

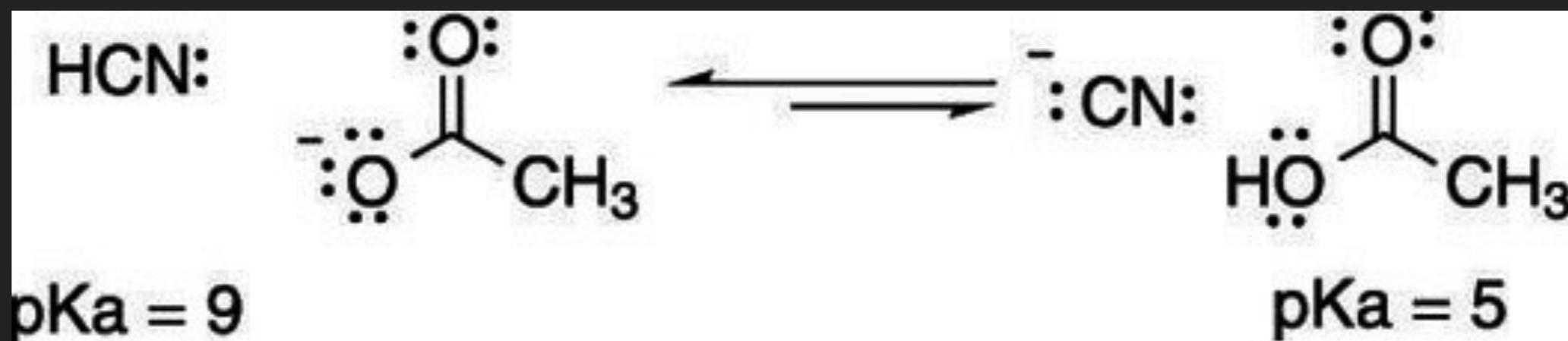
**CHIMICA DEGLI IONI ENOLATO ED ENOLI**

---

**LEZIONE 1**

# ACIDITA'

Ragionare sulla **base coniugata**: quanto più la base coniugata è stabilizzata (è debole) tanto più l'acido sarà forte.



---

## ASPETTI CHE DETERMINANO LA STABILITA' DELLA BASE

1. Natura dell'atomo in cui è localizzata la carica negativa

a) muovendosi lungo il periodo aumenta la stabilità della base coniugata: aumentando l'**elettronegatività** degli atomi ospitano meglio la carica negativa;

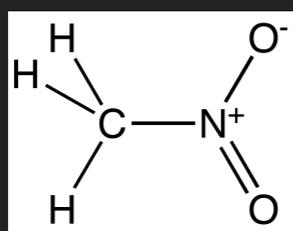
b) muovendosi lungo il gruppo aumenta la stabilità della base coniugata: aumentando la **dimensione** degli atomi ospitano meglio la carica negativa.

Sulla base di questa regola l'acidità aumenta secondo la seguente scala: **SH>OH>NH>CH**

# ASPETTI CHE DETERMINANO LA STABILITA' DELLA BASE

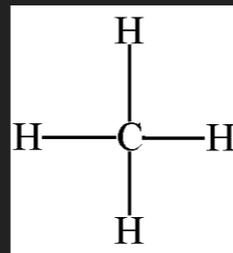
## 2. Effetto induttivo

Gruppi **elettron-attrattori** aumentano la stabilità della base:



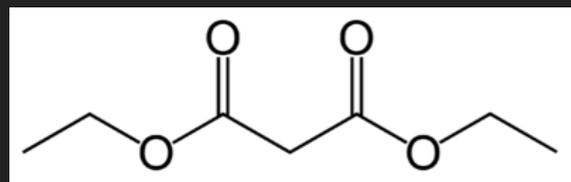
pKa ≈ 9

vs



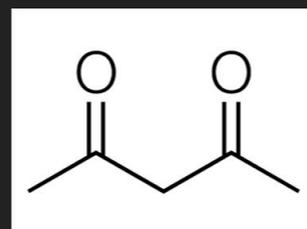
pKa ≈ 50

Gruppi **elettron-donatori** diminuiscono la stabilità della base;



pKa ≈ 13

vs



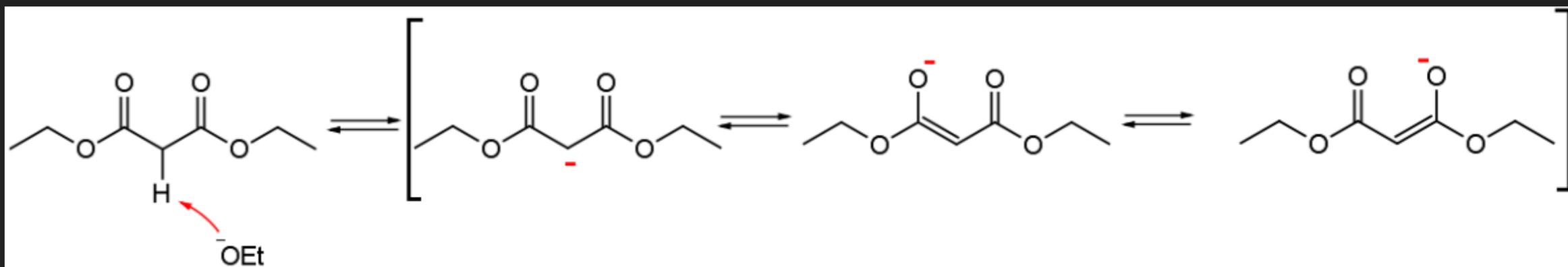
pKa ≈ 9

# ASPETTI CHE DETERMINANO LA STABILITA' DELLA BASE

## 3. Effetto mesomerico

La risonanza delocalizza la carica negativa e quindi stabilizza la base

Es: malonato di etile



---

## ASPETTI CHE DETERMINANO LA STABILITA' DELLA BASE

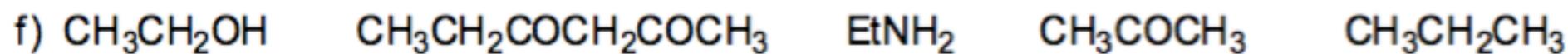
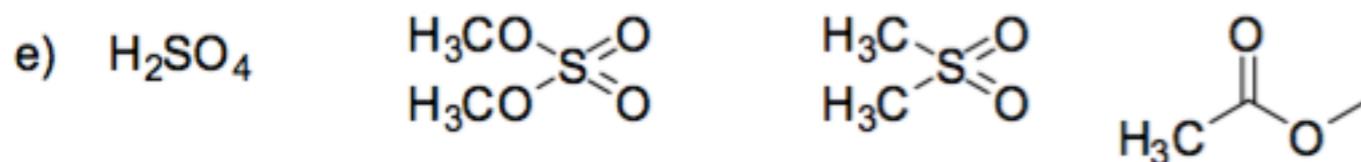
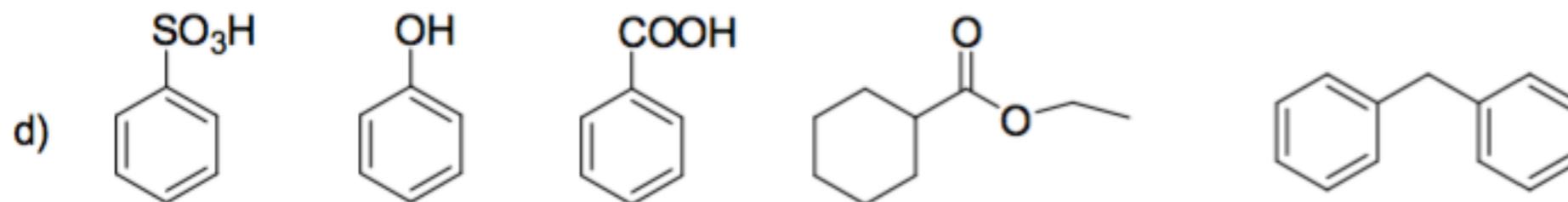
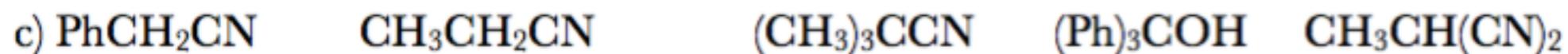
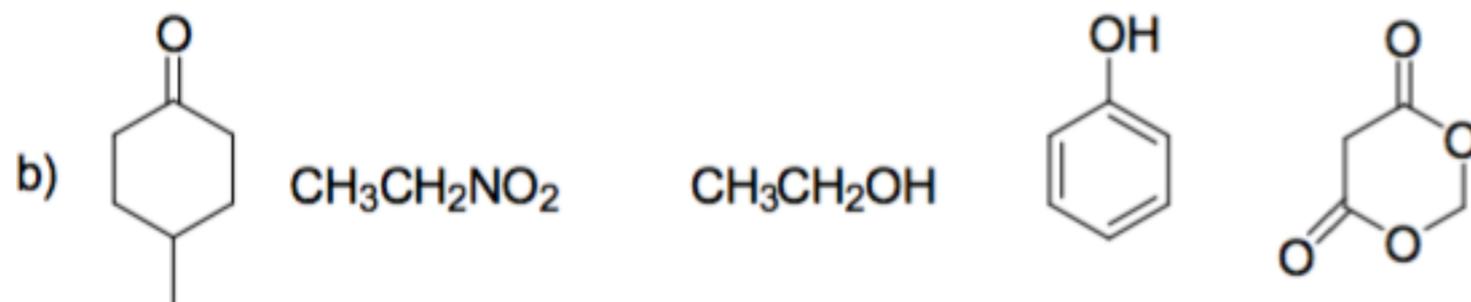
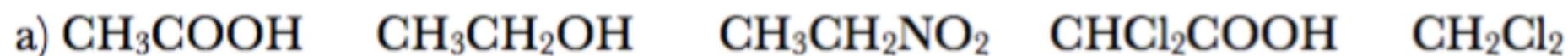
### 4. Ibridazione dell'atomo che porta la carica negativa

L'acidità aumenta passando da ibridazione  $sp^3$  a  $sp^2$  a  $sp$  poiché un maggiore carattere  $s$  dell'orbitale molecolare  $\sigma$  C-H determina una maggior elettronegatività del C.

NB: l'orbitale atomico  $s$  è più penetrante dell'orbitale  $p$  a parità di  $n$ .

# ESERCIZI ACIDITA'

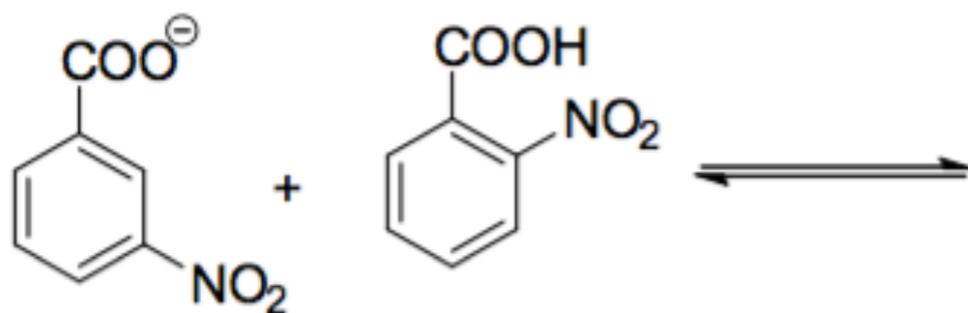
Indicare in ciascuna molecola gli H più acidi e mettere in ordine di acidità CRESCENTE:



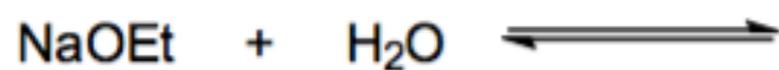
# ESERCIZI ACIDITA'

Indicare la coppia acido/base coniugata a destra e dire da che parte è spostato l'equilibrio:

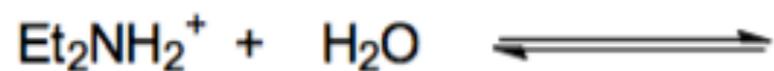
a)



b)



c)



# ACIDITA' DEI COMPOSTI CARBONILICI

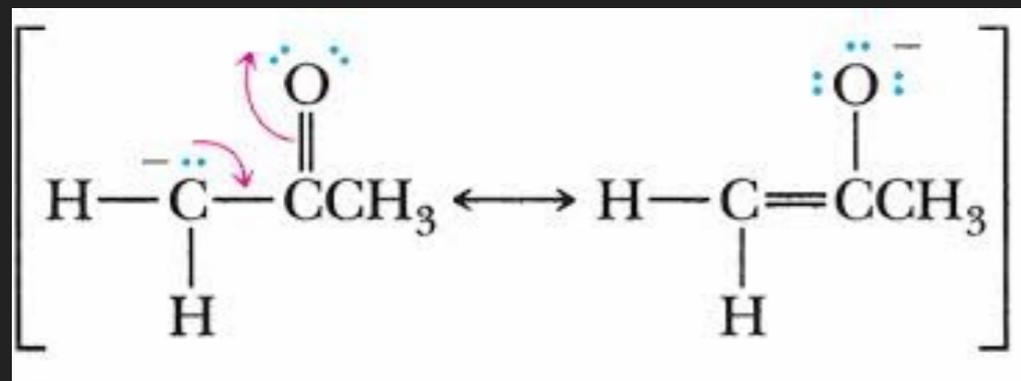
**Enolato** = base coniugata di un composto carbonilico (H acido in  $\alpha$  al carbonile)

pKa aldeidi chetoni : 16-20

pKa esteri, ammidi, nitrili (H in  $\alpha$ ) : 25

Acidità nei composti carbonilici dovuta a:

1. Base coniugata stabilizzata per **mesomeria** (C carbanionico è  $sp^2$ , sovrapposizione orbitali p)
2. Carica negativa delocalizzata anche sull'**ossigeno** (**elettronegativo**, controione di solito legato a questo atomo)

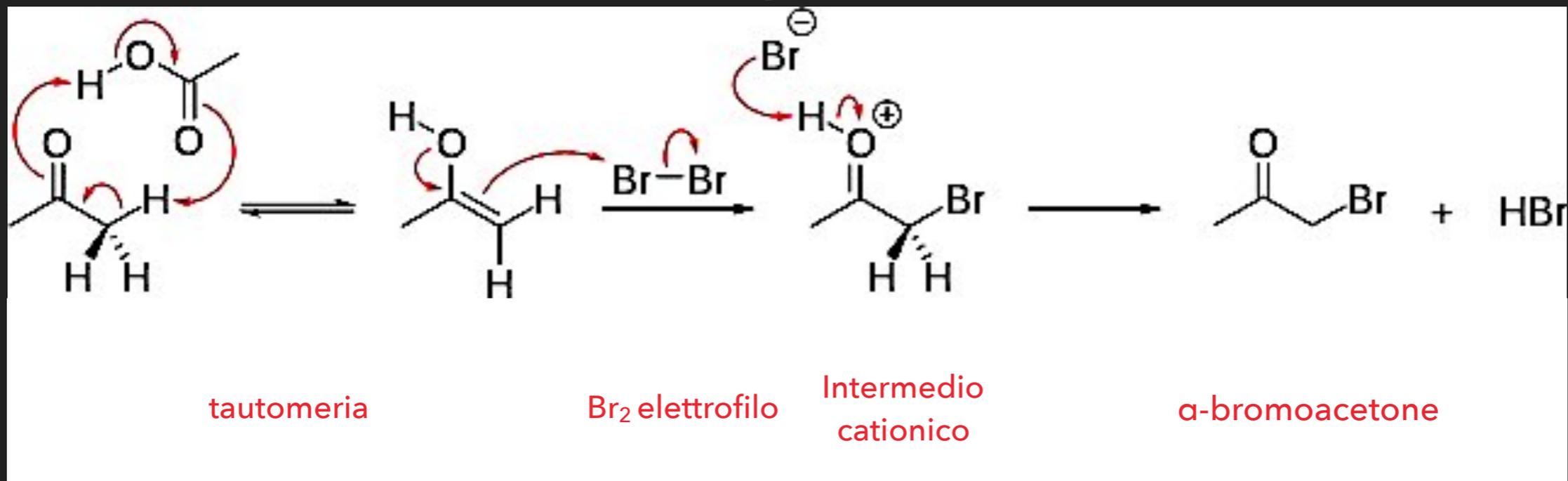


# $\alpha$ -ALOGENAZIONE DI CHETONI

## AMBIENTE ACIDO : FORMAZIONE DI $\alpha$ -ALOGENOCHETONE

Ambiente acido  $\Rightarrow$  **tautomeria chetoenolica**

chetone  $\rightleftharpoons$  enolo (enolo=composto reattivo)



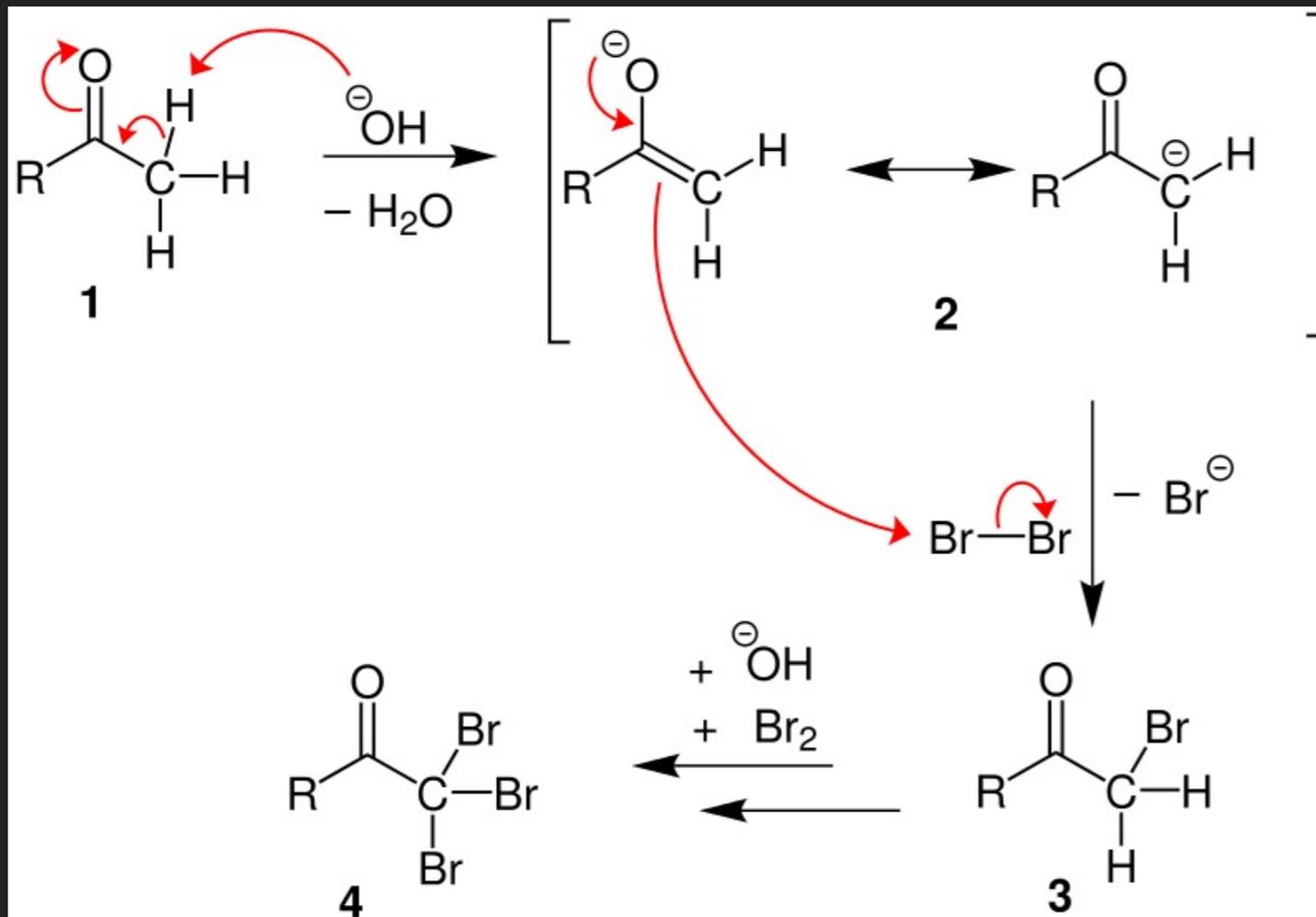
Bromo: **effetto induttivo** (elettron attrattore)  $\Rightarrow$  la reazione non prosegue poiché si forma un intermedio cationico.

# AMBIENTE BASICO: REAZIONE ALOFORMICA

Ambiente basico  $\Rightarrow$  tautomeria chetoenolica

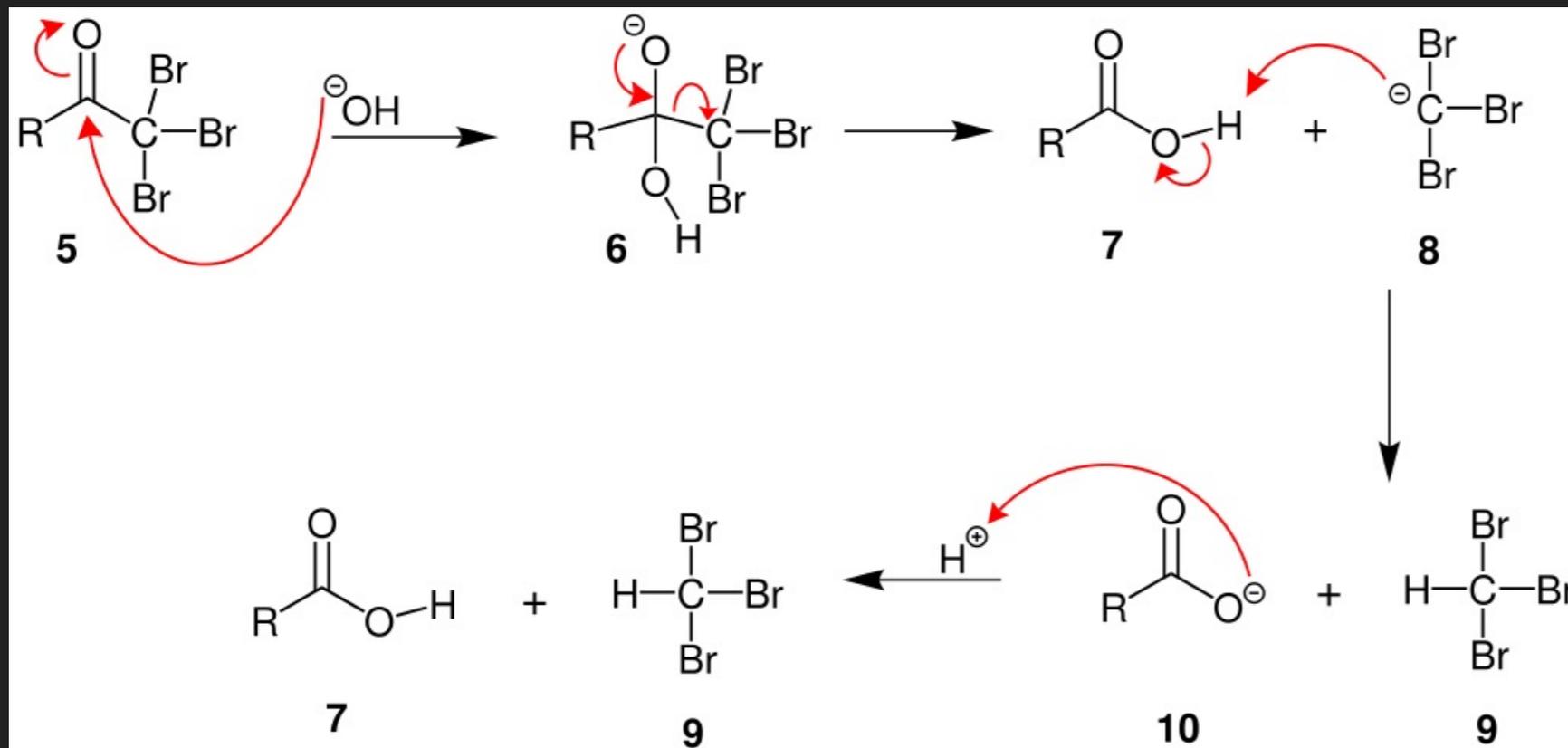
La reazione procede fino all'  $\alpha$ -trialogenochetone:  
bromo elettron attrattore  $\Rightarrow$  intermedio anionico stabilizzato.

NB:  $\text{OH}^-$  come base



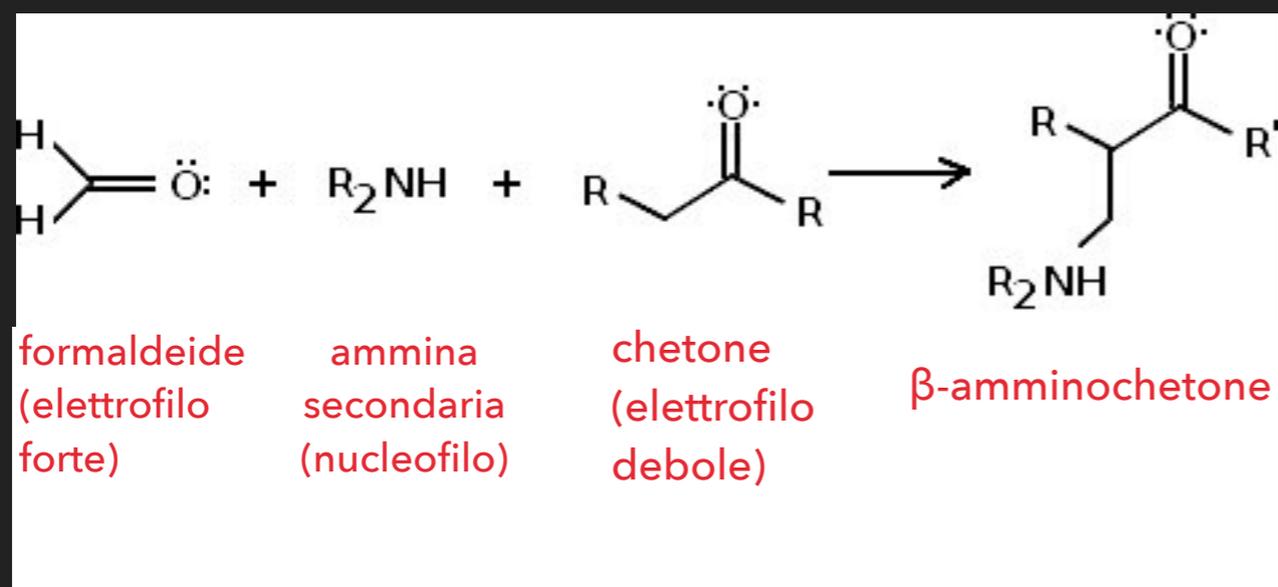
# AMBIENTE BASICO: REAZIONE ALOFORMICA

L' $\alpha$ -trialogenochetone in presenza di  $\text{OH}^-$  reagisce dando una  $\text{S}_{\text{N}}2$ : si formano acido carbossilico e aloformio  
NB:  $\text{OH}^-$  come nucleofilo



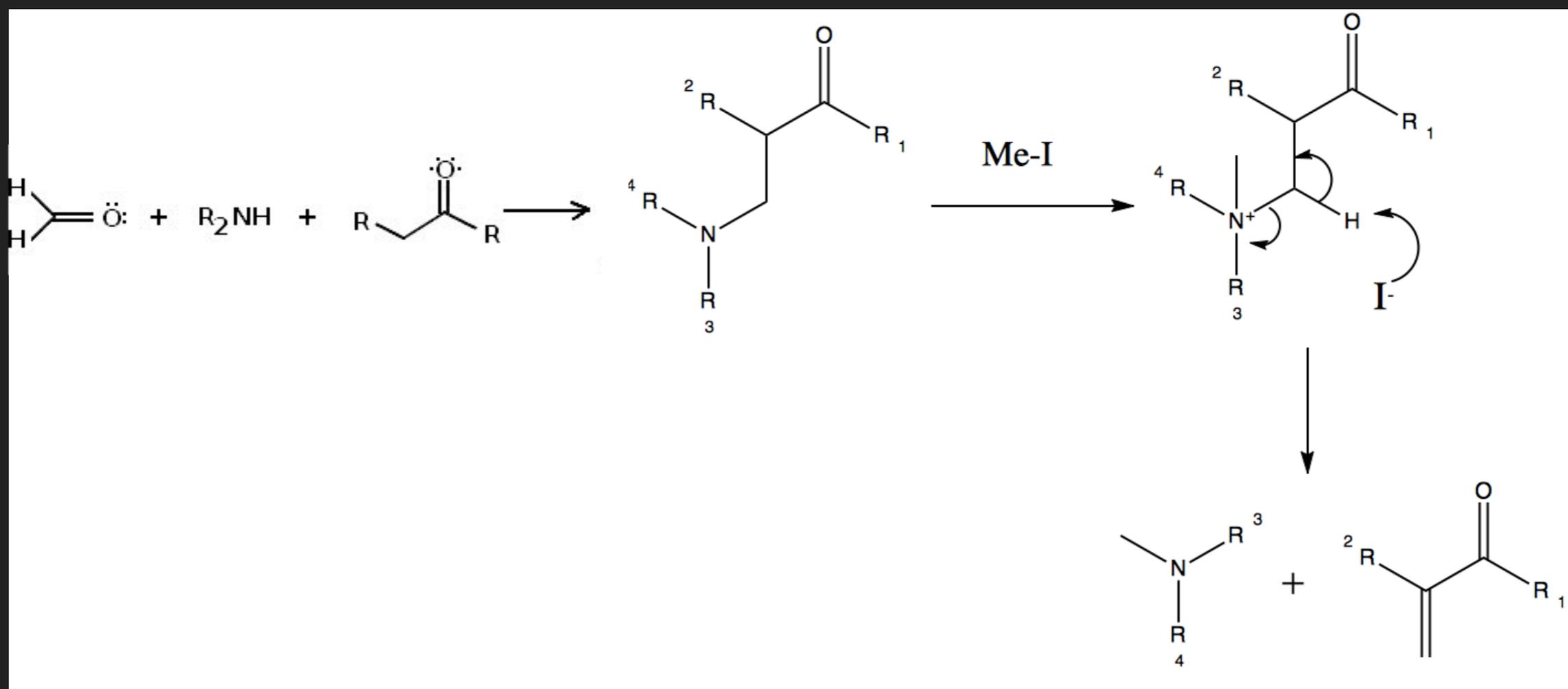
# REAZIONE DI MANNICH

In ambiente acido o in ambiente basico



# UTILITA' SINTETICA DELLA MANNICH

Sintesi di composti carbonilici  $\alpha$ - $\beta$ -insaturi



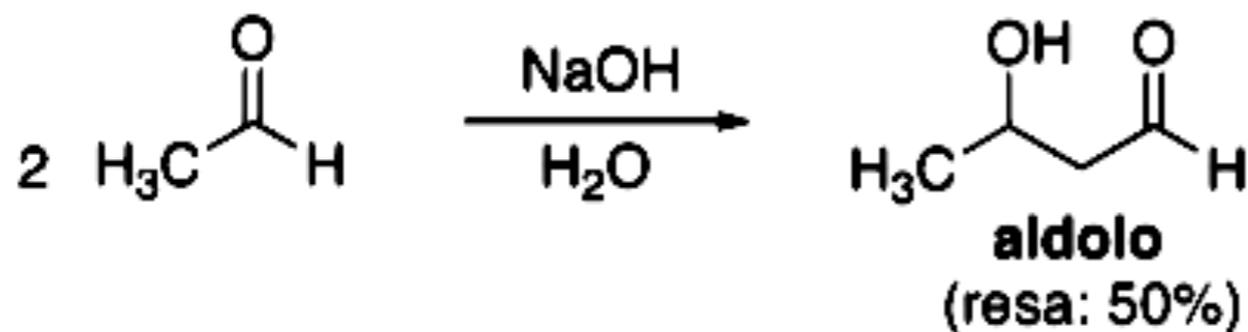
## CONDENSAZIONE ALDOLICA (BASICA)

aldeide + aldeide + base  $\rightarrow$   $\beta$ -idrossialdeide

Condizione: l'aldeide deve avere H in  $\alpha$  al carbonile!!

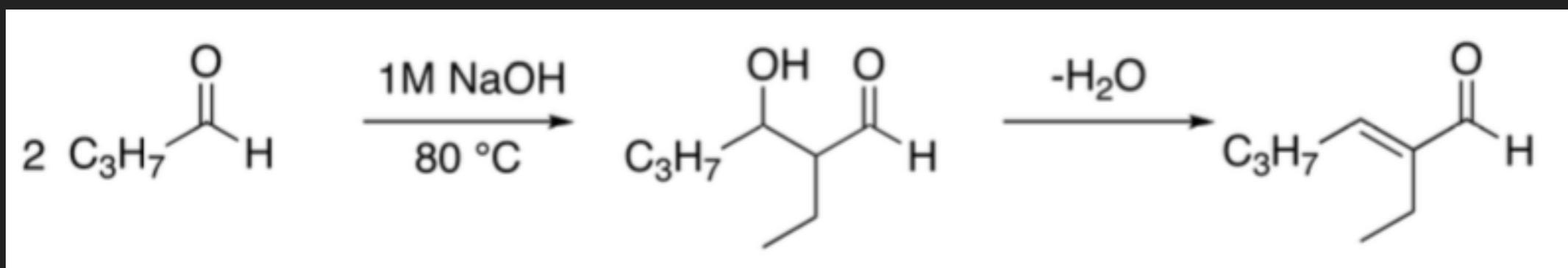
Reazione reversibile (equilibrio)  $\Rightarrow$  possibilità di retroaldolica

Reazione che funziona bene sulle aldeidi (eq spostato a dx)  
ma non funziona bene con chetoni (eq. a sx)



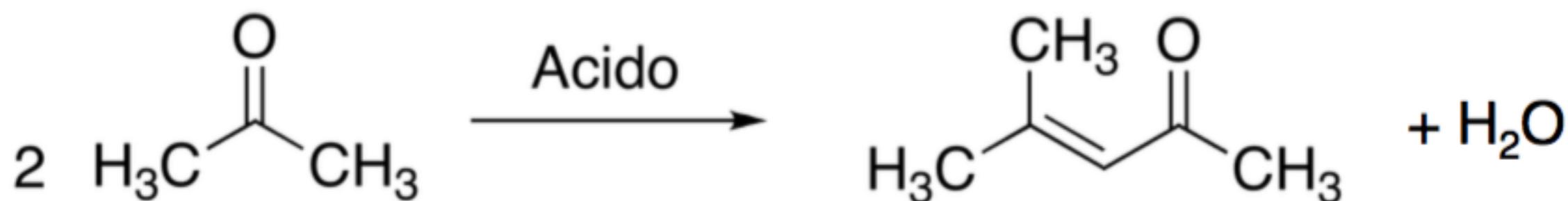
## CONDENSAZIONE ALDOLICA (BASICA)

Alla formazione della  $\beta$ -idrossialdeide segue disidratazione in un particolare ambiente (temperatura e concentrazione base)



## CONDENSAZIONE ALDOLICA (ACIDA)

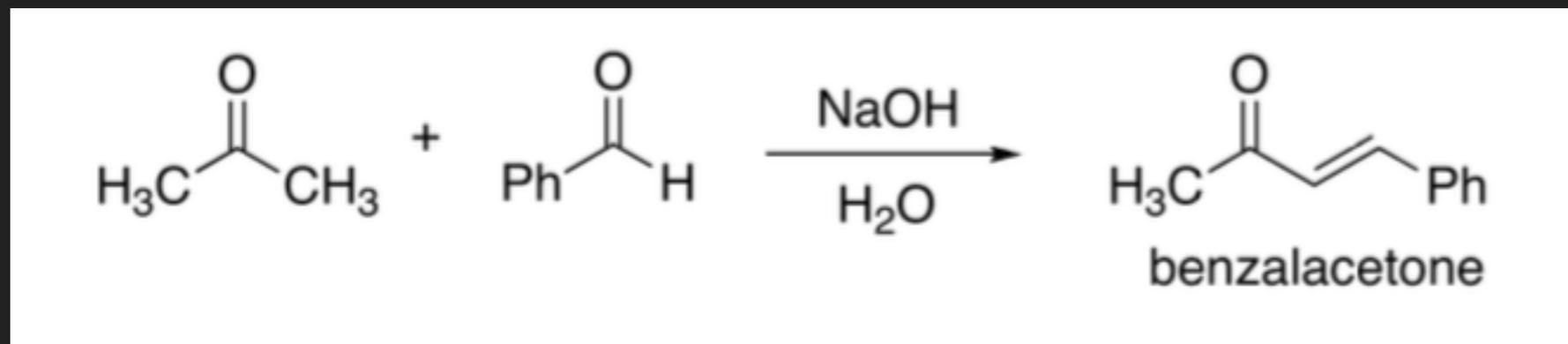
La condensazione aldolica può avvenire anche in ambiente acido: si ha la formazione dell'enolo



## CONDENSAZIONE ALDOLICA INCROCIATA

aldeide/chetone 1 + aldeide non enolizzabile 2 →  $\beta$ -idrossialdeide

Le condizioni poste sui reagenti sono importanti a fini sintetici: se si utilizzassero aldeide 1 e aldeide 2 entrambe enolizzabili si avrebbe una reazione per nulla selettiva.

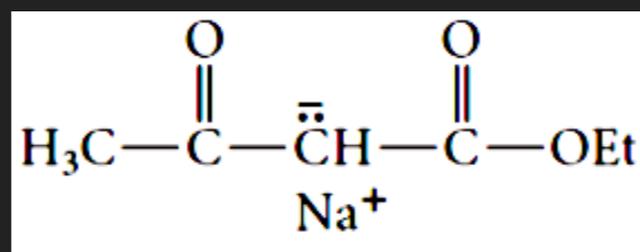


# CONDENSAZIONE DI CLAISEN

estere + estere + base  $\rightarrow$  acido  $\rightarrow$   $\beta$ -chetoestere

equilibrio iniziale spostato a sx

la formazione di

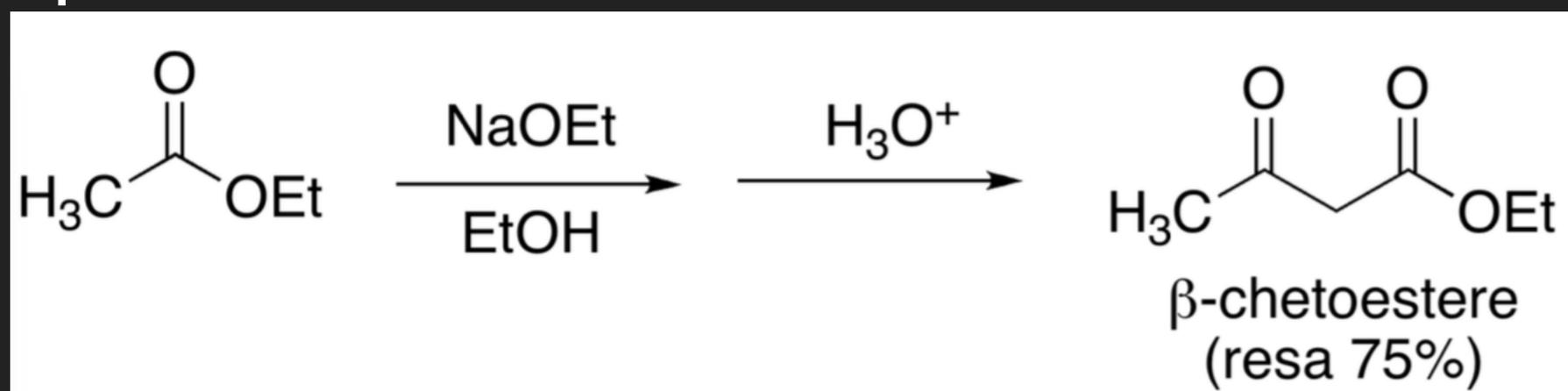


sposta l'equilibrio a dx

**Condizioni:**

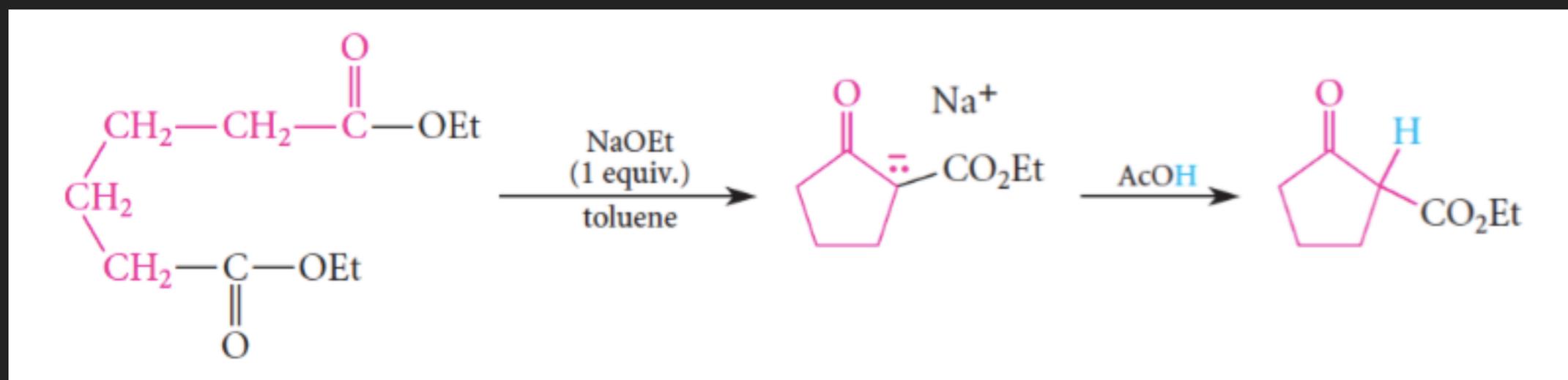
1 eqv di  $\text{EtO}^-$

Il  $\beta$ -chetoestere ottenuto deve avere almeno 1 H in  $\alpha$



# CONDENSAZIONE DI DIECKMANN

Condensazione di Claisen intramolecolare  
Formazione di cicli a 5 o a 6 termini!



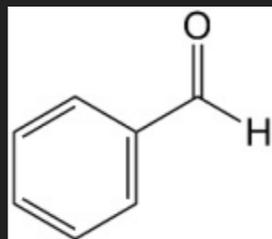
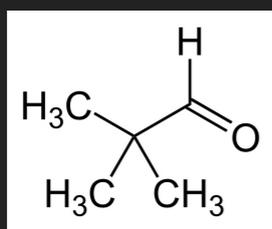
# REAZIONE DI CANNIZZARO

## CASO 1

### Disproporzione di aldeidi non enolizzabili in ambiente basico

aldeide non enolizzabile = aldeide senza H in  $\alpha$

es:



in ambiente basico non potendo avvenire condensazione aldolica (non possono formarsi enolati) avviene una **reazione redox**: due aldeidi uguali reagiscono tra loro...

aldeide + aldeide  $\rightarrow$  alcol + acido carbossilico

alcol = forma ridotta

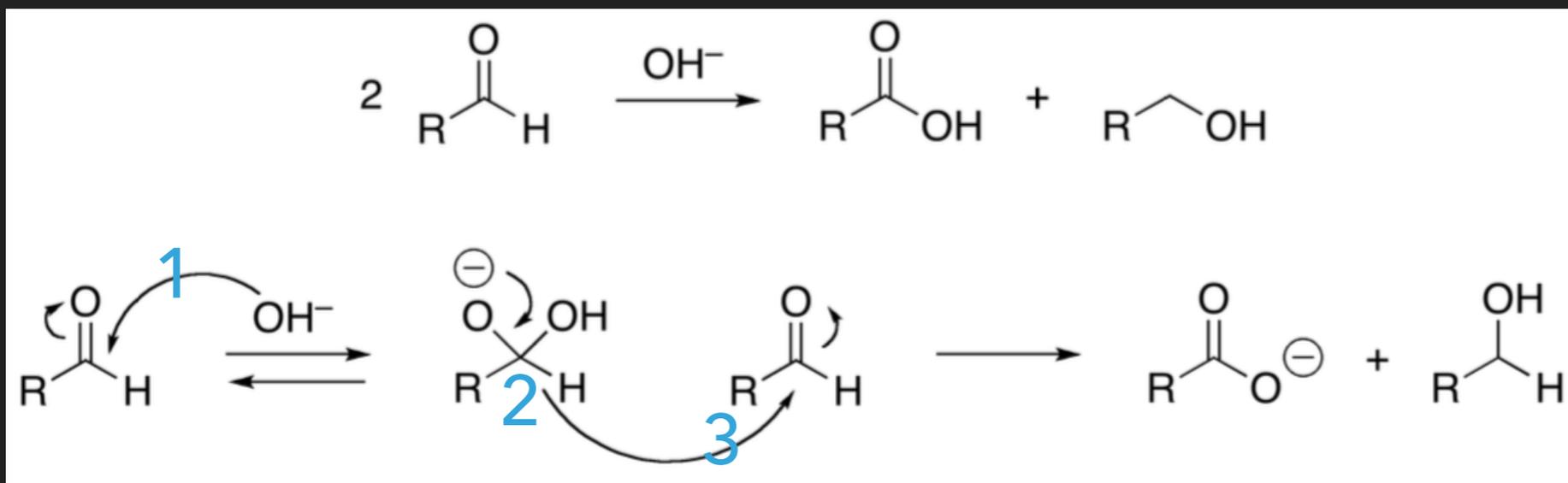
acido carbossilico = forma ossidata

**NB**: con questa reazione si ottengono alcol e acido carbossilico derivanti da una stessa aldeide di partenza (non c'è selettività)

# REAZIONE DI CANNIZZARO

Meccanismo:

1.  $\text{OH}^-$  agisce come nucleofilo e non come base: attacca l'aldeide (elettrofilo)
2. Si riforma il doppio legame  $\text{C}=\text{O}$  e viene espulso un idruro  $\text{H}^-$  come in una sostituzione nucleofila acilica (reazione tipica dei derivati degli acidi carbossilici) e si forma l'**acido carbossilico**.
3. L'idruro (nucleofilo) attacca un'altra aldeide (elettrofilo) come in una addizione nucleofila (reazione tipica dei composti carbonilici) e si forma l'**alcol**.



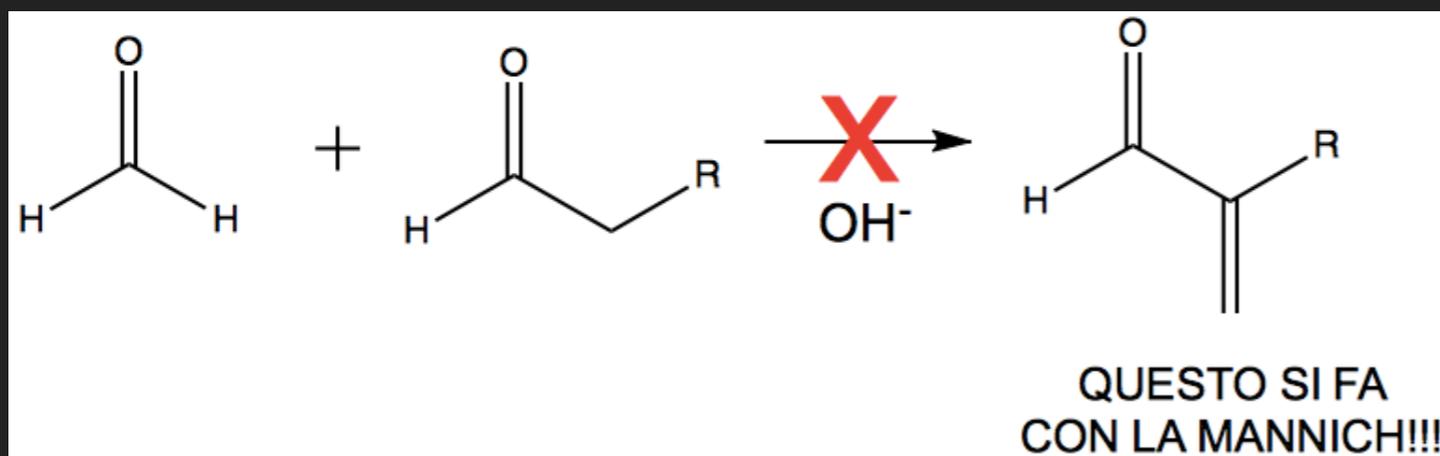
# REAZIONE DI CANNIZZARO

## CASO 2

Reazione di Cannizzaro come conclusione di una condensazione aldolica incrociata di formaldeide + aldeide qualsiasi

Se la condensazione aldolica incrociata viene effettuata utilizzando la formaldeide la reazione non si ferma alla  $\beta$ -idrossialdeide né dà il prodotto di disidratazione  $\alpha,\beta$ -insaturo!!

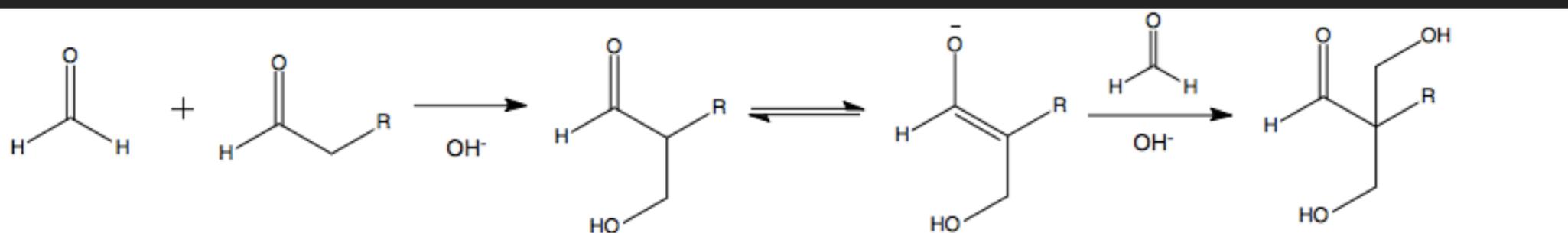
NB: Dato che la formaldeide tende a ossidarsi, si avrà come unico prodotto di ossidazione l'acido formico e l'altra aldeide si ridurrà al alcol  $\Rightarrow$  reazione selettiva



# REAZIONE DI CANNIZZARO

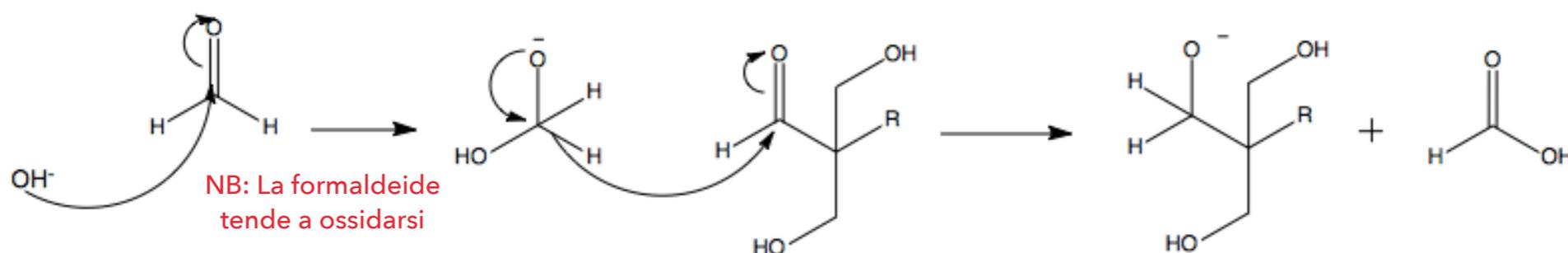
Meccanismo:

la reazione non procede come la condensazione aldolica perchè la dismutazione (la formaldeide tende a ossidarsi) ha prevalenza:



Si riforma l'enolato e in eccesso di formaldeide si hanno una seconda reazione fino all'esaurimento degli H in alfa

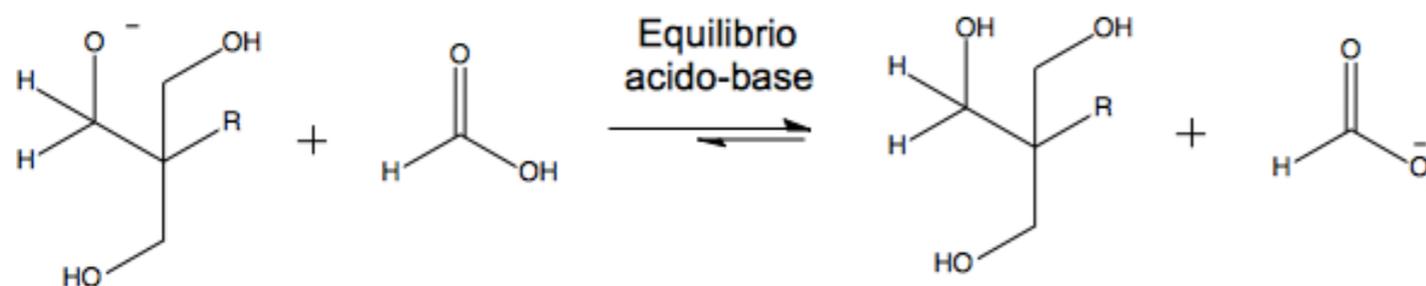
Non ci sono più H in alfa!



NB: La formaldeide tende a ossidarsi

Attacco del nucleofilo sulla formaldeide

$\text{S}_\text{N}$ : l'idruro esce e attacca l'aldeide senza H in alfa



Alcol

Acido formico

# ESERCIZI SULLE REAZIONI VISTE

Sintetizzare:

