ПИРИДИН НЕГІЗІНДЕГІ СИНТЕЗДЕР

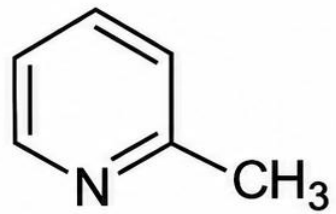
9-дәріс

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

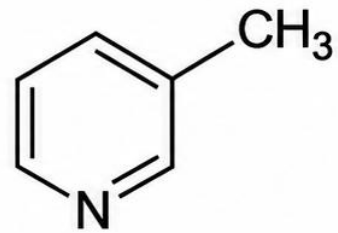
ПИКОЛИНДЕР

Монометилді туындылар

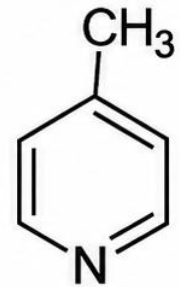
α-пиколин
(2-метилпиридин)



β-пиколин
(3-метилпиридин)



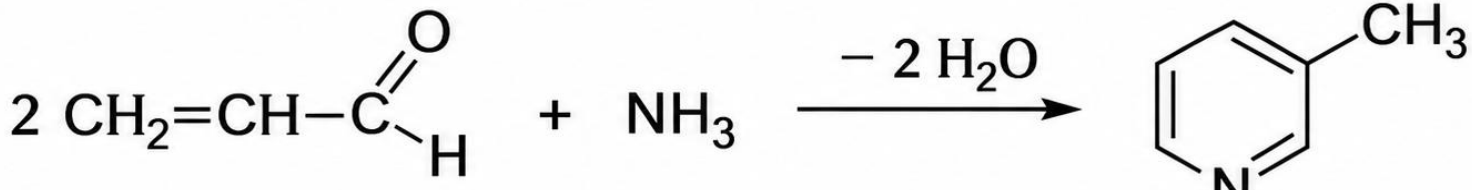
γ-пиколин
(4-метилпиридин)



Химиялық қасиеттері пиридинге ұқсас

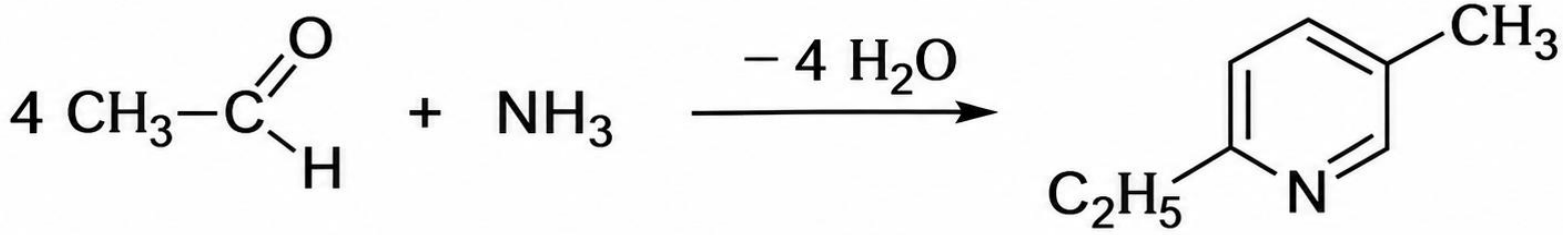
Пиколиндердің химиялық қасиеттерінің ерекшелігі — α- және γ-пиколиндердегі метил тобының сутек атомдарының гетероатом әсерінен жоғары қозғалғыштығы. Протондану нәтижесінде түзілген анион қосарланған жүйе теріс зарядтың делокализациялануының арқасында тұрақталады.

СИНТЕЗДЕУ ЖОЛДАРЫ



акролеин

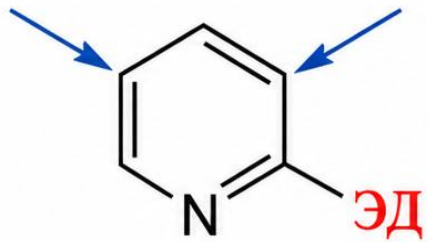
β-пиколин

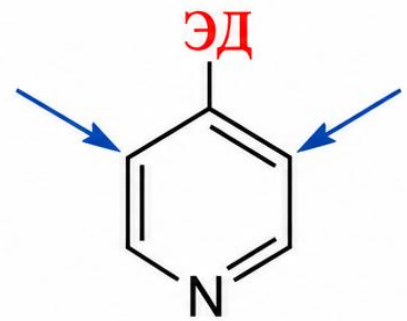


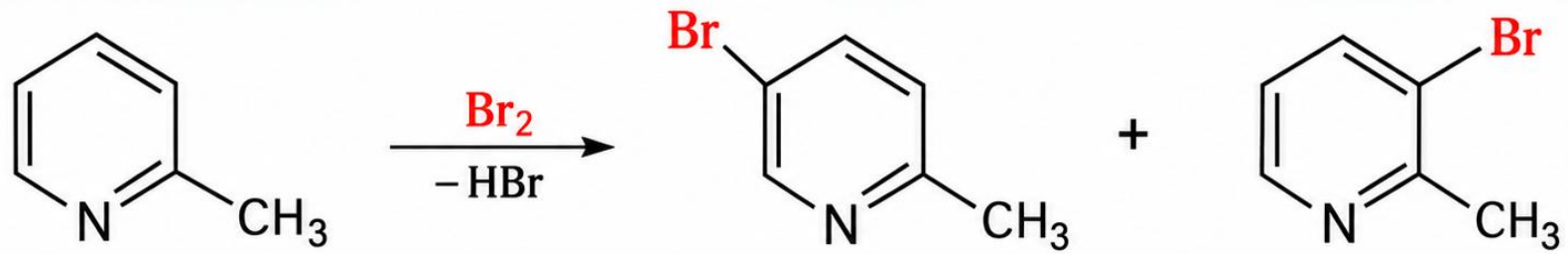
ацетальдегид

2-метил-5-этилпиридин

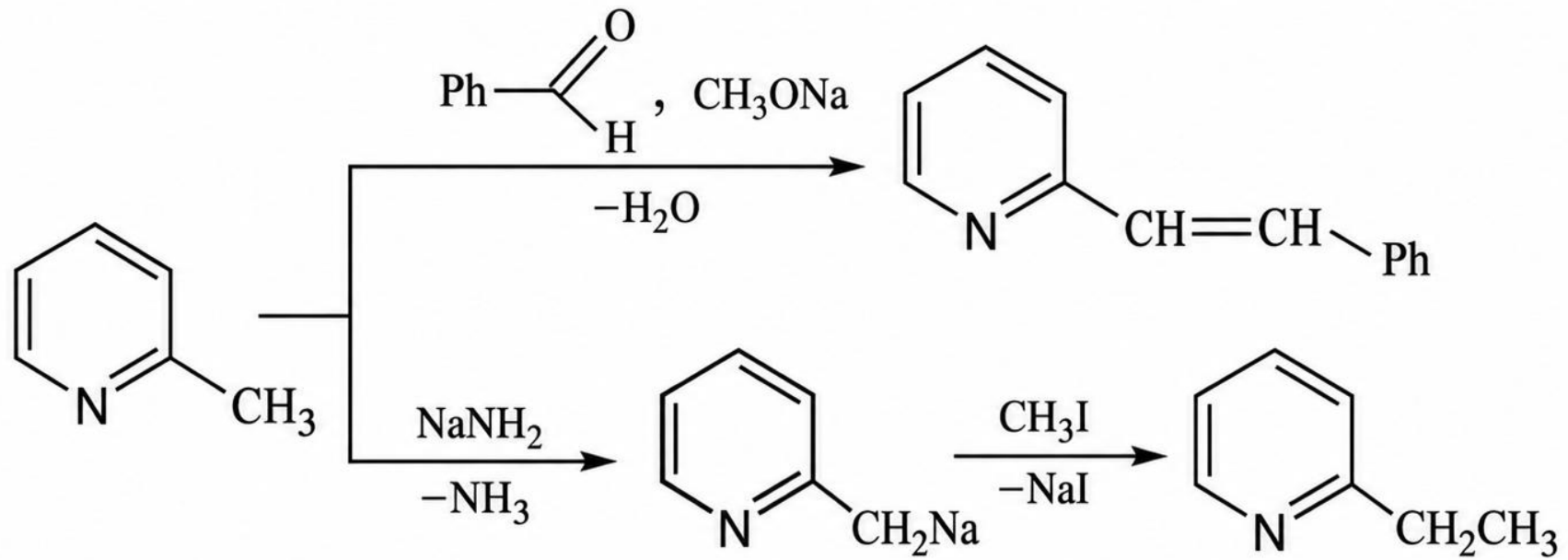
α*- немесе *γ*-орындағы** пиперидин сақинасындағы ***орто- және ***пара-*** бағыттаушы **орынбасарлар** электрофильдің ***β*-орынға** (орынбасарға қатысты *орто-* және *пара-орын*) шабуылын жеңілдетеді:







Пиколиндер никотин және изоникотин қышқылын, пестицидтер алу үшін қолданылады. α- және γ-пиколиндер β-пиколинмен салыстырғанда альдегид, кетондармен конденсацияға түседі, натрий амиді $NaNH_2$ немесе фениллитий C_6H_5Li әсерінен пиридин гомологтарын алуға болатын металлорганикалық қосылыстар түзеді



