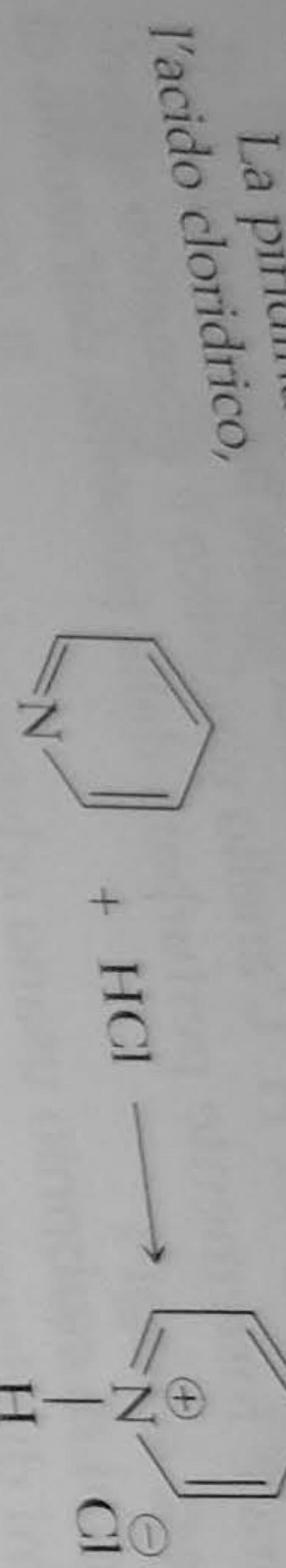


rispetto alle alchilamine (pK_a sali di ammonio ≈ 10), lo ione piridinio possiede un $pK_a = 5.2$, quindi è molto meno basica delle ammine alifatiche. La piridina reagisce con gli acidi per formare i sali di piridinio. Ad esempio, con

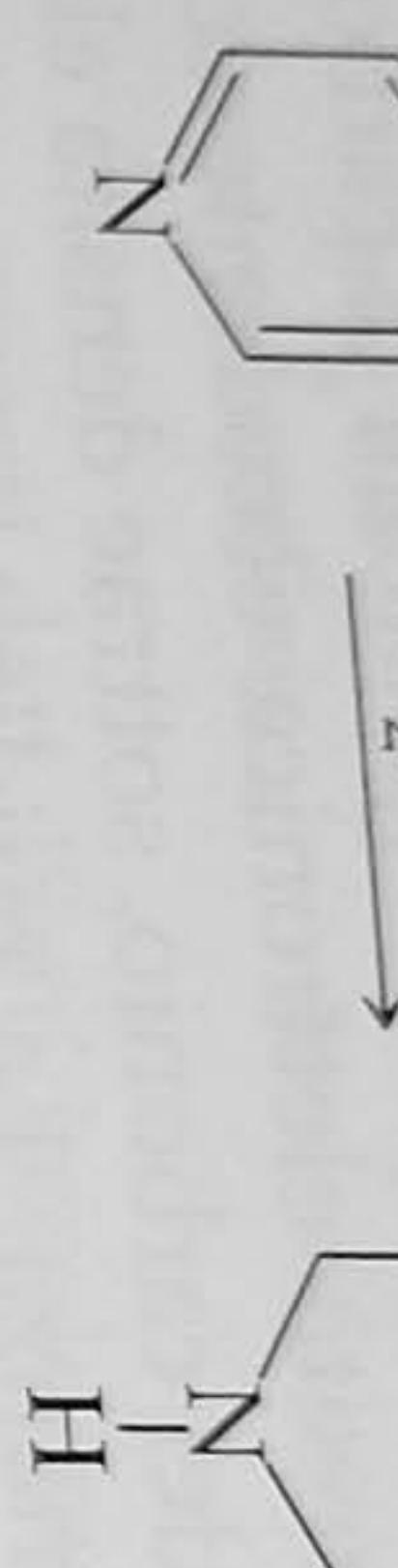
l'acido cloridrico,



Esempio 21.4 | Basicità della piridina

Per riduzione catalitica la piridina forma la piperidina. Quale dei due composti è il più basico e perché?

Soluzione



$$pK_a = 5.2 \qquad pK_a = 11.3$$

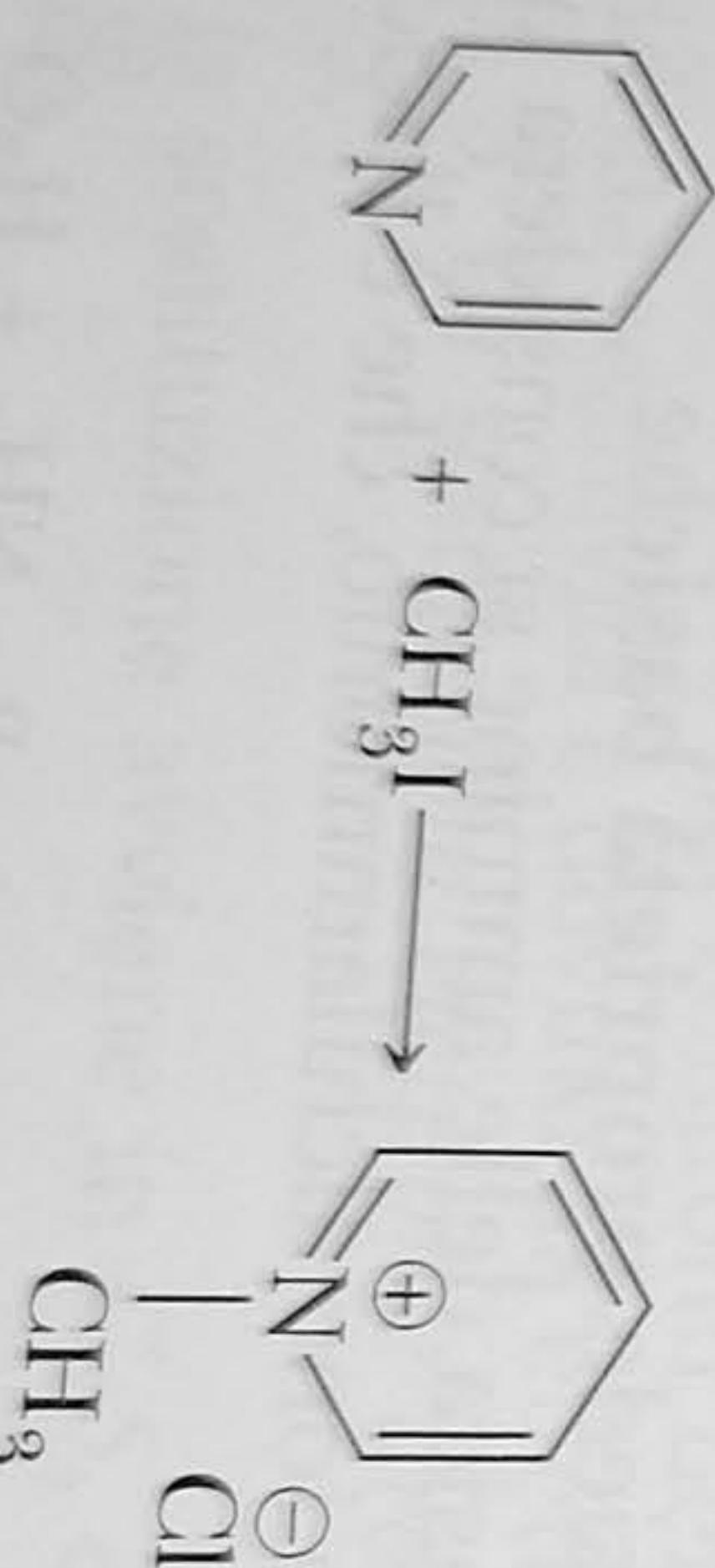
La piperidina è una base più forte della piridina di circa un milione di volte. Questo fattore è una conseguenza dell'influenza della ibridazione sull'elettronegatività degli atomi. Nella piperidina la coppia non condivisa dell'azoto si trova in un orbitale sp^3 , nella piridina sp^2 . Quanto maggiore è il carattere s di un orbitale, tanto più la coppia solitaria è attratta dal nucleo e quindi tanto minore è la disponibilità della coppia a legare il protone, cioè tanto minore è la basicità.

Problema 21.4

Ordinare secondo un criterio di basicità decrescente le seguenti piridine sostituite: piridina, 3-cloropiridina, 3-nitropiridina, 4-amminopiridina.

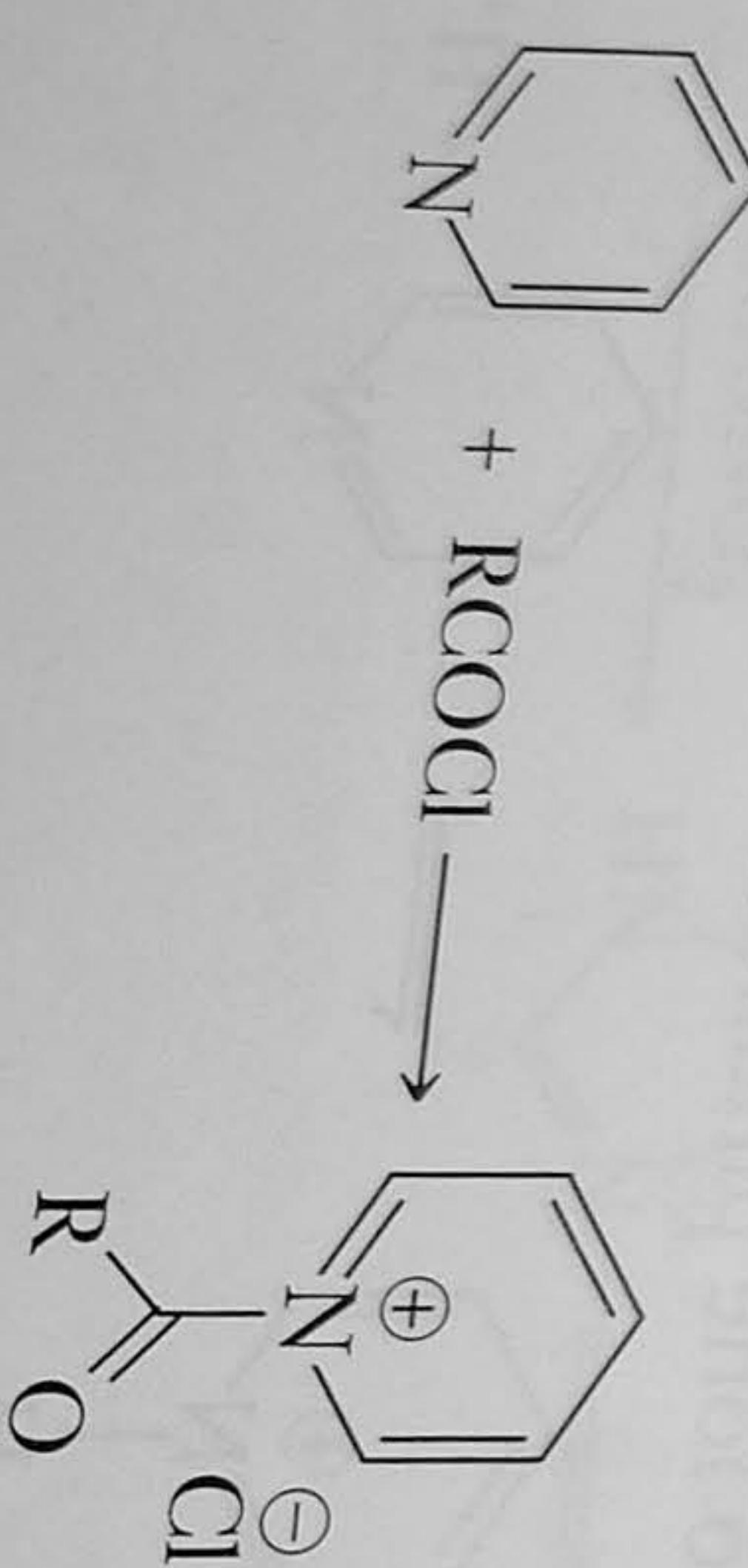
Addizione elettrofila all'azoto della piridina

Come le ammine, anche la piridina per mezzo del doppietto solitario sull'azoto si comporta, oltre che da base, da nucleofilo; infatti, si trasforma in *sale di N-alkilpiridinio* per mezzo di una sostituzione nucleofila con alogenuri alchilici, in particolare primari e metilici. Ad esempio, con lo ioduro di metile si forma lo ioduro di *N*-metilpiridinio.



Ioduro di *N*-metilpiridinio

I cloruri degli acidi reagiscono con la piridina per formare sali di *N*-acilpiridinio.



R 