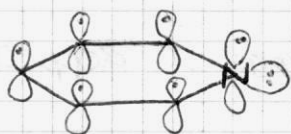


PIRIDINA



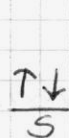
È omologo del benzene in cui un CH è sost. da un N. Essendo C tetravalente ed N trivalente, c'è un H di meno. Ne risulta < simmetria nella piridina rispetto al benzene.

⇒ il BENZENE è + AROMATICO.

Cmq sia C sia N sono ibridizzati sp^2 .

N: 5 e^- nello strato esterno.

(N)



(N_{sp^3})



3 leg. e un dopp. sol.

(N_{sp^2})



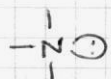
2 orb. sp^2 sono usati x

formare leg. σ . 1 orb p x leg. π .

Le geom. seguono la regola che c'è la max. distanza tra gli e. In qsto caso la geom. è TRIGONALE PLANARE con ang. 120° .

Differenze tra gli orbitali:

- sp^2 33% carattere s 66% carattere p, + vicino al nucleo.
- sp^3 25% " " 75% " " , + lontano dal nucleo.
- s sferico, + compatto, + vicino al nucleo.
- p cilindrico + allungato, + lontano dal nucleo.

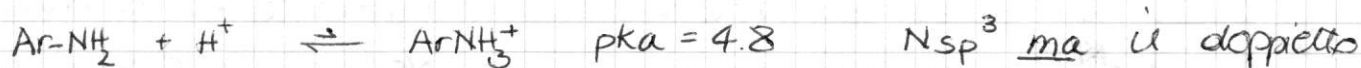
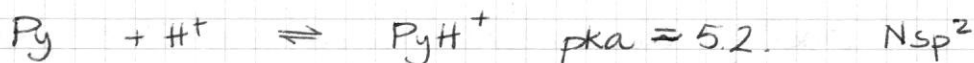
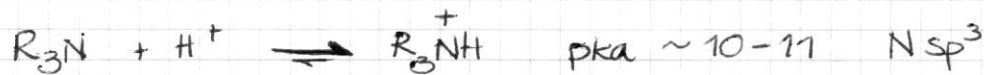


sp^3 (ammine) doppietto disponib. x H^+ : basiche.

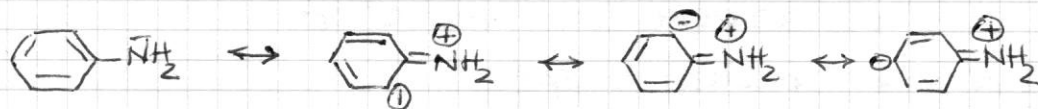


sp^2 (piridina) " meno " " " : meno basico.
(xché + vicino al nucleo).

⇒ la piridina ha un comportam. acido-base ≠ delle RNH_2 alifatiche.



è delocalizzato x risonanza, xciò meno disponib. $\Rightarrow$ < basicità.



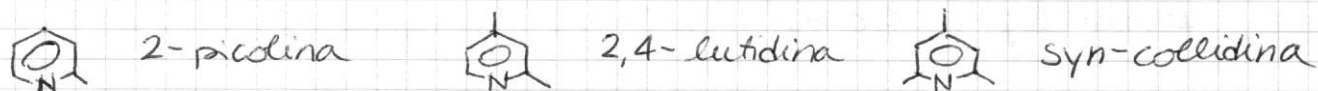
$$K_a = \frac{[Py][H^+]}{[PyH^+]} \quad pK_a = -\log K_a = pH + \log \frac{[Py]}{[PyH^+]}$$

La piridina si ottiene x distillaz. frazionata del carbon fossile, insieme alle:

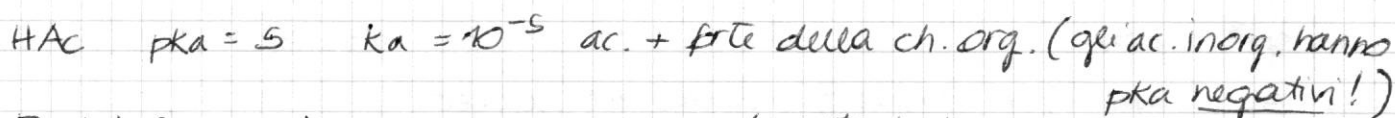
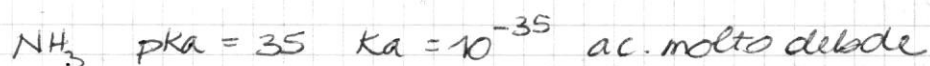
metilpiridine (picoline)

dimetilpiridine (lutidine)

trimetilpiridine (collidine)



Il valore medio del pK_a x le ammine è $pK_a = 10^{**}$.