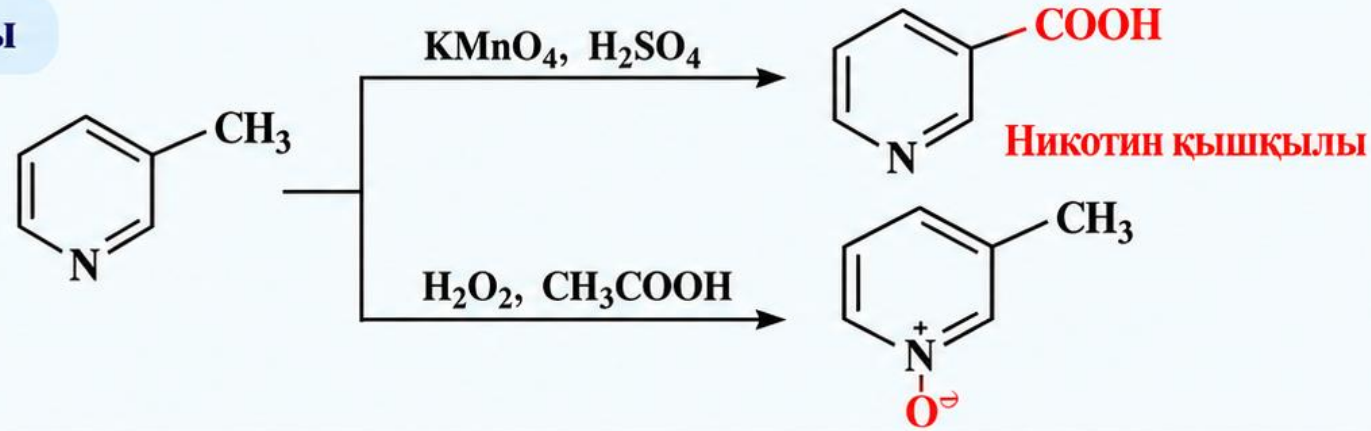
пиридил-2-метил натрий

Метилпиридиндердің химиялық қасиеттері

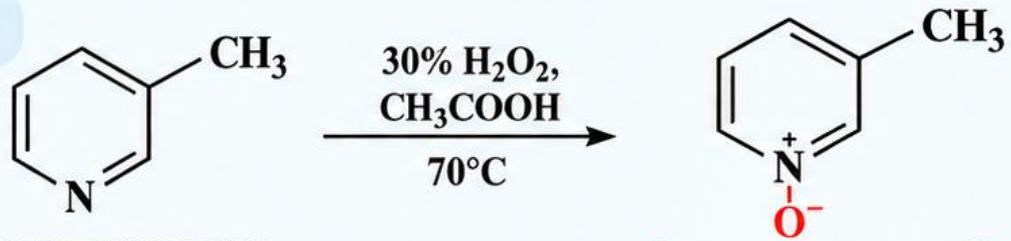
1 Бромдану реакциясы



2 Тотығу реакциялары



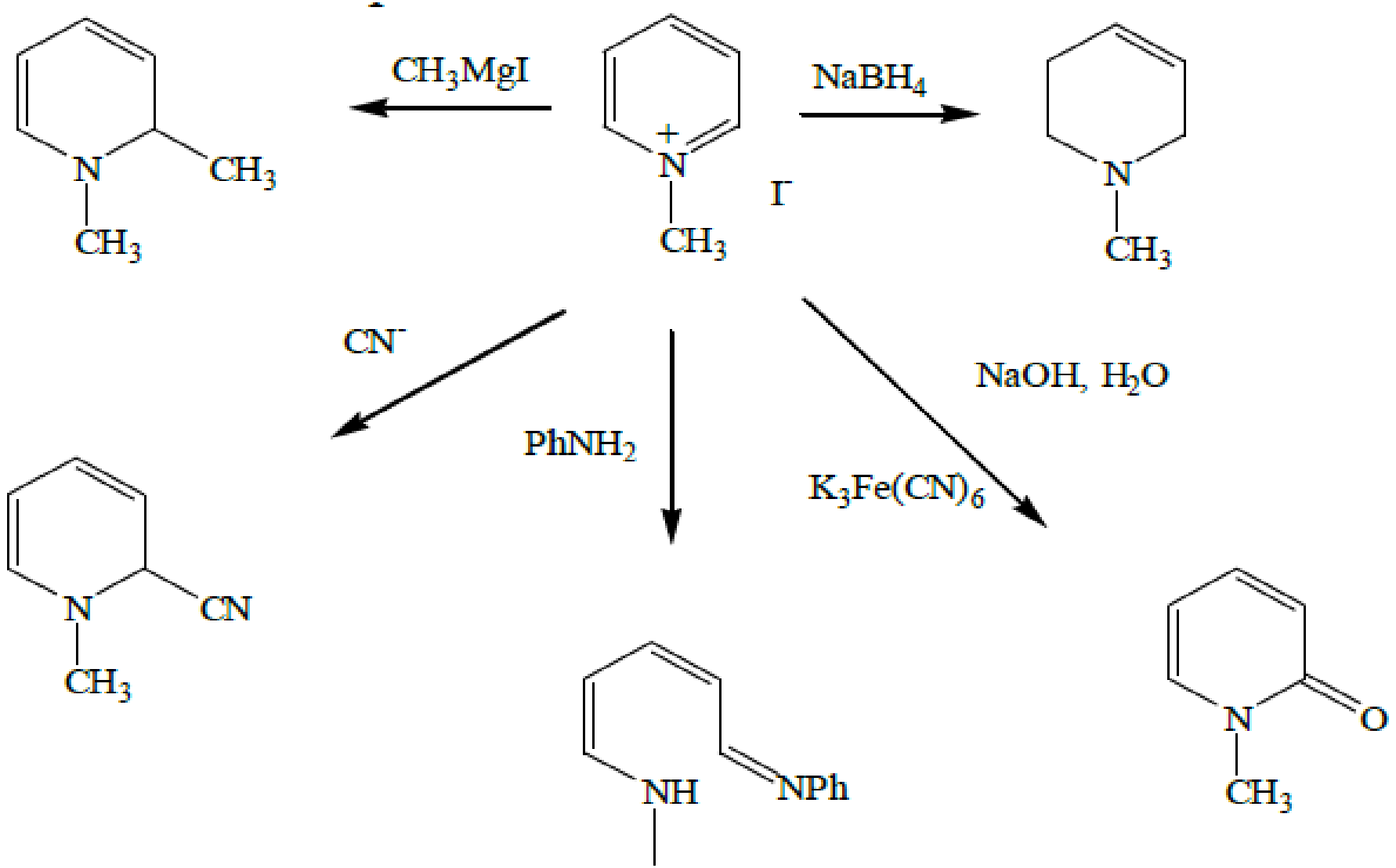
3 3-метилпиридиннің тотығуы



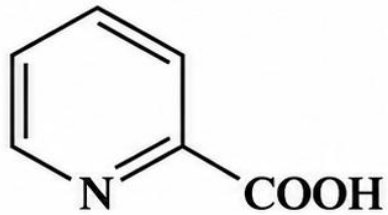
3-метилпиридин

3-метилпиридин-N-оксид

Алкилпиридиндік тұздар нуклеофильдік реагенттермен жеңіл әрекетеседі.

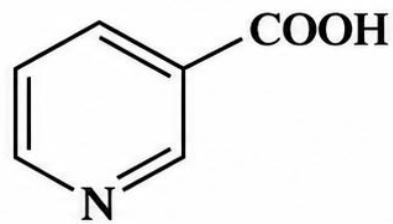


Пиридинкарбон қышқылдары



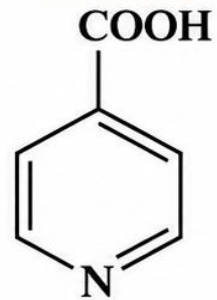
пиридин-2-карбон қышқылы

Пиколин қышқылы



пиридин-3-карбон қышқылы

Никотин қышқылы

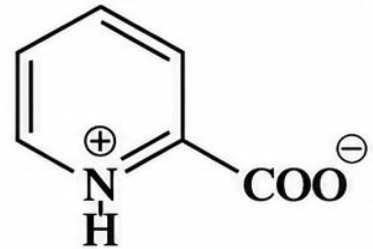


пиридин-4-карбон қышқылы

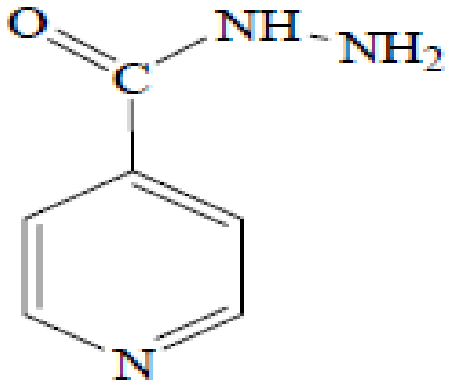
изоникотин қышқылы

Қышқылдық және негіздік орталықтарына байланысты амфотерлі.

