

Лекція 15. Оксирани

Мета: ознайомитись із будовою оксиранив, їх ізомерією та номенклатурою; розглянути основні джерела й методи синтезу епоксисполук; засвоїти фізичні та хімічні властивості оксиранив; набути уявлення про особливості їх застосування.

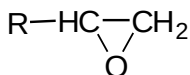
План

1. Загальна характеристика оксиранив.
2. Методи добування.
3. Хімічні властивості.
4. Застосування та біологічна роль оксиранив.

Основні терміни та поняття: епоксигрупа, α -оксиди, епоксидування, надкислоти, реакції приєднання, синтез Дарзана, епоксидні смоли, монооксигенази.

1. Загальна характеристика оксиранив.

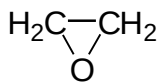
Оксирани за номенклатурою IUPAC називаються також α -оксидами, епоксидними сполуками.



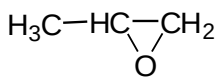
Загальна формула:

До їх складу входить тричленний цикл, який містить Оксиген.

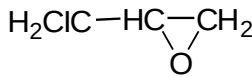
Представники оксиранового ряду:



етиленоксид (епоксиметан);



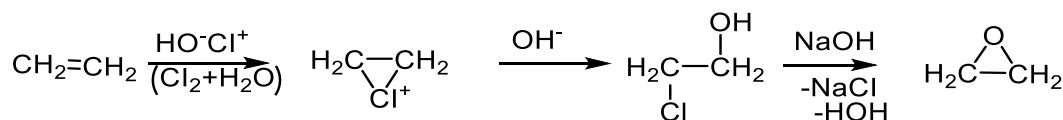
пропіленоксид (2-метилоксиран);



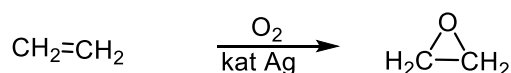
2-хлорометилоксиран (епіхлорогідрин),

2. Методи добування:

1) Галогеногідридний:

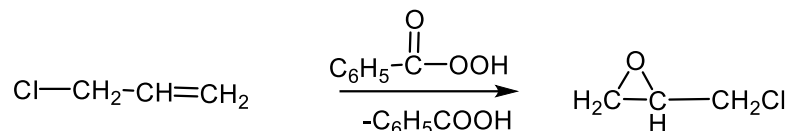


2) окиснення олефінів киснем повітря:



Ця реакція протікає під дією $\text{kat} - \text{Ag}$. Для промислових цілей епоксидують пропілен і бутілен. Під час їх епоксидування утворюються також продукти ще більш глибокого окиснення.

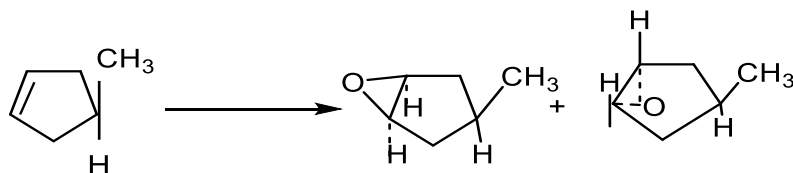
3) а) окиснення олефінів пероксикислотами:



Як пер оксикислоти використовують пероксимурашину та пероксиоцтову кислоти. Ця реакція під дією надкислот протікає відносно легко при температурі 0°C – 50°C . Механізм епоксидування залежить від асоціатів пероксикислот.

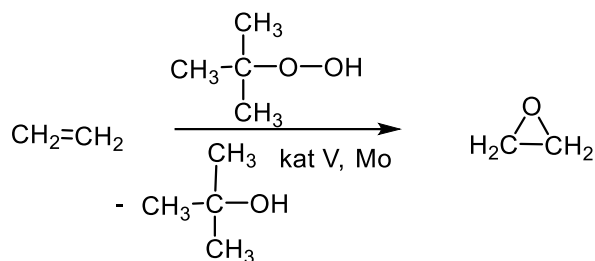
Алкени, які знаходяться у **цис**-конформації, відповідно утворюють **цис-епокси**ди; при **транс**-конформації – **транс-епокси**ди. Це пов'язано з тим, що 2 зв'язки (C–O) виникають одночасно.

Епоксидування циклоалкенів за допомогою надкислот призводить до епоксиду з атомом Оксигену з менш екранованого боку циклічної системи.



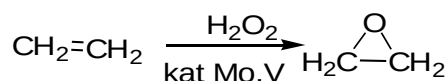
Присутність електронно-донорної групи при подвійному зв'язку сприяє епоксидуванню; електронно-акцепторні групи уповільнюють цю реакцію.

б) епоксидування алкілпероксидгідридами:



Повинні бути стійкі каталізатори: сполуки Молібдену, Ванадію, Титану та інших металів зі змінною валентністю. Наприклад, комплекс Ti (IV) з естерами винних кислот.

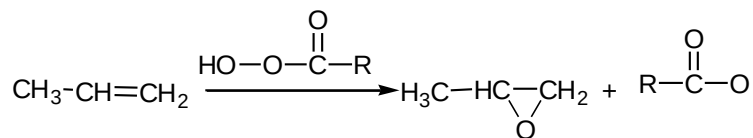
в) епоксидування алкенів неорганічними пероксикислотами (in situ);



kat: солі молібдену (Mo), вольфраму (W), ванадію (V).

Епоксидний агент – неорганічна пероксикислота, яка утворюється в результаті нуклеофільної атаки пероксиду водню на центральний атом каталізатора. Пероксид водню використовується для окиснення в лужному середовищі полярного подвійного зв'язку, що спряжений із карбонільною групою.

4) спряжене окиснення олефінів та альдегідів:

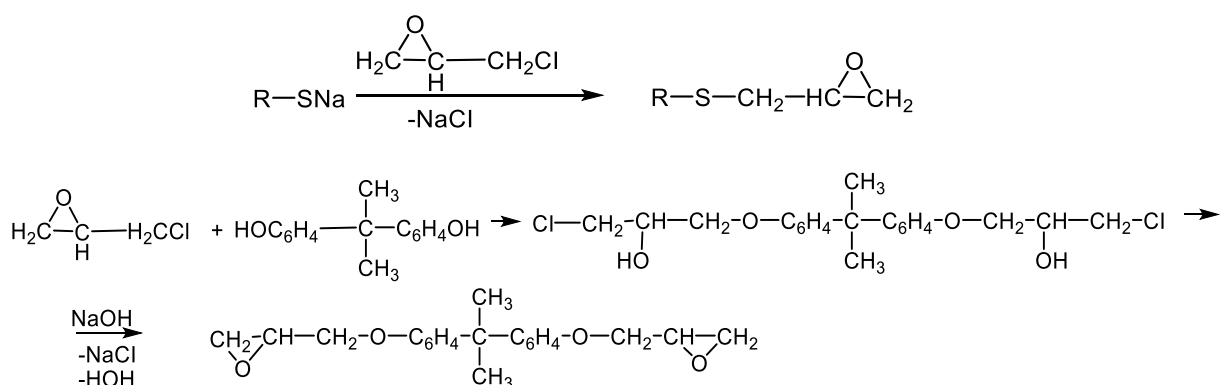


Реакція протікає під дією кисню повітря, яка на I стадії зумовлює окиснення альдегіду.

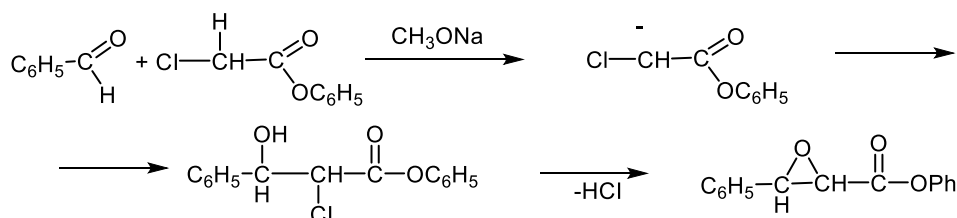
5) алкілювання нуклеофільних реагентів епіхлоргідрином та іншими галогеноалканами, які містять в алкільному радикалі епоксидний цикл.

Наприклад, реакція епіхлоргідрину з поліфункціональними спиртами, фенолами, амінами, кислотами, меркаптанами.

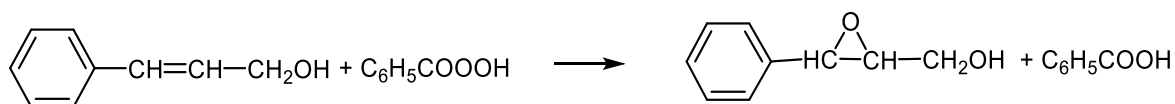
Використовують для синтезу різноманітних полімерів:



б) конденсація альдегідів з естерами монохлороцтової кислоти (синтез Дарзана):



1) ферментативне епоксидування:



Монооксигенази – ряд ферментів, які можуть асимілювати молекулярний кисень й окиснювати органічні речовини (олефіни).

4. Хімічні властивості.

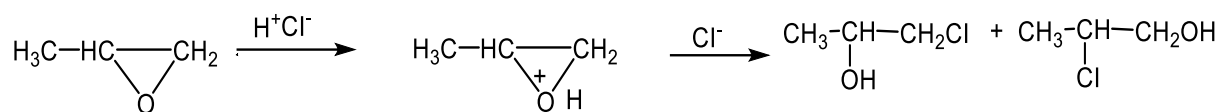
Присутність кисню ще більш посилює реакційну здатність.

Відхилення валентного кута від найбільш вигідної тетраедричної структури.

Існує певна аналогія поведінки оксиранив та олефінів.

