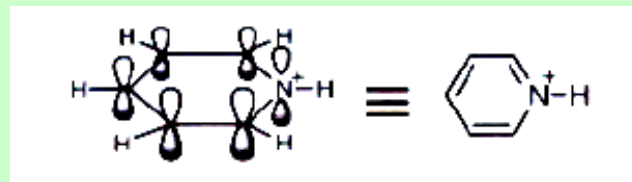
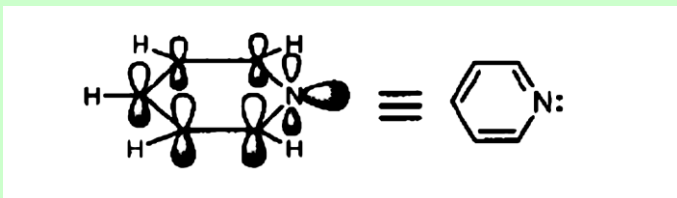
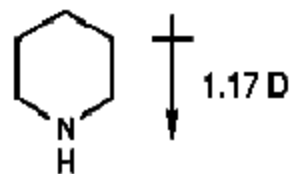
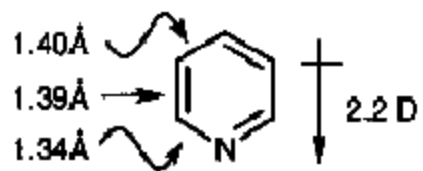
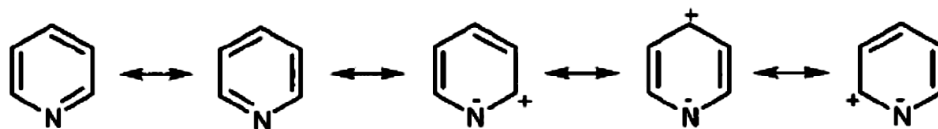


Pirydyna i pochodne



- Pirydyna Tw 115 °C ; temperatura topnienia -41,6 °C
- Miesza się w każdym stosunku z wodą tworząc mieszaninę azeotropową o Tw 92,6 °C;
- Energia delokalizacji 133 kJ/mol (benzen 150.5 kJ/mol);
- Najprostszy azaanalog benzenu -różnice polegają na:
 - ✓ odchyleniu pierścienia pirydyny od geometrii heksagonalnej- niejednakowa długość wiązań, wiązanie C-N krótsze niż wiązanie C-C;
 - ✓ zastąpienie atomu wodoru w płaszczyźnie pierścienia przez wolną parę elektronów, pozostającą również w płaszczyźnie pierścienia na zhybrydowanym orbitalu sp^2 (para ta nie jest włączona w aromatyczny układ elektronów π i jest odpowiedzialna za zasadowe własności pirydyny);
 - ✓ dużym, trwałym momencie dipolowym pirydyny spowodowanym większą elektroujemnością azotu w porównaniu z atomami węgla.



Widma UV – charakterystyczne cechy ułatwiające określanie struktury **pirydyny i pochodnych**

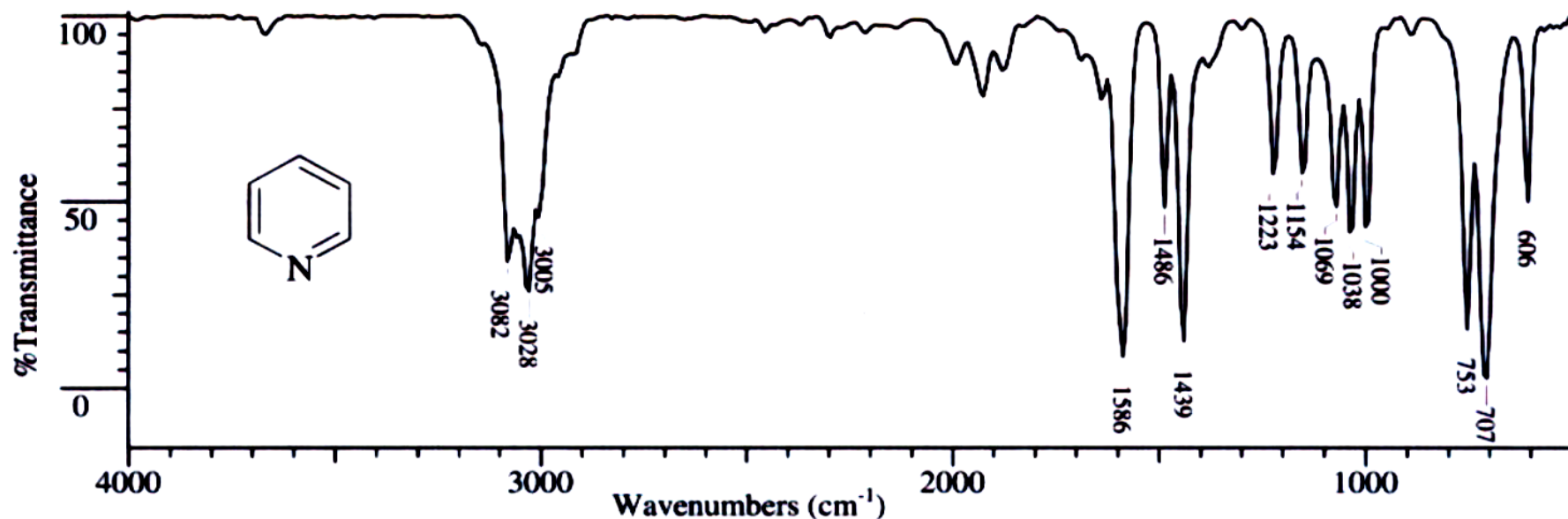
- przejścia $n \longrightarrow \pi^*$ związane z wolną parą elektronów na atomie azotu – odpowiada pasmo absorpcji w długofalowej części widma, położenie pasma zależy od rozpuszczalnika-
 - ✓ w rozpuszczalnikach polarnych (powstają wiązania wodorowe) pasmo to ulega przesunięciu kierunku fal krótszych;
 - ✓ w rozpuszczalnikach protonujących zanika;
- przejście $\pi \longrightarrow \pi^*$ występuje w bardziej krótkofalowej części widma -
 - ✓ występują trzy charakterystyczne maksima absorpcji, a ich intensywność maleje ze wzrostem długości fali;
 - ✓ w rozpuszczalniku protonowym bardziej intensywne pasma znikają i dla kationu pirydyniowego pozostaje jedno pasmo 255 nm.

Związek	Rodzaj przejścia			
	$n \rightarrow \pi^*$		$\pi \rightarrow \pi^*$	
	λ [nm]	ϵ	λ [nm]	ϵ
Pirydyna	270	450	251	2000
			192	6300
			175	80000
Kation pirydyniowy	—	—	255	5200

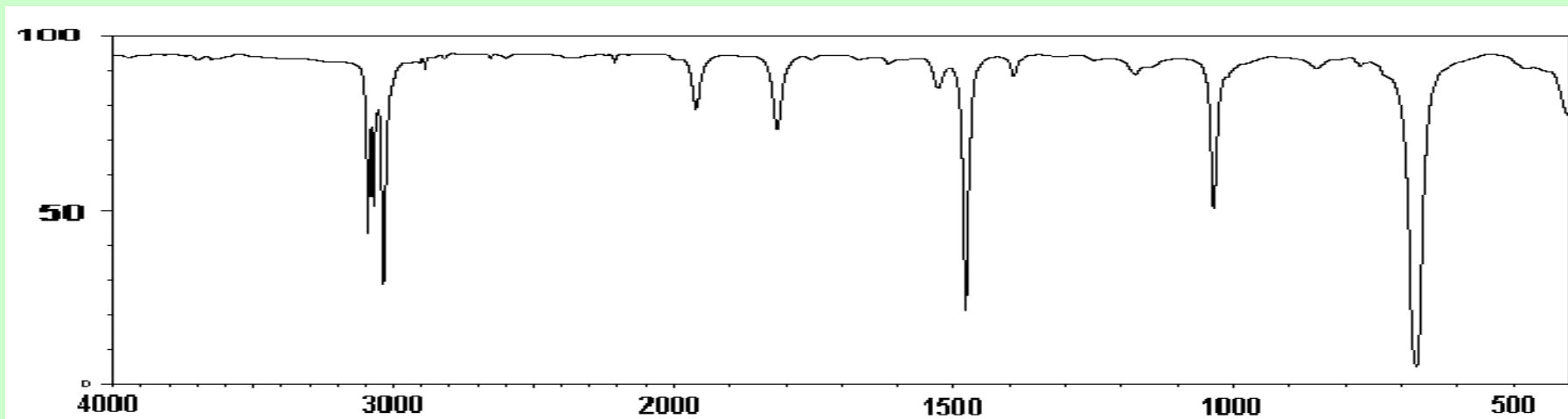
Widma IR – charakterystyczne cechy ułatwiające określanie struktury **pirydyny i pochodnych**

4

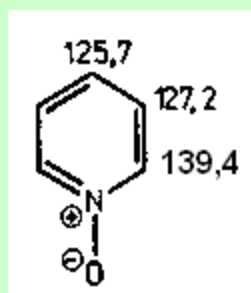
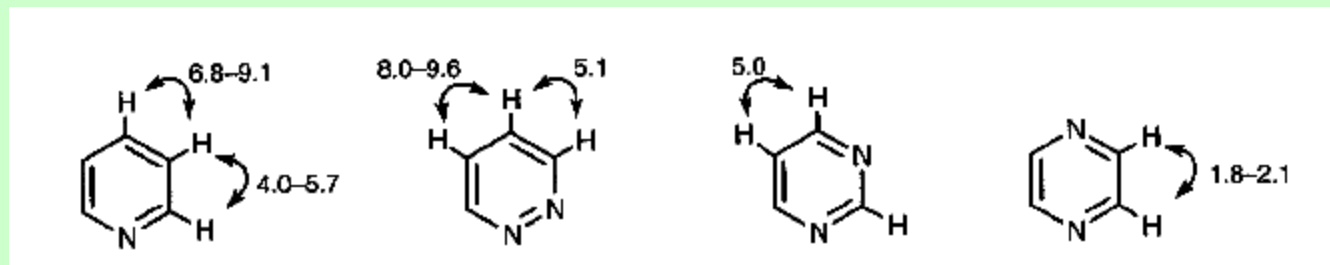
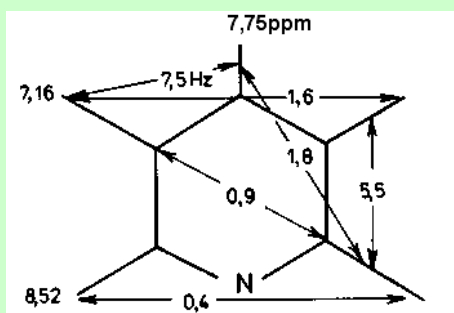
Widmo pirydyny

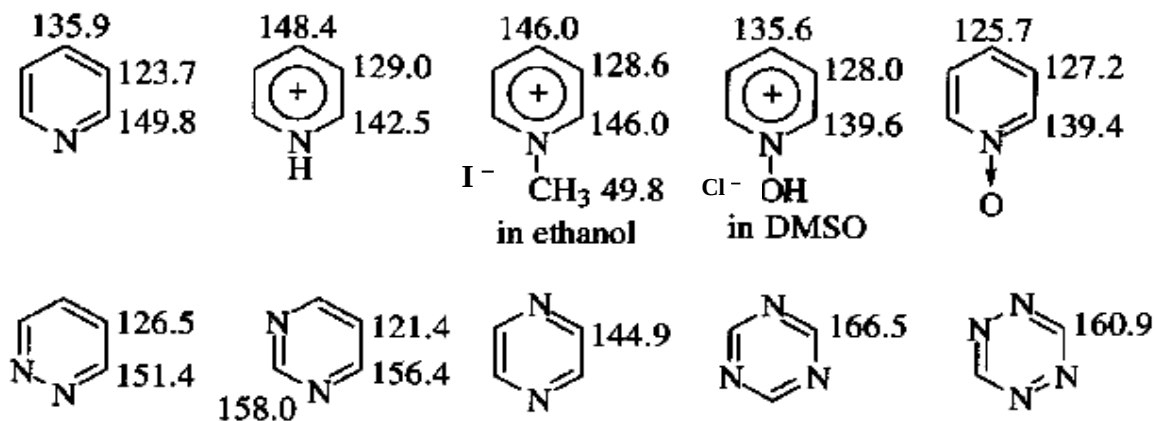


Widmo benzenu

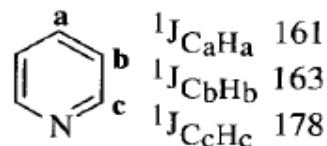
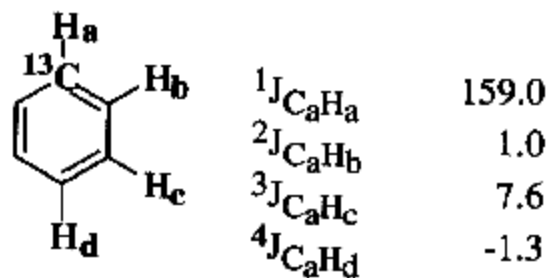


Widma NMR – charakterystyczne cechy ułatwiające określanie struktury pirydyny i pochodnych

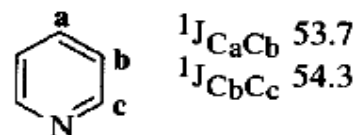
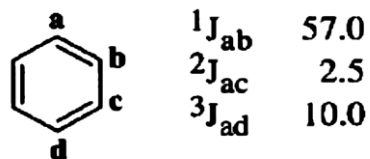




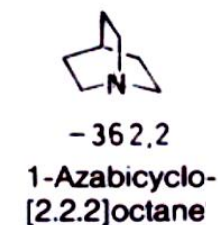
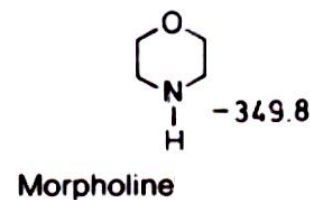
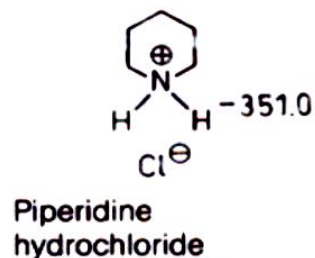
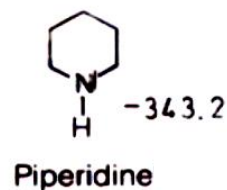
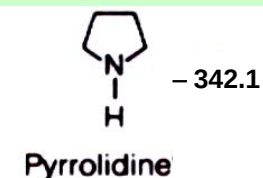
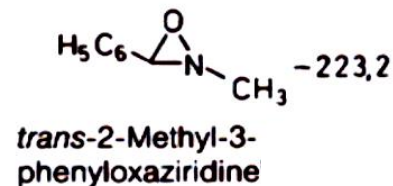
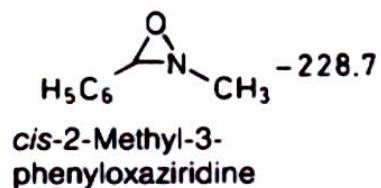
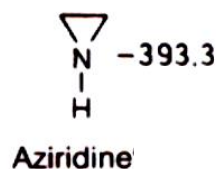
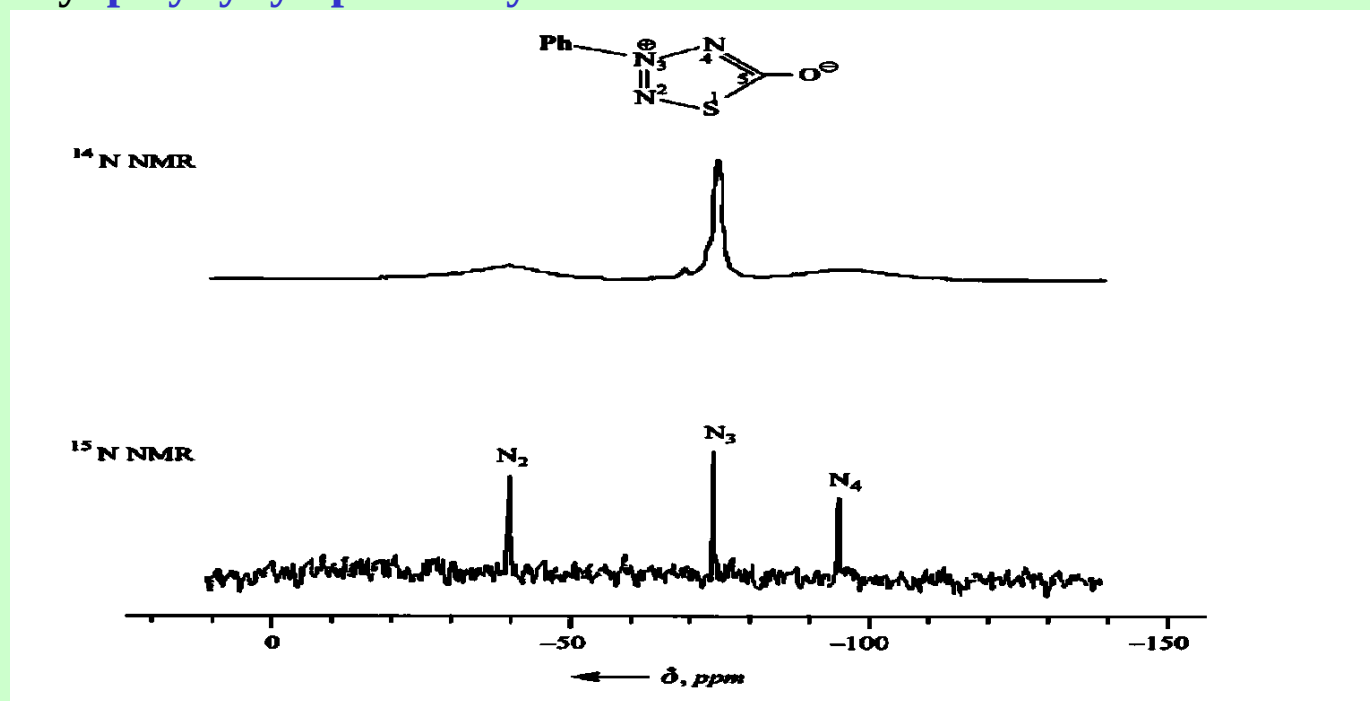
^{13}C - ^1H Coupling Constants ($|J|$ in Hz)

