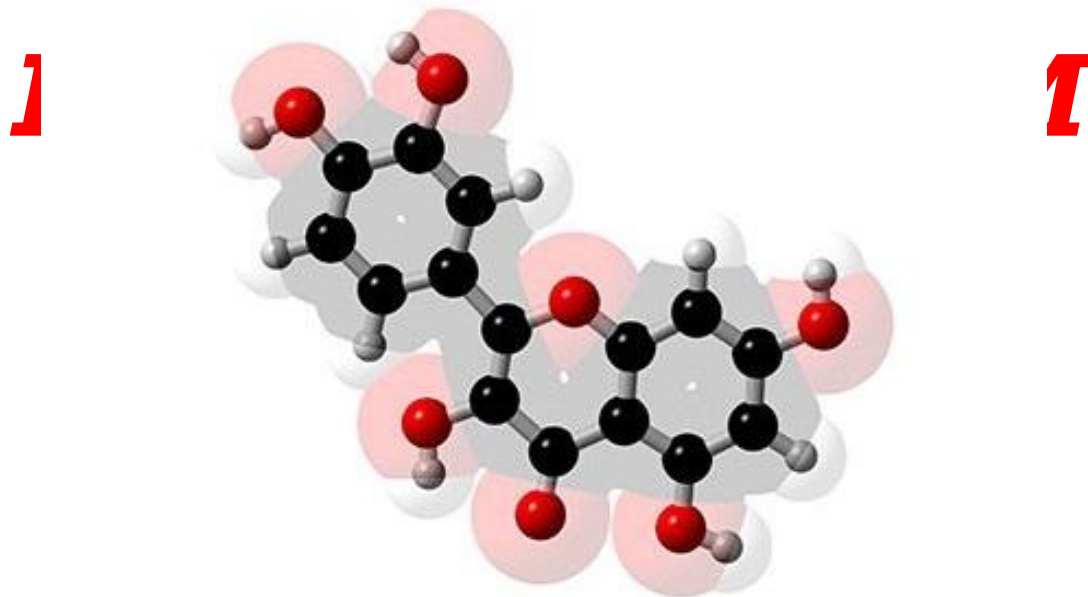
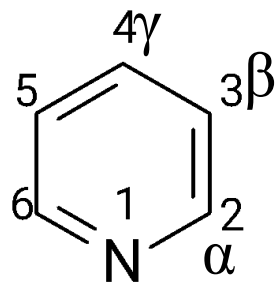


***гетероциклы с  
ОДНИМ***

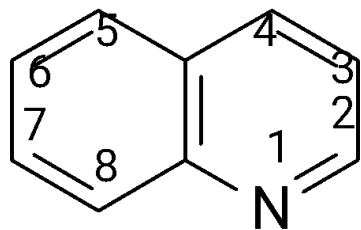


# 6-членные гетероциклы с одним гетероатомом азота

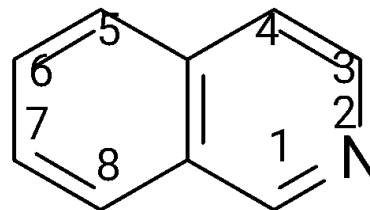
## Азины



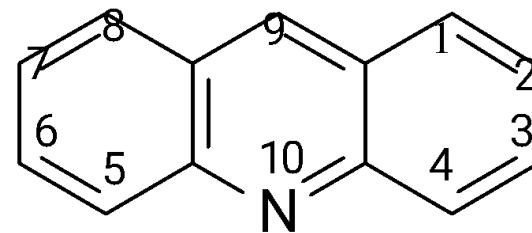
пиридин



хинолин

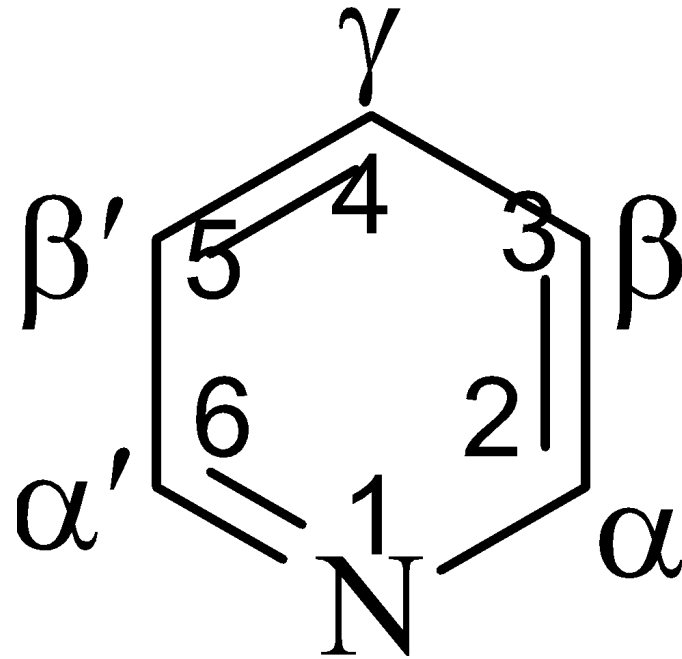


изохинолин



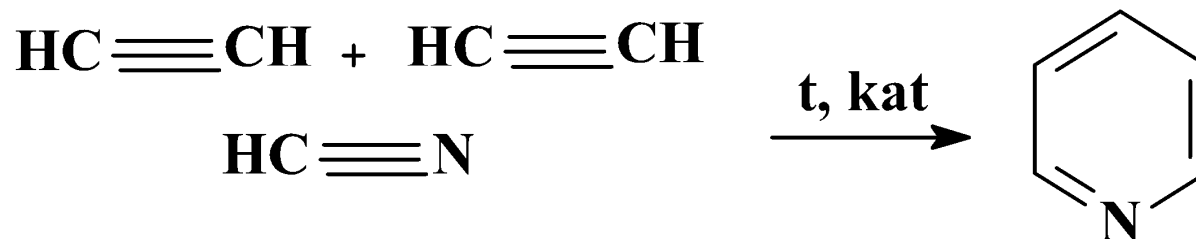
акридин

# ***Пиридин***

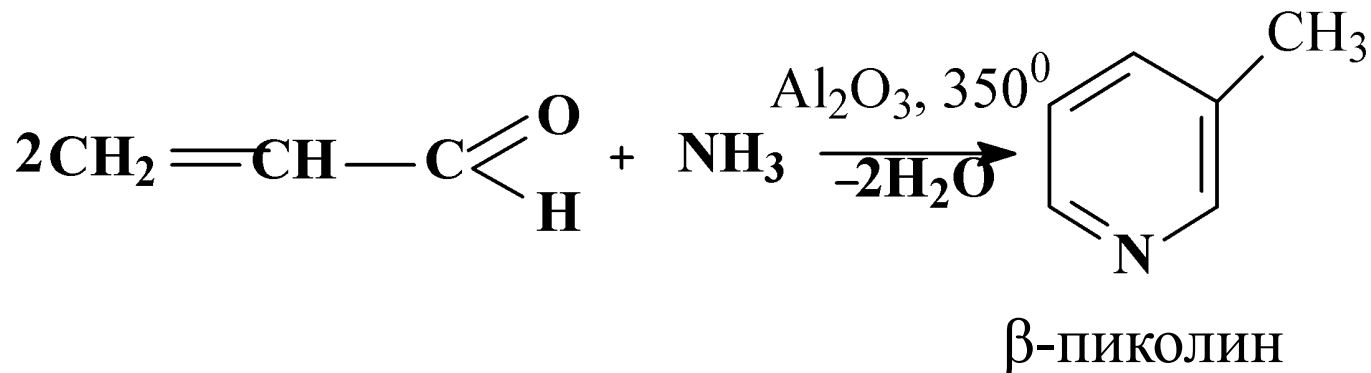


# Получение. Методы синтеза

1. Конденсация ацетилена с HCN:

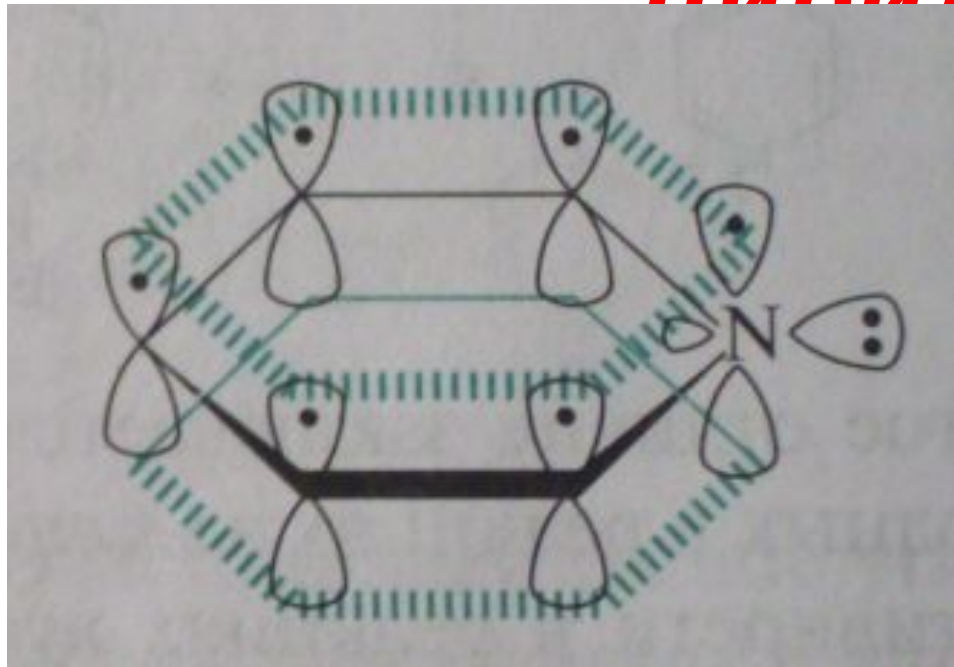


2. Из акролеина и NH<sub>3</sub>:

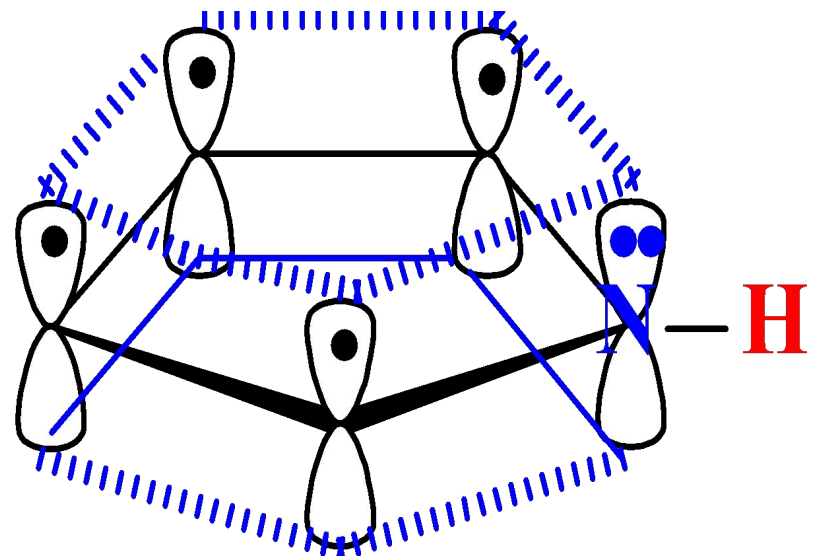
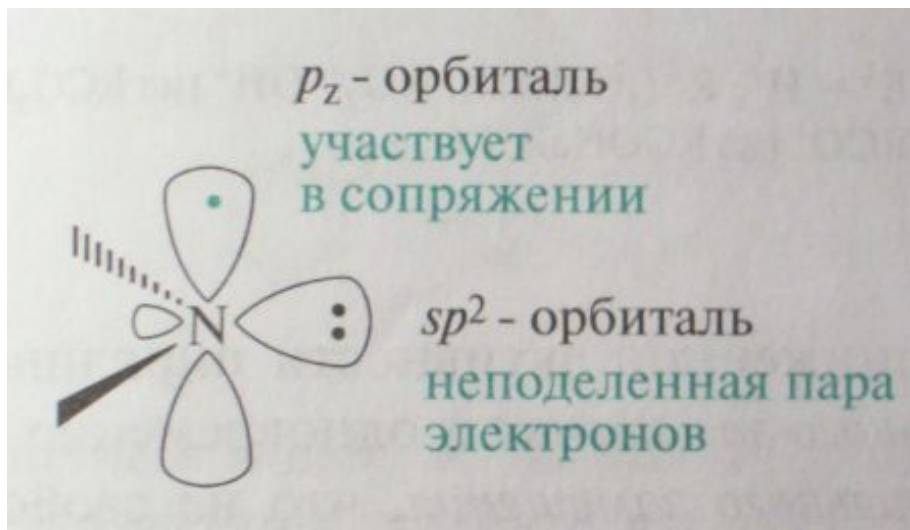


3. Из природных источников

# Электронное строение пиридина



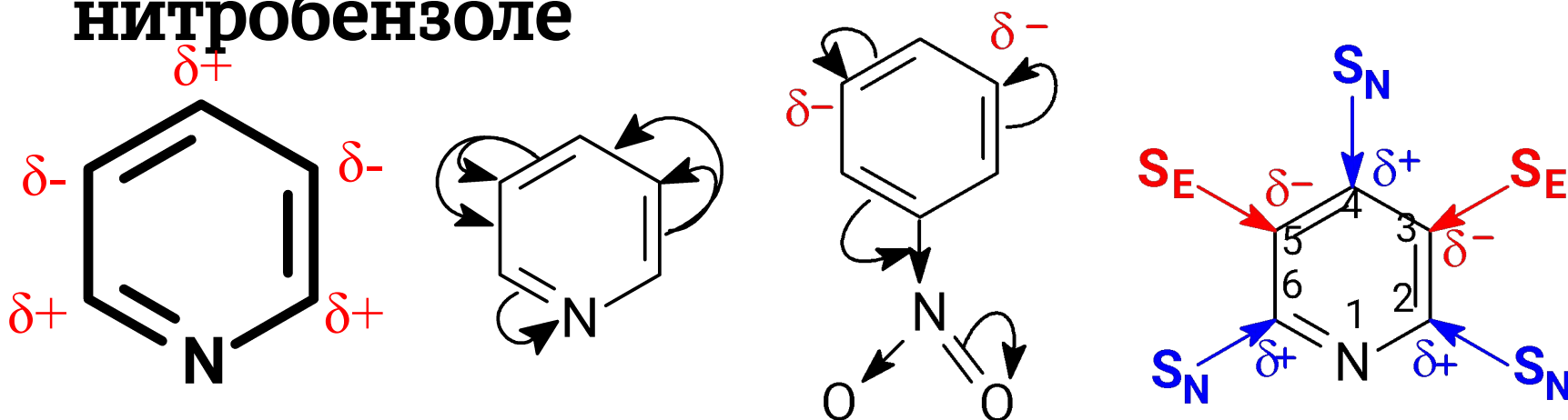
Электронное строение пиридина



Электронное строение пиррола

# Распределение электронной плотности в молекуле пиридина

В пиридине атом N обладает **сильным акцепторным** действием и по действию похож на нитрогруппу (ЭА заместитель) в нитробензоле



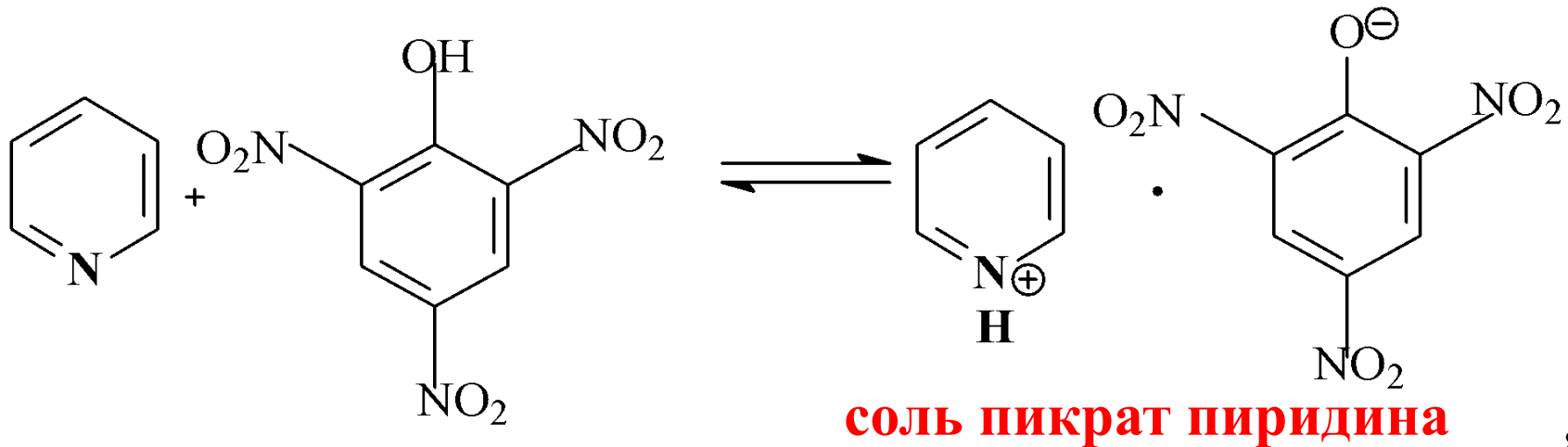
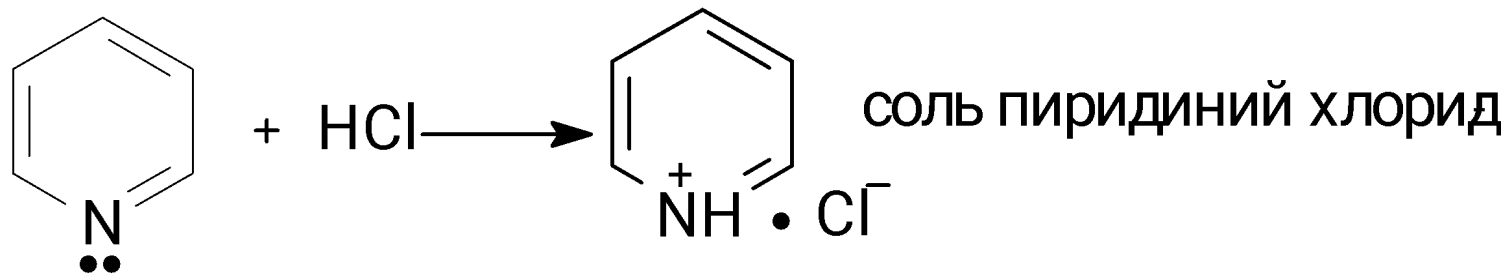
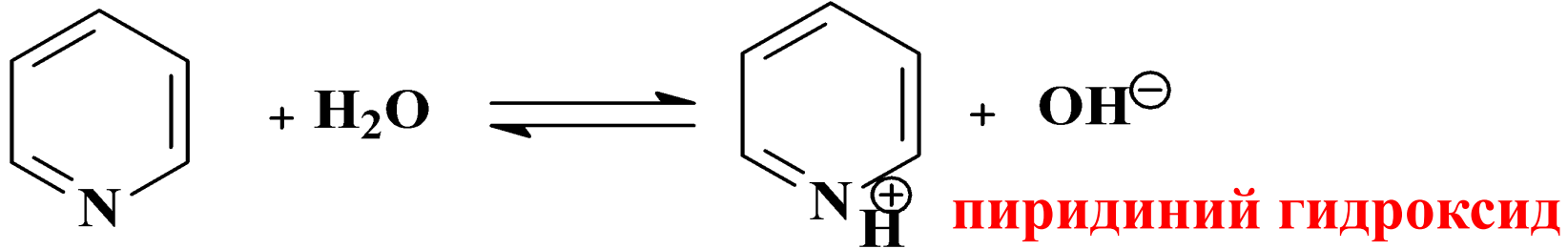
В 2,4,6 – положениях дефицит е плотности  $\delta^+$ ,  
а в 3 и 5 небольшой её избыток  $\delta^-$

# ***Химические свойства пиридина***

- 1. Оснóвность пиридина**
- 2. Реакции по атому азота**
- 3. Реакции  $S_E$**
- 4. Реакции  $S_N$**
- 5. Окисление**
- 6. Восстановление пиридина**

