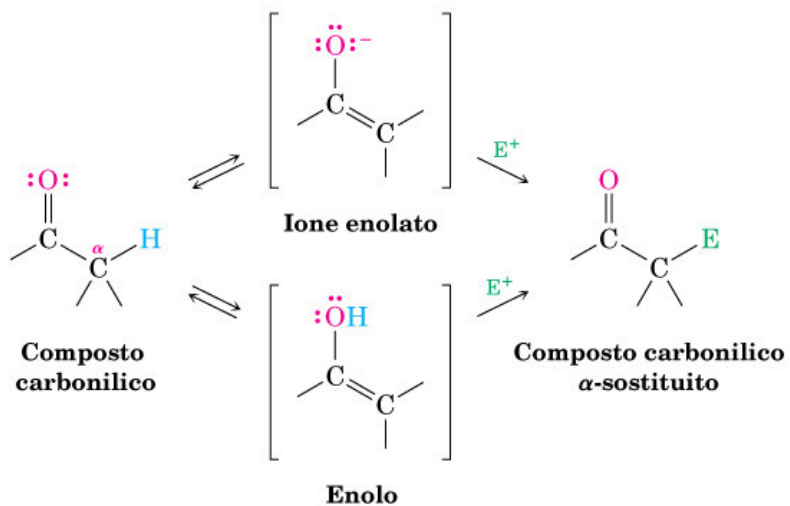
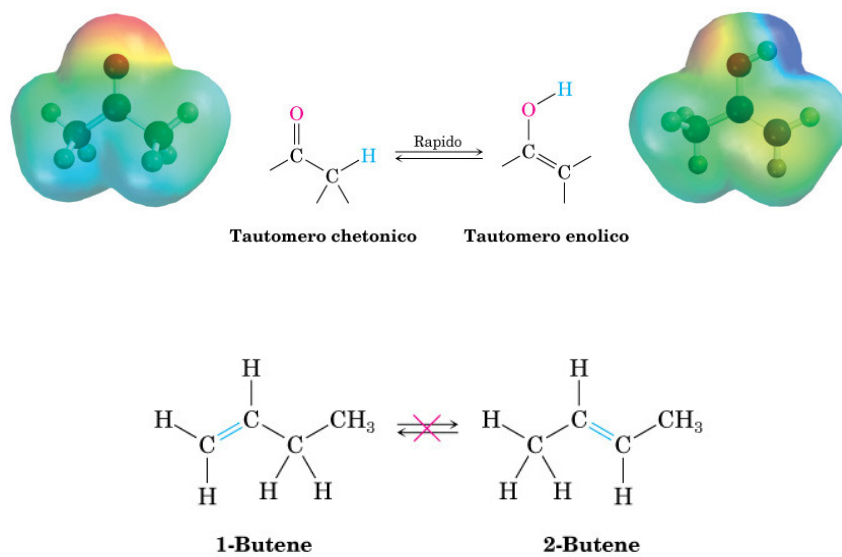


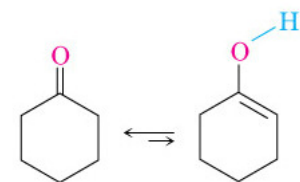
Carbonili: α -sostituzione



Carbonili: α -sostituzione

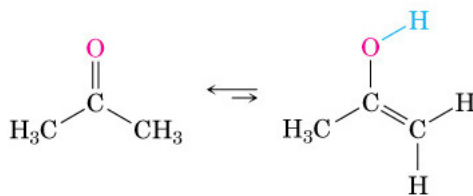


Carbonili: α -sostituzione



99.999 9% 0.000 1%

Cicloesanoone

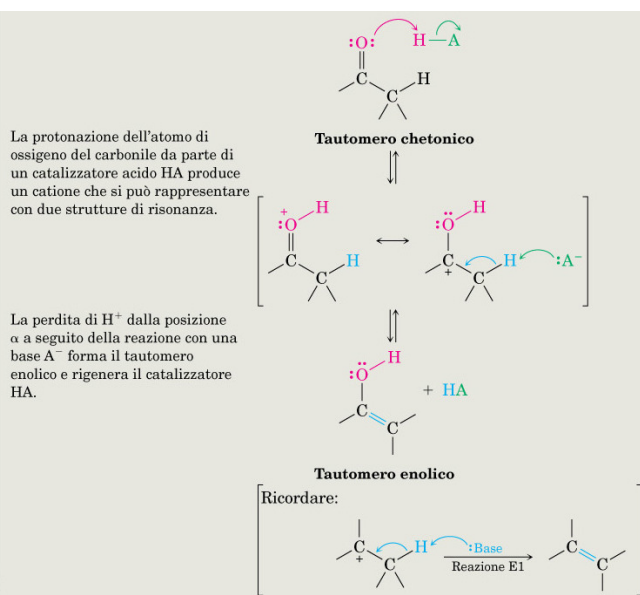


99.999 999 9% 0.000 000 1%

Acetone

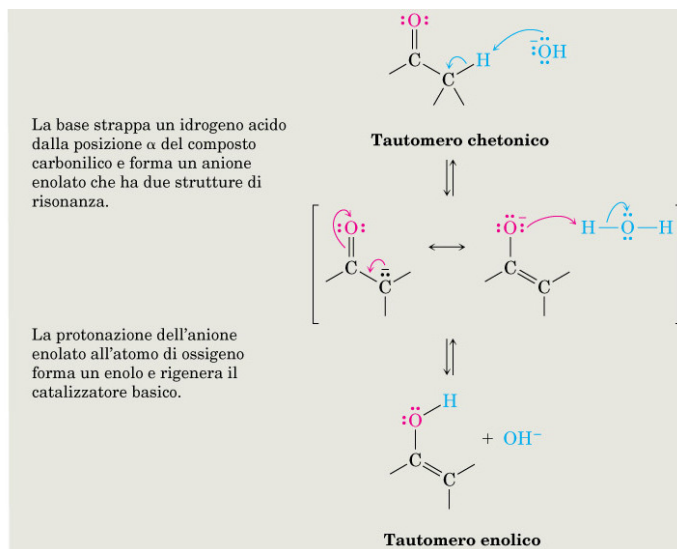
Carbonili: α -sostituzione

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.

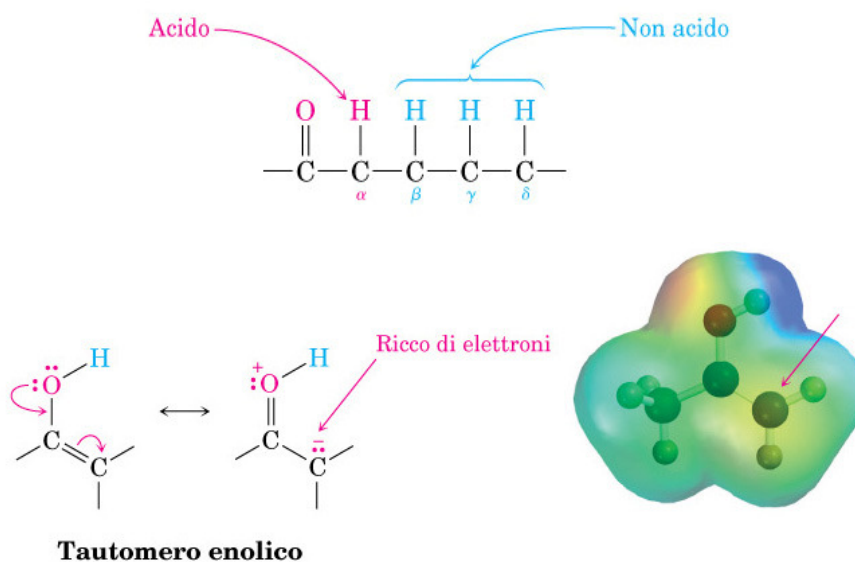


Carbonili: α -sostituzione

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.



Carbonili: α -sostituzione



Gli enoli sono nucleofili più reattivi degli alcheni

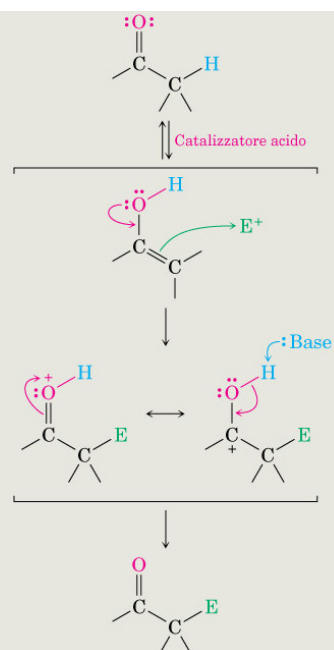
Carbonili: α -sostituzione

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

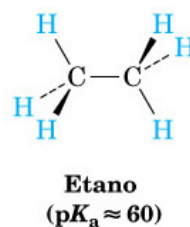
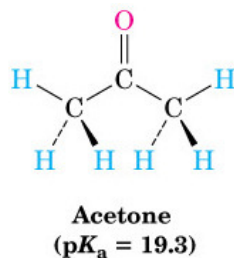
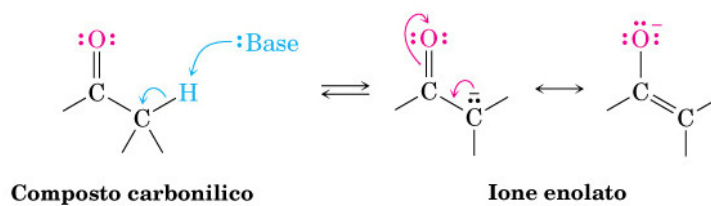
La formazione dell'enolo acido-catalizzata avviene con il meccanismo consueto.

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.

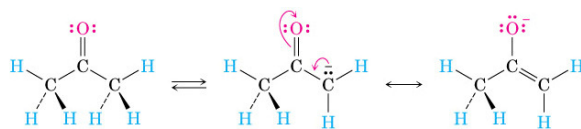
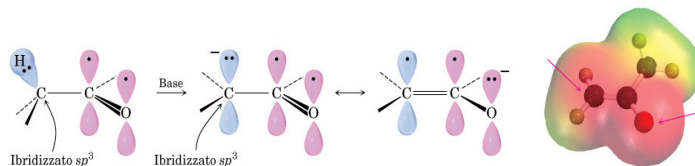


Acidità dei composti carbonilici



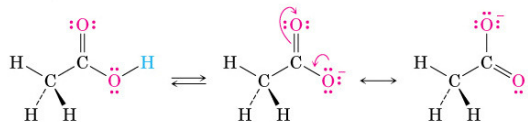
Acidità dei composti carbonilici

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
($pK_a = 19.3$)

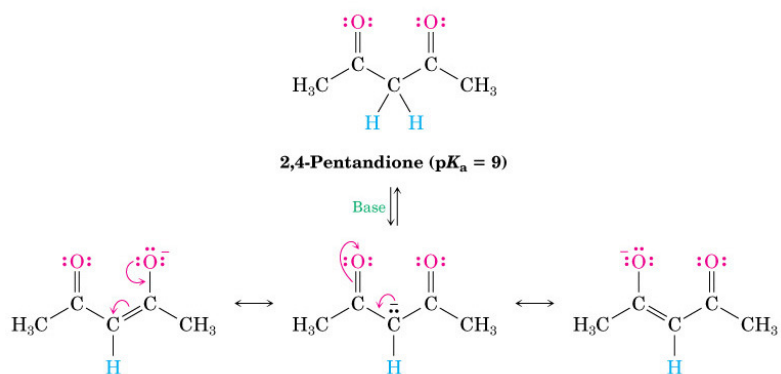
Forme di risonanza non equivalenti



Acido acetico
($pK_a = 4.75$)

Forme di risonanza equivalenti

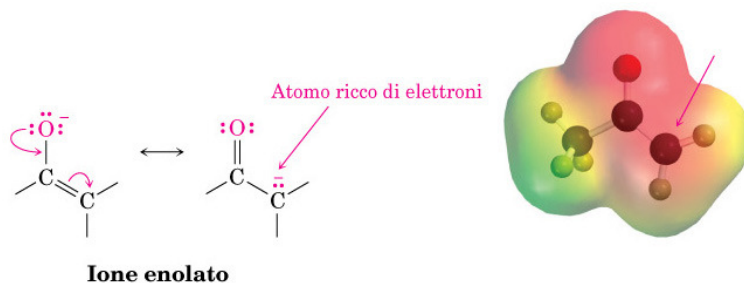
Acidità dei composti carbonilici



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

Base

Reattività degli ioni enolato

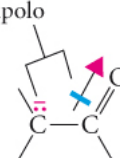


Spesso gli enoli non si riescono a isolare ma vengono prodotti come intermedi.

Gli enolati al contrario possono essere ottenuti puri

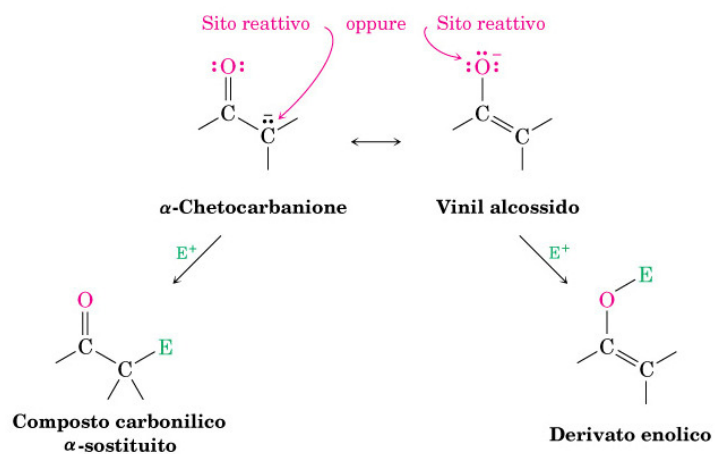
Gli enolati sono anche più reattivi e migliori nucleofili

interazione favorevole carica-dipolo

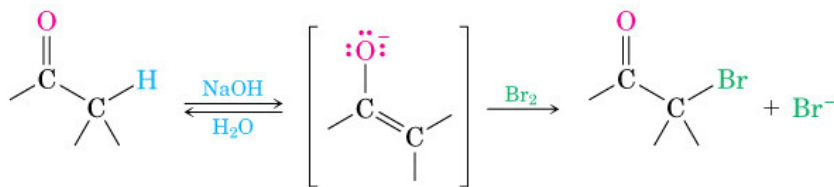


Reattività degli ioni enolato

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

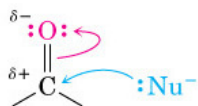


alogenazione

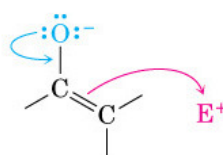


alchilazione

Reazioni di condensazione



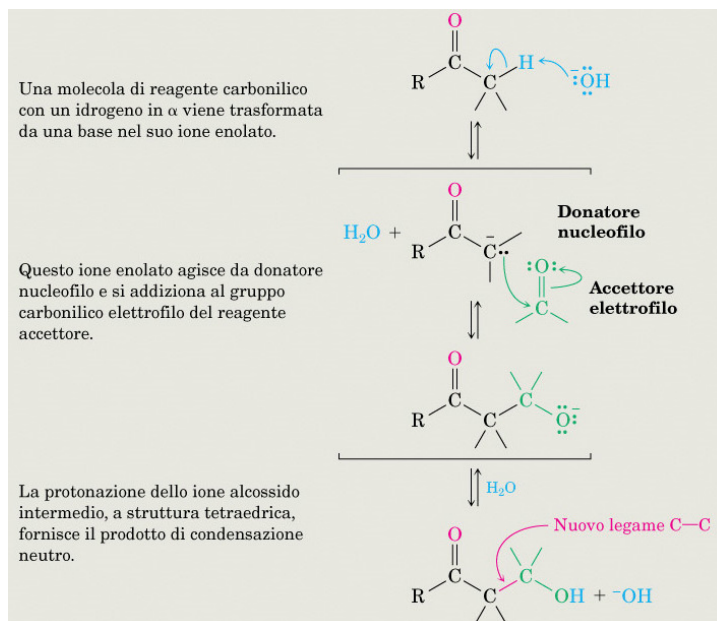
Il gruppo carbonilico elettrofilo viene attaccato da nucleofili



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.



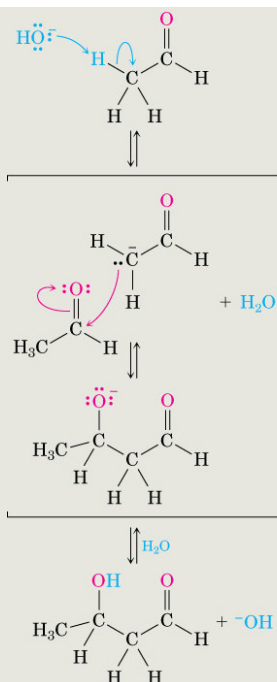
Reazioni di condensazione

La reazione aldolica, una tipica condensazione carbonilica.

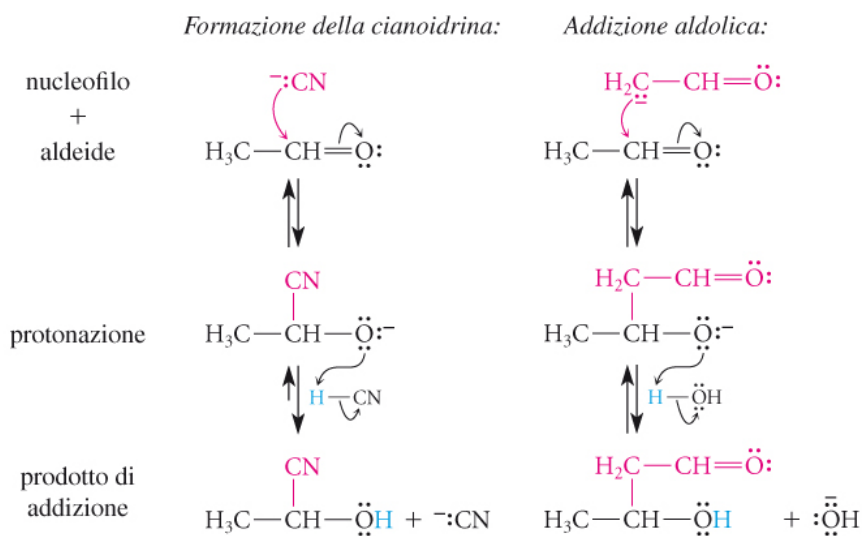
La base strappa un atomo di idrogeno acido dal C- α di una molecola di aldeide fornendo uno ione enolato stabilizzato per risonanza.

Lo ione enolato reagisce con una seconda molecola di aldeide, in una reazione di additione 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.

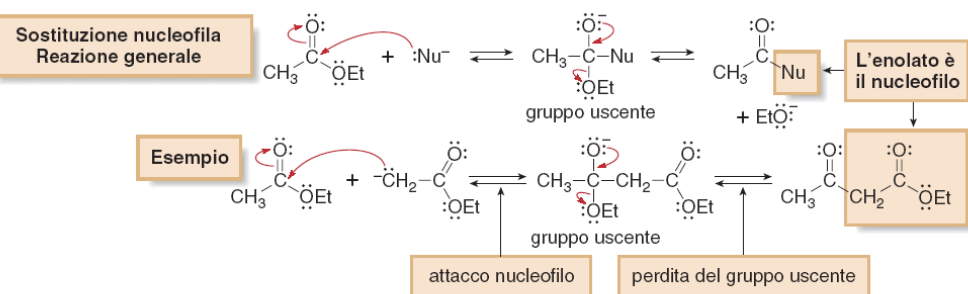


Reazioni di condensazione



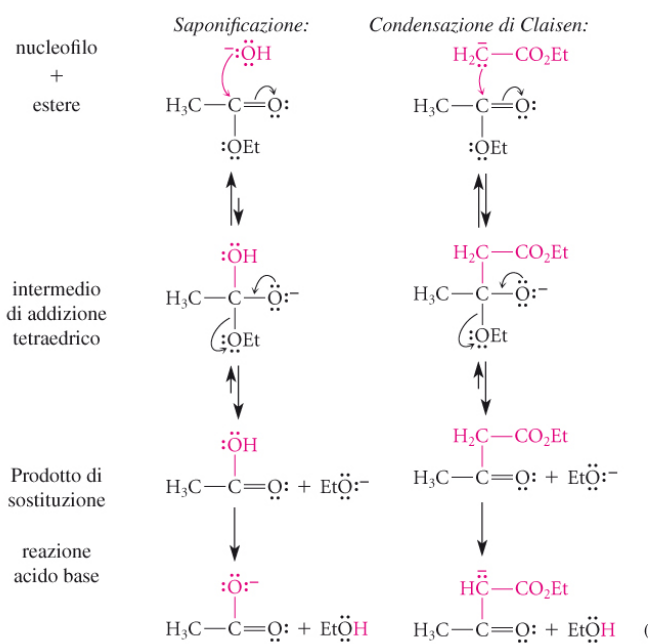
Reazioni di condensazione

Condensazione di Claisen

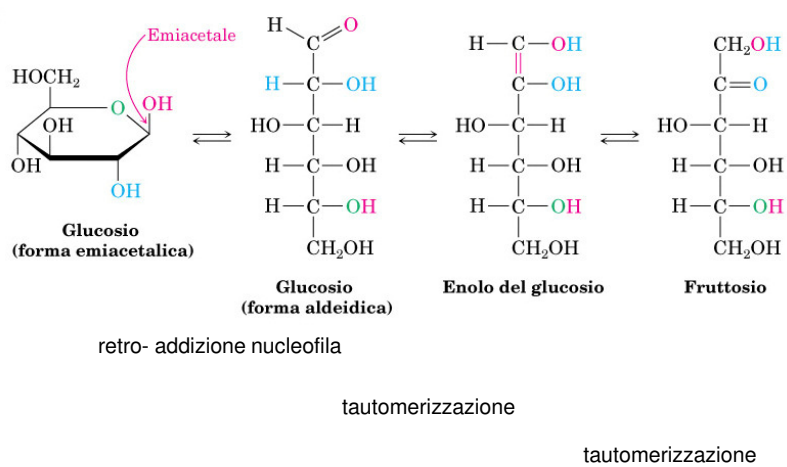


- Gli esteri reagiscono attraverso sostituzioni nucleofile. Nella reazione di Claisen, l'enolato è il nucleofilo che si aggiunge al gruppo carbonilico.

Reazioni di condensazione



Composti carbonilici e metabolismo

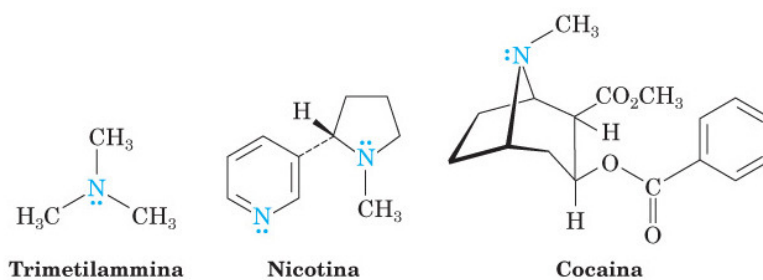


Ammine

derivati organici dell'ammoniaca NH_3

così come gli eteri sono i derivati organici dell'acqua

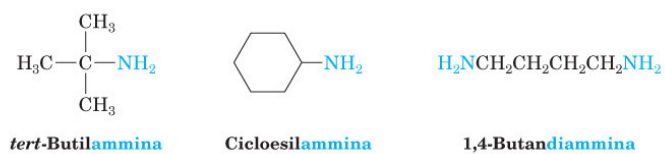
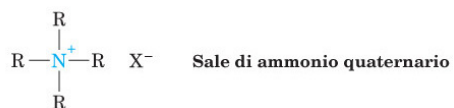
Presenti nel regno vegetale e animale



Ammine: nomenclatura



Primario, secondario, terziario hanno un significato diverso



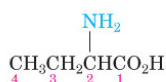
Sostituente alchilico + suffisso ammina

Ammine: nomenclatura

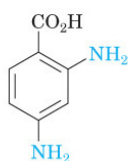
oppure: alcan(o)ammina



4,4-Dimetilcicloesammina



Acido 2-aminobutanoico



Acido 2,4-diamminobenzoico



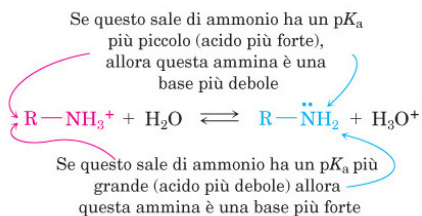
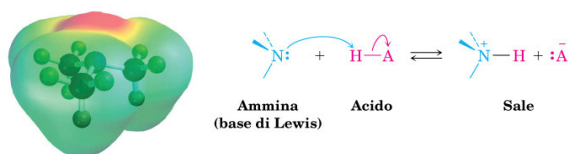
4-Ammio-2-butanone

Composti polifunzionali: sostituyente amminico della molecola di base

Ammine: basicità

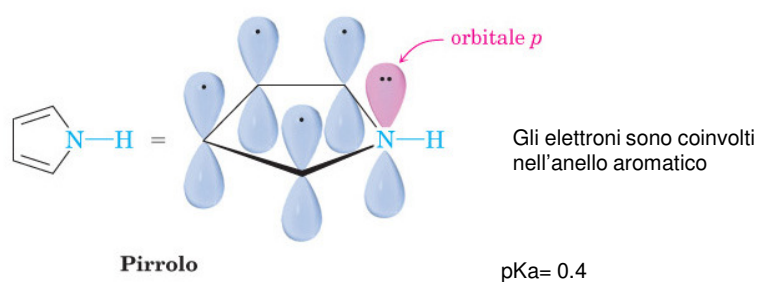
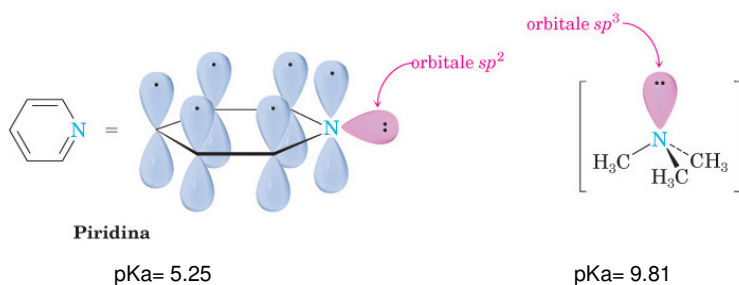
La chimica delle ammine è dominata dal doppietto elettronico libero

Sono composti sia basici che nucleofili



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

Ammine: basicità



Ammine: basicità

Le ammidi non sono basiche né nucleofile

