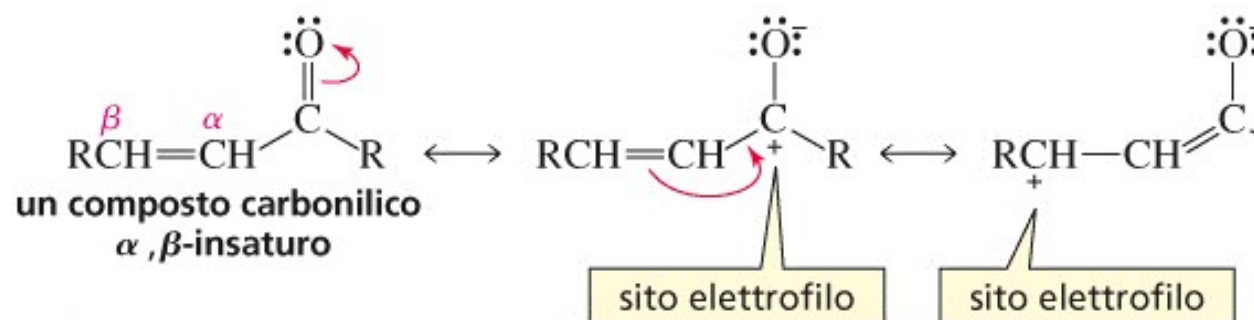


Composti carbonilici α,β insaturi

Addizione coniugata

I composti carbonilici α,β insaturi contengono un gruppo vinilico nelle posizioni 2,3 rispetto al carbonio carbonilico

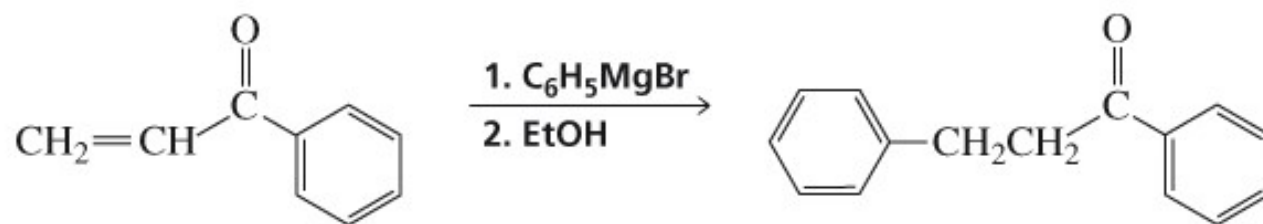
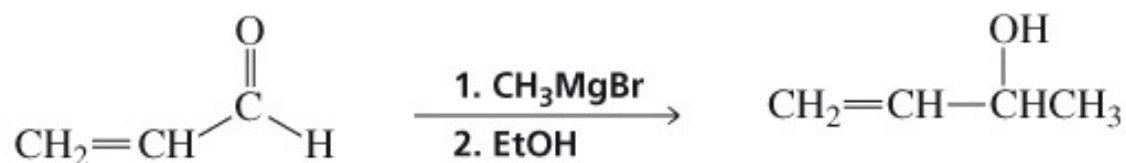
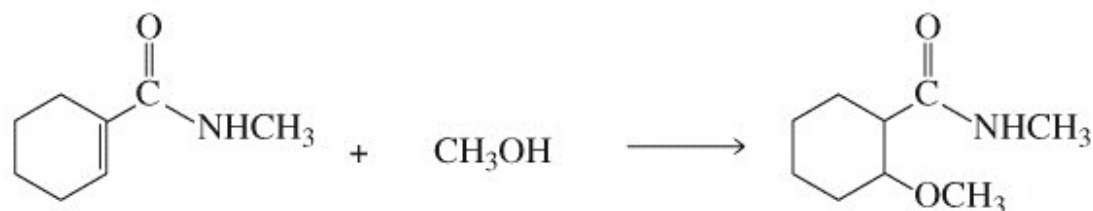
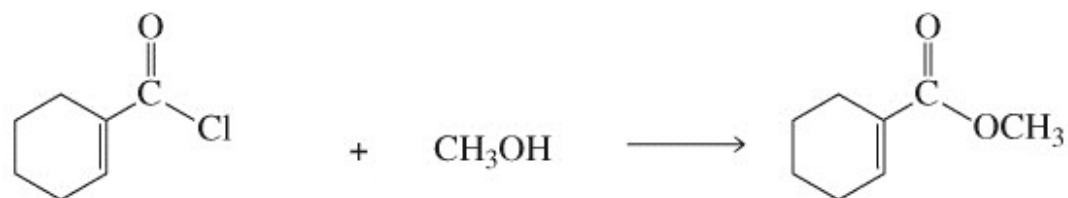