# 1. Оснóвность пиридина

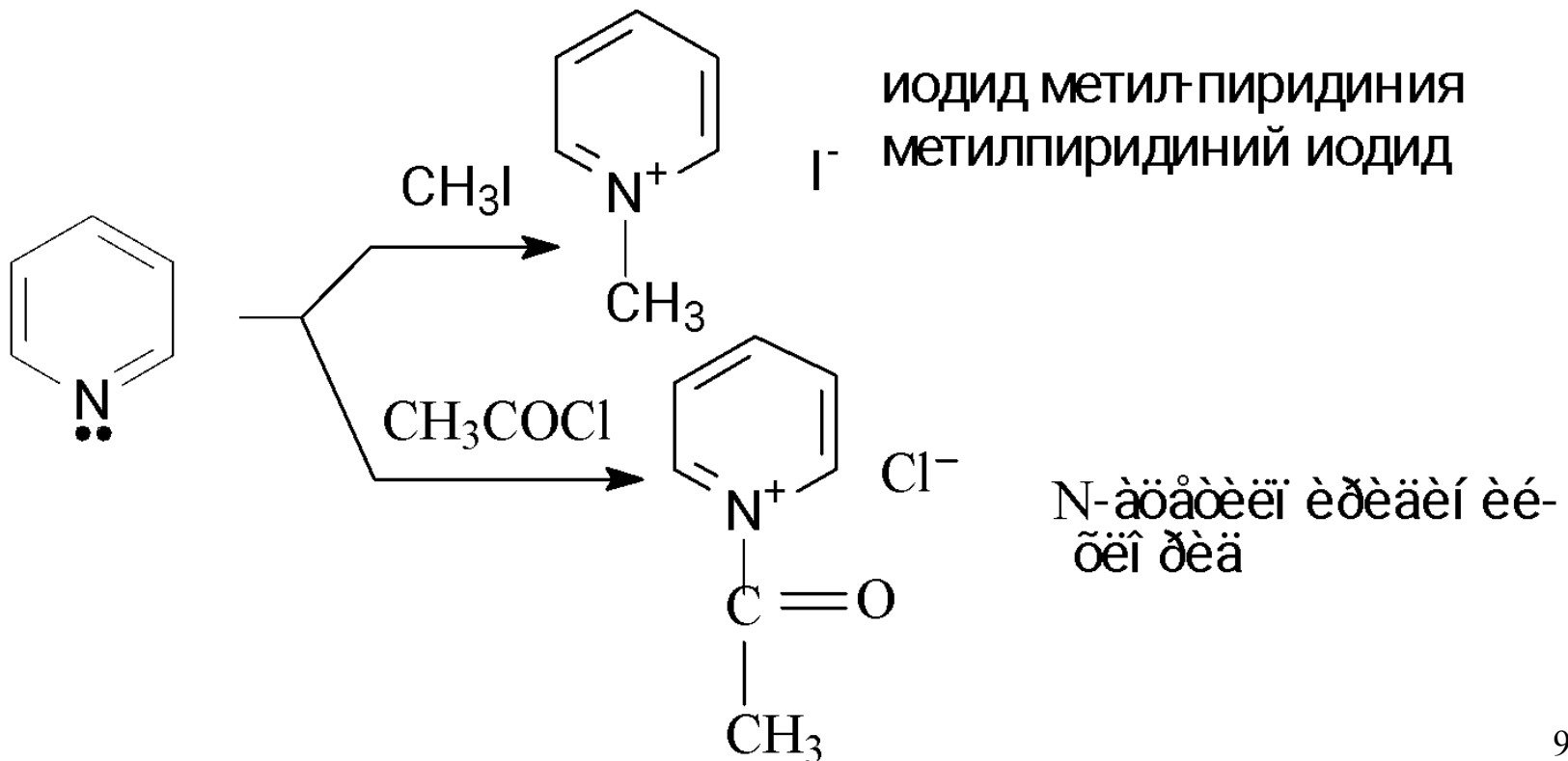
$$pKb=8,8 \quad (pKa=14 - 8,8 = 5,2)$$





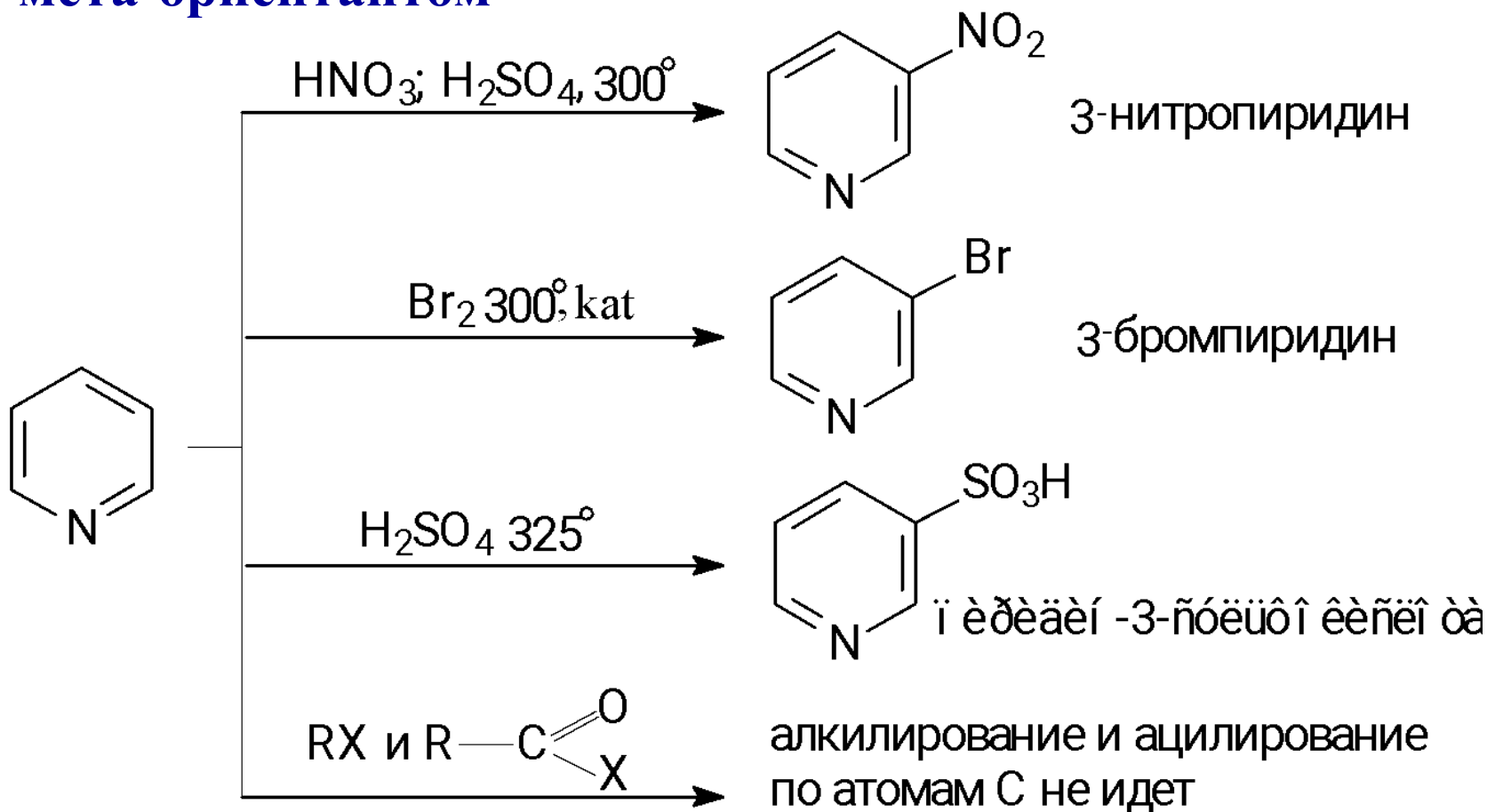
# 2. Реакции с электрофильными реагентами

## N-алкилирование и N-ацилирование (нуклеофильные свойства атома N)



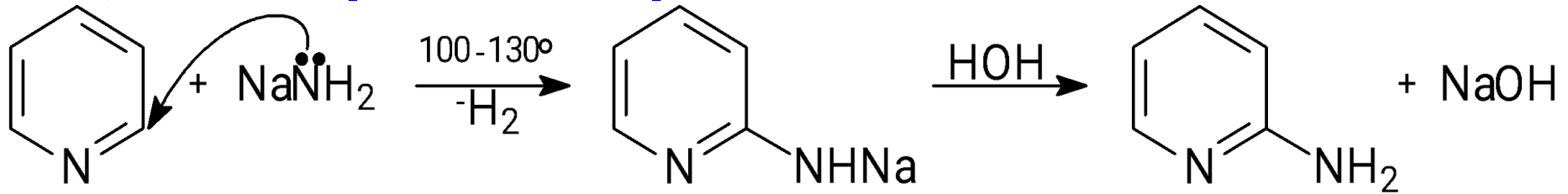
# 3. Реакции $S_E$ . Замещение по атомам углерода

1.  $S_E$  идут с трудом в жестких условиях, атом азота является мета-ориентантом

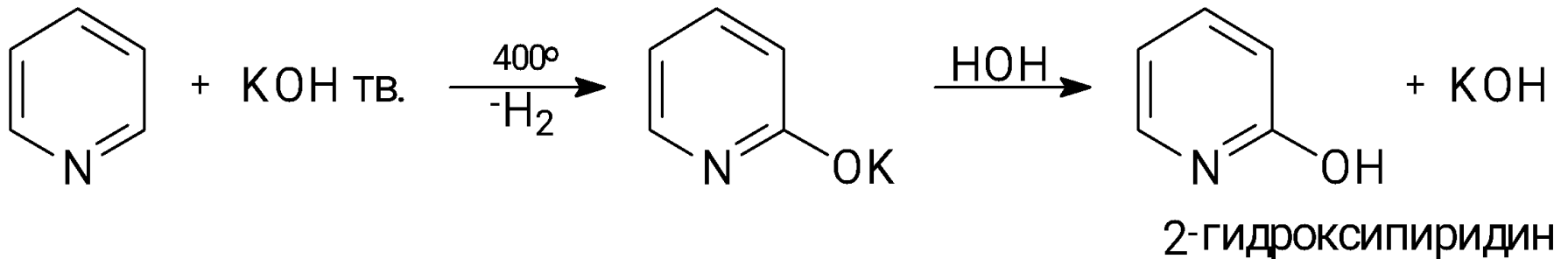


# 4. Реакции $S_N$

## а) Аминирование: реакция Чичибабина



## б) Гидроксилирование (сплавление)





**Чичибабин, Алексей Евгеньевич  
1871 —1945] — рус. химик-органик.  
В 1892 окончил Московский ун-т.  
в 1928 —член АН СССР  
В 1930 уехал за границу,  
где и жил до конца жизни**

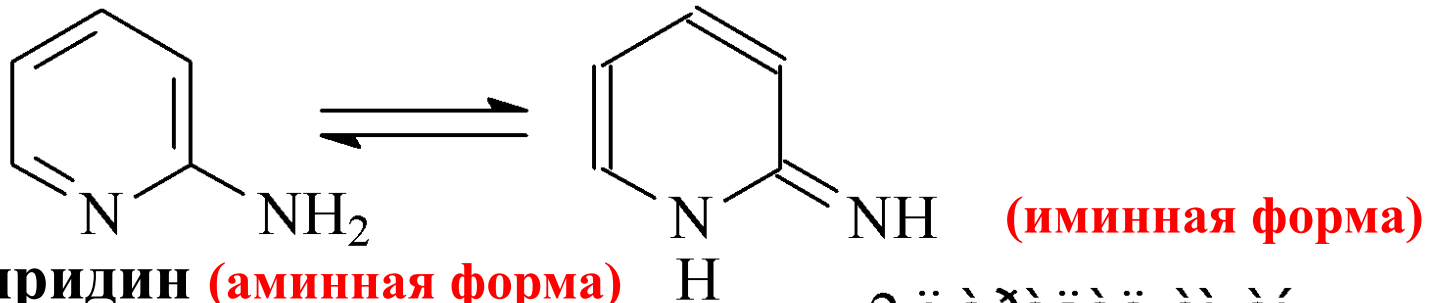
**Основные работы посвящены химии пиридина  
и др. азотистых гетероциклов.**

**Разработал способ получения производных  
пиридина путем конденсации альдегидов и  
кетонс с аммиаком.**

- **В 1914 открыл способ получения  $\alpha$ -аминопиридина действием на пиридин амида натрия (реакция Чичибабина) и распространил эту реакцию на гомологи пиридина, хинолин и изохинолин;**
- **Изучил галоидирование, сульфирование и нитрование  $\alpha$ -аминопиридина.**
- **Действием на пиридин едкого кали Ч. получил  $\alpha$ -оксипиридин**
- **Исследовал таутомерию аминопиридинов и оксипиридинов.**

# Таутомерия производных пиридина

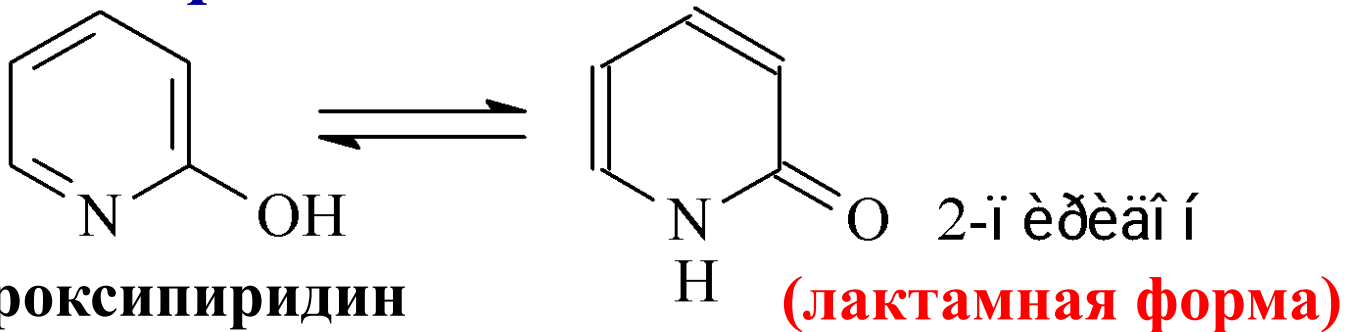
А) аминопроизводные: *амино-иминная таутомерия*



2-аминопиридин (аминная форма)

2-иминопиридин (иминная форма)

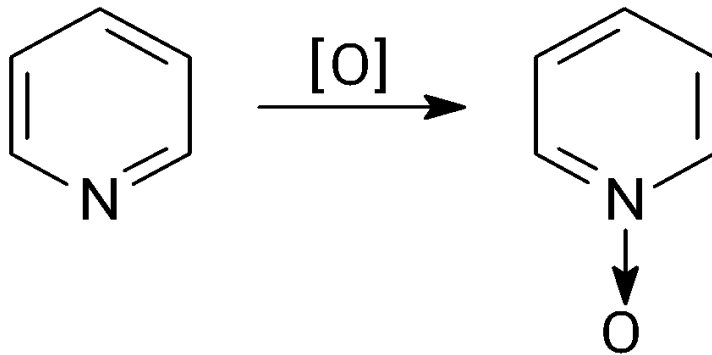
Б) гидроксипроизводные: *лактим-лактаменная*



2-гидроксипиридин  
(лактимная форма)

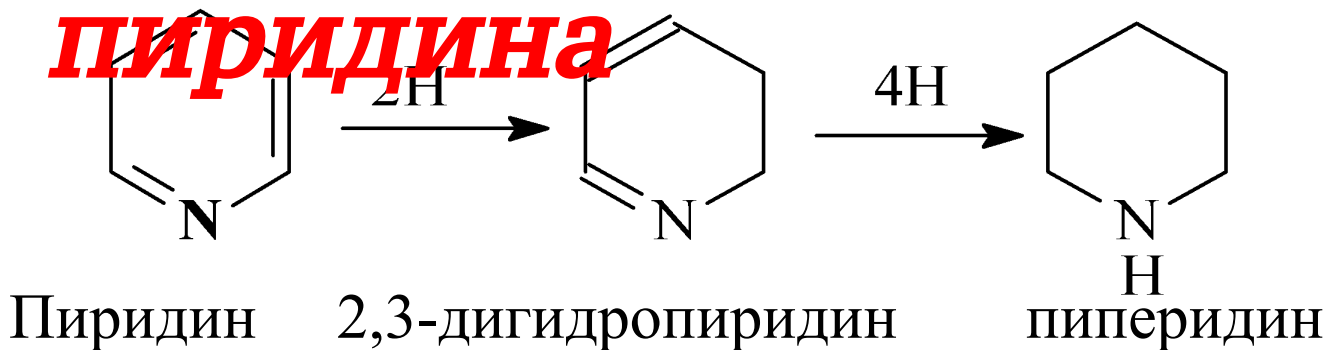
2-лактампирин (лактаменная форма)

## 5. Окисление



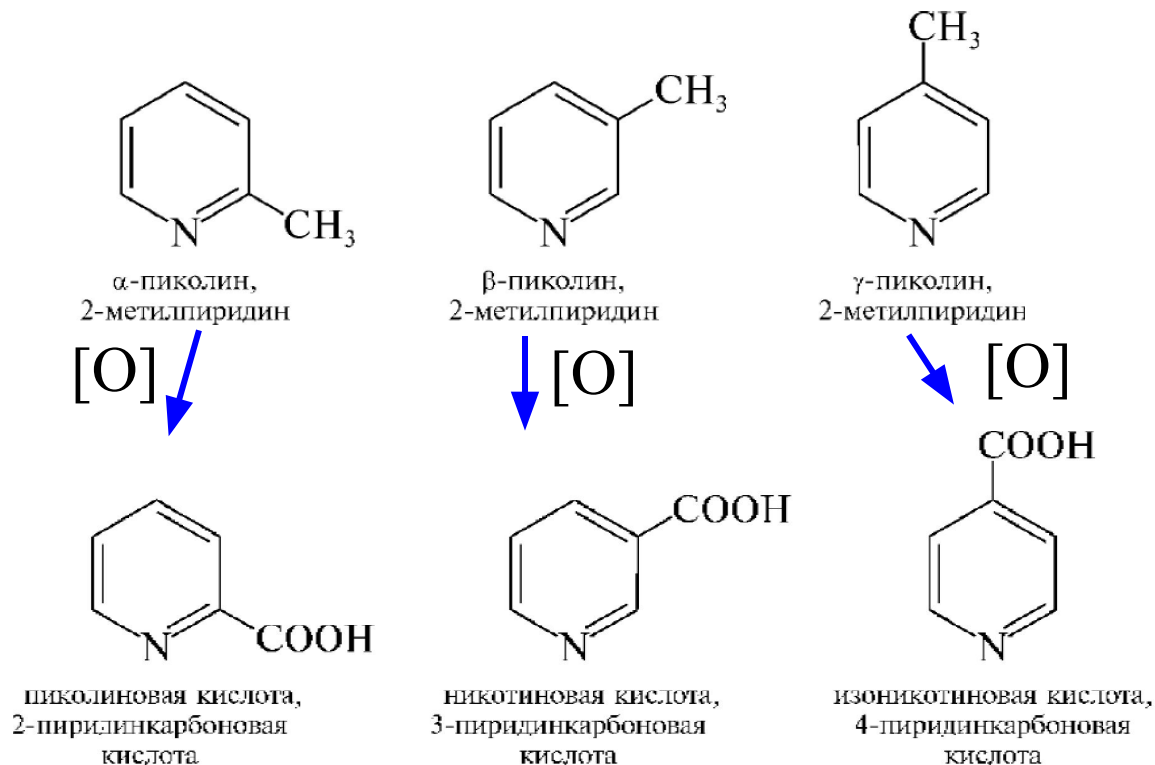
N - оксид пиридина  
(используются мягкие окислители  
 $H_2O_2$  и др.)

## 6. Восстановление пиридина

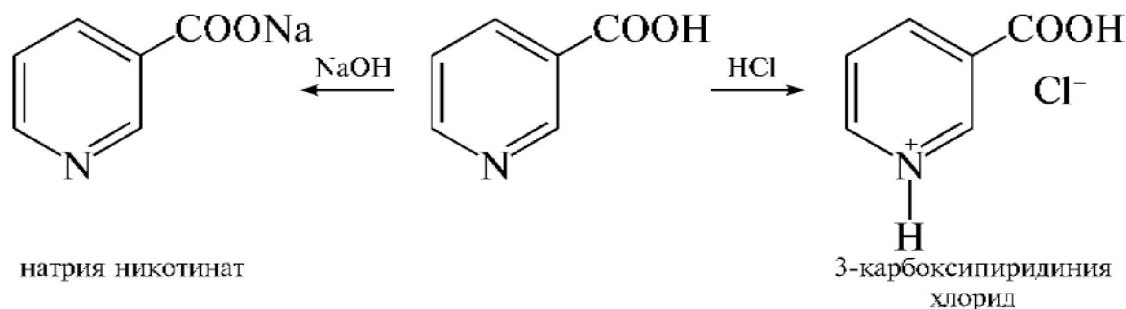


# Производные пиридина

- $\alpha, \beta, \gamma$ -Пиколины окисляются до кислот



- Кислотно-снóвные свойства кислот**



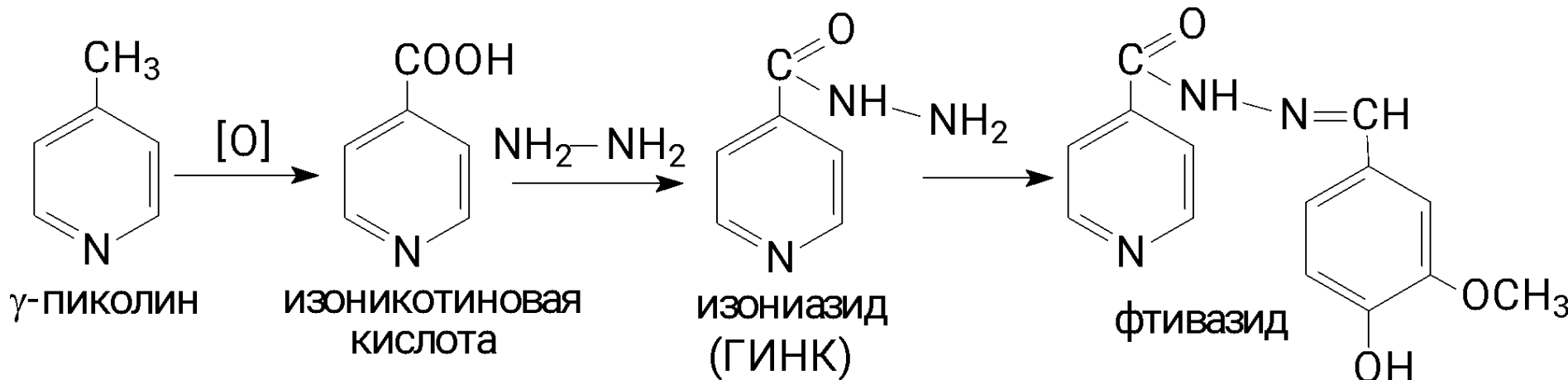
# Препараты на основе $\beta$ -

## ПИКОЛИНА

### 1. Никотиновая кислота

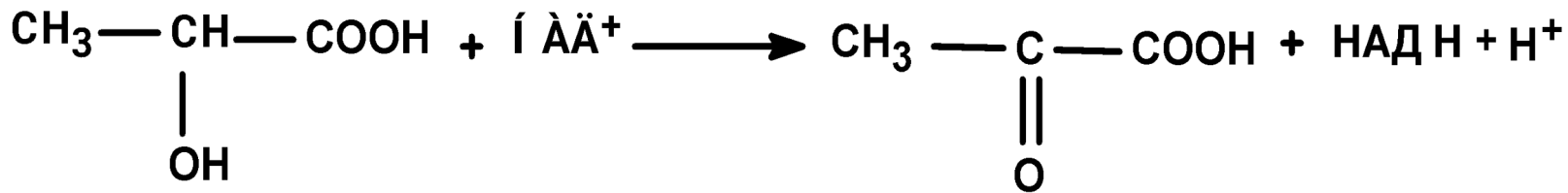
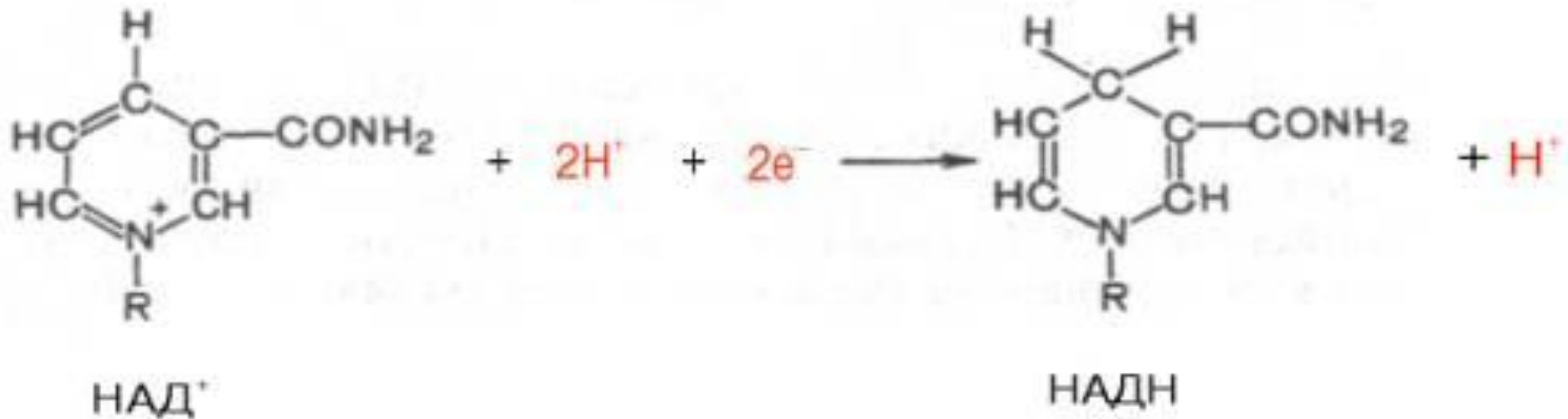


### 2. Изоникотиновая кислота, фтивазид

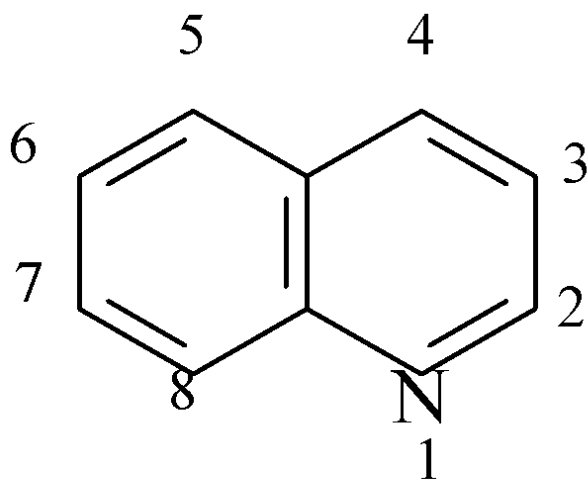




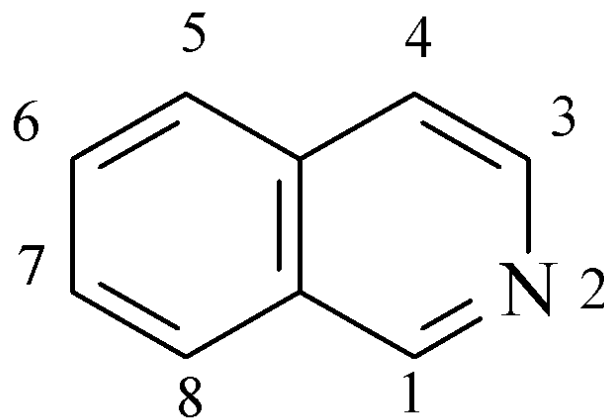
# Никотинамидадениндинуклеотид никотинамидные коферменты НАДН и НАДФН)



