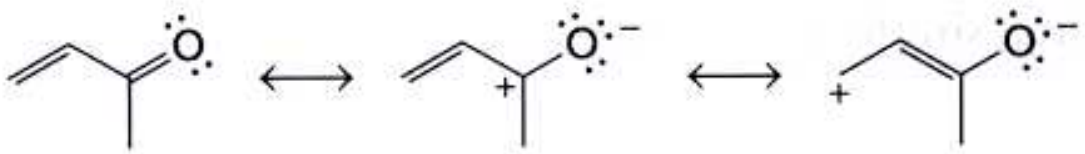
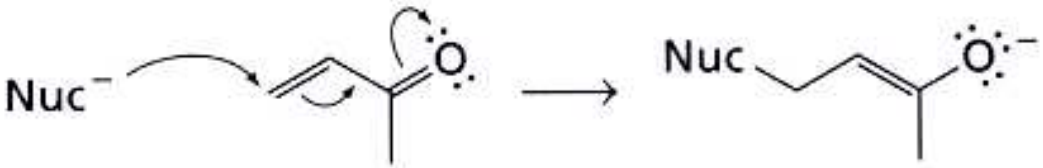
L' addizione coniugata

In un sistema carbonilico α,β-insaturo dove avverà l'attacco di un nucleofilo? Al carbonio carbonilico o al doppio legame?

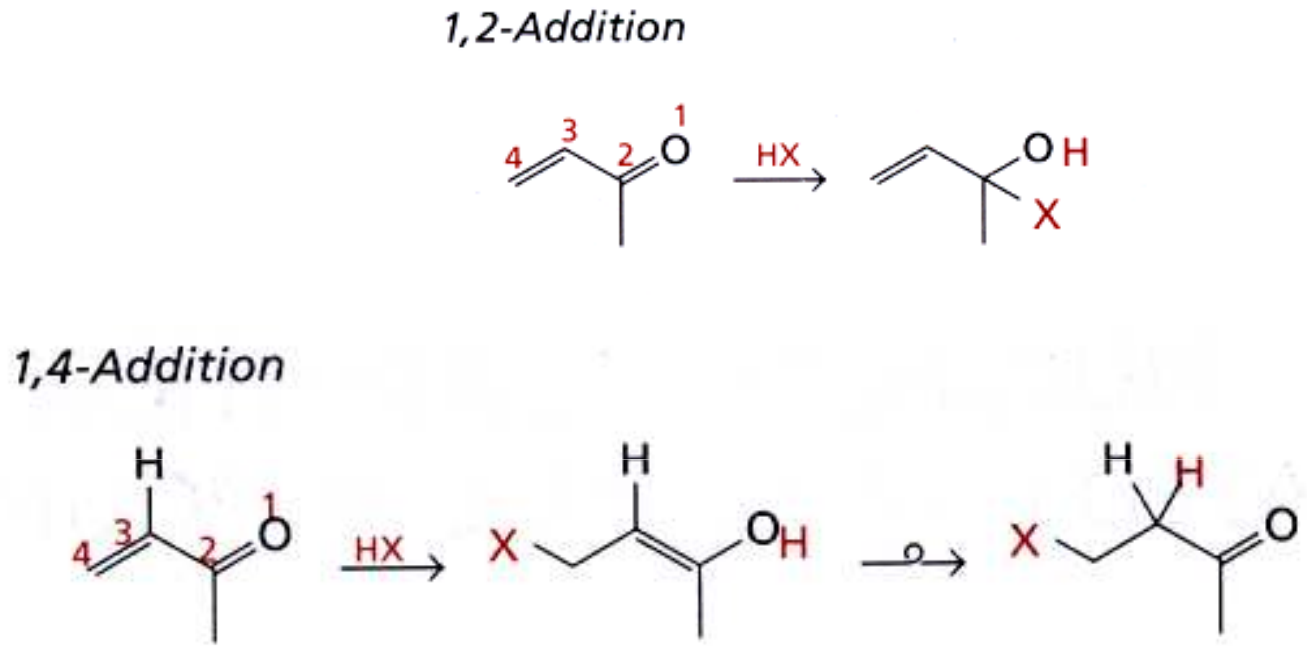


Il sistema ha due centri elettrofili: il carbonio carbonilico e il carbonio terminale del sistema insaturo.



Se l'attaco avviene al carbonio insaturo si parla di addizione coniugata

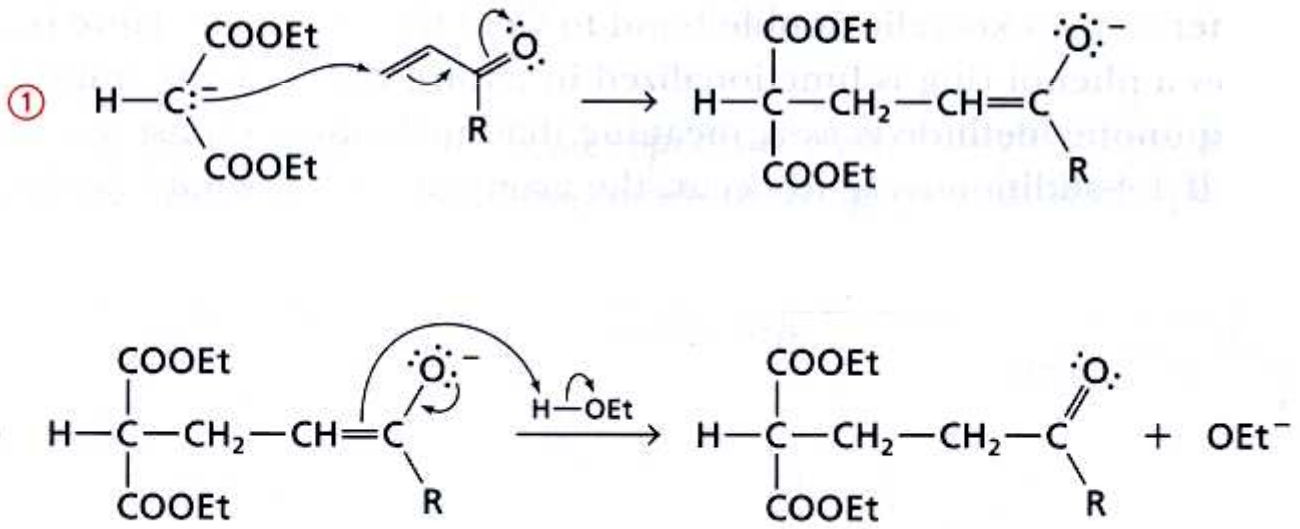
Addizione-1,2 verso addizione-1,4



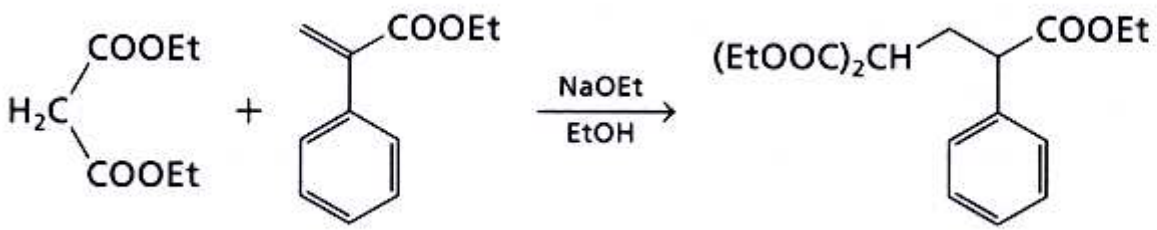
A causa della tautomerizzazione finale del prodotto (da enolo a composto carbonilico) il prodotto ultimo corrisponde alla formale addizione di HX al doppio legame

