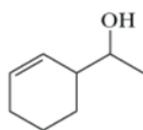
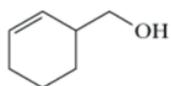


La piridina ($pK_b=8.75$) è una base più debole della cicloesilammina ($pK_b=3.4$). Il doppietto elettronico non condiviso presente sull'orbitale sp^2 dell'azoto piridinico è meno basico per il suo maggior carattere s e quindi ha una minor disponibilità di tali elettroni a essere ceduti per un nuovo legame con un protone (H). Poiché la piridina è la base più debole l'acido coniugato con $pK_{aH}=5.25$ è un acido più forte della cicloesilammina protonata ($pK_{aH}=10.6$). L'ammina primaria protonata $pK_{aH}=10.6$ è un acido più debole dell'azoto piridinico e quindi il suo azoto amminico è più basico dato che il doppietto risiede in un orbitale sp^3 . La carica positiva sull'azoto è stabilizzata per effetto induttivo elettrone donatore del sostituente alchilico.

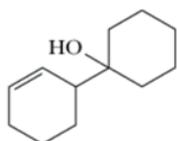
- 2) **(Punti 2.0)** Mostrare come si possono sintetizzare i seguenti quattro prodotti utilizzando lo stesso reattivo di Grignard. Indicare i possibili stereoisomeri e la configurazione assoluta (R/S) di ogni stereocentro.



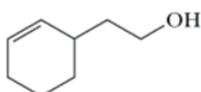
a. (miscela racemica)



b. (miscela racemica)



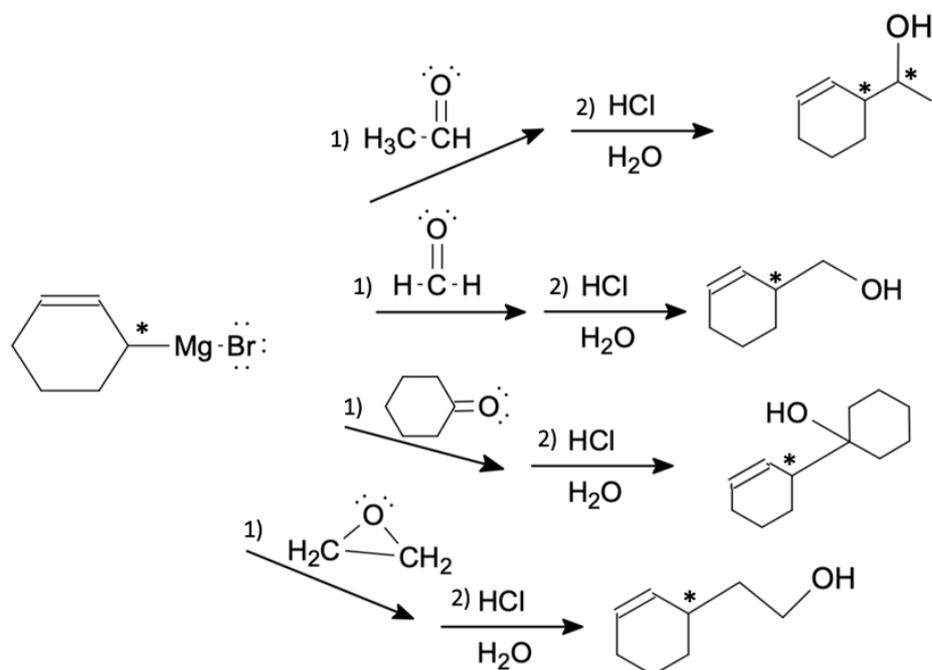
c. (miscela racemica)

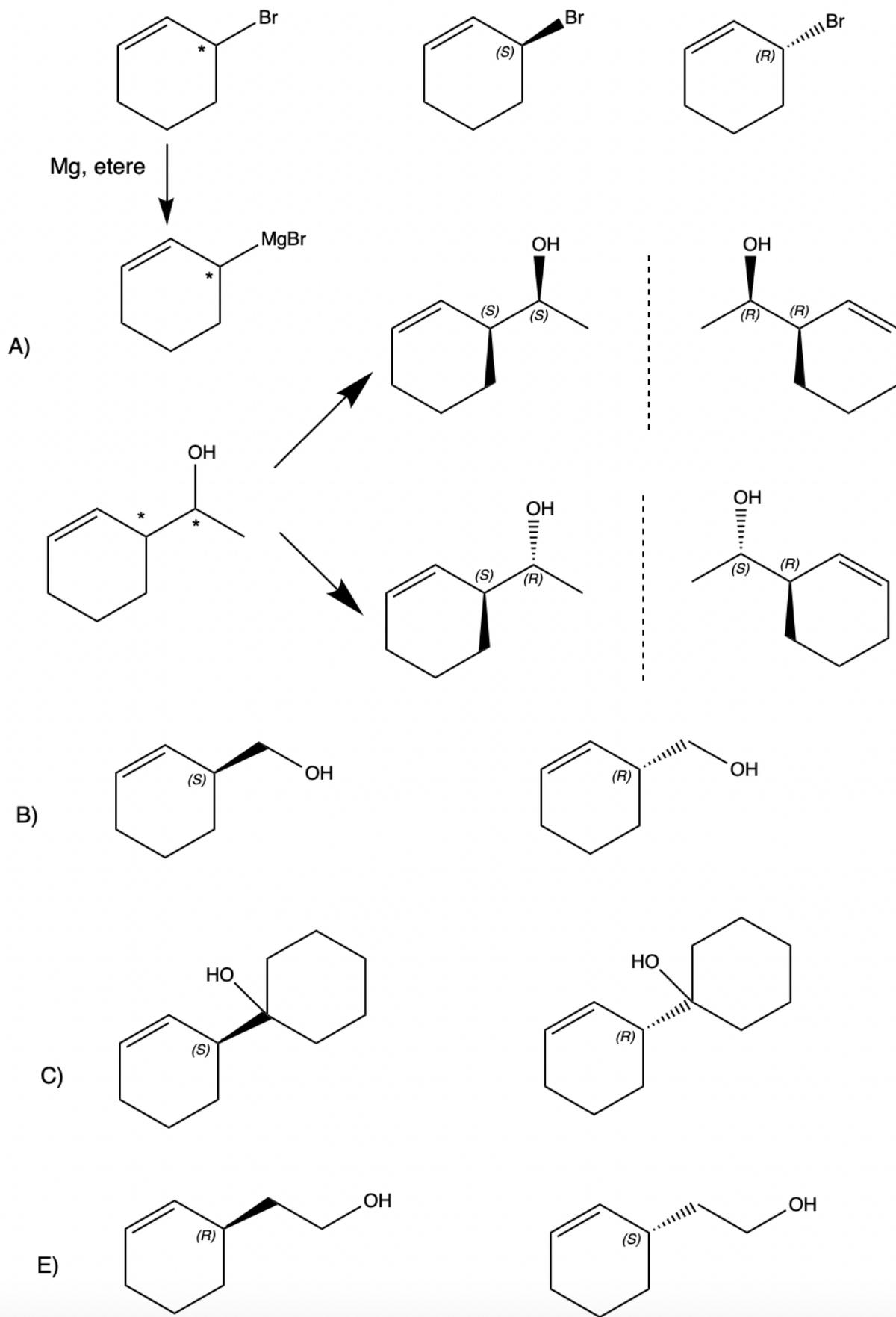


d. (miscela racemica)

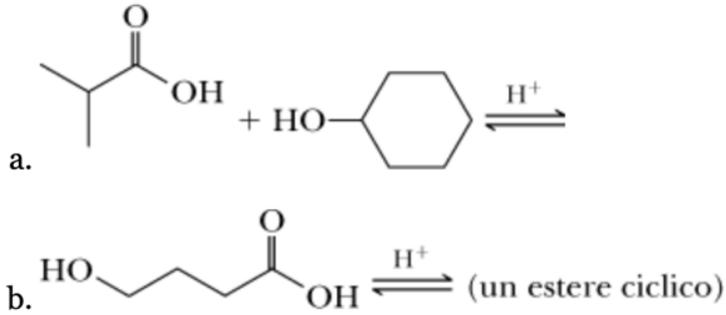
Soluzione:

Tutti i prodotti possono essere ottenuti usando 3-cicloesenilmagnesio bromuro e gli altri reattivi indicati. Notare che in ogni caso si forma almeno un centro chirale e quindi dalle reazioni si otterranno delle miscele racemiche.

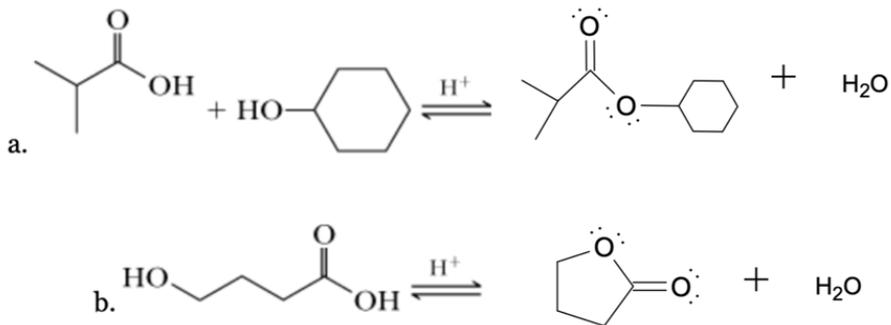




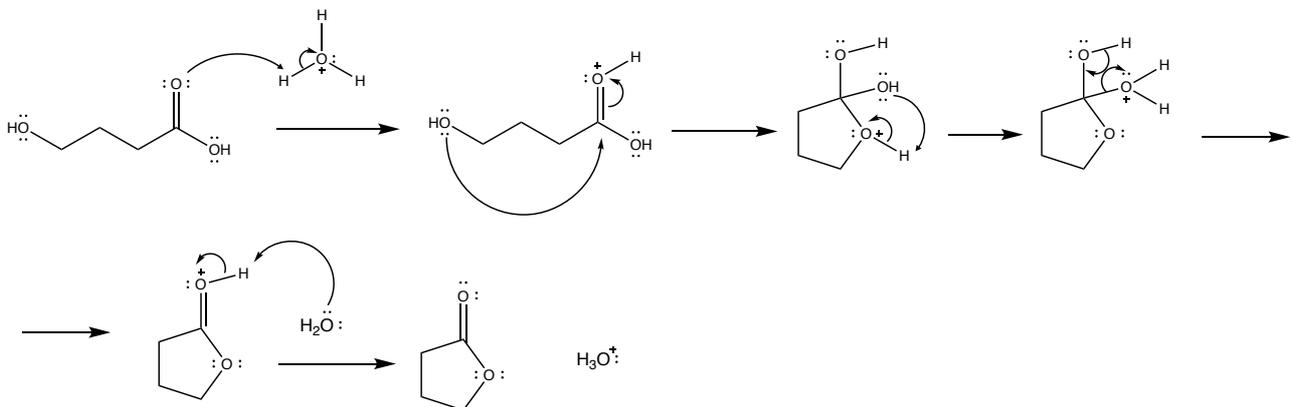
3) (punti 2.0) Completa le seguenti esterificazioni indicando i prodotti di reazione. Per la seconda reazione (b) proponi il meccanismo per la sintesi dell'estere ciclico.



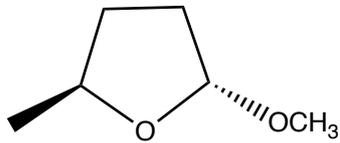
Soluzione:



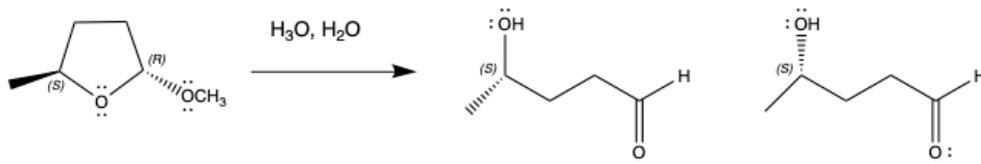
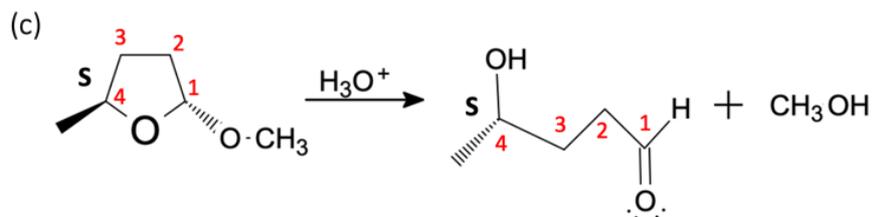
Soluzione del meccanismo di ciclizzazione:



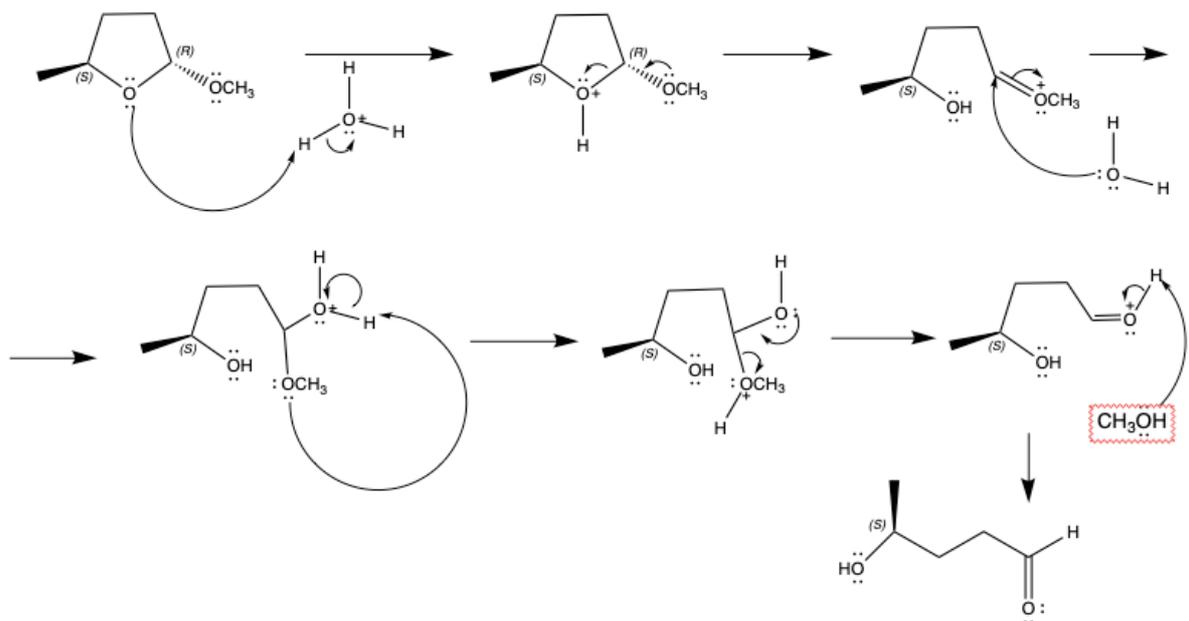
- 4) L'idrolisi di un acetale in soluzione acida produce un'aldeide o un chetone e due molecole di alcol o una molecola di diolo. Disegnare la formula di struttura dei prodotti di idrolisi dei seguenti acetali in soluzione acquosa acida. Indica la configurazione assoluta R/S ad ogni carbonio chirale nel reagente e nel prodotto.



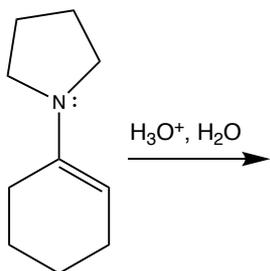
Soluzione:



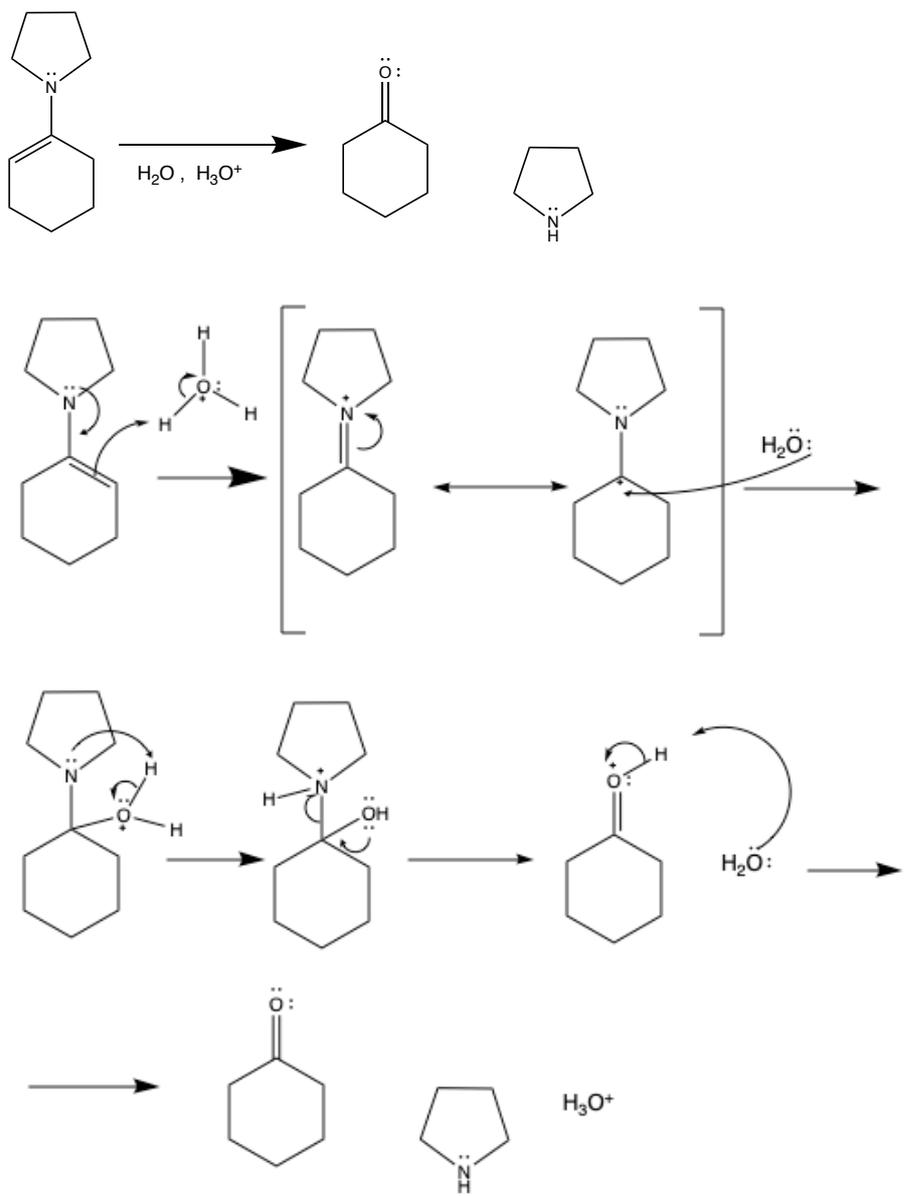
MECCANISMO di idrolisi dell'acetale ciclico:



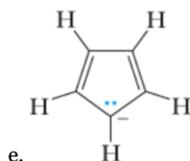
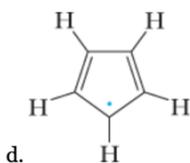
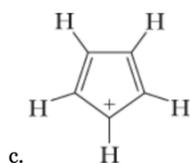
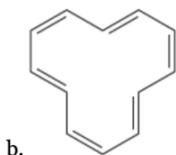
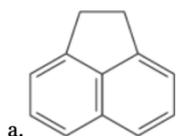
5) Formulare il meccanismo per l'idrolisi acido-catalizzata dell'enammina del cicloesano con la pirrolidina.



Soluzione:



6) **(Punti 2.0)** Stabilire il numero di elettroni appartenenti a orbitali 2p in ciascuna delle seguenti molecole o ioni. Stabilire quale composto, ione o radicale è aromatico e giustificare la propria risposta.



Soluzione: Per la regola di Huckel $(4n+2) = 2 (n=0), 6 (n=1), 10 (n=1), 14(n=1) \dots$

- a. 10 e- in orbitali p. Non aromatico perché presenta due carboni sp^3 non planari con il resto della molecola.
- b. 12 e- in orbitali p. Non aromatico, non rispetta l'equazione di Huckel.
- c. 4 e- in orbitali p. Non aromatico, non rispetta l'equazione di Huckel. Per la regola di Frost presenta due radicali spaiati.
- d. 5 e- in orbitali p. Non aromatico perché non rispetta l'equazione di Huckel. Per la regola di Frost presenta un radicale spaiato.
- e. 6 e- in orbitali p. Aromatico per la regola di Huckel. Per la regola di Frost presenta tutti gli orbitali molecolari con una coppia di elettroni antiparalleli.