Il gruppo vinilico ed il gruppo carbonilico si influenzano reciprocamente formando un'unico orbitale molecolare: il carbonile diviene meno elettrofilo, mentre il vinile assume carattere di elettrofilo (al carbonio β).

La reattività è determinata dalla stabilità del gruppo carbonilico e dalle caratteristiche del nucleofilo.

Composti carbonilici α,β insaturi

Addizione coniugata

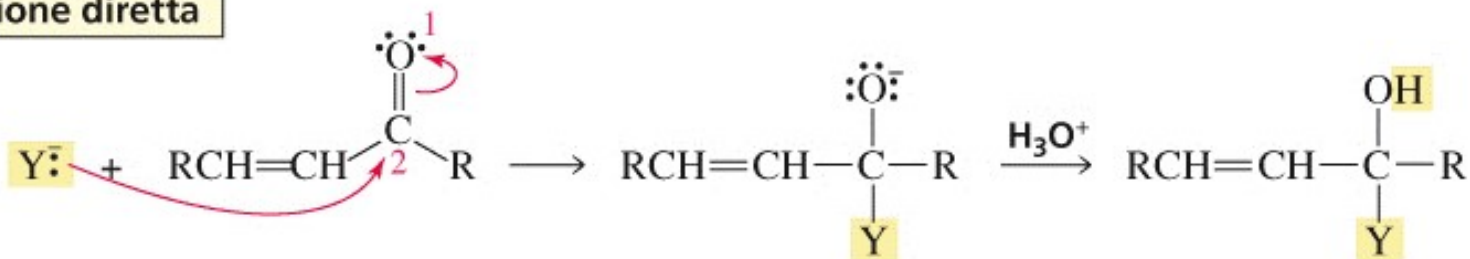


La reazione è influenzata sia dalla struttura del composto α,β insaturo che dalla natura del nucleofilo

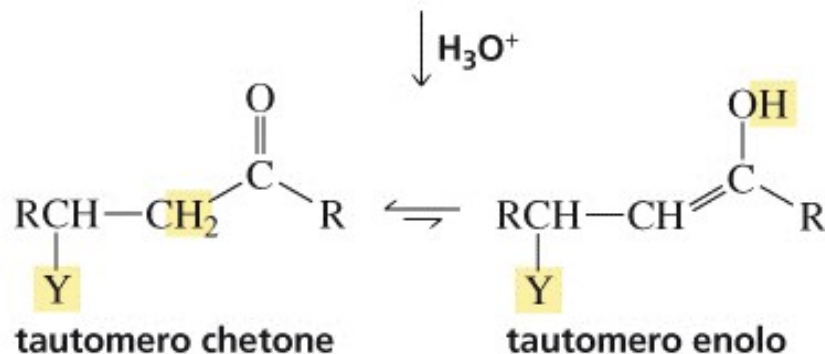
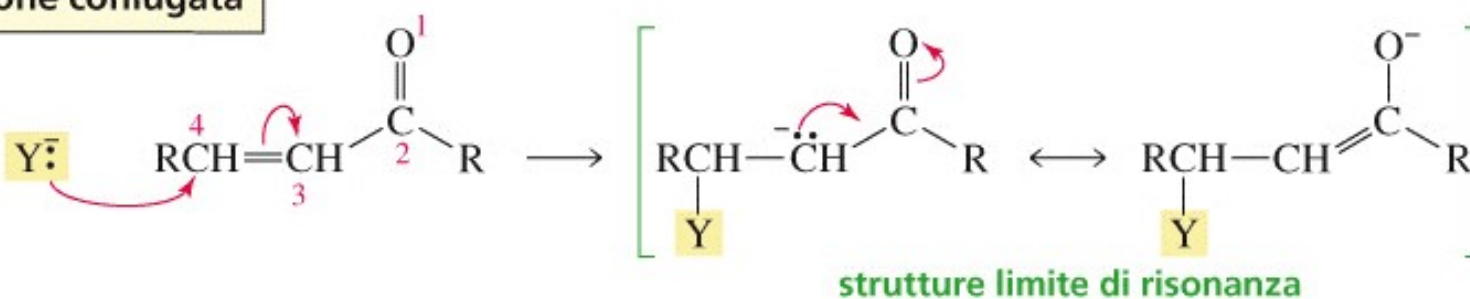
Addizione coniugata

Composti carbonilici α,β insaturi

addizione diretta

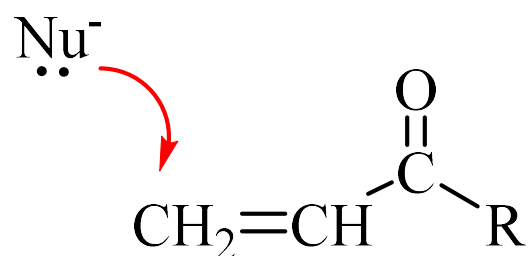
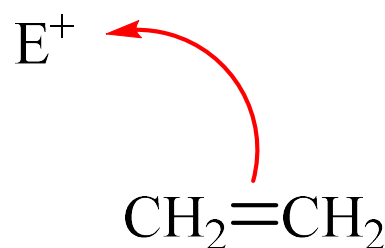


addizione coniugata



Addizione coniugata

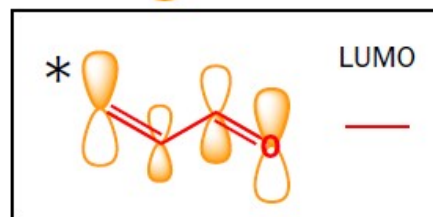
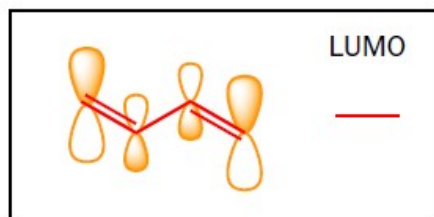
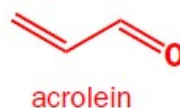
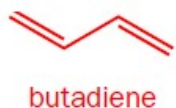
Alcheni vs α,β -insaturi



Nell'addizione coniugata la reattività del gruppo vinilico viene completamente invertita: se il doppio legame è normalmente un nucleofilo, diventa un elettrofilo nei composti α,β insaturi.

Addizione coniugata

Alcheni vs α,β -insaturi



Le formule di risonanza, come abbiamo visto, suggeriscono che nei composti α,β -insaturi il C in posizione β può essere un elettrofilo.

Quali sono le ragioni reali. La coniugazione crea orbitali HOMO e LUMO con differenza di energia minore rispetto ad un alchene.

La presenza dell'atomo di ossigeno (elettro negativo), abbassa l'energia complessiva degli orbitali.

Il LUMO dei composti α,β insaturi ha un'energia sufficientemente bassa per reagire con nucleofili, e il coefficiente più grande è sul C in posizione β (il secondo più grande è sul C carbonilico)

Addizione coniugata

Addizione 1,4 vs addizione 1,2

Il prodotto della reazione è controllato da 3 fattori:

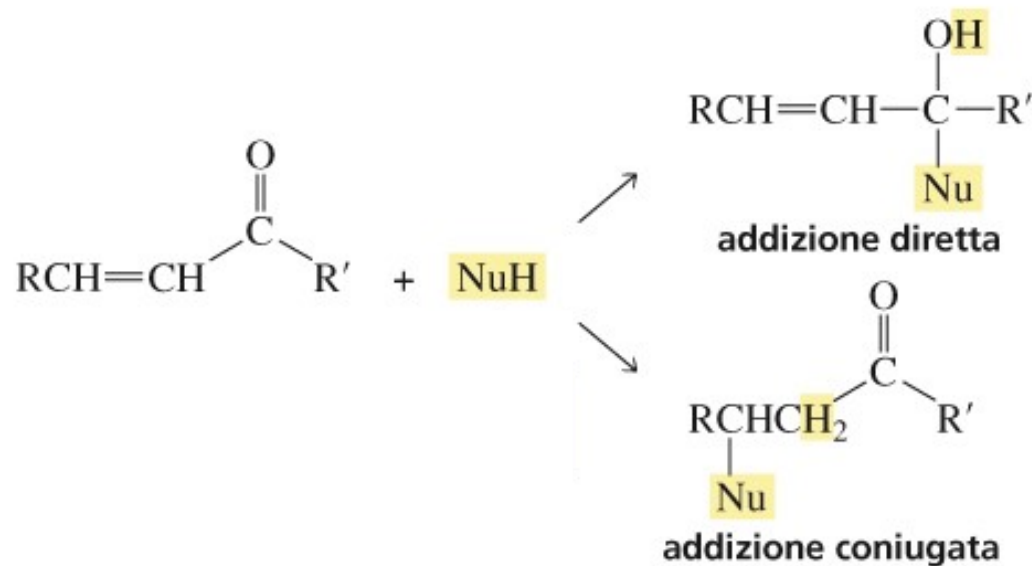
1. **Le condizioni di reazione**
2. **La natura del derivato carbonilico α,β -insaturo**
3. **Il tipo di nucleofilo**

Per analizzare in dettaglio questi fattori dobbiamo partire da due punti:

- Il prodotto 1,4 è più stabile perchè si preserva il doppio legame C=O che è più stabile (369 KJ/mol) del doppio legame C=C (280 KJ/mol)
- Il carbonio carbonilico viene attaccato più velocemente perchè possiede una carica parziale positiva maggiore.

Addizione coniugata

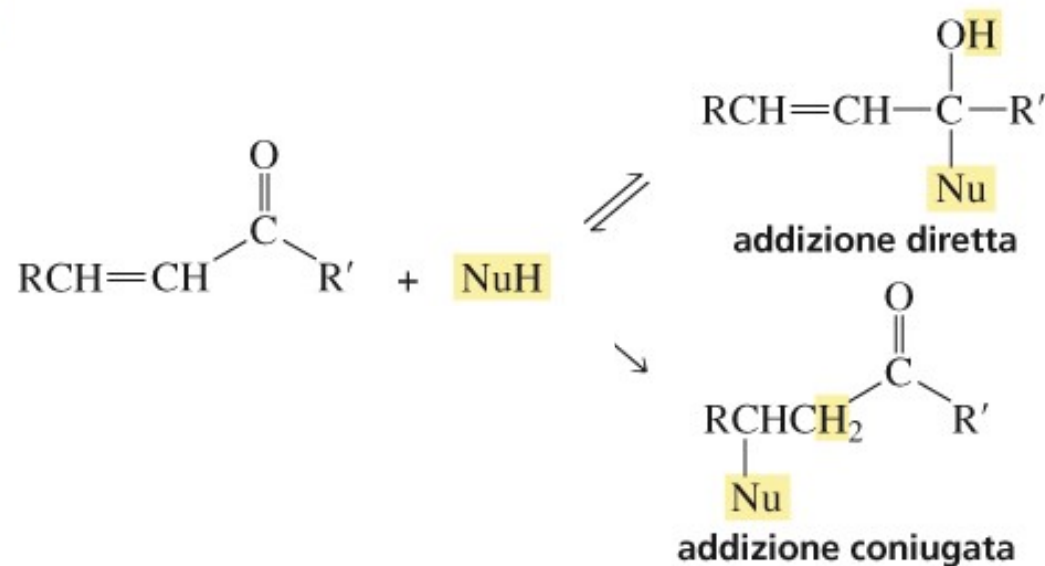
Addizione 1,4 vs addizione 1,2



Se l'addizione diretta è irreversibile, si accumulerà il prodotto che si forma più velocemente.
La reazione è sotto **controllo cinetico**.

