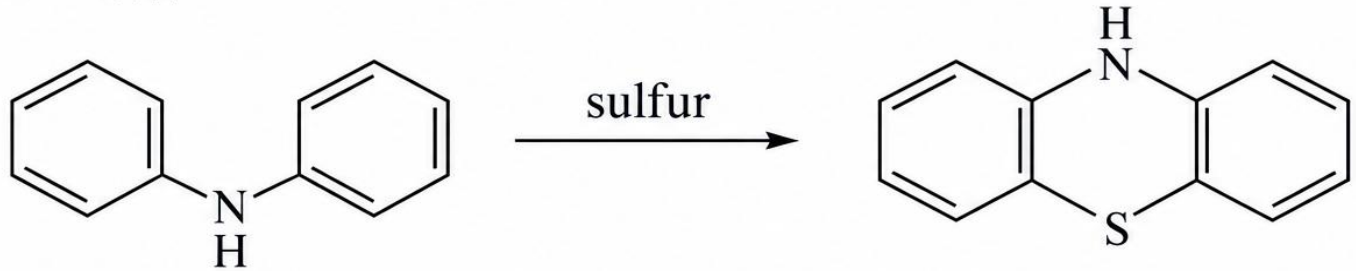


Қолданылуы

- инсектицид
- ветеринарияда
- медициналық және резеңке өндірісінде антиоксидант

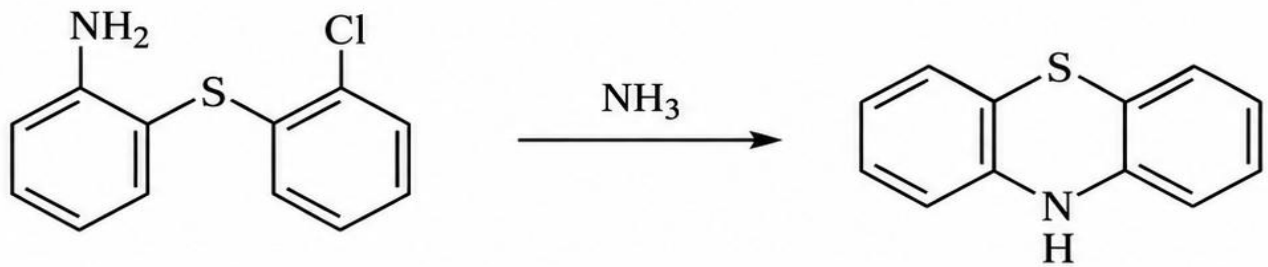
Фенотиазин туындылары — антихолинергиялық (диэтазин), нейролептикалық (аминазин), антигистаминдік (дипразин) немесе антиаритмиялық (этмозин) әсері бар дәрілік заттар, сондай-ақ бояғыштар.

Фенотиазинді алғаш рет **Бернтсен 1883** жылы дифениламинді күкіртпен қыздыру арқылы синтездеді.

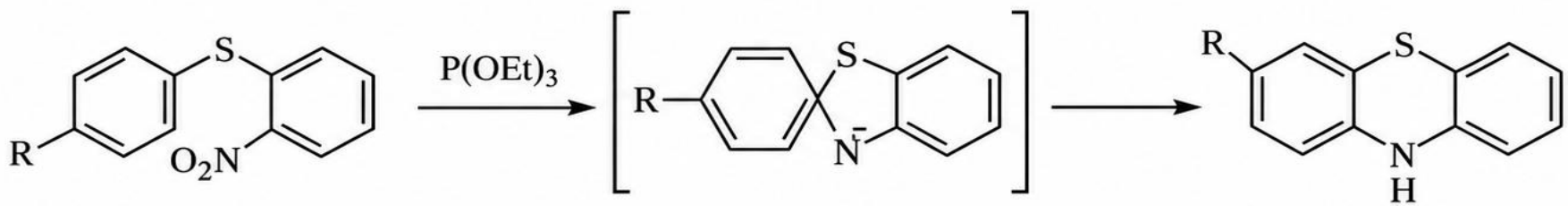


Фенотиазиннің синтезі

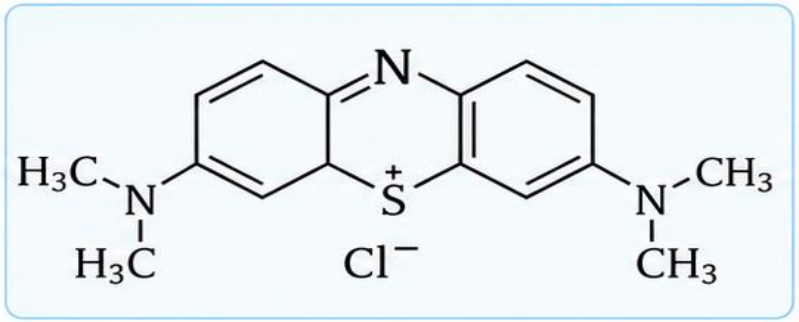
Дифениламинді күкіртпен 180–250 °С температурада жоғары қайнайтын еріткіште, I_2 немесе $AlCl_3$ қатысында қыздыру арқылы фенотиазин алады. Фенотиазин мен оның туындыларын алудың жалпы әдісі — күшті негіздердің қатысуымен 2′-орынбасқан 2-аминодифенилсульфид туындыларын циклдеу.



Фенотиазиннің 3-орынбасқан туындылары о-нитродифенилсульфидтерді триэтилфосфитпен қыздыру арқылы алынады.



Метиленді көк бояуы





Қолданылуы

1. **Мақта** (таннин морданты бойынша) мен **жібекті** ашық көк түске бояйды, алайда бояуы жарық әсеріне төзімді емес, сондықтан тоқыма материалдарын бояу үшін метилен көгі қолданылмайды.
2. **Титриметрияда** химиялық индикатор ретінде қолданылады (pH = 10 кезінде Mg, Ca, Cd, Co^{2+}, Ni, Zn анықтауға арналған металлохромды индикатор; тотығу-тотықсыздану индикаторы — тотықсызданған түрі түссіз).
3. **Медицинада** антисептик және улану кезінде антидот ретінде қолданылады (цианидтер, көміртегі тотығы, күкіртсутек және т.б.).
4. **Биологиялық препараттарды** бояуға арналған микроскопиялық техникада.
5. **Қағазды** бояуға.
6. **Түрлі-түсті қарындаштар, сиялар** және **полиграфиялық бояулар** өндірісінде.

