

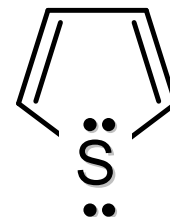
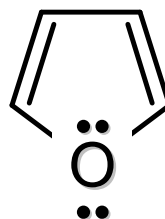
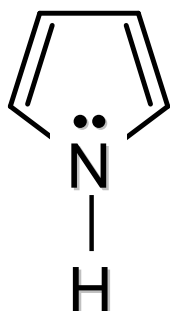
SUPSTITUCIJE HETEROCIKLIČNIH  
AROMATSKIH JEDINJENJA

# Reaktivnost

- **Uzrokovana veličinom prstena**
- **Heterociklopropan i heterociklobutan reaktivniji su od njihovih analoga sa više članova (5 ili 6)**
- **Reaktivnost heterociklopropana i heterociklobutana prouzrokovana je oslobadanjem napona prstena njihovim otvaranjem**

*Pirol, Furan, and Tiofen*  
(1-hetero-2,4-ciklopentadien)

*Hetero: aza-, oksa-, tia-*

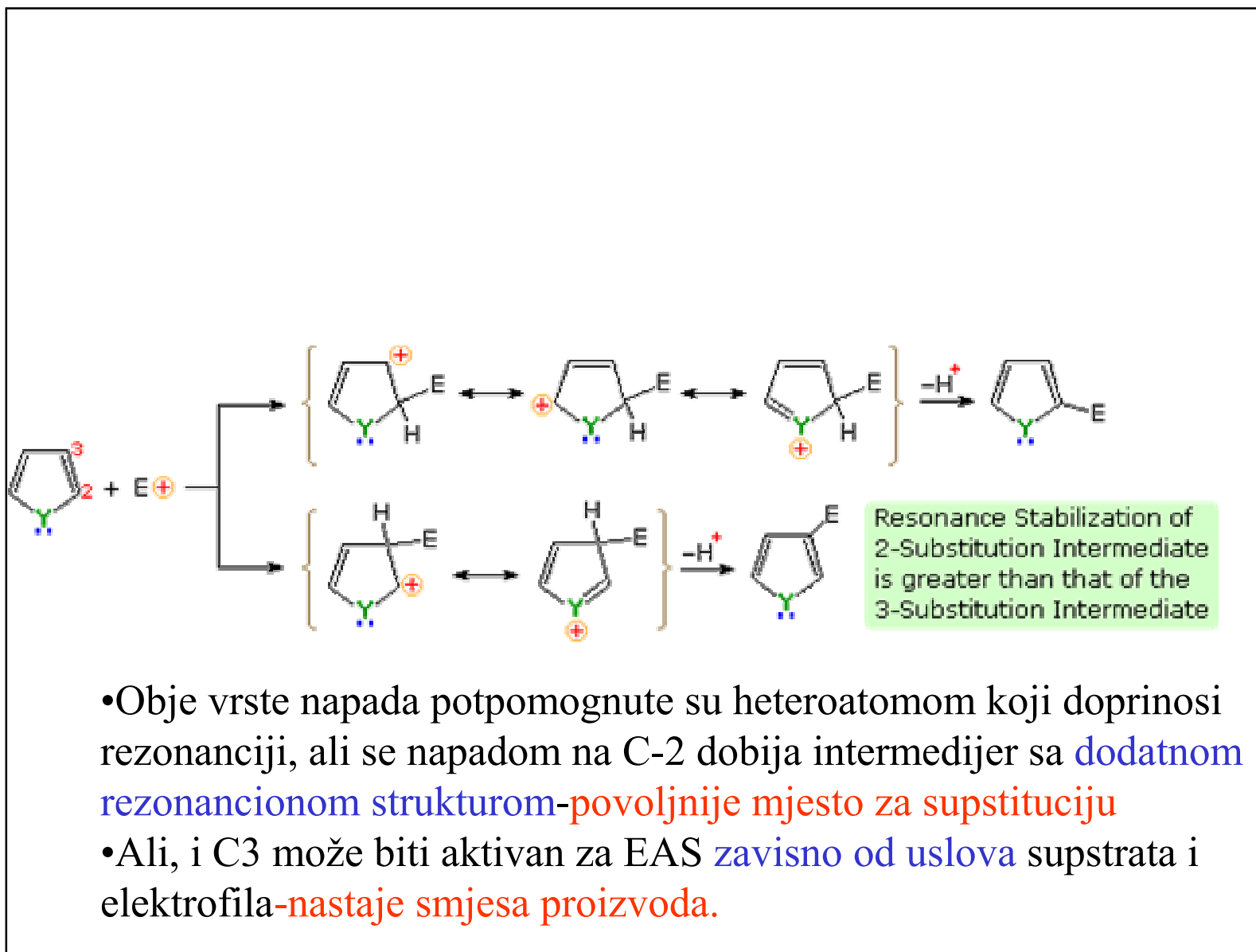


**Zbog delokalizacije pokazuju tipične osobine aromatskih jedinjenja kao što su :**

- Stabilnost
- Sposobnost stupanja u reakcije Elektrofilne aromatske supstitucije (EAS)
- Mnogo su reaktivniji od benzena u EAS

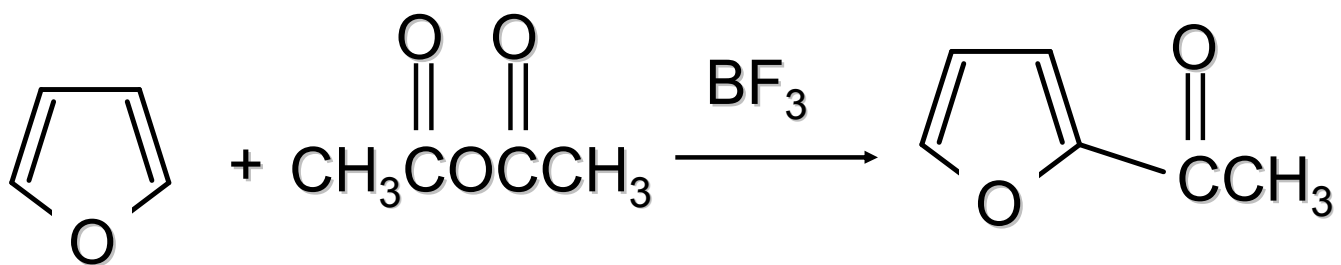
# EAS

- Desavaju se u položajim 2 i 3 (radije u 2)
- Ali uporedbom sa benzenom je bolje i u položajima 2 i 3
- Rezonancija pridonosi stabilnosi međuprodukta. U prikazima s pozitivno nabijenim heteroatomom ostaje sacuvan oktet elektrona.



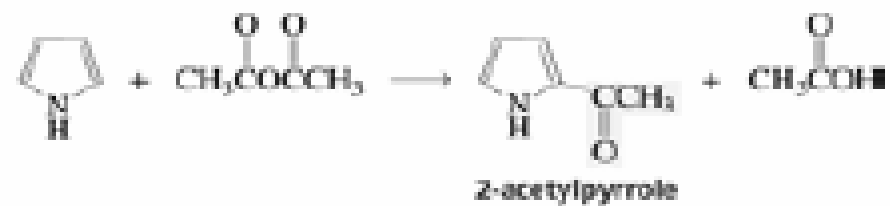
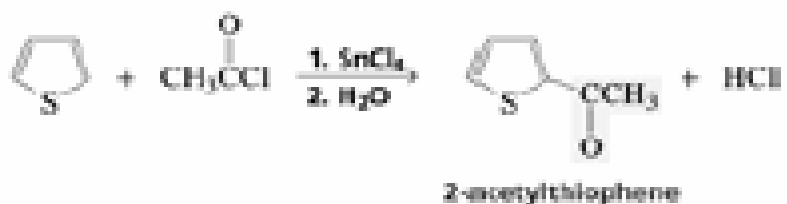
- Ovi petocilani heterociklusi su dovoljno reaktivni, pa se EAS može odvijati i u blagim uslovima, često i bez katalizatora
- Po reaktivnosti su slični anilinima ili fenolima.