Addizione coniugata

Addizione 1,4 vs addizione 1,2

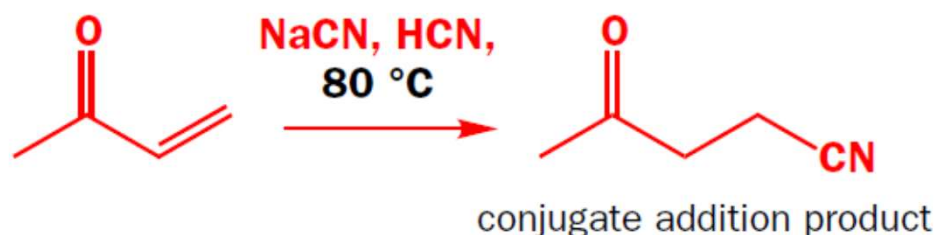
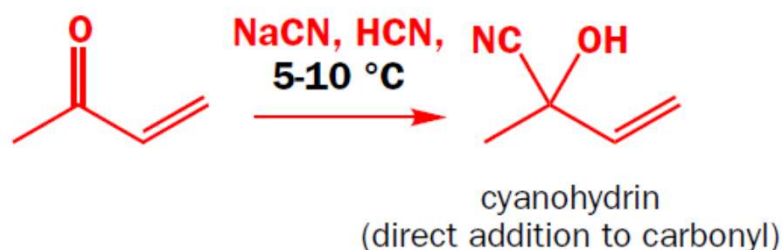


Se l'addizione diretta è reversibile, può accumularsi il prodotto più stabile (addizione 1,4).

La reazione è sotto **controllo termodinamico**.

Addizione 1,4 vs addizione 1,2

Effetto della temperatura



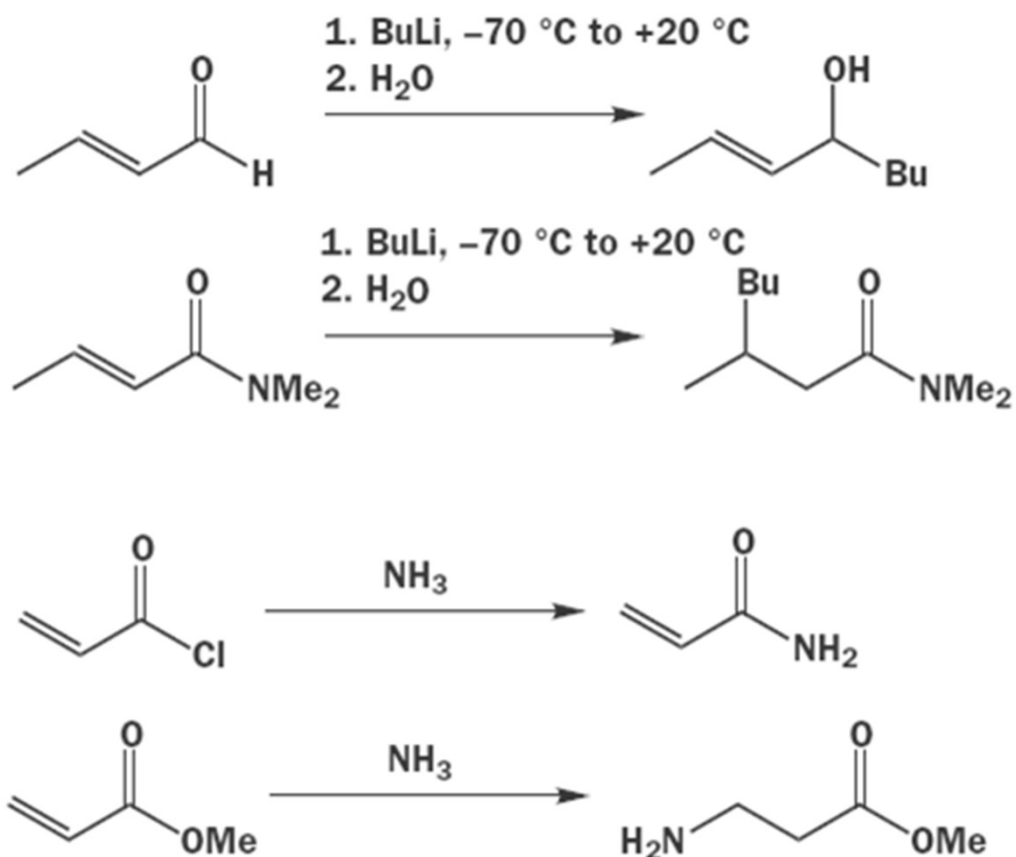
A bassa temperatura, la reazione 1,2 è irreversibile: si forma il prodotto 1,2 perchè il carbonio carbonilico reagisce più velocemente.