Perché le ammine possano essere protonate in H_2O :

$$7 < pK_a < 14$$

Per le ammine infatti: $pK_a = 10$ $pK_a = 10^{-10}$. Persino a $pH = 11$ (basico)

le ammine sono x $\frac{1}{2}$ protonate. q. sto xché $pK_a = pH$ per $[HA] = [A^-]$.

Per l'anilina la stessa cosa avviene x $pK_a = pH = 4.8$: ~~sono~~ è molto meno basica delle ammine alifatiche (x la risonanza).

La piridina ha un'acidità paragonabile all'anilina, ma x ragioni completamente $\neq$!!!

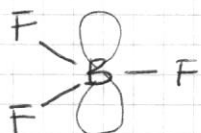
Reattività della piridina.

ci sono 2 posiz. reattive, x cui si distinguono reaz. all'N e all'C.

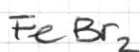
REAZIONI DI N.

1. Come base di Lewis

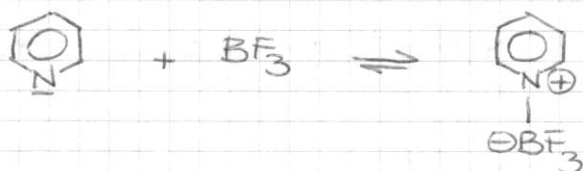
Reagisce con ac. di Lewis dati da elem. del 3° gruppo, soprattutto **B** e **Al**. Questi elem. infatti fanno comp. con solo 3e nello strato est.: formano 3 leg. e il 4° orb. è un orb. p vuoto, che si comporta da ACCETTORE DI e.



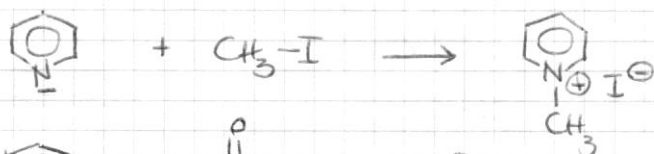
Sono ac. di Lewis:



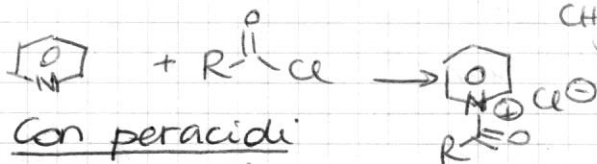
L'N può comportarsi da base di Lewis donando 1 doppietto:



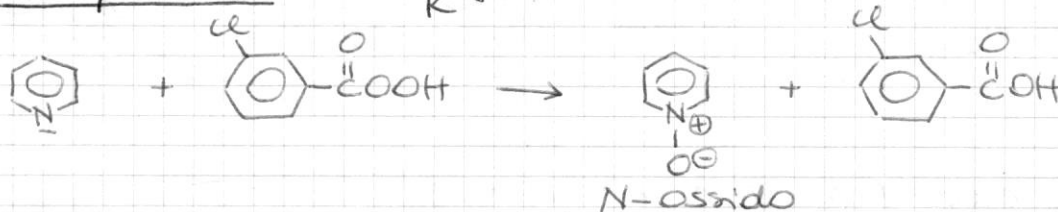
2. Come Nu



SALE DI PIRIDINIO
(ioduro di N-metilpiridinio)

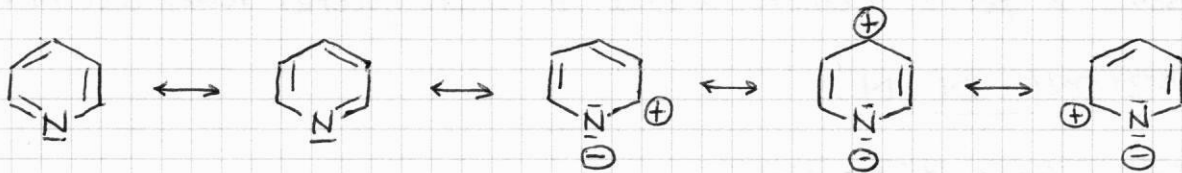


3. Con peracidi



N-ossido

REAZIONI AL C.



La strutt. che meglio rappresenta il comp. e' quella neutra.

Le posiz. 2, 4, 6 sono povere di e^- , quindi:

→ Le sost. NUCLEOFILIE avvengono in posiz. 2, 4, 6.

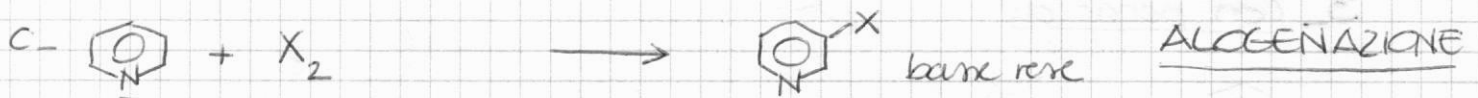
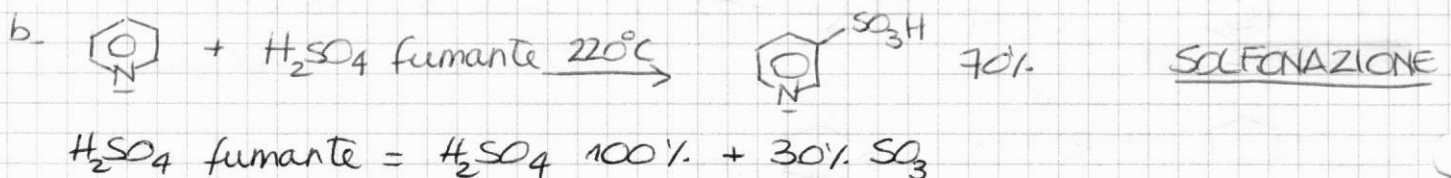
→ " " ELETTROFILE " " " 3, 5.

1. Sostituz. elettrofila arom.

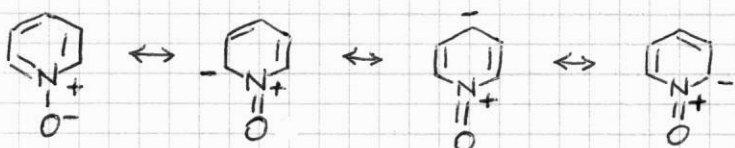
Rispetto al benzene, la Py mostra una < reattività > che è meno simmetrica - ciò si deve all'elettroneg. di N.

La Py si comporta invece come $Ar-NO_2$ (disattivato).

Inoltre N è basico e si protona immediatamente in posto in amb. acido, come accade x la solfonaz. → la reattività di Py ↓ ulteriormente. Quindi la NITRAZ. avviene in condiz. drastiche.

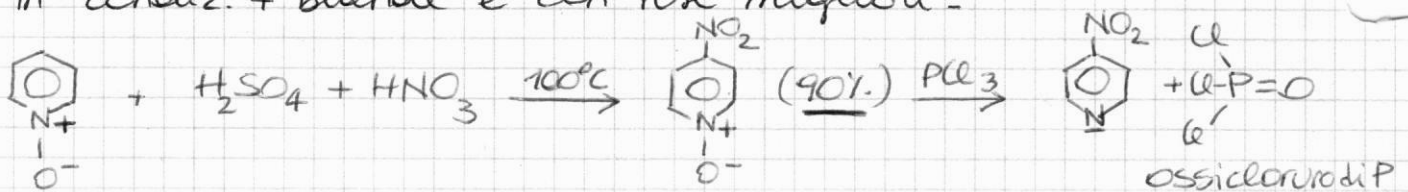


Sostituz. elettrofila arom. di N-ossidi

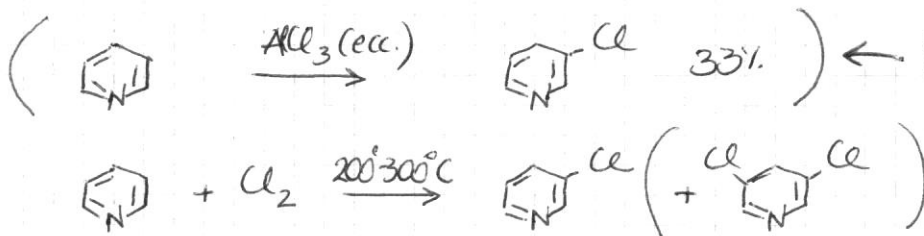


L'N-ossido, rispetto a Py, risulta **ATTIVATO** verso la S_E arom. in pos. 2, 4, 6.

⇒ le reaz. di S_E arom. x l'N-ossido (rispetto a Py) avvengono in condiz. + blande e con rese migliori.



* Clorurazione



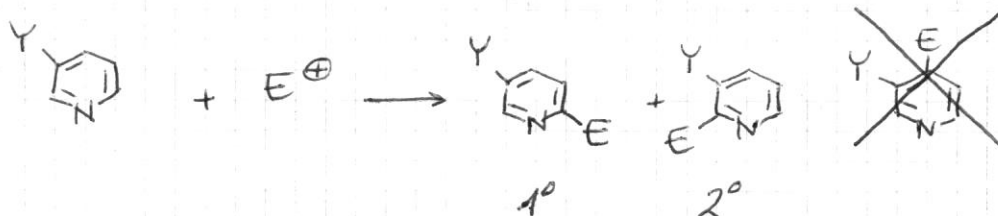
* Bromurazione



• Se ho sost. DISATTIVANTI ($\text{X}, \text{NO}_2, \dots$) $\rightarrow \text{S}_\text{E}$ + difficile.

• Se ho sost. ATTIVANTI ($\text{NH}_2, \text{OH}, \text{OR}$) $\rightarrow \text{S}_\text{E}$ in **o** e **p** -

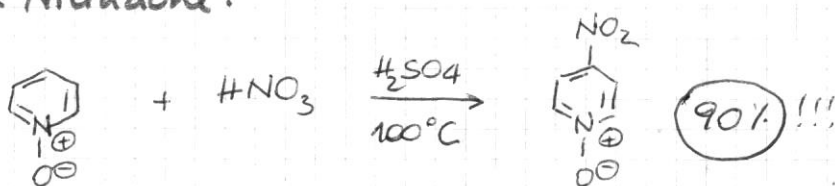
(l'eff. attiv. prevale nel disattiv. del gr. aza)



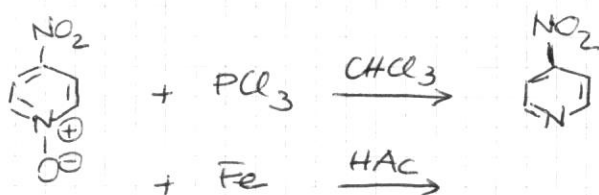
3. SOST. ELETTROFILI AL C IN N-OSSIDI

La reattività è ~ alla piridina, ma avvengono in posiz. α e γ .

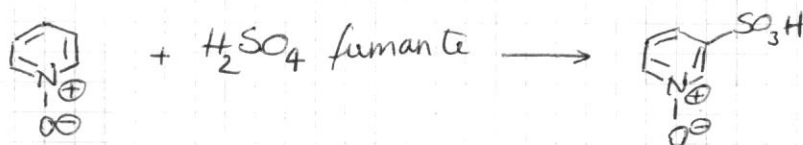
* Nitrazione.



Imp. x che:

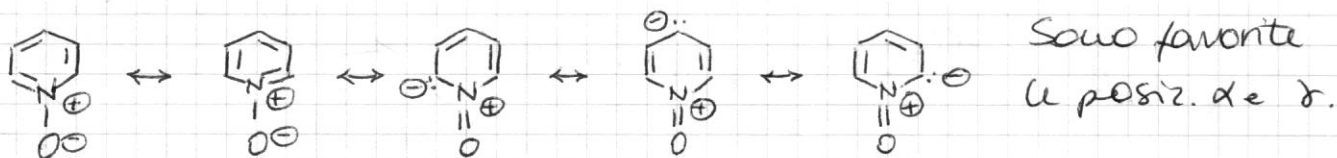


* Solfonazione

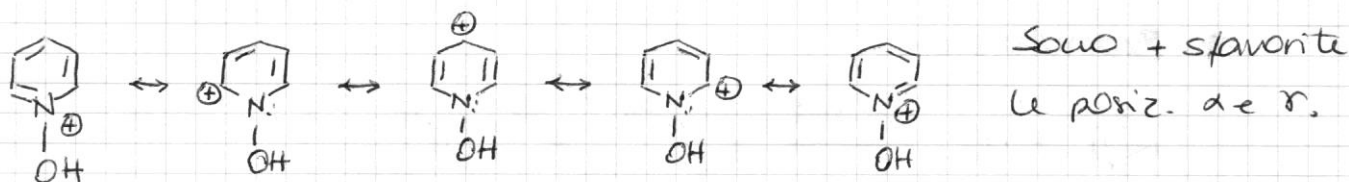


Arrivano in β così come tutte le S_E in AMB-FORM. ACIDO x che reagisce l'acido coniugato dell'N-Ossido.

Orientamento γ e δ :



Orientamento β :



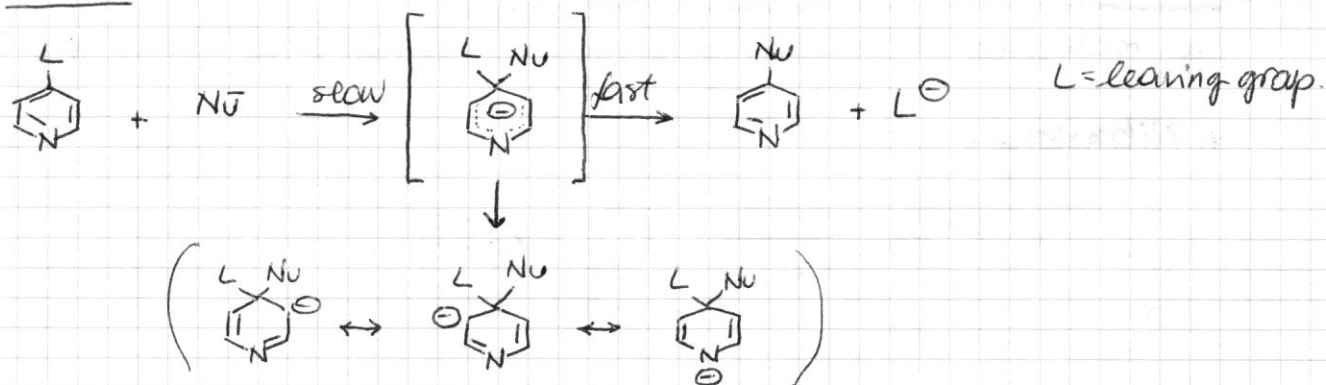
4. SOST. ELETTROFILE AL C PER SALI DI PIRIDINIO.

Sono meno reattivi della piridina x l'attacco E (xche' il doppietto di N e' impegnato nella coordinaz.-) Cmq l'attacco elettrofilo avviene sempre in β .

5. SOST. NUCLEOFILE

Avvengono + facili di quelle E. Hanno meccanismo analogo alle S_N1 aromatiche di c1ccccc1[N+](=O)[O-]. Avvengono in α e γ .

2 STADI



* Sali di piridinio e N-ossidi sono + reattivi verso Nu^- della piridina. Orientano sempre in α e γ .

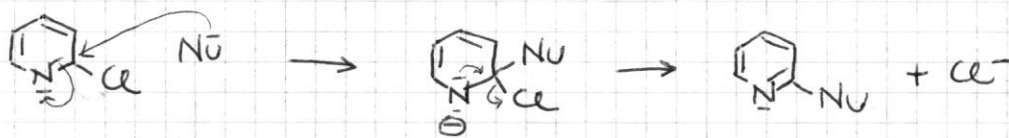
Partendo da N-ossido della piridina e usando PCl_3 si toglie O e si riforma Py. Ciò avviene xché P ha un'↑ affinità x l'O.

→ L'N-OSSIDO è un modo x FUNZIONALIZZARE le posiz. 2,4,6 tramite S_E arom.

2. Sostituz. nucleofila arom.

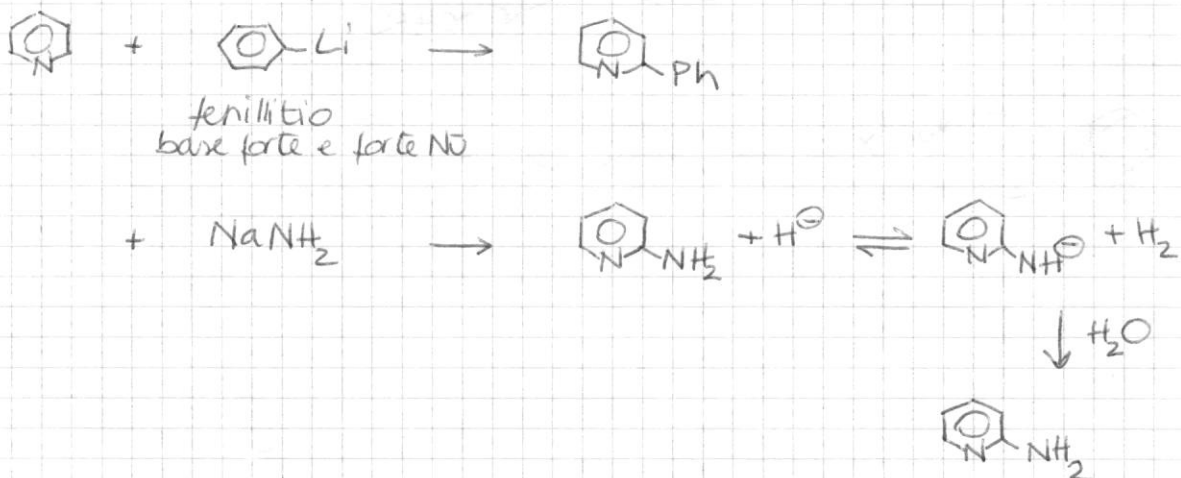
C'è bisogno di un Nu^- , un substrato e un buon gr. uscente. Nel benzene, la S_N arom. NON avviene in assenza di un buon gr. attivante (elettron-donatore).

Nella Py, l'N svolge tale funz. e rende possibile la S_N arom: N stabilizza la carica $\ominus$ dell'intermedio.



a. Reaz. di TSCHICHIBABIN.

He' il gr. uscente. Avviene in pos. 2 (xché risente maggiorm. dell'eff. di ris. e induttivo di N).



La 2-amminopy e' utile x ulteriori trasformaz:



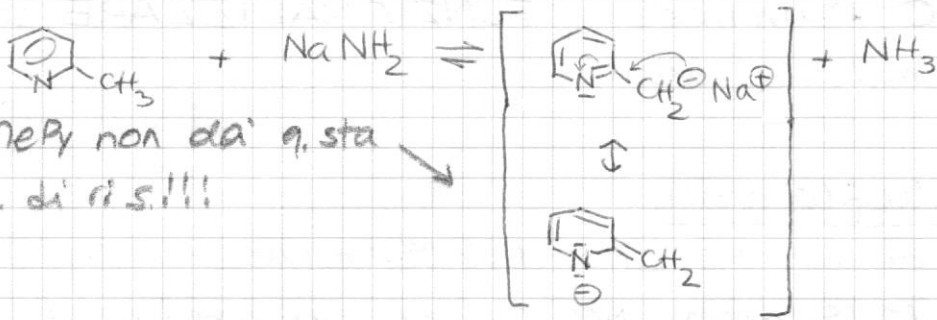
Ciò avviene xché il sale di diazonio che si forma (in pos. 2) è instabile e viene subito sost. da -OH. L'instabilità di Py-N_2^+ in pos. 2 è dovuta alla pres. di una carica $\oplus$ (di N_2^+) vicino all'N, fortem. elettro-neg.

○ **sali di diazonio sono stabili SOLO in posiz. 3.**

Sostituz. nucleofila arom. x metilpiridine

I gr. **Ne** sono **ACIDI SOL** in posiz. **2 e 4**, ma non in pos. 3!!!

La 3-NePy non dà q. sta
strutt. di ris!!!



Perche' solo in
pos. 2 e 3 la carica
 $\ominus$ che segue al distac-
co di $\text{H}^{\oplus}$ e' delocaliz-
zata su N.

Il prodotto e' stabilizzato dalla ris, ma resta cmq. molto
reattivo e reagisce con $\neq$ ELETTROFILI:

