

HETEROCICLOS



Pirrol



Furano



Tiofeno



Imidazol



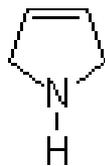
Oxazol



Tiazol



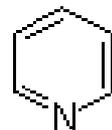
Pirazol



3-Pirrolina



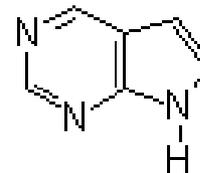
Pirrolidina



Piridina

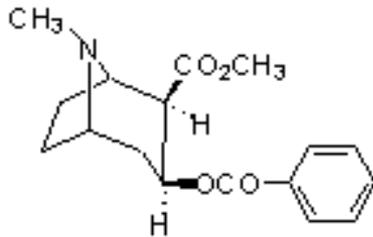


Pirimidina



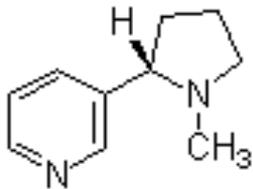
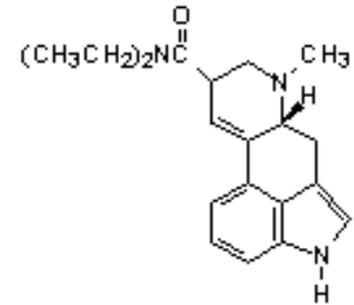
Purina

Compuestos naturales

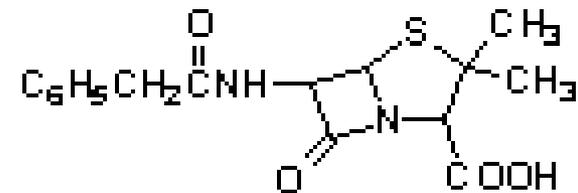


Cocaína,
estimulante,
anestésico local; se
encuentra en las
hojas de la coca.

**Dietilamina del
ácido lisérgico
(LSD)**
psicomimético

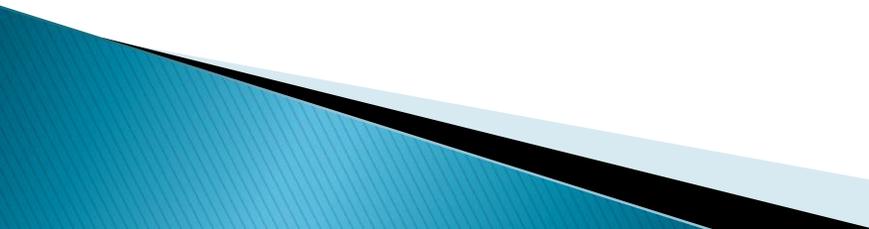


Nicotina, se encuentra
en las hojas secas del
tabaco (entre 2 y 8 %)



Penicilina G, antibiótico

SUSTITUCIÓN ELECTROFÍLICA AROMÁTICA DE LOS 1-HETERO-2,4-CICLOPENTADIENOS

- Heterociclos aromáticos de cinco miembros experimentan reacciones de sustitución electrofílica en lugar de reacciones de adición.
 - Pirrol, furano y tiofeno son aromáticos (6 electrones π).
 - forman productos de sustitución electrofílica.
 - La química de estos compuestos es similar a la del benceno y sus derivados.
- 

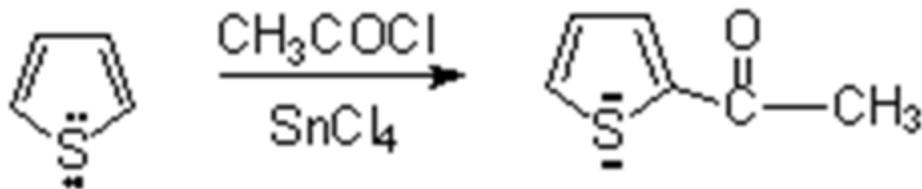
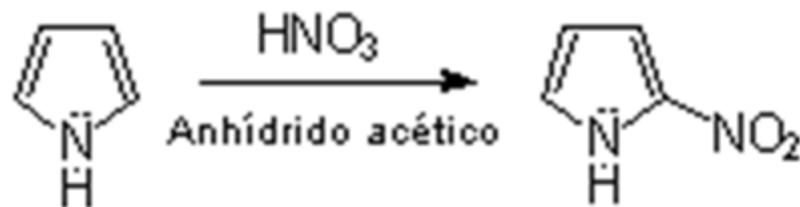
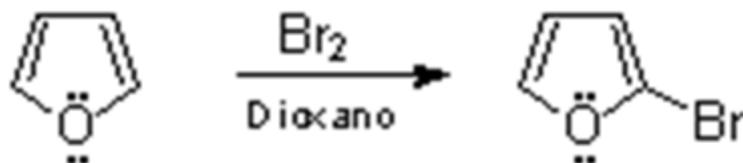


**PRODUCTO
PRINCIPAL**

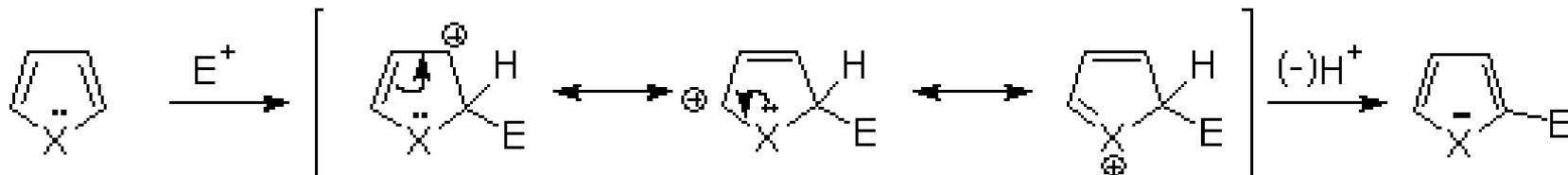


Velocidades relativas de reactividad

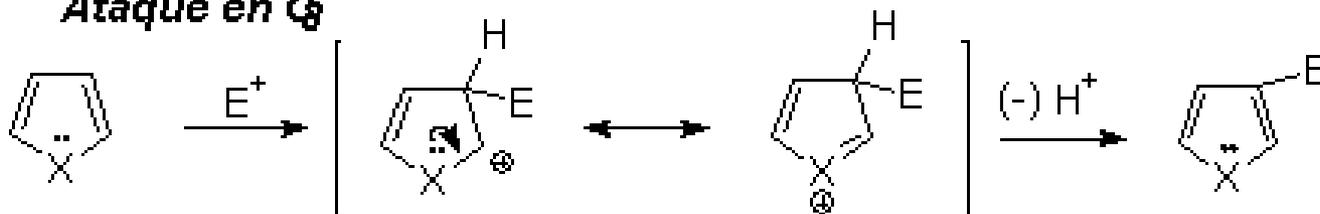
- Las reacciones más frecuentes son:
 - Bromación
 - Cloración
 - Nitración
 - Acilación de Friedel-Crafts



Ataque en C2



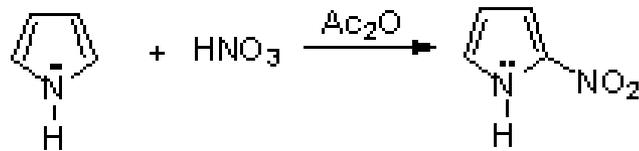
Ataque en C3



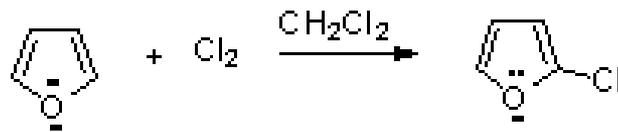
En donde X = O, N, S

La sustitución electrofílica de estos anillos aromáticos suele ocurrir preferentemente en el carbono 2 (la posición siguiente al heteroátomo).

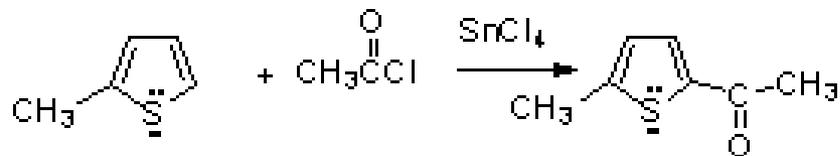
Ejemplos:



2-NITROPIRROL (83%)

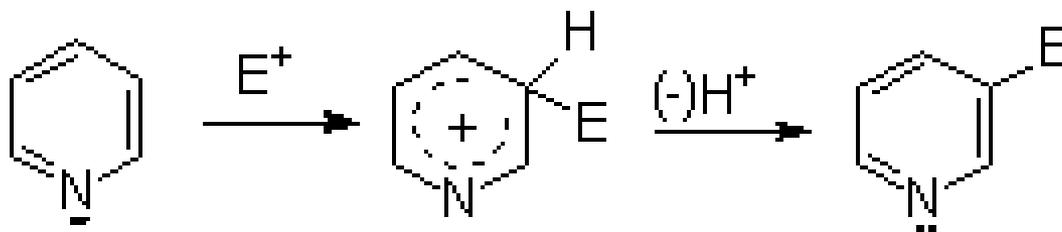


2-CLOROFURANO (65%)



2-ETANOIL-5-METILTIOFENO (70)

SUSTITUCIÓN ELECTROFÍLICA AROMÁTICA EN LA PIRIDINA

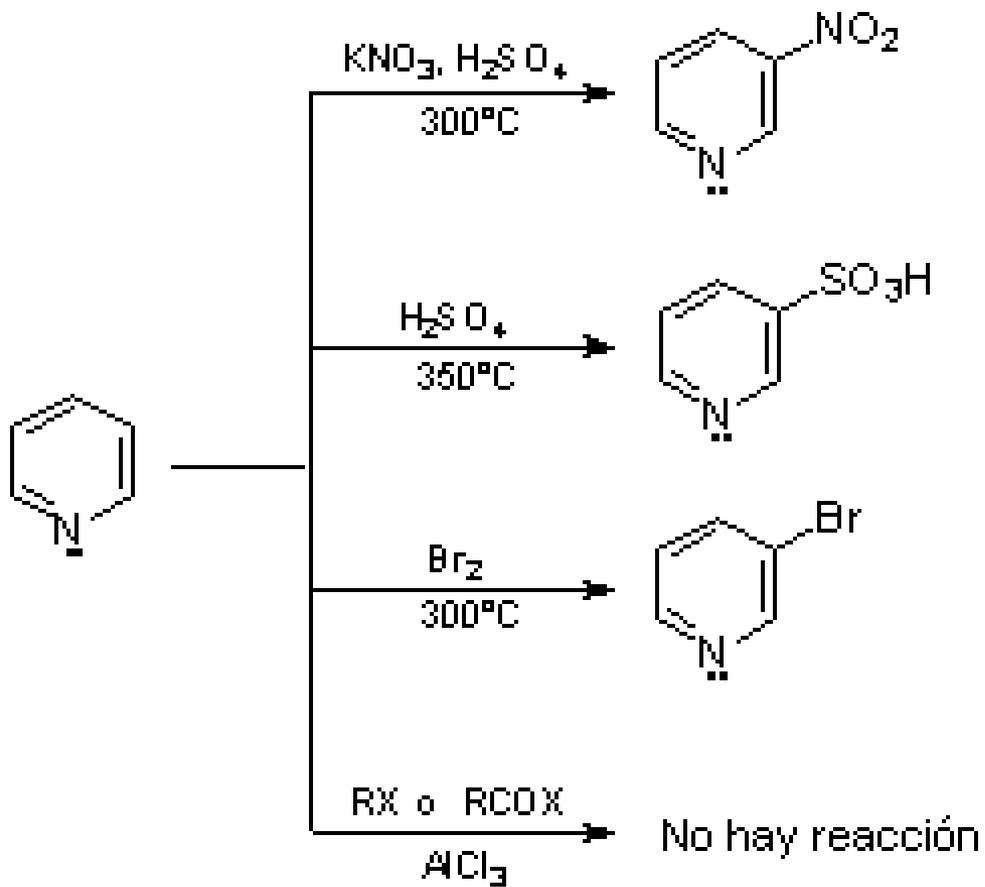


**PRODUCTO
PRINCIPAL**

Las reacciones más frecuentes son:

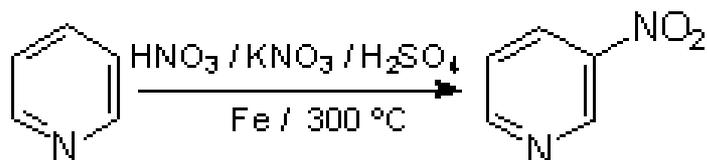
- *Nitración*
- *Sulfonación*
- *Bromación*

ALQUILACIÓN Y ACILACIÓN NO OCURREN CON LA PIRIDINA.

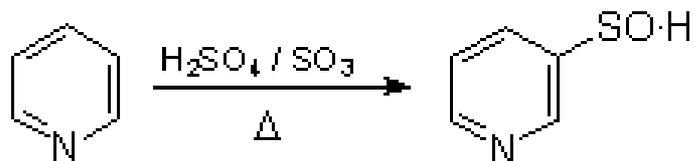


- ▶ La piridina experimenta la sustitución electrófilica muy lentamente. Reacciona forma muy similar a un anillo bencénico desactivado.
- ▶ La baja reactividad de la piridina hacia las sustituciones electrofílicas aromáticas se debe a una combinación de factores. El más importante es el hecho de que la densidad electrónica del anillo se encuentra disminuida, por el efecto inductivo atrayente de electrones del átomo de nitrógeno, electronegativo. Un segundo factor que reduce la reactividad del anillo de piridina hacia el ataque electrofílico es el hecho de que la formación de complejos ácido-base entre el átomo de nitrógeno del anillo (básico) y el electrófilo atacante coloca una carga positiva en el anillo y por tanto lo desactiva aún más.

Ejemplo:



3-Nitropiridina (22%)

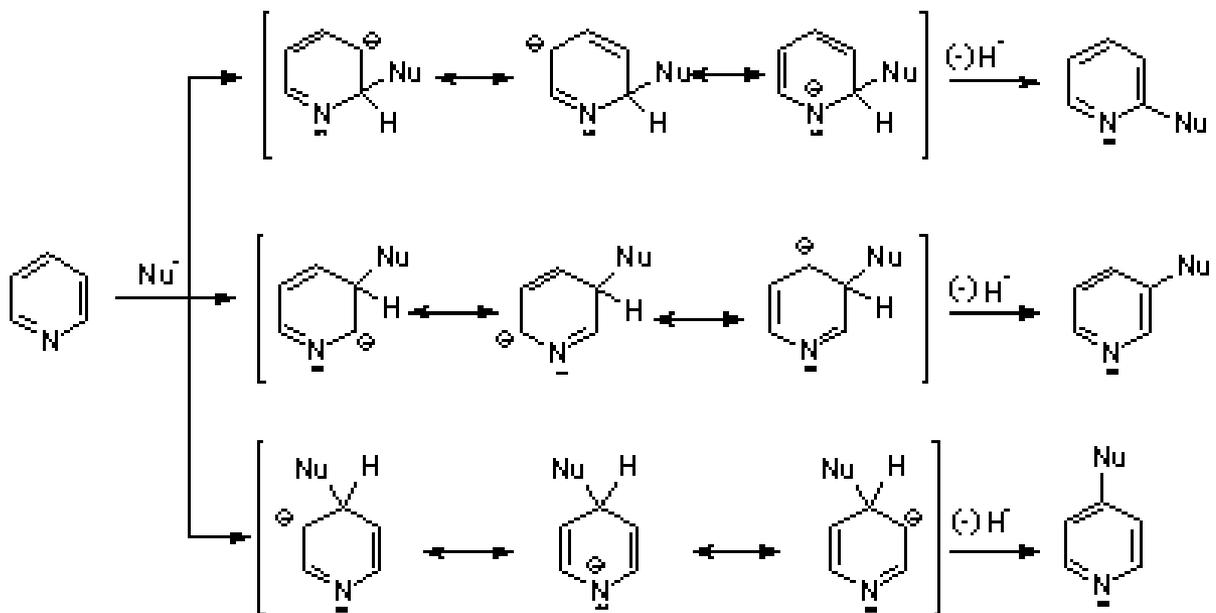


Acido-3-piridinasulfónico (71%)

SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA SOBRE LA PIRIDINA

Procede con mayor facilidad que la sustitución electrofílica, en particular en las posiciones 2 y 4.

El ataque nucleofílico en la posición 2 y 4 genera un carbanión sumamente estable, dado que la carga negativa puede llegar al átomo de nitrógeno, lo cual es especialmente estable. El ataque en la posición 3 da una carbanión menos estable que los anteriores.



Sustitución nucleofílica en posición 2

(La tercera estructura es muy estable, construye bastante a la estabilidad del híbrido de resonancia).

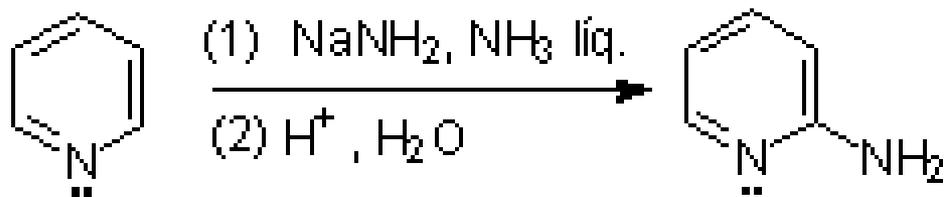
Sustitución nucleofílica en posición 3

Sustitución nucleofílica en posición 4

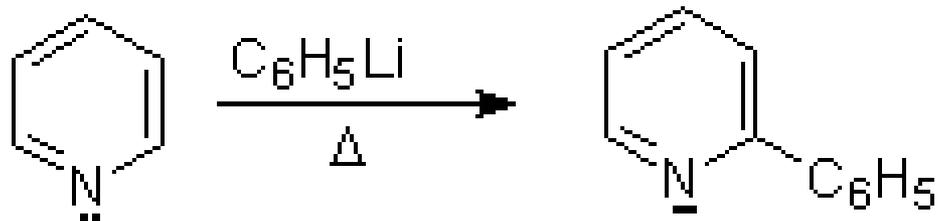
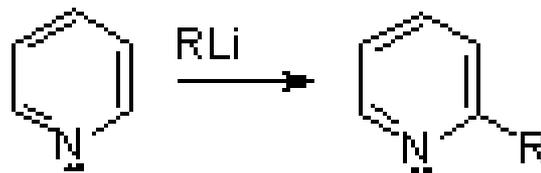
(La segunda estructura es muy estable, idem a la posición 2).

Otras reacciones de SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA AROMÁTICA EN la PIRIDINA

1) REACCIÓN DE CHICHIBABIN



2) CON REACTIVOS ORGANOMETÁLICOS (R-LI)



3) SUSTITUCION NUCLEOFILICA DE HALOPIRIDINAS

