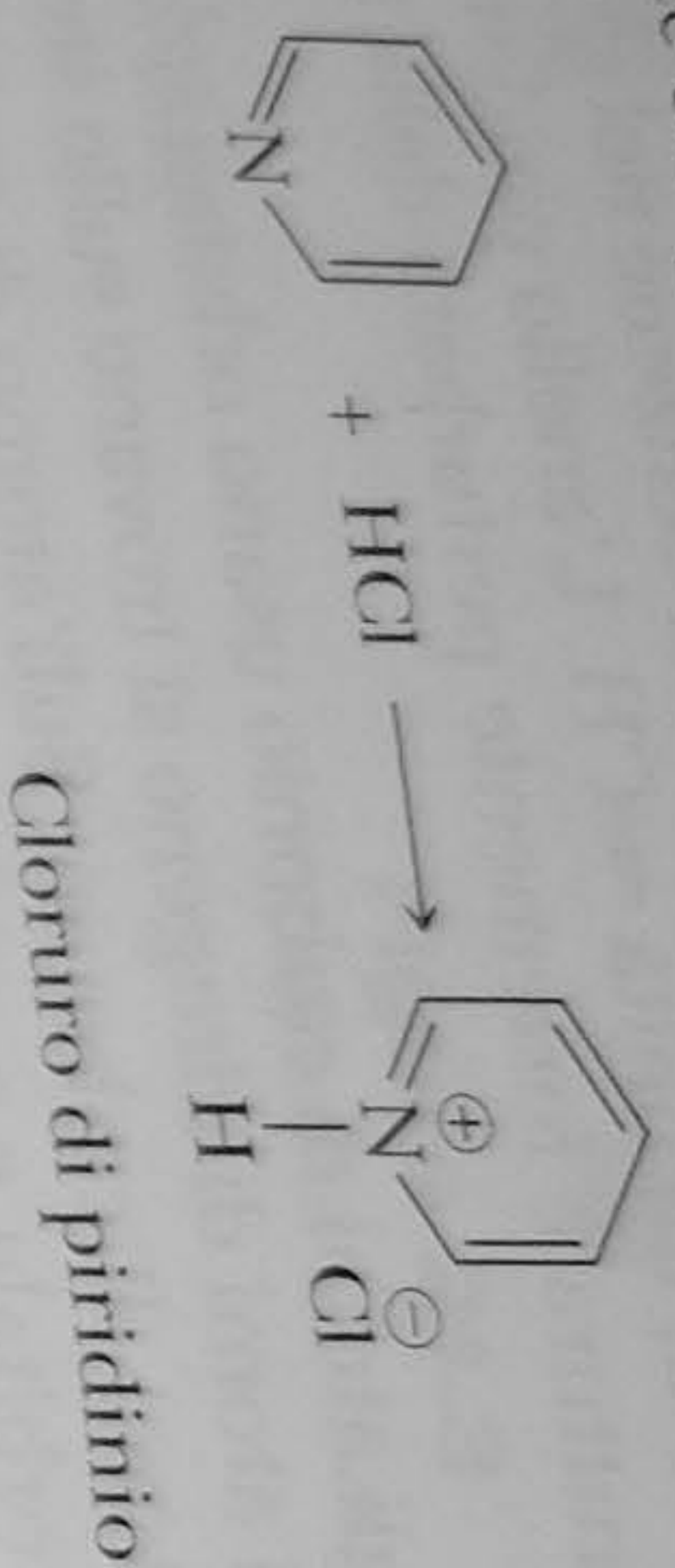


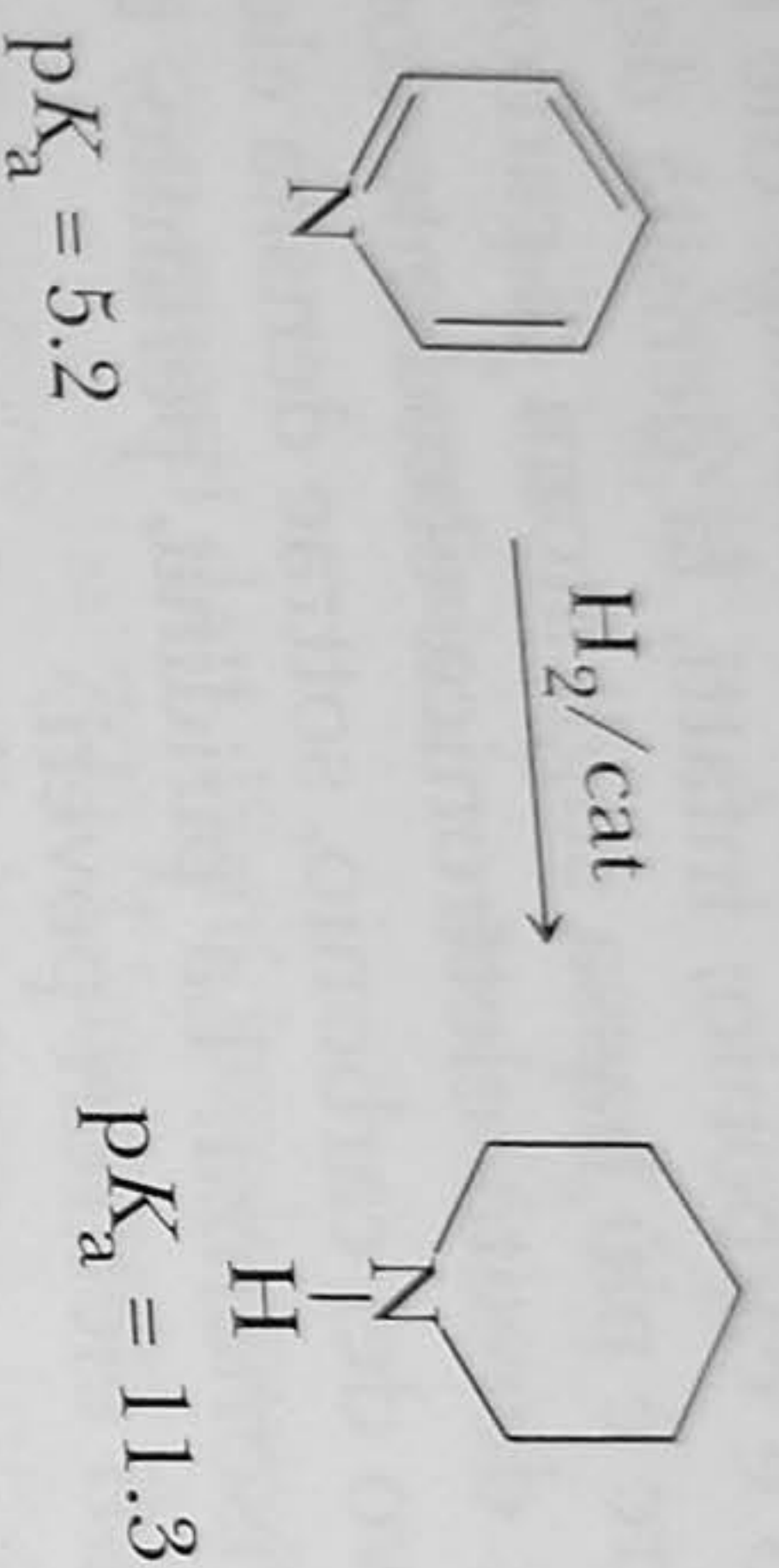
Però rispetto alle alchilammine ( $pK_a$  sali di ammonio  $\approx 10$ ), lo ione piridinio possiede un  $pK_a = 5.2$ , quindi più basso, essendo l'atomo di azoto ibridato  $sp^2$  e non  $sp^3$ . La piridina, quindi, è molto meno basica delle ammine alifatiche.

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**



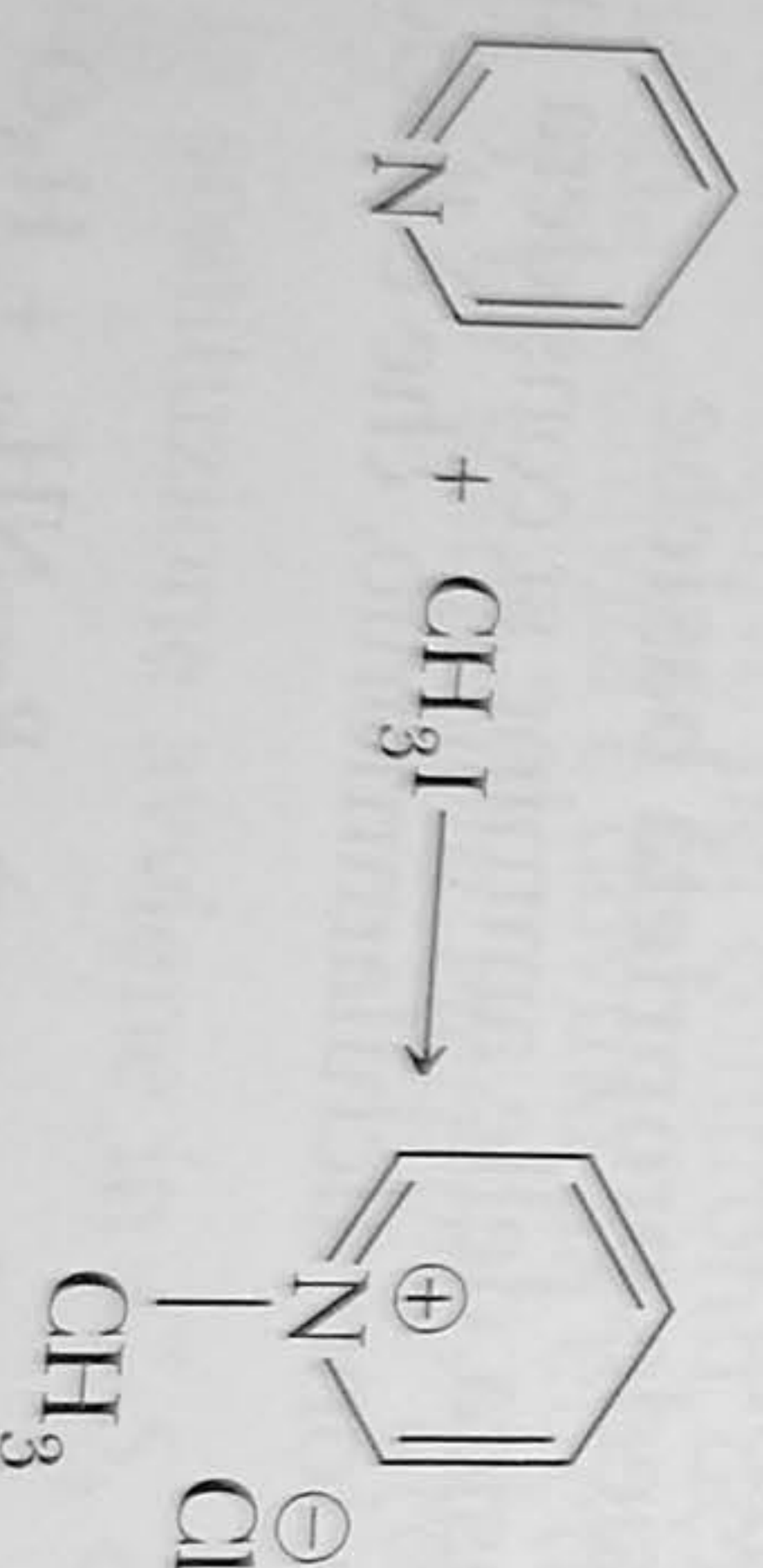
La piperidina è una base più forte della piridina di circa un milione di volte. Questo fattore è una conseguenza dell'influenza della ibridazione sull'elettronegatività degli atomi. Nella piperidina la coppia non condivisa dell'azoto si trova in un orbitale  $sp^3$ , nella piridina  $sp^2$ . Quanto maggiore 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-alchilpiridinio* 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.



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