# Конденсированные системы пиридина

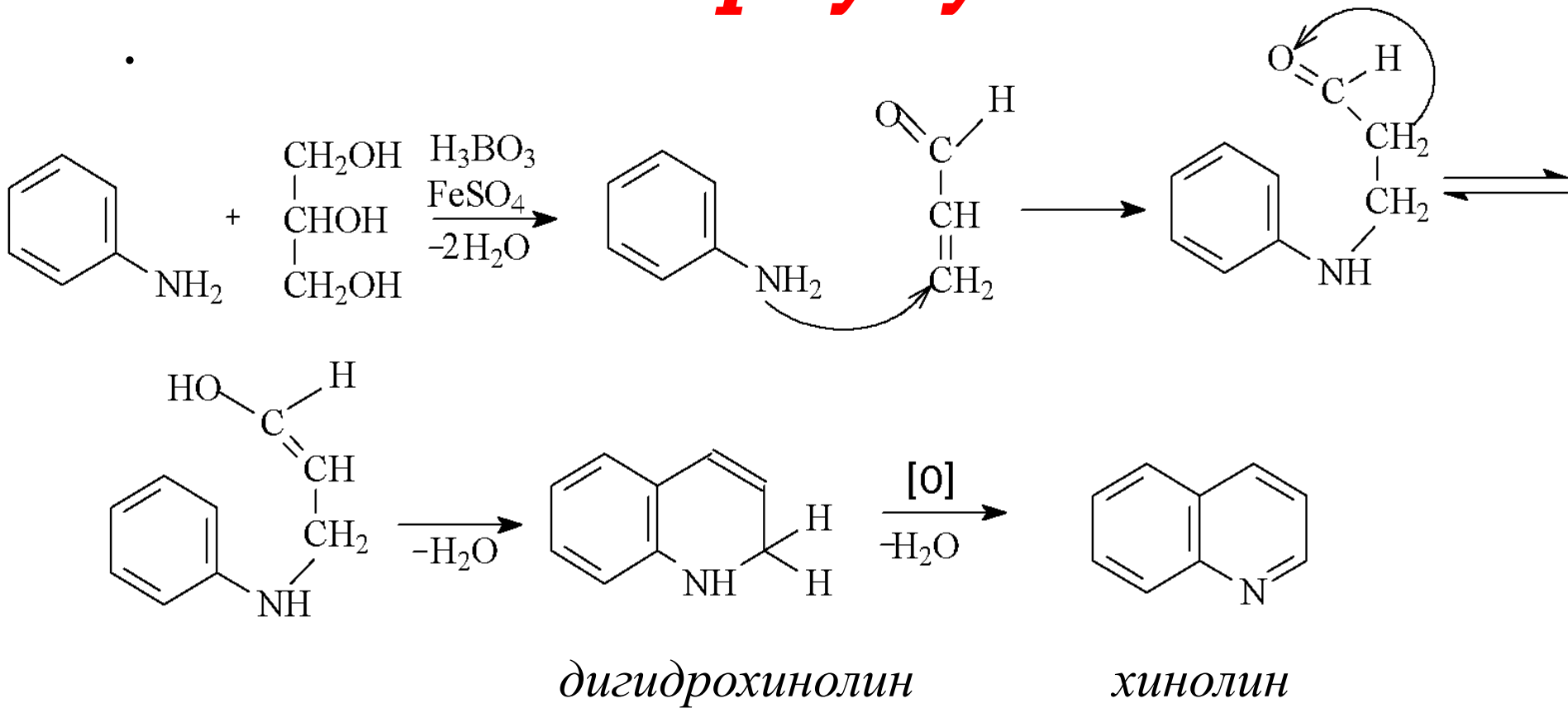


òëí î ëèí



èç òëí î ëèí

# Синтез хинолина по Скрауту

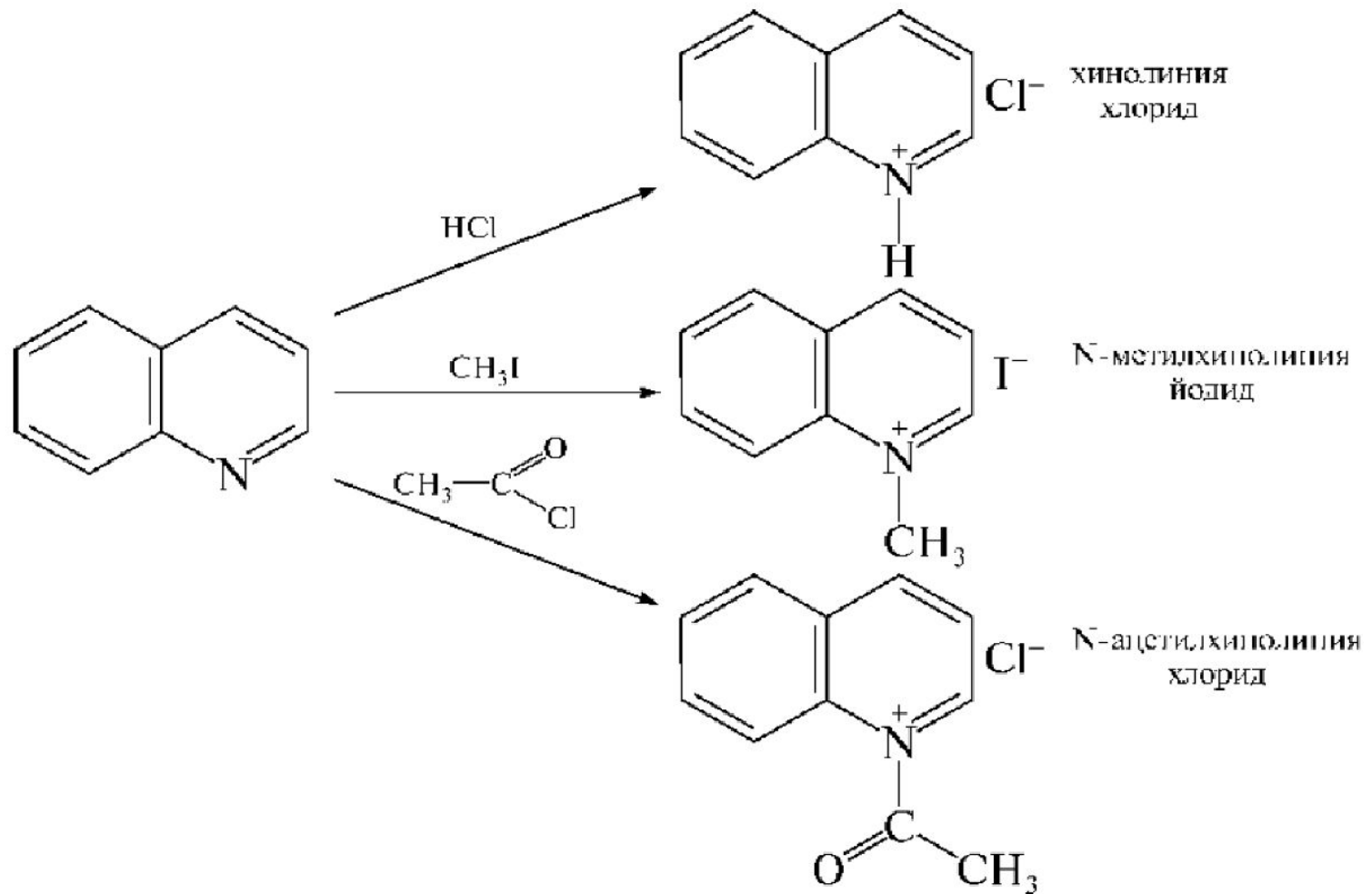


# **Химические свойства хинолина и ИЗОХИНОЛИНА**

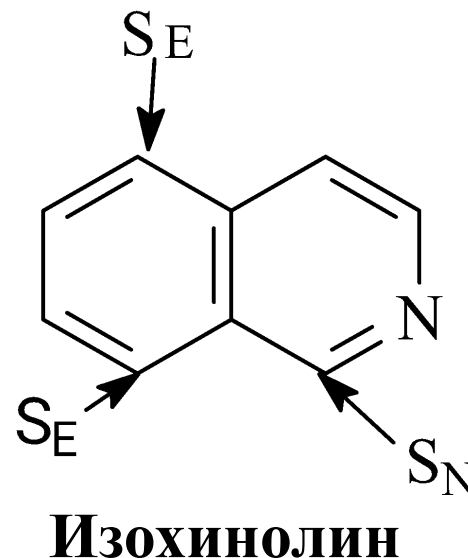
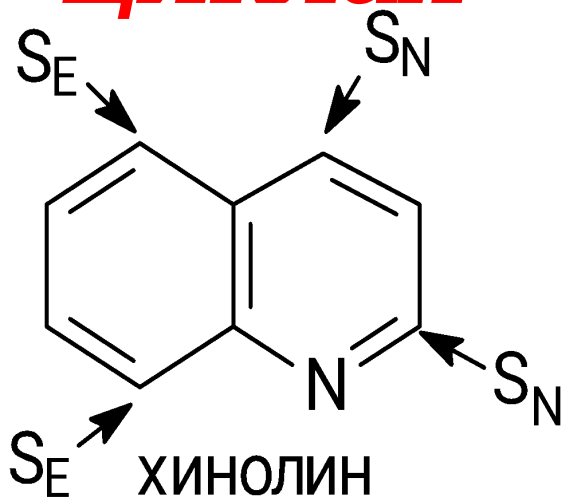
- 1. *Осно́вные свойства***
- 2. *Реакции по атому азота***
- 3. *Реакции SE***
- 4. *Реакции SN***
- 5. *Окисление***
- 6. *Восстановление***

# Основные свойства.

## *N*-Алкилирование, *N*-ацилирование



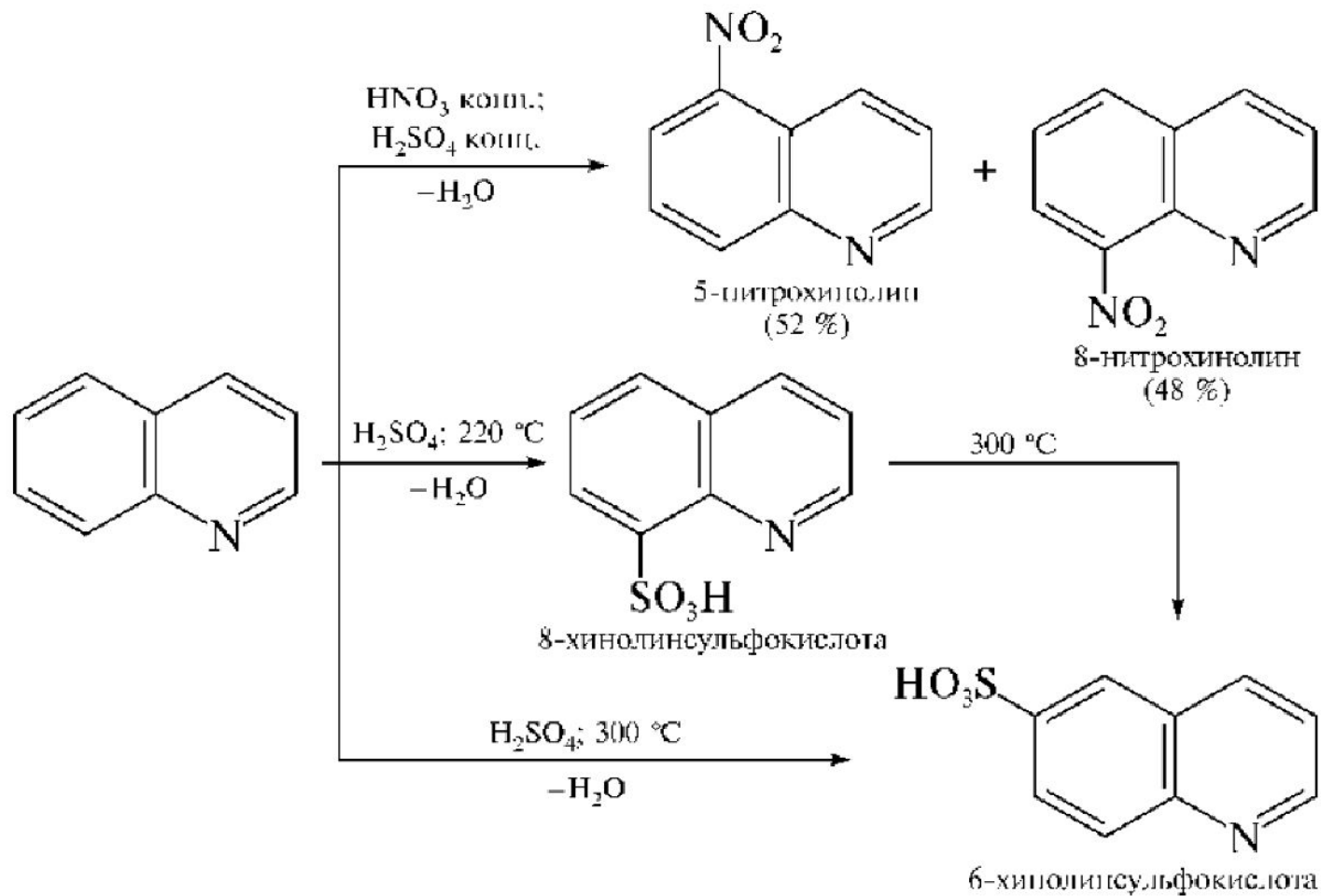
# Реакции замещения в циклах



$S_E$  идёт, как правило в бензольное кольцо 5,8 положения, так как пиридиновое кольцо дезактивировано

