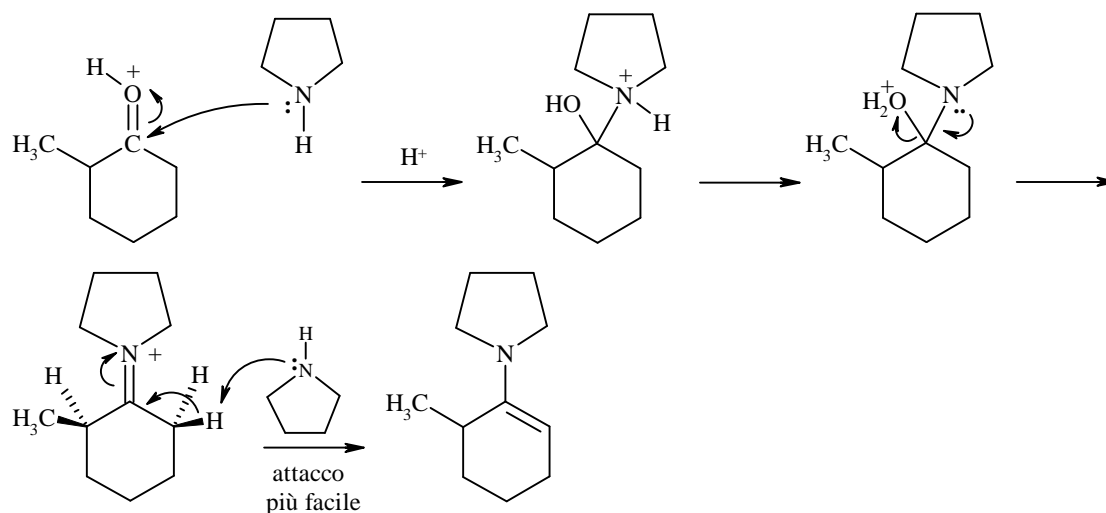
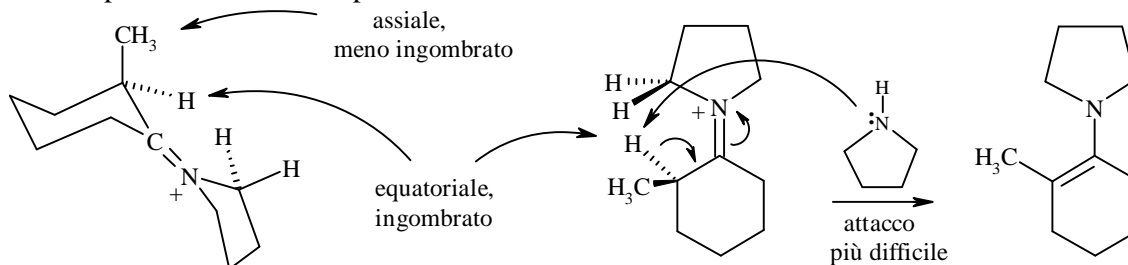


Soluzione Problema 21: Chimica delle enammine (sintesi organica 3)



Stranamente lo strappo dell' H^+ nell'eliminazione che forma l'enammina avviene dalla parte meno sostituita. La causa è l'ingombro sterico. Questo è dovuto al fatto che il metile deve occupare la posizione assiale più libera di quella equatoriale a causa degli H dell'anello pirrolidinico. L'H sulla sinistra si trova quindi in posizione equatoriale, ingombro sia dagli H dell'anello pirrolidinico, sia dal metile. Sulla destra, invece, uno dei due H, quello in posizione assiale, soffre meno l'ingombro sterico e può essere attaccato più facilmente dalla base durante l'eliminazione.



Oltre che per l'ingombro sterico, l'H in posizione assiale può essere attaccato più facilmente perché si trova su un orbitale sp^3 che è quasi allineato con gli orbitali π del doppio legame C-N, mentre l'H equatoriale è legato ad un sp^3 quasi perpendicolare all'orbitale π (vedi figura qui sopra a sinistra).

La velocità della reazione è maggiore se l'ammina non è protonata e ha quindi il doppietto libero (pH vicino a 10).

La velocità della reazione aumenta anche se l'ossigeno del carbonile è protonato (pH vicino a 0).

Il pH ideale, quindi, è un compromesso tra queste due situazioni limite. A pH 4 una piccola percentuale dell'ammina non è protonata e sarà questa che reagirà con la piccola percentuale di chetone col carbonile protonato. Ponendo in grafico la velocità di reazione contro il pH si ottiene una curva a campana centrata attorno a pH 4.

Quale ammina favorisce la sintesi di prodotti stereospecifici per condensazione dell'enammina con enoni?

Probabilmente è necessaria un'ammina chirale che crei maggior ingombro sterico su uno dei due lati dell'enammina.

soluzione proposta da

Prof. Mauro Tonellato – ITIS Natta – Padova