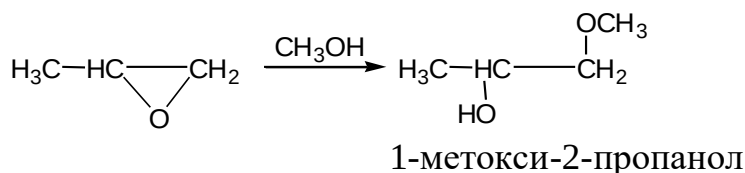
Оксиранам найбільш характерні реакції приєднання електрофільного та нуклеофільного реагентів; полімеризації, відновлення:

1) електрофільне приєднання (A_E) ($HNaI$, HCN , H -кислоти та кислоти Льюїса):



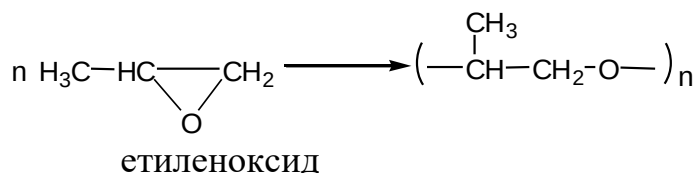
2) нуклеофільне приєднання (A_N) (H_2O , спирти, $NH-R$, C_6H_5OH , карбоксильні сполуки):

Каталізують кислоти: H^+A^- . Як кат може виступати така слабка кислота, як вода або спирт. Направлене розкриття епоксидного циклу залежить від структури субстрату та природи каталізатора. При основному каталізі нуклеофіл атакує менш заміщений стеричний, більш доступний атом Карбону.

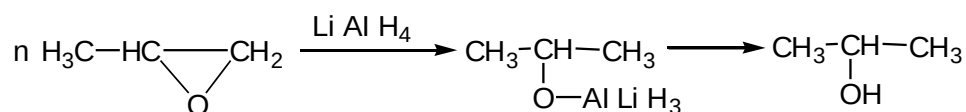


У багатьох випадках реакція йде як за I, так і за II механізмом.

3) полімеризація (у першу чергу відбувається для нижчих представників):

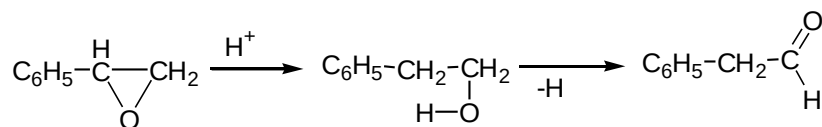


1) відновлення:

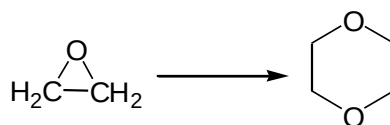


5) ізомеризація оксиранив під впливом H - і L -кислот.

Протікає найчастіше при замісниках, які стабілізують карбонієвий іон (алкільні, фенільні радикали, галогени);



6) димеризація:



4. Застосування та біологічна роль оксиранив.

Найбільш практичне значення мають етиленоксид і пропіленоксид; їх використовують із такою метою: синтез ПАВ, етиленгліколю, поліетиленгліколю.

Епіхлорогідрин – використовується для синтезу епоксидних смол.

Ди- та триепоксидні сполуки використовуються для виробництва епоксидних композицій.

Як стабілізатор поліхлорвінілу використовують соєве масло.

Біологічна роль. До складу ферментативних систем входять монооксигенази (наприклад, P₄₅₀).

Епоксидування Карбон-карбонових зв'язків (найчастіше подвійних) у біологічному середовищі зумовлює як метаболічну детоксикацію сполук, так і утворення токсичних інтермедіатів. Біологічна роль епоксидів пов'язана з їх реакційною здатністю алкілювати нуклеофільні групи: -ОН, -SH, COOH, -NH-R, -C=C- у біомолекулах. Це призводить у багатьох випадках до порушення генетичного коду. У деяких випадках епоксиди спричиняють онкологічні захворювання – канцерогенна дія; водночас деякі з них гальмують їх розвиток. До канцерогенів відноситься хлорогідрин оксистеролу та ін.

Природні епоксиди: ювенільний гормон, екдизон – контролюють ріст та розвиток комах.

Бомбікол – аттрактант – статевий феромон тутового шовкопряда.

Епоксидуванням отримують ліпоксигенази, циклооксигенази.

Питання для самоконтролю

1. Що являють собою оксирани? Яка інша їх назва?
2. Від чого залежить ізомерія оксиранив?
3. Чим пояснюється висока реакційна здатність епоксисполук?
4. Якого кольору оксирани?
5. Поясніть, яким чином добувають оксирани.
6. У які хімічні перетворення вступають оксирани?
7. Порівняйте реакційну здатність оксиранив та етиленових вуглеводнів.
8. Що утворюється при димеризації епоксиду?
9. Розкрийте біологічне значення епоксисполук.

Тести

1. Епоксидами називаються сполуки, що містять:

- а) ROH;
- б) RCOOH;
- в) тричленний цикл;

г) чотиричленний цикл.

2. Оксирани – це похідні:

а) алкенів;

б) алкінів;