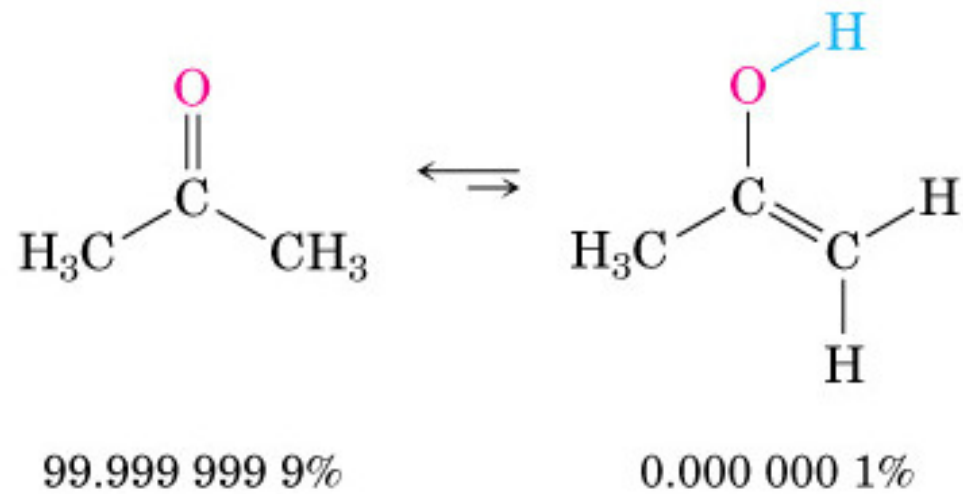


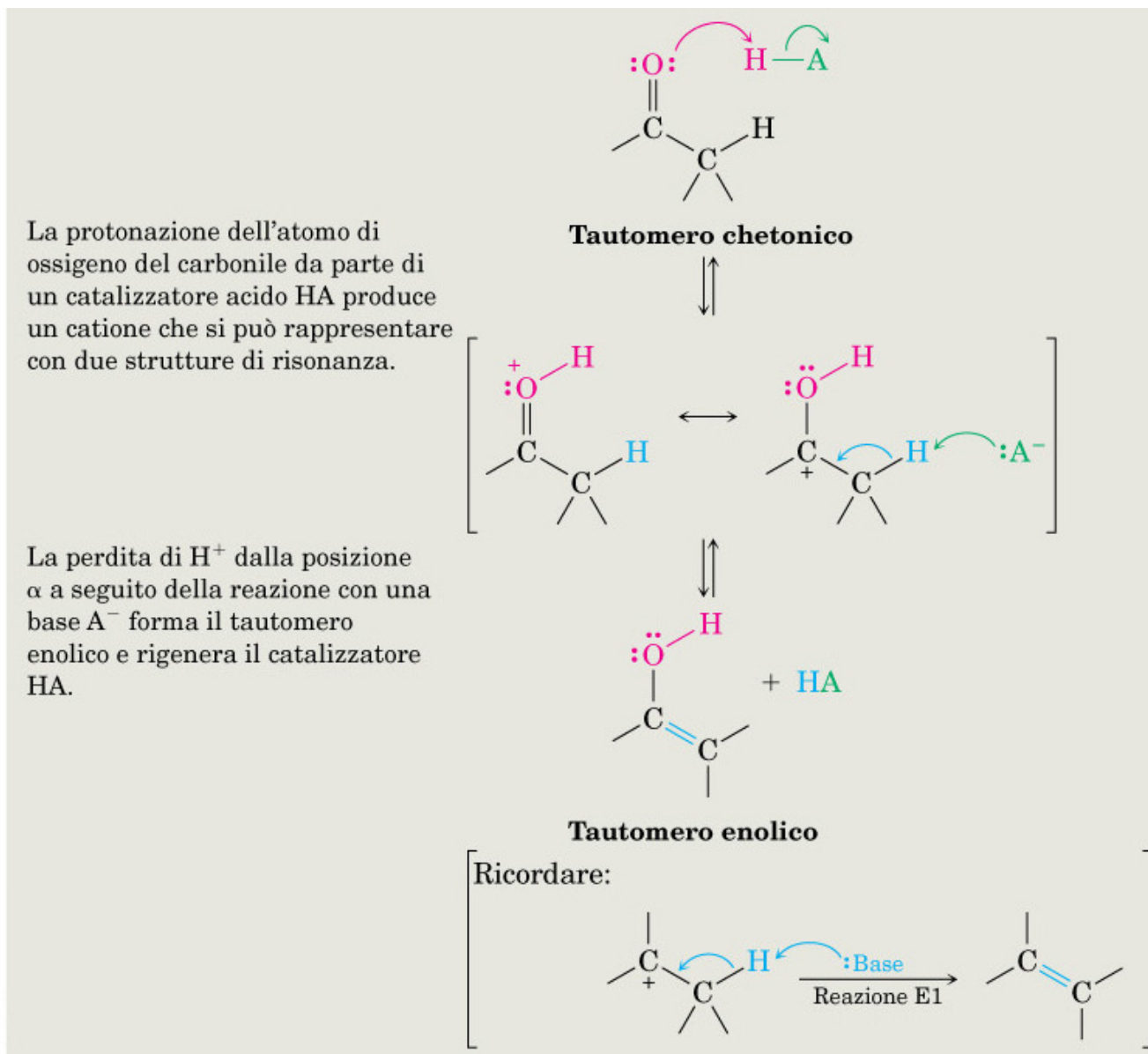
Cicloesanone



Acetone

Carbonili: α -sostituzione

Formazione di un enolo acido-catalizzata. La perdita di H^+ dall'intermedio protonato può avvenire dall'atomo di ossigeno così da rigenerare il tautomero chetonico, oppure dall'atomo di carbonio in a per dare l'enolo.

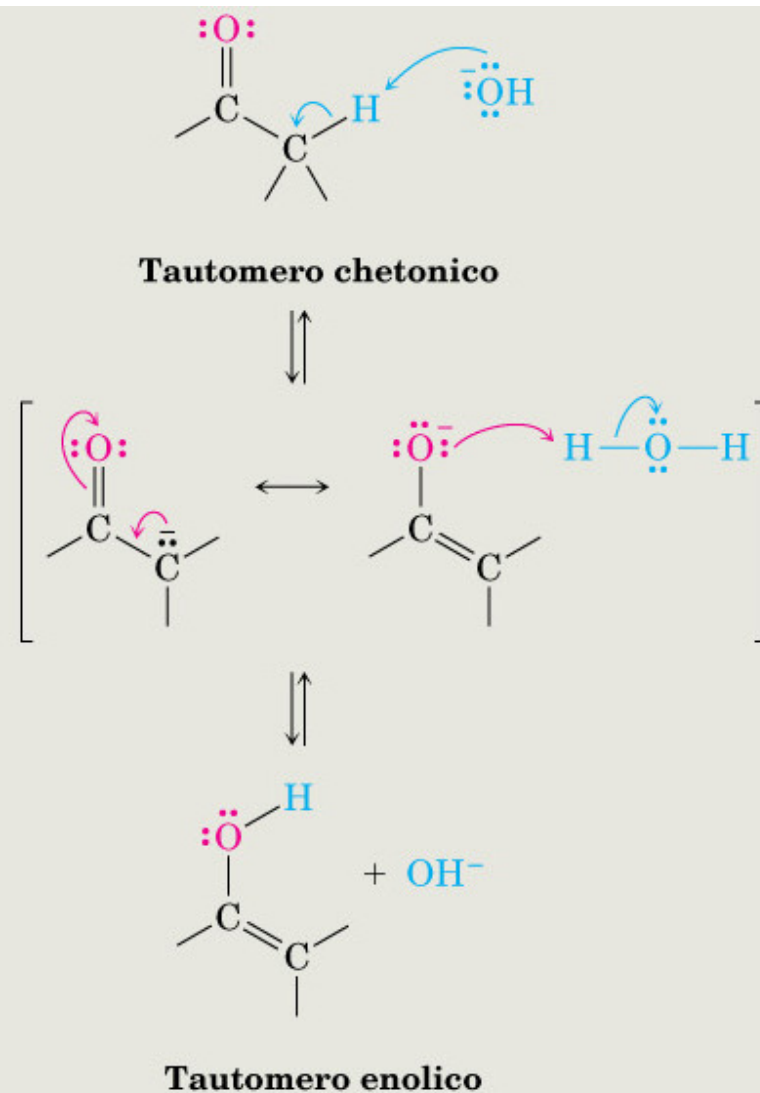


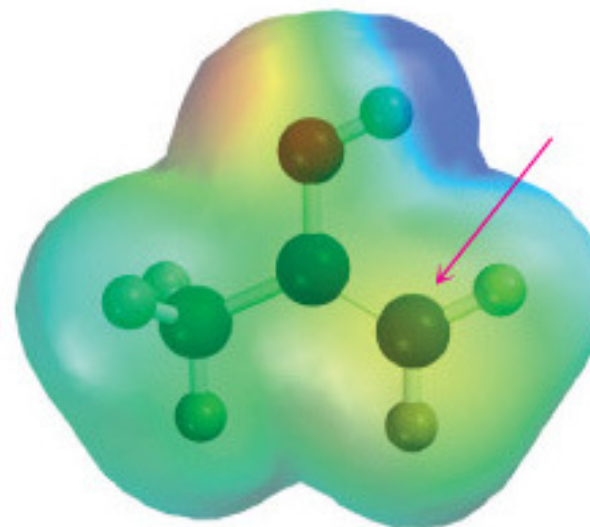
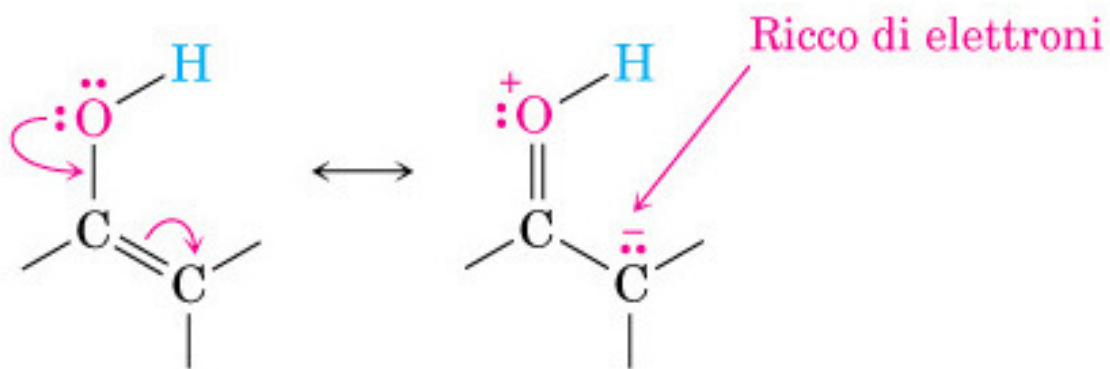
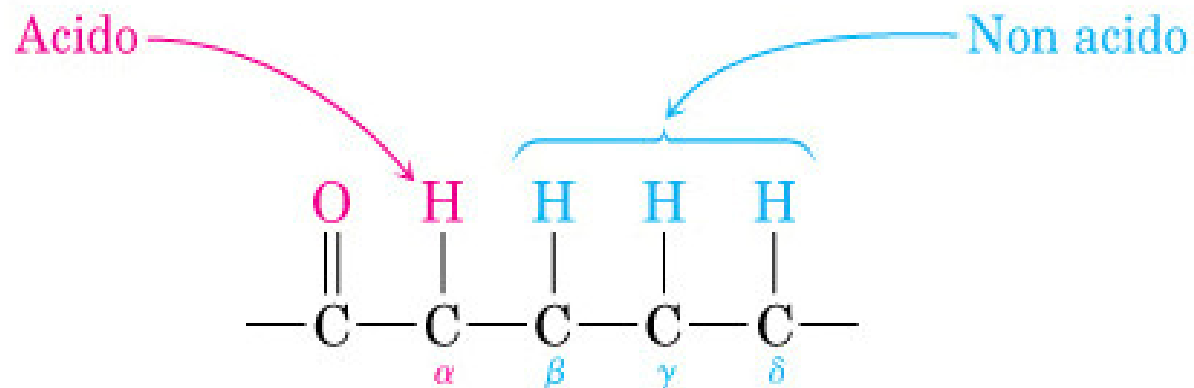
Carbonili: α -sostituzione

Formazione di un enolo base-catalizzata. Lo ione enolato intermedio, ibrido di risonanza di due forme, può essere protonato sia al carbonio, così da rigenerare il tautomero chetonico, sia all'ossigeno, dando il tautomero enolico.

La base strappa un idrogeno acido dalla posizione α del composto carbonilico e forma un anione enolato che ha due strutture di risonanza.

La protonazione dell'anione enolato all'atomo di ossigeno forma un enolo e rigenera il catalizzatore basico.





Tautomero enolico

Gli enoli sono nucleofili più reattivi degli alcheni

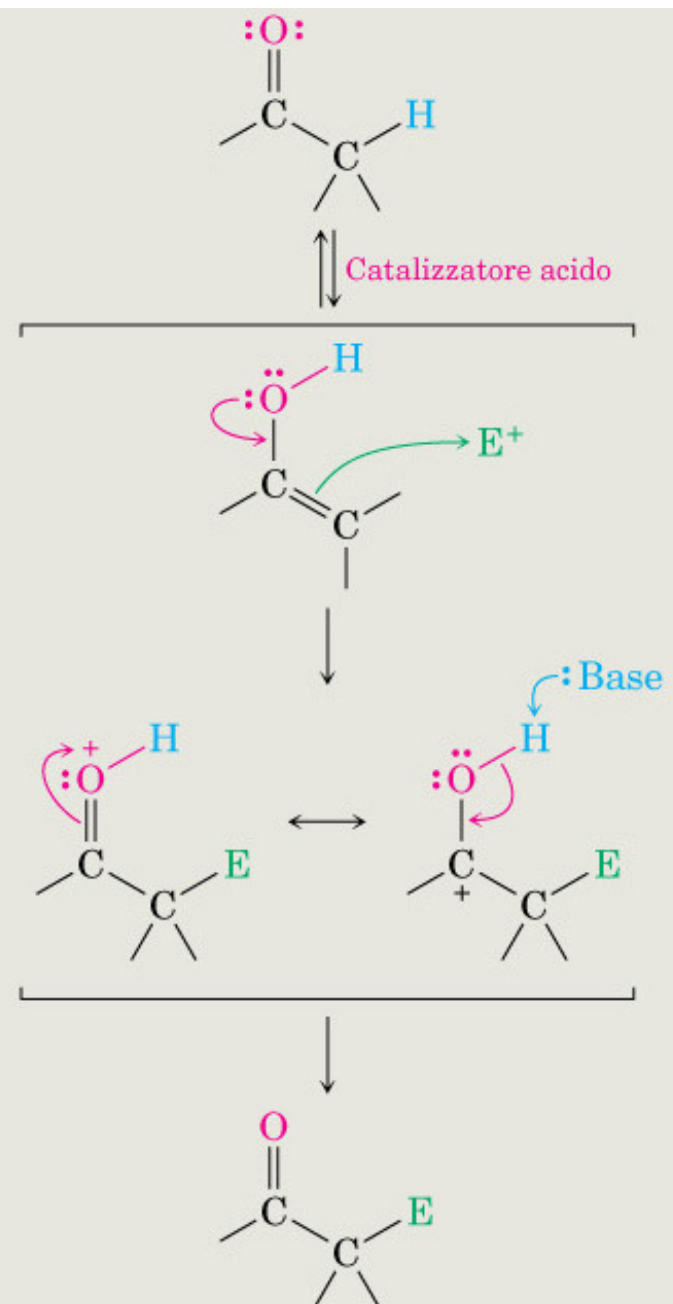
MECCANISMO:

Reazione di α -sostituzione al carbonile. Il catione formatosi in un primo tempo perde H^+ e rigenera un composto carbonilico.

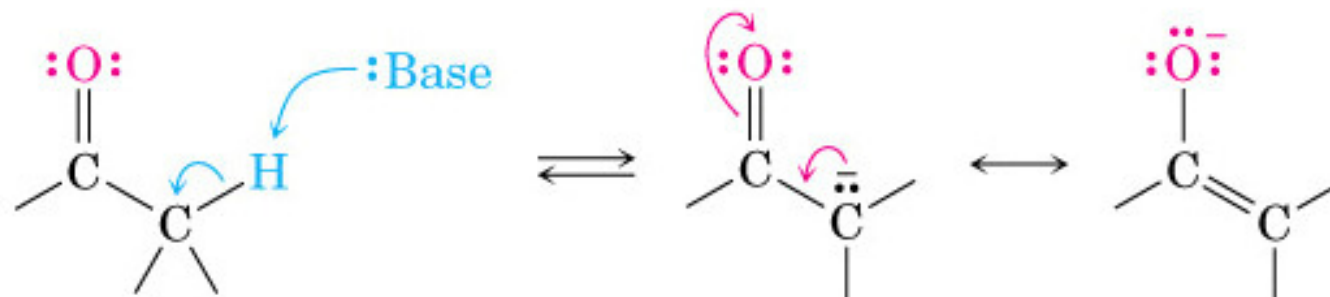
La formazione dell'enolo acido-catalizzata avviene con il meccanismo consueto.

Una coppia di elettroni dell'atomo di ossigeno dell'enolo attacca un elettrofilo (E^+), forma un nuovo legame e genera un intermedio cationico stabilizzato dalla risonanza tra due forme.

Il distacco di un protone dall'ossigeno crea un nuovo gruppo $C=O$ e genera il prodotto neutro di α -sostituzione.

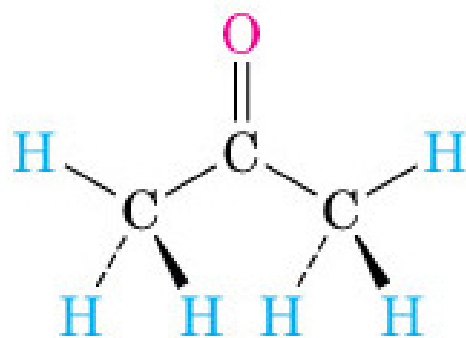


Acidità dei composti carbonilici

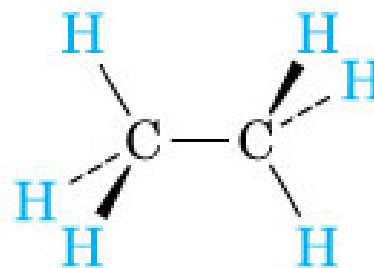


Composto carbonilico

Ione enolato



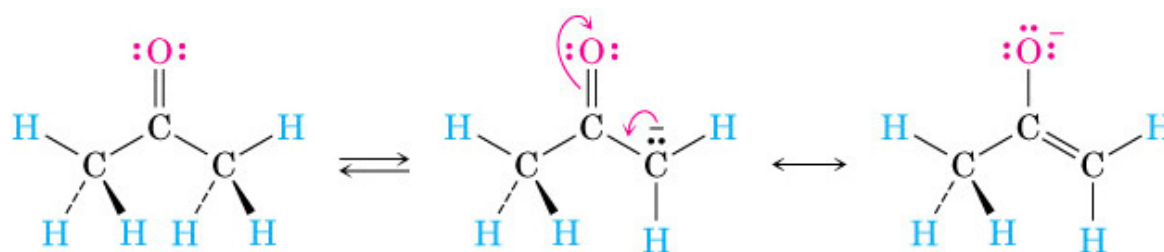
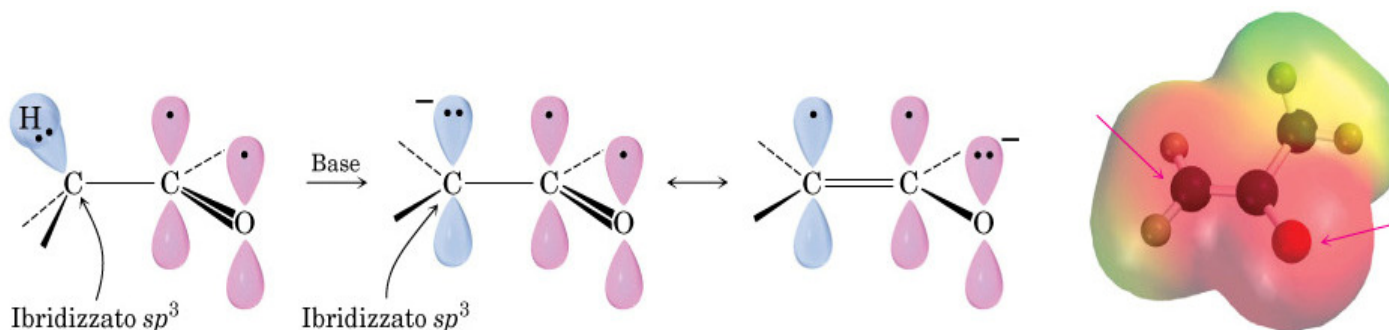
Acetone
($pK_a = 19.3$)



Etano
($pK_a \approx 60$)

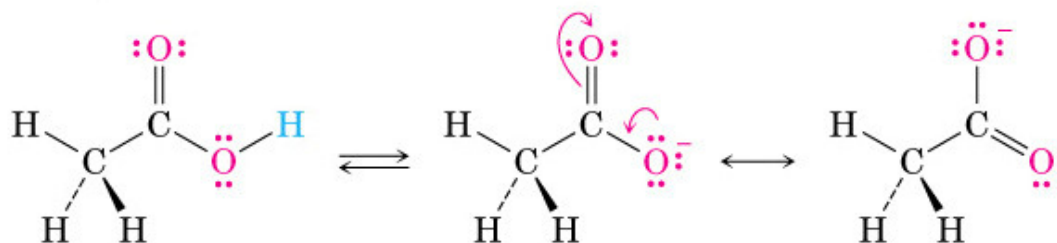
Acidità dei composti carbonilici

Meccanismo di formazione di uno ione enolato per strappo di un protone da un composto carbonilico. Lo ione enolato è stabilizzato per risonanza, e la carica negativa (rosso) è condivisa dall'ossigeno e dal carbonio in α , come indicato dalla mappa di potenziale elettrostatico.



Acetone
($\text{p}K_a = 19.3$)

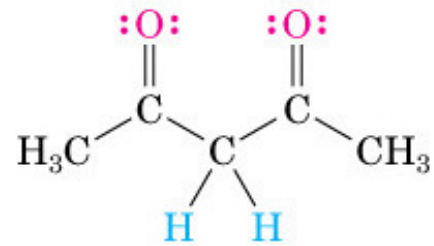
Forme di risonanza non equivalenti



Acido acetico
($\text{p}K_a = 4.75$)

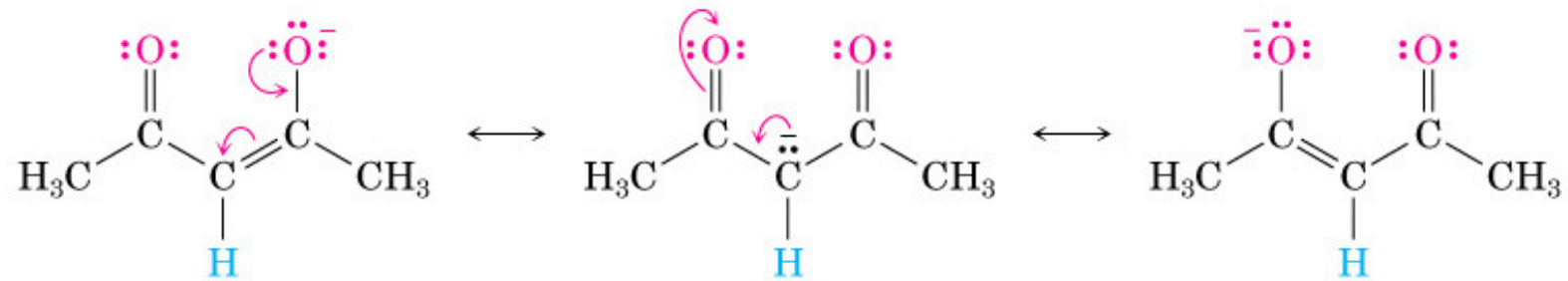
Forme di risonanza equivalenti

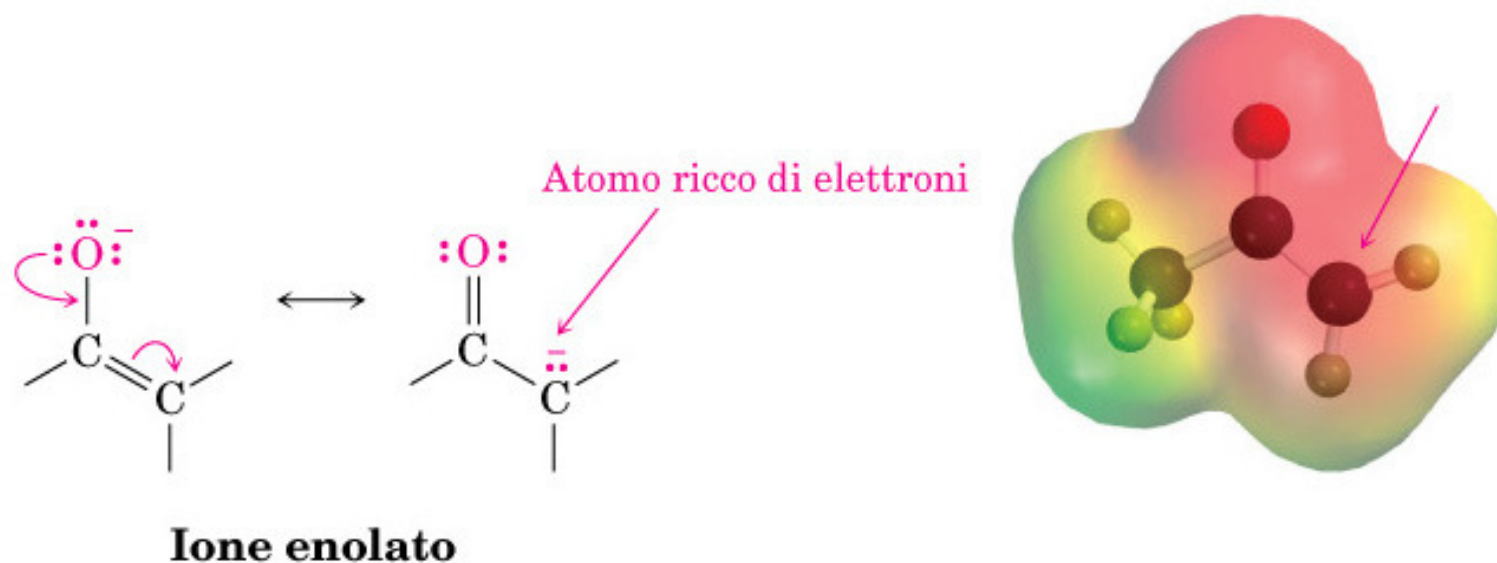
Acidità dei composti carbonilici



2,4-Pentandione ($pK_a = 9$)

Base \rightleftharpoons



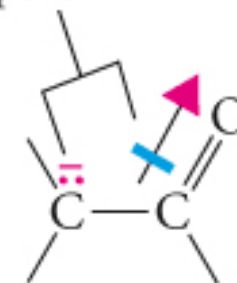


Spesso gli enoli non si riescono a isolare ma vengono prodotti come intermedi.