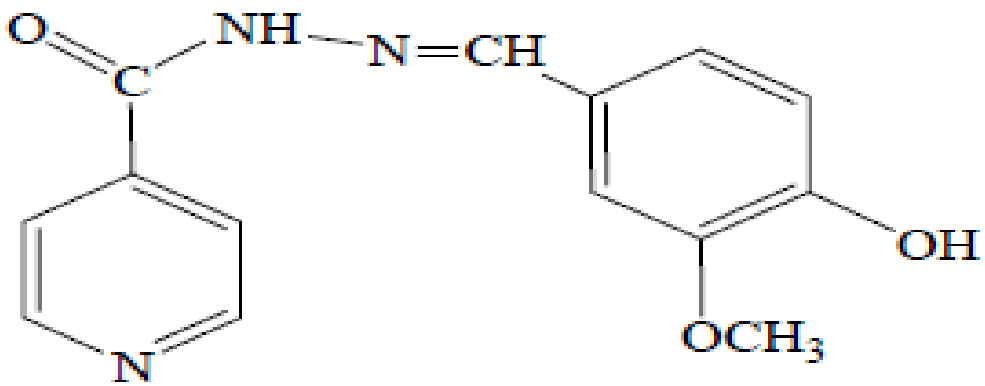
Кристалдық күйде және жартылай ерітіндіде аминқышқылдары сияқты ішкі тұздар (цвиттер-ион) түзеді:



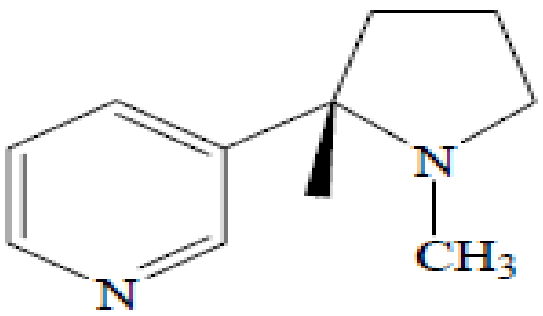
пиридиний-2-карбоксилат



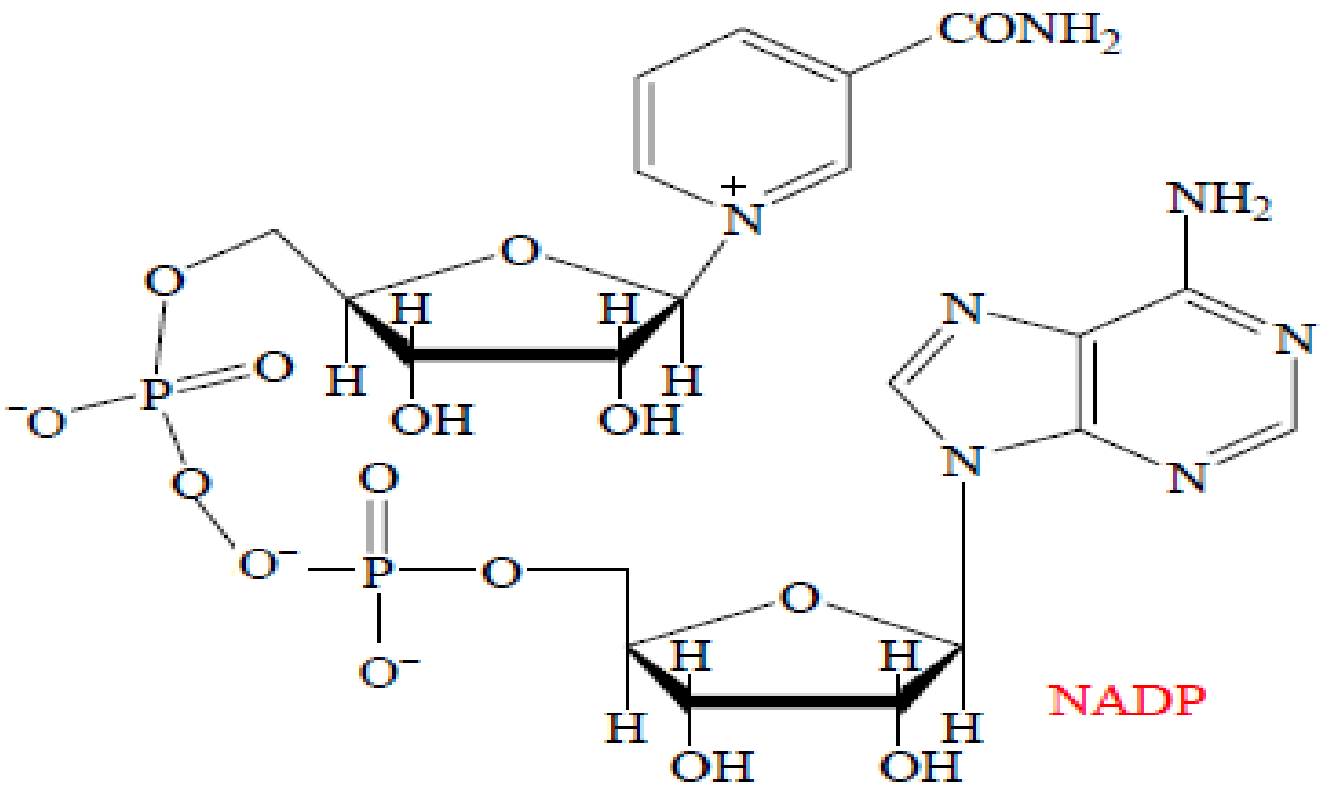
изониазид



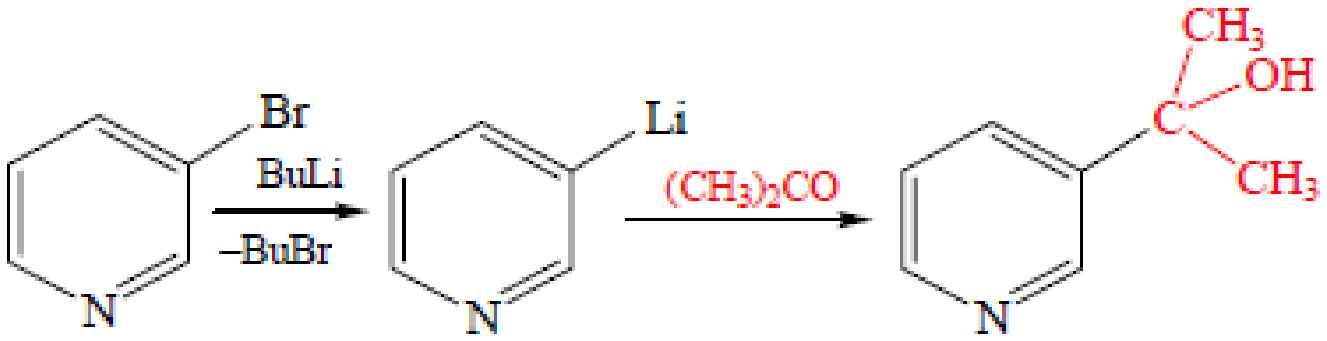
фтивазид



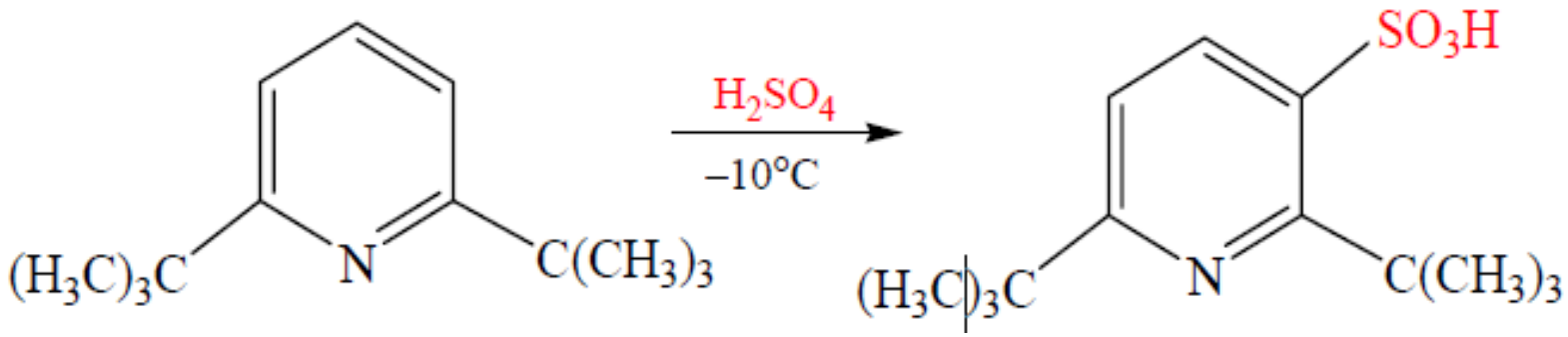
никотин



NADP



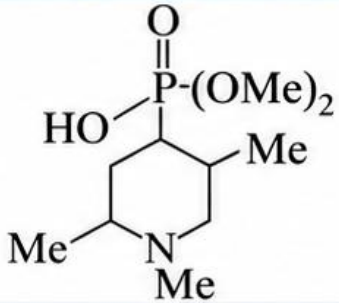
2,6-Ди-үшіншілік бутилпиридин орынбаспаған пиридинмен салыстырғанда жеңіл *сульфирленеді*



Қолданылуы

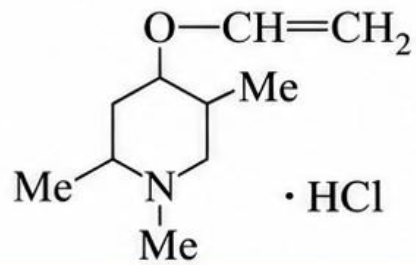
- 4-Диметилфосфонилпиперидин (**фоспинол, 7**) картоптың шығымын, қызғалдақ пен қалампырдың декоративтілігін арттырады.
- **Акпинол (8)** — 1,4-ди-(4-пиперидилокси)бутадиен-1,4, гладиолустың гүлденуін жақсартады.
- м-Винилоксиэтилпиперидон (**ЖУФ-1, 9**) көкөністердің шығымын арттырады.

4-Диметилфосфонилпиперидин (фоспинол, 7)



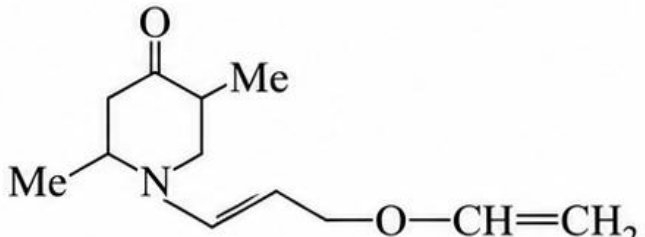
(7) ретардант фоспинол

Акпинол (8)



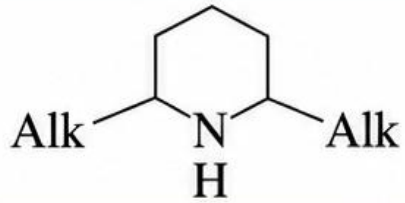
(8) рострегулятор акпинол

м-Винилоксиэтилпиперидон (ЖУФ-1, 9)

