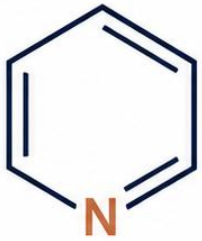
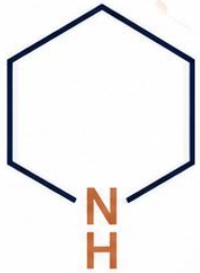
Бір гетероатомы бар алты мүшелі гетероциклдер



Пиридин



Пиперидин

Пиридин, пиперидин

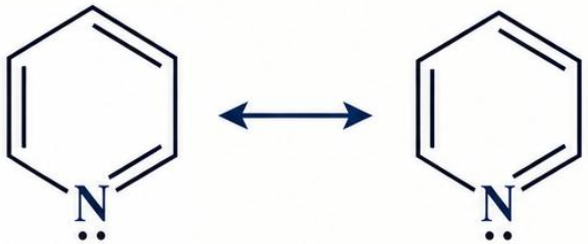
8-дәріс



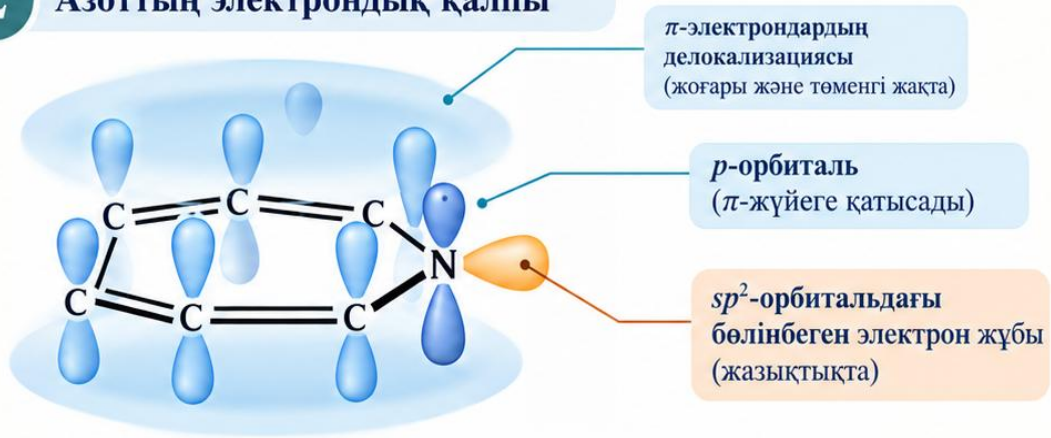
Дәріскер: х.ғ.к., доцент Бажықова К.Б.

Пиридиннің электрондық құрылысы және ароматтылығы

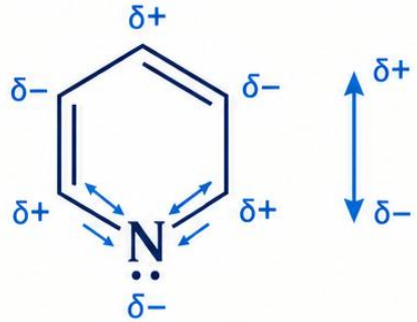
1 Резонанстық құрылымдары



2 Азоттың электрондық қалпы



3 C–N байланыстарының полярлығы



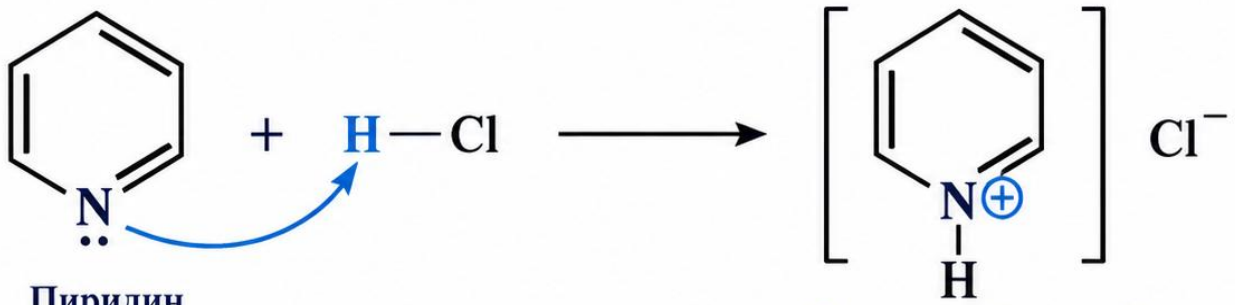


- Азот атомының sp^2-гибридтелген орбитальдағы бөлінбеген электрон жұбы ароматты π-жүйеге қатыспайды.
- Азоттың p-орбиталі сақинадағы π-электрондардың делокализациясына қатысады.
- Сақина атомдары шамамен бір жазықтықта орналасады; C–N байланыстары полярлы.

Пиридиннің негіздік қасиеттері

1. Азот атомының бөлінбеген электрон жұбы пиридин сақинасындағы тұтас π-электрон жүйесінің түзілуіне қатыспайды. Бұл электрон жұбы сақина жазықтығынан тыс бағытталған.

2. Сондықтан пиридин қышқылмен әрекеттескенде протонды қосып алады.



Пиридин

Пиридиний хлориді

Пиридин және оның гомологтары негіздік қасиет көрсетеді, сондықтан олар **пиридиндік негіздер** деп аталады. Негіздігі алифатикалық аминдерге қарағанда төмен.

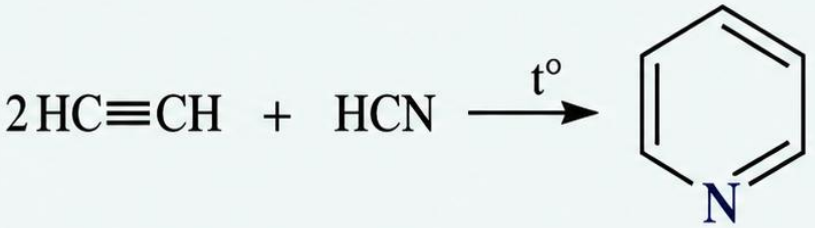
Пиридинді алу жолдары

- Алғаш рет пиридин **1851 жылы** сүйек майынан, кейін **1854 жылы** таскөмір шайырынан алынған.
- Пиридин және оның гомологтары негізінен таскөмір шайырынан алынады. Пиридинді синтетикалық жолмен алудың практикалық маңызы бар.



1 Рамзай әдісі (1877 ж.)

Ацетилен буы мен циан-сутекті қыздырылған графитті түтік арқылы өткізгенде пиридин түзіледі.



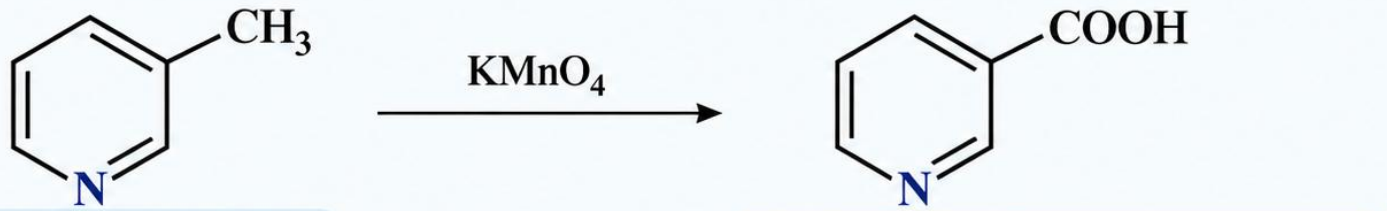
2 Ацролеиннің аммиакпен конденсациясы

Ацролеиннің аммиакпен конденсациялануы нәтижесінде β-пиколин түзіледі.



Метилпиридиндер және олардың туындылары

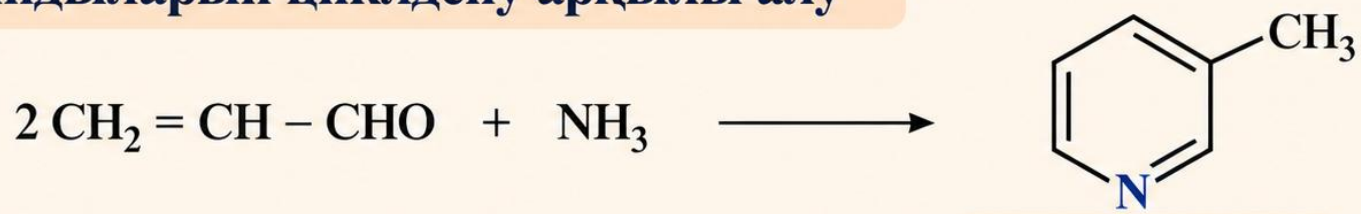
1 **Метилпиридиндер (пиколиндер)** таскөмір шайырында кездеседі. Пиколиндерді тотықтырғанда пиридинкарбон қышқылдары түзіледі.



3-метилпиридин
(β-пиколин)

Пиридин-3-карбон қышқылы
(Никотин қышқылы, витамин PP)

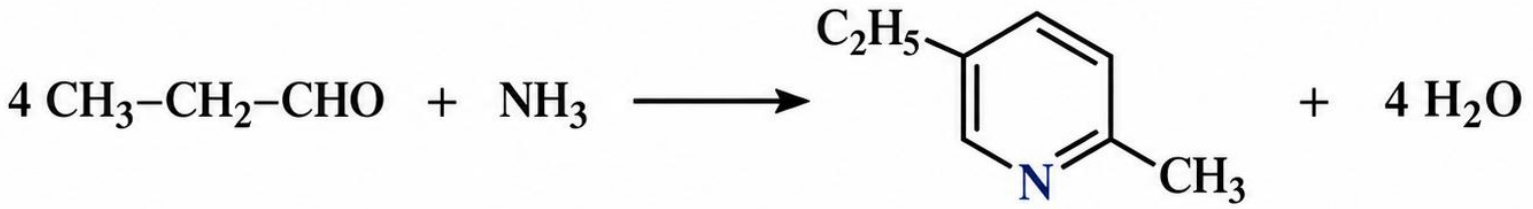
2 **Туындыларын циклдену арқылы алу**



Метилпиридин

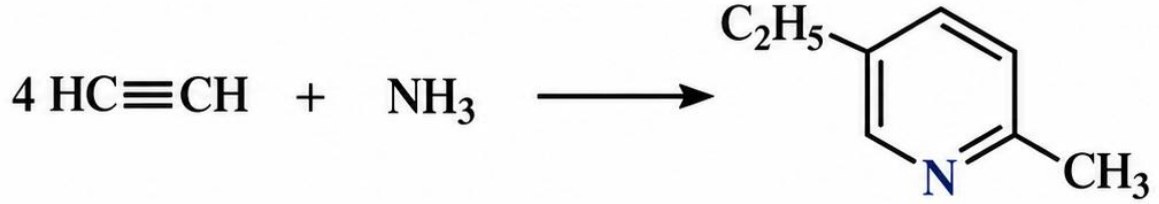
Пиридинді алу жолдары (жалғасы)

3 Пиридиндік негіздер қаныққан альдегидтер мен аммиактың реакциясынан түзіледі (А. Е. Чичибабин, 1937 ж.).



2-этил-5-метилпиридин

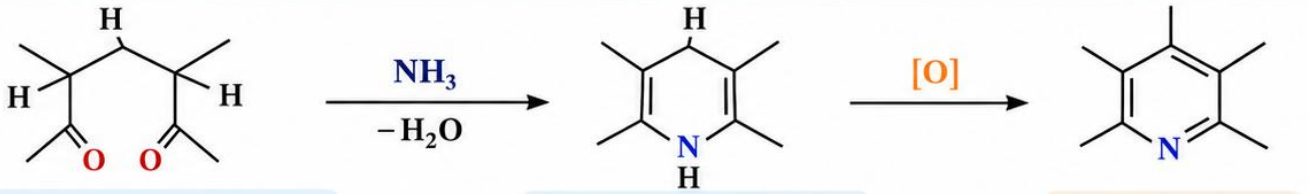
4 Ацетиленнің аммиакпен күрделі никель немесе кобальт катализаторы қатысында әрекеттесуінен 2-метил-5-этилпиридин түзіледі (Реппе реакциясы).



2-метил-5-этилпиридин

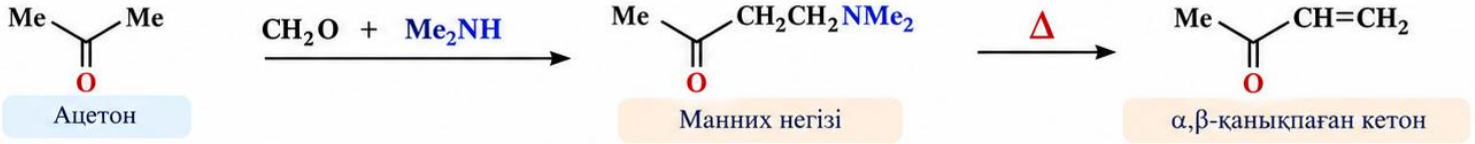
Пиридин сақинасын синтездеу жолдары

5 **Пиридин** сақинасын құрудың негізгі жолдарының бірі — 1,5-дикарбонилді қосылыстардың аммиакпен конденсациясы. Конденсация нәтижесінде 1,4-дигидропиридиндер түзіліп, тотығу кезінде пиридиндерге айналады.

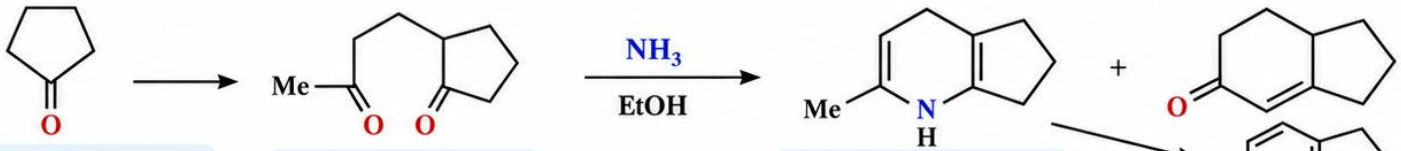


1,5-дикарбонилді қосылыс — 1,4-дигидропиридин — **Пиридин**

6 **1,5-Дикетондар** Михайэль реакциясы бойынша α,β-қанықпаған кетондарға қосылу немесе циклопентенді алдыңғы қосылыстарды озонолиздеу арқылы алынады. Мысалы, ацетон жеңіл Манних негізін түзеді.



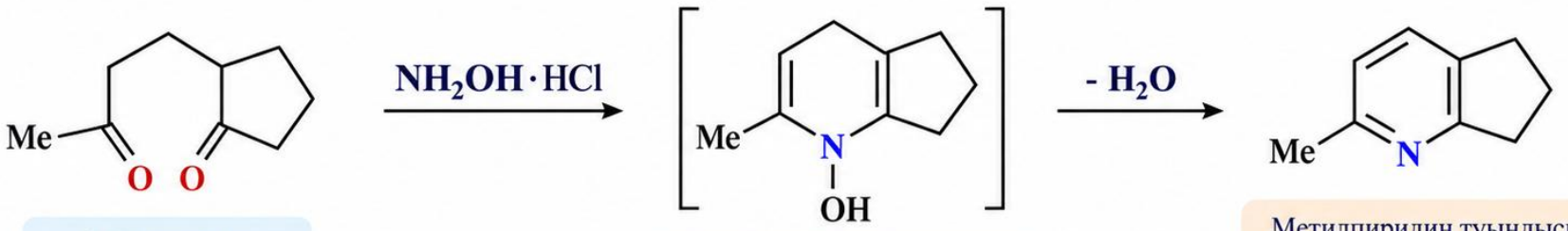
Ацетон — Манних негізі — α,β-қанықпаған кетон



Циклопентанон — 1,5-дикетон — Конденсация өнімі — Ароматты пиридин туындысы

Пиридин туындыларын синтездеу және функционалдандыру

1 1,5-Дикетондардың гидроксиламинмен конденсациясы және дегидратациясы

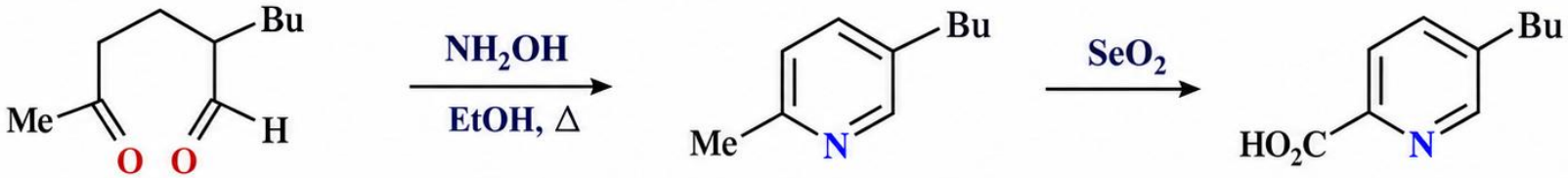


1,5-дикетон

N-гидроксиаралық өнім

Метилпиридин туындысы
80%

2 Альдегид-кетондардың гидроксиламинмен конденсациясы және тотықтыруы

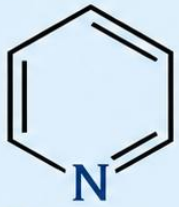


Орынбасқан альдегид-кетон

Орынбасқан пиридин

Карбон қышқылының
құрамында пиридин туындысы

Пиридиннің негіздік қасиеті



Пиридин негізділігі

1. **Пиридин негіз** ($K_B = 2{,}3 \times 10^{-9}$)

2. **Алифатты аминдермен** (R_1R_2NH, $K_B \sim 10^{-4}$) **салыстырғанда әлсіз негіз**

3. Көміртек пен азот атомдарының электртерістілігі sp^3- және sp^2-күйлерде әртүрлі.

$$C_{sp^3} < C_{sp^2} < C_{sp}$$

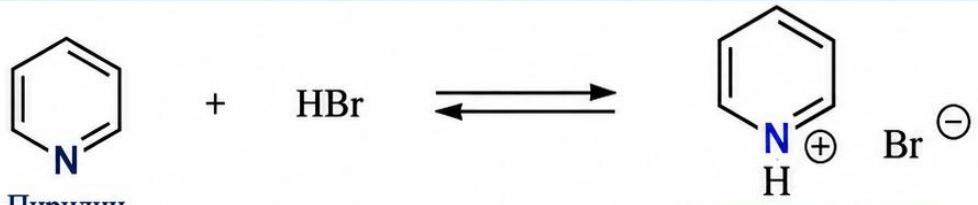
$$N_{sp^3} < N_{sp^2}$$

Электртерістілігі артады

Азот атомы нуклеофил болғандықтан, галогеналкандармен әрекеттесіп төртіншілік тұздар түзеді.

Пиридиннің химиялық қасиеттері

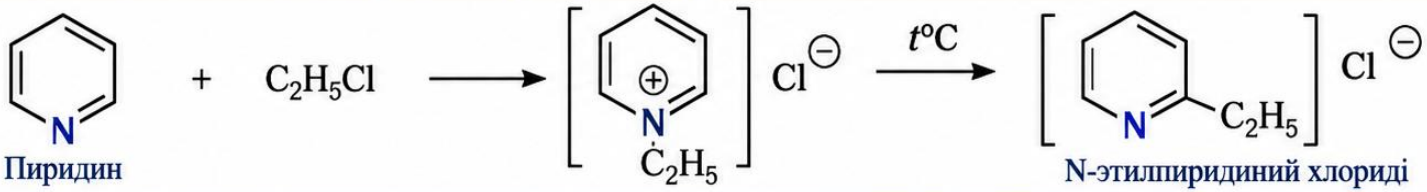
А Күшті қышқылдармен тұз түзуі



Пиридин — Пиридиний бромиді

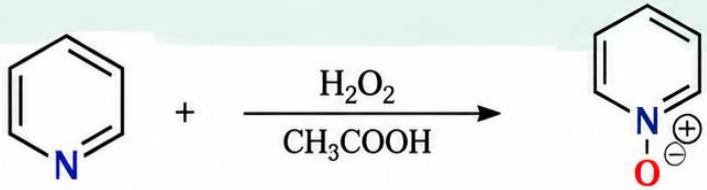
- Пиридиндегі N атомының сақинадағы басқа атомдармен байланысқан sp^2-орбитальдары арқылы бір электронның π-жүйесіне жұмсайды.
- Азоттың sp^2-орбиталында пиридинге негіздік қасиет беретін бос электрон жұбы бар, ол протонды қосып алады.

Ә Алкилгалогенидтермен әрекеттесуі



Пиридин — N-этилпиридиний хлориді

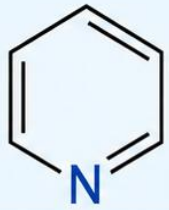
Б N-оксид түзу



Пиридин — Пиридин N-оксиді

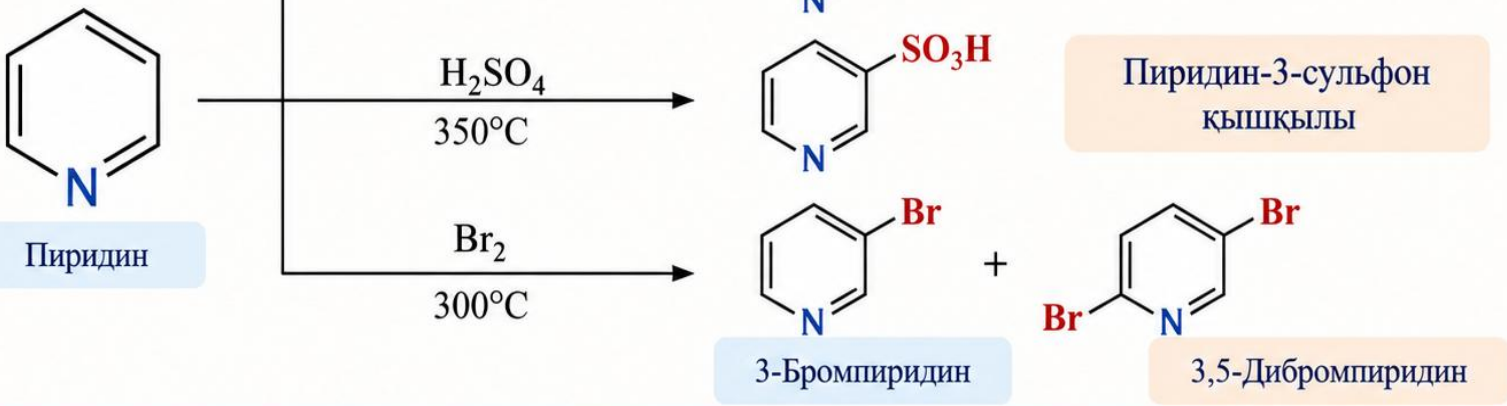
Электрофильді орынбасу реакциясы S_EAr

- Пиридин электрофильді орынбасу реакциясында **күшті дезактивтелген.**
- Бензол туындысымен салыстырғанда (нитробензол) едәуір төмен реакцияға қабілеттілік көрсетеді.
- Нитрлеу, сульфирлеу және галогендеу реакциялары **қатаң жағдайларда** жүреді (жоғары температура, концентрлі қышқылдар).
- **Орынбасу негізінен 3-орынға жүреді.**



