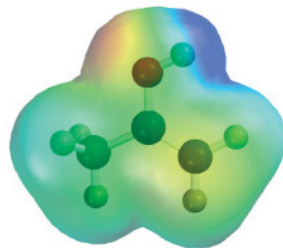
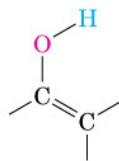
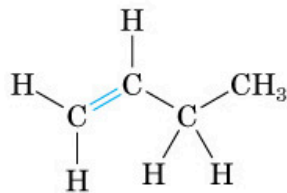


Rapido

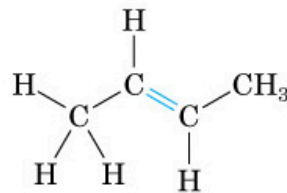


Tautomero chetonico

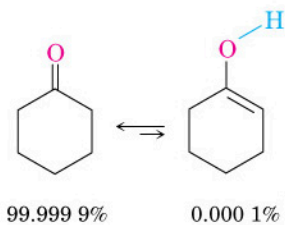
Tautomero enolico



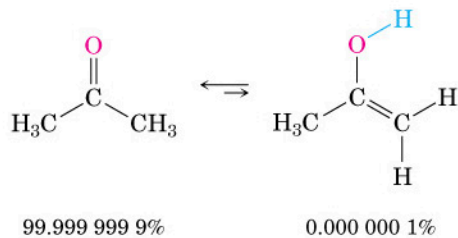
1-Butene



2-Butene



Cicloesanone

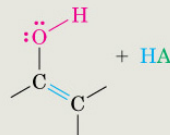
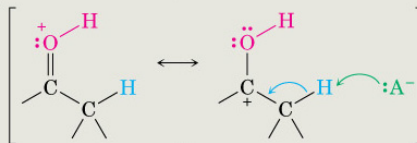
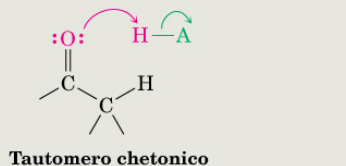


Acetone

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 α per dare l'enolo.

La protonazione dell'atomo di ossigeno del carbonile da parte di un catalizzatore acido HA produce un catione che si può rappresentare con due strutture di risonanza.

La perdita di H^+ dalla posizione α a seguito della reazione con una base A^- forma il tautomero enolico e rigenera il catalizzatore HA.



Tautomero enolico

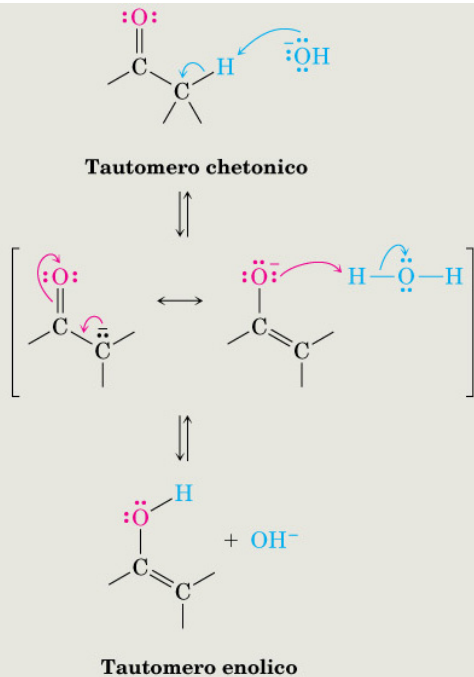
Ricordare:

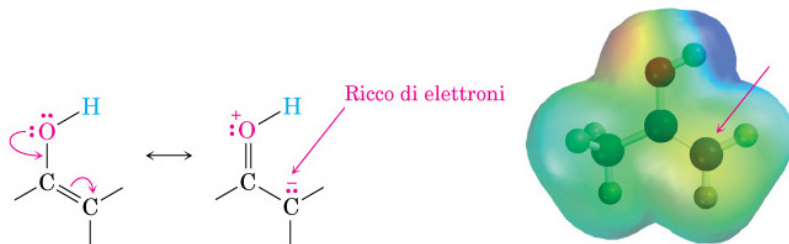
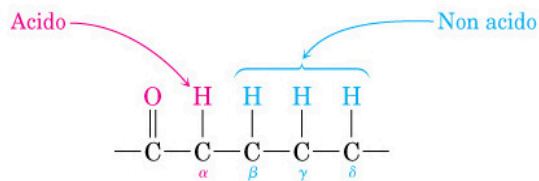


Formazione di un enolo base-catalizzata. Lo ione enolato intermedio, ibrido di risonanza di due forme, può essere protonato sia al carbonio, così da rigenerare il tautomero chetonico, sia all'ossigeno, dando il tautomero enolico.

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

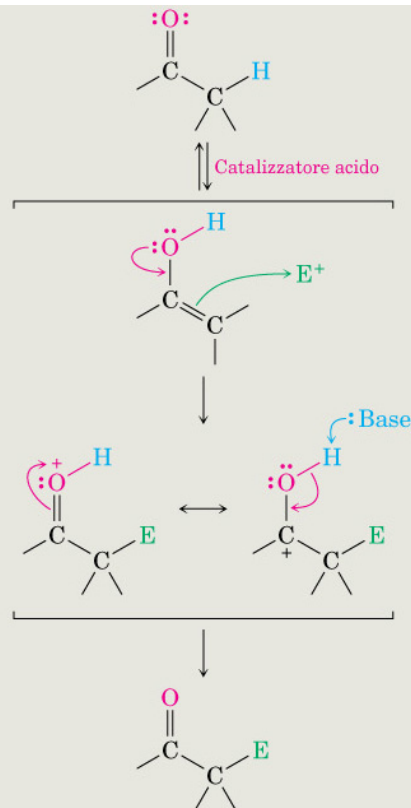
MECCANISMO:

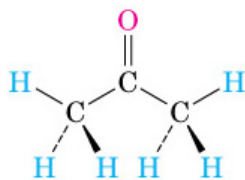
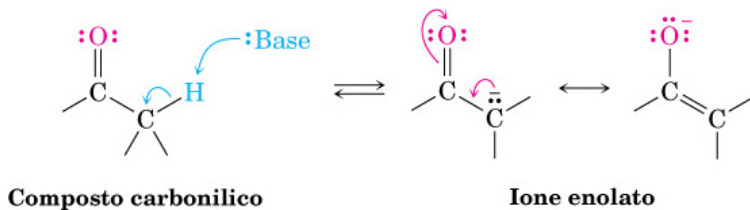
Reazione di α -sostituzione al carbonile. Il catione formatosi in un primo tempo perde H^+ e rigenera un composto carbonilico.

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

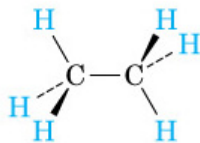
Una coppia di elettroni dell'atomo di ossigeno dell'enolo attacca un elettrofilo (E^+), forma un nuovo legame e genera un intermedio cationico stabilizzato dalla risonanza tra due forme.

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



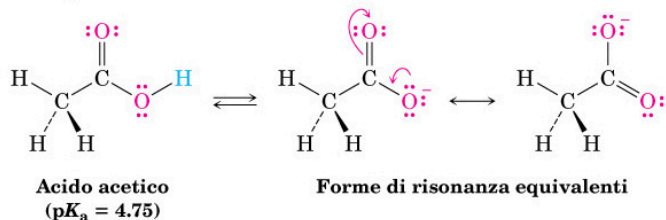
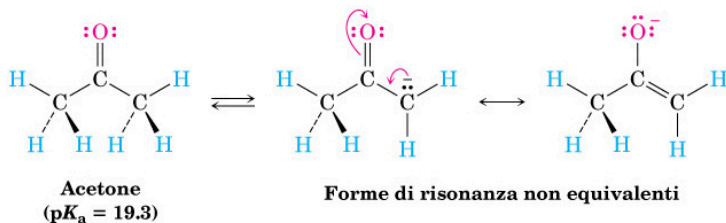
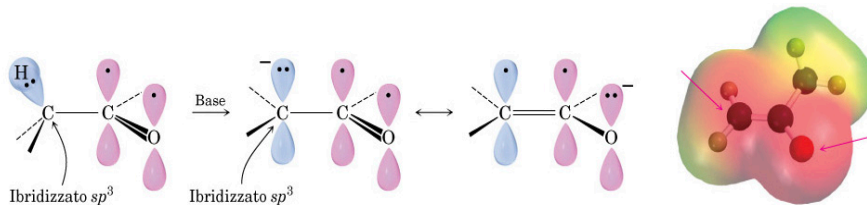


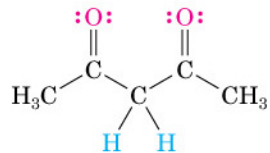
Acetone
($\text{p}K_{\text{a}} = 19.3$)



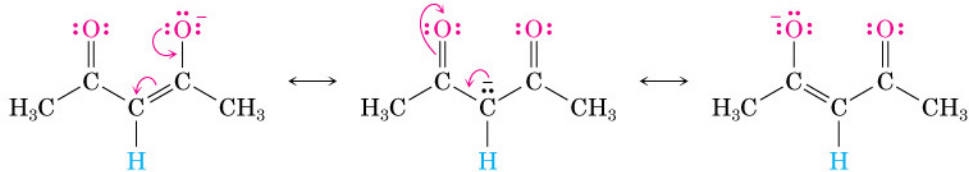
Etano
($\text{p}K_{\text{a}} \approx 60$)

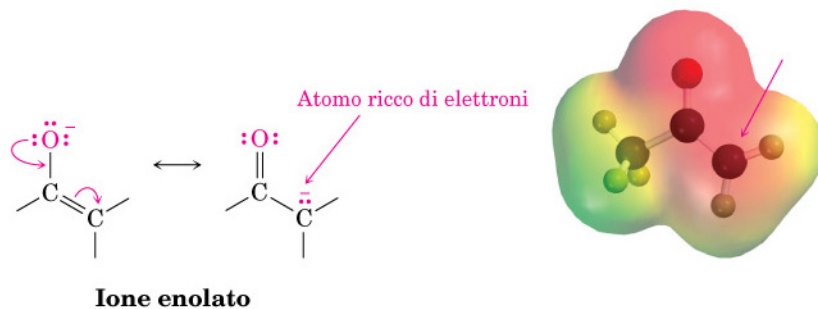
Meccanismo di formazione di uno ione enolato per strappo di un protone da un composto carbonilico. Lo ione enolato è stabilizzato per risonanza, e la carica negativa (rosso) è condivisa dall'ossigeno e dal carbonio in α , come indicato dalla mappa di potenziale elettrostatico.





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



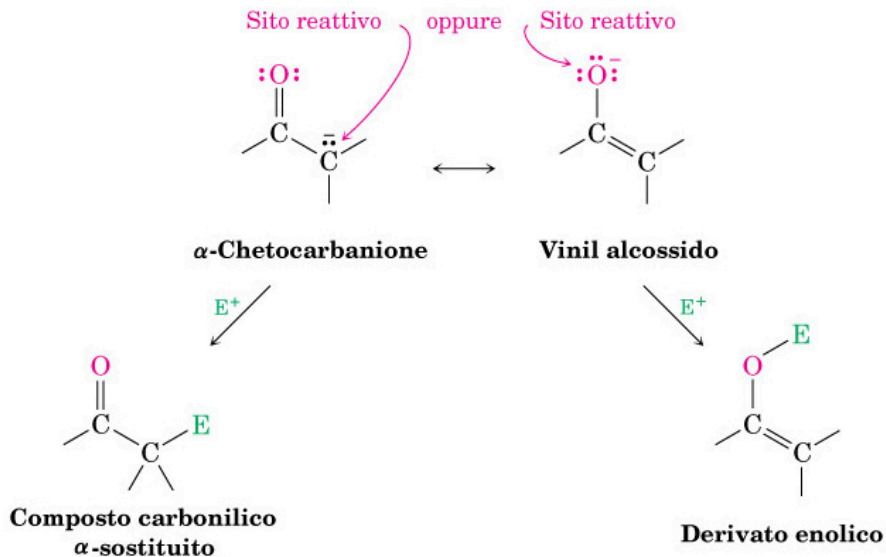


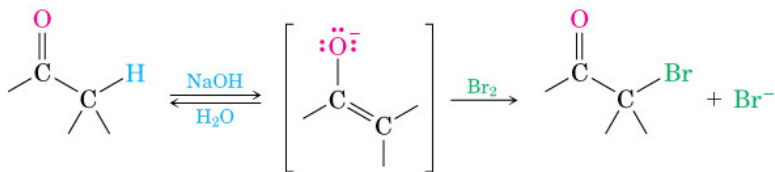
Spesso gli enoli non si riescono a isolare ma vengono prodotti come intermedi.

Gli enolati al contrario possono essere ottenuti puri

Gli enolati sono anche più reattivi e migliori nucleofili

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.

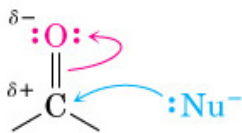




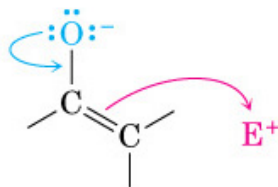
alogenazione



alchilazione



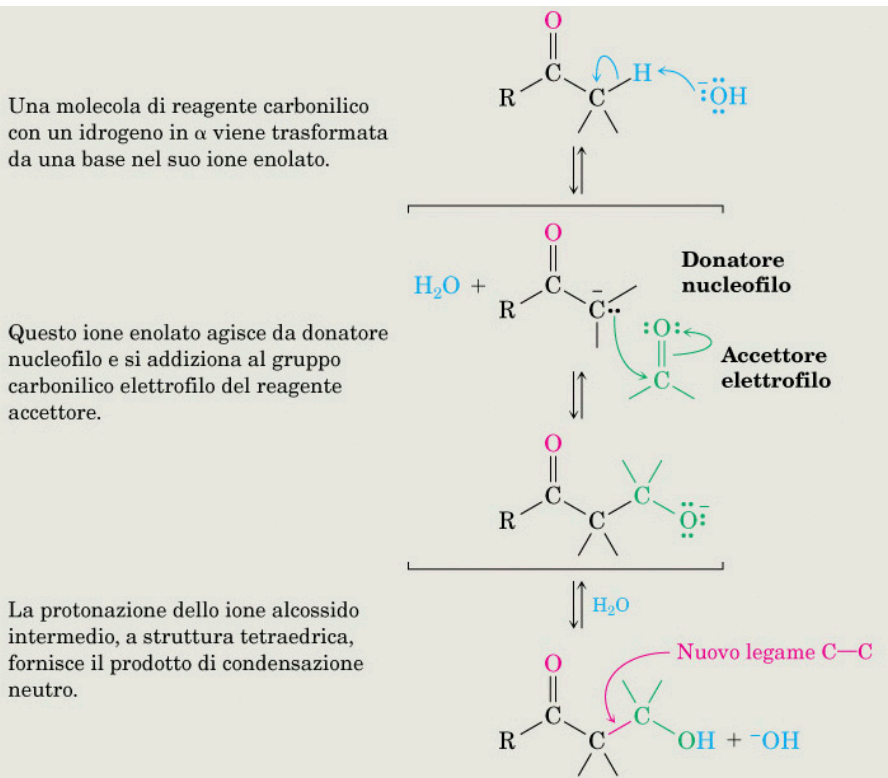
**Il gruppo carbonilico elettrofilo
viene attaccato da nucleofili**



**Lo ione enolato nucleofilo
attacca elettrofili**

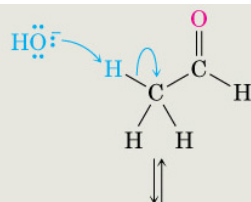
Reazioni di condensazione

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

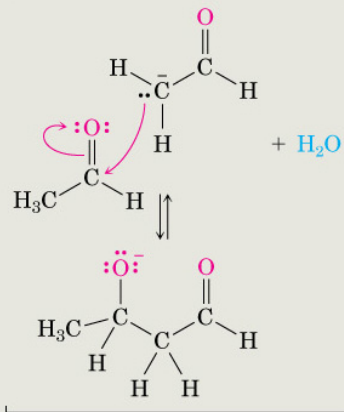


La reazione aldolica, una tipica condensazione carbonilica.

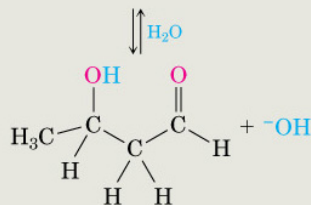
La base strappa un atomo di idrogeno acido dal C- α di una molecola di aldeide fornendo uno ione enolato stabilizzato per risonanza.



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



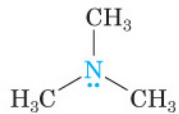
Dalla protonazione dello ione alcossido intermedio si forma il composto aldolico neutro e si rigenera il catalizzatore basico.



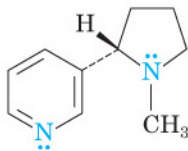
derivati organici dell' ammoniaca NH_3

così come gli eteri sono i derivati organici dell' acqua

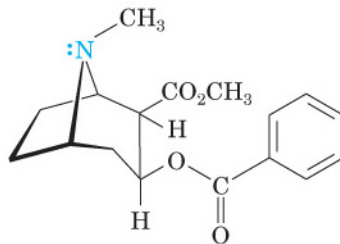
Presenti nel regno vegetale e animale



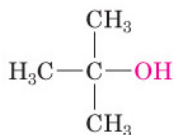
Trimetilammina



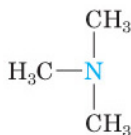
Nicotina



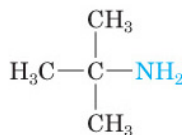
Cocaina



Alcol *tert*-butilico
(alcol terziario)

