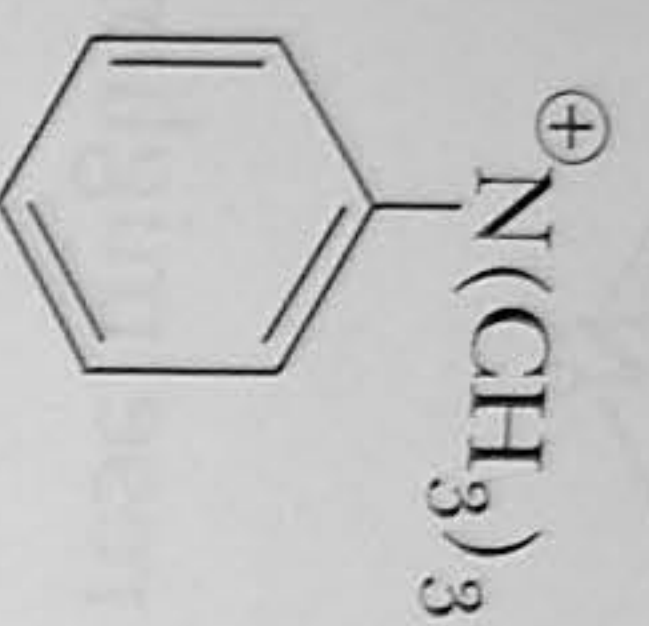
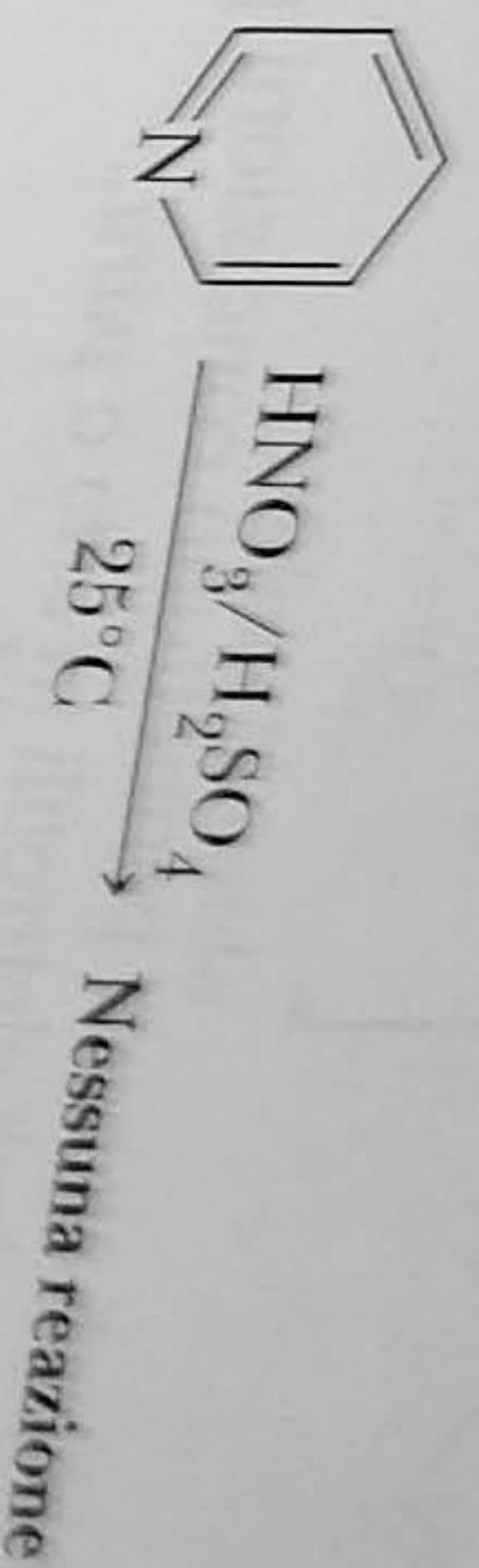


Sostituzione elettrofila aromatica

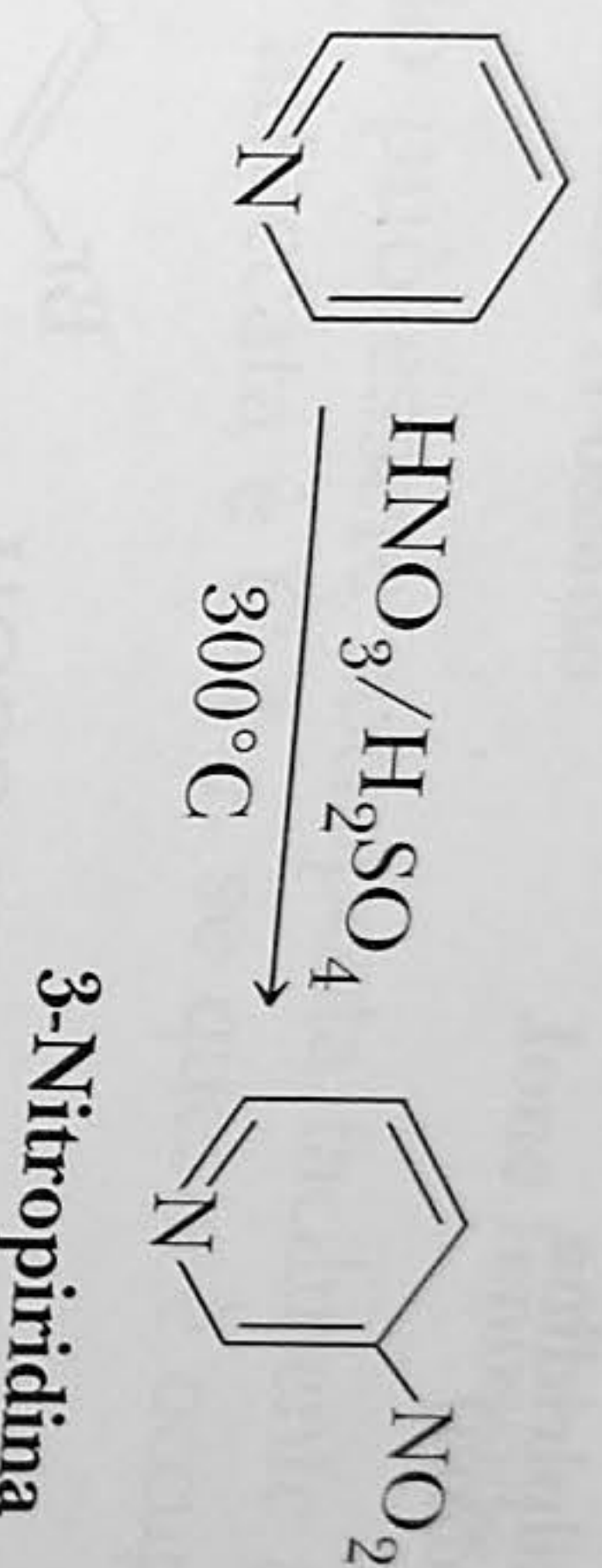
La piridina non reagisce nelle normali condizioni di sostituzione elettrofila aromatica (vedi benzene), non solo perché elettron-povera, ma anche perché nell'ambiente acido in cui hanno luogo queste reazioni l'azoto della piridina è protonato o complessato con un acido di Lewis. In genere la piridina, in queste condizioni, presenta una reattività simile allo ione trimetililanilinio.



Ione trimetililanilinio



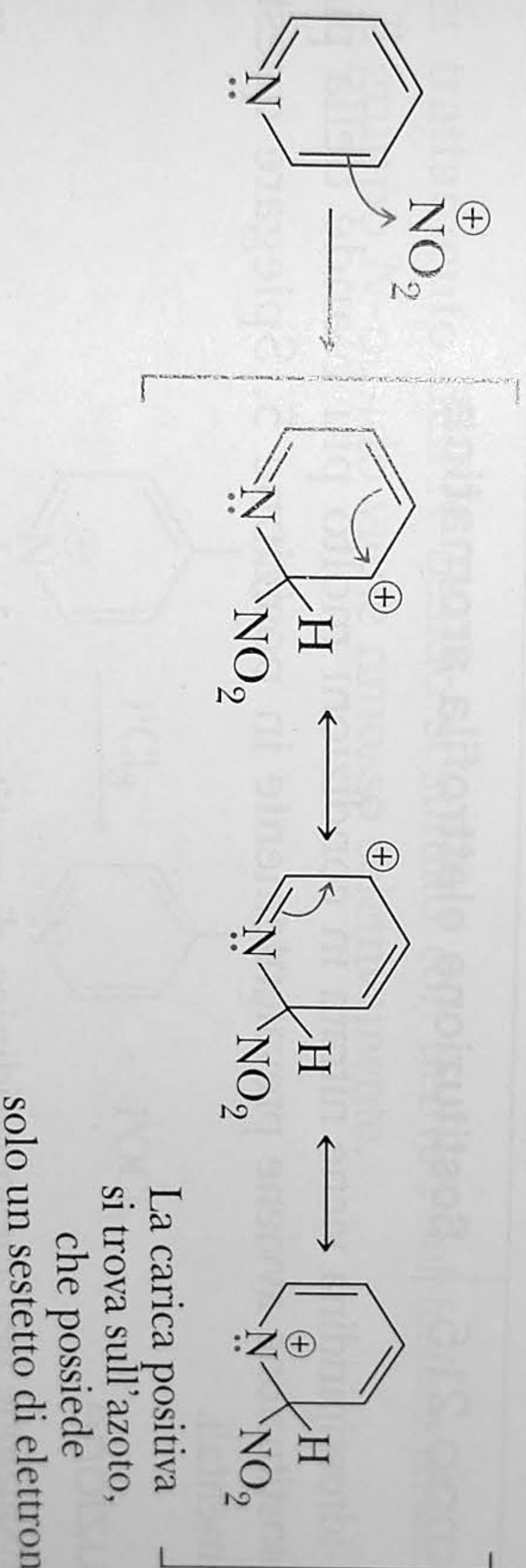
Le reazioni di sostituzione elettrofila aromatica della piridina richiedono condizioni molto drastiche e avvengono sulla posizione C-3, che è più reattiva rispetto alle posizioni C-2 e C-4. Di seguito è riportata come esempio la nitratura della piridina.



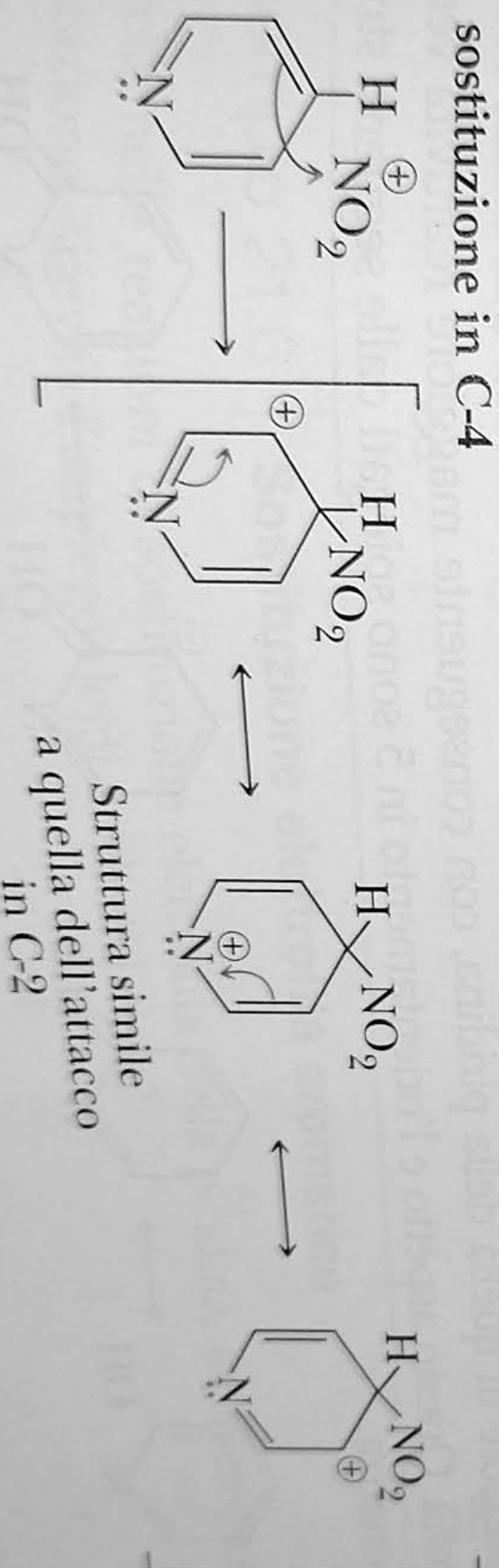
3-Nitropiridina

La tendenza della piridina a dare sostituzione elettrofila in posizione C-3 può essere spiegata dall'esame dei diversi cationi intermedi che si formano quando la sostituzione avviene nelle diverse posizioni.

sostituzione in C-2



sostituzione in C-4



Quando la sostituzione elettrofila avviene in posizione C-2 oppure C-4, la carica positiva del catione intermedio viene delocalizzata per risonanza; fra le tre strutture di risonanza, una presenta non solo l'atomo di azoto carico positivamente (azoto più elettronegativo del carbonio) ma tale atomo non possiede l'**ottetto completo**. Ne consegue che tale struttura, essendo meno stabile delle altre, contribuisce in misura nettamente inferiore all'ibrido di risonanza. Se si considerano le strutture di risonanza del pirrolo, anche l'azoto del pirrolo possiede la carica positiva, ma avendo l'ottetto completo, non è elettrone-deficiente. Invece l'azoto della piridina in quella struttura di risonanza possiede solo un sestetto di elettroni. Il catione che deriva dalla sostituzione in posizione C-3 porta alla formazione di un catione ibrido di risonanza di tre strutture, in nessuna delle quali la carica positiva è presente sull'atomo di azoto, ma è sempre delocalizzata sugli atomi di carbonio. Il catione che deriva dall'attacco dell'elettrofilo in C-3 risulta quindi più stabilizzato rispetto a quelli che