



OSSIRANO



TIIRANO



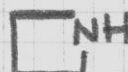
AZIRIDINA



OSSETANO



TIETANO



AZETIDINA



TETRAIDROFURANO



TETRAIDROTIOFENE



PIRROLIDINA



TETRAIDROPIRANO



TETRAIDROTIOPIRANO



PIPERIDINA



FURANO



TETRAIDROFURANO



TIOFENE



TETRAIDROTIOFENE



CATIONE PIRILIO



δ-PIRANO



TETRAIDROPIRANO



CATIONE TIAPIRILIO



δ-TIAPIRANO



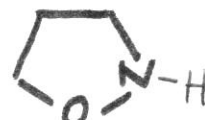
TETRAIDROTIAPIRANO



ISOSSAZOLO



2-ISOSSAZOLINA



ISOSSAZOLIDINA



PIRROLO



2-PIRROLINA



PIRROLIDINA



IMIDAZOLO



2-IMIDAZOLINA



IMIDAZOLIDINA



PIRIDINA



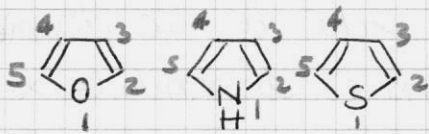
1,4-DIDROPIRIDINA



PIPERIDINA



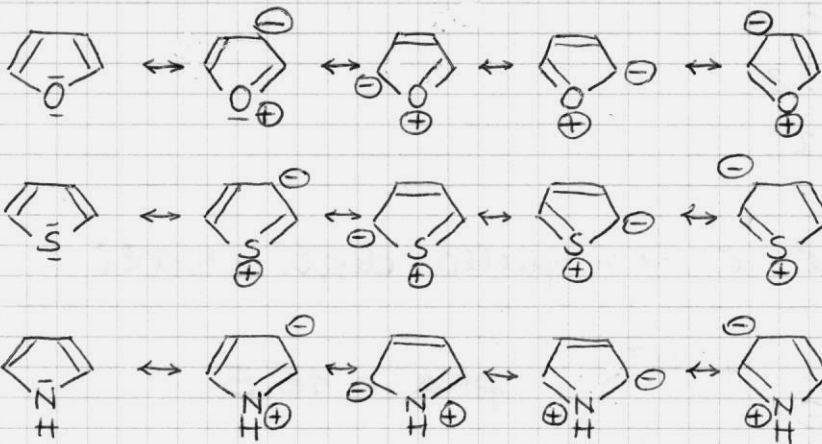
FURANO, PIRROLO, TIOFENE



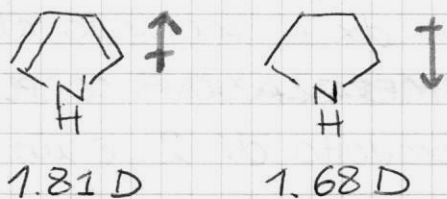
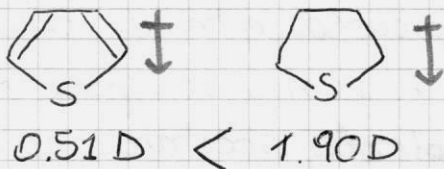
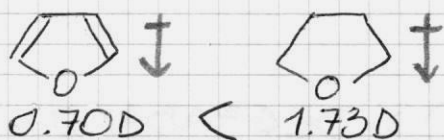
Sono eterocicli aromatici e, come il benzene, subiscono reaz. di SOSTITUZIONE più che di addizione.

Il **pirrolo** ha una strutt. pentagonale planare con i **4C** e **1N** ibridizz. **sp²**. Ciascun atomo forma 2 leg. sp²-sp² con gli atomi adiacenti e 1 leg. sp²-s con l'H. I **4C** contribuiscono al leg. π con **1e⁻** ciascuno; l'**N** con **2e⁻**.

Furano e **tiofene** hanno strutt. analoghe, ma in + hanno **2e⁻** non appartenenti al sist. aromatico, che occupano 1 orb. sp² $\perp$ al sist. π dell'anello.



Il mom. dipolare associato al sist. π si oppone a quello σ (cioè al normale eff. induttivo degli eteroatomi). Infatti, rispetto agli analoghi composti saturi, le strutt.



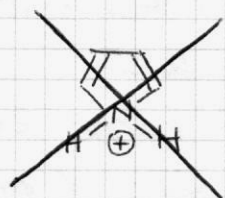
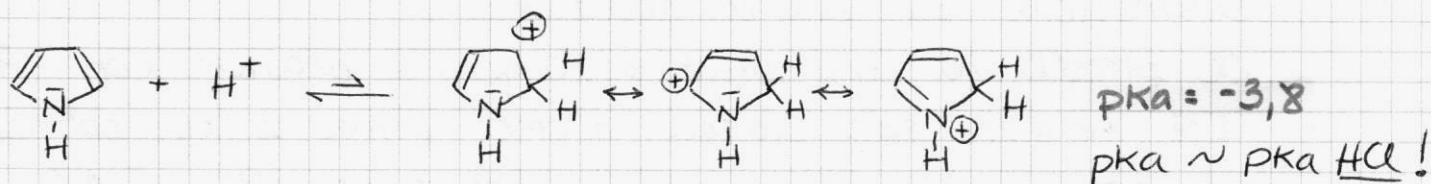
aromatiche presentano un mom. dipolare nettam. inferiore.

Nel caso del **pirrolo**, il mom. dipolare è addirittura **CONTRARIO** all'analogo saturo, la **pirrolidina**.

Cmq. l'EN. DI RISONANZA per questi 3 composti aromatici, sebbene elevata, è **INFERIORE** a quella del **BENZENE**.

Basicità

Il pirrolo è estremamente POCO BASICO xché il suo doppietto fa parte del sist. arom, e quindi non è disponibile x la protonaz. Addirittura in condiz. estremam. acide, si protona il C e non N!!!



ciò è comprensibile xché:

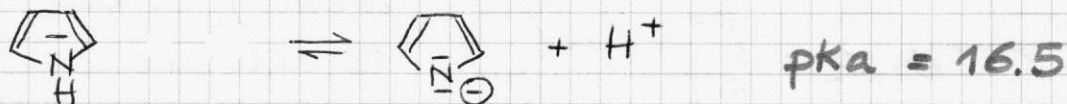
- se si protona il C, la carica $\oplus$ è stabilizz. x risonanza.
- se si protona N, si rompe la strutt. AROM. e non vi sono le forme di ris. del sistema aromatico.

NB: pK_a pirrolo = -3.8.

pK_a Py = 5.2

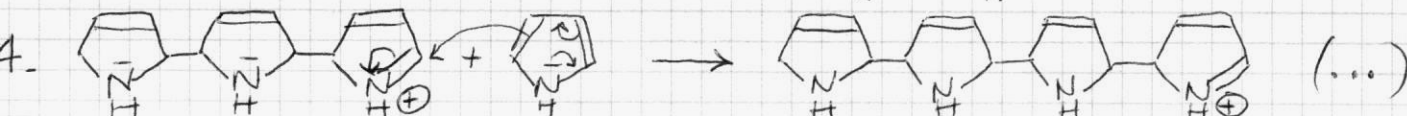
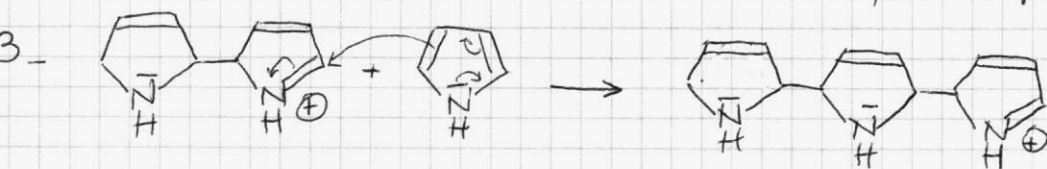
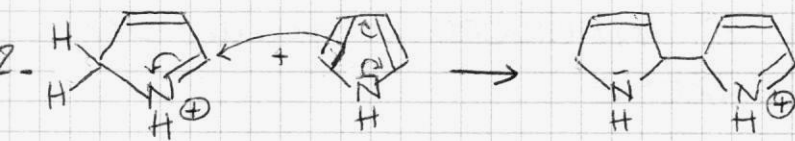
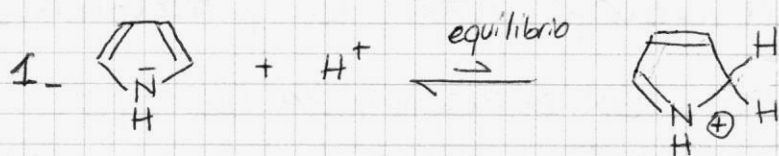
pK_a $CH_3NH_2 \sim 11$.

L'acidità del pirrolo è $\sim$ a quella degli alcoli:



Comportam. in amb. ACIDO.

Pirrolo e furano (il tiofene di meno) si DEGRADANO a $pH < 7$.



La piccola q.tà di prodotto che si forma reagisce subito col pirrolo, spostando così q.sto eq. a dx e portando alla POLIMERIZZAZIONE COMPLETA.
 Il prodotto di 2. è un elettrofilo e reagisce ancora col pirrolo, che è un Nu.

Reattività: pirrolo >> furano > tiofene >> benzene.

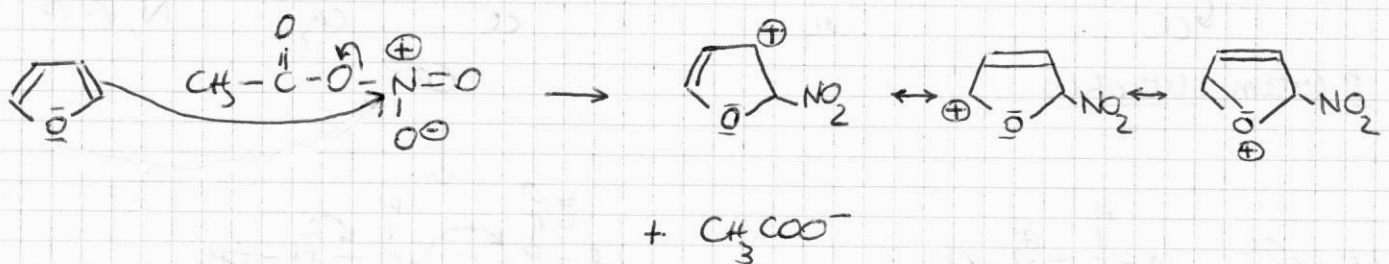
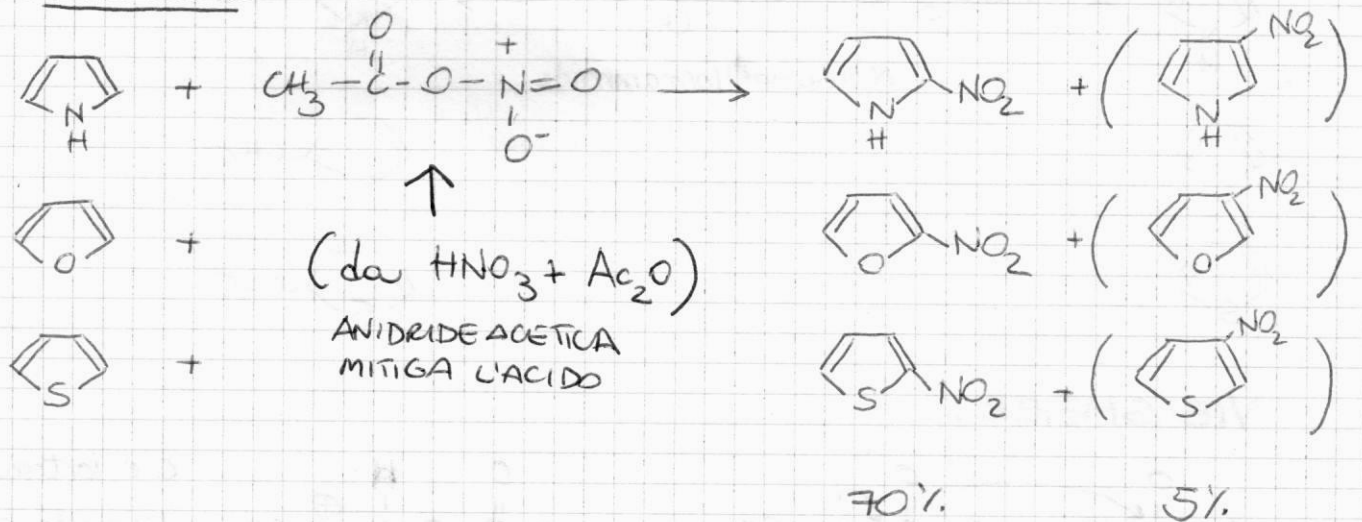
Come si vede dalle strutt. di ris, il contributo di $2e^-$ da parte dell'eteroatomo det. una ↑ densità e^- su tutti i C dell'anello
 ⇒ PIRROLO, FURANO, TIOFENE sono estremamente SENSIBILI all'attacco dei reagenti ELETTROFILI.

Sono molto + reattivi del benzene e hanno reattività ~ al Ph-OH e Ph-NH₂.

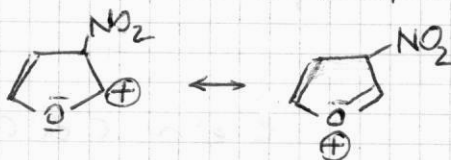
L'attacco è possibile sia in pos. 2 sia in 3, ma in **2** è favorita.

TUTTE LE SEARON. CHE RICHIEDONO CONDIZ. ACIDE NON SI POSSONO FARE.
 Si usano reagenti + blandi

1. Nitrazione



L'attacco in 3 è sfavorito, infatti:



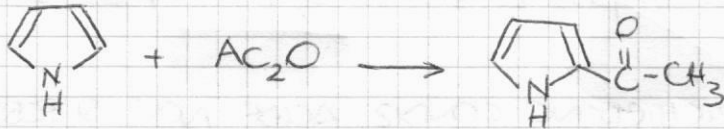
2. Reazioni di Friedel-Crafts

E' difficile da realizzare l'alchilazione xche' il catalizzatore (AC. LEWIS) polimerizza l'eterociclo.

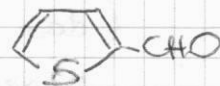
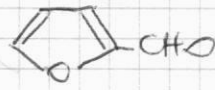
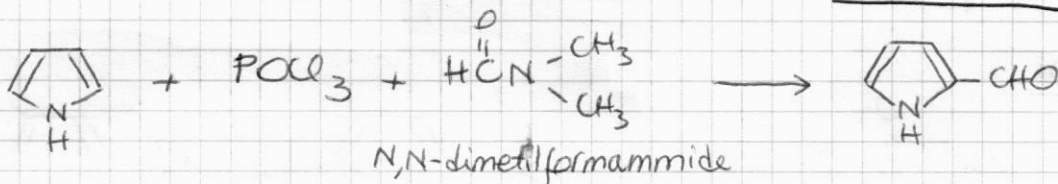
⇒ ALCHILAZ. NO.

L'acilaz. invece e' fattibile, con cat. blandi' ($SnCl_4$ o I_2) o SENZA CAT. x il **PIRROLO**.

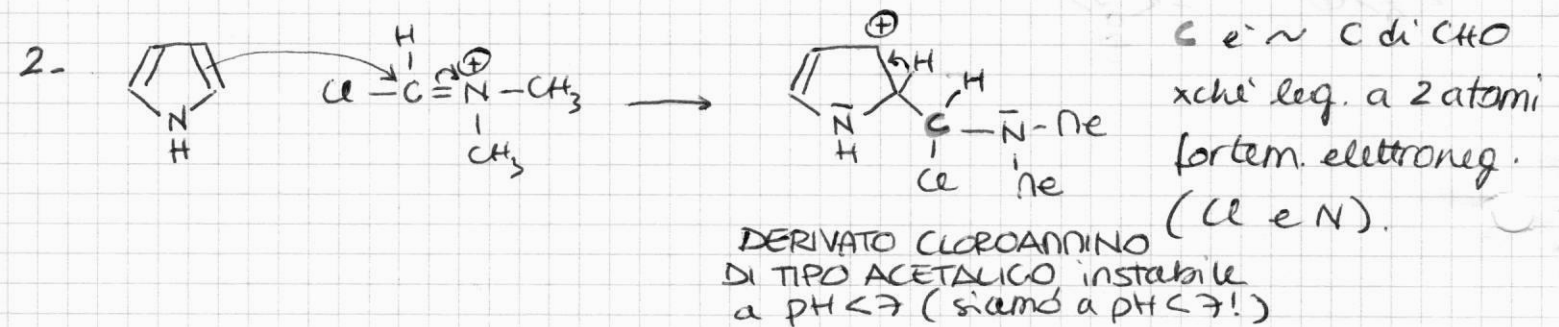
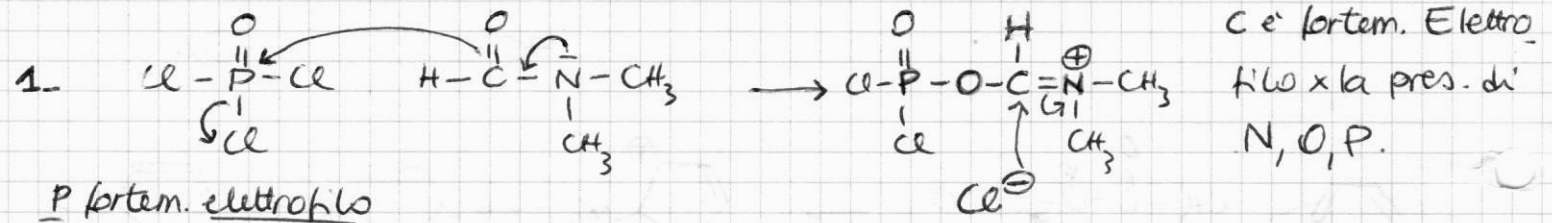
⇒ Acilazioni SÌ.

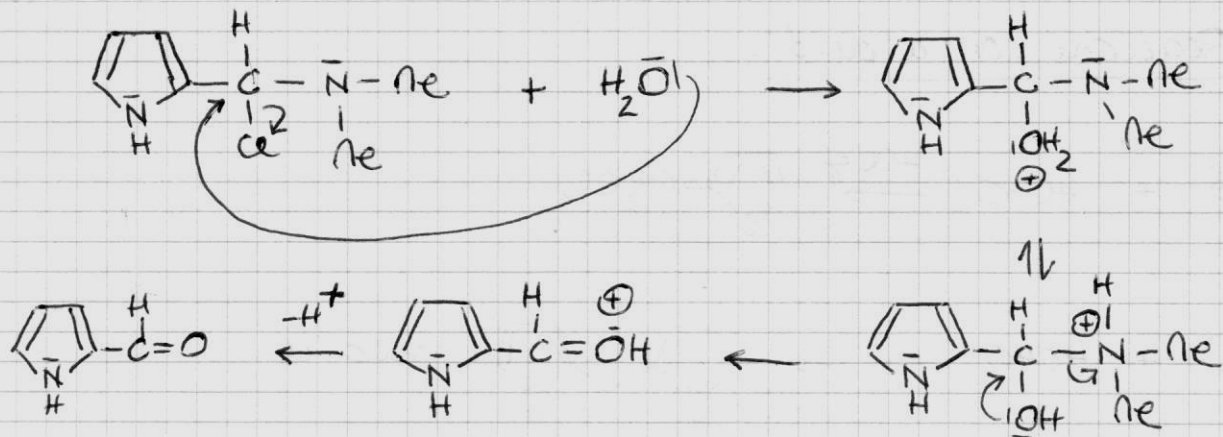


Formilazione o reaz. di ~~Wittig~~ **VIELSMEIER**:

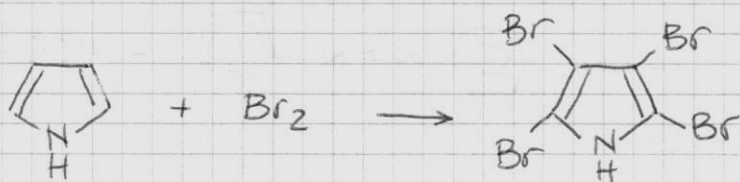


VIELSMEIER:

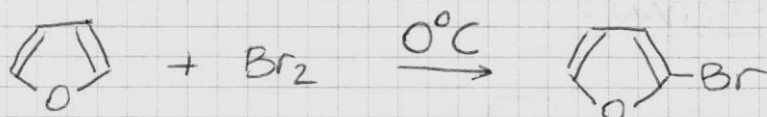




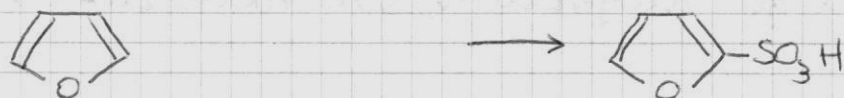
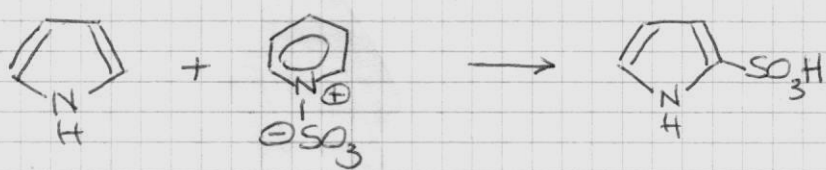
3. Alogenazione



Il pirrolo (come Ph-NH_2) è talmente reattivo che la reaz. non si può fermare al monobromoderivato.

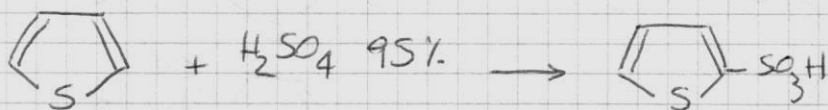


4. Solfnazione

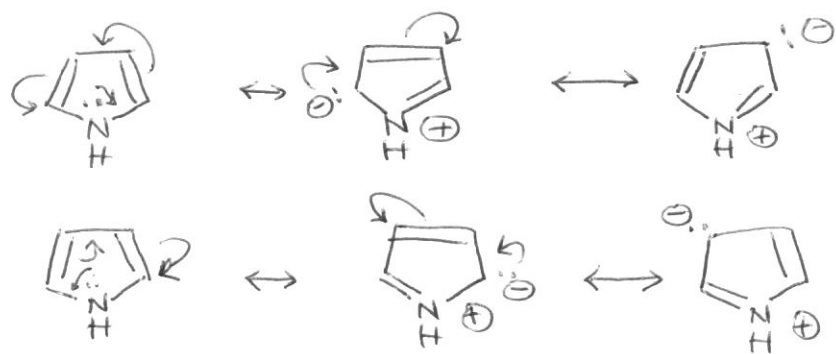


Pirrolo e furano non resistono agli acidi, quindi si usa il complesso neutro Py-SO_3 .

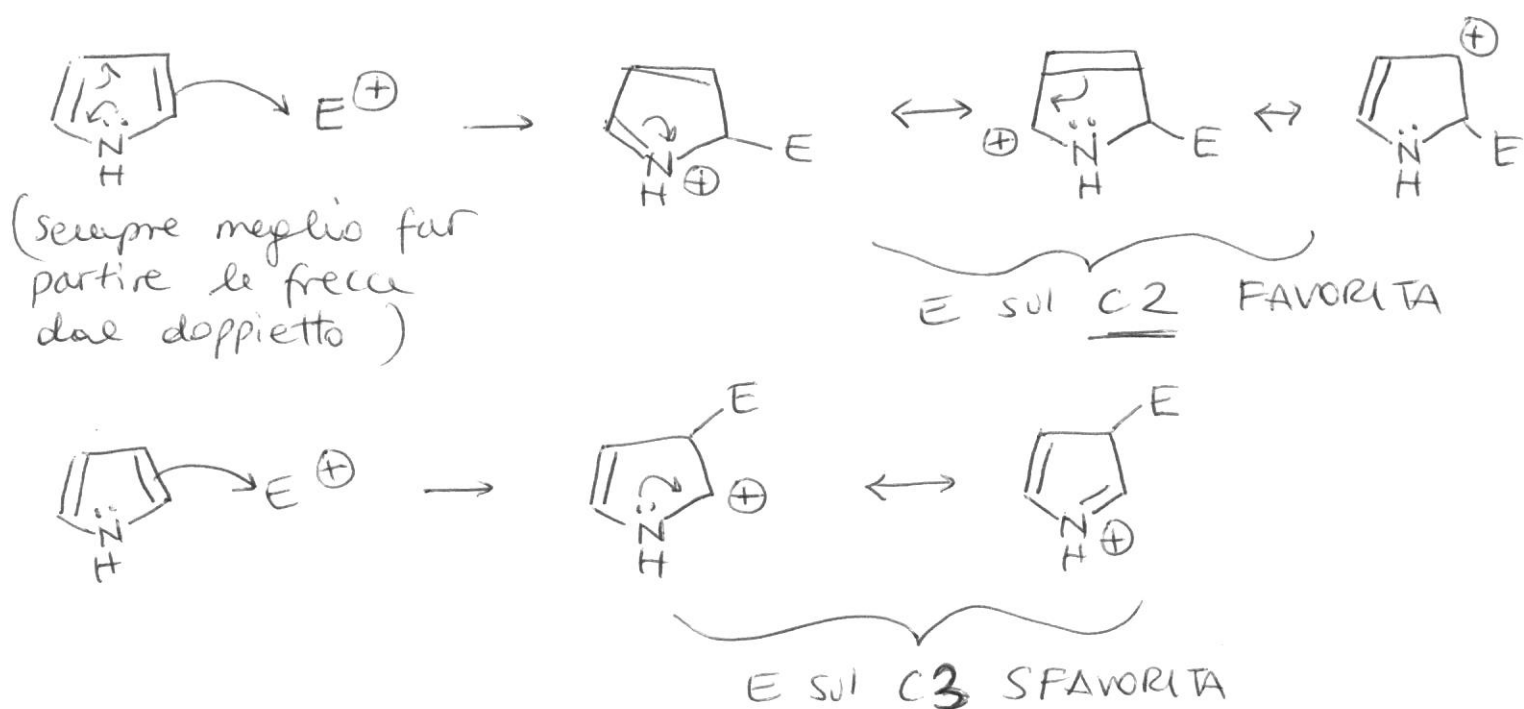
Il tiofene resiste agli acidi, cioè!



STRUTTURE RISONANZA del PIRROLO:



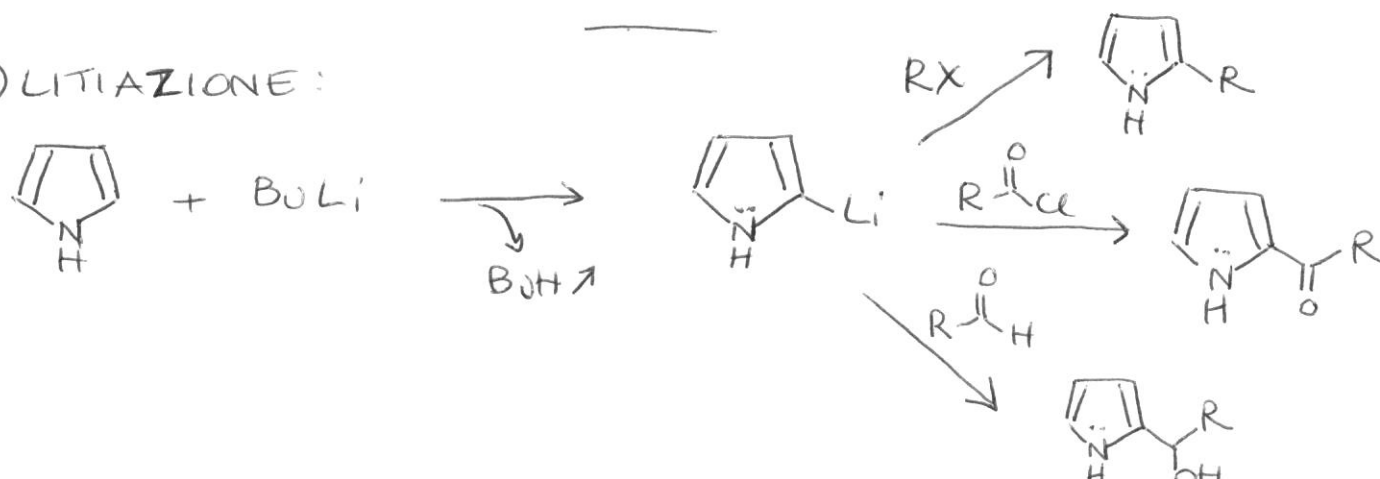
SOSTITUZIONE FAVORITA SUL C2 DEL PIRROLO PERCHÉ CI SONO PIÙ STRUTTURE DI RISONANZA RISPETTO AL CASO SUL C3:



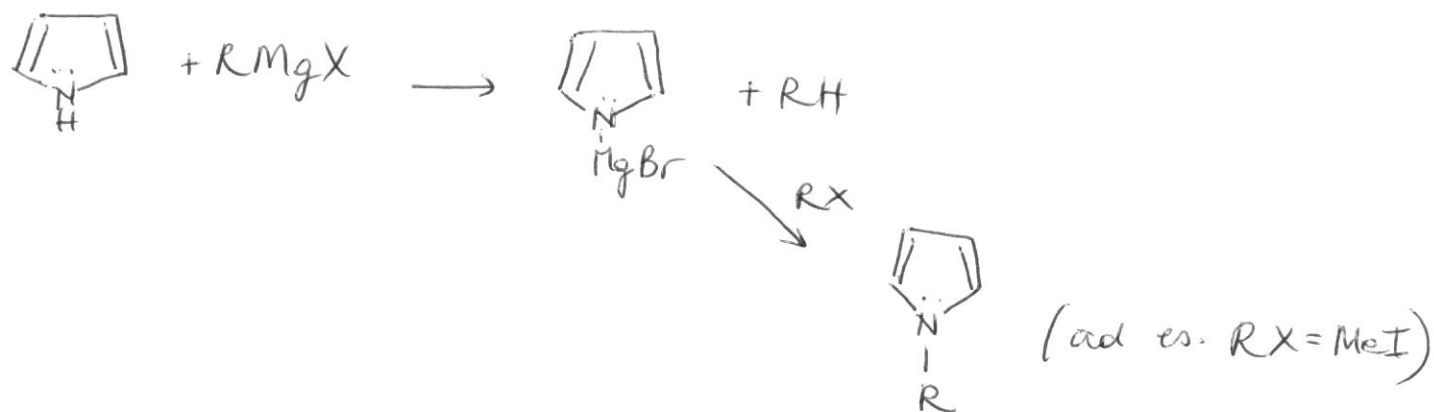
⑤ REAZIONI S_N AROMATICHE: NON avvengono.

Anche per gli alogenoderivati sono molto difficili

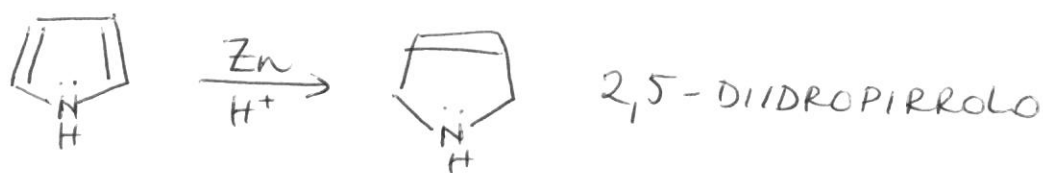
⑥ LITIAZIONE:



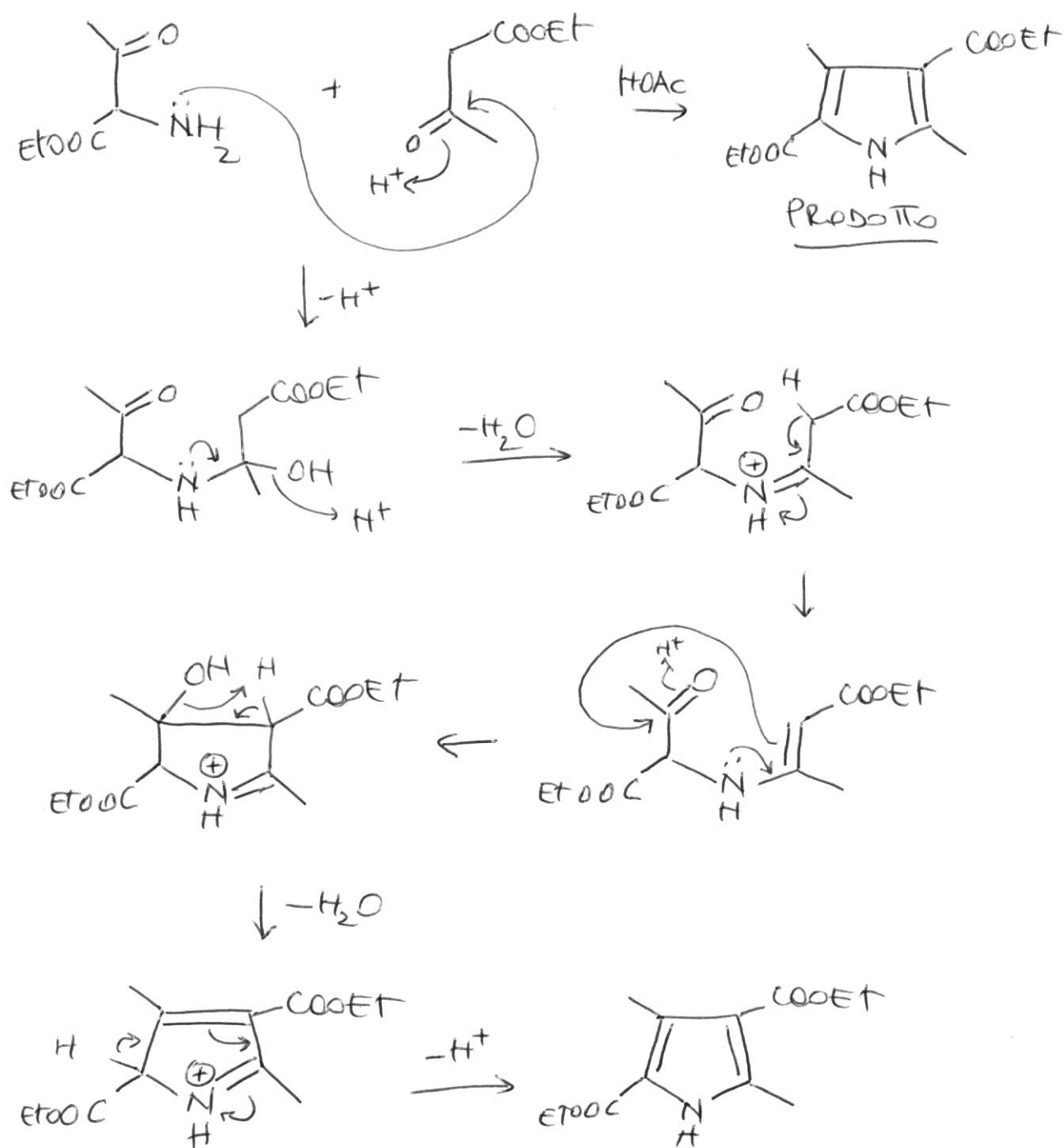
⑦ GRIGNARD OK (tiofene e furano non reagiscono)



⑧ RIDUZIONE:

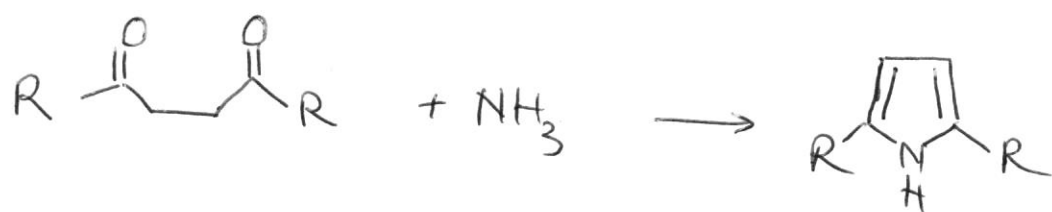


SINTESI DI KNORR:

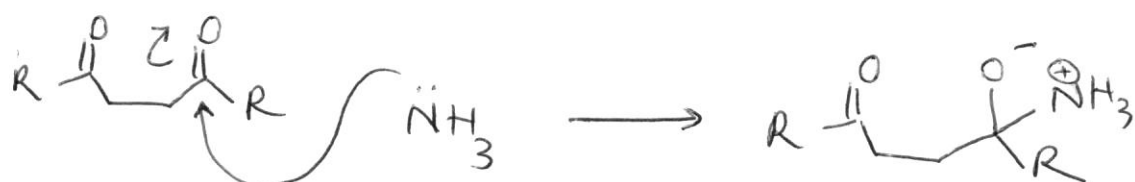


è una serie di condensazioni ($-\text{H}_2\text{O}$)

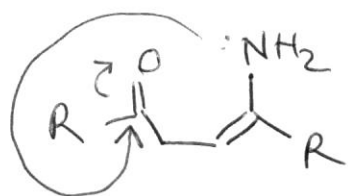
SINTESI DI PAAL-KNORR:



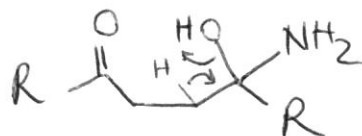
Meccanismo:



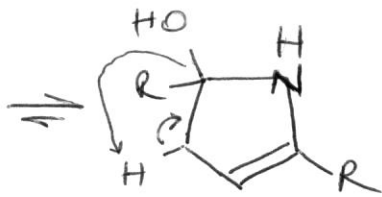
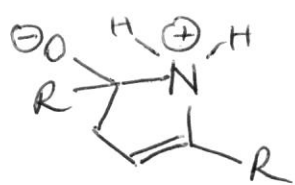
1/



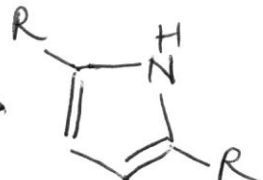
$-H_2O$



↓



$-H_2O$



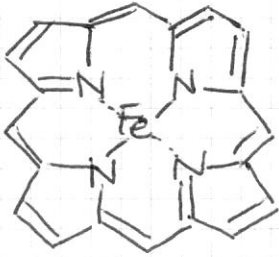
è una serie di condensazioni ($-H_2O$)

PORFIRINE

Le porfirine sono cost. da 4 pirroli uniti da ponti vinilici, completati con un metallo.

Un es. è la CLOROFILLA, la cui intensa coloraz. è data dal forte assorbim. nel visibile grazie ai doppi leg. coniug. e alla pres. del metallo.

Un altro es. è il gr. ENE della Hb che trasporta O_2 grazie all'atomo di Fe:



(PS: esiste la Sintesi di Hantzsch del PIRROLO ma non la facciamo)