Пиридин

Пиридиннің электрофильді орынбасу реакциялары



Пиридин

3-Нитропиридин

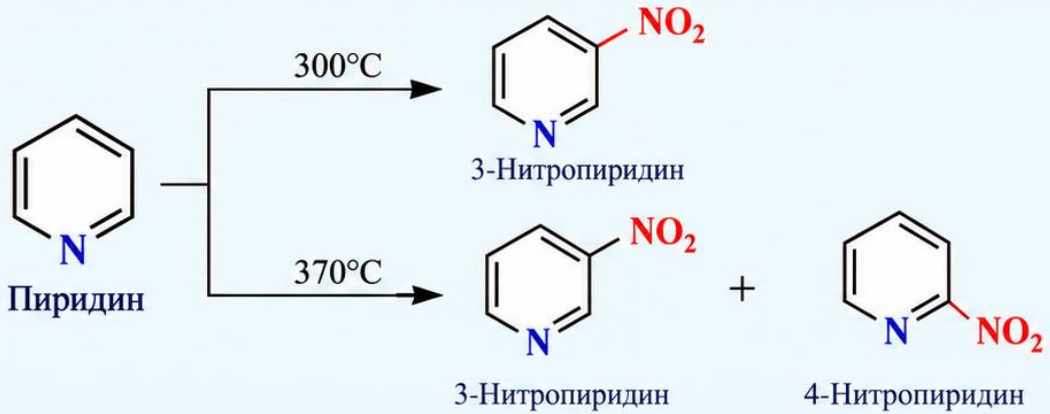
Пиридин-3-сульфон қышқылы

3-Бромпиридин

3,5-Дибромпиридин

Пиридиннің электрофильді орынбасу реакциялары

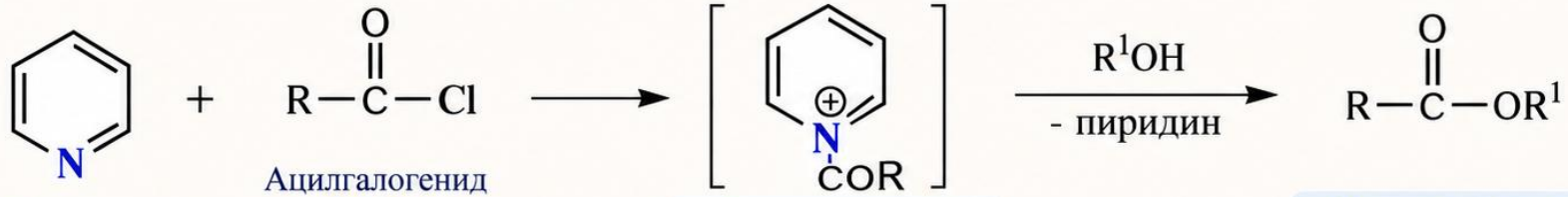
Пиридиннің нитрленуі (нитробензолмен)



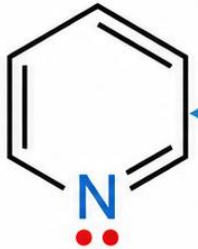
Пиридиннің реакциялық қабілеттілігі

- Пиридиннің электрофильді орынбасу реакцияларына **қабілеттілігі төмен.**
- Азот атомының электронжартқыш әсері сақинадағы **электрон тығыздығын азайтады.**
- Электрофильдің шабуылы кезінде түзілетін **σ-кешен** (карбкатион түріндегі аралық қосылыс) **тұрақсыз болады.**
- Сондықтан орынбасу көбіне **3-орында** жүреді.

Ацилгалогенидтердің қосылуы. Күрделі эфирлердің түзілуі



Нуклеофильді реагенттермен реакциялар



Электрон тығыздығы төмен

Нуклеофильді орынбасу π-тапшы гетероциклдерге тән

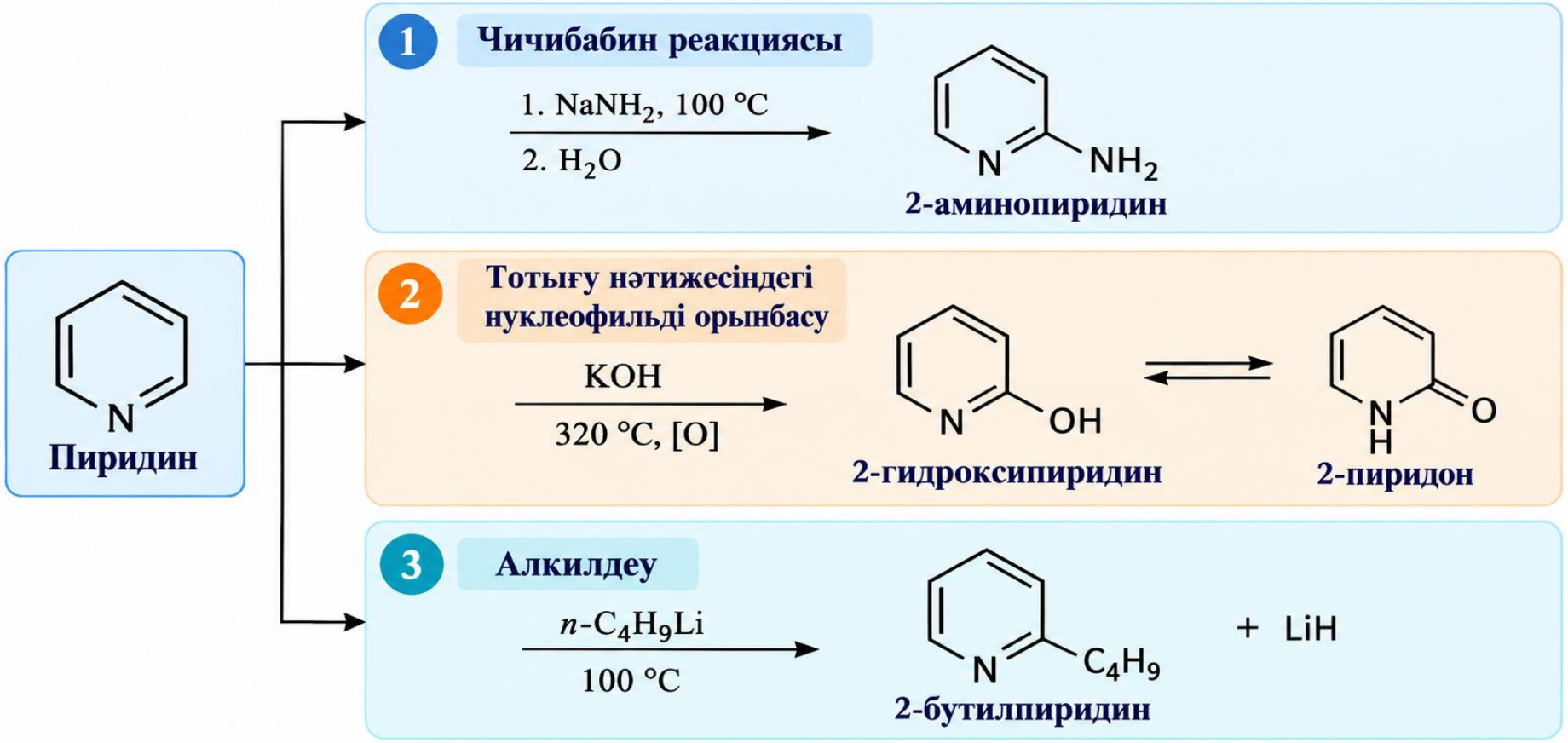
Пиридин сақинасындағы гетероатомның нуклеофильді орынбасуы

Пиридин сақинасындағы Н атомының нуклеофильді орынбасуы

Пиридин сақинасын аминдеу

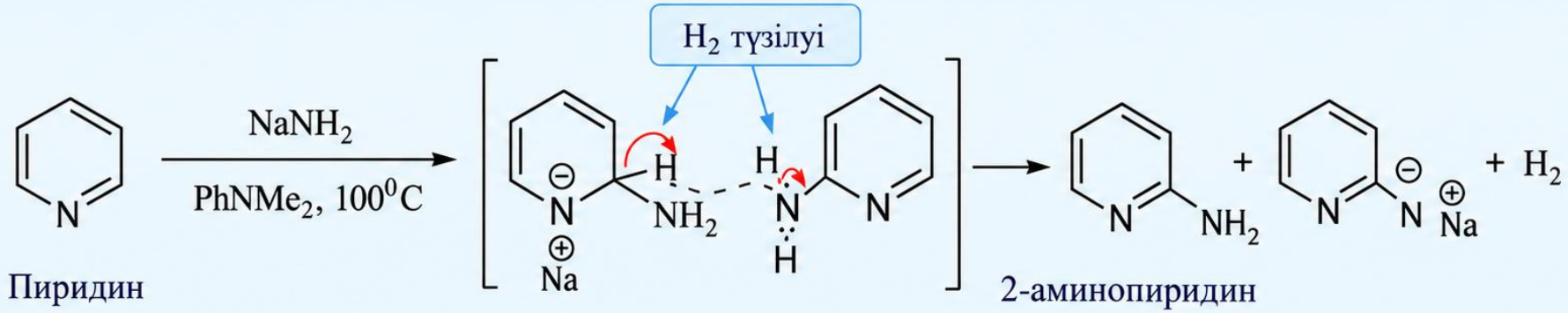
Пиридин сақинасын алкилдеу және арилдеу

Пиридиннің нуклеофильді орынбасу реакциялары



H атомының нуклеофильді орынбасу реакциясы

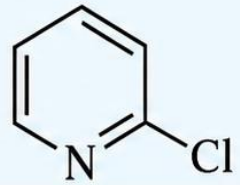
1 Аминдеу. Чичибабин реакциясы



2 Алкилдеу және арилдеу

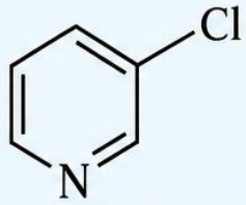


Пиридиндегі нуклеофильді орынбасу реакциясы (S_NAr)



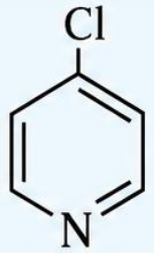
2-хлорпиридин

2.76×10^8



3-хлорпиридин

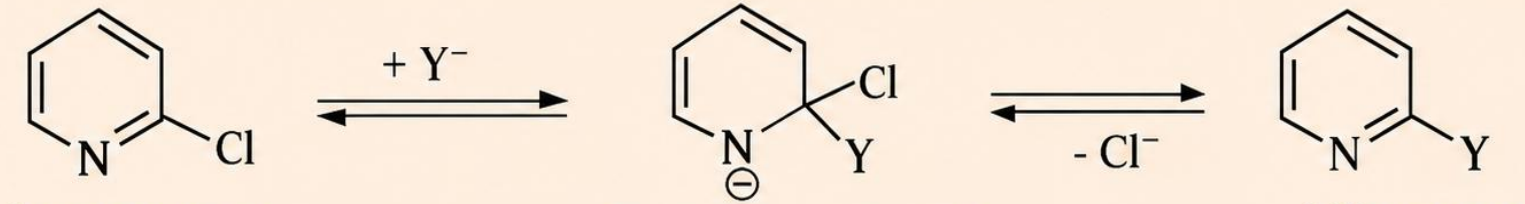
9.12×10^4



4-хлорпиридин

7.43×10^9

S_N реакциясындағы хлор атомының орынбасу жылдамдығы MeO^- тобымен (хлорбензолмен салыстырғанда), 50 °C

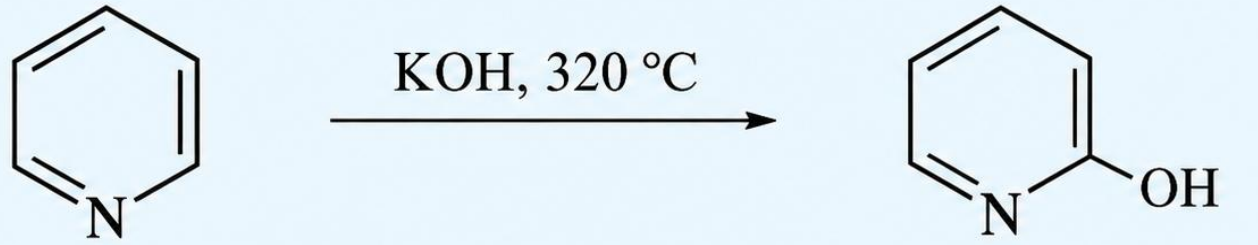


2-хлорпиридин | Аниондық қосылу өнімі | **2-Y-пиридин**

Нуклеофильді орынбасу 2- және 4-орындарда жүреді

Нуклеофильді ароматты орынбасу (S_NAr)

Гидроксилдену

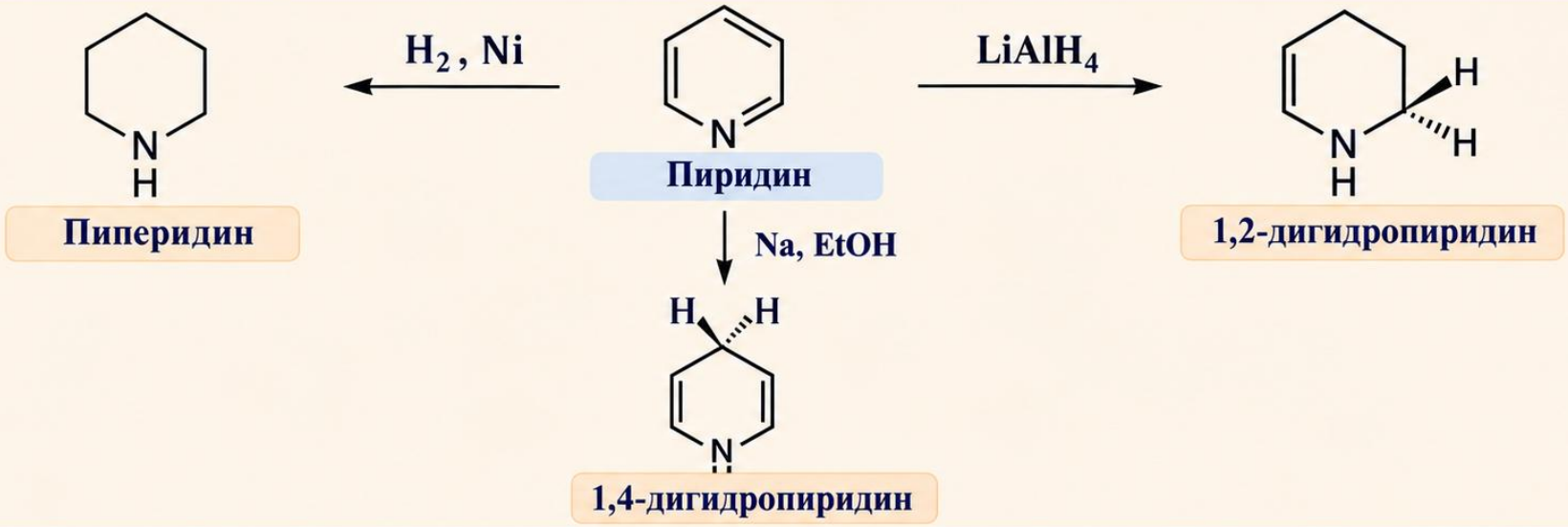


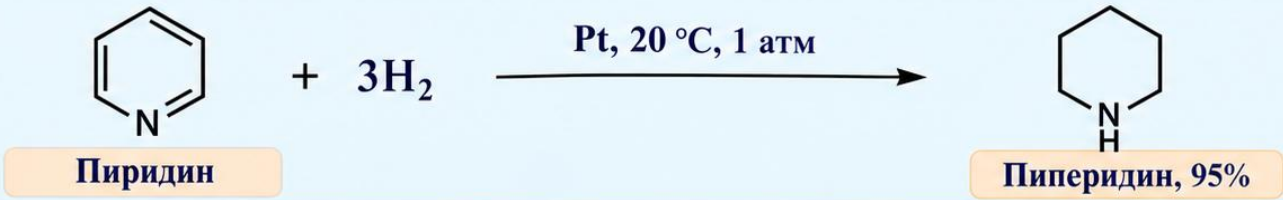
2-оксипиридин

1. Нуклеофил шабуылы 2- және 4-орындарда жүреді.
2. Нәтижесінде тұрақты анион түзіледі: азот атомында теріс зарядтың тұрақтануы маңызды.
3. 3-орынға шабуылдан түзілетін σ-комплекс тұрақсыз.

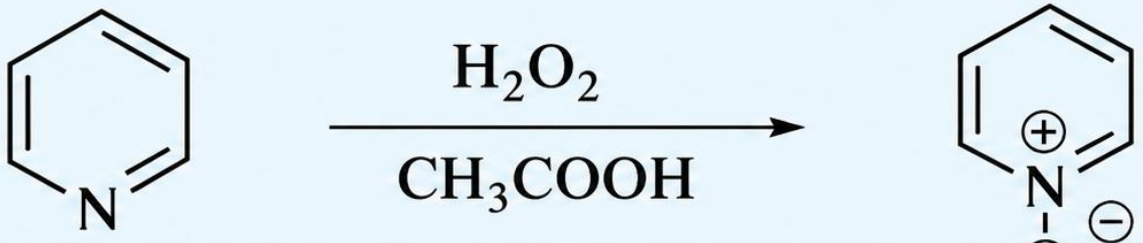
Тотықсыздандырушы агенттермен реакция

Пиридин және оның туындылары бензолмен салыстырғанда жеңіл тотықсызданады.

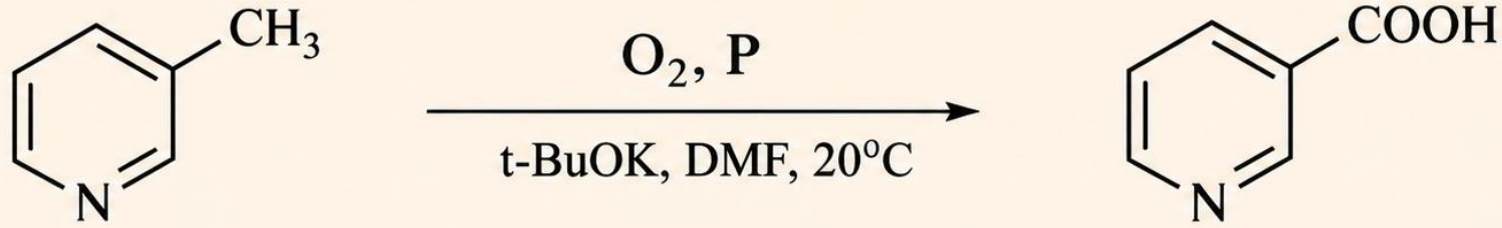




Тотығу реакциялары



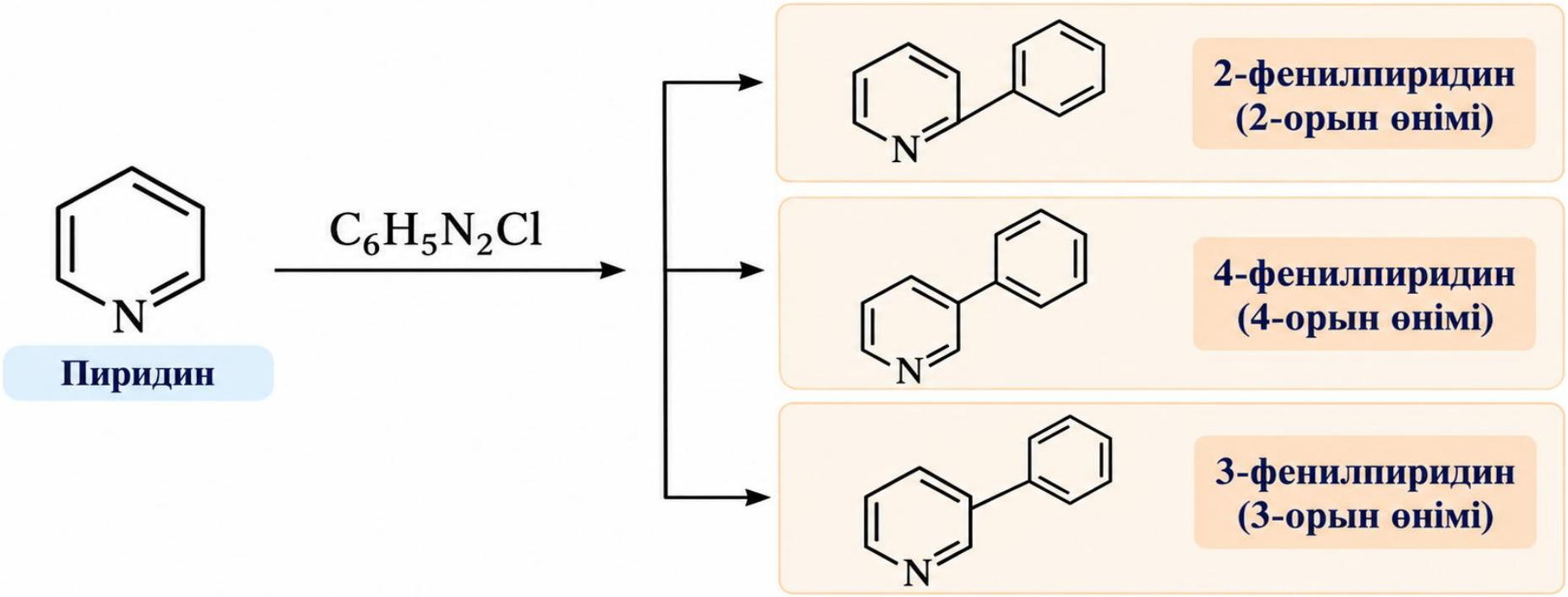
Пиридин — **Пиридиннің N-оксиді**



3-метилпиридин — **Никотин қышқылы**

Радикалды орын басу реакциясы

Пиридиннің артық мөлшеріне 20–70 °С-да диазоний тұзының сулы ерітіндісін қосқанда 3 ариллпиридинндер қоспасы түзіледі.



Пиридин