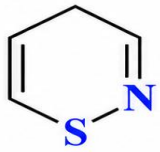
ҚҰРАМЫНДА ЕКІ ГЕТЕРОАТОМЫ БАР АЛТЫ МҮШЕЛІ ГЕТЕРОЦИКЛДІ ҚОСЫЛЫСТАР. ДИАЗИНДЕР

10-дәріс

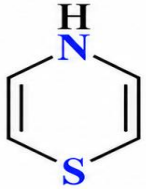
Дәріскер: х.ғ.к., доцент Бажықова К.Б.

Тиазиндер

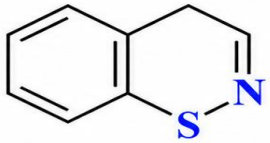
- **Тиазиндер** — құрамында **S** және **N** атомдары бар алты мүшелі гетероциклдер.
- Бензол сақинасымен конденсацияланған туындысы — **бензотиазин**.
- Дибензотиазиннің 4H-1,4-тиазинмен байланысты аналогы — **фенотиазин**.



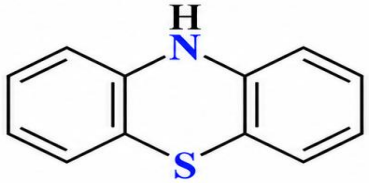
4H-1,2-тиазин



4H-1,4-тиазин



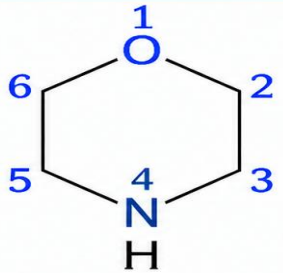
1,2-бензотиазин



Фенотиазин

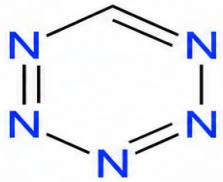
Морфолин

- **Морфолин** – екішілік аминдерге тән реакцияларға түседі.
- N атомынан электрон тығыздығын тартатын **O атомы** бойынша нуклеофильділігі мен негізділігі төмен.

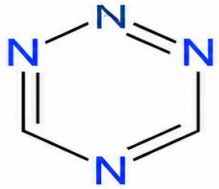


Морфолин

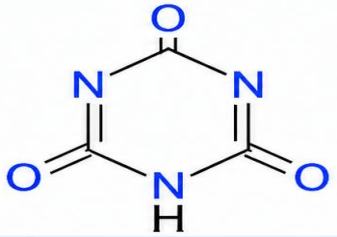
1,2,3,5-тетразин



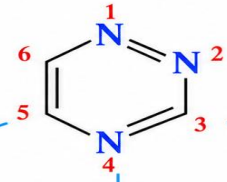
1,2,4,5-тетразин

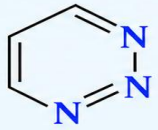


Цианур қышқылы

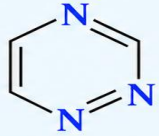


ТРИАЗИНДЕР

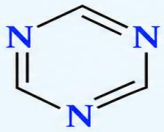




1,2,3-триазин
вициналды



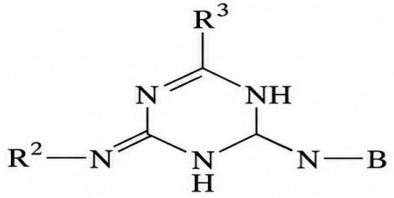
1,2,4-триазин
симметриялы емес



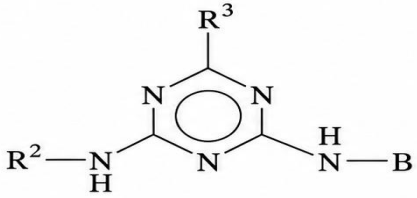
1,3,5-триазин
симметриялы

Ескертпе **Симм-триазиндер** жақсы зерттелген. 1829 жылы (XIX ғ. I-ж.) Фридрих Вёлер мочевинаның пиролизі арқылы **цианур қышқылын** (1,3,5-тригидрокси-симм-триазин) синтездеген.

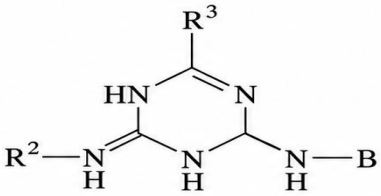
ТРИАЗИНДЕРДІҢ ТАУТОМЕРИЯСЫ ЖӘНЕ РЕЗОНАНСТЫҚ ФОРМАЛАРЫ



Таутомерлік форма (I*)



Ароматтық резонанстық форма (I)

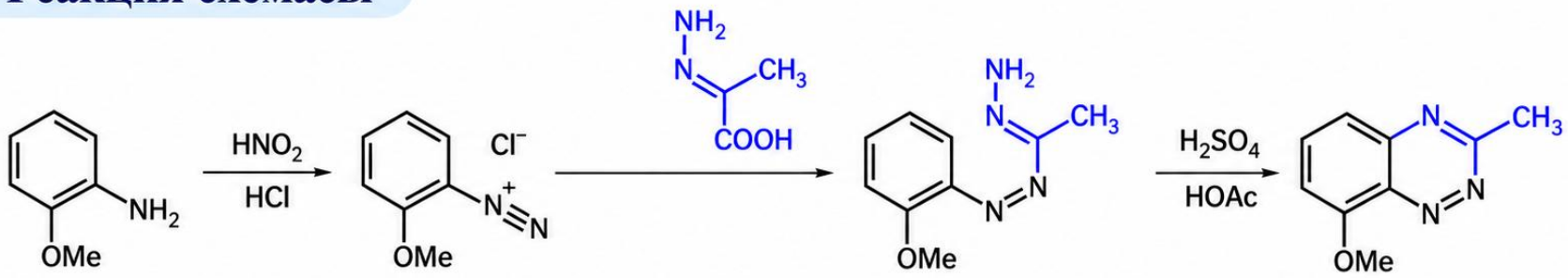


Таутомерлік форма (I)**

1,2,4-ТРИАЗИНДЕРДІ СИНТЕЗДЕУ ЖОЛДАРЫ

А. 1,2,4-Триазиндерді синтездеудің алғашқы әдісі — ***Бамбергер әдісі.***
Арилформазандар қышқыл қатысында бенз-1,2,4-триазиндерге циклденеді.

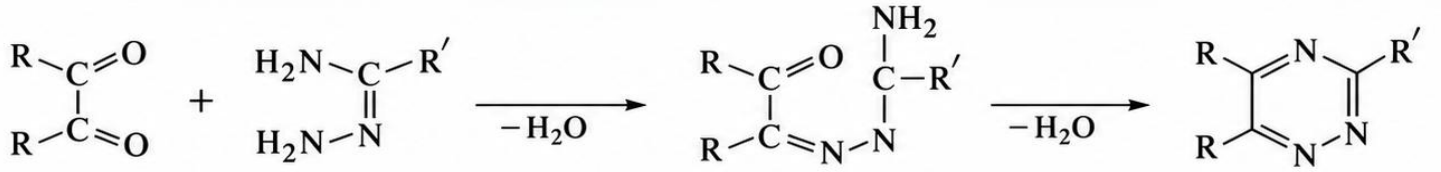
Реакция схемасы

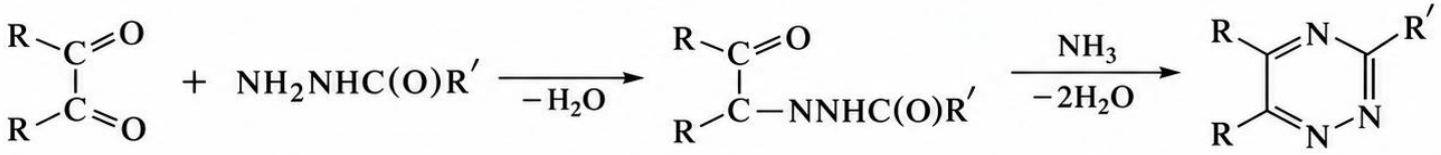


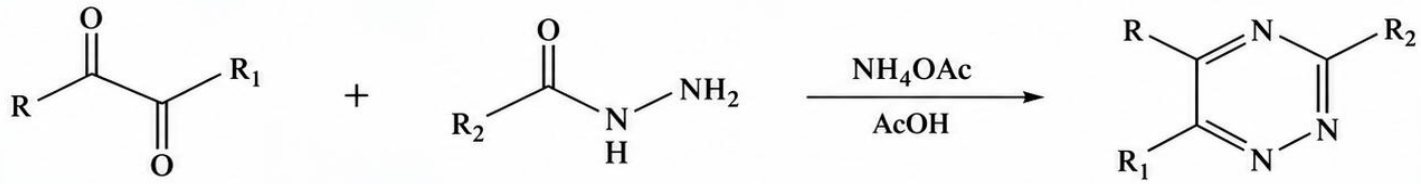
1,2,4-триазиннің 3-гидрокситуындысы семикарбазидтің
1,2-дикарбонилді қосылыстармен конденсациясынан түзіледі.

1,2,4-ТРИАЗИНДЕРДІ ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ ТУЫНДЫЛАРЫН СИНТЕЗДЕУ

1,2,4-триазиндер және олардың туындылары α-дикетондарды амидразондармен, семикарбазидпен, тиосемикарбазидпен, аминогуанидинмен немесе қышқыл гидразидтерімен әрекеттестіру арқылы алынады (аммиак қатысында циклдену).

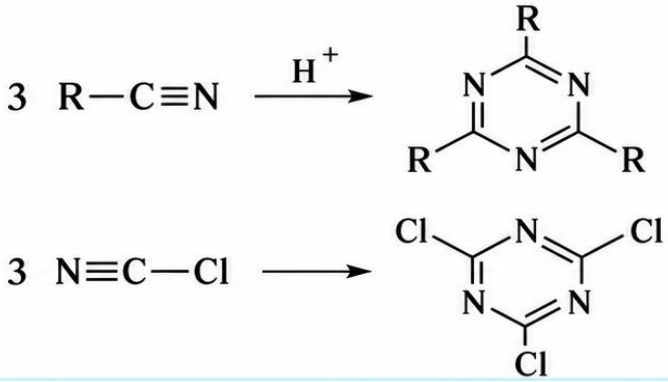






1,3,5-ТРИАЗИНДЕРДІ СИНТЕЗДЕУ

Б. **1,3,5-триазиндерді** және 2,4,6-цианур қышқылы туындыларын синтездеудің жалпы әдісі — **нитрилдердің циклді тримерленуі**



R = Alk, Ar, Cl, OH, NH_2

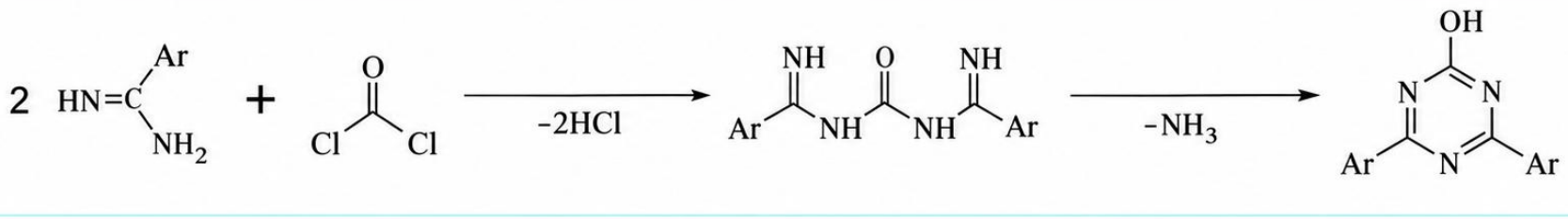
Әдістің ерекшеліктері

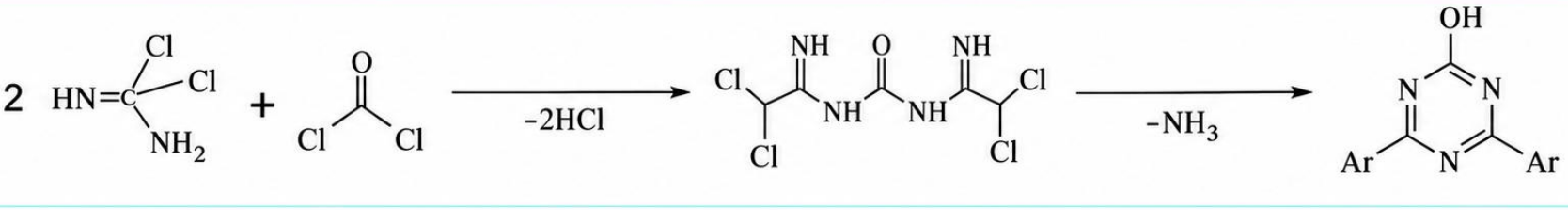
- Құрамында −C≡N тобы бар қосылыстар тримерлену арқылы 1,3,5-триазиндер түзеді.
- Циан қышқылы **цианур қышқылын** (2,3,5-тригидрокси-1,3,5-триазин), **хлорциан — цианурхлоридті** (2,3,5-трихлор-1,3,5-триазин), ал **цианамид — меламинді** (2,4,6-триамино-1,3,5-триазин) түзеді.
- Бұл әдіс симметриялы орналасқан триазиндерді синтездеуде қолданылады.
- Нитрилдер қоспасы алынса, әр түрлі (асимметриялы) орынбасқан триазиндер түзілуі мүмкін.

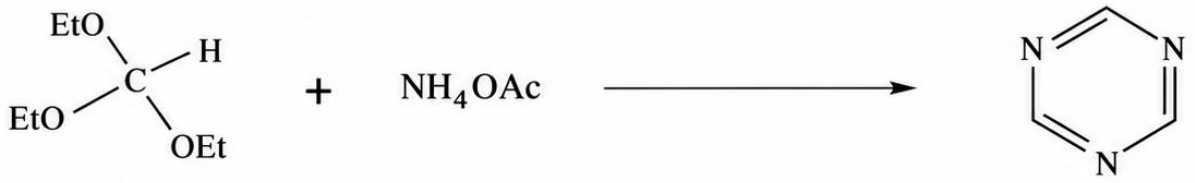
Қосымша Гидрокситриазиндер амидтерді фосгендеу арқылы да алынады (Пиннер синтезі).

2-ГИДРОКСИ-4,6-ДИАРИЛТРИАЗИНДІ СИНТЕЗДЕУ (ПИННЕР СИНТЕЗІ)

Пиннер арилді амидин мен фосгеннен 2-гидрокси-4,6-диарилтриазинді синтездеген (1890 ж.).

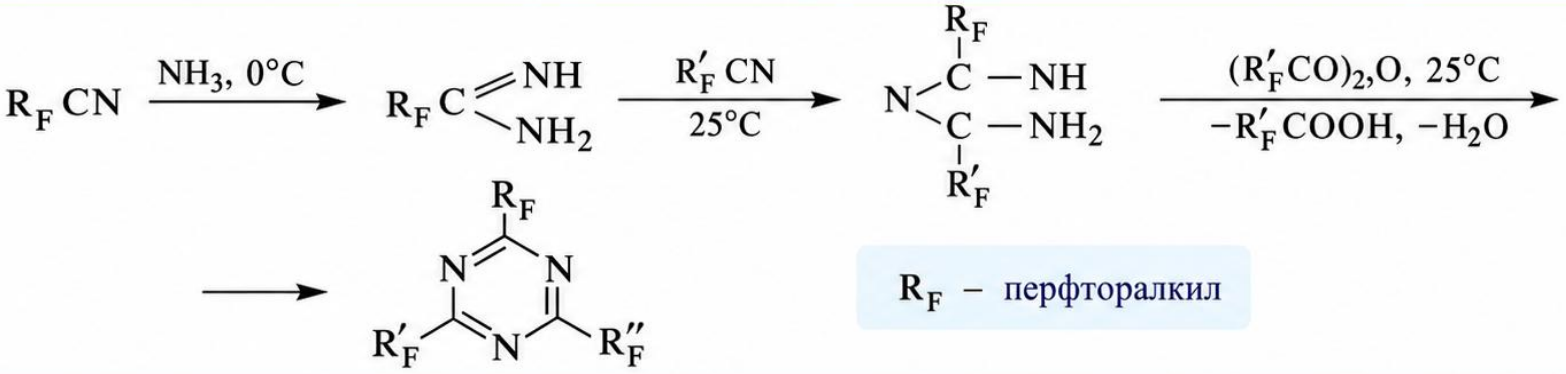




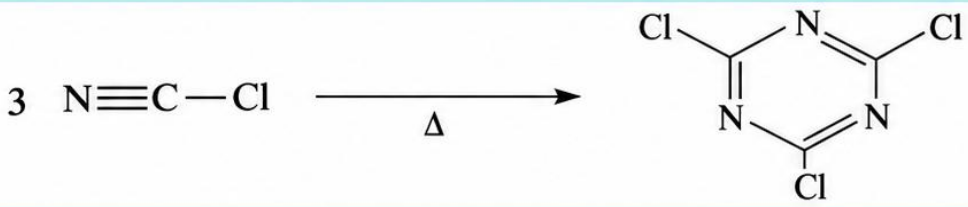


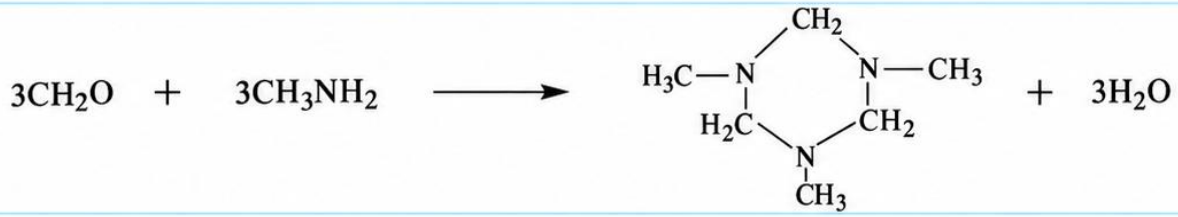
СИММЕТРИЯЛЫҚ ЕМЕС 1,3,5-ТРИАЗИНДЕРДІ СИНТЕЗДЕУ

Симметриясыз орынбасқан **1,3,5-триазиндер** бигуанидтерден, цианамидиннен, изоцианаттардан және басқа қосылыстардан синтезделеді.



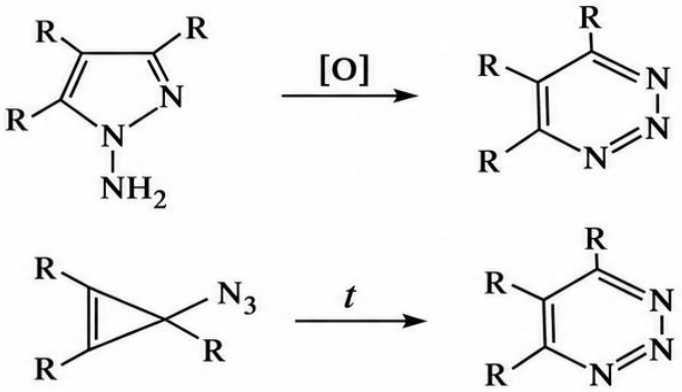
R_F – перфторалкил



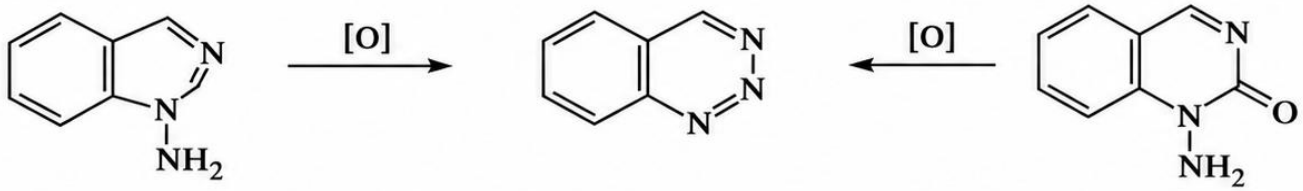


1,2,3-ТРИАЗИНДЕРДІ СИНТЕЗДЕУ

1 **1,2,3-Триазиндер** N-аминопиразолдардың күшті тотықтырғыштармен тотығуы және циклопропилазидтердің термиялық қайта топтасуы арқылы түзіледі.

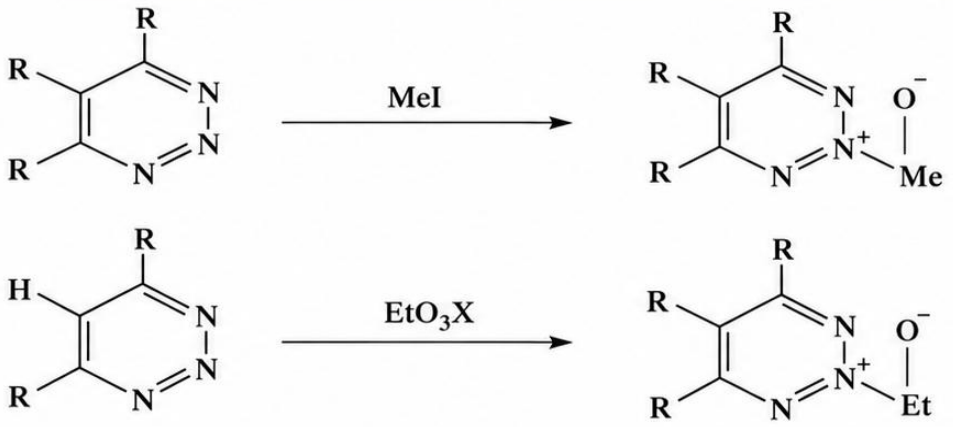


2 **Бензо-1,2,3-триазин** және оның туындылары 2-аминобензиламин, 2-аминобензамид немесе 2-аминобензгидразидтің HNO_2 әсерінен; N-аминоиндазол немесе N-амино-2-хиназолинонның тотығуы арқылы синтезделеді.

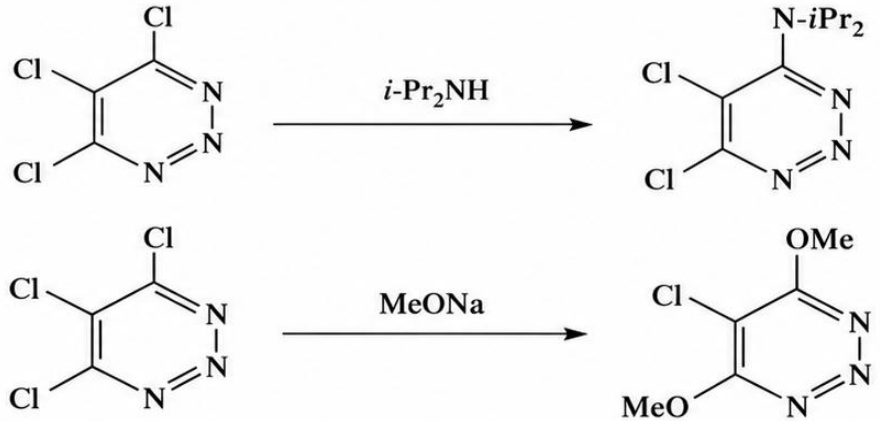


1,2,3-ТРИАЗИНДЕРДІҢ ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

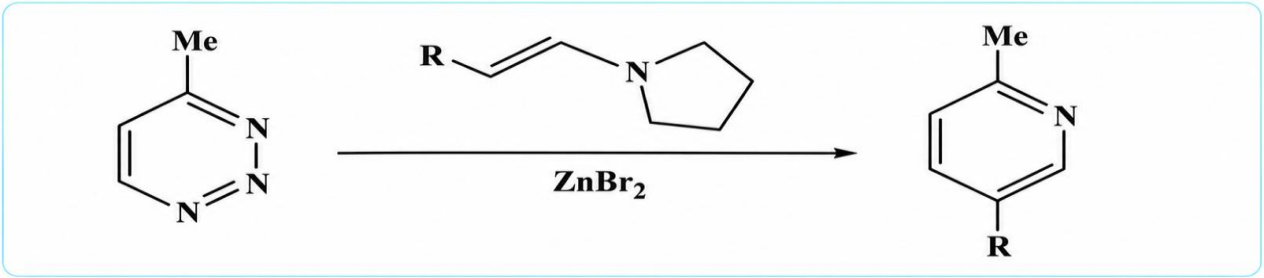
Электрофильді реакциялар

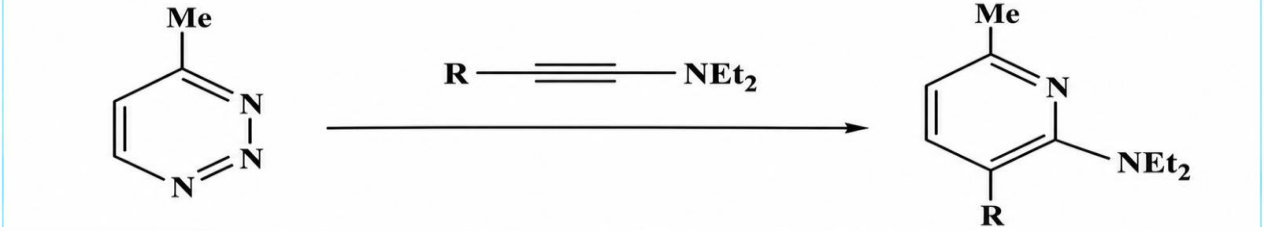


Нуклеофильді реакциялар



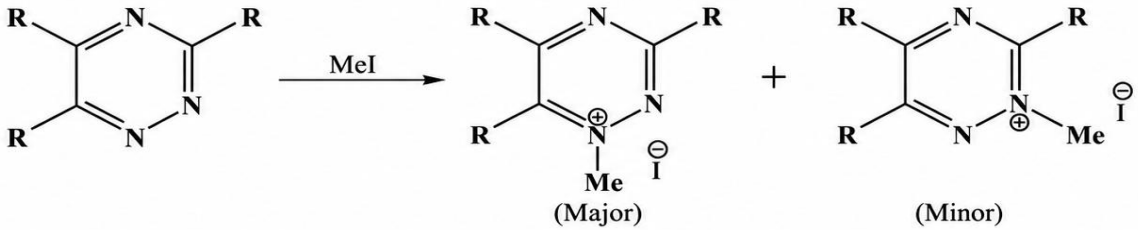
ЦИКЛДІ ҚОСЫЛУ



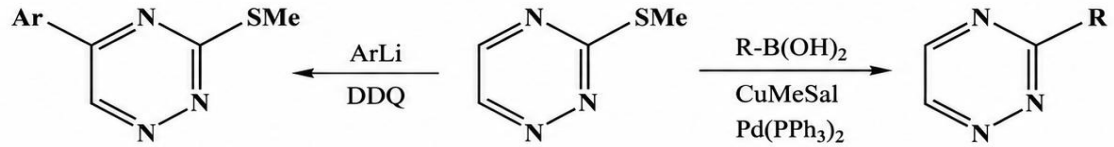


1,2,4-ТРИАЗИНДЕР

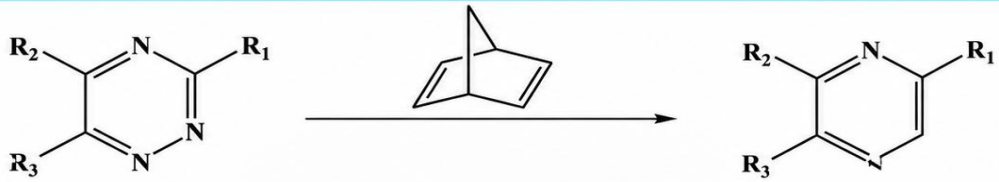
Электрофильді реакциялар



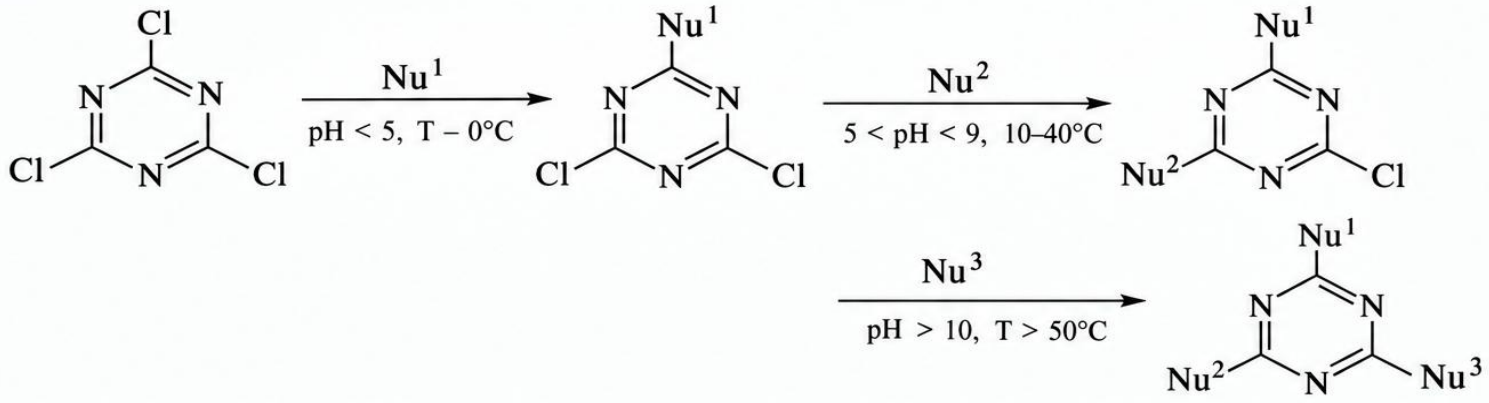
Нуклеофильді реакциялар



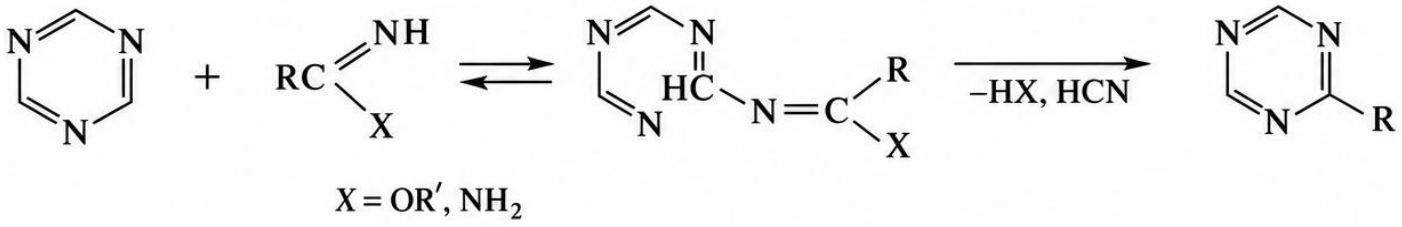
Циклқосылу реакциялары



1,3,5-ТРИАЗИНДЕР

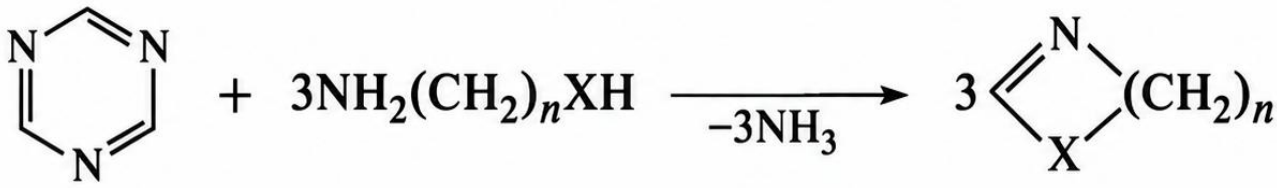


1,3,5-триазин о-фенилендиаминмен реакциясынан **бензимидазол**,
4,5-диаминопиримидинмен **пурин**,
4,5-диаминоурацилмен **ксантин** түзіледі.
$N_2H_4 \cdot HCl$ мен 1,3,5-триазин **1,2,4-триазол**ға түрленеді.
Имин эфирмен немесе амидтермен 1,3,5-триазиннің алкил(арил) туындылары алынады.

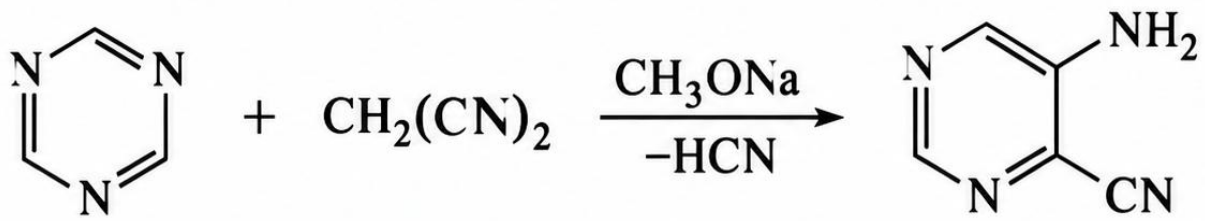


X = OR′, NH_2

1,3,5-триазиндер. Сақинасы нуклеофилдер әсеріне тұрақсыз. Сумен аммоний форматына жеңіл гидролизденеді, сақинасы ашылып формамидин және т.б. түзіледі. Егер орынбаспаған болса сақина ашылып қайта циклденеді:

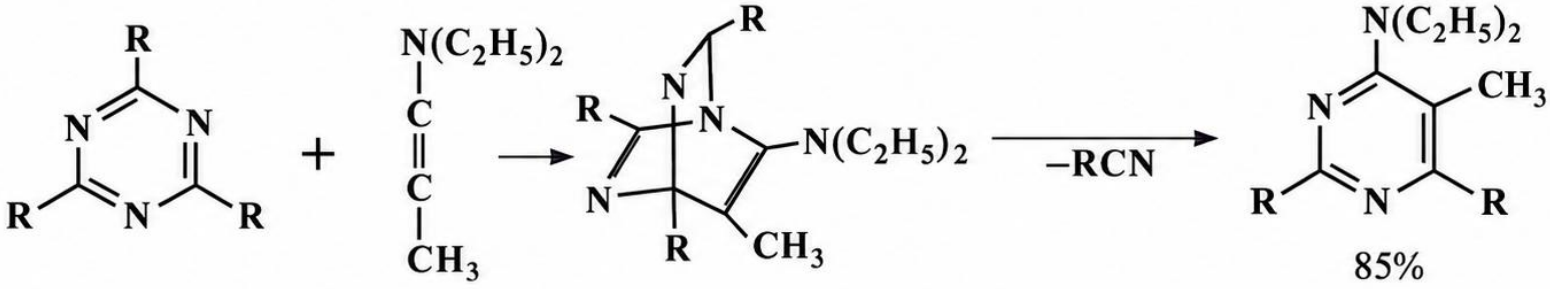


Белсенді CH_2 тобы бар 1,3,5-триазин орынбасқан пиримидинге түрленеді:



1,3,5-ТРИАЗИНДЕРДІҢ ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

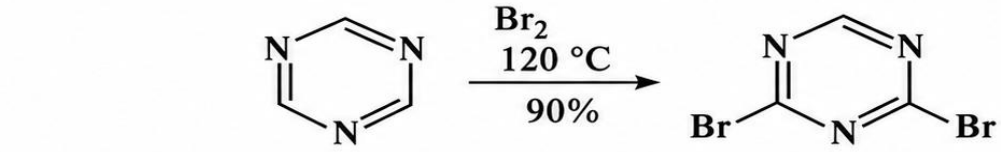
1,3,5-Триазин және оның туындылары электрондонорлық орынбасарлары бар диенофилдермен диендік синтезге қатысады.

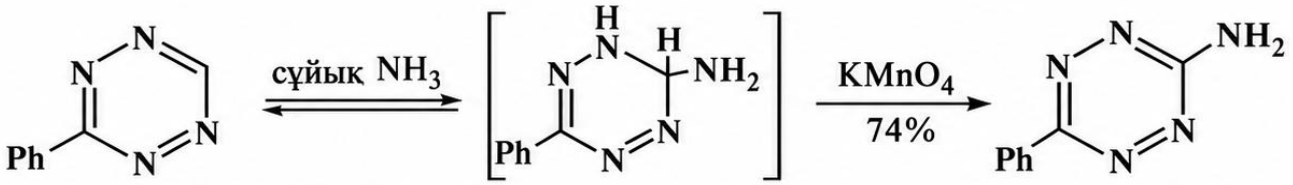


1,3,5-триазин және туындылары электрофильді орынбасу реакциясына қиынырақ түседі:

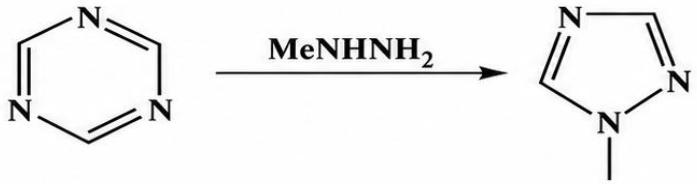
- Сақинаның ашылуына байланысты сульфирлеу және нитрлеу реакциялары жүрмейді.
- Цианурхлоридтің хлорлау (R=Cl) қатаң жағдайда (140–200 °C) нашар шығыммен жүреді.
- Бромдаудан 2,4-дибром-1,3,5-триазин, 1,2,4,6-тетрабром-1,2-дигидро-1,3,5-триазин түзіледі.

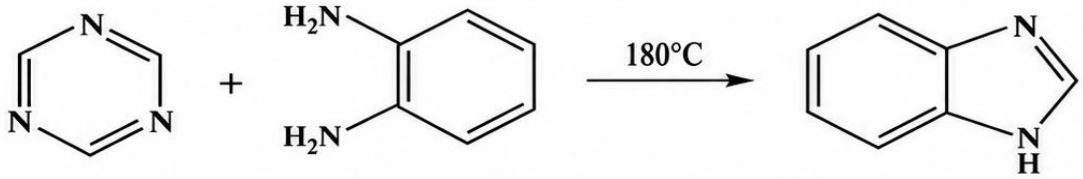
1,3,5-ТРИАЗИНДЕРДІҢ РЕАКЦИЯЛАРЫ





Нуклеофильді реакциялар





Қолданылуы

Ауылшаруашылығында:
гербицидтер (атразин, симазин).

Фармацевтикада:
бактерияға қарсы және ісікке қарсы препараттардың негізі.

Полимерлер өндірісі:
меламин негізіндегі шайырлар.

Көміртекті адсорбенттер: суды тазалау жүйесінде.

Фармацевтикалық маңызы

1,2,4 және 1,3,5-триазиндердің туындылары биологиялық белсенділікке ие.
Қабынуға қарсы, антибактериалдық, антивирустық агенттер ретінде қолдануға болады.