La reazione di Michael

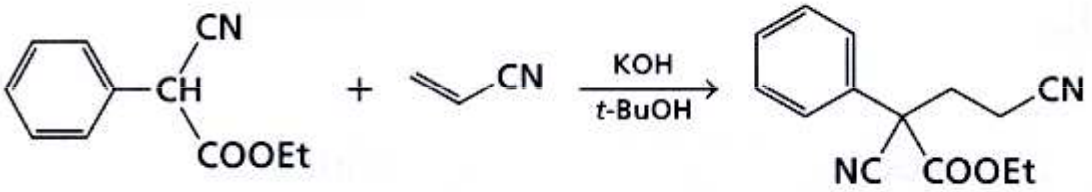
L'addizione di Michael consiste nell'addizione di un enolato di un derivato metilenico attivato con un sistema α,β coniugato (accettore di Michael). Tali trasformazioni possono avvenire in presenza di quantità catalitiche di di OH^- o RO^-.



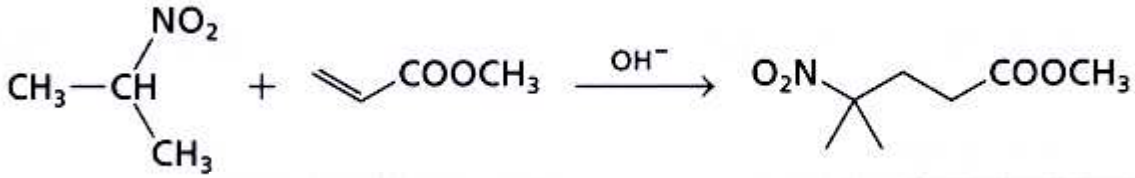
Esempi di reazioni di Michael



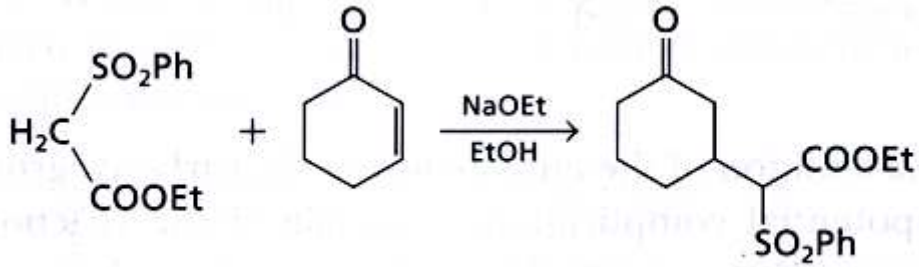
(55–60%)