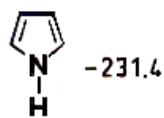


^{13}C - ^{13}C Coupling Constants ($|J_{\text{CC}}|$ in Hz)

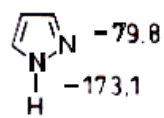


Widma ^{15}N NMR – charakterystyczne cechy ułatwiające określanie struktury **pirydyny i pochodnych**

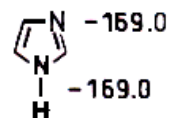




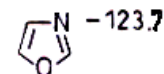
Pirrol



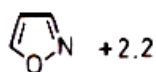
Pirazol



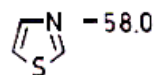
Imidazol



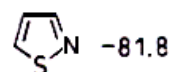
Oksazol



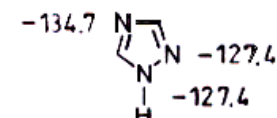
Izoksazol



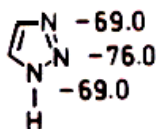
Tiazol



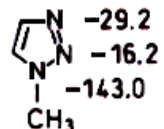
Izotiazol



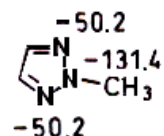
1,2,4-Triazol



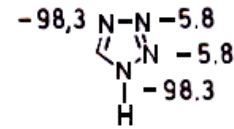
1,2,3-Triazol



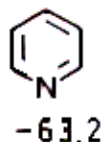
1-Metylo- 1,2,3-triazol



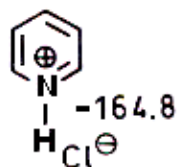
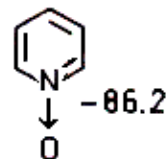
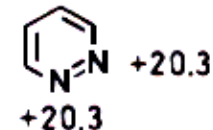
2-Metylo-1,2,3-triazol



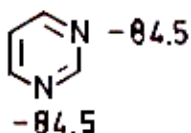
Tetrazol



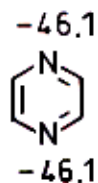
Pirydyna


Chlorowodorek
pirydyny

N-Tlenek
pirydyny


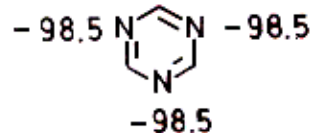
Pirydazyna



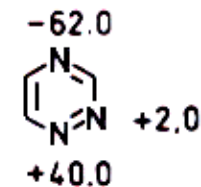
pirymidyna



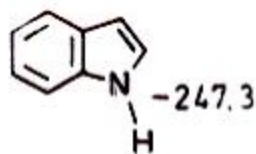
Pirazyna



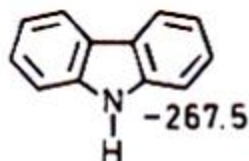
1,3,5-Triazyzna



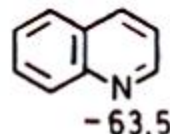
1,2,4-Triazyzna



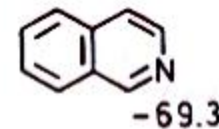
Indole



Carbazole



Quinoline

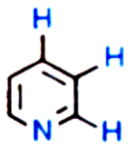
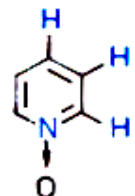


Isoquinoline

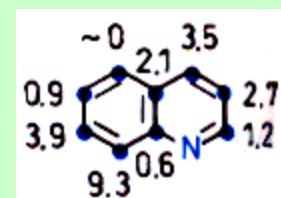
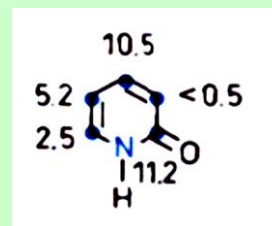
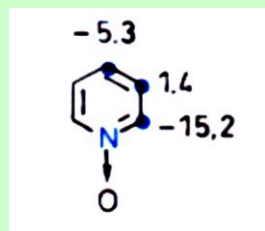
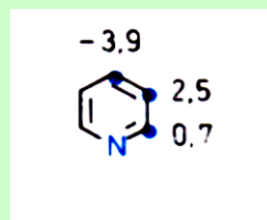
•Efekty izotopowe wpływają na zmiany przesunięcia chemicznego ^{15}N i ^{14}N w sposób nieznaczący, natomiast stałe sprzężeń spinowo-spinowych ^{15}N i ^{14}N różnią się zarówno co do znaku jak i wielkości. Wartości te można wyliczyć z ogólnej zależności wynikającej ze stosunków magnetogirycznych :

$$J(^{15}\text{N},\text{X}) = -1.4027 J(^{14}\text{N},\text{X}) \quad \text{gdzie } \text{X} = ^1\text{H}, ^{13}\text{C}, \dots$$

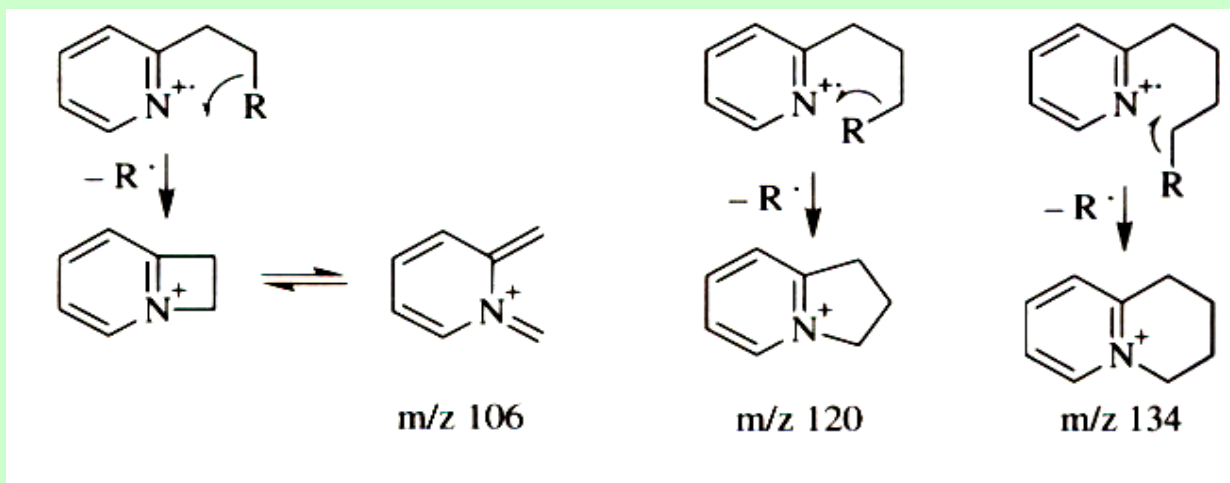
$^nJ(^{15}\text{N}, ^1\text{H})$ stałe sprzężenia ($n=2,3,4$) wybranych związków [Hz]

		2J	3J	4J
	neat liquid	- 10.8	- 1.5	0.2
	Chloroform	0.5	- 5.3	1.1

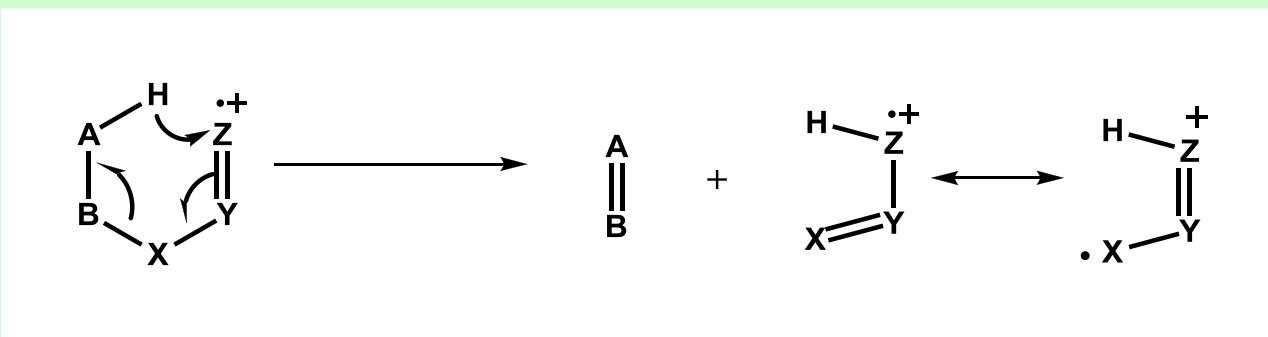
$^nJ(^{15}\text{N}, ^{13}\text{C})$ stałe sprzężenia ($n=1,2,3$) wybranych związków [Hz]



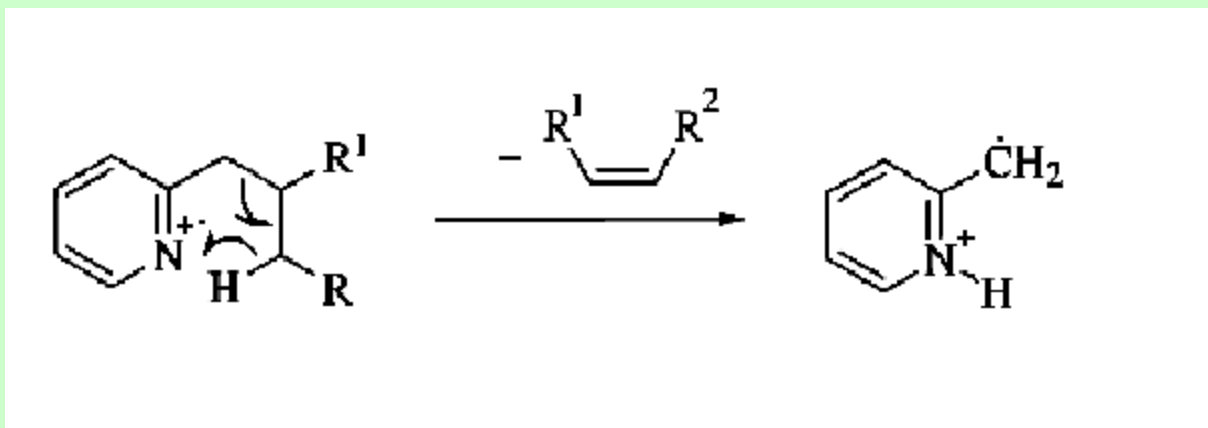
Widma mas – charakterystyczne cechy ułatwiające określanie struktury **pirydyny i pochodnych**

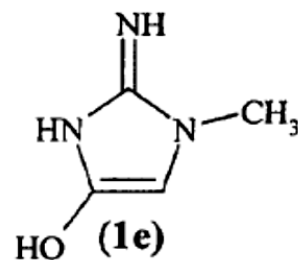
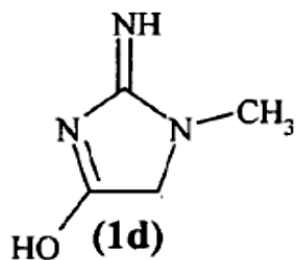
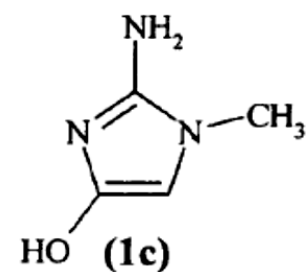
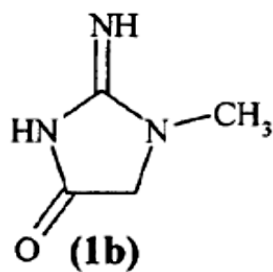
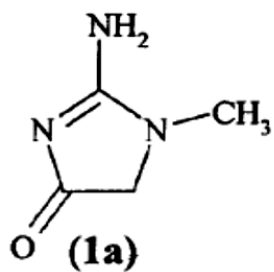


Przegrupowanie McLaffertego

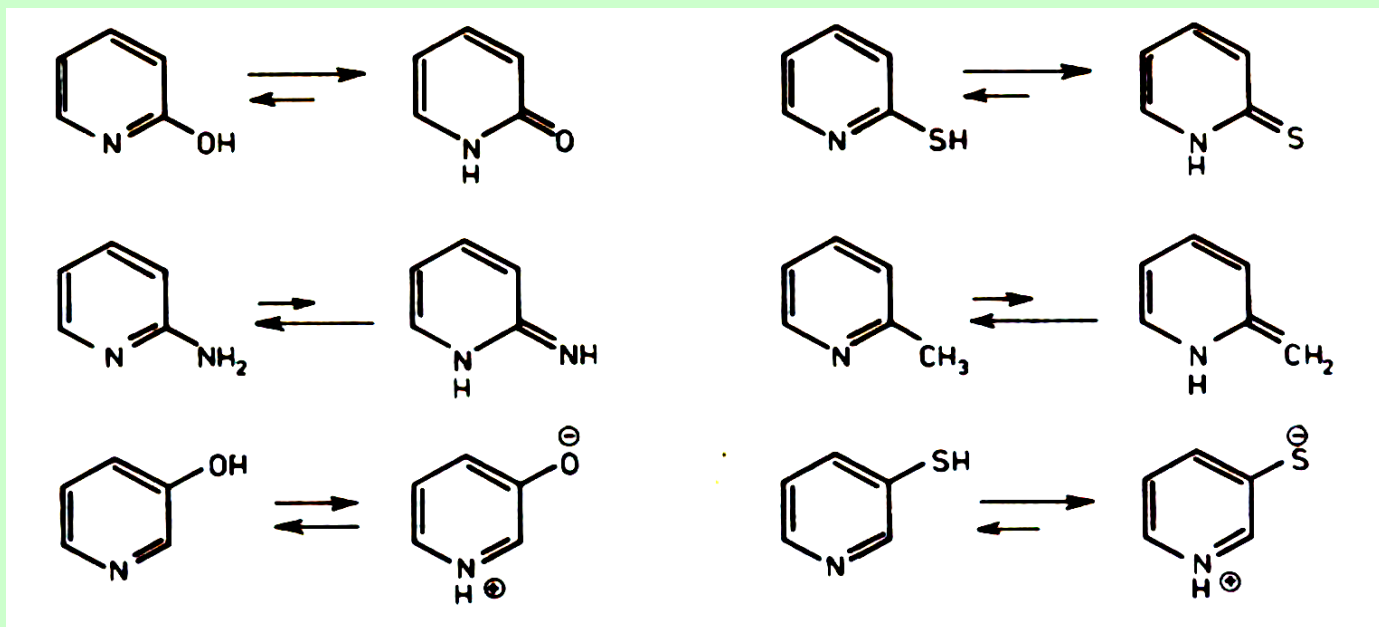


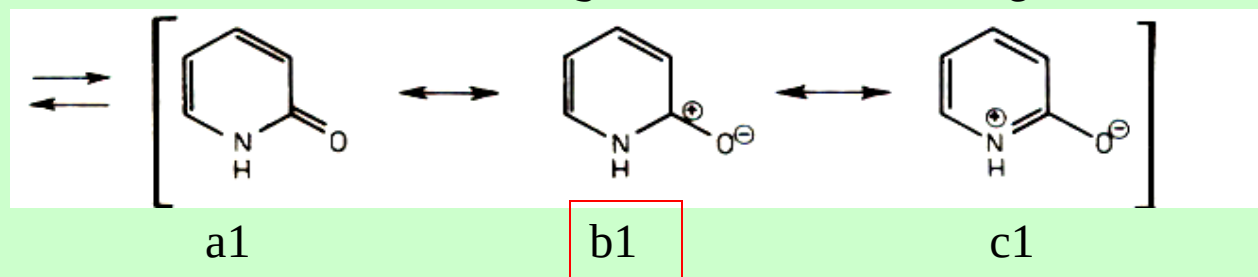
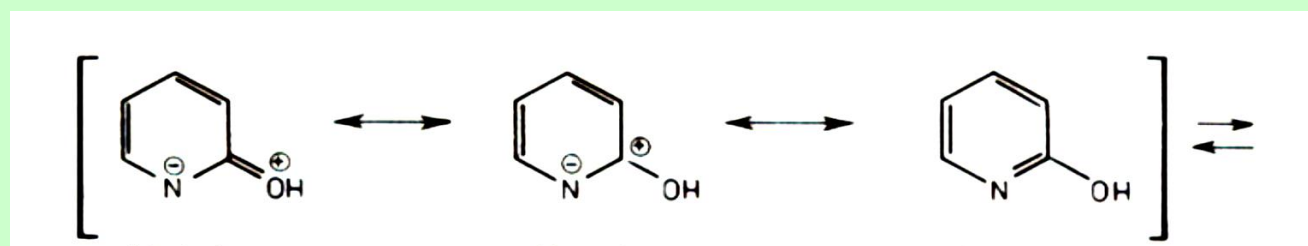
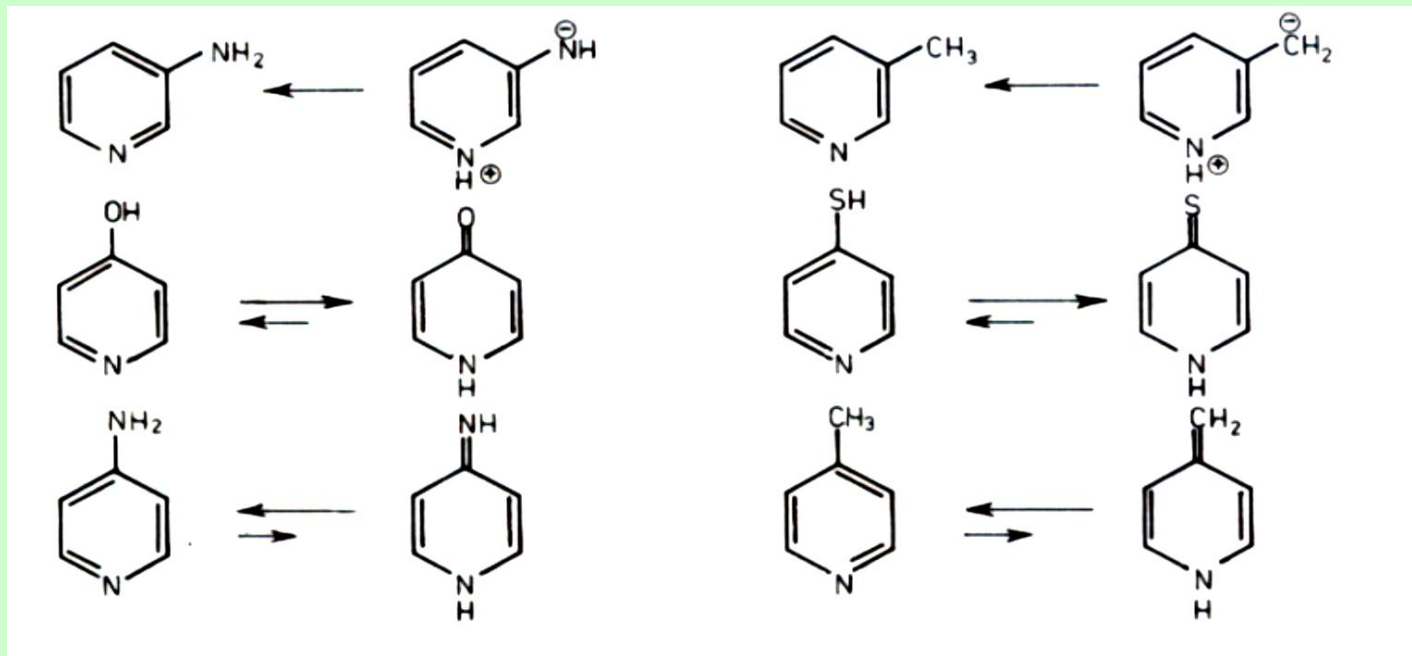
B = atom węgla
 A, X, Y i Z
 mogą być
 hetereoatomami

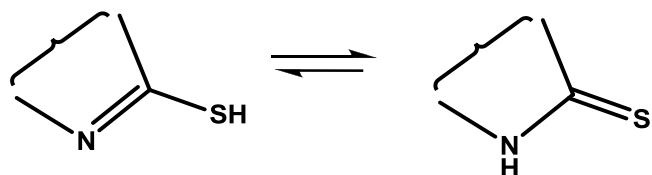
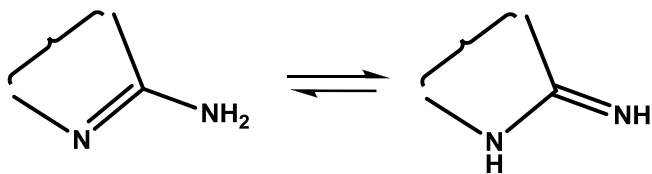
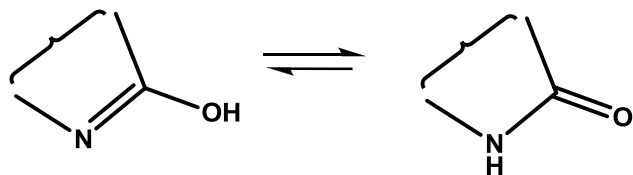


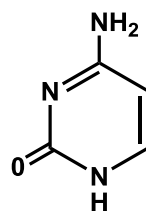
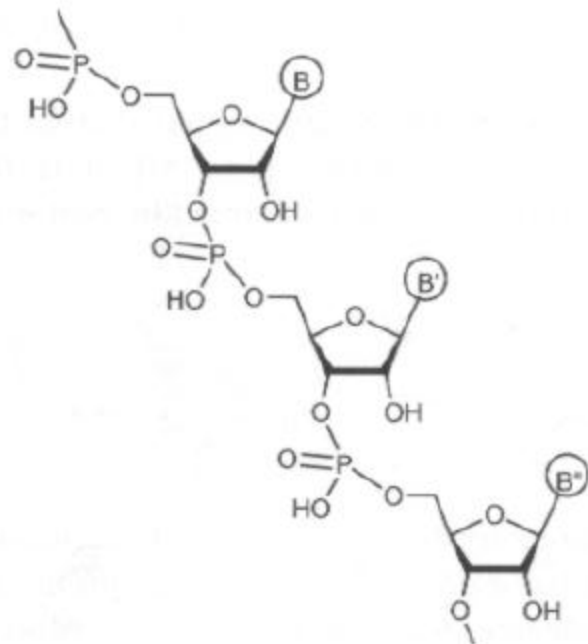


Pochodne pirydyny zawierające grupy hydroksylowe, tiolowe, aminowe, a nawet metylowe występują w roztworach w różnych formach tautomerycznych. Różne przypadki występowania takich form przedstawiono na schemacie:

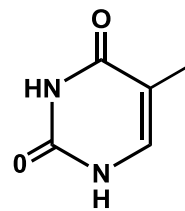
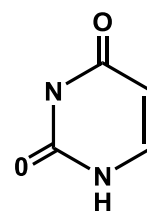




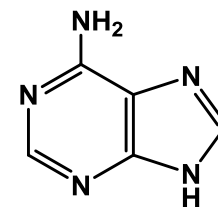




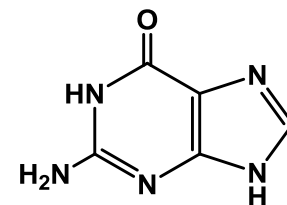
Cytozyna

Tymina
tylko w DNA

Uracyl

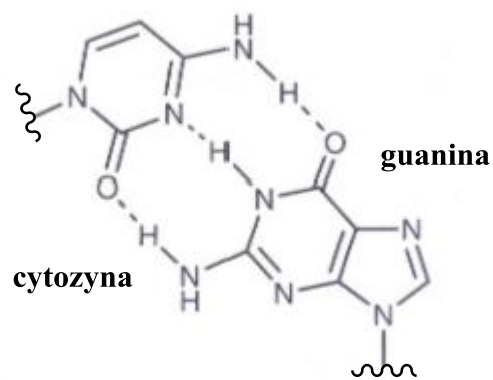
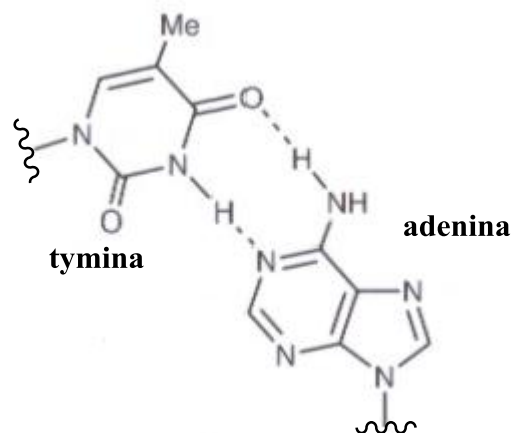


Adenina



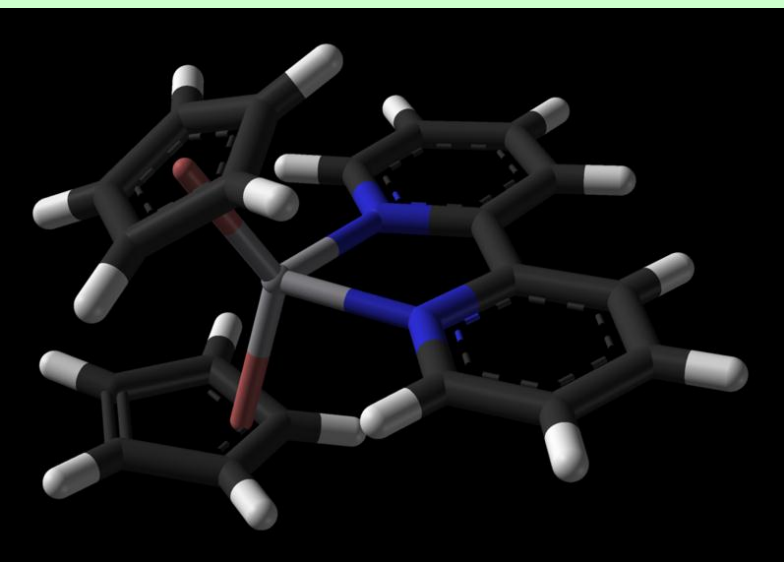
Guanina

Kwasy nukleinowe występują we wszystkich żywych komórkach



Znaczenie pochodnych pirydyny

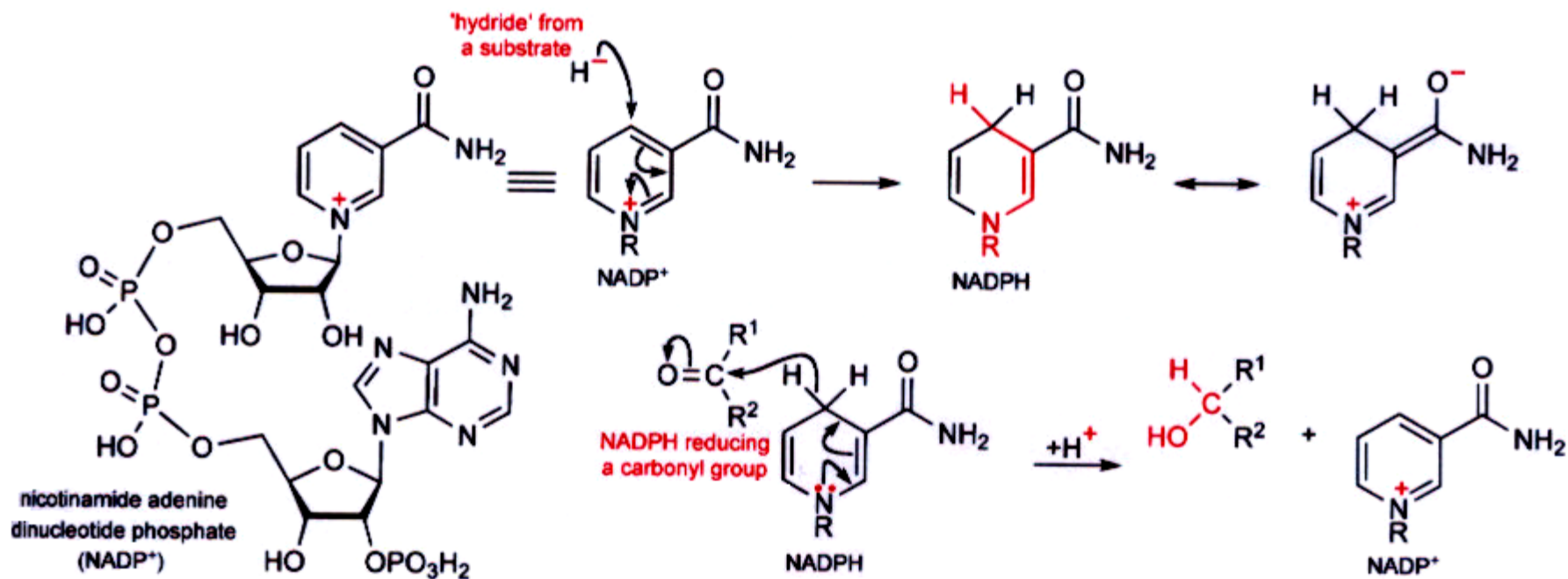
•W chemii koordynacyjnej pirydyna jest często wykorzystywanym ligandem. Ponadto duże znaczenie odgrywają zdolności chelatujące 2,2'- bipirydyny oraz innych wielopierścieniowych pochodnych pirydyny;



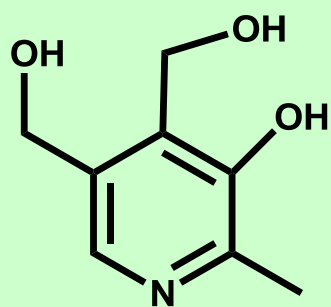
Kompleks wanadu z pirydyną

Ważne pochodne pirydyny :

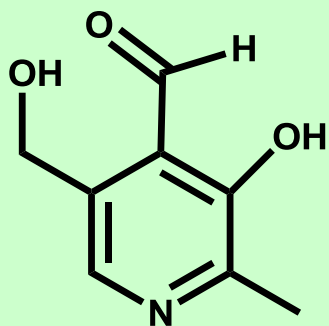
- często używane rozpuszczalniki – DMAP
[4-(N,N-dimetyloamino)-pirydyna]- łatwiej oczyszcza się niż w przypadku pirydyny;
- metylopirydyny-pikoliny 2-(tw 129,4 °C) lub 3- (tw 141°C)
- lub 4-metylopirydyna (tw 145,4°C)-skażanie denaturatu.
- Dimetylopirydyny –lutydyny (tw od 140-173 °C–możliwych sześć izomerów z których najczęściej stosowana 2,6-dimetylopirydyna (2,6-lutydyna tw 143°C) – nieograniczenie rozpuszczalne w wodzie, łatwo w alkoholu etylowym, oleista ciecz o zapachu mięty, stosowana też do produkcji leków i barwników.
- Stosowane jako ligandy w reakcjach CuAAC (katalizowana miedzią(I) cykloadycja azydków i alkinów) szczególnie użyteczne do reakcji syntezy biopoleczeń zachodzących w wodzie.



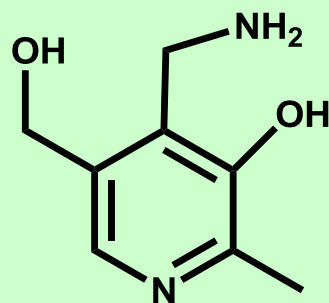
Witaminy z grupy B₆



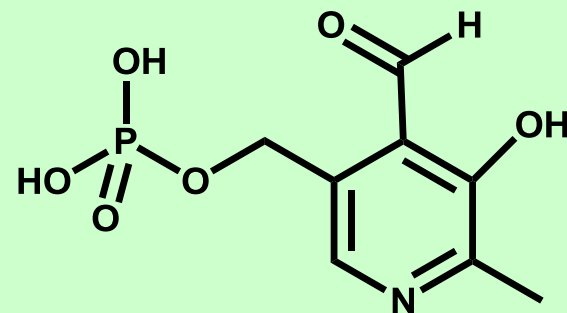
Pirydoksol



Pirydoksal

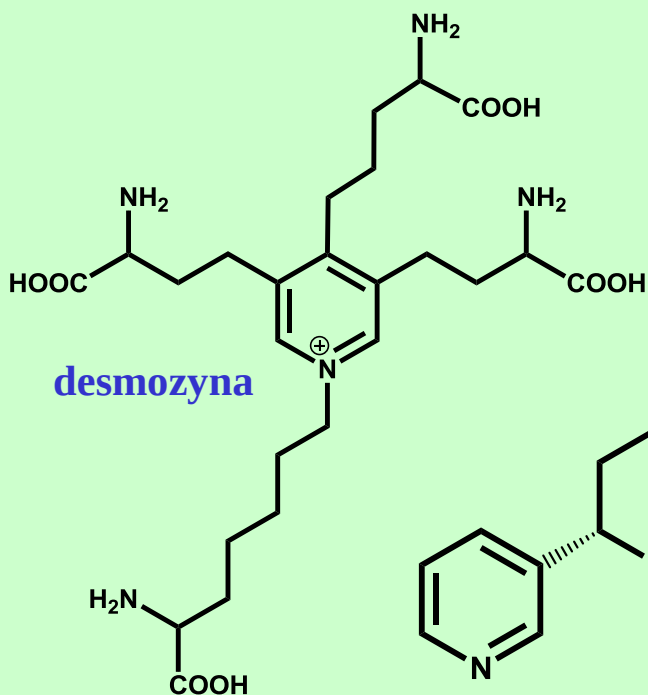


Pirydoksamina

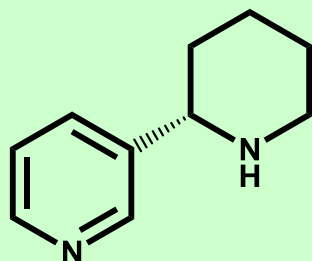


Fosforan pirydoksalu

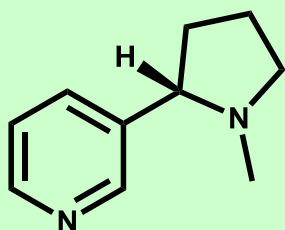
Znaczenie pochodnych pirydyny



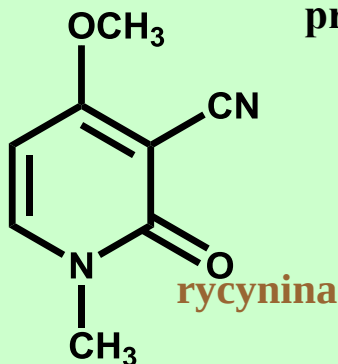
desmozyna



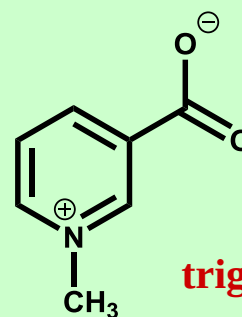
anabazyna



nikotyna



rycynina

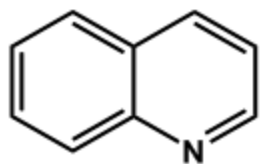


trigonelina

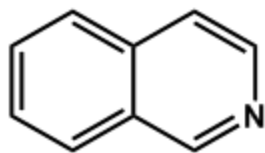
• Aminokwas **desmozyna** (4-(4-amino-4-karboksybutylo)-1-(5-amino-5-karboksypentenylo)-3,5-bis(3-amino-3-karboksypropylo)pirydinium) jest składnikiem proteiny-elastyny drugiego po kolagenie, białka tkanki łącznej, wykazującej unikatową elastyczność i wytrzymałość na rozciąganie.

• Pochodne pirydyny stanowią ważną grupę alkaloidów, do których należą i między innymi występujące w tytoniu **anabazyna** i **nikotyna** oraz występujący w nasionach i w młodych roślinach rącznika- **rycynina** i **trigonelina** -cząsteczka niacyny z dołączoną do niej grupą metylową. Występuje w kawie. Rozpada się na pirydyny, które dają kawie jej słodki, ziemisty smak. Trigonelina ponadto zapobiega przyleganiu do zębów bakterii *Streptococcus mutans* - paciorkowców, które są odpowiedzialne za rozwój próchnicy.

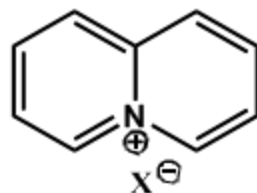
Benzologi Pirydyny- Benzopirydyny



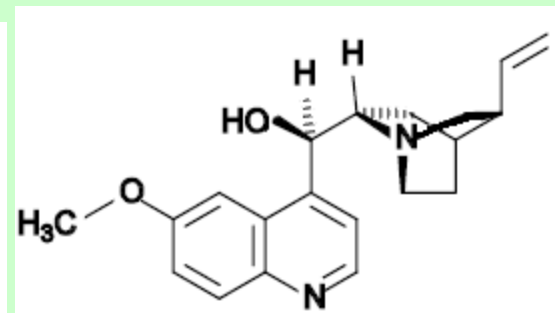
chinolina



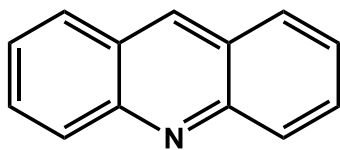
izocholina



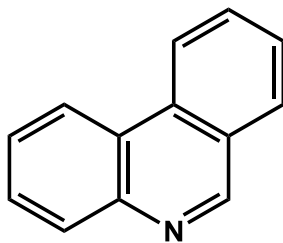
chinolizyna



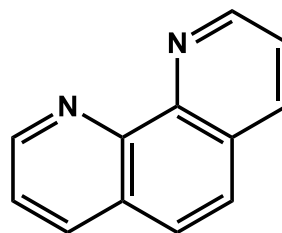
chinina



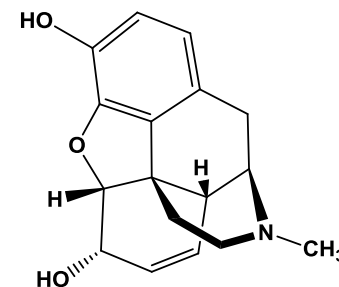
akrydyna



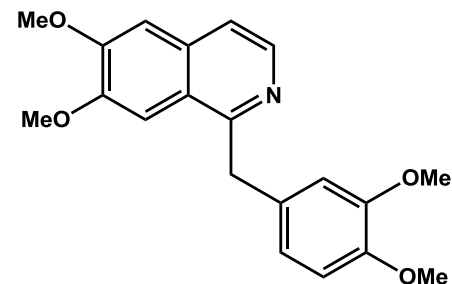
fenantrydyna



1,10-fenantrolina



morfina

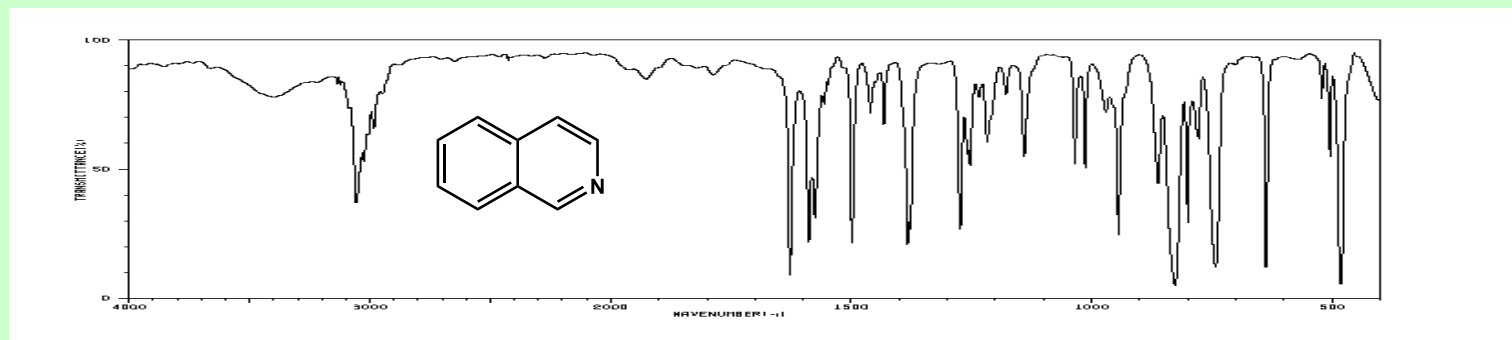
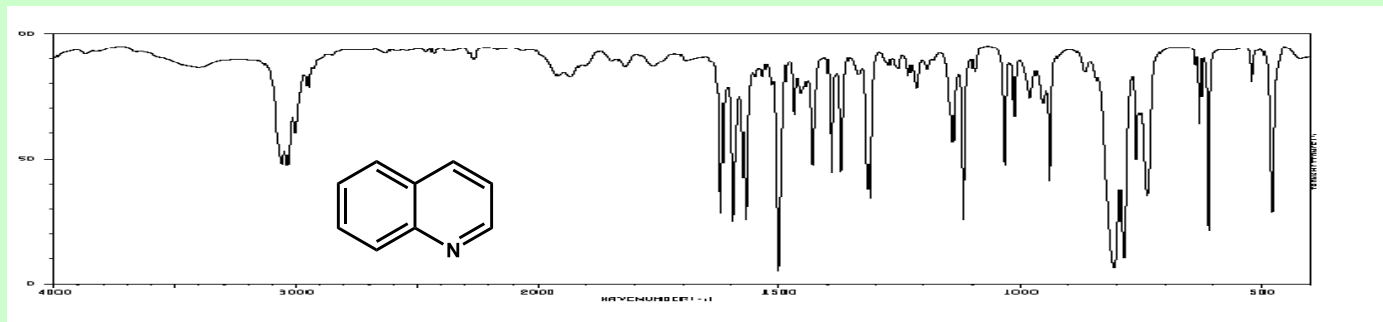


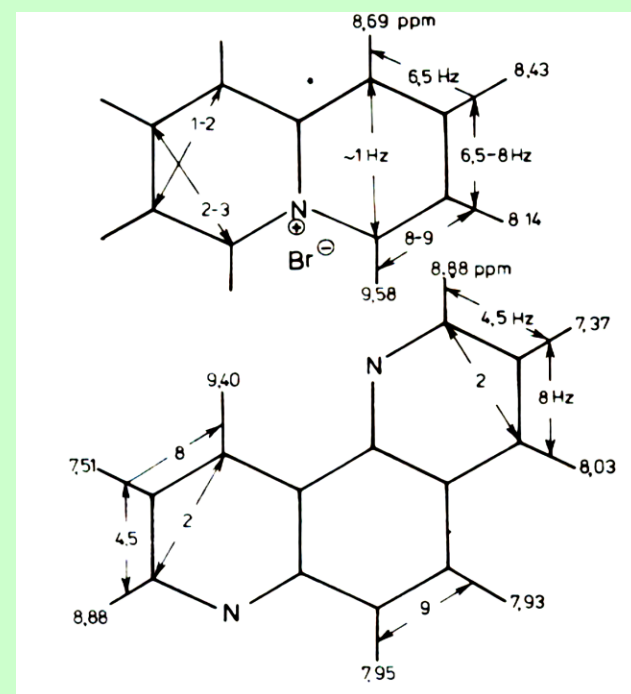
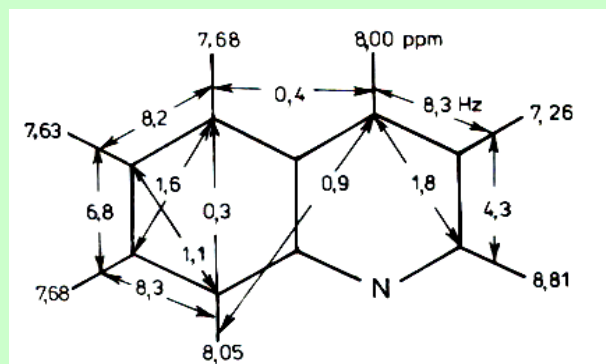
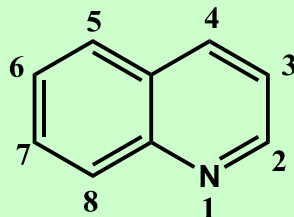
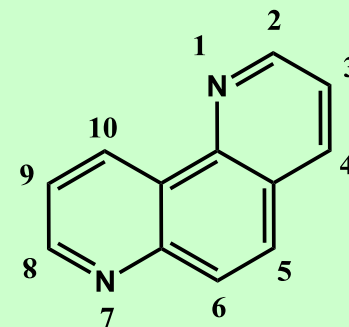
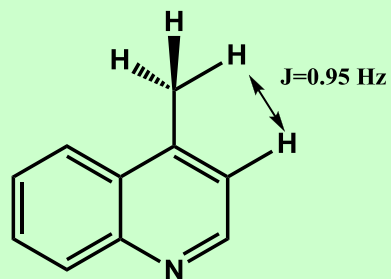
papaweryna

Widma UV – charakterystyczne cechy ułatwiające określanie struktury **benzopirydyn**

Związek	Przejścia $\pi \rightarrow \pi^*$					
	λ [nm]			ϵ		
Chinolina	313	270	225	2 360	3 380	30 000
Izochinolina	317	266	217	3 100	4 030	37 000
Akrydyna		365	248		10 000	200 000
Fenantrydyna	346	295	250	1 950	5 800	45 000
1,10-Fenantrolina ^a	311	264	225	1 230	31 000	40 000
	326		232	1 580		50 000
	338					
	385					

Widma IR – charakterystyczne cechy ułatwiające określanie struktury **benzopirydyn**





Widma mas – charakterystyczne cechy ułatwiające określanie struktury **benzopirydyn**

Przegrupowania w 8-alkilochinolinach

Cechą charakterystyczną jest odszczepienie cząsteczki HCN- jon M-27

(jon m/z 28 jest widoczny) dla metylochinolin także CH_3CN –(jon M-41) i tworzenie CH_3CNH^+ (m/z 42) oraz przegrupowanie McLaffertego