*Primjer: Furan*

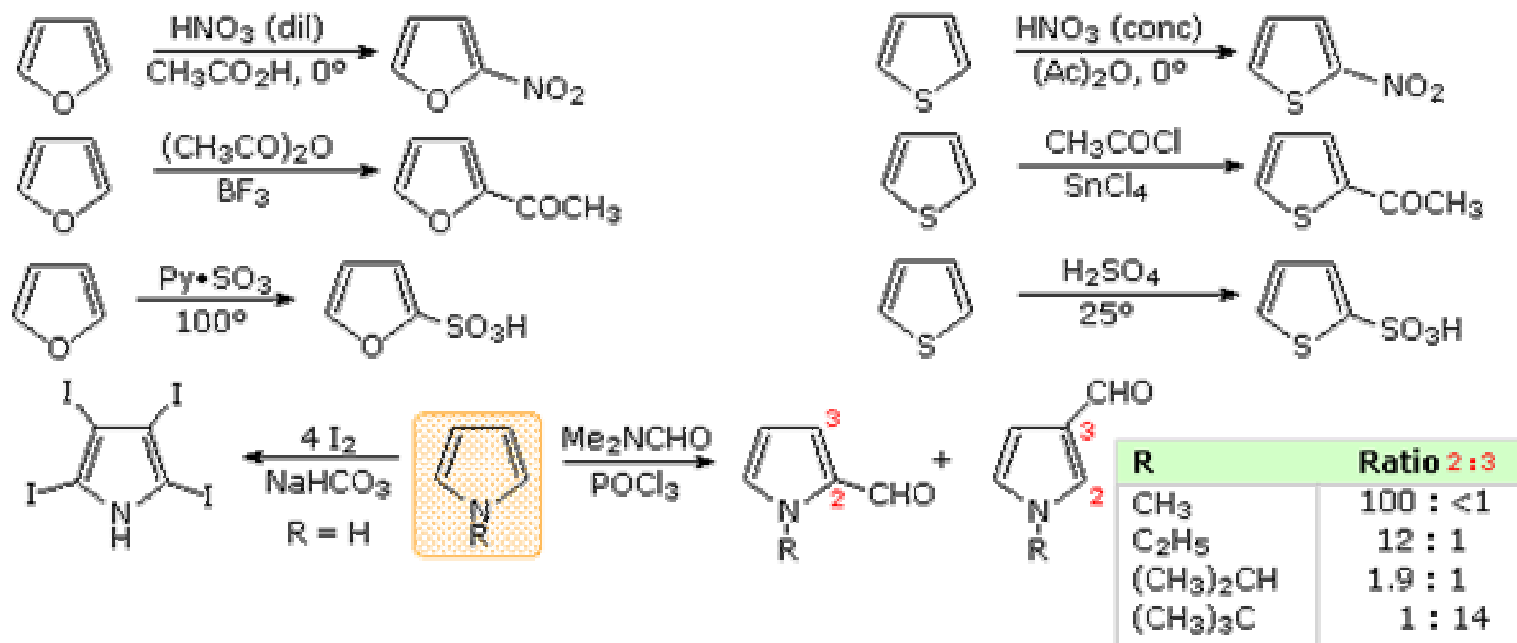


75-92%

The relative reactivities of the five numbered ring heterocycles in Friedel–Crafts reaction

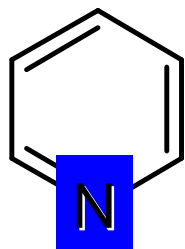






**POGLEDATI U PREPORUCENOJ LITERATURI!!!**

## *Piridin*



- Piridin je nereaktivan, Podsjeća na nitrobenzen u ovim reakcijama (reagira slično kao deaktivirani benzenov prsten)

EAS se desava na položaju 3.

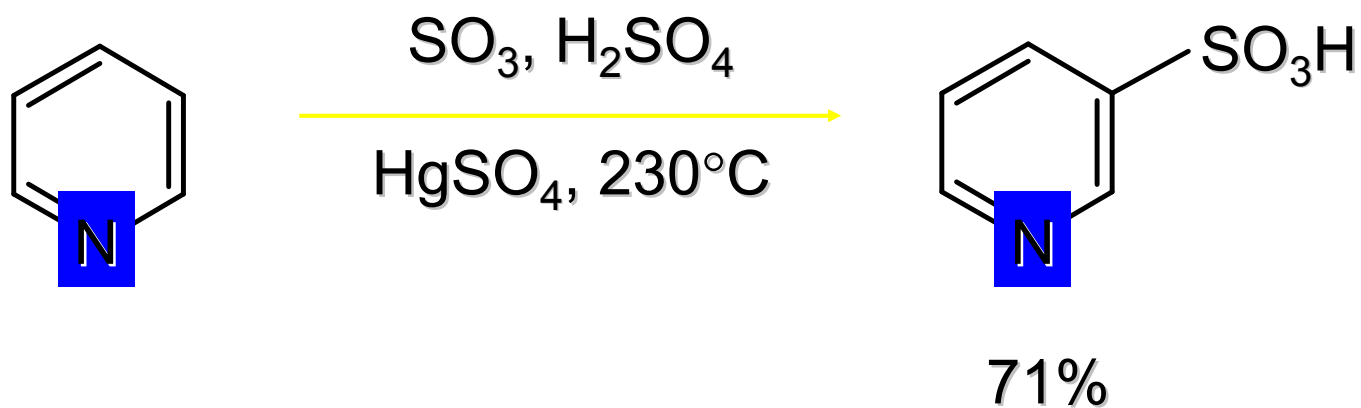
.dezaktiviranje se može u usporedbi sa benzenom, djelimično

pripisati induktivnom djelovanju atoma N, koji privlači elektrone

Δ destabilizira prelazni kation

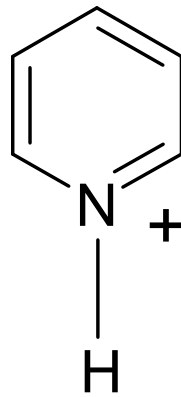
- **Vecinu EAS-skih reakcija ometa nukleofilni i bazni karakter atoma N.**
- **Kiseline protoniraju atom N, stvarajuci piridinij-kation. Prsten tako postaje dezaktiviran , da do EAS dolazi samo pri vrlo zestokim uslovima. Friedel-Craftsova reakcija uopste ne nastaje.**

*Piridin*



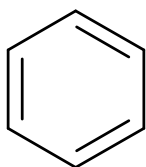
Ali Piridin moze biti sulfonovan pri visokim temperaturama.

EAS se desava na položaju 3.



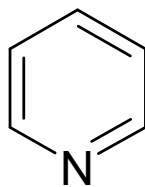
piridinijum ion

# U reakcijama EAS



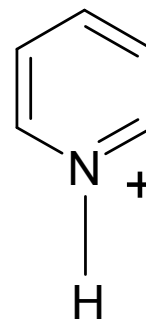
benzen

reaktivniji od



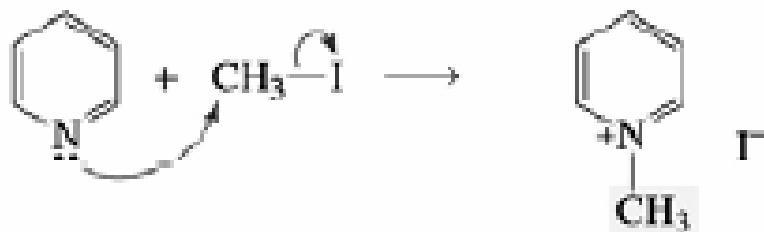
piridin

reaktivniji od



piridinijum ion

## Pyridine Is a Tertiary Amine

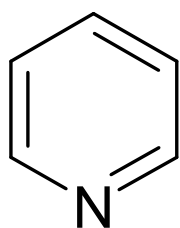


## Nukleofilna Supstitucija na Piridinu

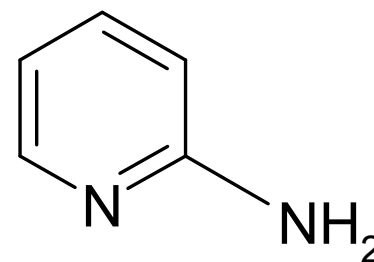
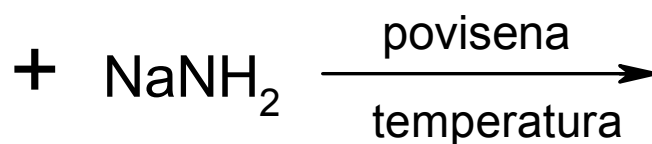
- Povlastena reakcija- Lako stupa u reakcije  $S_N$
- Dobar primjer ove reakcije: Chichibabin-ova reakcija (zamjena hidrida amid-anionom)
- Aktivno mjesto za supstituciju nukleofila je položaj 2 i 4



# Čičibabinova reakcija



piridin



2-aminopiridin

80 %

### Reactions with Nucleophiles and Bases