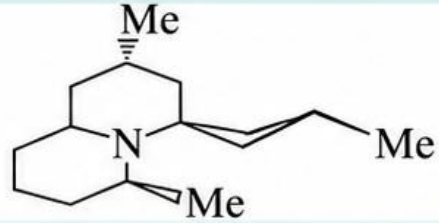


(9) рострегулятор ЖУФ-1

Инсектицидтер

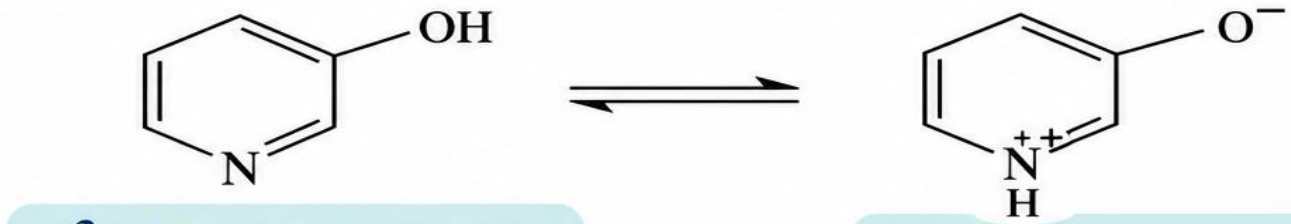


инсектициді



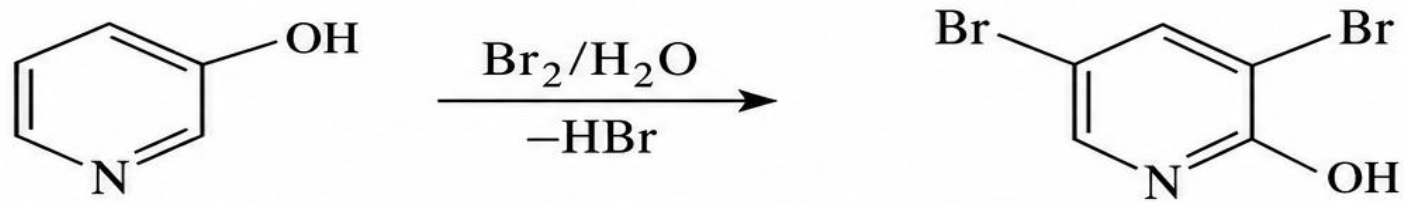
инсектицид — кокцинеллин

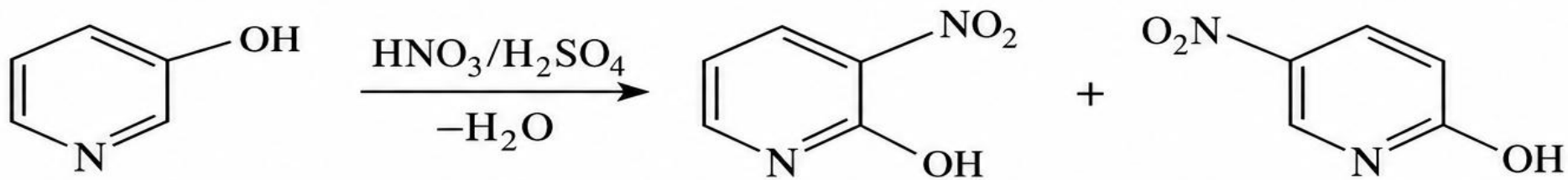
3-гидроксипиридиннің химиялық қасиеттері

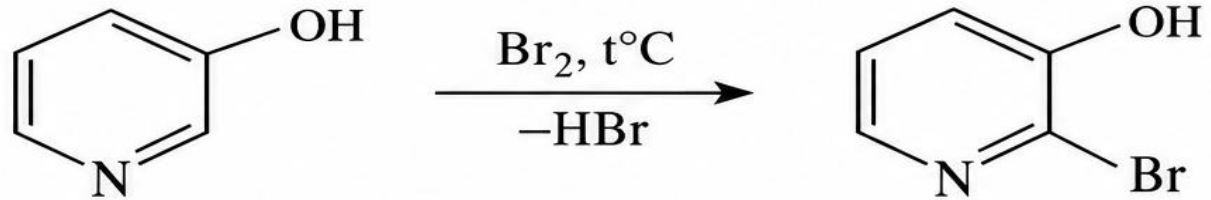


3-гидроксипиридин (бейтарап түрі)

Биполярлы ион

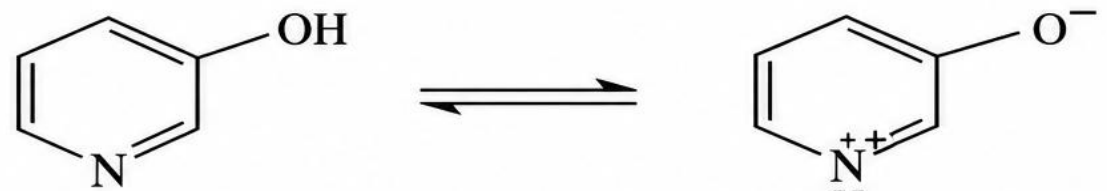






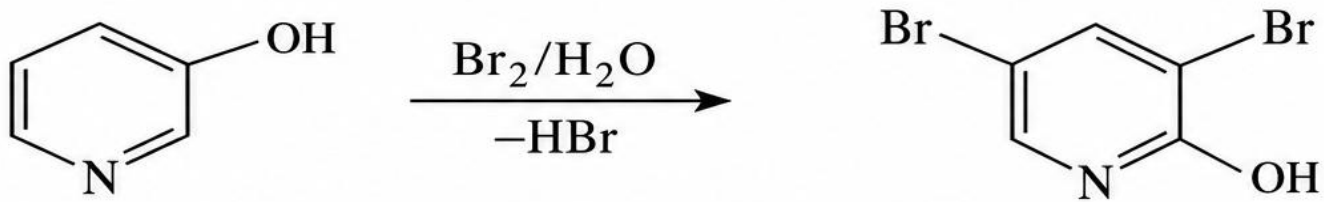
4-пиридон

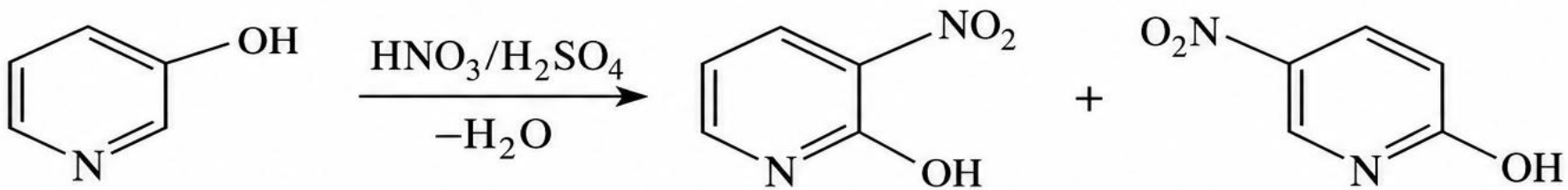
3-гидроксипиридиннің химиялық қасиеттері

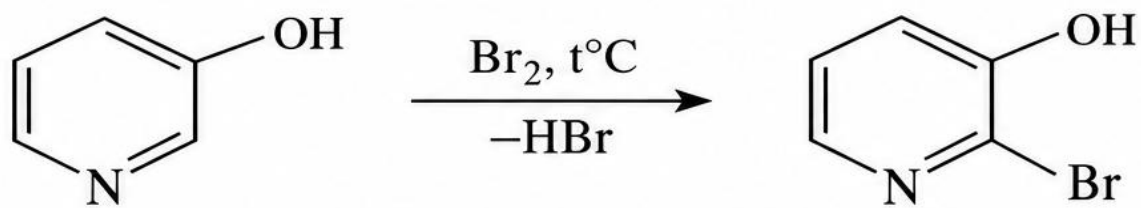


3-гидроксипиридин (бейтарап түрі)

Биполярлы ион

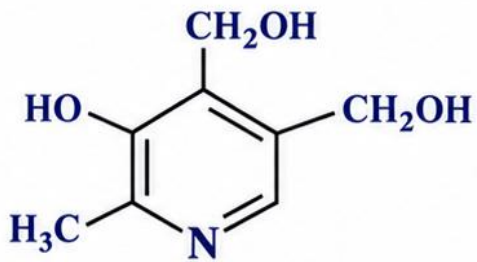




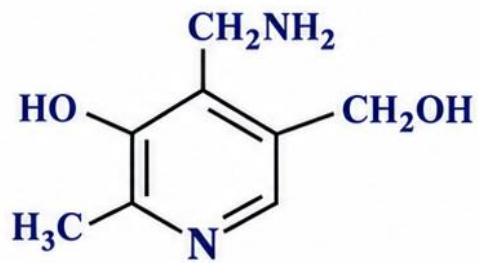


Гидроксипиридиндердің медицинада қолданылуы

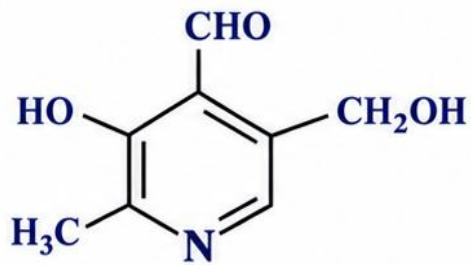
- Гидроксипиридиндер медицинада **B_6 дәрумені (пиридоксин)** құрамындағы қосылыстар ретінде маңызды.
- B_6 дәрумені үш түрде кездеседі: **пиридоксол, пиридоқсаль** және **пиридоксамин.** Организмде олар **пиридоксальфосфат**қа айналады.
- **Пиридоксаль-5-фосфат** α-аминқышқылдарының декарбоксилденуі мен трансаминдену реакцияларына кофермент ретінде қатысады.



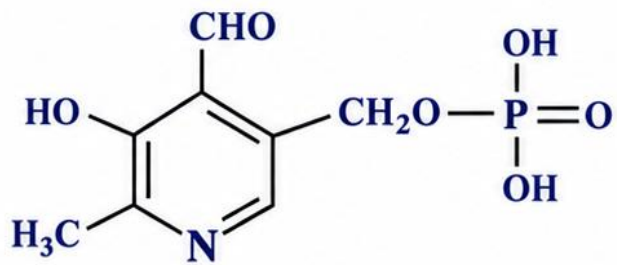
Пиридоксол



Пиридоксамин



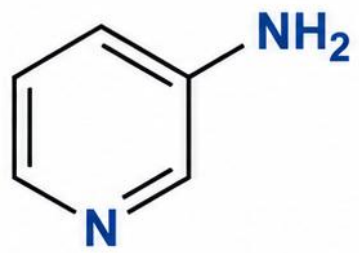
Пиридоксаль



Пиридоксальфосфат

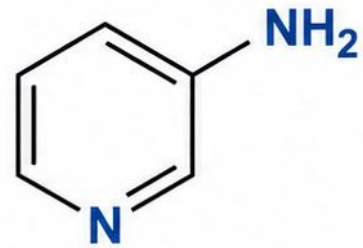
Аминопиридиндер

α-аминопиридин



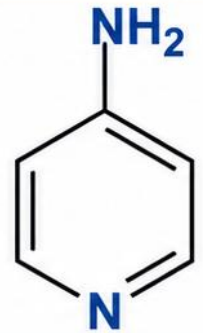
(2-аминопиридин,
2-пиридинамин)

β-аминопиридин



(3-аминопиридин,
3-пиридинамин)

γ-аминопиридин

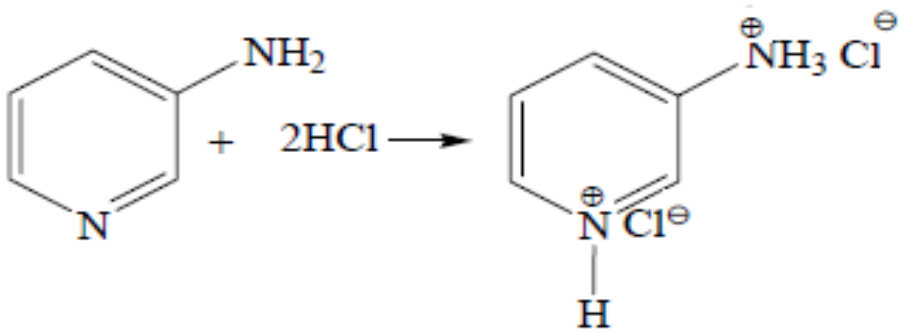


(4-аминопиридин,
4-пиридинамин)

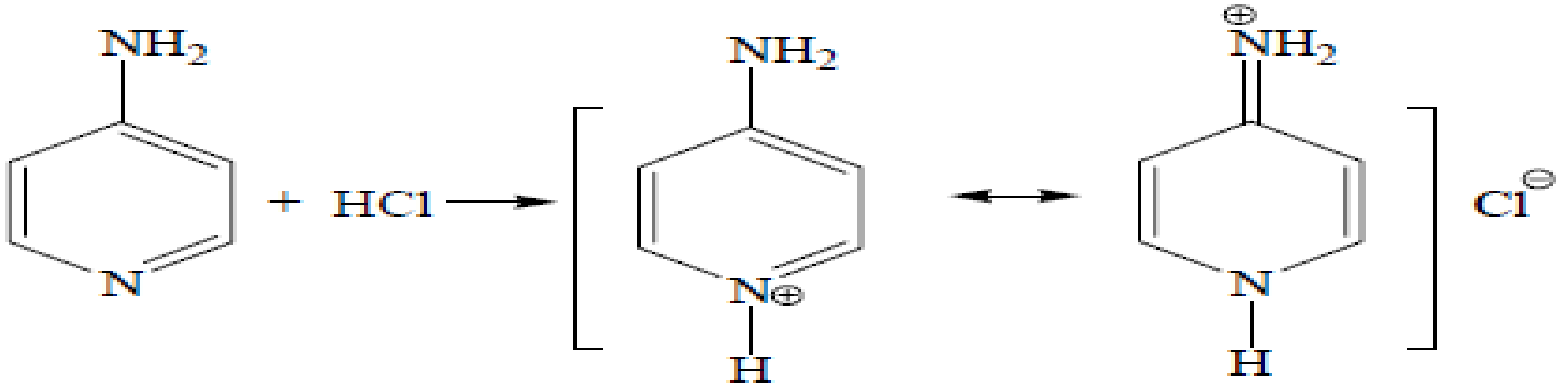
- **Аминопиридиндер 2 негіздік орталық** бар – *пиридин сақинасындағы азот атомы және амин тобы* – күшті негіз.
- **Аминопиридиндердің** негізділігі амин тобының орнына байланысты.

β-Аминопиридин негізділігі төмен

Молекуладағы амин тобы гетероатоммен қосарланбаған сондықтан тұз түзу екі азот атомында да жүреді:

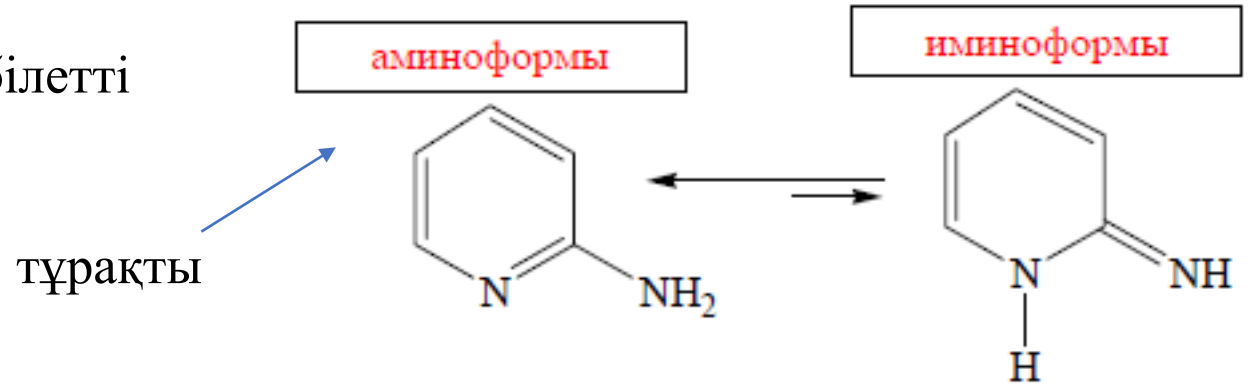


3-аммониопиридиний дихлорид



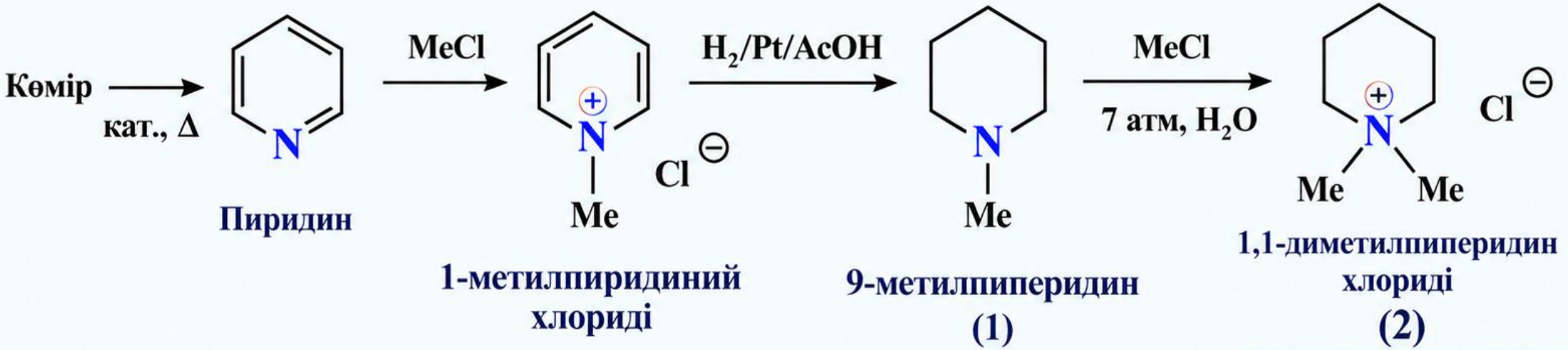
4-аминопиридиний хлорид

2- және 4-аминопиридиндер таутомерленуге қабілетті



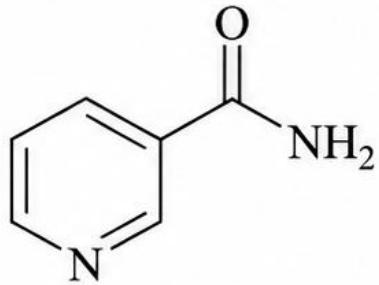
Пиперидиннің өндірістік маңызды туындысы – өсімдік өсуін реттегіш

- **1,1-диметилпиперидин хлориді.**
- Ретардант ретінде ол астық дақылдарын қорғайды.
- Пияз және сарымсақтың шығымын арттырады және мақтаның жетілуін реттейді.
- 9-метилпиперидинді (**1**) метилхлоридпен қысым қатысында кватернизациялап синтездеу арқылы алынады:



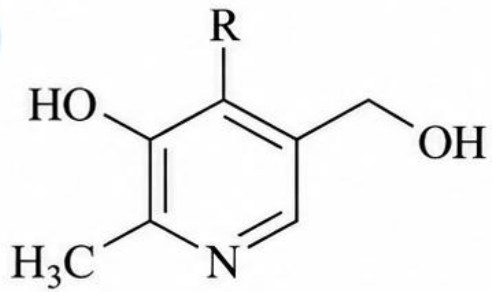
Пиридин қатарындағы биологиялық маңызды қосылыстар

I



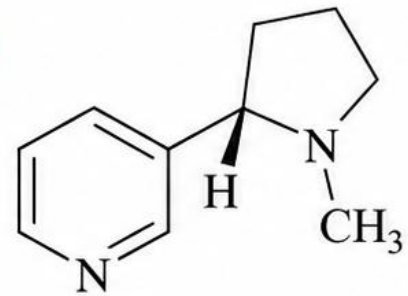
Никотинамид

II



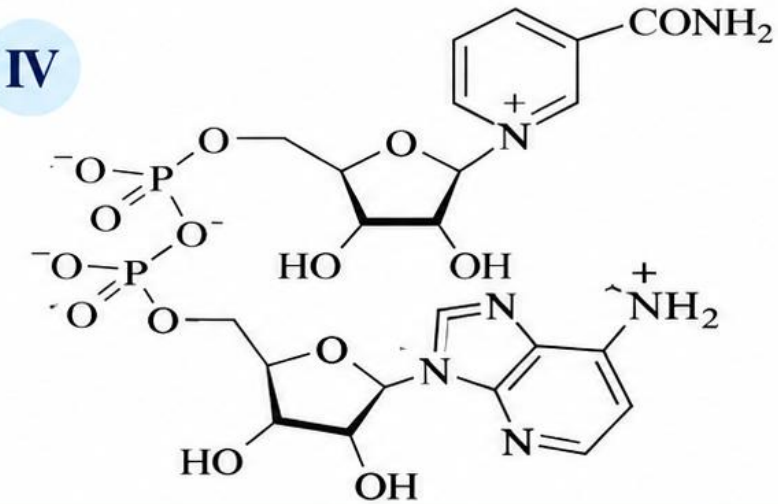
Пиридоксаль (R=CHO)
Пиридоксамин ($R=CH_2NH_2$)

III



Никотин

IV



Никотинамид-адениндинуклеотидфосфат (НАДФ)