A temperatura elevata, la reazione 1,2 diventa reversibile: il prodotto 1,2 si forma più velocemente ma dissocia, mentre il prodotto 1,4 che pur si forma più lentamente, accumula fino a diventare l'unico prodotto.

Addizione 1,4 vs addizione 1,2

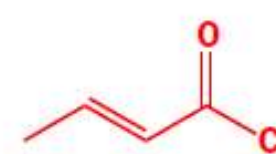
Effetto della struttura del substrato

Il gruppo funzionale legato al carbonio carbonilico influenza la sua carica parziale: gruppi elettronattrattori favoriscono la reazione 1,2, gruppi elettron donatori la rallentano.



Se la reazione 1,2 è una sostituzione, spesso è irreversibile.

Prevale addizione 1,2



Cloruro acilico α, β insaturo



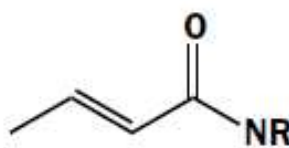
Aldeide α, β insatura, enale



Chetone α, β insaturo, enone



Estere α, β insaturo



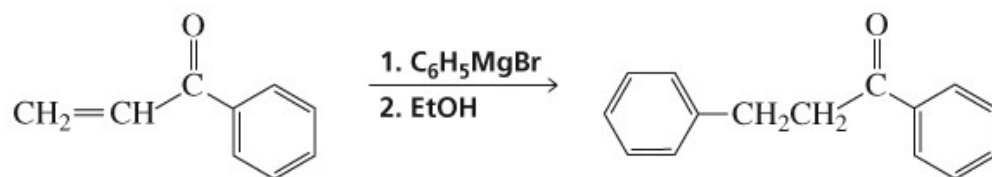
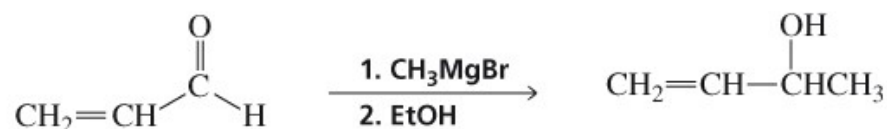
Ammide α, β insatura

Prevale addizione 1,4

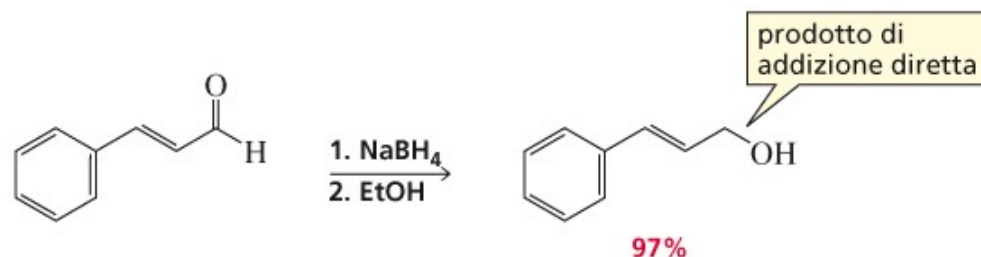
Addizione 1,4 vs addizione 1,2

Effetto della struttura del substrato

Anche l'ingombro sterico influenza la reazione, ma non in modo predominante.

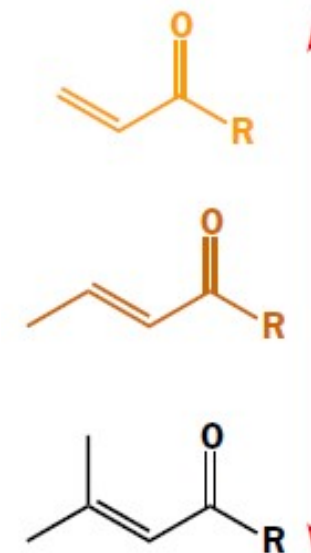


Effetti sterici
ed elettronici



Effetti sterici
ed elettronici

Addizione 1,4 favorita



Addizione 1,2 favorita

Addizione 1,4 vs addizione 1,2

Effetto della natura del nucleofilo

La reattività dei nucleofili dipende da diversi fattori (basicità, carica, polarizzabilità).

Nucleofili molto basici (organometallici, idruri) tendono a dare reazioni irreversibili: preferenza per **addizione 1,2**.

Una classificazione empirica utile a prevedere la reattività è la classificazione **hard-soft**.