Gli enolati al contrario possono essere ottenuti puri

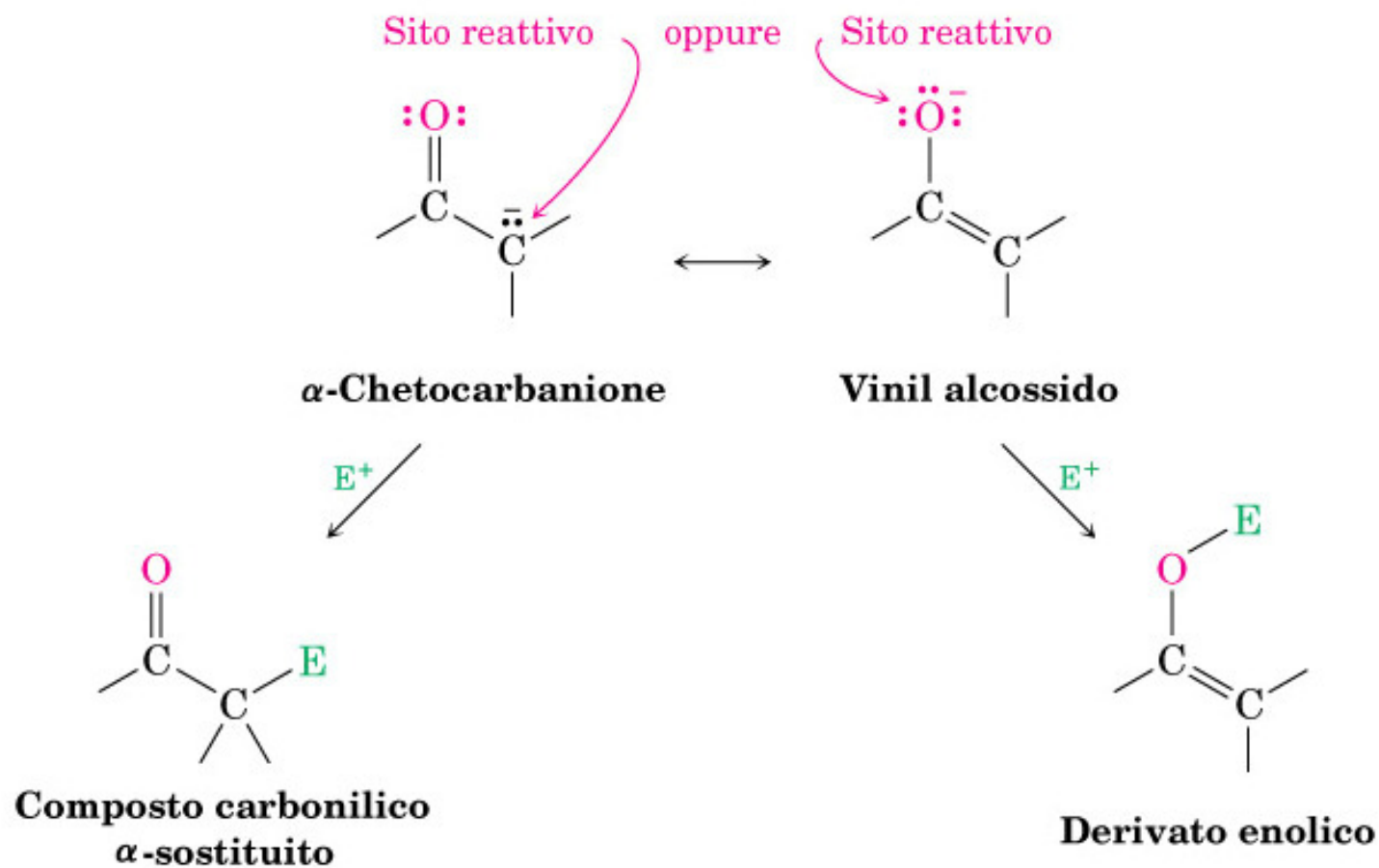
Gli enolati sono anche più reattivi e migliori nucleofili

interazione favorevole carica-dipolo

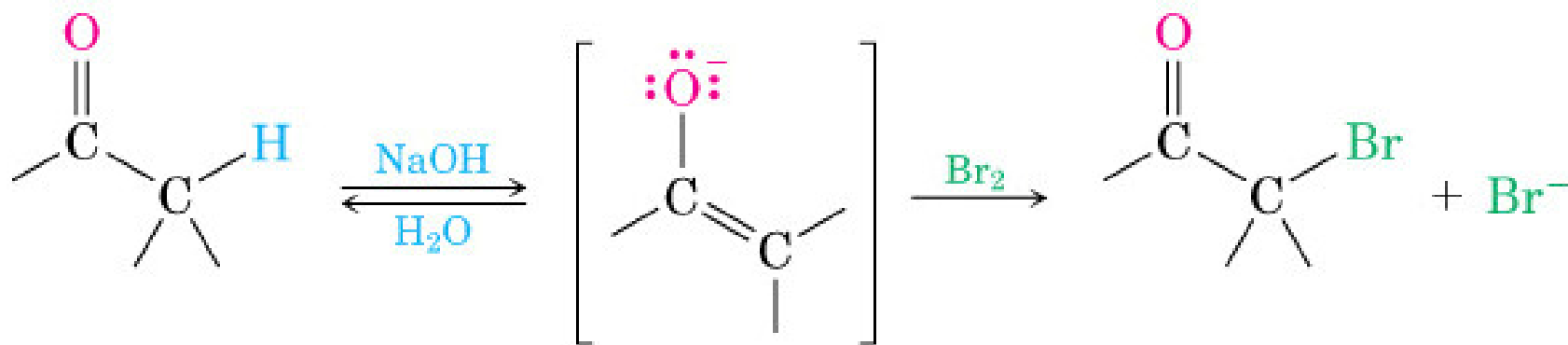


Reattività degli ioni enolato

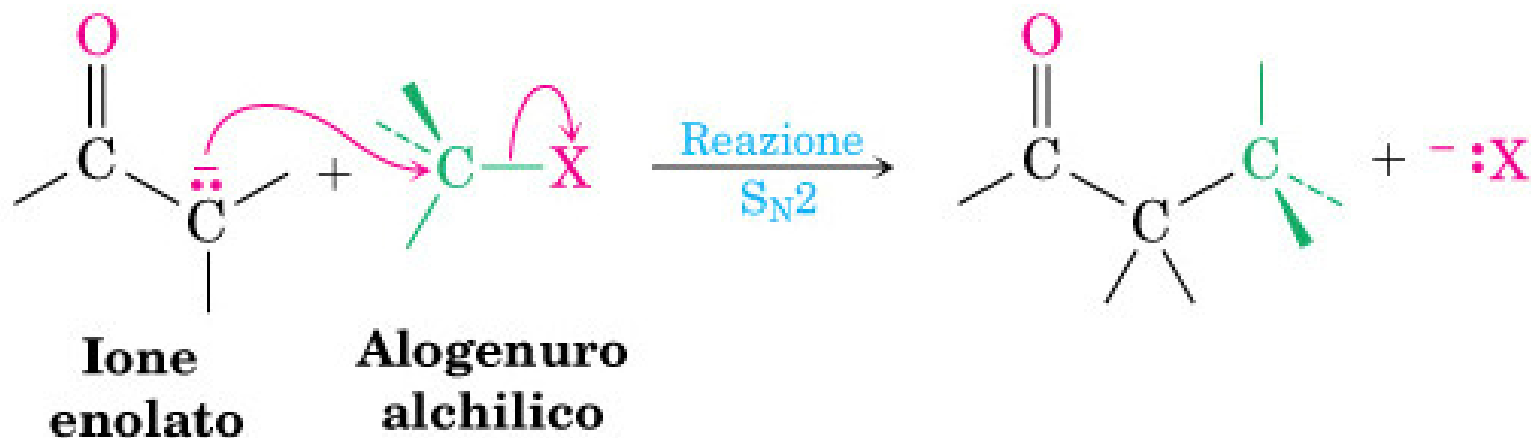
I due modi di reagire di un enolato con un elettrofilo, E^+ . La reazione al carbonio, che forma un composto carbonilico α -sostituito, è più comune.



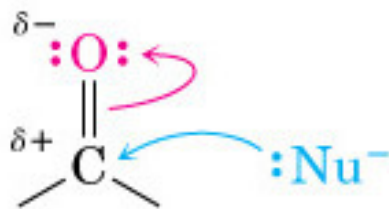
Reattività degli ioni enolato



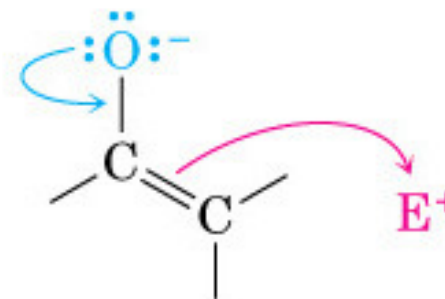
alogenazione



alchilazione



**Il gruppo carbonilico elettrofilo
viene attaccato da nucleofili**

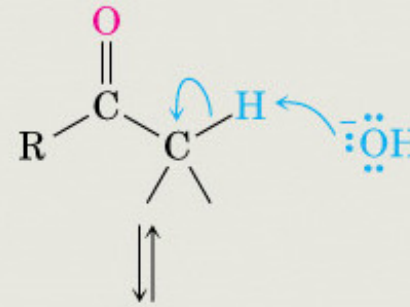


**Lo ione enolato nucleofilo
attacca elettrofili**

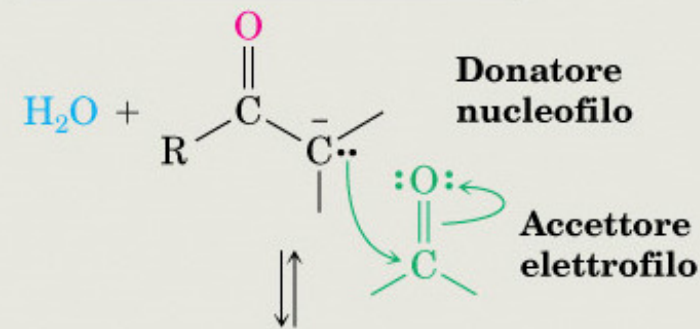
Reazioni di condensazione

Reazione di condensazione carbonilica. Un reagente carbonilico (il donatore) agisce da nucleofilo, mentre l'altro (l'accettore) agisce da elettrofilo.

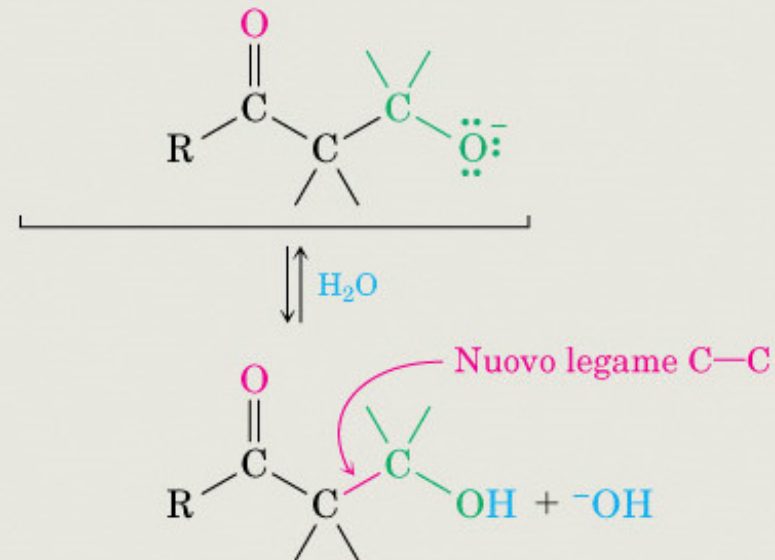
Una molecola di reagente carbonilico con un idrogeno in α viene trasformata da una base nel suo ione enolato.



Questo ione enolato agisce da donatore nucleofilo e si addiziona al gruppo carbonilico elettrofilo del reagente accettore.



La protonazione dello ione alcossido intermedio, a struttura tetraedrica, fornisce il prodotto di condensazione neutro.



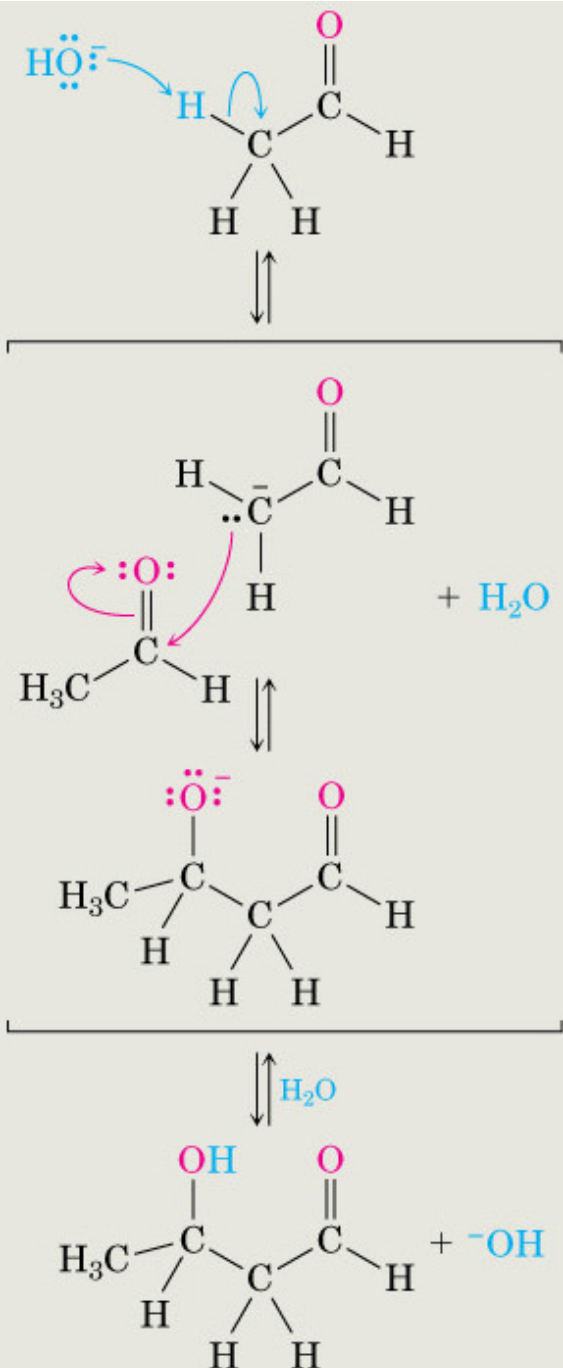
Reazioni di condensazione

La reazione aldolica, una tipica condensazione carbonilica.

La base strappa un atomo di idrogeno acido dal C- α di una molecola di aldeide fornendo uno ione enolato stabilizzato per risonanza.

Lo ione enolato reagisce con una seconda molecola di aldeide, in una reazione di addizione nucleofila, fornendo l'intermedio ionico tetraedrico alcossidico.

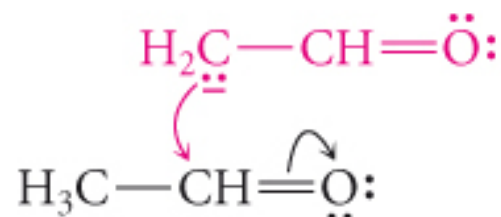
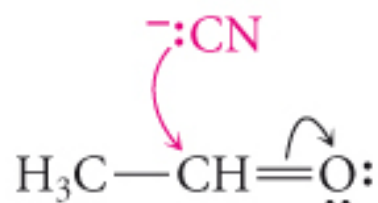
Dalla protonazione dello ione alcossido intermedio si forma il composto aldolico neutro e si rigenera il catalizzatore basico.



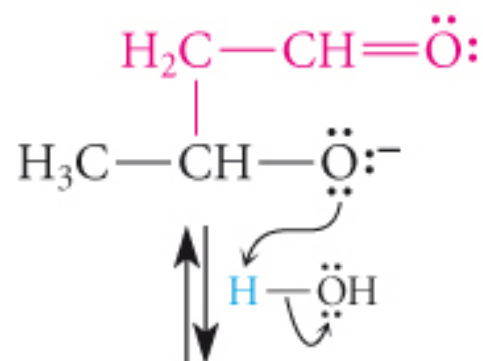
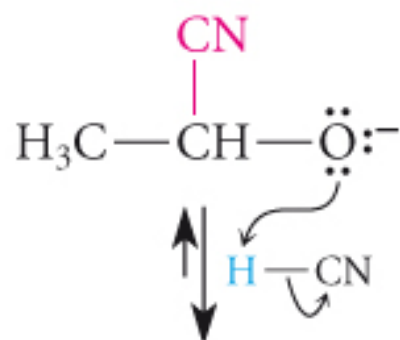
Formazione della cianoidrina:

Addizione aldolica:

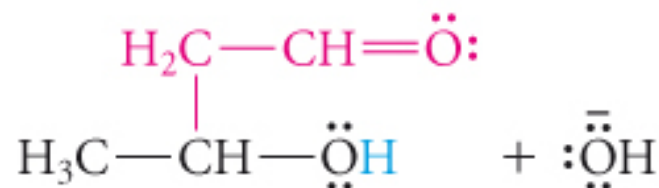
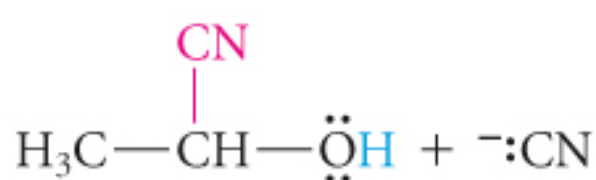
nucleofilo
+
aldeide



protonazione

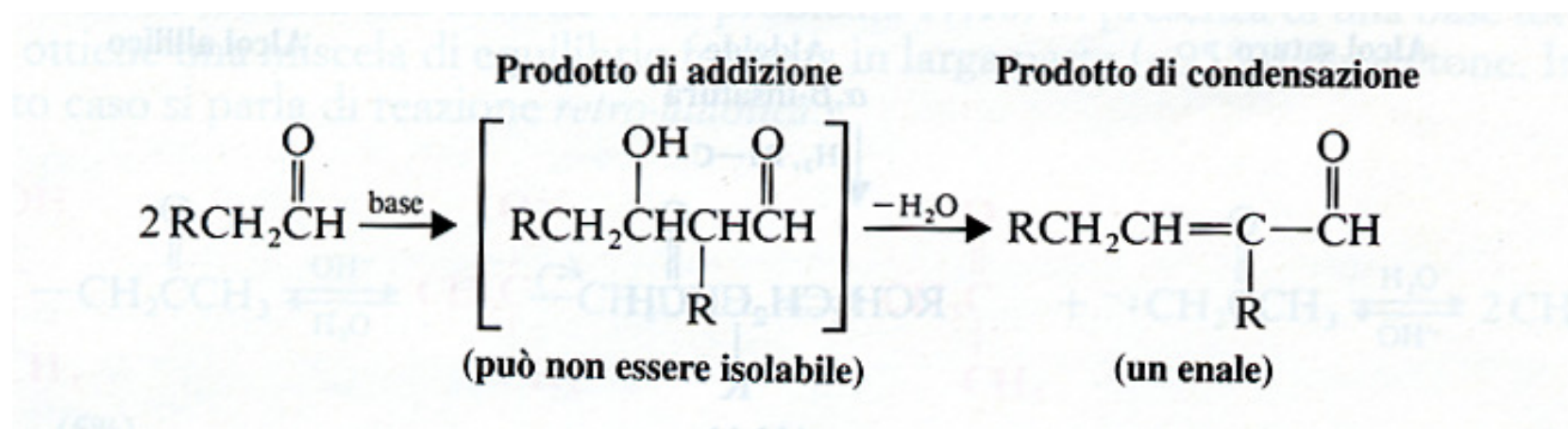
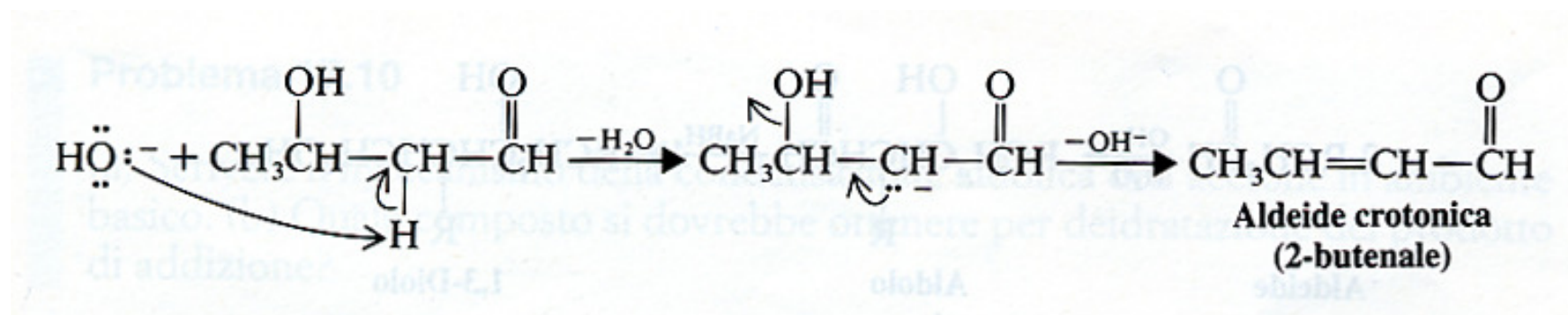


prodotto di
addizione

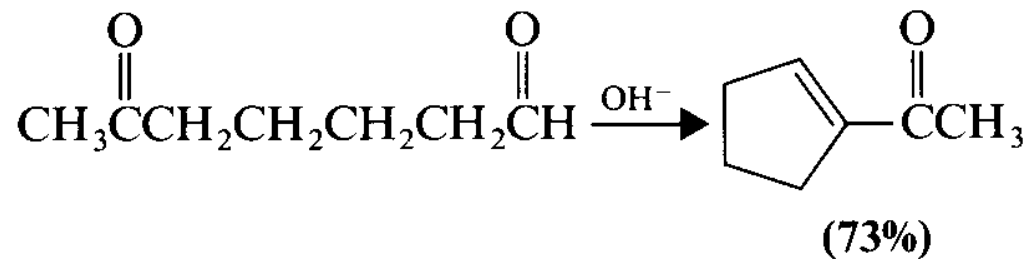


Disidratazione dei prodotti di addizione

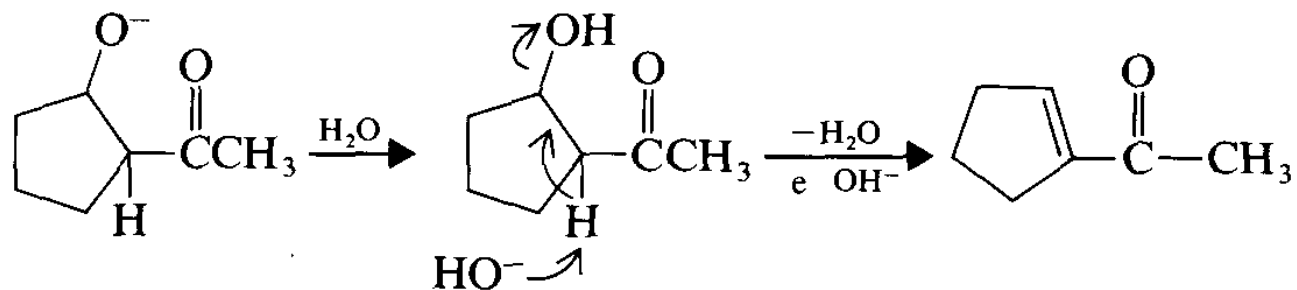
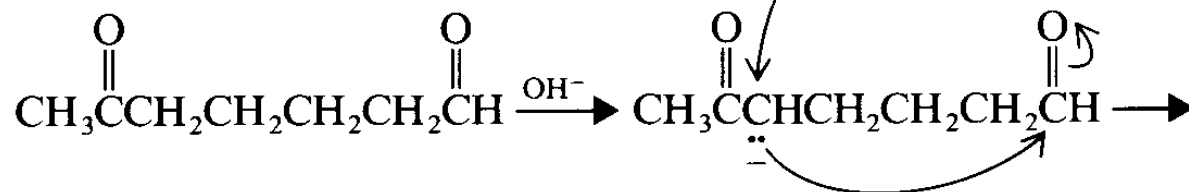
Se si riscalda la soluzione basica contenente l'aldolo, avviene l'eliminazione di acqua e la formazione dell'aldeide crotonica (2-butenale). La deidratazione avviene con facilità per l'acidità degli α -idrogeni e *per la formazione di un sistema di doppi legami coniugati*.



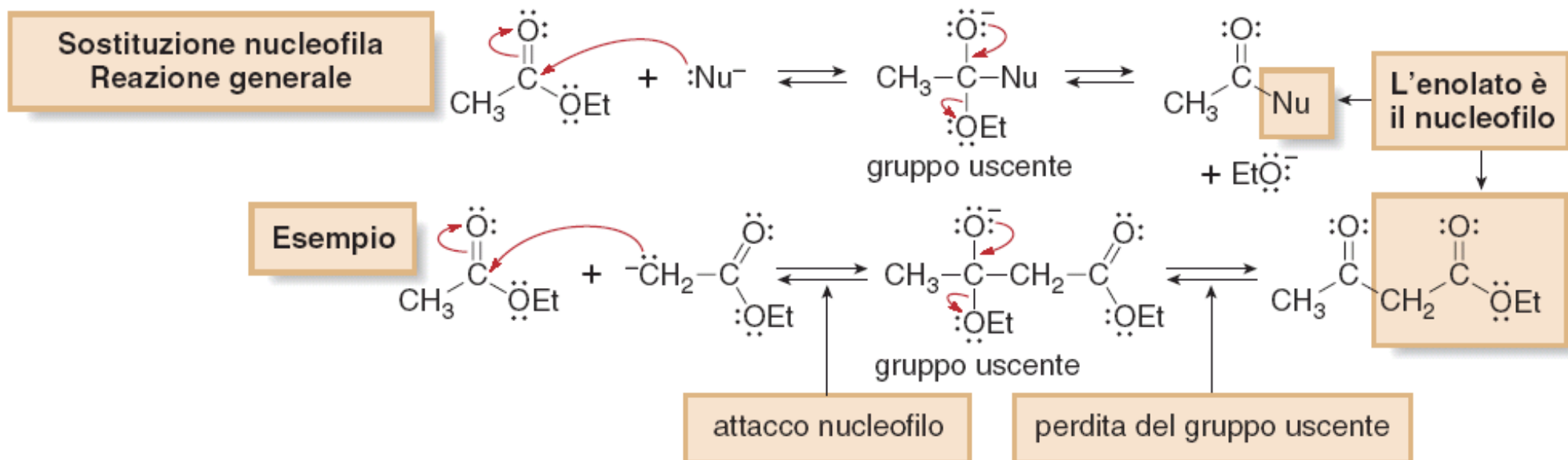
Ciclizzazione via condensazioni aldoliche



Questo enolato
conduce al prodotto

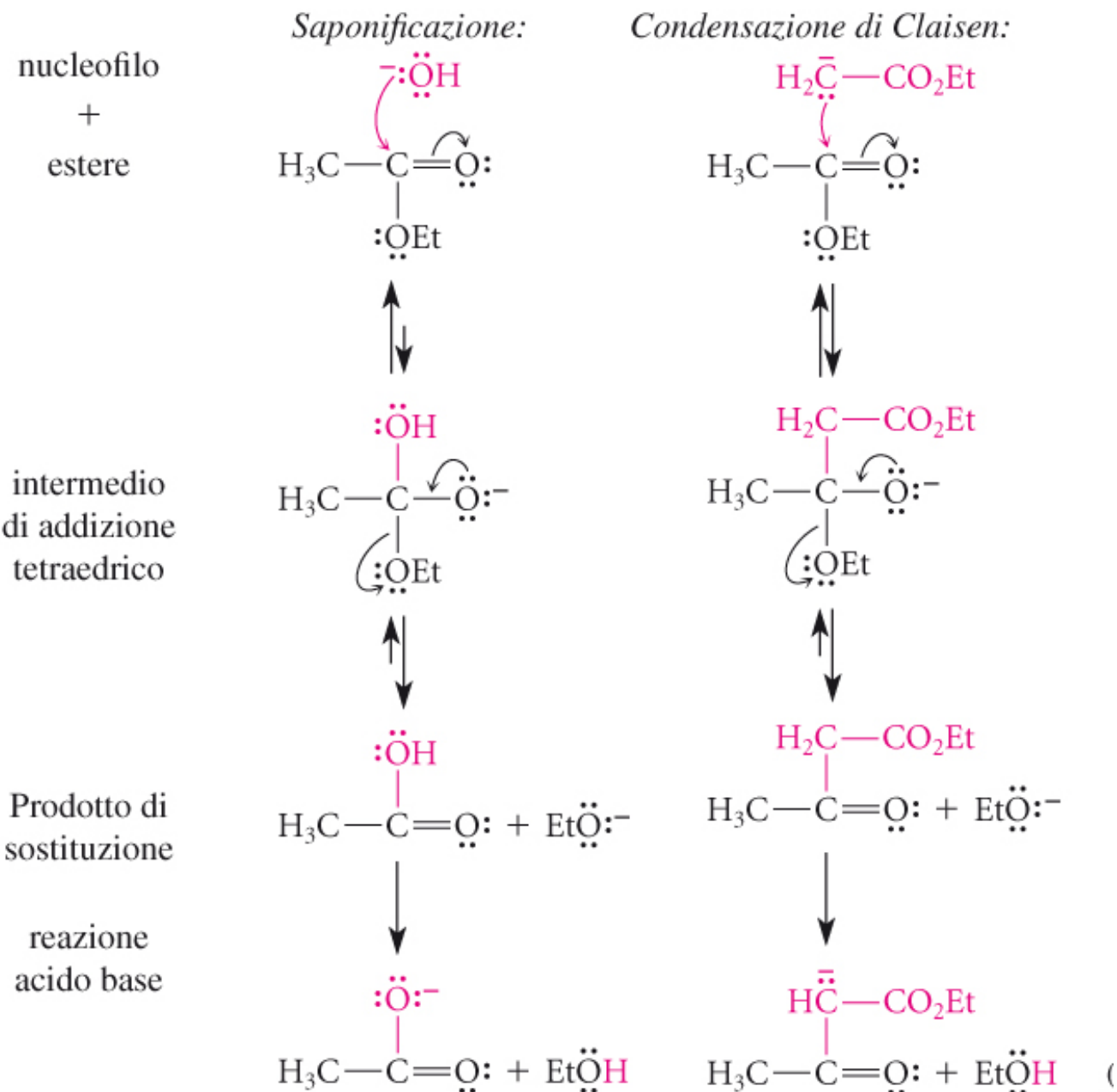


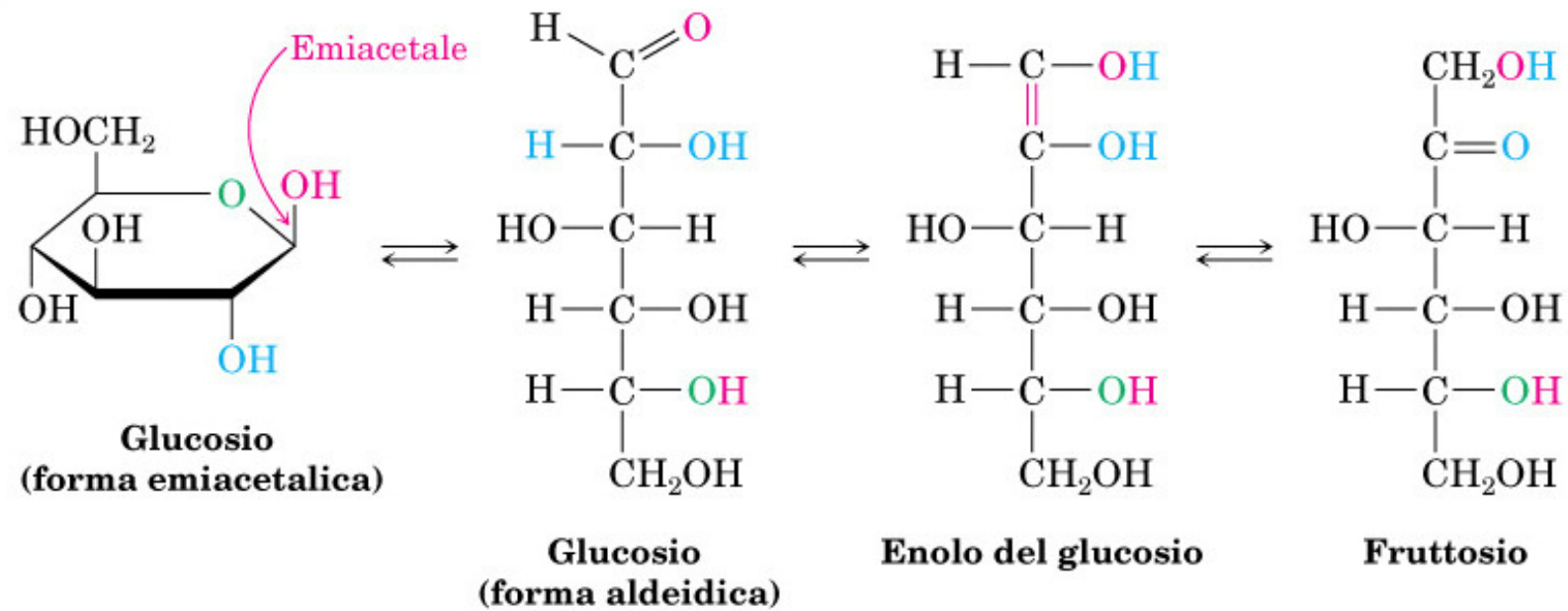
Condensazione di Claisen



- Gli esteri reagiscono attraverso sostituzioni nucleofile. Nella reazione di Claisen, l'enolato è il nucleofilo che si aggiunge al gruppo carbonilico.

Reazioni di condensazione





retro- addizione nucleofila

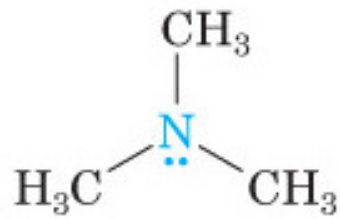
tautomerizzazione

tautomerizzazione

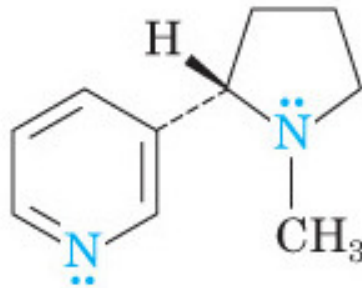
derivati organici dell'ammoniaca NH_3

così come gli eteri sono i derivati organici dell'acqua

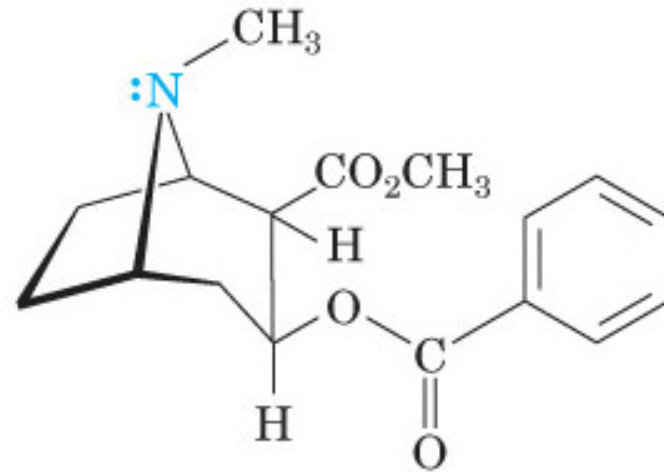
Presenti nel regno vegetale e animale



Trimetilammina

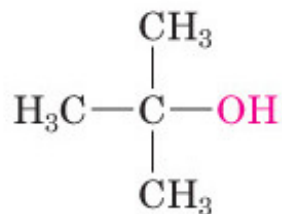


Nicotina

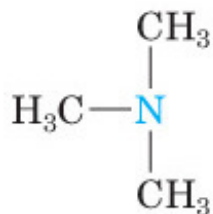


Cocaina

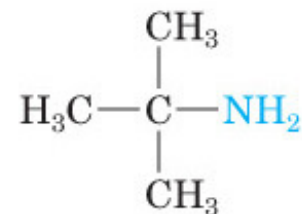
Ammine: nomenclatura



Alcol *tert*-butilico
(alcol terziario)

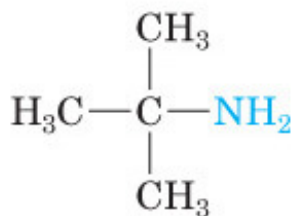


Trimetilammina
(ammina terziaria)

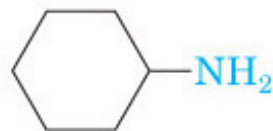


***tert*-Butilammina**
(ammina primaria)

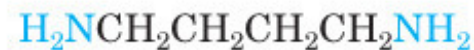
Primario, secondario, terziario hanno un significato diverso



***tert*-Butilammina**



Cicloesilammina



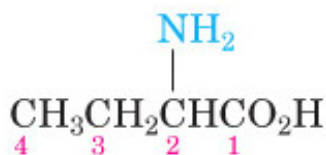
1,4-Butandiammina

Sostituente alchilico + suffisso ammina

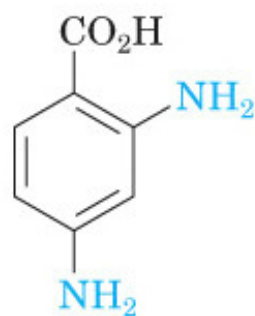
oppure: alcan(o)ammina



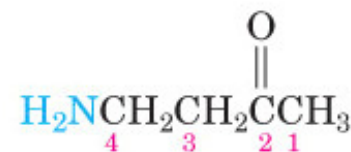
4,4-Dimetilcicloesanammina



Acido **2-ammino**butanoico



Acido **2,4-diammino**benzoico



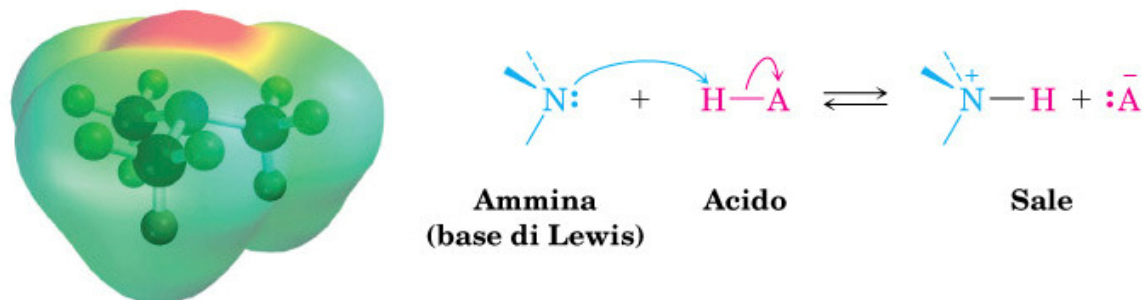
4-Ammino-2-butanone

Composti polifunzionali: sostituente amminico della molecola di base

Ammine: basicità

La chimica delle ammine è dominata dal doppietto elettronico libero

Sono composti sia basici che nucleofili

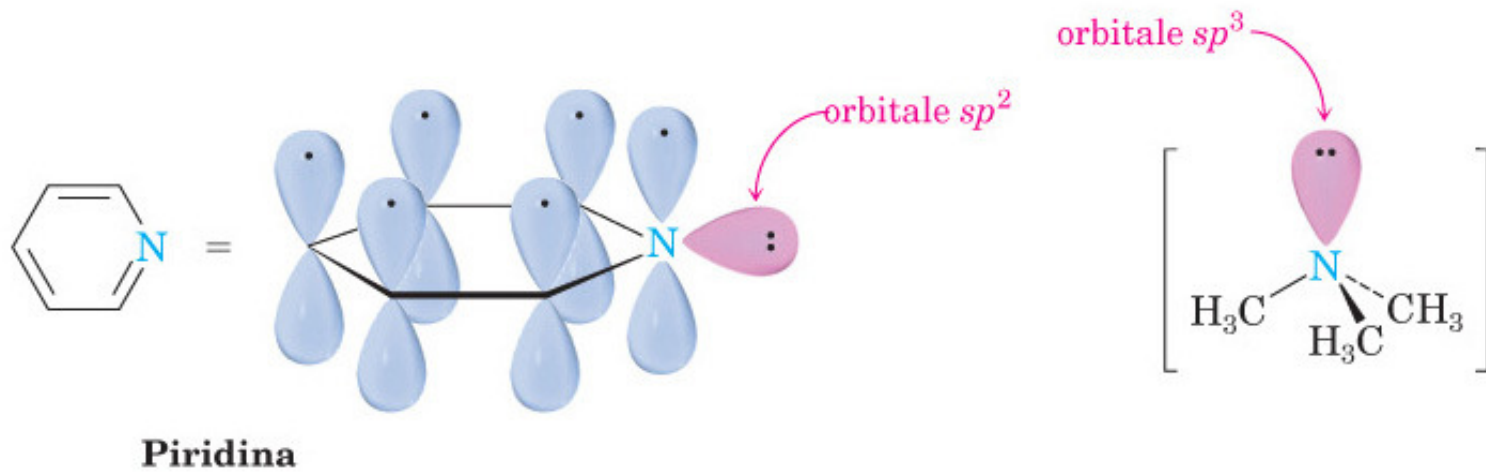


Se questo sale di ammonio ha un $\text{p}K_a$ più piccolo (acido più forte), allora questa ammina è una base più debole



Se questo sale di ammonio ha un $\text{p}K_a$ più grande (acido più debole) allora questa ammina è una base più forte

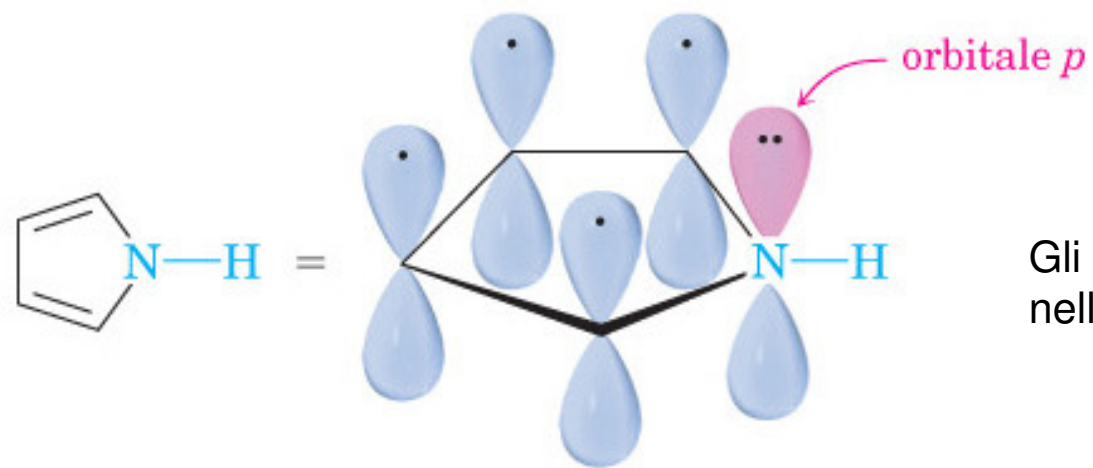
Sono basi più forti degli alcoli, degli eteri e dell'acqua



Piridina

$pK_a = 5.25$

$pK_a = 9.81$

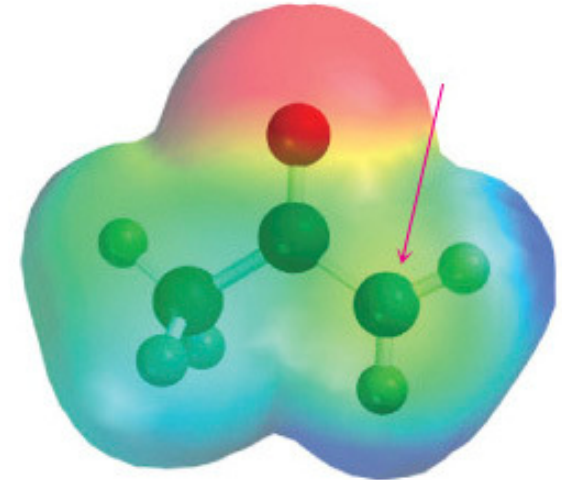
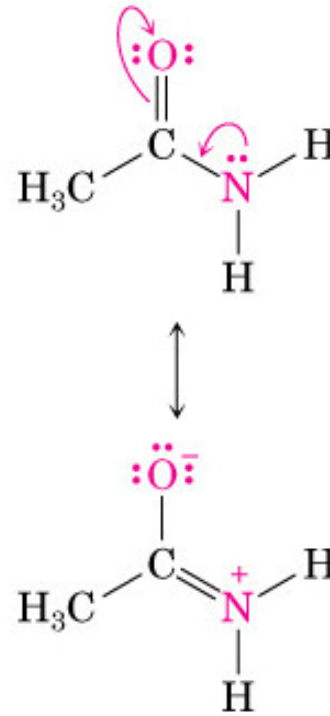
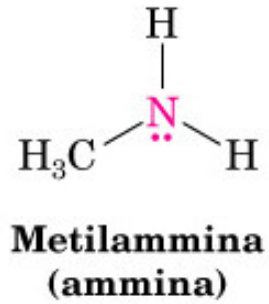
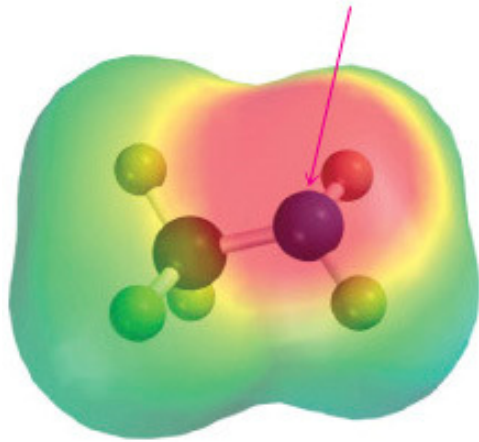


Pirrolo

Gli elettroni sono coinvolti nell'anello aromatico

$pK_a = 0.4$

Le ammidi non sono basiche né nucleofile



**Acetammide
(ammide)**

