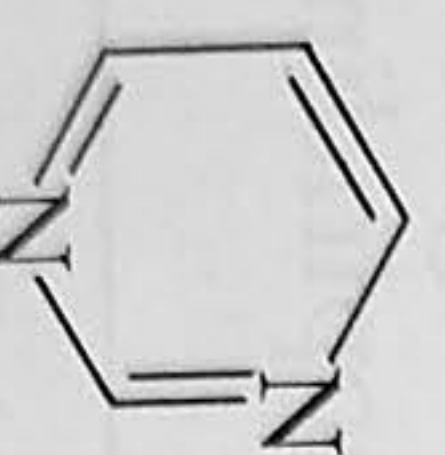
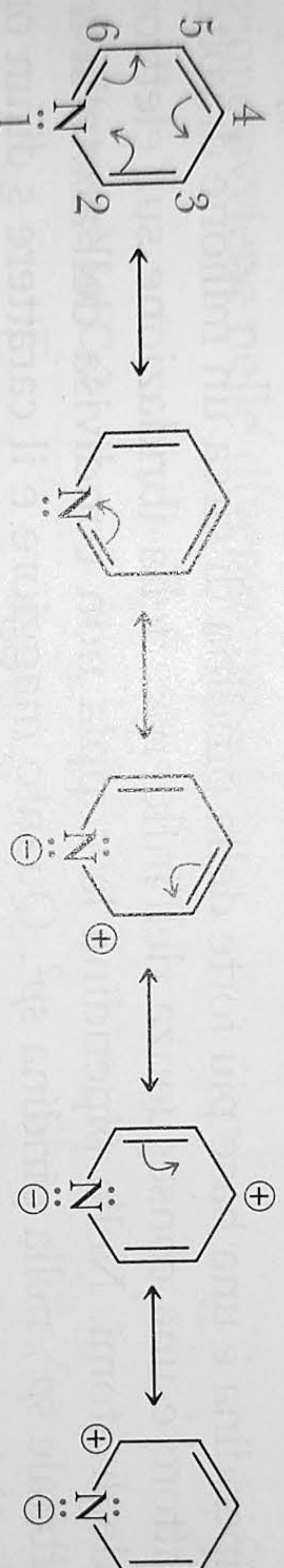


### A. Piridina

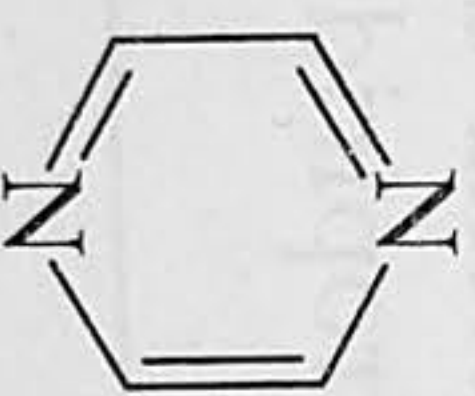
La **piridina** si può considerare un derivato del benzene nel quale un atomo di azoto ibridato  $sp^2$  prende il posto di un'unità  $\equiv CH$ . L'anello piridinico è aromatico secondo Hückel, ma la sua struttura è fortemente perturbata dalla presenza dell'atomo di azoto elettronegativo.

L'atomo di azoto e gli atomi di carbonio usano orbitali  $sp^2$  per formare i legami  $\sigma$  C—C, C—N, C—H. Gli atomi di idrogeno si trovano sullo stesso piano che contiene l'atomo di azoto e gli atomi di carbonio. Sull'atomo di azoto e su ciascun atomo di carbonio è presente un orbitale  $p$  non ibridato, perpendicolare al piano della molecola, che contiene un solo elettrone. Questi orbitali  $p$  si sovrappongono lateralmente per formare un sistema molecolare  $\pi$  il cui orbitale legante a più bassa energia è riempito dal sestetto aromatico che conferisce alla molecola il carattere aromatico. Gli elettroni della coppia non condivisa dell'azoto si trovano in un orbitale  $sp^2$ , compenare all'anello, e non partecipano al sestetto aromatico (Figura 21.4).

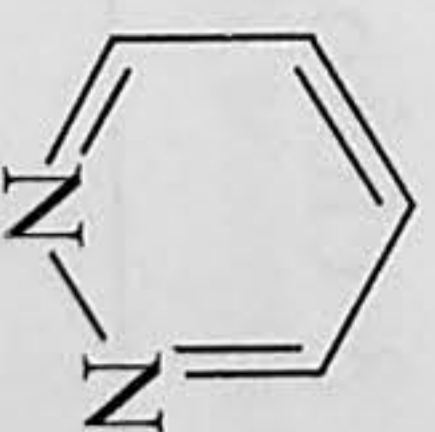
La piridina, come il benzene, può essere rappresentata da due strutture limite di risonanza neutre equivalenti e da altre tre strutture che riflettono la differenza di elettronegatività tra azoto e carbonio; infatti, la densità degli elettroni  $\pi$  è più alta sull'atomo di azoto, mentre è più bassa sugli atomi di carbonio 2, 4, 6. Nella piridina, quindi, l'azoto non dona densità elettronica eccedente come nel pirrolo, ma anzi, essendo più elettronegativo del carbonio, sottrae densità elettronica all'anello sia per effetto induttivo che di risonanza. La piridina, pertanto, appartiene al gruppo dei composti eterociclici azotati elettrone-poveri.



1,3-Diazabenzene  
(Pirimidina)



1,4-Diazabenzene  
(Pirazina)



1,2-Diazabenzene  
(Pridazina)

La piridina è l'azabenzene più semplice. Qui di seguito si illustrano degli altri sistemi eterociclici esatomici elettrone-poveri con due eteroatomi; si comportano come la piridina, ma a causa dell'aumento del numero degli atomi di azoto, manifestano una crescente carenza di elettroni sull'anello.

Delle tre diazine, la **pirimidina** è la più importante sotto il profilo biologico. Il nucleo pirimidinico è riscontrabile nelle basi azotate presenti negli acidi nucleici.

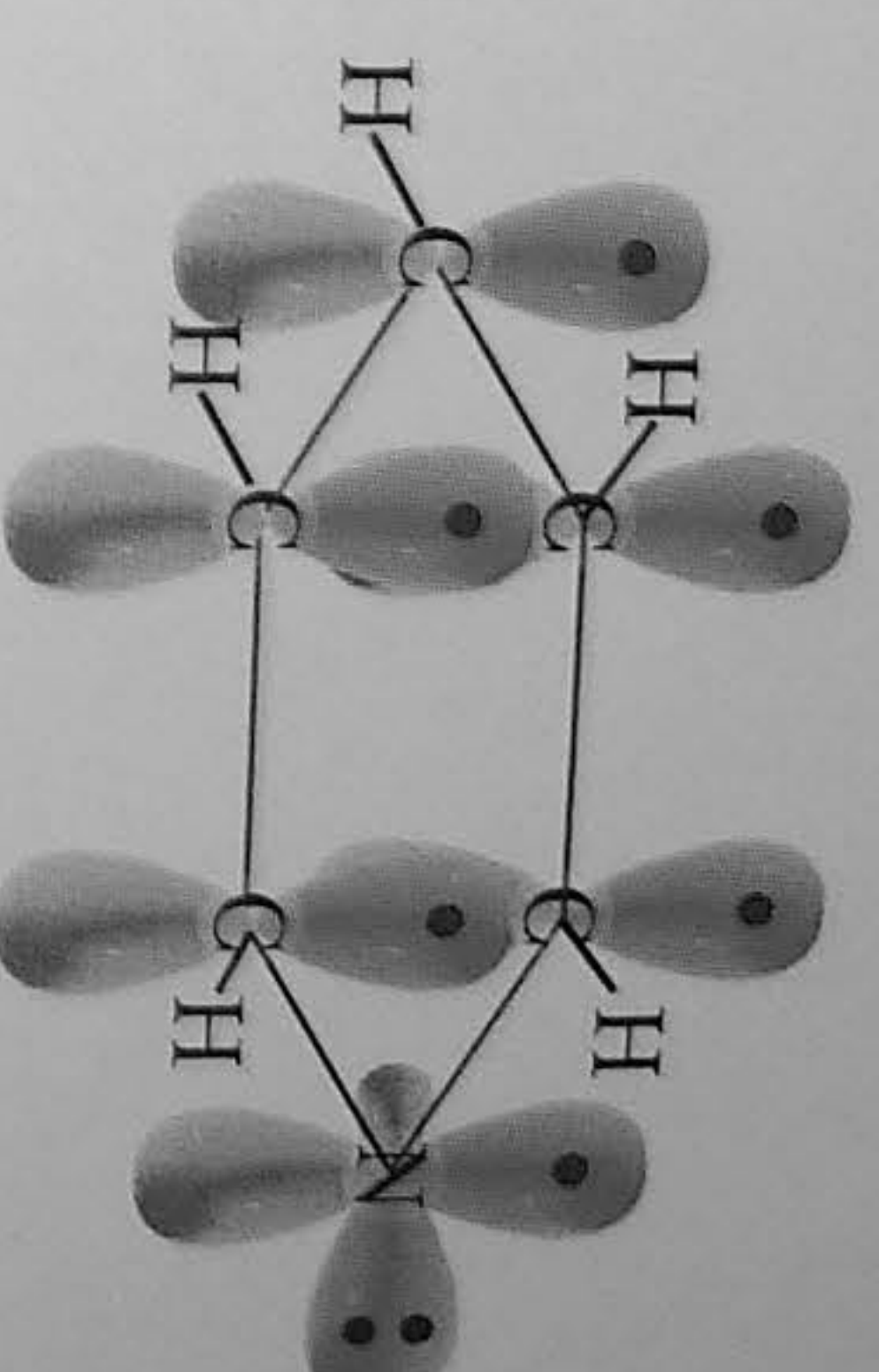
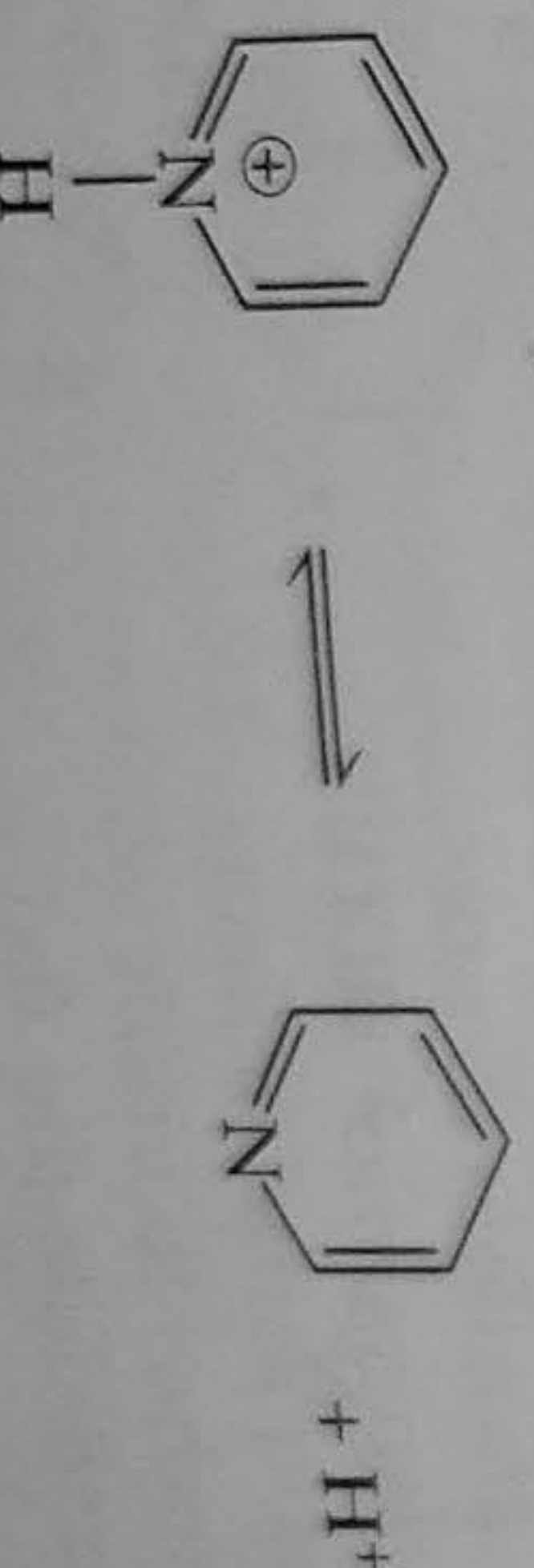
### Protonazione della piridina

Poiché la coppia solitaria dell'azoto non è vincolata dalla coniugazione (come avviene nel pirrolo), la piridina possiede **proprietà basiche**.

Per confrontare la forza basica delle ammine si considera la costante di dissociazione acida del corrispondente ione alchilammonio, che è l'acido coniugato dell'ammina.



Per la piridina, quindi, si fa riferimento alla costante di dissociazione acida del corrispondente catione, lo ione piridinio.



**Figura 21.4**  
Il sistema aromatico della piridina.