Alcune reazioni nucleofile sono controllate dall'attrazione elettrostatica (specie hard), altre dagli effetti orbitalici (specie soft).

La classificazione è empirica, ma correla piuttosto bene con la polarizzabilità:

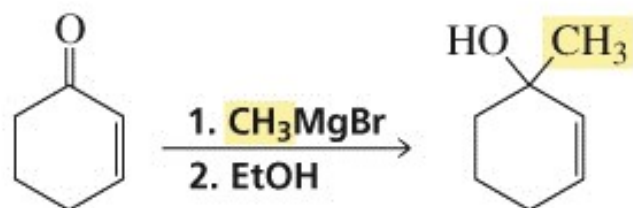
Hard nucleophiles	Borderline	Soft nucleophiles
F^- , OH^- , RO^- , SO_4^{2-} , Cl^- ,	N_3^- , CN^-	I^- , RS^- , RSe^- , S^{2-}
H_2O , ROH , ROR' , $RCOR'$,	RNH_2 , $RR'NH$,	RSH , RSR' , R_3P
NH_3 , $RMgBr$, RLi	Br^-	alkenes, aromatic rings

Il gruppo carbonilico è un elettrofilo hard: reagisce meglio con nucleofili hard. Il carbonio vinilico è un elettrofilo soft: reagisce meglio con nucleofili soft.

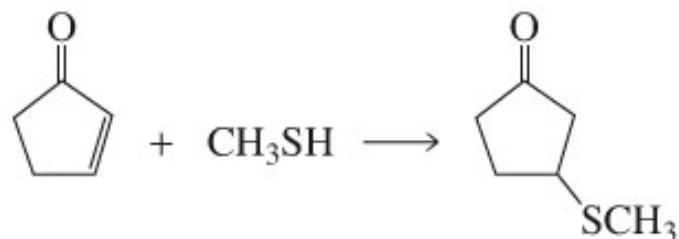
Addizione 1,4 vs addizione 1,2

Effetto della natura del nucleofilo

Il gruppo carbonilico è un elettrofilo hard: reagisce meglio con nucleofili hard. Il carbonio vinilico è un elettrofilo soft: reagisce meglio con nucleofili soft.



Nucleofilo hard: addizione 1,2

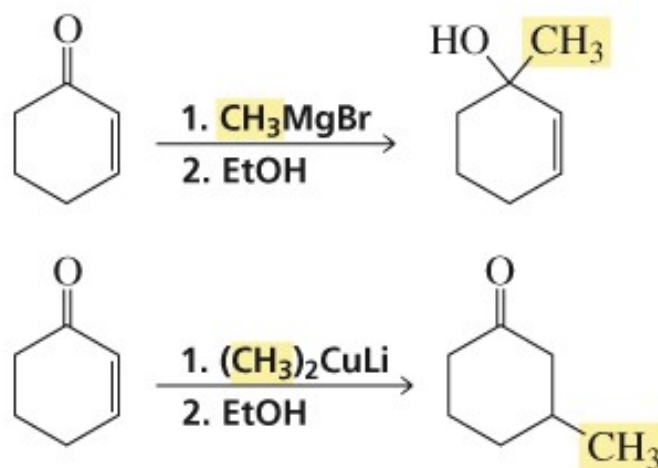


Nucleofilo soft addizione 1,4

Addizione 1,4 vs addizione 1,2

Effetto della natura del nucleofilo

Anche la reattività dei composti organometallici può essere controllata con la classificazione hard-soft. Infatti composti organometallici di rame (cuprati) si comportano come nucleofili soft.



Addizione 1,4 vs addizione 1,2

Riassunto

Favorisce addizione 1,4	Favorisce addizione 1,2
Controllo termodinamico: temperatura elevata, tempi di reazione lunghi	Controllo cinetico: basse temperature, tempi di reazione brevi
Gruppi C=O non reattivi come esteri e ammidi	Gruppi C=O reattivi come aldeidi e acil cloruri
Carboni in β non ingombrati	Carboni in β ingombrati
Carbonio carbonilico ingombrato (chetoni)	Carbonio carbonilico non ingombrato (aldeidi)
Nucleofili debolmente basici	Nucleofili molto basici
Nucleofili "soft"	Nucleofili "hard"