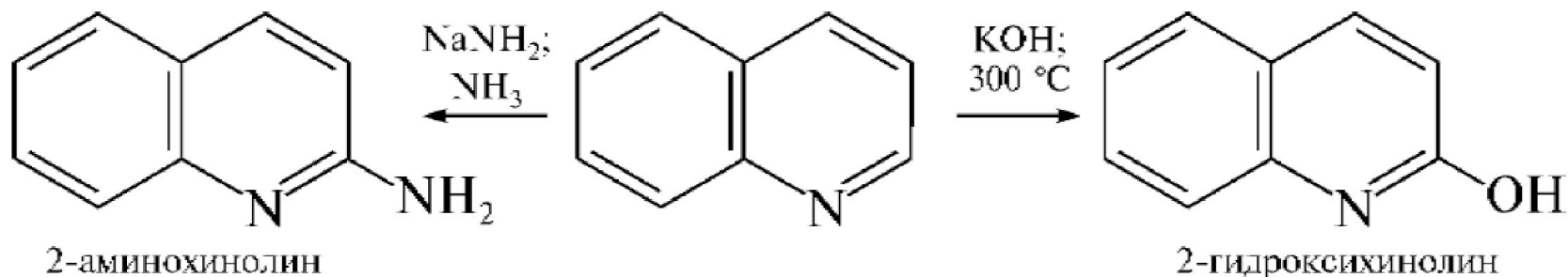
$S_N$  – в пиридиновое кольцо во 2,4 положения

# Реакции электрофильного замещения $S_E$



# Реакции нуклеофильного замещения $S_N$

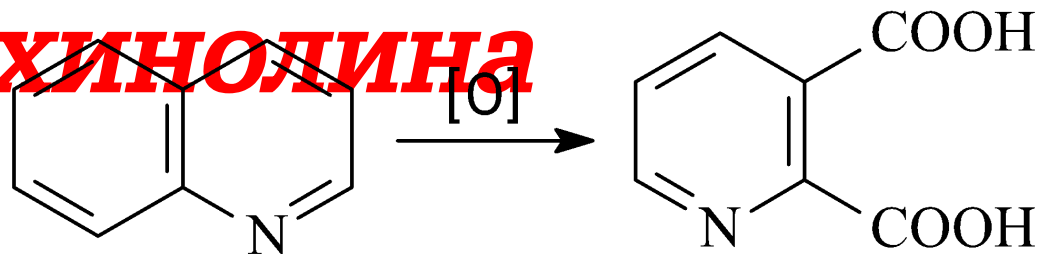
- Реакции аминирования, гидроксирования





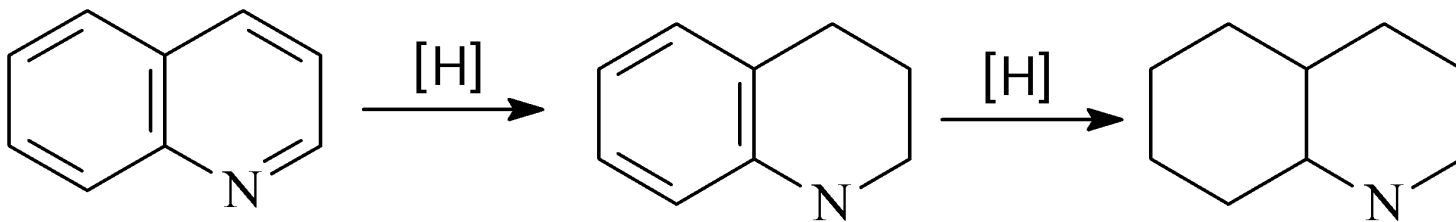
# Окисление

## хинолина



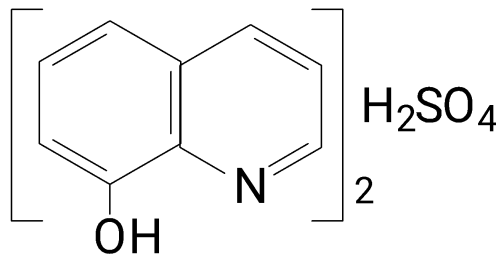
*2,3-хинолиндикарбоновая кислота*

## Восстановление хинолина



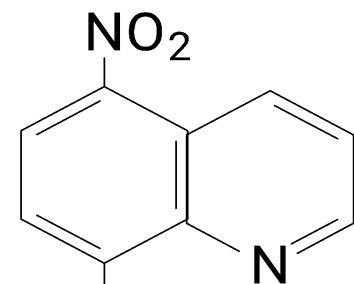
*тетрагидрохинолин*

*декагидрохинолин*

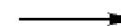
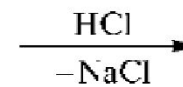
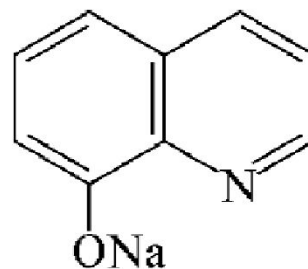
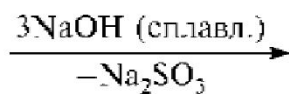
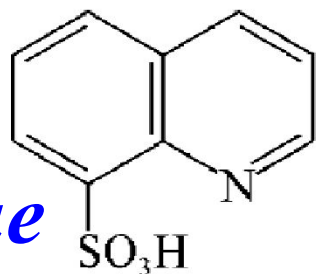


**ХИНОЗОЛ**

# Производные 8-оксихинолина

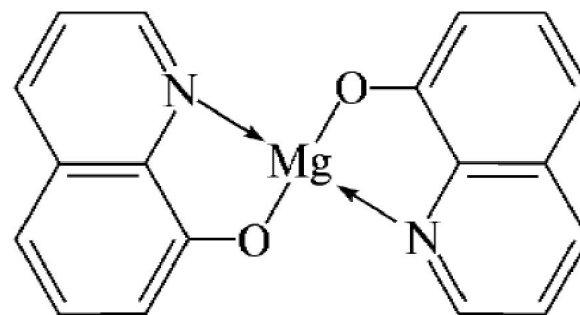
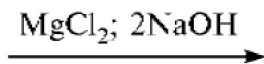
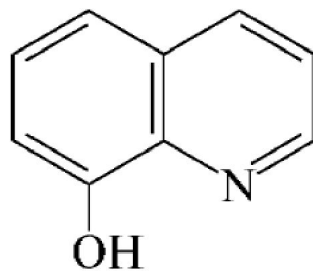


**Нитроксолин  
(5-НОК)**



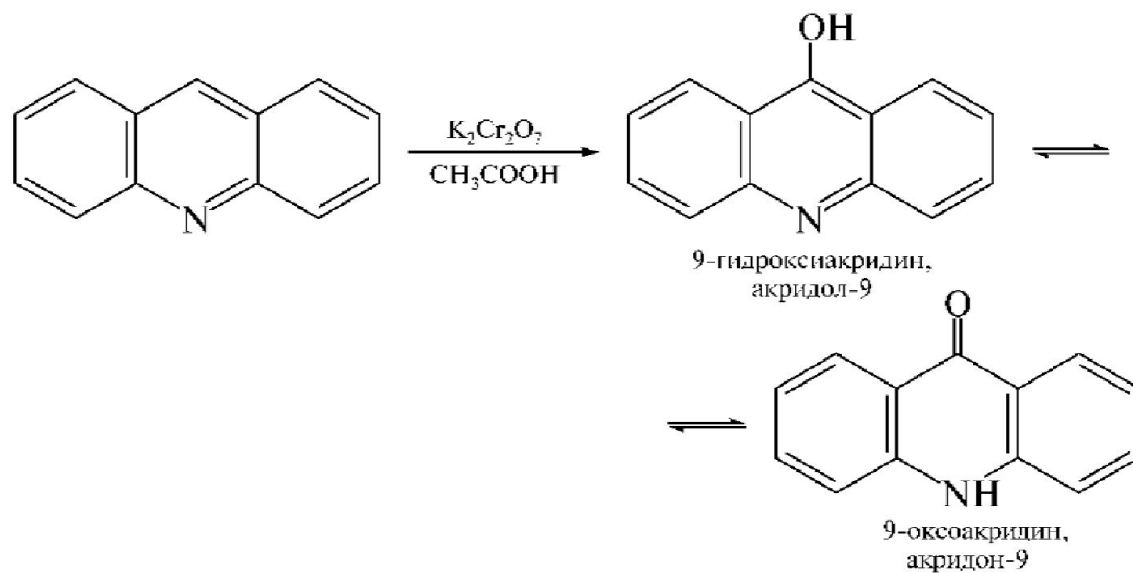
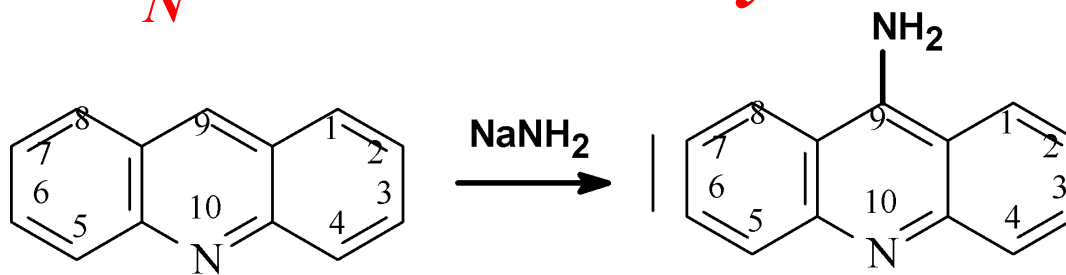
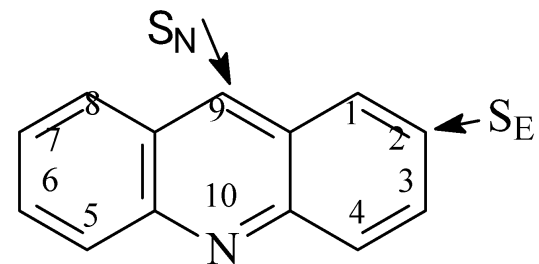
*Получение  
хинозола*

*Комплексообразование с солями  $\text{Mg}^{2+}$   
 $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$*



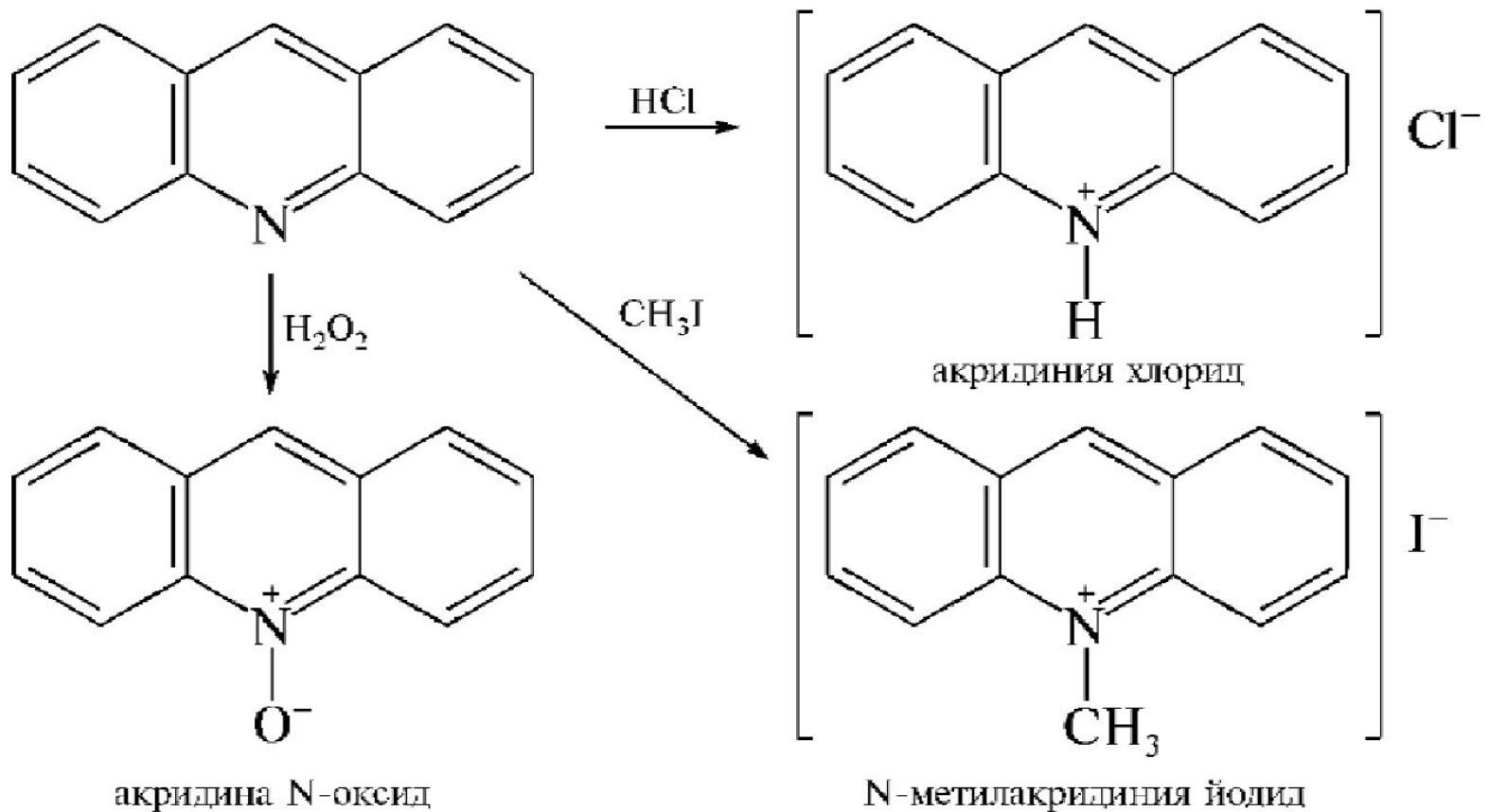
# Химические свойства Акридина

## Реакции $S_N$ по Чижибабину

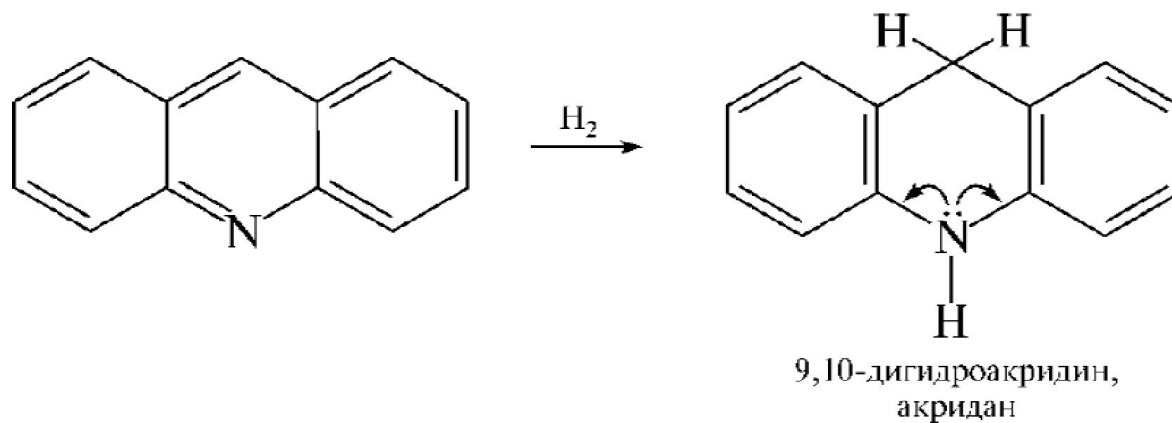
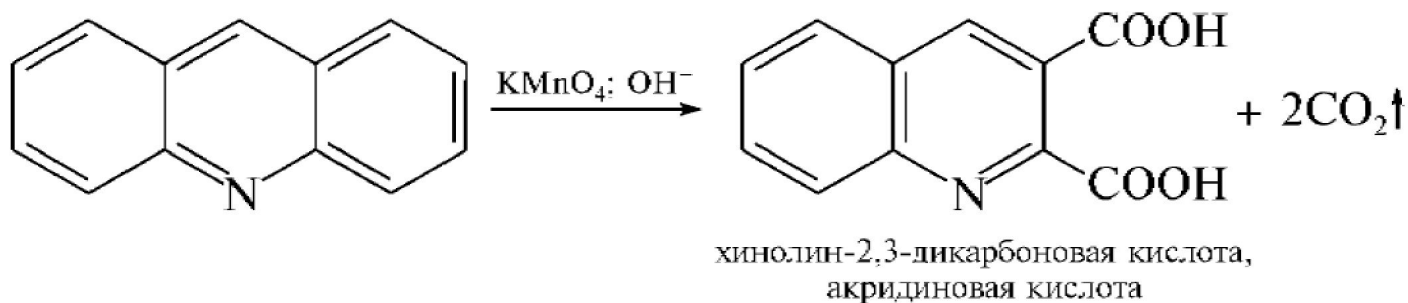


# Реакции акридина по азоту

- Основные свойства. Окисление.  
N-алкилирование

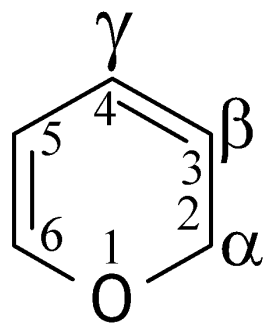


# Окисление и восстановление акридина

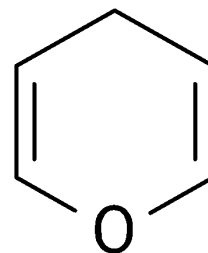


***6-членные  
гетероциклы с  
атомом кислорода  
Пираны, пироны***

# Пираны



α - пиран

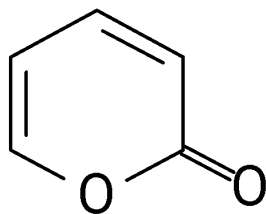


γ - пиран

(буквой греческого алфавита обозначается положение -CH<sub>2</sub>- группы)

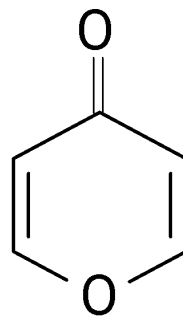
**Пираны** – неустойчивые соединения, не являются ароматическими, хотя содержат 6-  $\pi$  электронов, единое сопряжение отсутствует, т.к. один атом **С** находится в состоянии  $sp^3$  гибридизации.

# Пироны

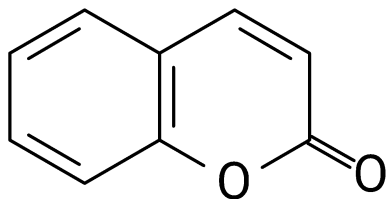


пироны

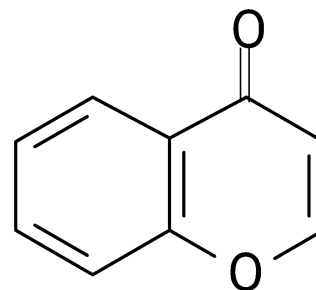
$\alpha$  пирон



$\gamma$  пирон



Кумарин-  $\alpha$ -бензопирон

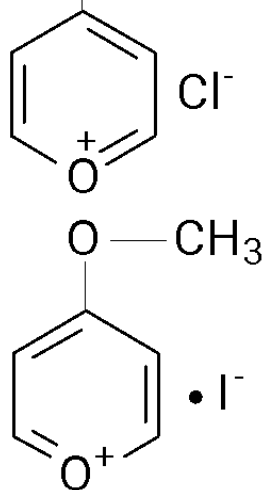
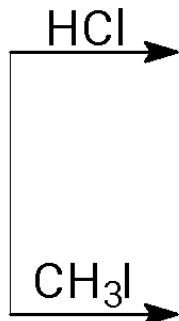
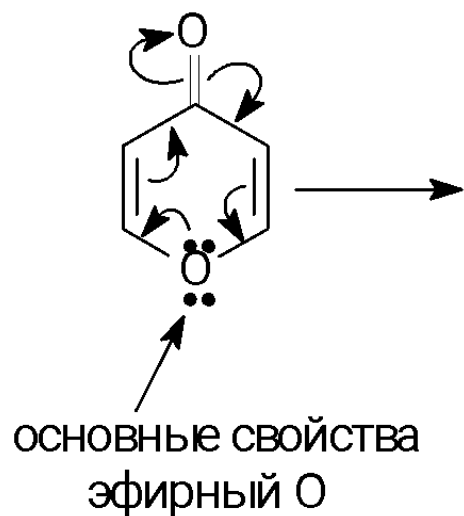


Хромон-  $\gamma$ -бензопирон



# Пироны образуют пирилиевые

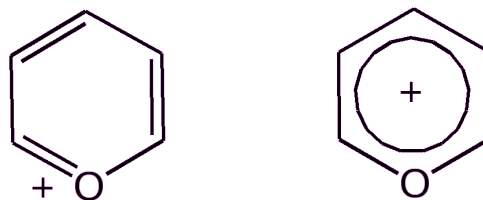
## СОЛИ



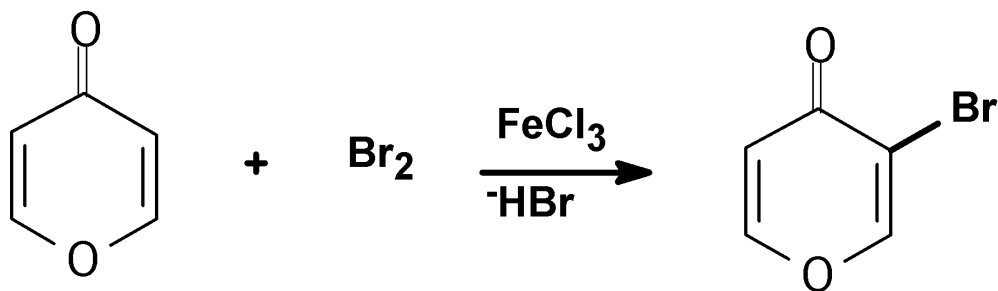
4- гидроксипирилия хлорид  
или хлорид пирилия (пироксония)

• I<sup>-</sup> иодид 4-метоксипирилия

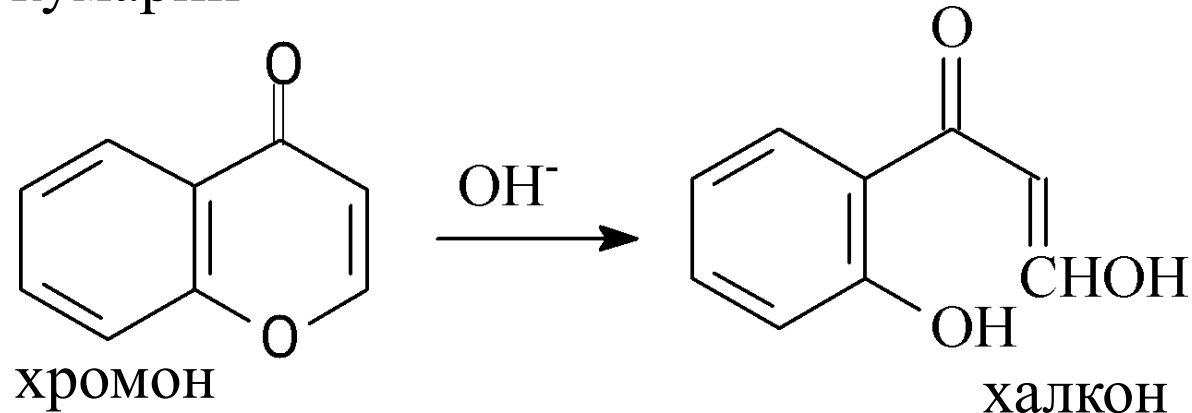
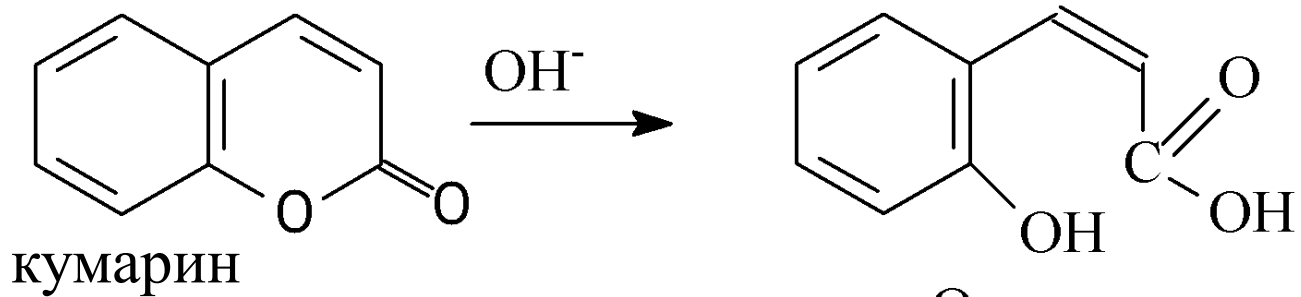
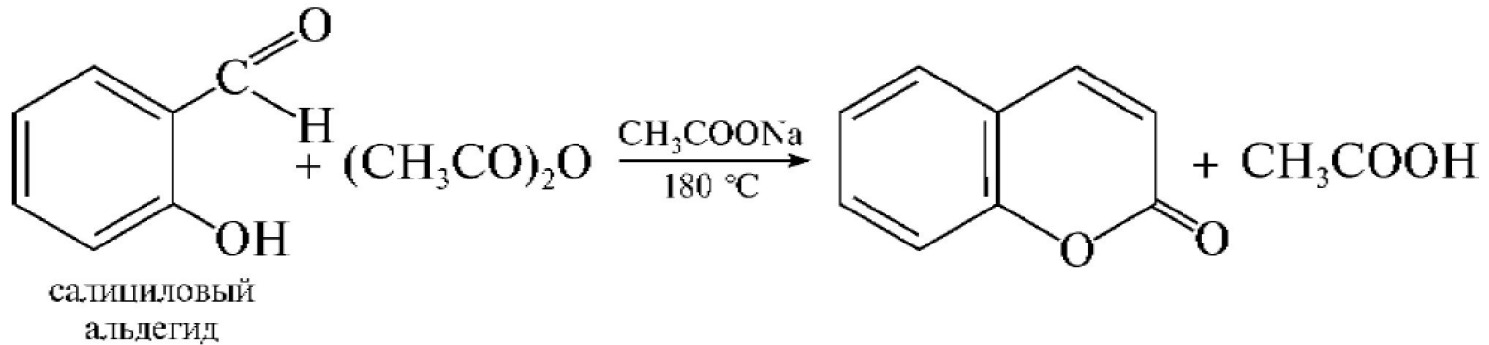
Устойчивы, ароматичны



Реакции SE

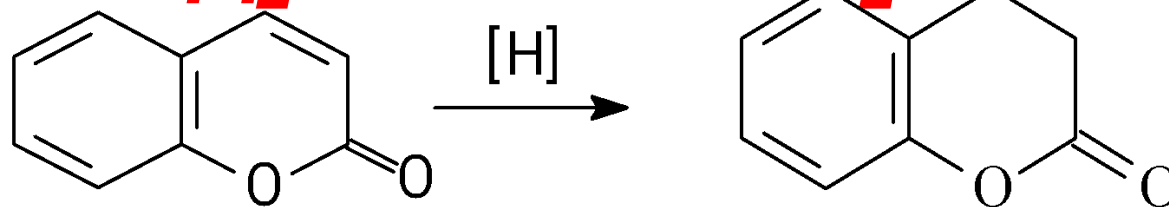


# Кумарины и хромоны в щелочной среде раскрывают ПИРОНОВЫЙ ЦИКЛ

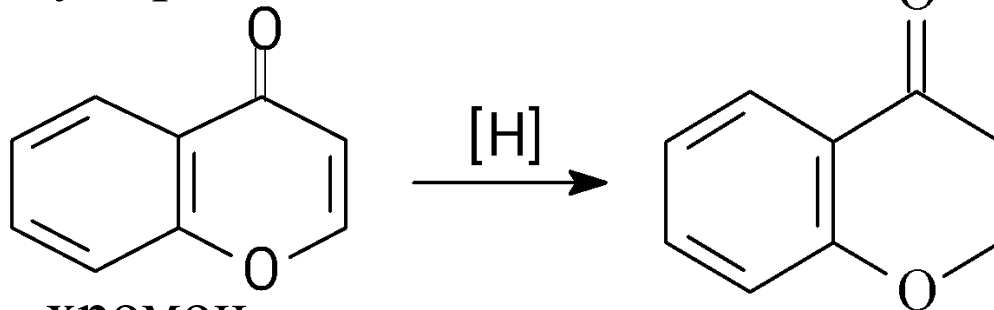


# Восстановление бензопиранов

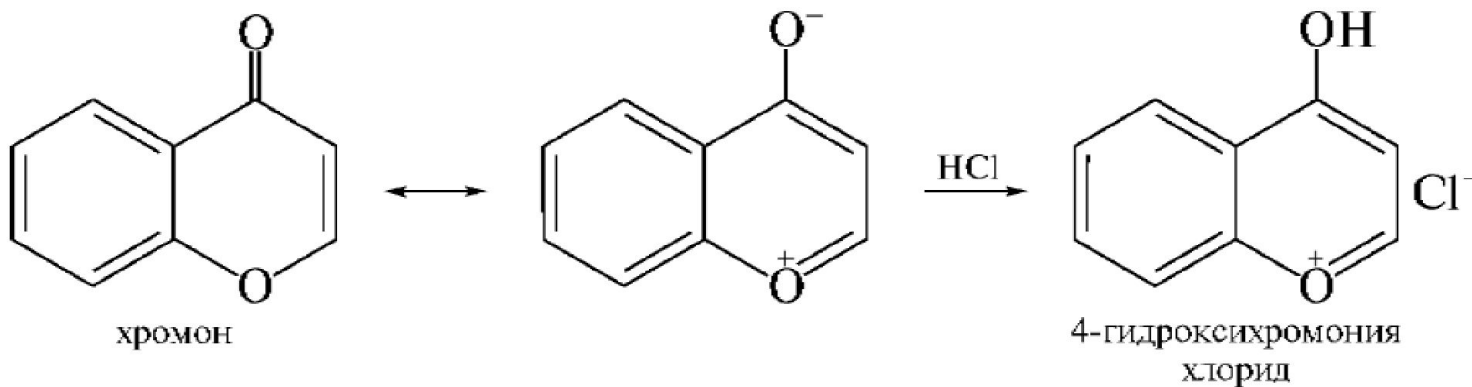
## до $\alpha$ - и $\gamma$ - дигидробензопиранов



кумарин



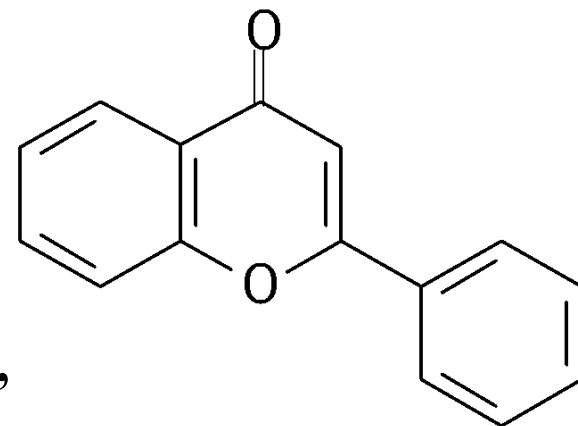
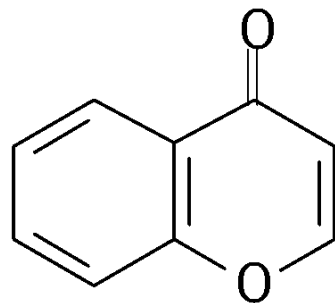
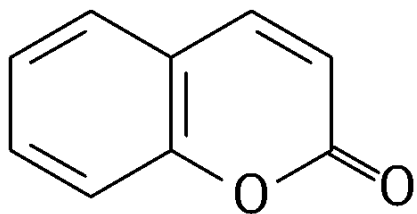
хромон



хромон

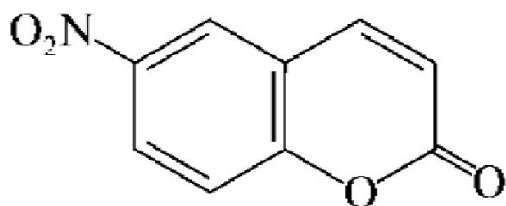
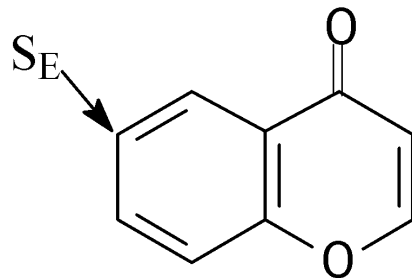
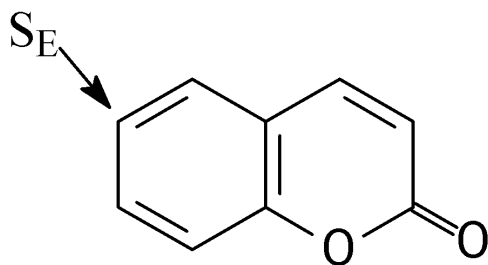
4-гидроксихромония  
хлорид

# Производные пирана

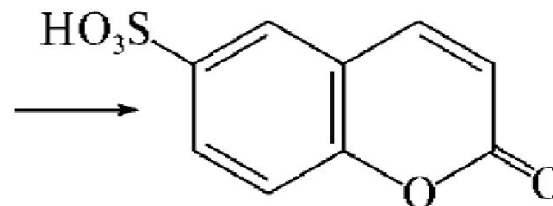
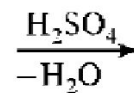
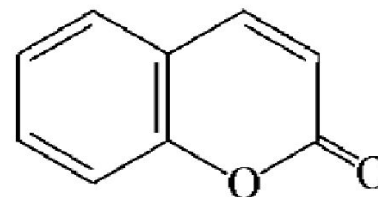
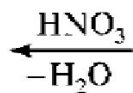


Кумарин (бензо- $\alpha$ -пирон), Хромон (бензо- $\gamma$ -пирон),

Флаван (2-фенилхромон)

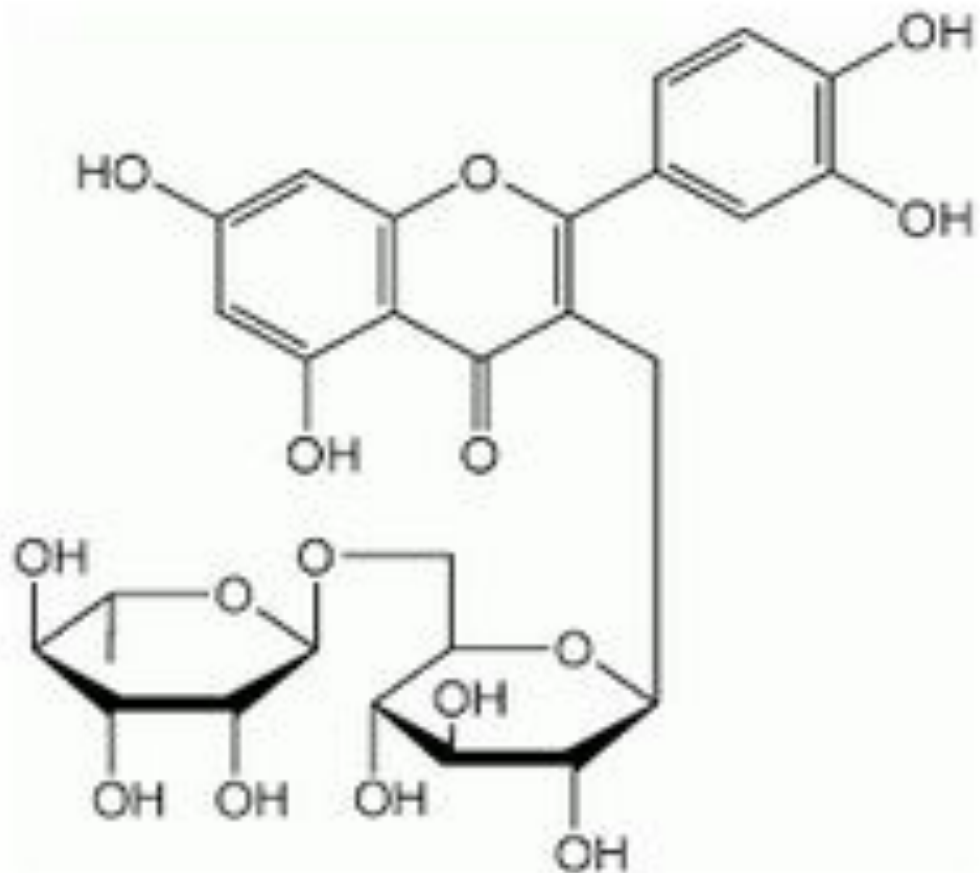


6-нитрокумарин



6-кумаринсульфокислота 36

# *Рутин (производное хромона)*



# *Токоферола ацетат (Витамин Е)* *производное хромана*

6-Ацетокси-2-метил-2-(4,8,12-триметилтридецил)-хроман