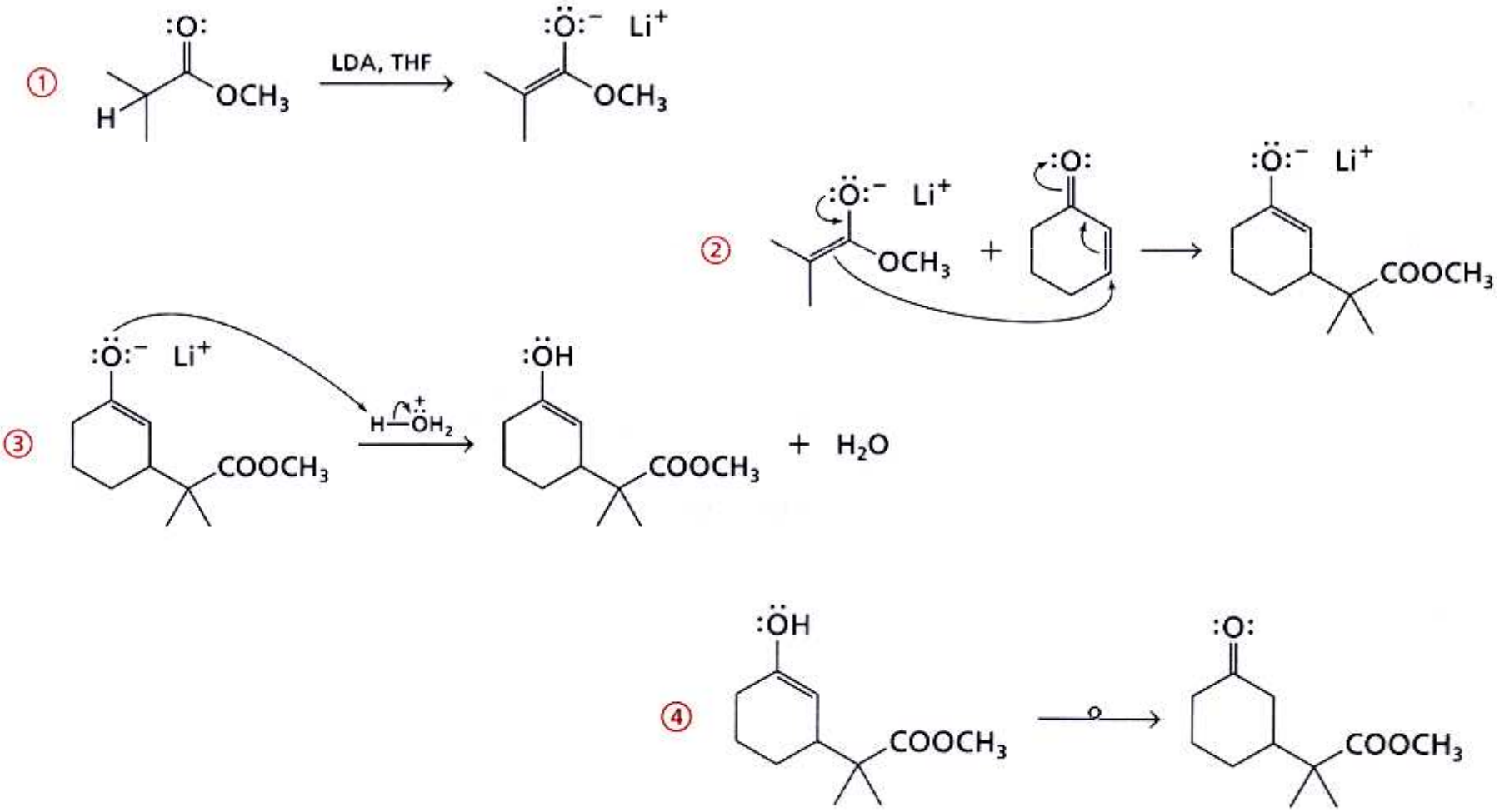
(69–83%)



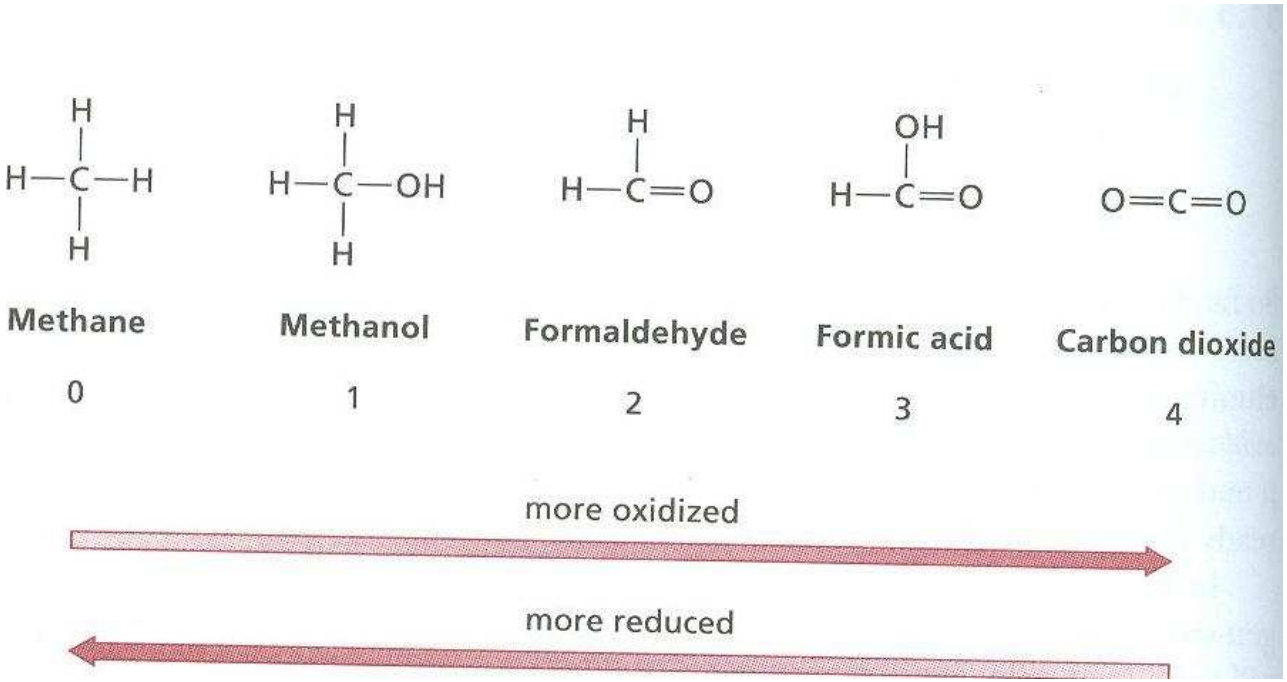
(80–86%)

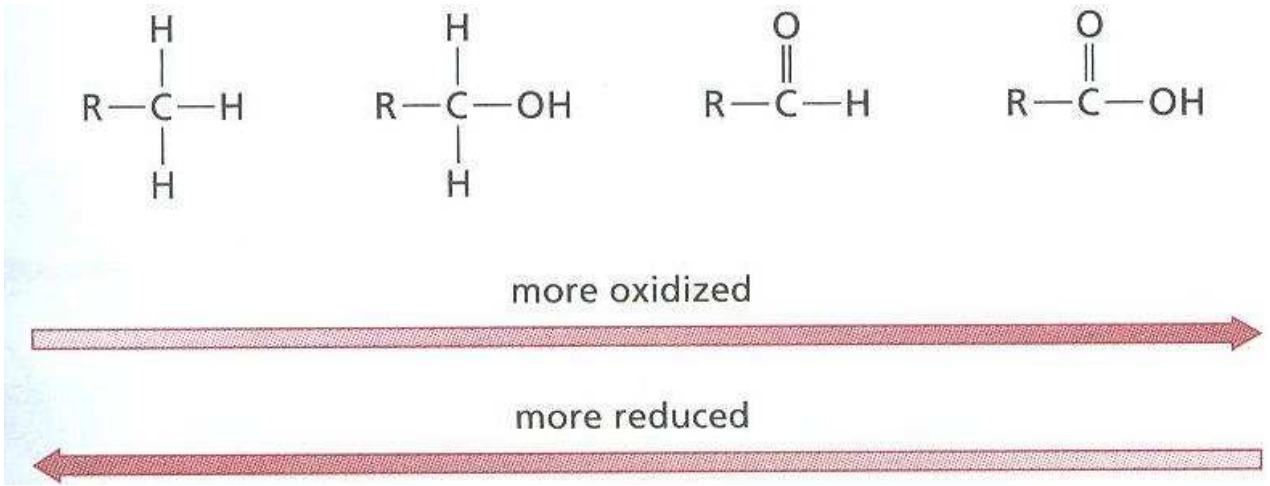


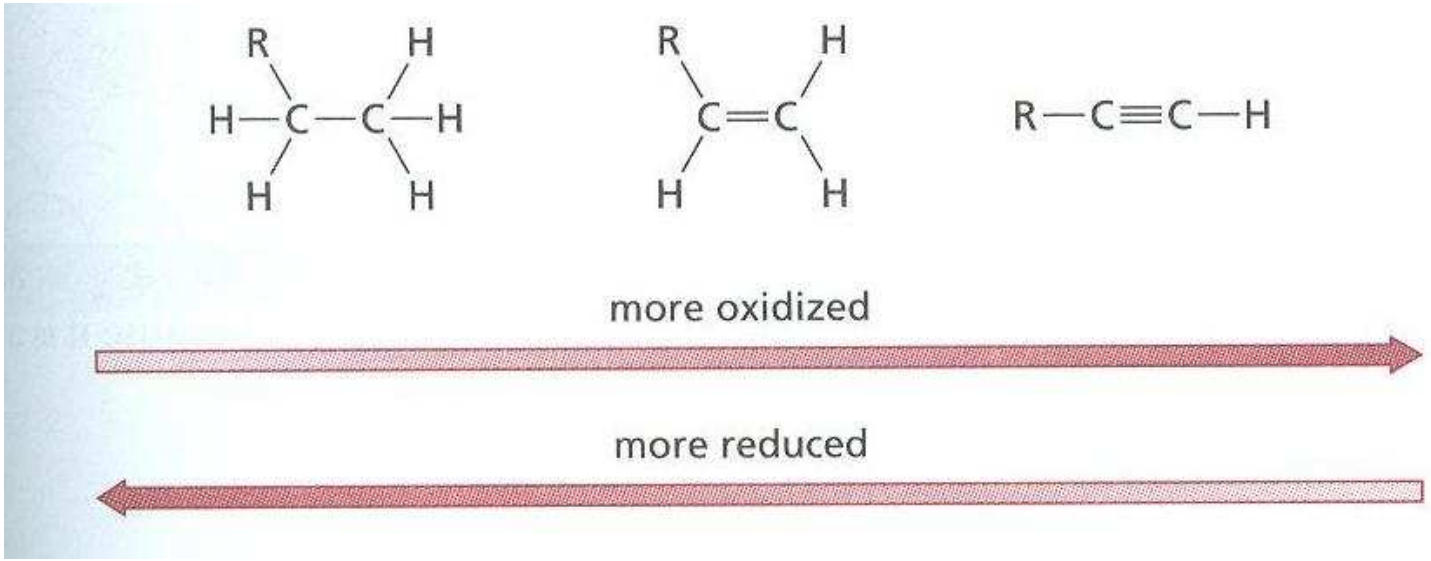
Se la reazione avviene sotto il controllo termodinamico (condizioni di equilibrio) avviene più facilmente se l'enolato deriva da composti con protoni piuttosto acidi (pka<14).
Se la reazione avviene invece sotto il controllo cinetico molti tipo di ioni enolato possono reagire con gli accettori di Michael.

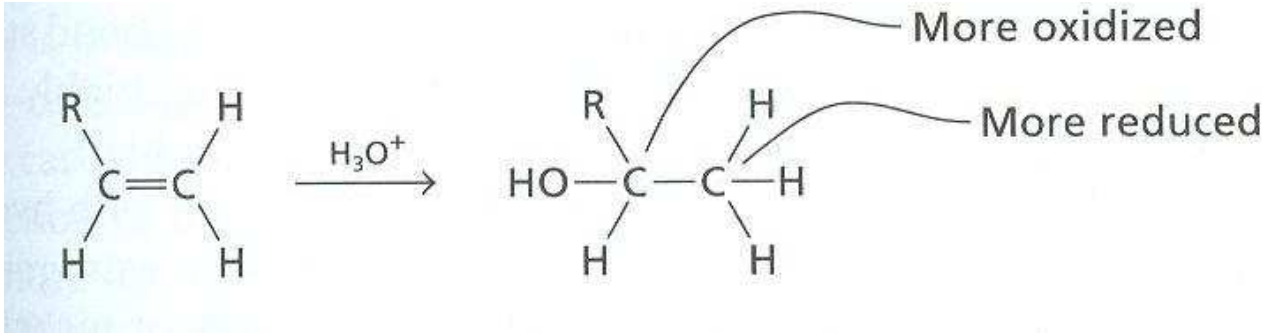


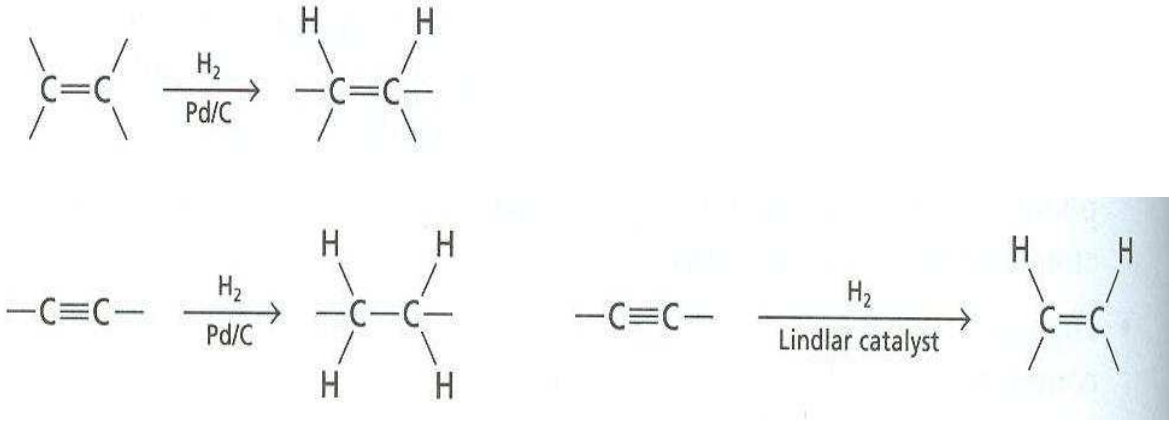
Stato di ossidazione delle molecole organiche

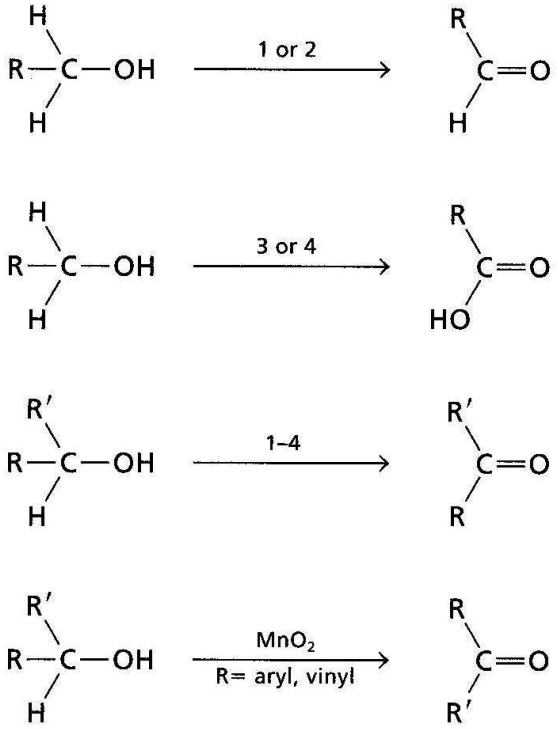





more oxidized
more reduced


H_3O^+
More oxidized
More reduced





Key:

1. CrO_3, pyridine, CH_2Cl_2
2. PCC, CH_2Cl_2
3. CrO_3, H_2SO_4
4. $K_2Cr_2O_7$, H_3O^+