

Документ подписан простой электронной подписью
Информация о владельце:
ФИО: Локтионова Оксана Геннадьевна
Должность: проректор по учебной работе
Дата подписания: 21.11.2020
Уникальный программный ключ:
0b817ca911e6668abb13a5d426d39e5f1c11eabbf73e943d44a4851fda56d089

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Юго-Западный государственный университет»
(ЮЗГУ)

Кафедра фундаментальной химии и химической технологии



ТРИАЗИНЫ, ТЕТРАЗИНЫ

Методические указания к самостоятельной работе по курсу
«Химия гетероциклических соединений» для студентов
направления подготовки 04.04.01 «Химия»

Курск 2020

УДК 547.873

Составитель: Л.М. Миронович

Рецензент:

Кандидат химических наук, доцент С. Д. Пожидаева

Триазины, тетразины: Методические указания к самостоятельной работе и практическим занятиям по курсу «Химия гетероциклических соединений» для студентов направления подготовки 04.04.01 «Химия» / Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: Л.М. Миронович. Курск, 2020, 18 с. Библиогр.: 18 с.

Методические указания предназначены для углубленного изучения химии гетероциклических соединений, имеющих в своем составе три или четыре атома азота в шестичленном цикле курса «Химия гетероциклических соединений» для студентов очной формы обучения, а также преподавателей, научных сотрудников, аспирантов и инженеров кафедры фундаментальной химии и химической технологии

Методические указания соответствуют требованиям программы, утвержденной учебно-методическим объединением по курсу химия для студентов направления подготовки 04.04.01 «Химия».

Текст печатается в авторской редакции

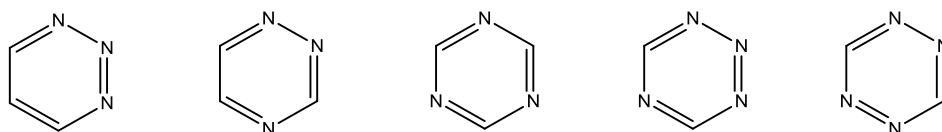
Подписано в печать 21.02.20. Формат 60x84 1/16
Усл.печ.л. 1,21. Уч.-изд.л. 0,95. Тираж 50 экз. Заказ 99. Бесплатно.
Юго-Западный государственный университет.
305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94

СОДЕРЖАНИЕ

	с
1 Краткие теоретические сведения	4
2. Тестовые задания.	11
Литература.	18

КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

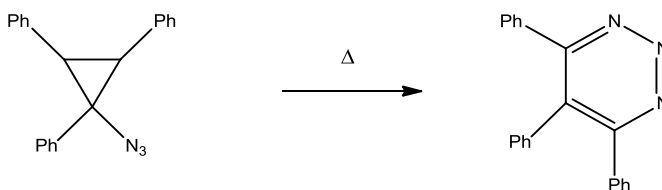
Широко представлены шестичленные гетероциклические соединения с тремя атомами азота в кольце, имеющие название азины. Структура азинов представлена следующими формулами:



1,2,3-триазин 1,2,4-триазин 1,3,5-триазин 1,2,3,5-тетразин 1,2,4,5-тетразин

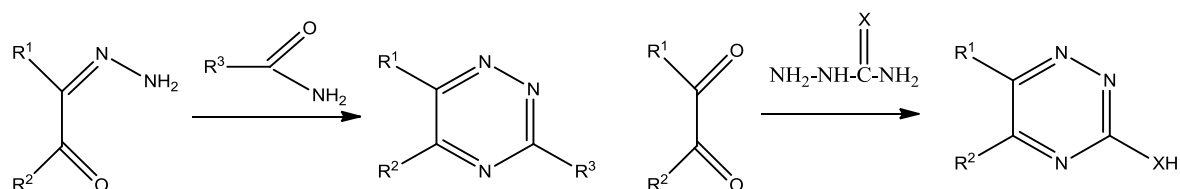
Названия азинов в системе Ганча-Видемана строятся следующим образом. Природу гетероатома отображают в префиксе аза-(N); размер цикла составляет корень –ин–(шесть). Мера насыщенности определяется суффиксами –ин (ненасыщенный цикл), –пергидро, –ин (насыщенный цикл). Число гетероатомов одного элемента обозначается в названии префиксами ди–, три–, тетра– и др. Нумерацию атомов в цикле ведут с верхнего крайнего атома азота к ближайшему атому азота.

Общим методом получения замещенных алкил-, арил-1,2,3-триазинов является термическая перегруппировка циклопропенилазидов. Следует обратить внимание на то, что азиды взрывоопасны. Из 1,2,3-трифенилциклопропенилазида термолизом получено первое производное 1,2,3-триазина – 4,5,6-трифенил-1,2,3-триазин.



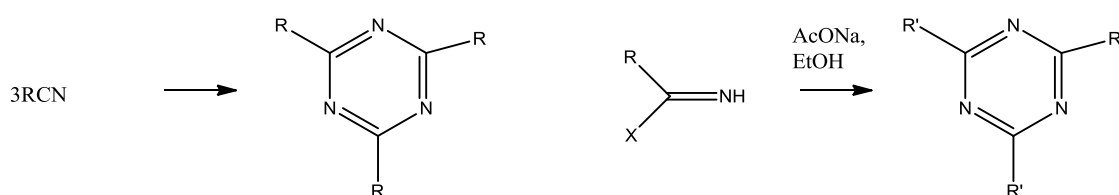
Классическим методом получения алкил(арил)-1,2,4-триазинов является конденсация моногидразонов α -дикарбонильных соединений с амидами при нагревании в спиртовой среде.

3-Меркапто(гидрокси, амино)-5-R¹-6-R²-1,2,4-триазины получают конденсацией α-дикарбонильных соединений с производными гидразина (аминогуанидином, семикарбазидом, тиосемикарбазидом) в щелочной среде при кипячении. В случае карбгидразида, тиокарбгидразида получают 4-замещенные 1,2,4-триазины. Использование α-кетокислот приводит к выделению производных 6-азаурацила.



Наиболее распространен метод получения незамещенного 1,3,5-триазина, основан на тримеризации синильной кислоты в присутствии катализатора (HCl). Методы получения производных 1,3,5-триазина можно разбить на две большие группы. К первой группе относят методы получения симметрично замещенных 1,3,5-триазинов, а ко второй группе относят методы получения несимметрично замещенных 1,3,5-триазинов.

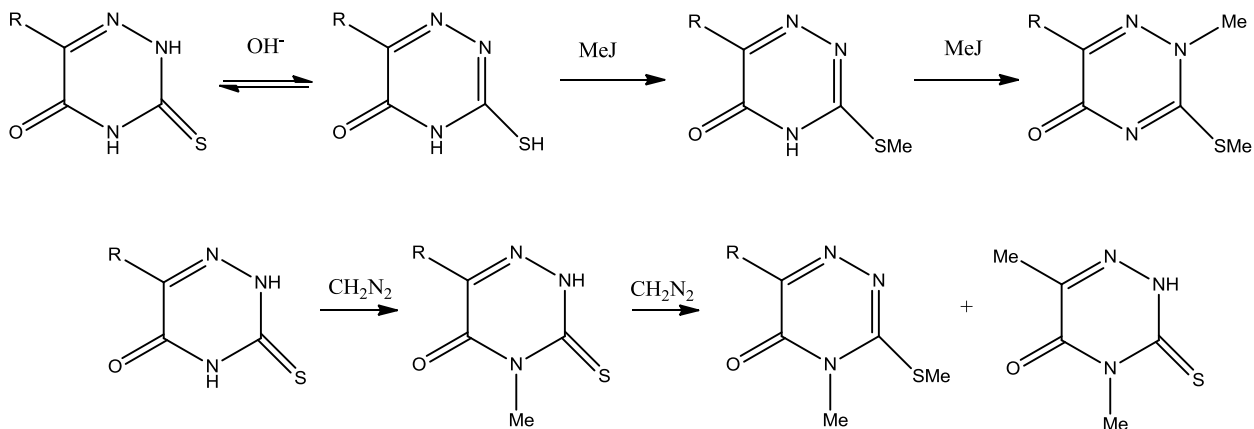
Основным методом получения симметрично замещенных 1,3,5-триазинов является тримеризация производных нитрила. Другой путь синтеза симметрично замещенных 1,3,5-триазинов заключается в циклоконденсации замещенных имидатов.



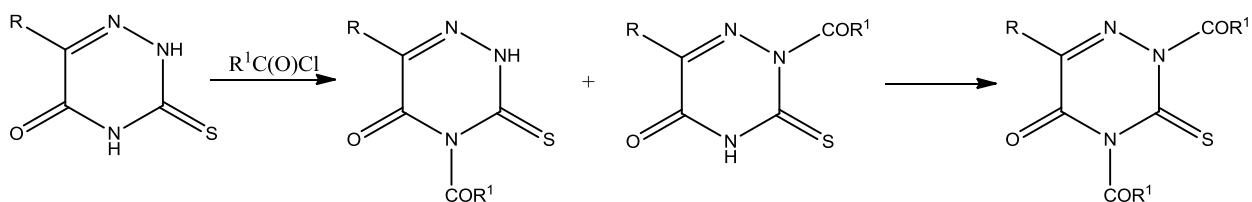
Методом получения несимметрично замещенных 1,3,5-триазинов служит тримеризация двух- или трех нитрилов, имеющих различные заместители. В случае тримеризации двух различных замещенных нитрилов получают смесь 4 различных 1,3,5-триазинов.

Для серусодержащих 1,2,4-триазинов, независимо от положения тиоксогруппы в триазиновом кольце характерна

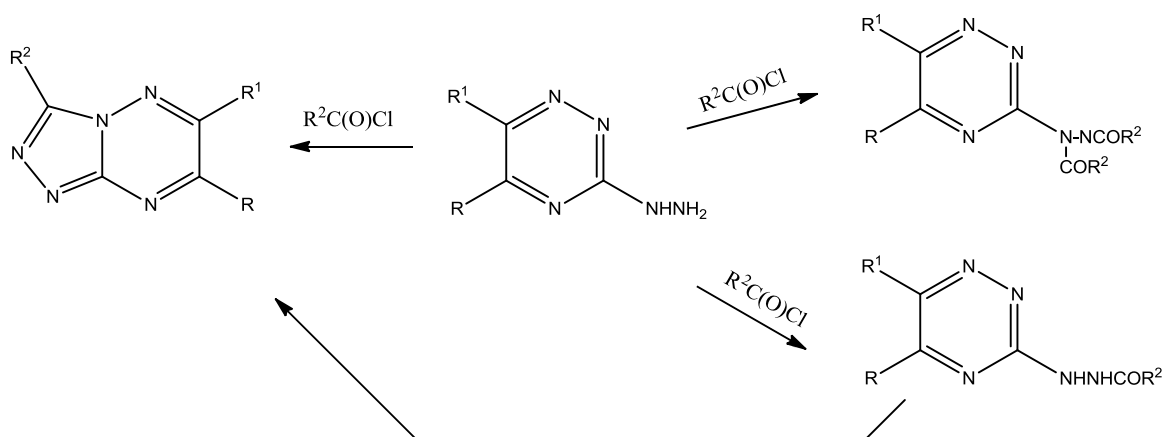
реакция алкилирования по тиоксогруппе (чаще всего проводят метилирование). Метилирование проводят йодистым метилом, диметилсульфатом в щелочной среде, diazometаном.



Для амино(гидразино)-1,2,4-триазинов, 3(5)-оксо-5(3)-тиоксо-1,2,4-триазинов, 3,5-диоксо(тиоксо)-1,2,4-триазинов характерны реакции ацилирования. В качестве ацилирующих агентов применяют уксусный ангидрид, галогенангидриды алифатических и ароматических кислот, арилсульфохлориды, кислоты. Ацилирование ангидридами кислот ведут в присутствии акцептора кислоты. Галогенангидридами чаще всего ацилируют в среде пиридина или инертных растворителей в присутствии триэтиламина.

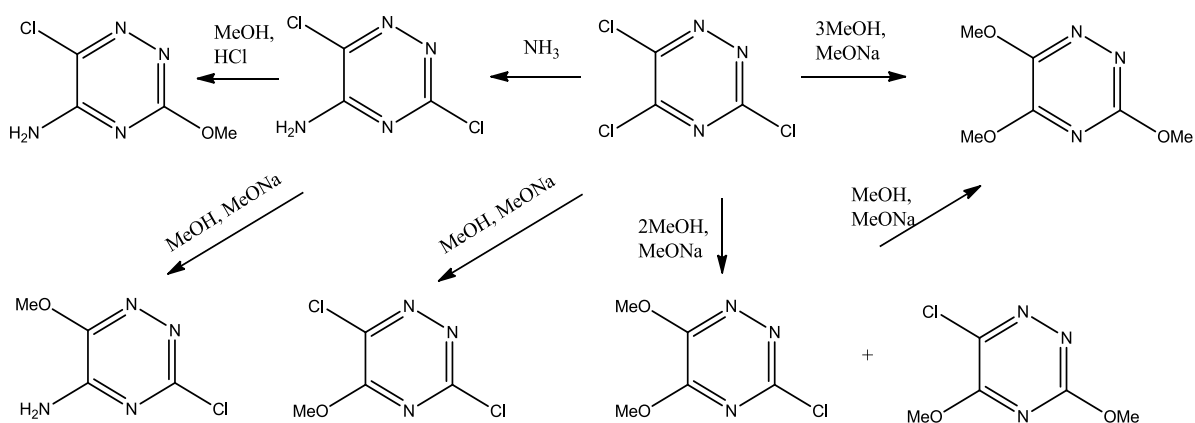


В случае гидразино-1,2,4-триазинов, наряду с моноацилированием по гидразиновой группе происходит

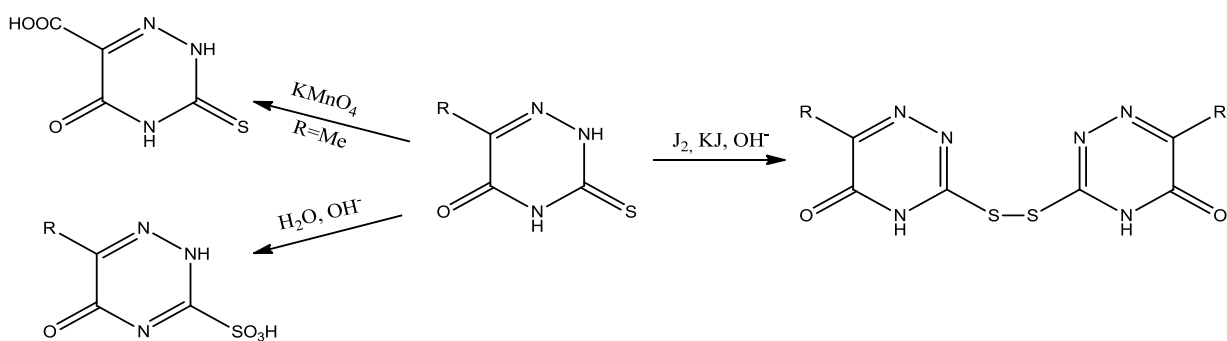


замыкание цикла по соседнему атому азота кольца (в зависимости от положения гидразиновой группы в кольце по атомам $N_{(2)}$, $N_{(4)}$ или $N_{(1)}$ триазинового кольца) с образованием соответствующих триазолотриазинов.

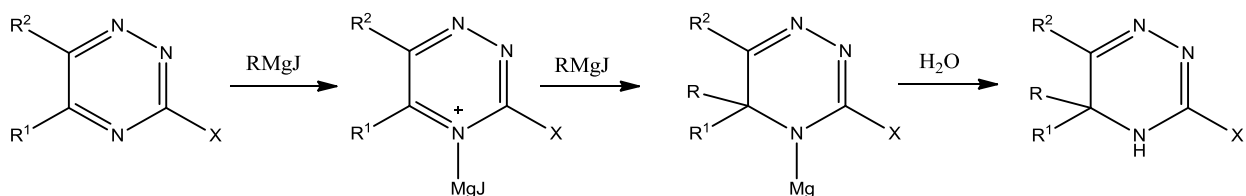
В химии 1,2,4-триазинов широко применяют реакции нуклеофильного замещения функциональных групп. Наиболее характерно нуклеофильное замещение галогена в триазиновом кольце. Галоген в триазиновом кольце легко замещается на амино-, метокси-, гидразино, метилмеркаптогруппы.



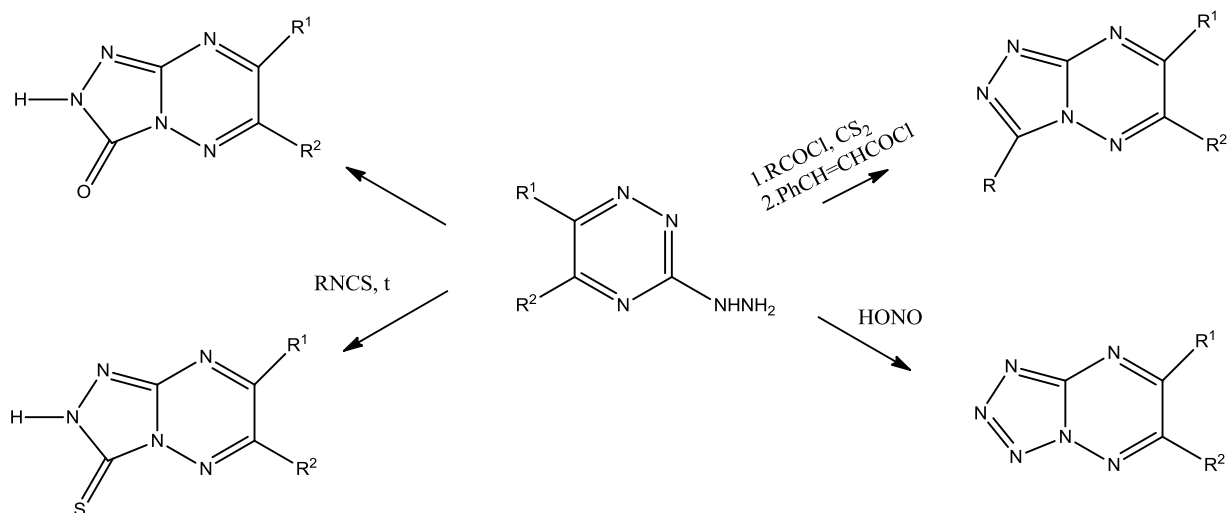
Производные 1,2,4-триазина подвергаются окислению. Продукты окисления зависят от природы окисляющихся групп. Окисление серусодержащих 1,2,4-триазинов, в зависимости от природы окислителя и условий проведения процесса, может привести к получению, дисульфидов, сульфокислот, сульфонов.



Реактив Гриньяра используют для восстановления 1,2,4-триазинов, имеющих в положении 3 триазинового кольца такие функциональные группы как алкил-, оксо-, тиоксо-, -метилмеркапто, которые не участвуют в процессе восстановления и приводят к образованию 4,5-дигидротриазинов.



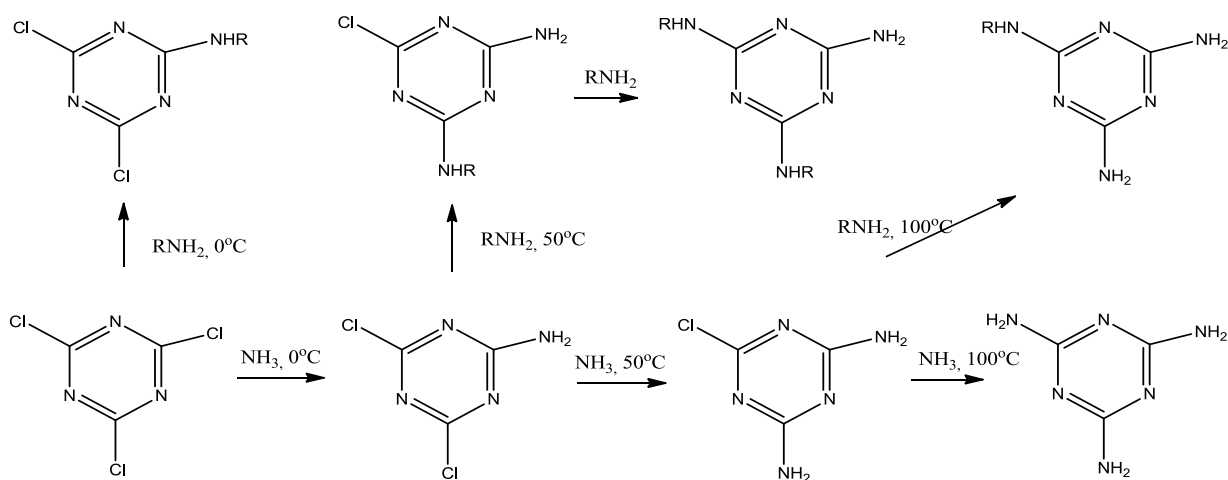
Наиболее характерно замыкание цикла для 1,2,4-триазинов, имеющих гидразиновую группу в гетероцикле.



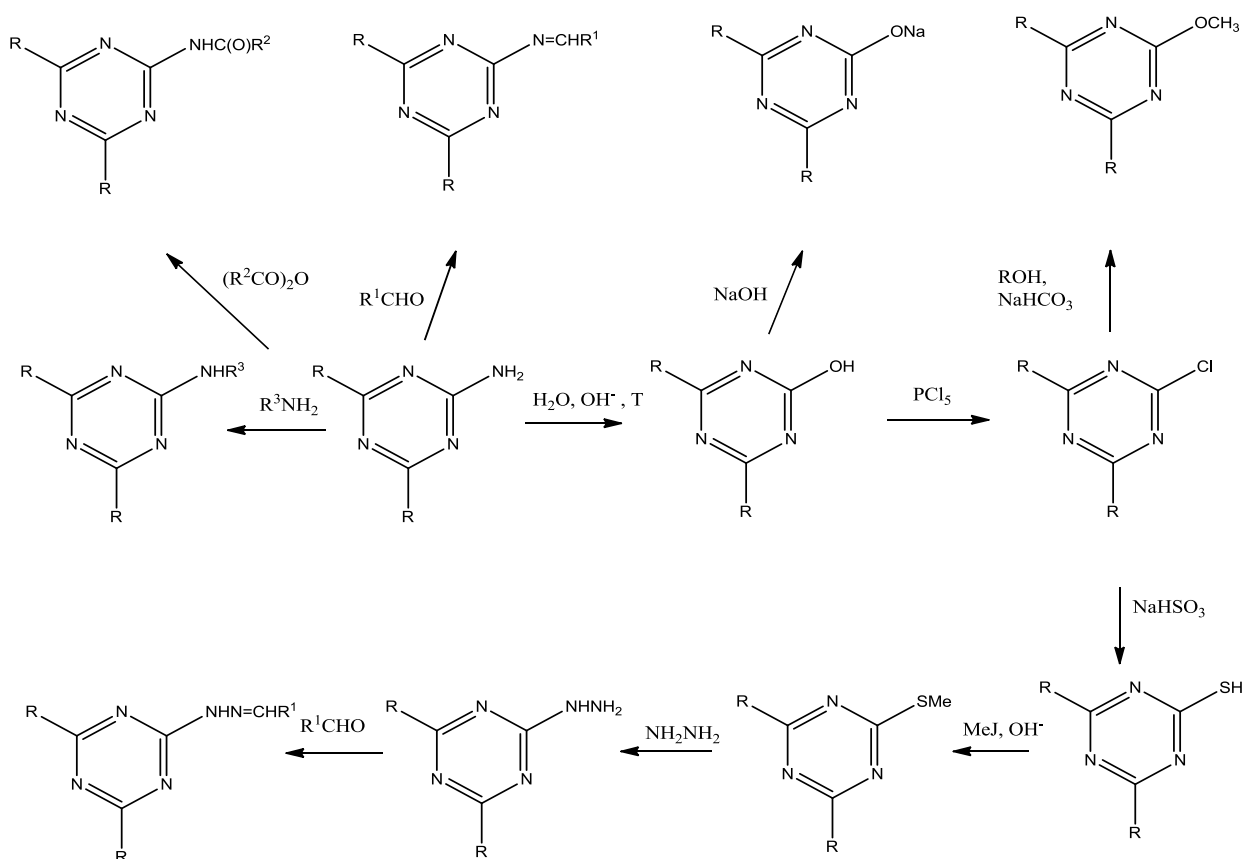
1,3,5-Триазин обладает основными и кислыми свойствами. Протонируется под действием сильных кислот по атомам азота кольца. В реакции электрофильного замещения незамещенный 1,3,5-триазин вступает с трудом. Сульфирование 1,3,5-триазина

приводит к раскрытию цикла. Электрофильное нитрование 1,3,5-триазина проводят в кислой среде, что затрудняет прохождение реакции вследствие протонирования атомов азота кольца.

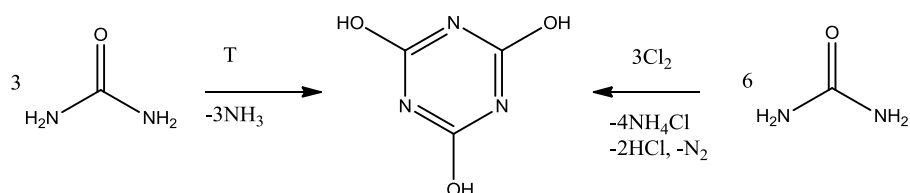
Нуклеофильное замещение наиболее характерно для замещенных 1,3,5-триазинов. Реакции нуклеофильного замещения атомов водорода, хлора, меркапто-, аминогрупп очень многочисленны и позволяют получить огромное количество несимметричных 1,3,5-триазинов. Интерес представляет 2,4,6-трихлор-1,3,5-триазин (цианурхлорид).



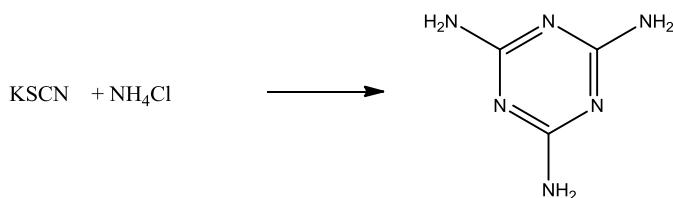
На примере 2-амино-4-R-6-R-1,3,5-триазина рассмотрим возможности синтеза производных 1,3,5-триазина, используя функционализацию групп.



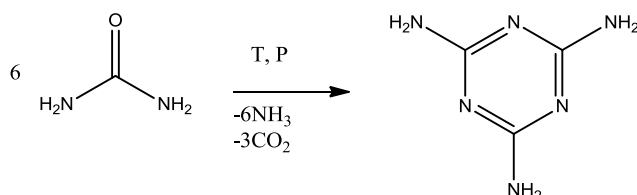
Циануровая кислота - кристаллическое вещество белого цвета. Плавится с разложением при $T > 360^{\circ}\text{C}$. Плохо растворима в воде, хорошо растворима в ДМФА, ДМСО, бензоле, но не растворима в ацетоне, спирте, диэтиловом эфире. Циануровая кислота кристаллизуется из воды с двумя молекулами кристаллизационной воды. Метод получения заключается в нагревании мочевины (Велер). Модификацией метода является обработка мочевины хлором при $T 130-140^{\circ}\text{C}$.



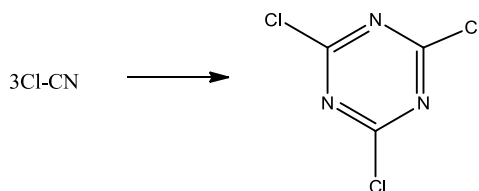
Меламин - бесцветные кристаллы, плавятся с разложением при 345°C , плохо растворим в воде, не растворим в органических растворителях. 2,4,6-Меламин впервые получен Ю.Либихом (1834 г) сплавлением тиоцианата калия с хлоридом аммония.



Современный промышленный метод получения меламина заключается в обработке мочевины при 350-450°C и давлении 50-200 Мпа.



Цианурхлорид – бесцветные кристаллы со слабым неприятным запахом и температурой плавления 146°C. Нерастворим в холодной воде, во влажном воздухе гидролизуется с образованием HCl. Получают классическим методом из хлорциана в присутствии катализаторов (кислот, оксидов, цеолитов).



Широкое применение находит меламина. Среди них выделяются меламиноформальдегидные смолы, которые нашли применение в качестве пластмасс, карбамидного клея, декоративных слоистых пластиков, лаков, для пропитки бумаги, картона и тканей, пластификаторов бетона и др. Циануровая кислота, цианурхлорид являются исходным сырьем для получения пестицидов ряда 1,3,5-триазинов. Многие производные 1,3,5-триазинов нашли применение в качестве физиологически активных веществ.

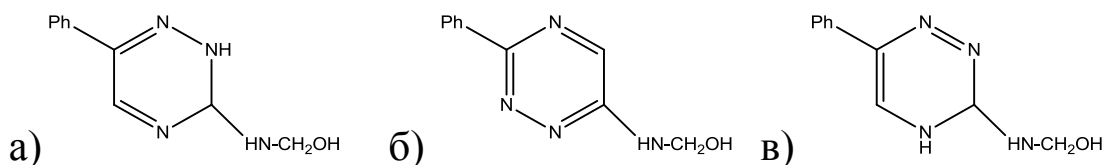
Замещенные 1,2,3-бензотриазины обладают выраженной фармакологической активностью. Некоторые производные применяют в промышленности в качестве красителей, антиоксидантов полимеров, стабилизаторов олефиновых

полимеров, пенообразующих агентов для синтетических волокон (наилон), вспенивающих агентов для термопластов.

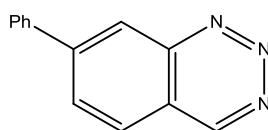
Производные 1,2,4-триазинов находят широкое применение в сельском хозяйстве, в качестве гербицидов и регуляторов роста растений, инсектицидов и фунгицидов. Практическое применение нашли производные 4-амино-1,2,4-триазина в качестве гербицидов. Для аналитического определения Fe, Co, Ni, Zn, Cr и др. металлов используют 3- и 5-замещенные 1,2,4-триазины. В качестве лекарственных препаратов применяют ламотриджин, цефтриаксон, реумицин, триазавирин.

Тестовые задания

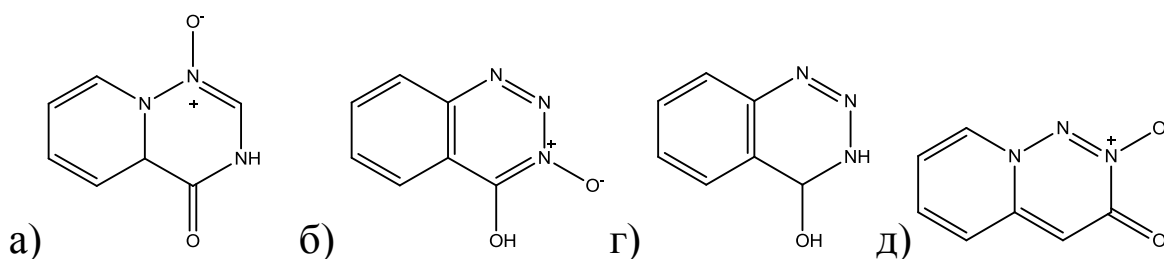
1. Название 3(гидроксиметиламино)-6-фенил-1,2,4-триазин соответствует формуле



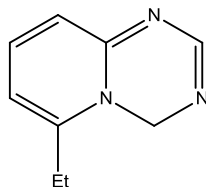
2. Назовите формулу, приведенную ниже, по номенклатуре ИЮПАК



3. Выберите соответствие названию 3-оксид-4-гидрокси-1,2,3-бензотриазин формуле, приведенной ниже

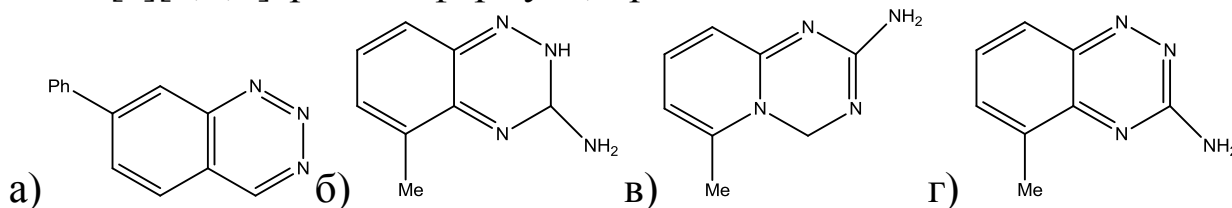


4. Выберите правильное название формулы, приведенной ниже

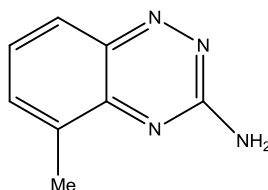


- а) 6-этилпиридо[1,2-d][1,3,5]триазин
 б) 6-этилпиридо[2,1-с][1,3,5]триазин
 в) 6-этил-4*H*-пиридо[2,1-б][1,3,5]триазин
 г) 8-этилпиридо[1,2-d][1,3,5]триазин

5. Выберите соответствие названия 3-амино-6-метил-2*H*,3*H*-бензо[е][1,2,4]триазин формуле, приведенной ниже



6. Соединение, приведенное ниже по номенклатуре ИЮПАК, носит название



7. Выберите соответствие правильного ответа утверждение, что незамещенный 1,2,4-триазин

- а) вступает в реакцию со щелочами
 б) не вступает в реакции электрофильного замещения
 в) обладает кислотностью
 г) образует соли с сильными минеральными кислотами, например, соляной кислотой

8. Выберите правильное утверждение, что 1,3,5-триазин

- а) не обладает ароматическими свойствами
 б) не вступает в реакции нуклеофильного замещения
 в) значения синглетов протонов атомов углерода имеют различные химические сдвиги в спектрах ЯМР ^1H
 г) все атомы азота находятся в sp^2 -гибридизированном состоянии

9. Выберите соответствие предложенных ответов неверному утверждению, что 3,5-диоксо-1,2,4-триазин:

- а) имеет атомы азота только пиридинового типа
- б) для него не характерна кето-енольная таутомерия
- б) он не обладает ароматичностью
- в) образует натриевые соли при действии едкого натра

10. Выберите верное утверждение, что 3-оксо-4-гидрокси-6-метил-1,2,4-триазин:

- а) является ароматической системой
- б) не вступает в реакцию с едким натрием
- в) для него характерна кето-енольная таутомерия
- г) имеет атомы азота пиррольного и пиридинового типа.

11. Выберите соответствие предложенных ответов правильного утверждения, что 2,4,6-триамино-1,3,5-триазин:

- а) является ароматической системой
- б) не вступает в реакции ацилирования
- в) нет правильного ответа
- г) присуща лактим-лактаминная таутомерия

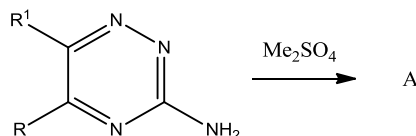
12. Мультиплет протонов в спектре ЯМР ^1H фенильной группы в 6-фенил-1,2,4-триазине расположен при

13. По приведенной схеме получают

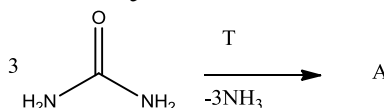


- а) меламина б) 6-азаурацил в) циануровую кислоту г) цианурхлорид

14. При метилировании диметилсульфатом производного 1,2,4-триазина, приведенного на схеме, получают

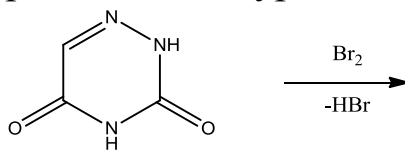


15. По приведенной схеме получают



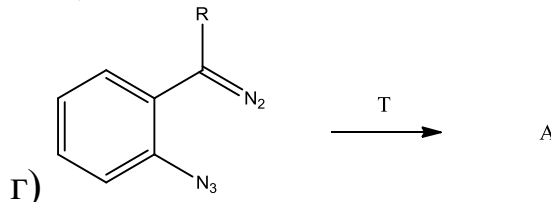
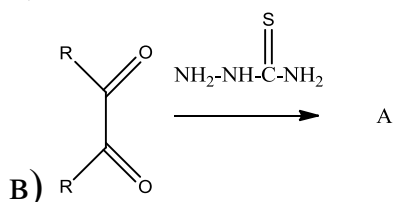
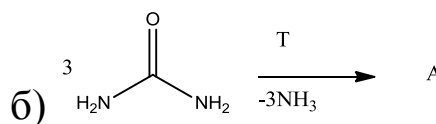
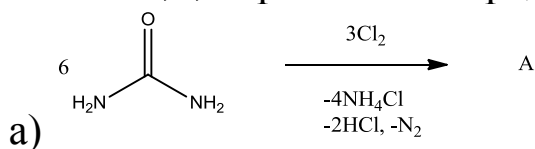
- а) меламина
в) циануровую кислоту
б) 6-азаурацил
г) цианурхлорид

16. В результате бромирования 6-азаурацила получают

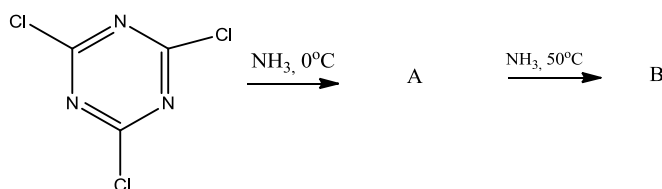


- а) 5-бром-6-азаурацил
в) 4-бром-6-азаурацил
б) 2-бром-6-азаурацил
г) 1-бром-6-азаурацил

17. Выберите правильную последовательность получения 3-тиоксо-5R-6R-2H-1,2,4-триазина из предложенных схем

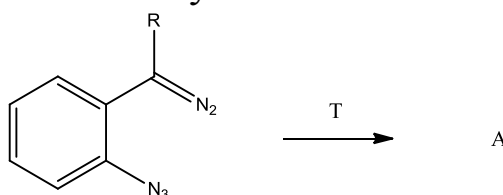


18. Выберите продукт, который получают по следующей схеме превращения



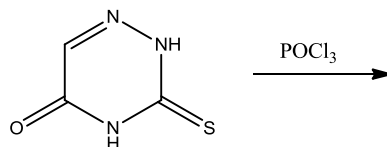
- а) 2-амино-4,6-дихлор-1,3,5-триазин
б) 2,4,6-трихлор-1,3,5-триазин
в) 2,4-диамино-6-хлор-2H-1,3,5-триазин
г) 2,4-диамино-6-хлор-1,3,5-триазин

19. По приведенной схеме получают

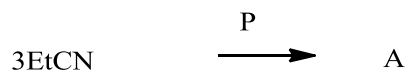


- а) 3-R-1,2,4-триазин
в) 6-R-1,2,3-бензотриазин
б) 2-R-1,3,5-триазин
г) 4-R-1,2,3-бензотриазин

20. Кипячение производного 1,2,4-триазина с избытком POCl_3 приводит к

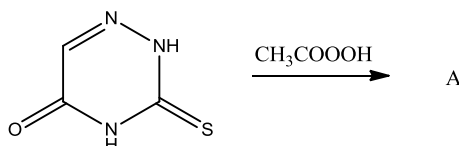


21. По приведенной схеме получают



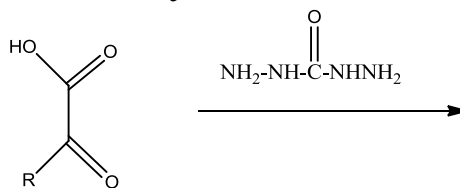
- а) 3,5,6-триэтил-1,2,4-триазин б) 4,5,6-триэтил-1,2,3-триазин
 в) 3,5,6-триэтил-4*H*-1,2,4-триазин г) 2,4,6-триэтил-1,3,5-триазин

22. При действии надуксусной кислоты на производное 1,2,4-триазина по схеме выделяют



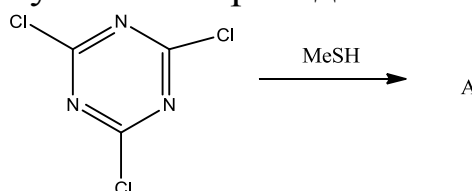
- а) 2-оксид-5-оксо-3-тиоксо-4*H*-1,2,4-триазин
 б) 5-оксо-2*H*,4*H*-1,2,4-триазин-3-сульфокислоту
 в) 5-оксо-4*H*-1,2,4-триазин-3-сульфокислоту
 г) 5-оксо-2*H*-1,2,4-триазин-3-сульфокислоту

23. По приведенной схеме получают



- а) 4-амино-6-*R*-3,5-диоксо-4*H*-1,2,4-триазин
 б) 4-амино-6-*R*-3,5-диоксо-2*H*, 4*H*-1,2,4-триазин
 в) 4-амино-6-*R*-3,5-диоксо-2*H*-1,2,4-триазин
 г) 4-амино-6-*R*-3,5-диоксо-1,2,4-триазин

24. Какой продукт получают по приведенной схеме



- а) 2-метил-4,6-дихлор-1,3,5-триазин

- б) 2,4,6-триметилмеркапто-1,3,5-триазин
- в) 2,4-диметил-6-хлор-1,3,5-триазин
- г) 2,6-диметил-4-хлор-1,3,5-триазин

25. При нитровании 1,3,5-триазина нитрующей смесью выделяют

26. Под действием оснований происходит раскрытие 1,3,5-триазинового цикла с получением

- а) формиата аммония
- б) формамидина
- в) нет правильного ответа
- г) аммиака и CO_2

27. При взаимодействии 2,4,6-трихлор-1,3,5-триазина с аммиаком при 50°C получают

- а) 2-амино-4,6-дихлор-1,3,5-триазин
- б) 2,4-диамино-6-хлор-1,3,5-триазин
- в) 2,4,6-триамино-1,3,5-триазин
- г) нет правильного ответа

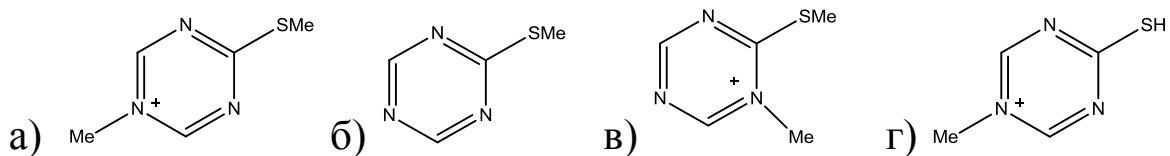
28. При взаимодействии 2,4,6-трихлор-1,3,5-триазина с аммиаком при 100°C получают

- а) 2-амино-4,6-дихлор-1,3,5-триазин
- б) 2,4-диамино-6-хлор-1,3,5-триазин
- в) 2,4,6-триамино-1,3,5-триазин
- г) нет правильного ответа

29. При взаимодействии 2,4,6-трихлор-1,3,5-триазина с этанолом в присутствии бикарбоната натрия при комнатной температуре получают

- а) 4,6-дихлор-2-этокси-1,3,5-триазин
- б) 6-хлор-2,4-диэтокси-1,3,5-триазин
- в) 2,4,6-триэтокси-1,3,5-триазин
- г) нет правильного ответа

30. Установите соответствие формулы из приведенных ниже утверждению, что оно образуется при метилировании йодистым метилом в водно-метанольном растворе щелочи 2-меркапто-1,3,5-триазина



Литература

1. Гетероциклические соединения. Т. 4 / Эльдерфилд Р. – М.: Издательство иностранной литературы, 1955. – 536 с.
2. Химическая энциклопедия. Т. 5 / Зефиоров Н. С. – М.: Большая российская энциклопедия, 1998. – 783 с.
3. Джоуль, Джон. Химия гетероциклических соединений [Текст]: учебник для вузов/ пер. с англ. канд. хим. наук Ф. В. Зайцевой и канд. хим. наук А. В. Карчава: под ред. проф., д-ра хим. наук М. А. Юровской.- 2-е изд. перераб. и доп. – Москва: Мир, 2012. – 728 с.
4. Сильверстейн Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений: Учебное издание / Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д. - БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 560 с.

5. Физико-химические свойства органических соединений [Текст]: справочник / под общ. ред. А. М. Богомольного. – М.: Химия: Колос, 2008. – 543 с.

6. Миронович Л.М., Промоненков В.К. Итоги науки и техн. ВИНТИ. Сер. Орг. Хим., 1990. Т.22. – 267 с.

7. Миронович Л. М. Гетероциклические соединения с тремя и более гетероатомами [Текст]: учебное пособие /Л. М.Миронович. – Изд-во "Лань", 2017. – 208 с. ISBN:978-5-8114-2613-3

8. Травень В.Ф. Органическая химия [Текст]: учебное пособие / В.Ф.Травень. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва: Бином. Лаборатория знаний», 2013. – Т.3 – 388 с. (учебник для высшей школы).

9. Суздалев, К. Ф. Основы химии гетероциклических соединений [Электронный ресурс]: учебное пособие / К. Ф. Суздалев. – Ростов-на-Дону: Таганрог: Издательство Южного федерального университета, 2018. – 104 с. – Режим доступа: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=561249>