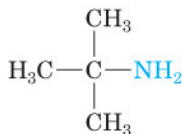
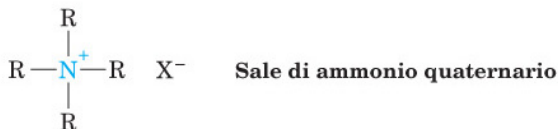


Trimetilammina
(ammina terziaria)



tert-Butilammina
(ammina primaria)

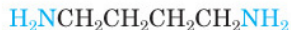
Primario, secondario, terziario hanno un significato diverso



tert-Butilammina



Cicloesilammina



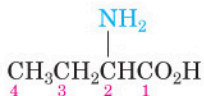
1,4-Butandiammina

Sostituente alchilico + suffisso ammina

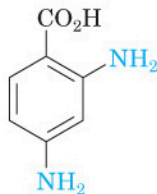
oppure: alcan(o)ammina



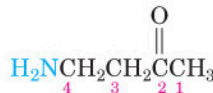
4,4-Dimetilcicloesanaammina



Acido **2-ammino**butanoico



Acido **2,4-diammino**benzoico

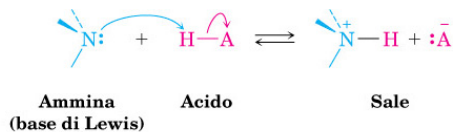
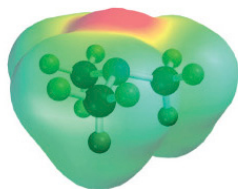


4-Ammino-2-butanone

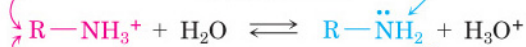
Composti polifunzionali: sostituente amminico della molecola di base

La chimica delle ammine è dominata dal doppietto elettronico libero

Sono composti sia basici che nucleofili

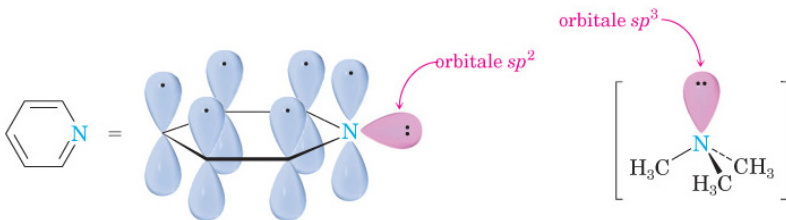


Se questo sale di ammonio ha un pK_a più piccolo (acido più forte), allora questa ammina è una base più debole



Se questo sale di ammonio ha un pK_a più grande (acido più debole) allora questa ammina è una base più forte

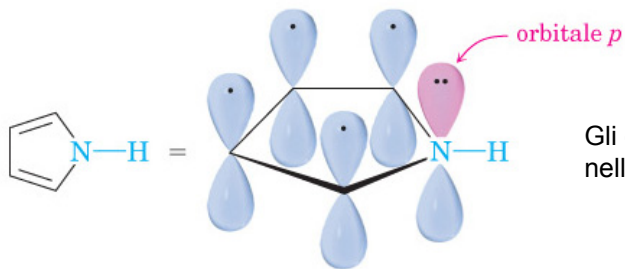
Sono basi più forti degli alcoli, degli eteri e dell'acqua



Piridina

pKa= 5.25

pKa= 9.81

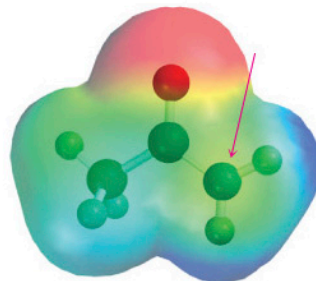
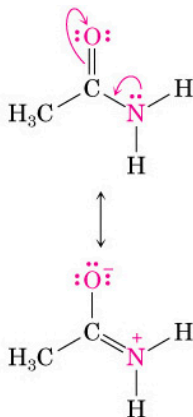
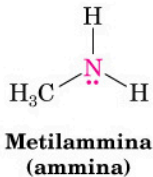
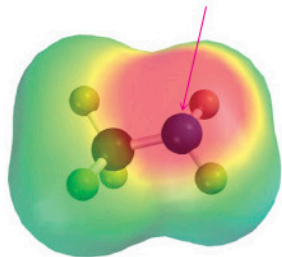


Pirrolo pKa= 0.4

Gli elettroni sono coinvolti nell' anello aromatico

Ricorda le pKa sono riferite agli acidi coniugati $R-NH_3^+$

Le ammidi non sono basiche né nucleofile



Acetammide
(ammide)

