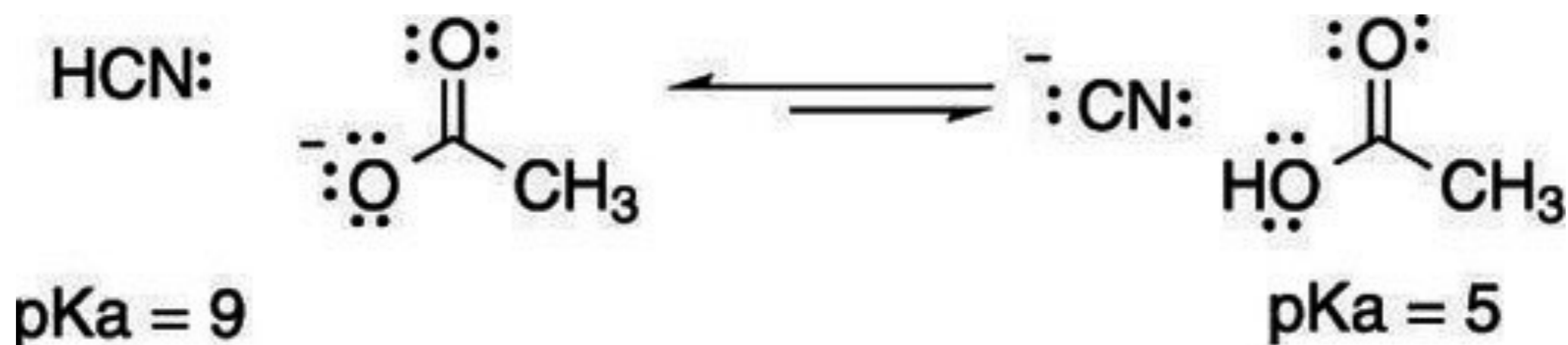


CHIMICA DEGLI IONI ENOLATO ED ENOLI

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;

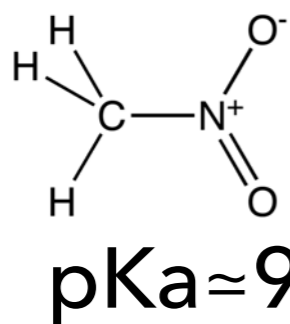
b) muovendosi lungo il gruppo aumenta la stabilità della base coniugata: aumentando la **dimensione degli atomi** ospitano meglio la carica negativa.

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

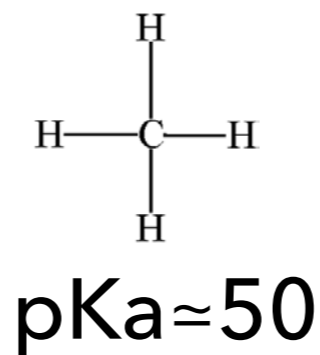
ASPETTI CHE DETERMINANO LA STABILITA' DELLA BASE

2. Effetto induttivo

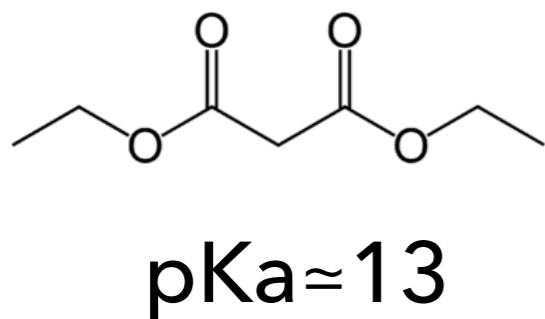
Gruppi **elettron-attrattori** aumentano la stabilità della base:



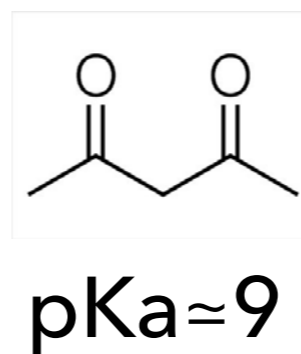
vs



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



vs

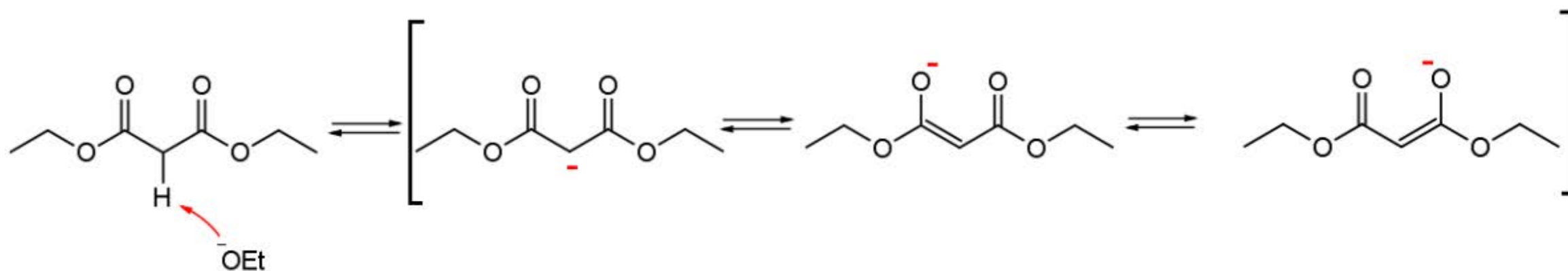


ASPETTI CHE DETERMINANO LA STABILITA' DELLA BASE

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

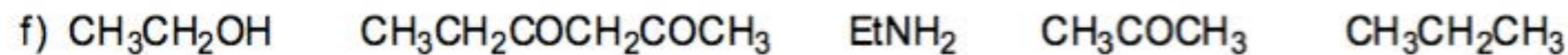
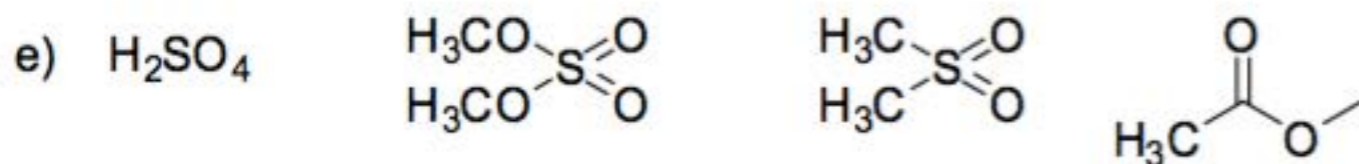
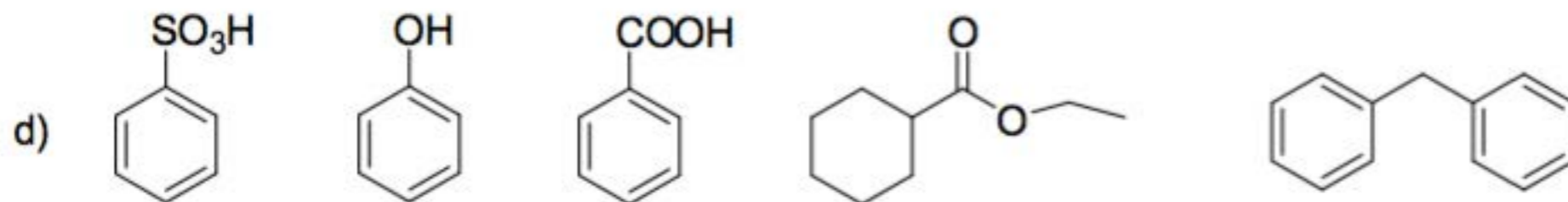
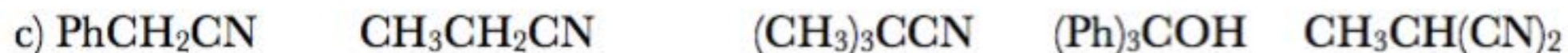
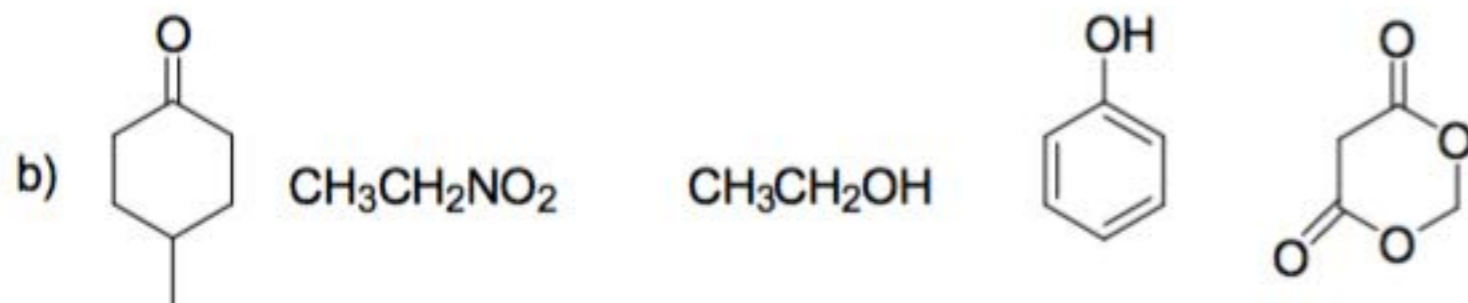
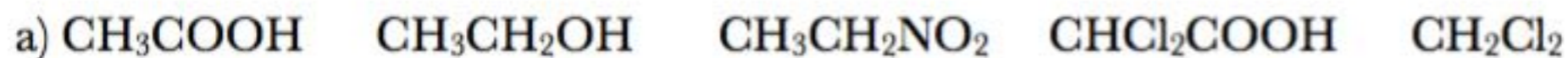
4. Ibridazione dell'atomo che porta la carica negativa

L'acidità aumenta passando da ibridazione sp^3 a sp^2 a sp poiché un maggiore carattere s dell'orbitale molecolare σ 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'

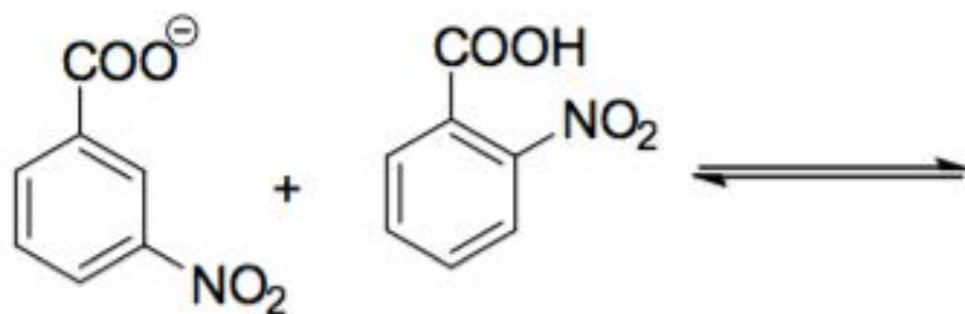
Indicare in ciascuna molecola gli H più acidi e mettere in ordine di acidità CRESCENTE:



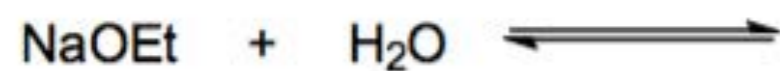
ESERCIZI ACIDITA'

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

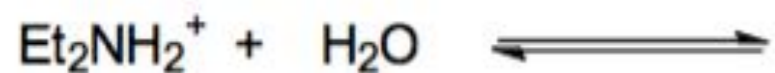
a)



b)



c)



ACIDITA' DEI COMPOSTI CARBONILICI

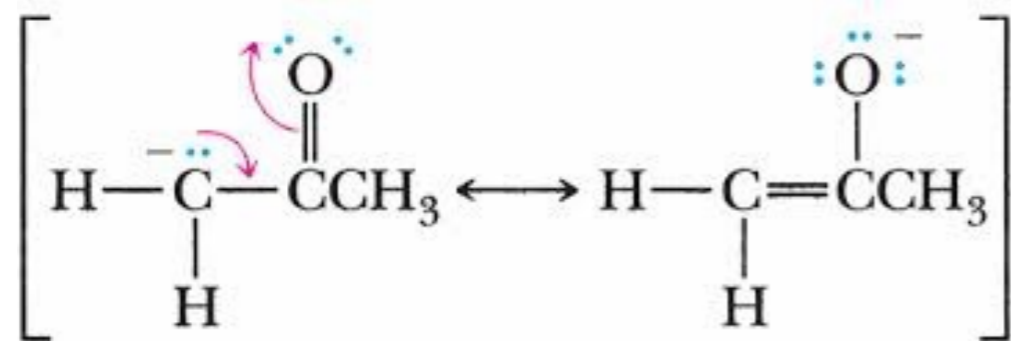
Enolato = base coniugata di un composto carbonilico (H acido in α al carbonile)

pKa aldeidi chetoni : 16-20

pKa esteri, ammidi, nitrili (H in α) : 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)

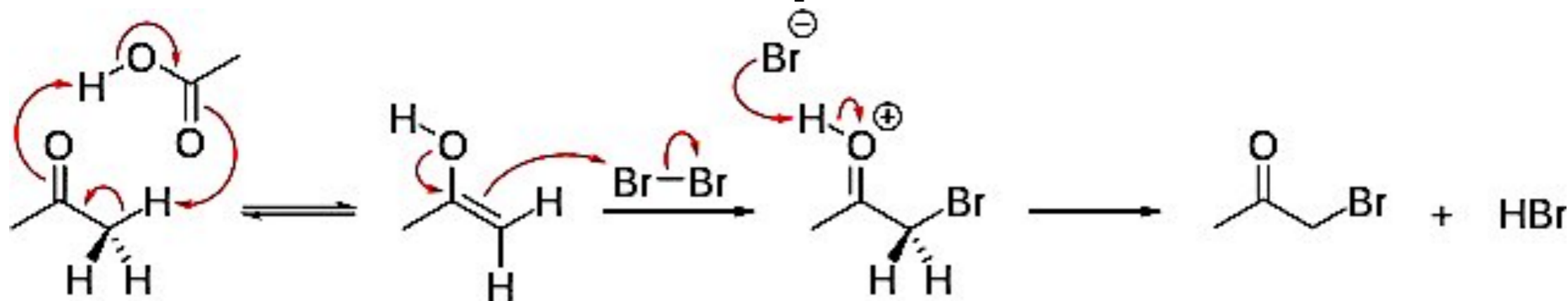


α -ALOGENAZIONE DI CHETONI

AMBIENTE ACIDO : FORMAZIONE DI α -ALOGENOCHETONE

Ambiente acido \Rightarrow **tautomeria chetoenolica**

chetone \rightleftharpoons enolo (enolo=composto reattivo)



tautomeria

Br_2 elettrofilo

Intermedio
cationico

α -bromoacetone

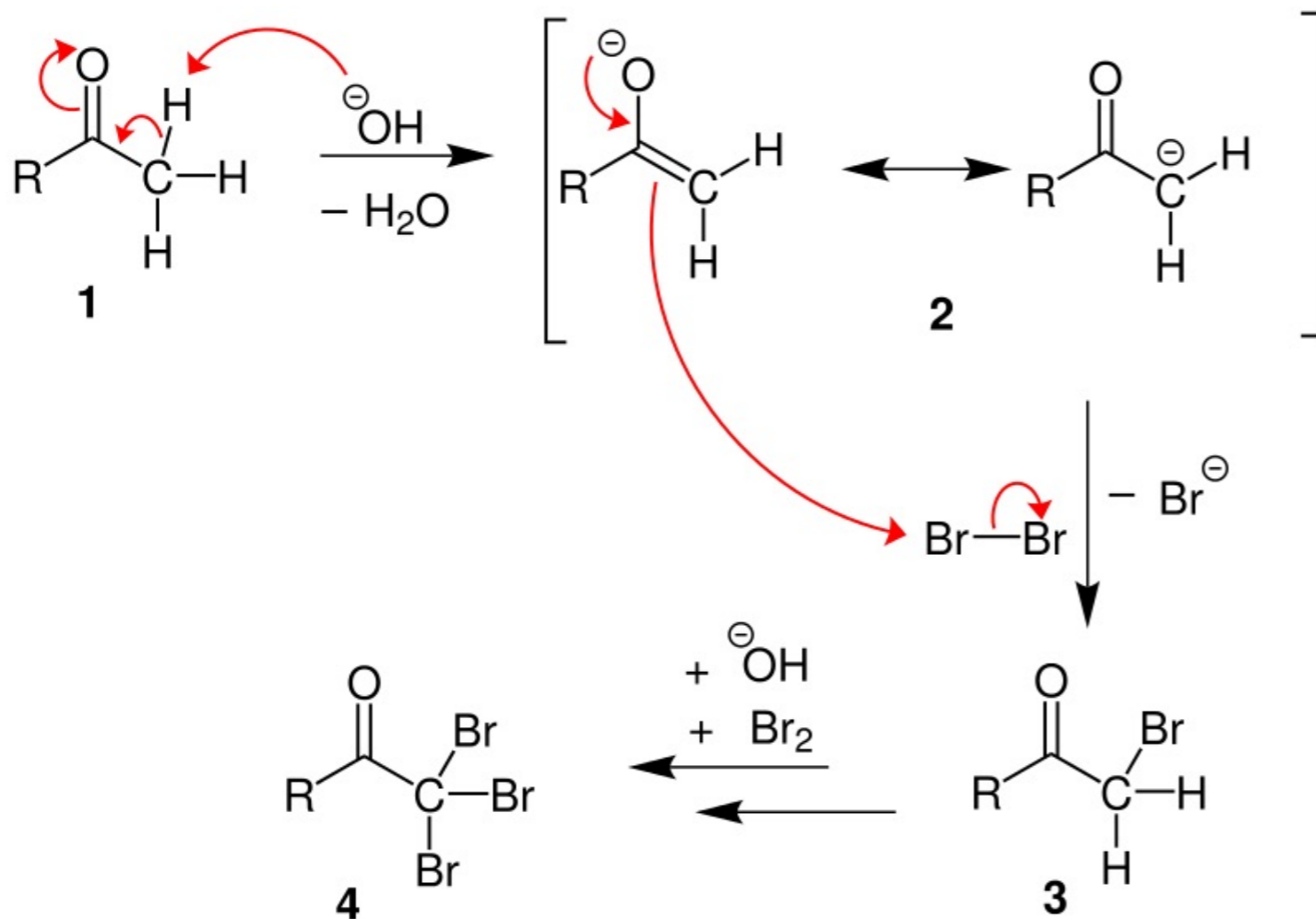
Bromo: effetto induttivo (elettron attrattore) \Rightarrow la reazione non prosegue poiché si forma un intermedio cationico.

AMBIENTE BASICO: REAZIONE ALOFORMICA

Ambiente basico \Rightarrow tautomeria chetoenolica

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

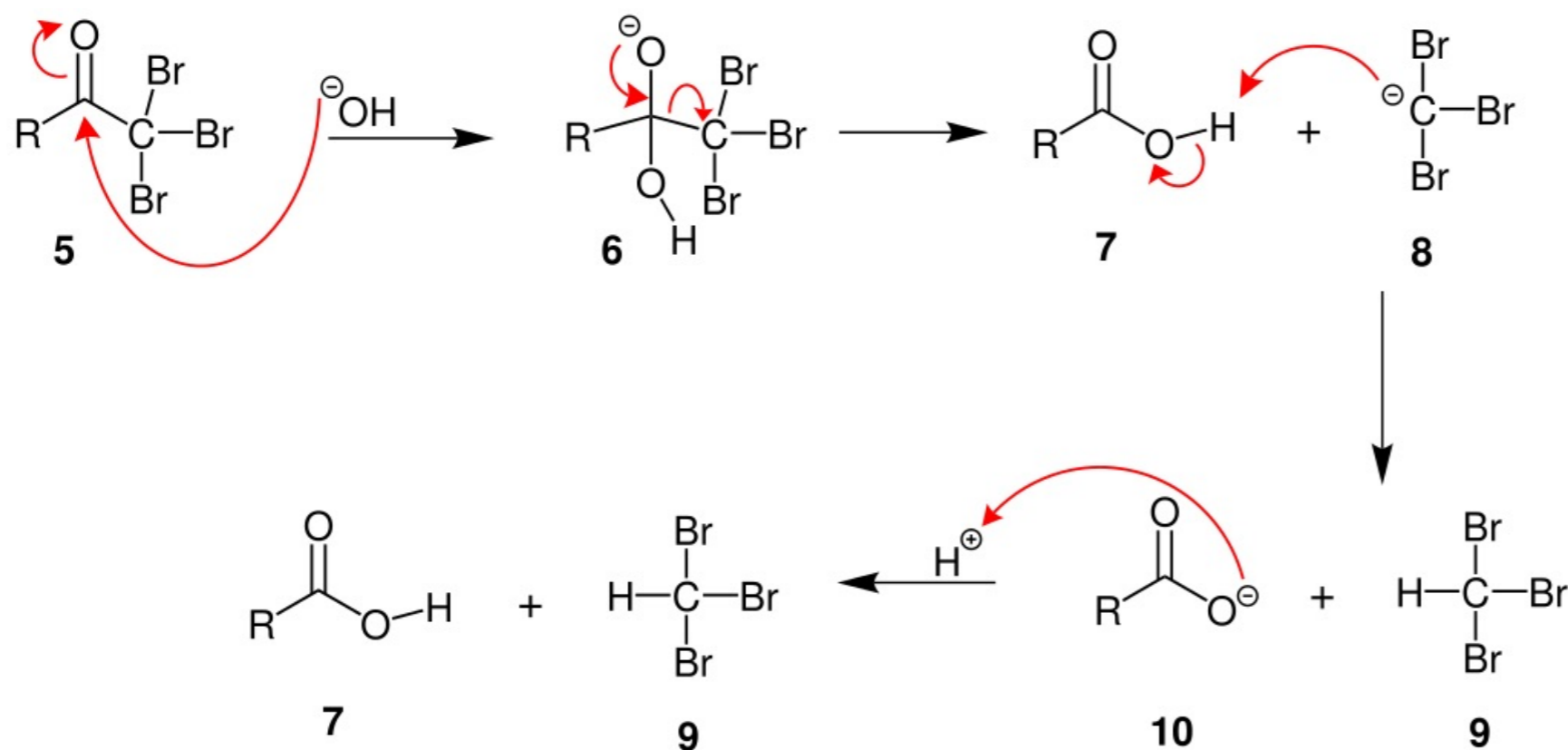
NB: OH^- come base



AMBIENTE BASICO: REAZIONE ALOFORMICA

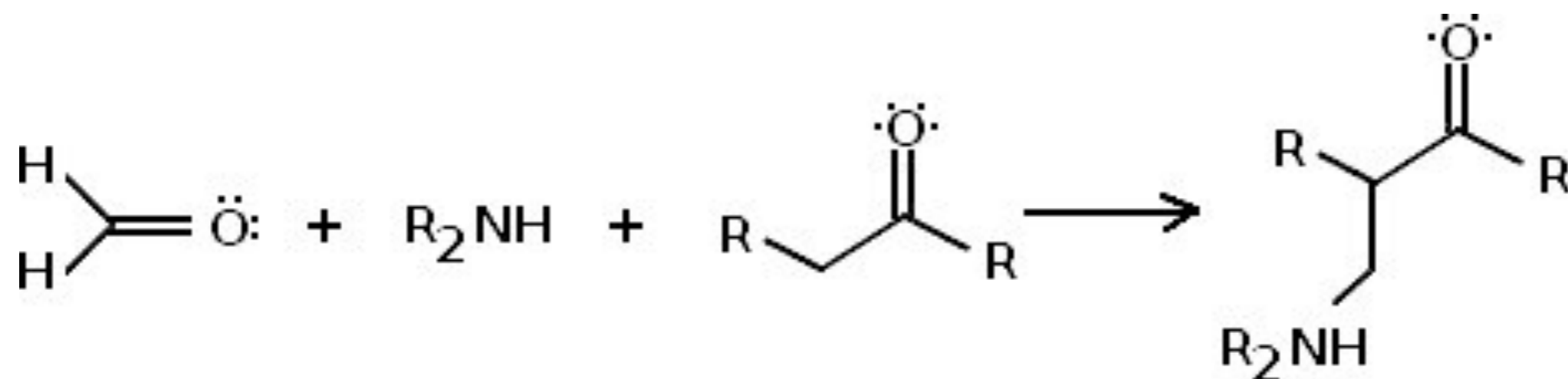
L' α -trialogenoacetone in presenza di OH^- reagisce dando una **$\text{S}_{\text{N}}2$** : si formano acido carbossilico e aloformio

NB: OH^- come nucleofilo



REAZIONE DI MANNICH

In ambiente acido o in ambiente basico



formaldeide
(elettrofilo forte)

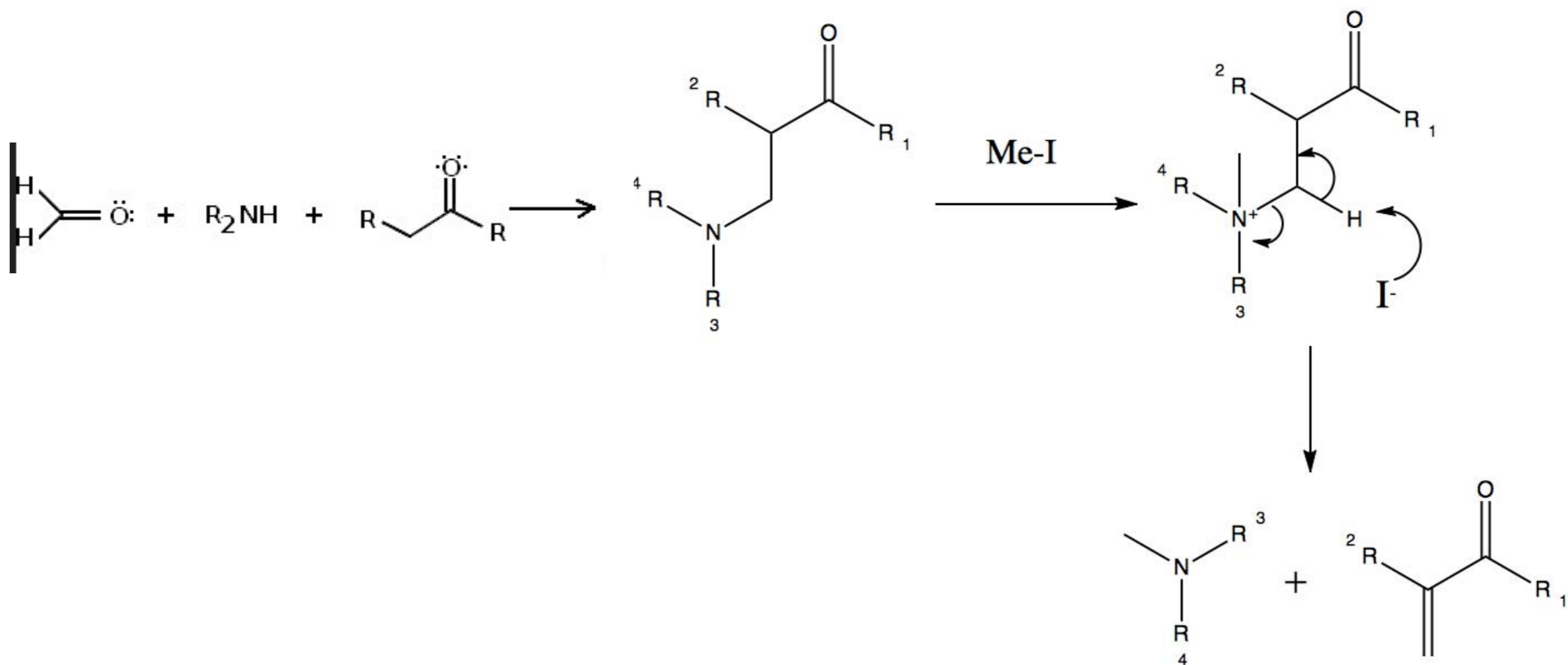
ammina 2^{aria}
(nucleofilo)

chetone
(elettrofilo debole)

β -amminochetone

UTILITA' SINTETICA DELLA MANNICH

Sintesi di composti carbonilici α - β -insaturi



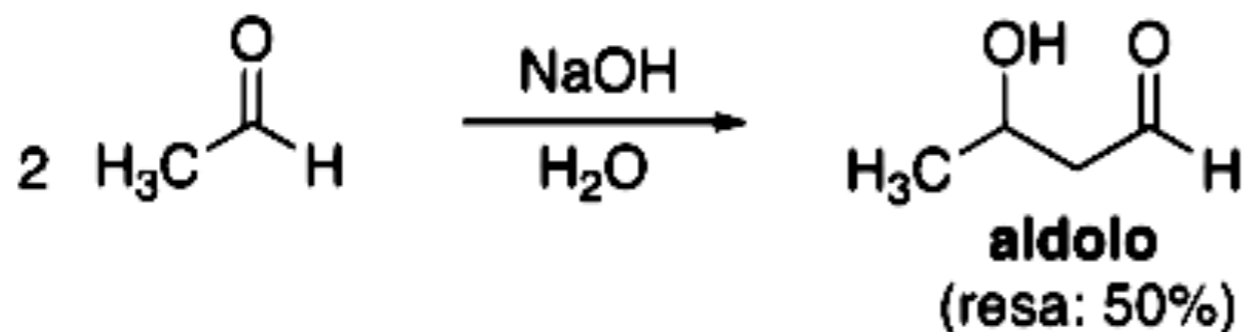
CONDENSAZIONE ALDOLICA (BASICA)

aldeide + aldeide + base → β-idrossialdeide

Condizione: l'aldeide deve avere H in α al carbonile!!

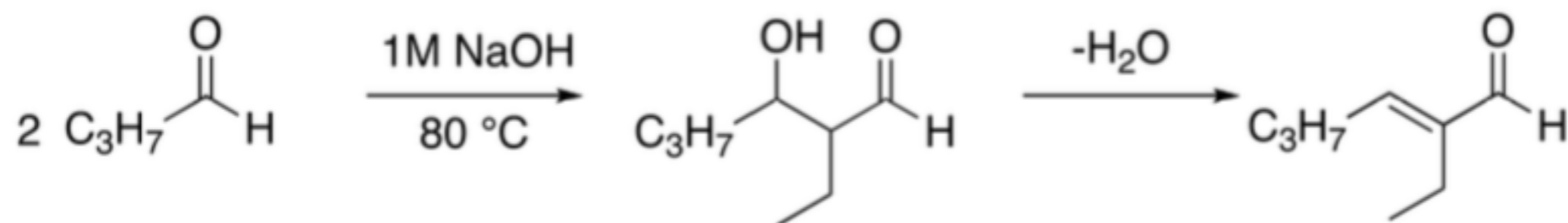
Reazione reversibile (equilibrio) ⇒ possibilità di retroaldolica

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



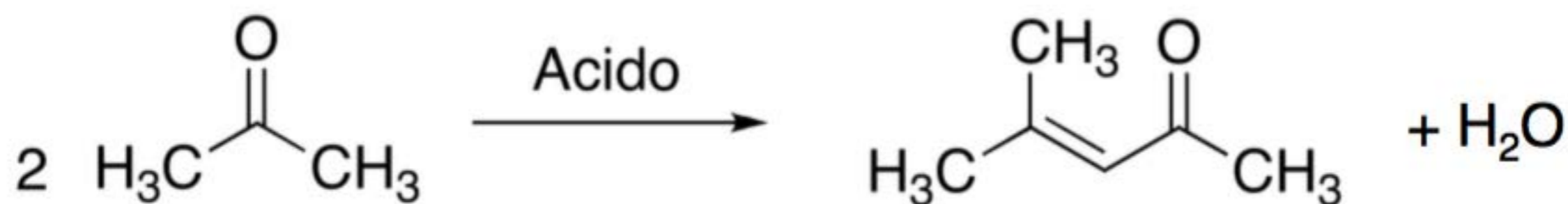
CONDENSAZIONE ALDOLICA (BASICA)

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



CONDENSAZIONE ALDOLICA (ACIDA)

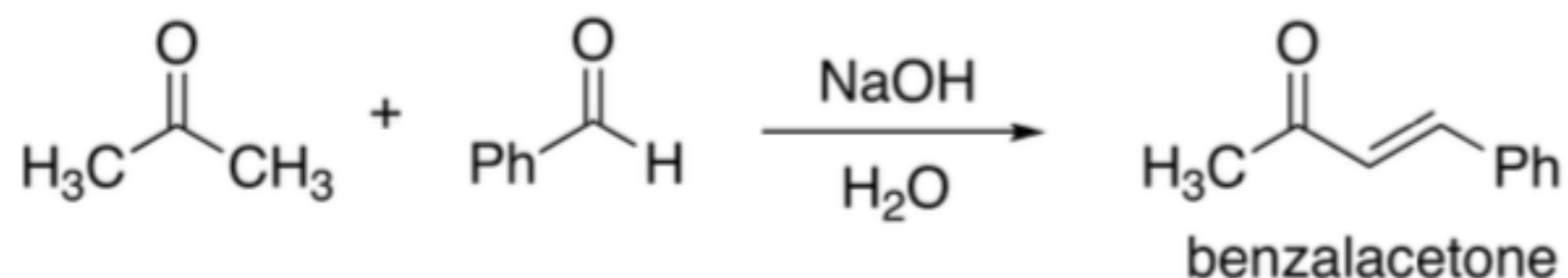
La condensazione aldolica può avvenire anche in ambiente acido: si ha la formazione dell'enolo



CONDENSAZIONE ALDOLICA INCROCIATA

aldeide/chetone 1 + aldeide non enolizzabile 2 \rightarrow β -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.

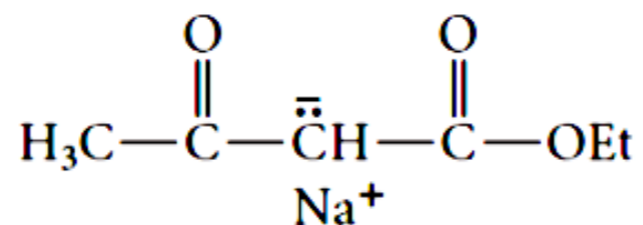


CONDENSAZIONE DI CLAISEN

estere + estere + base → acido → β-chetoestere

equilibrio iniziale spostato a sx

la formazione di

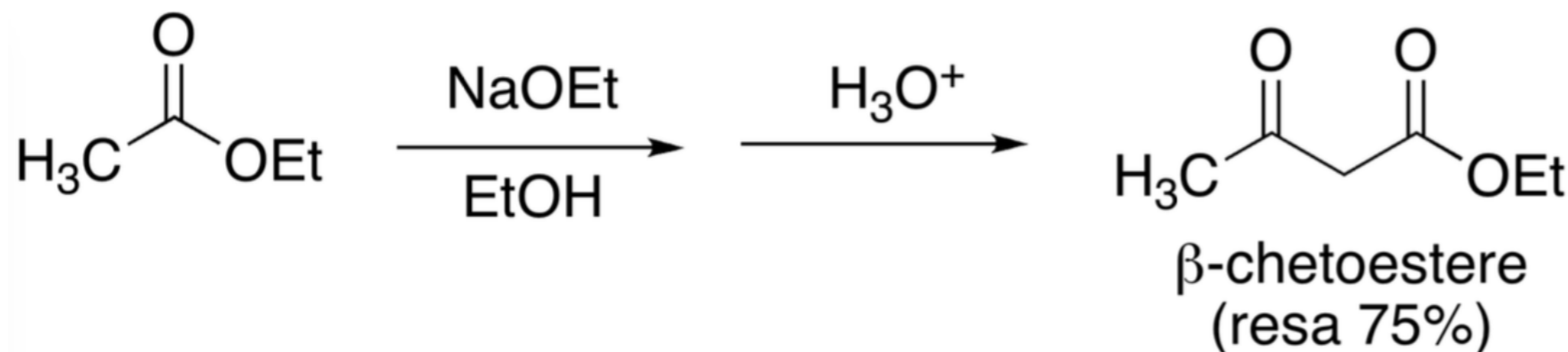


sposta l'equilibrio a dx

Condizioni:

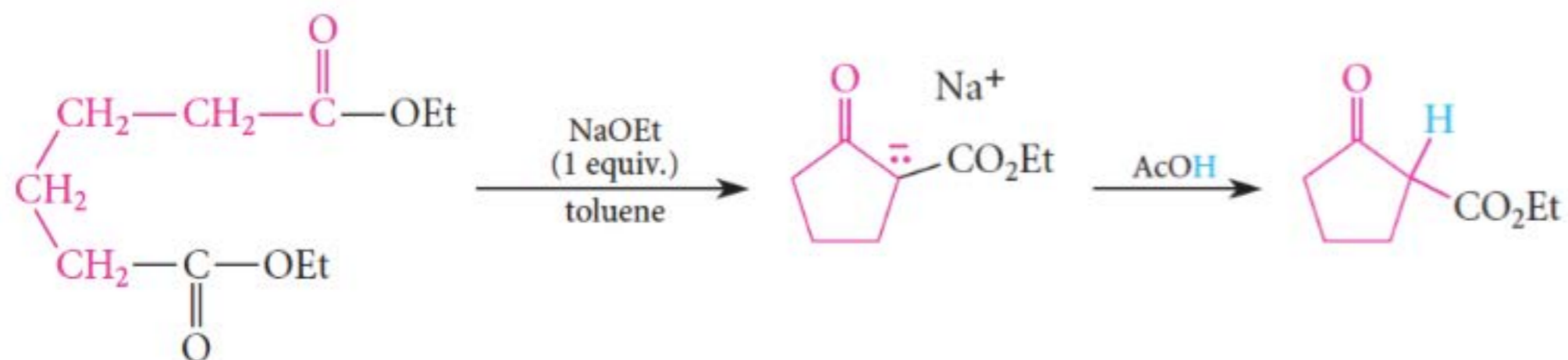
1 eqv di EtO^-

Il β-chetoestere ottenuto deve avere almeno 1 H in α



CONDENSAZIONE DI DIECKMANN

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

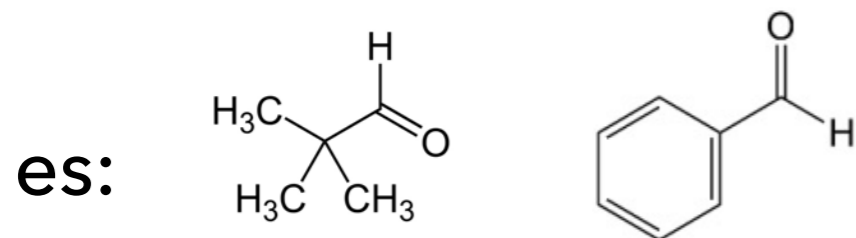


REAZIONE DI CANNIZZARO

CASO 1

Disproporzione di aldeidi non enolizzabili in ambiente basico

aldeide non enolizzabile = aldeide senza H in α



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

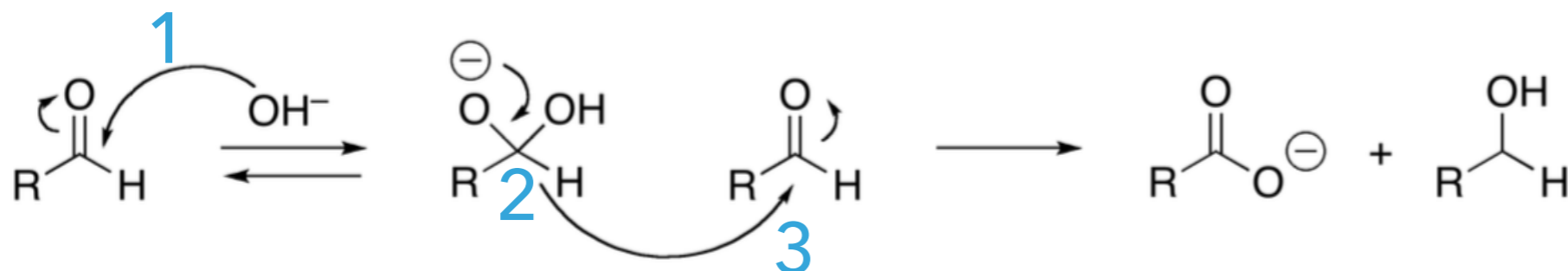
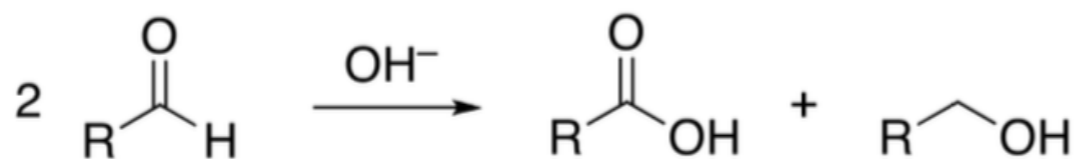
acido carbossilico = forma ossidata

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. 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 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**.



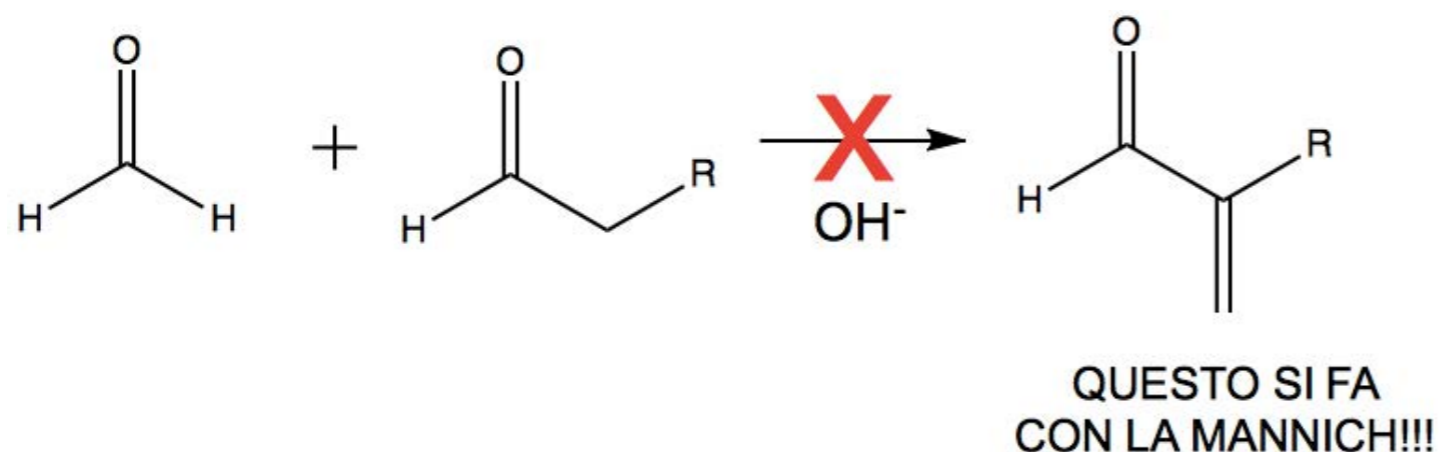
REAZIONE DI CANNIZZARO

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 β -idrossialdeide né dà il prodotto di disidratazione α,β -insaturo!!

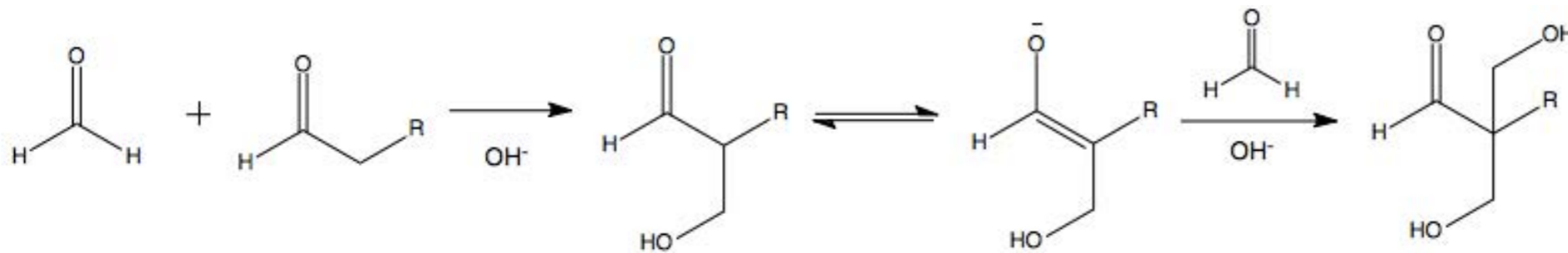
NB: Dato che la formaldeide tende a ossidarsi, si avrà come unico prodotto di ossidazione l'acido formico e l'altra aldeide si ridurrà al alcol \Rightarrow reazione selettiva



REAZIONE DI CANNIZZARO

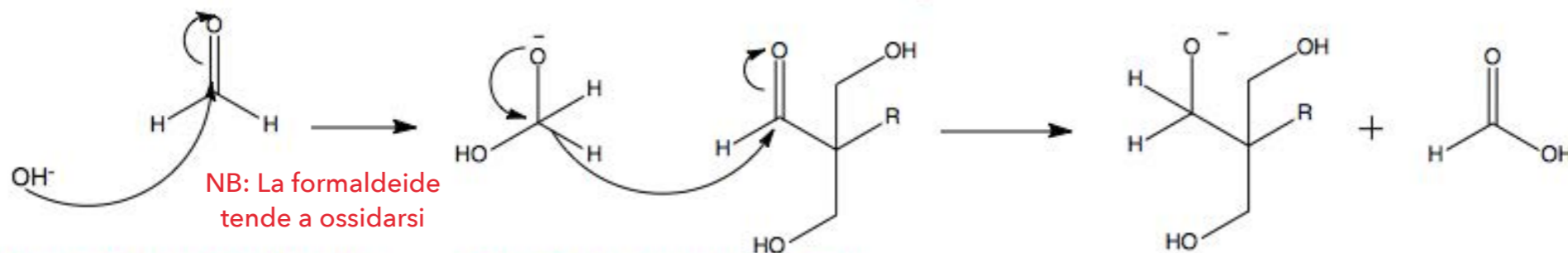
Meccanismo:

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

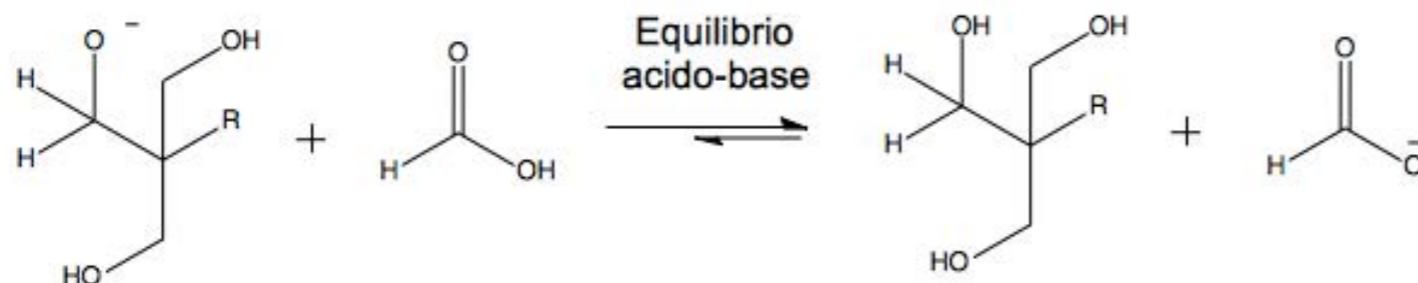
Non ci sono più H in alfa!



NB: La formaldeide tende a ossidarsi

Attacco del nucleofilo sulla formaldeide

SN: l'idruro esce e attacca l'aldeide senza H in alfa



Alcol

Acido formico

ESERCIZI SULLE REAZIONI VISTE

Sintetizzare:

