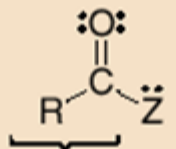


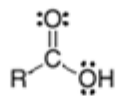
# Acidi carbossilici e derivati

## Struttura generale

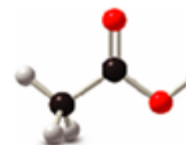


Z = atomo elettronegativo

Z = OH

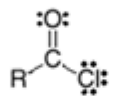


acido carbossilico

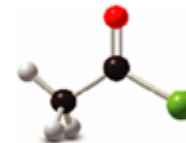


R = CH<sub>3</sub>  
acido acetico

Z = Cl

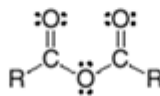


cloruro acilico

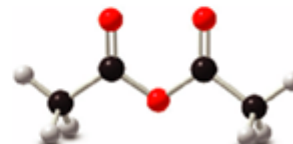


R = CH<sub>3</sub>  
cloruro di acetile

Z = OCOR

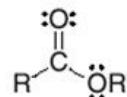


anidride



R = CH<sub>3</sub>  
anidride acetica

Z = OR'

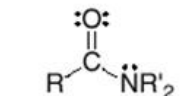


estere



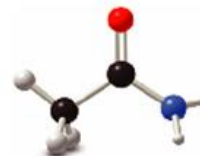
R = R' = CH<sub>3</sub>  
acetato di metile

Z = NR'<sub>2</sub>



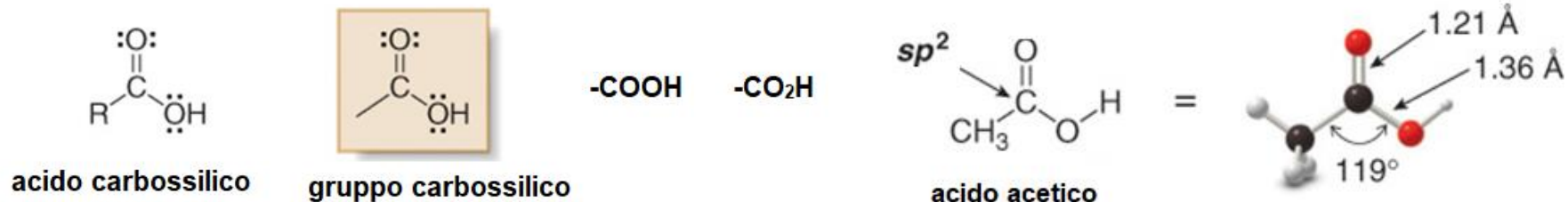
R' = H o alchile

ammide

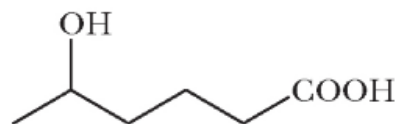


R = CH<sub>3</sub>, R' = H  
acetammide

# Acidi carbossilici



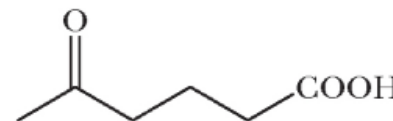
- Il nome IUPAC deriva dalla catena idrocarburica più lunga che contiene l'acido carbossilico aggiungendo il suffisso **-oico** e premettendo il termine **acido**.



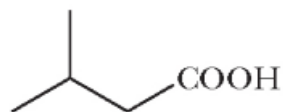
Acido 5-idrossiesanoico



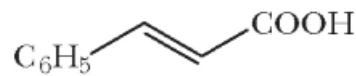
Acido 4-amminobutanoico



Acido 5-ossoesanoico

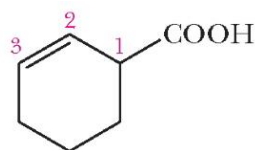


Acido 3-metilbutanoico  
(acido isovalerico)



Acido *trans*-3-fenilpropenoico  
(acido cinnamico)

- Se il gruppo carbossilico è legato ad un ciclo prende il nome dell'anello preceduto dal termine **acido** e seguito da **carbossilico**.



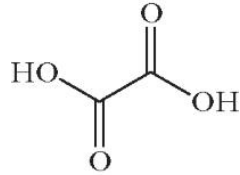
Acido  
2-cicloesencarbossilico



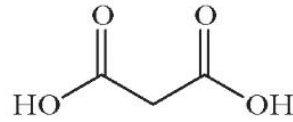
Acido  
*trans*-1,3-ciclopentandicarbossilico

# Acidi carbossilici

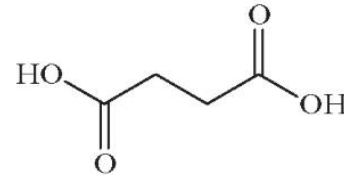
- Gli acidi dicarbossilici vengono denominati premettendo la parola **acido** e aggiungendo il suffisso **dioico** al nome della catena carboniosa che contiene entrambi gli acidi carbossilici.



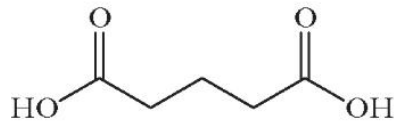
Acido etandioico  
(acido ossalico)



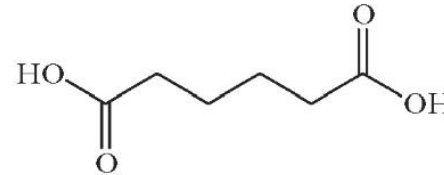
Acido propanedioico  
(acido malonico)



Acido butandioico  
(acido succinico)

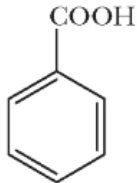


Acido pentandioico  
(acido glutarico)

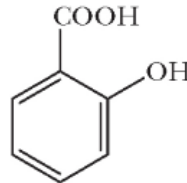


Acido esandioico  
(acido adipico)

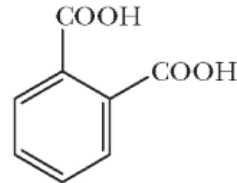
- L'acido carbossilico aromatico più semplice è l'**acido benzoico**.



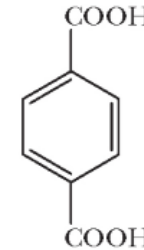
Acido benzoico



Acido 2-idrossibenzoico  
(acido salicilico)



Acido 1,2-benzendicarbossilico  
(acido ftalico)



Acido 1,4-benzendicarbossilico  
(acido tereftalico)

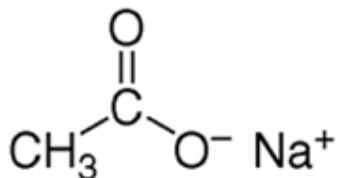
# Acidi carbossilici – nomi comuni

**TABELLA 12.1** Alcuni acidi carbossilici alifatici e i loro nomi comuni

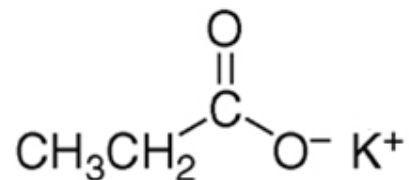
Struttura	Nome IUPAC	Nome comune	Derivazione
HCOOH	Acido metanoico	Acido formico	Latino: <i>formica</i> , formica
CH <sub>3</sub> COOH	Acido etanoico	Acido acetico	Latino: <i>acetum</i> , aceto
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	Acido propanoico	Acido propionico	Greco: <i>propion</i> , primo grasso
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	Acido butanoico	Acido butirrico	Latino: <i>butyrum</i> , burro
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH	Acido pentanoico	Acido valerico	Latino: <i>valere</i> , esser forte
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	Acido esanoico	Acido caproico	Latino: <i>caper</i> , capra
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COOH	Acido ottanoico	Acido caprilico	Latino: <i>caper</i> , capra
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> COOH	Acido decanoico	Acido caprico	Latino: <i>caper</i> , capra
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> COOH	Acido dodecanoico	Acido laurico	Latino: <i>laurus</i> , lauro
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> COOH	Acido tetradecanoico	Acido miristico	Greco: <i>myristikos</i> , fragrante
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> COOH	Acido esadecanoico	Acido palmitico	Latino: <i>palma</i> , albero di palma
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> COOH	Acido ottadecanoico	Acido stearico	Greco: <i>stear</i> , grasso solido
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>18</sub> COOH	Acido eicosanoico	Acido arachidico	Greco: <i>arachis</i> , arachide

# Acidi carbossilici - sali

- I nomi dei sali degli acidi carbossilici si ottengono dal nome IUPAC cambiando il suffisso da -oico a -oato e dal nome comune cambiando il suffisso -ico in -ato e aggiungendo il nome del catione metallico



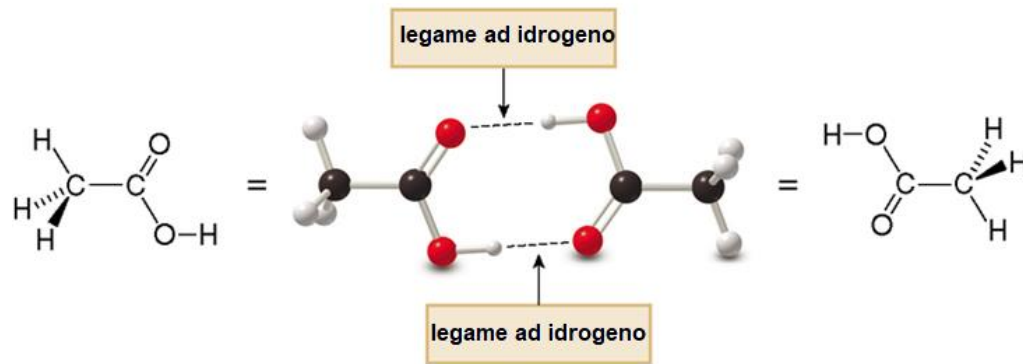
Sodio acetato o acetato di sodio  
Sodio etanoato o etanoato di sodio



Potassio propionato o propionato di potassio  
Potassio propanoato o propanoato di potassio

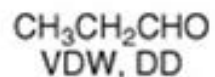
# Acidi carbossilici: proprietà fisiche

- Gli acidi carbossilici danno interazioni dipolo-polo perché hanno legami polari C-O e O-H.
- Formano anche legami ad idrogeno e in solventi poco polari formano dimeri.
- Gli acidi carbossilici con < 5 carboni sono solubili in acqua. Tutti gli acidi carbossilici sono solubili in solventi organici.



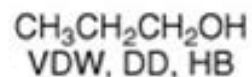
MW = 58

bp 0 °C



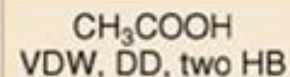
MW = 58

bp 48 °C



MW = 60

bp 97 °C



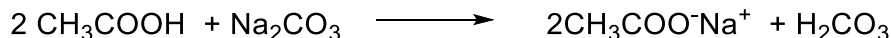
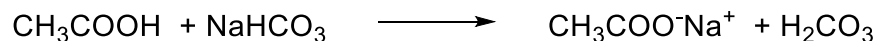
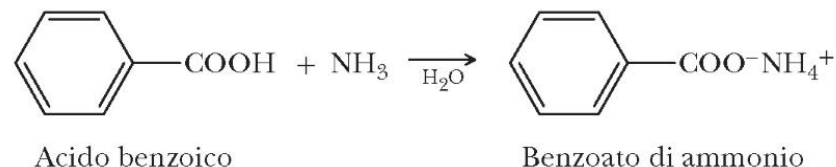
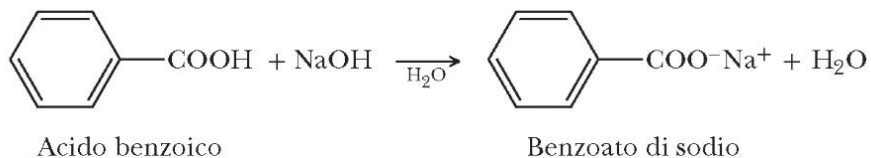
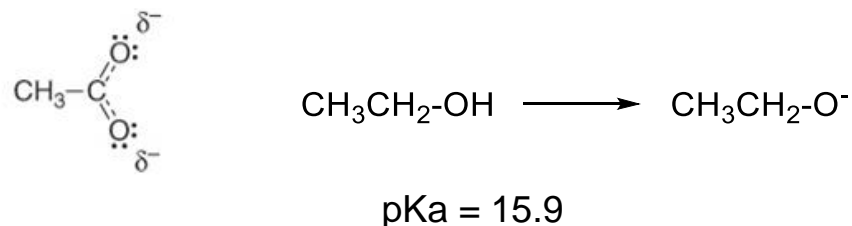
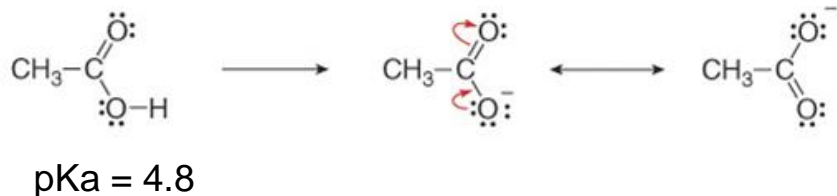
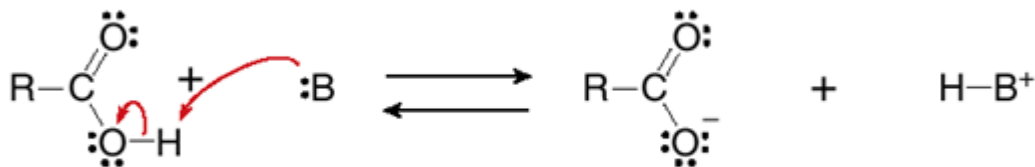
MW = 60

bp 118 °C



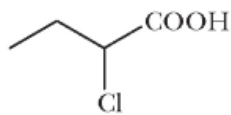
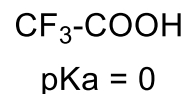
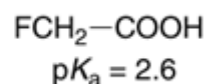
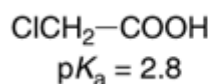
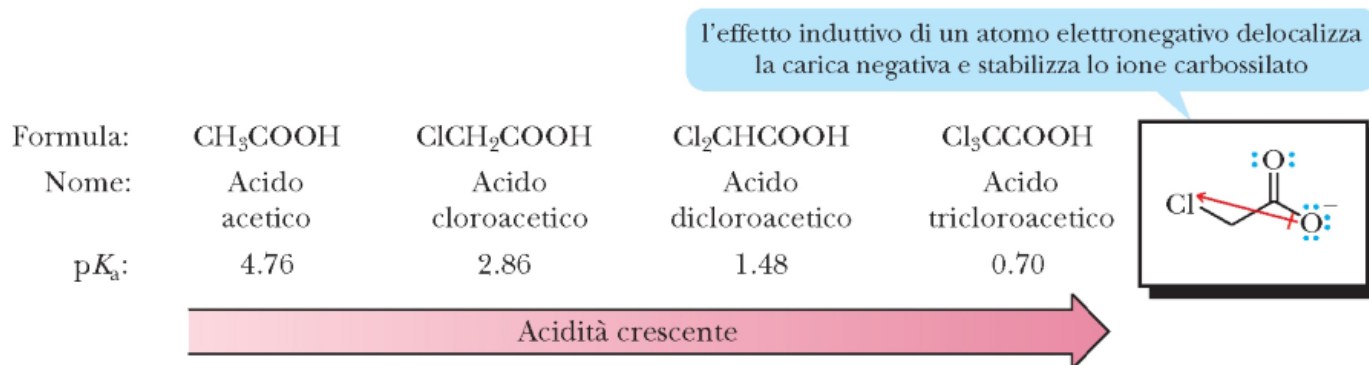
# Acidità degli acidi carbossilici

- Gli acidi carbossilici sono acidi di Brønsted-Lowry. La pKa dell'acido acetico è di 4.8.
- Sono più acidi di un alcol (pKa ca. 16) perché l'anione carbossilato è stabilizzato per risonanza.
- Di conseguenza vengono deprotonati da basi anche deboli.

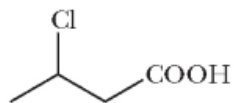


# Acidità degli acidi carbossilici

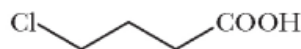
- La presenza di sostituenti con effetti elettronattrattori (atomi più elettronegativi) aumenta l'acidità dell'acido carbossilico stabilizzando la carica della base coniugata.
- L'effetto aumenta all'aumentare del numero di sostituenti elettronattrattori e in funzione della loro elettronegatività.
- Diminuisce all'aumentare della distanza tra il gruppo carbossilico e il sostituente.



Acido 2-clorobutanoico  
( $\text{p}K_a$  2.83)



Acido 3-clorobutanoico  
( $\text{p}K_a$  3.98)



Acido 4-clorobutanoico  
( $\text{p}K_a$  4.52)



Acido butanoico  
( $\text{p}K_a$  4.82)

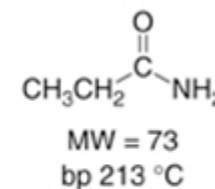
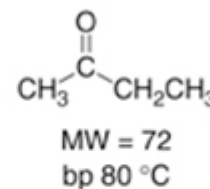
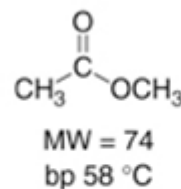
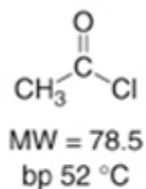
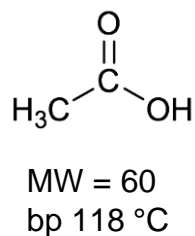
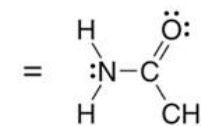
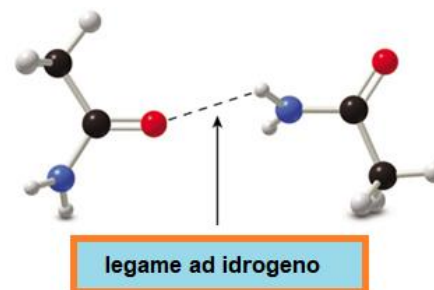
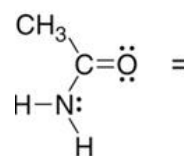
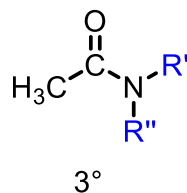
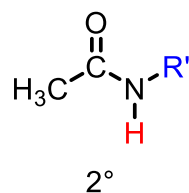
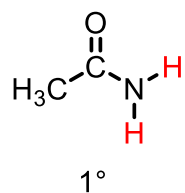
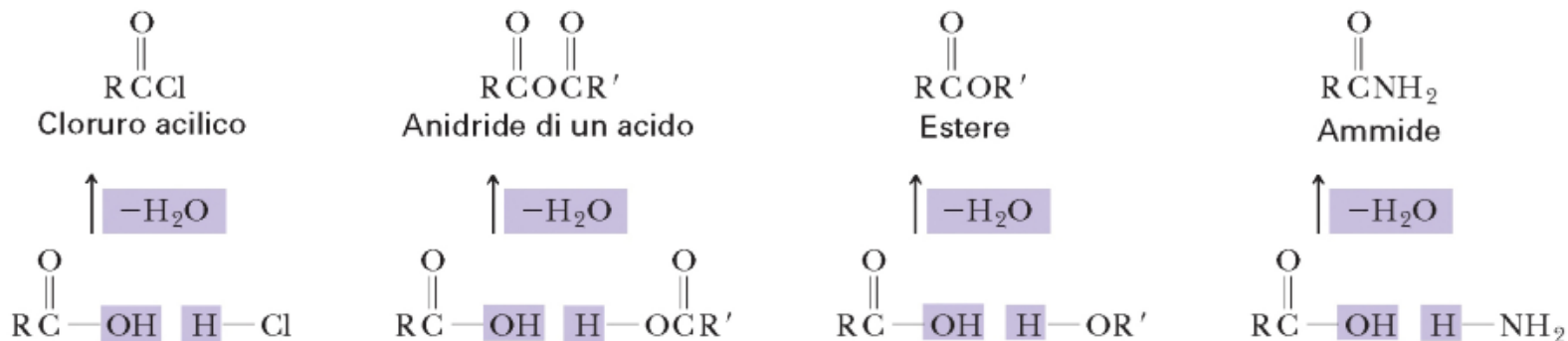
aumentando la distanza dell'alogeno dal gruppo carbossilico, l'effetto sull'acidità diminuisce

Acidità decrescente



# Derivati degli acidi carbossilici

- I derivati degli acidi carbossilici sono formalmente formati per eliminazione di una molecola di H<sub>2</sub>O tra un acido carbossilico e HCl, RCOOH, ROH e un'ammina.
- I derivati degli acidi carbossilici hanno legami polari e danno interazioni dipolo-dipolo.
- Le ammidi 1° e 2° sono in grado di dare forti legami ad idrogeno.

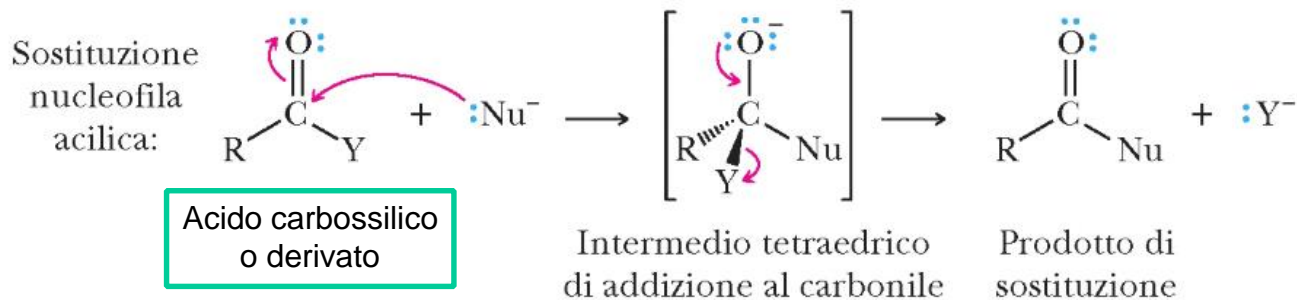
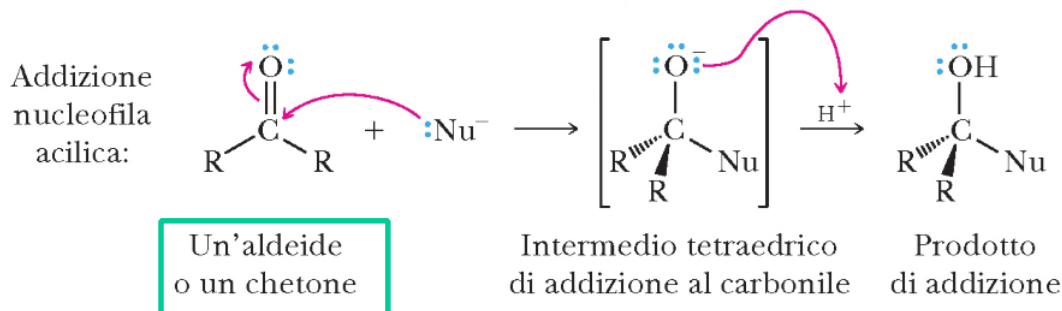
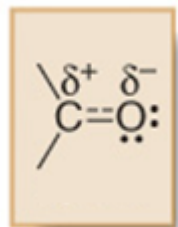


punti di ebollizione simili

bp più elevato

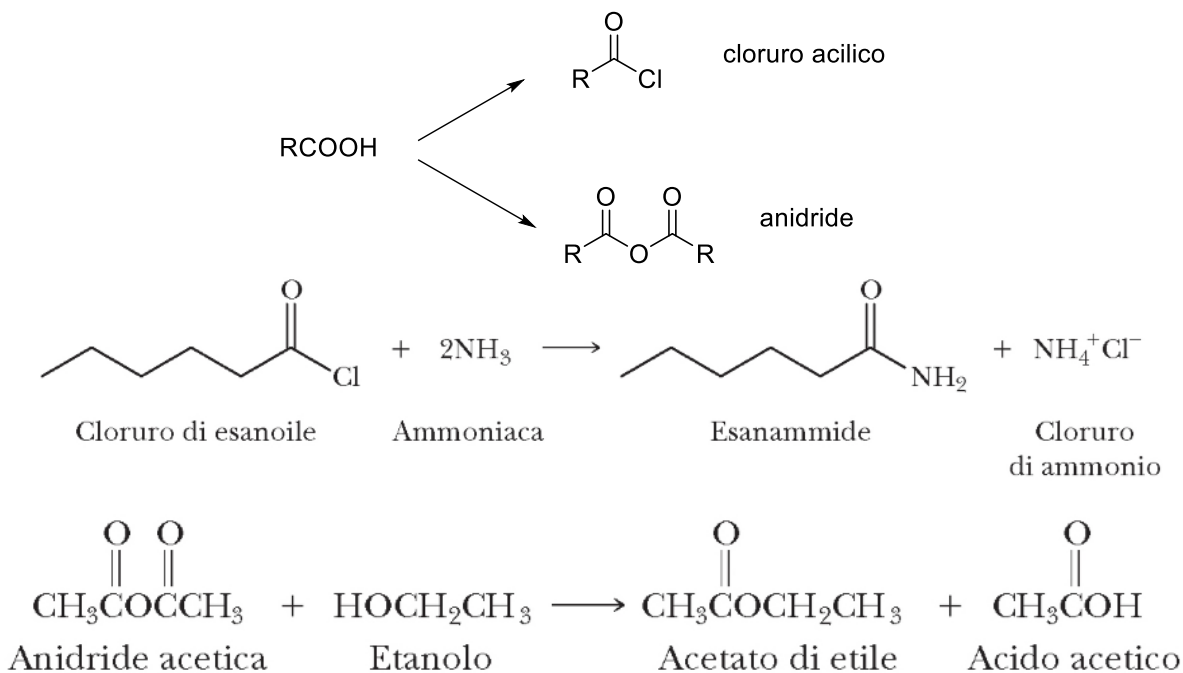
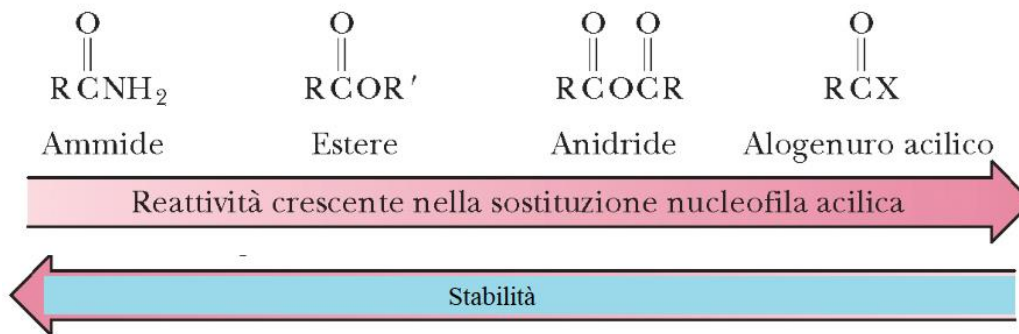
# Sostituzione nucleofila acilica

- A differenza delle aldeidi e dei chetoni che danno reazioni di addizione nucleofila, la reazione caratteristica degli acidi carbossilici e derivati è la **sostituzione nucleofila acilica (S<sub>N</sub>Ac)**.
- Il primo stadio della reazione è l'addizione di un nucleofilo al gruppo carbonilico a dare un intermedio tetraedrico seguita da un secondo stadio in cui si ha l'eliminazione del gruppo uscente è la riformazione del doppio legame C=O.
- Il risultato complessivo è una sostituzione.



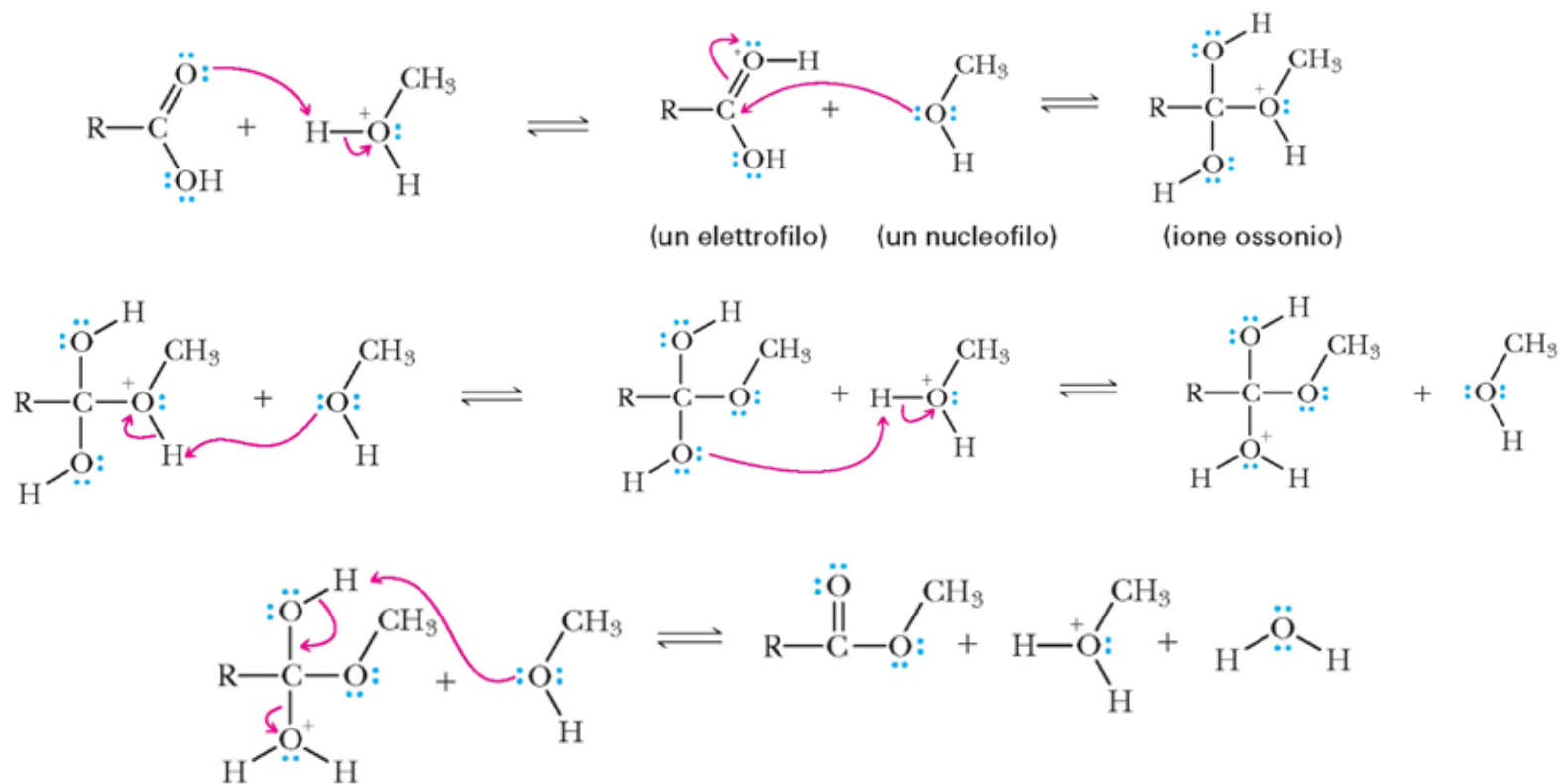
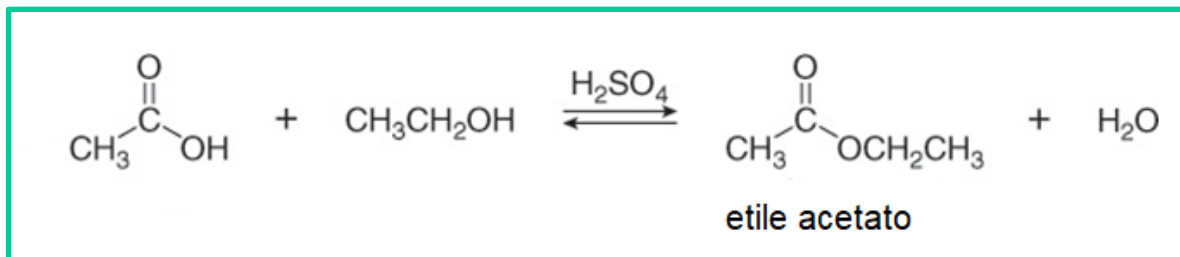
# Sostituzione nucleofila acilica

- La reattività dei derivati degli acidi carbossilici nella  $SN_{AC}$  è molto diversa. I cloruri e le anidridi sono i più reattivi e vengono utilizzati per preparare gli esteri e le ammidi.
- La stabilità dei derivati segue l'ordine inverso.



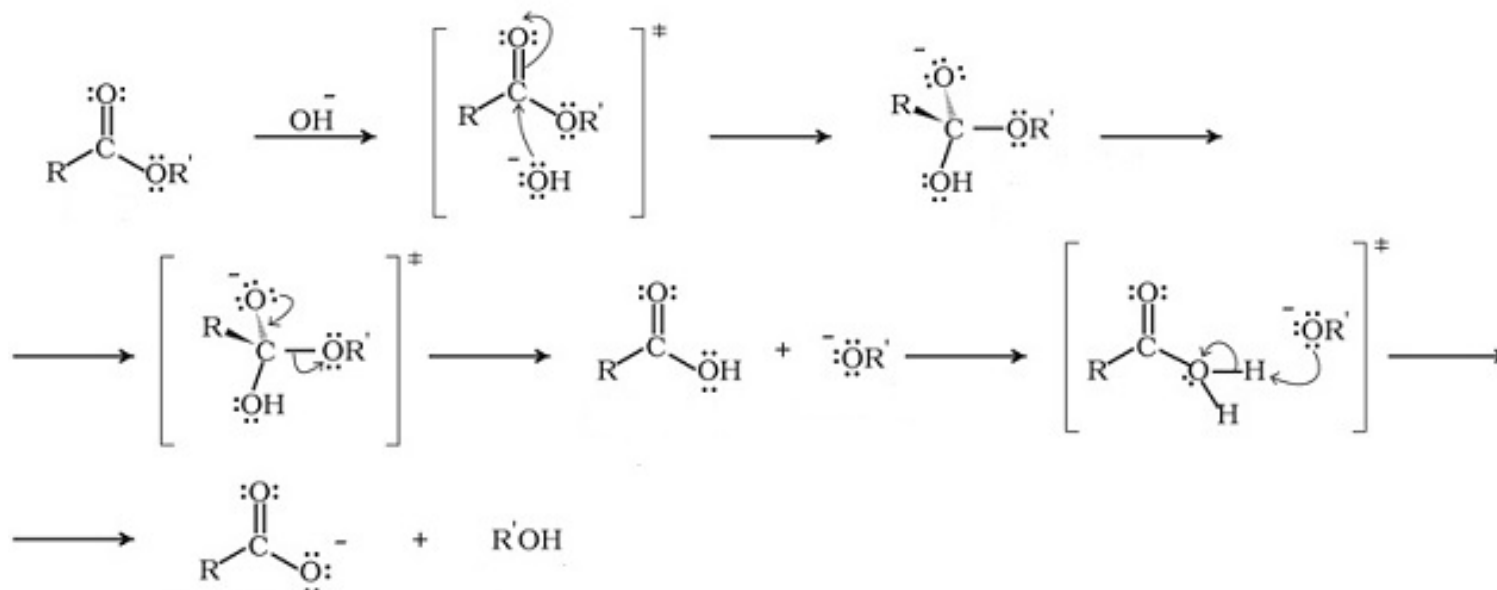
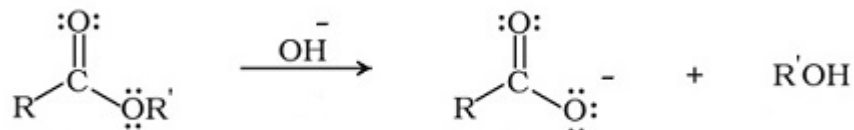
# Esterificazione di Fisher

- L'esterificazione di Fisher è una reazione di equilibrio acido catalizzata tra un acido carbossilico e un alcol a dare l'estere.
- La reazione inversa è l'idrolisi acida dell'estere



# Idrolisi basica degli esteri - Saponificazione

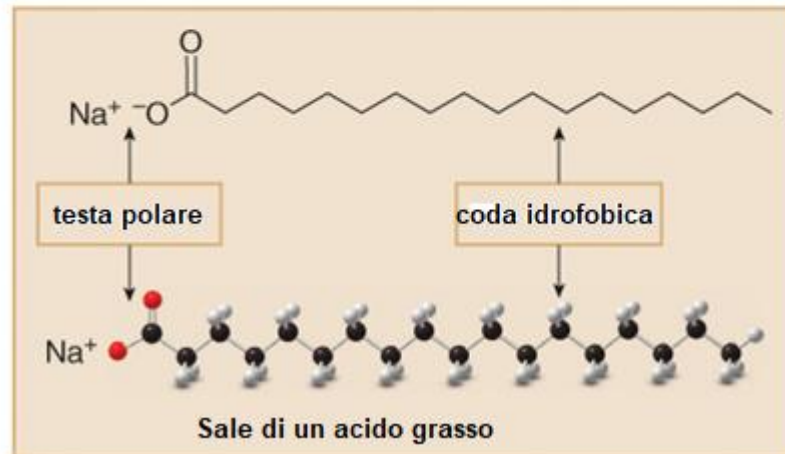
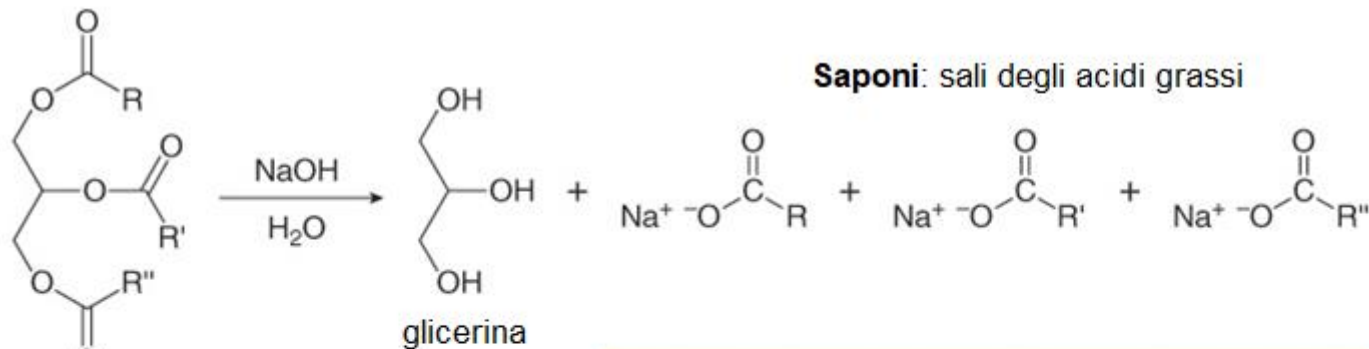
- Gli esteri si idrolizzano ad acidi carbossilici e alcoli per reazione con basi forti (NaOH, KOH). La reazione è chiamata **saponificazione**.



# Grassi e oli

I *grassi animali* e gli *oli vegetali* sono triesteri del glicerolo con tre acidi carbossilici lineari a catena lunga. Vengono anche chiamati *trigliceridi*. Gli acidi contenuti nei trigliceridi sono detti *acidi grassi*, hanno un numero di atomi di carbonio compreso tra 12 e 20 e possono contenere una o più insaturazioni di solito con geometria cis.

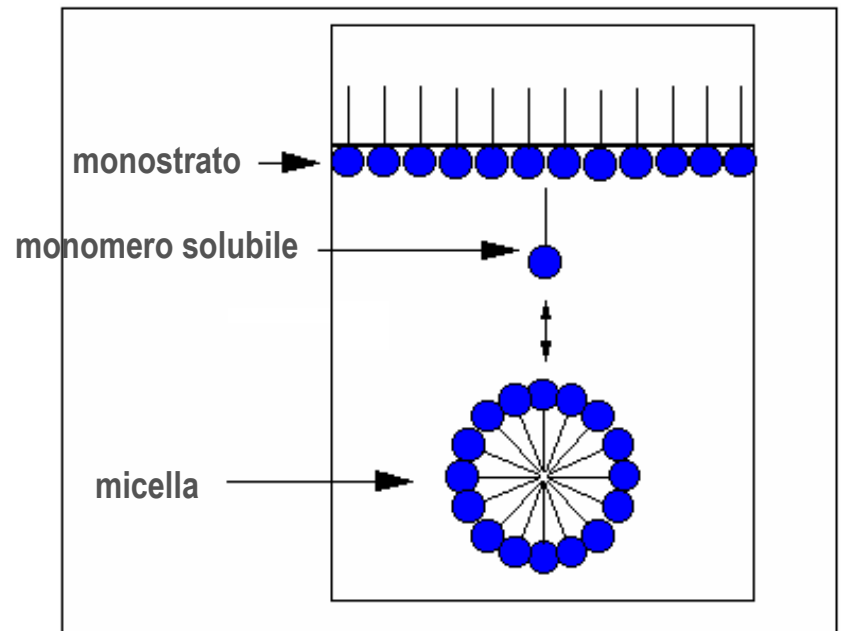
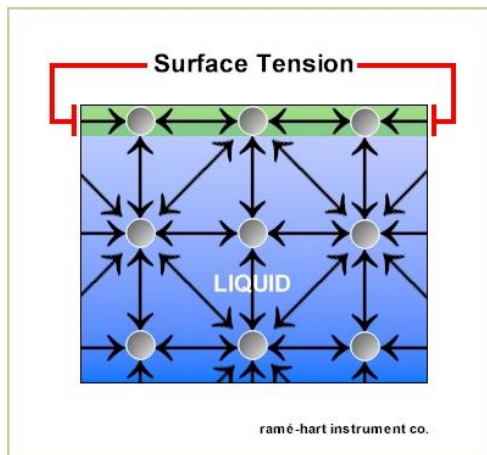
L'idrolisi basica dei grassi (*saponificazione*) porta ad una miscela di sali di acidi grassi e glicerolo. Tradizionalmente la reazione veniva condotta utilizzando grassi animali e cenere (lisciva) che contiene sali alcalini di sodio e potassio. Questa miscela purificata per ebollizione in acqua e precipitazione dei sali degli acidi grassi per aggiunta di NaCl o KCl fornisce il *sapone*.



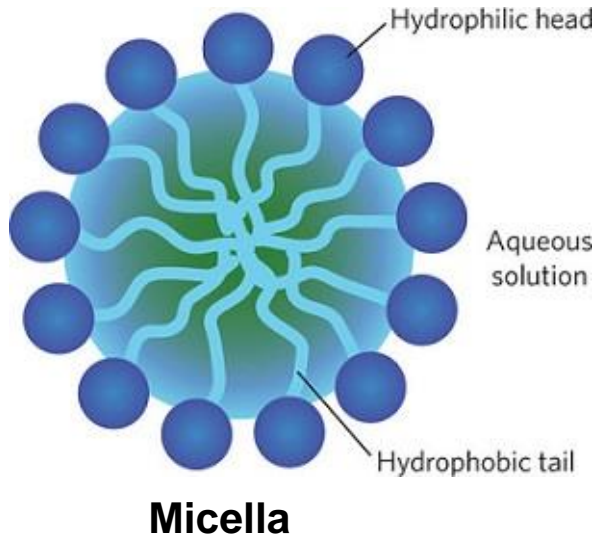
# Saponi

I sali degli acidi grassi hanno carattere polare e idrofobico nello stesso tempo. Tali molecole si dicono **anfifiliche** o **anfipatiche**. La testa polare è ben idratata dall'acqua mentre la coda lipofila tende a evitare l'acqua. Come conseguenza, gli acidi grassi galleggiano sulla superficie dell'acqua formando uno strato monomolecolare, in cui le teste polari sono legate all'acqua con legame H e le catene idrocarburiche sono allineate fuori dall'acqua. Ciò cambia la natura della superficie dell'acqua diminuendone la tensione superficiale. Molecole con tali caratteristiche si chiamano **tensioattivi**.

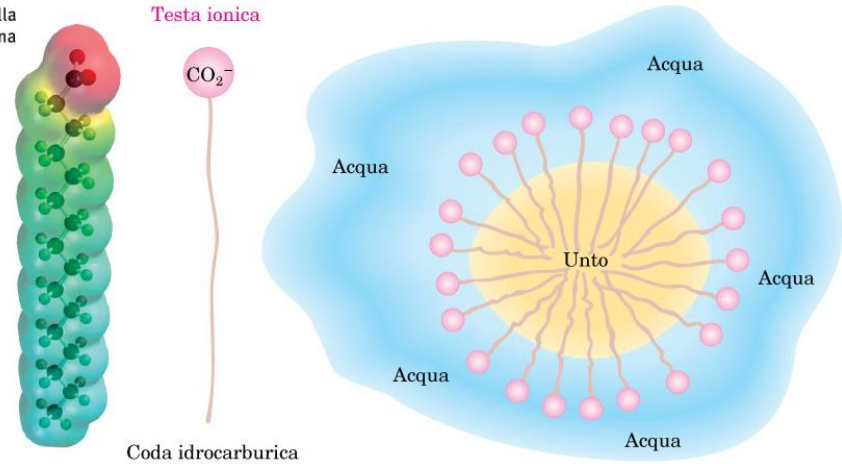
A concentrazioni più elevate i tensioattivi si sciolgono in acqua formando aggregati dette **micelle**.



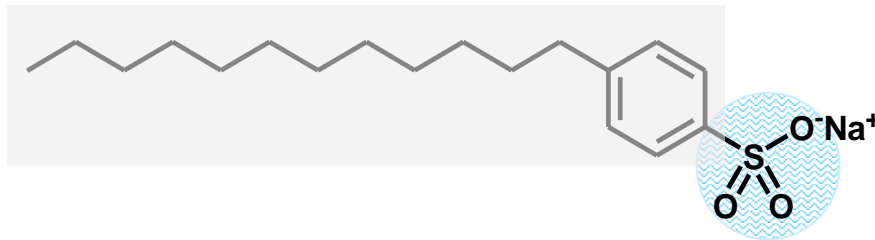
# Saponi



**FIGURA 27.1** Una particella di sapone che solubilizza una particella di unto in acqua. La mappa di potenziale elettrostatico del carbossilato di un acido grasso mostra che la carica negativa si trova nel gruppo di testa (la funzione carbossilato).



- Le soluzioni di saponi di Na e K (sapone di Marsiglia) sono alcaline (pH 8 – 9, pKa ca. 4.9).
- Se l'acqua è dura, contiene sali di Ca(II) e Mg(II) che sostituiscono il Na (o il K) causando aggregazione delle micelle e quindi precipitato



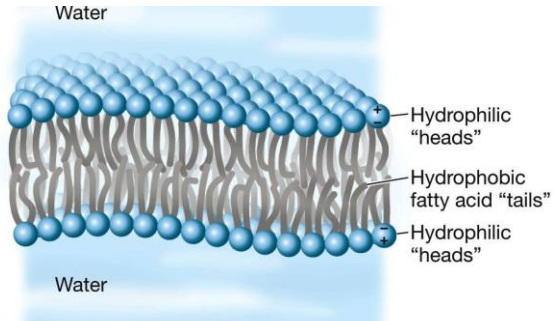
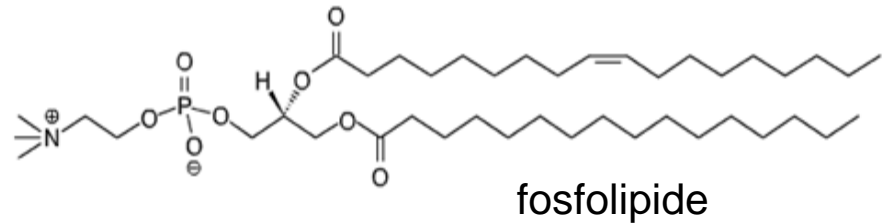
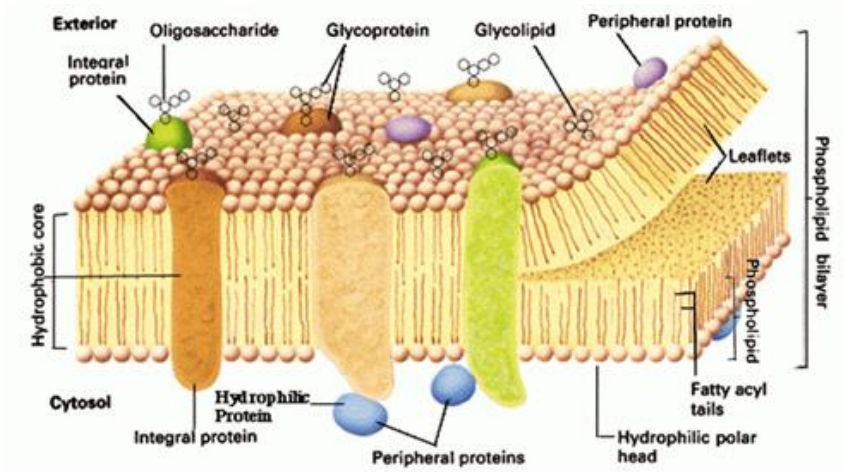
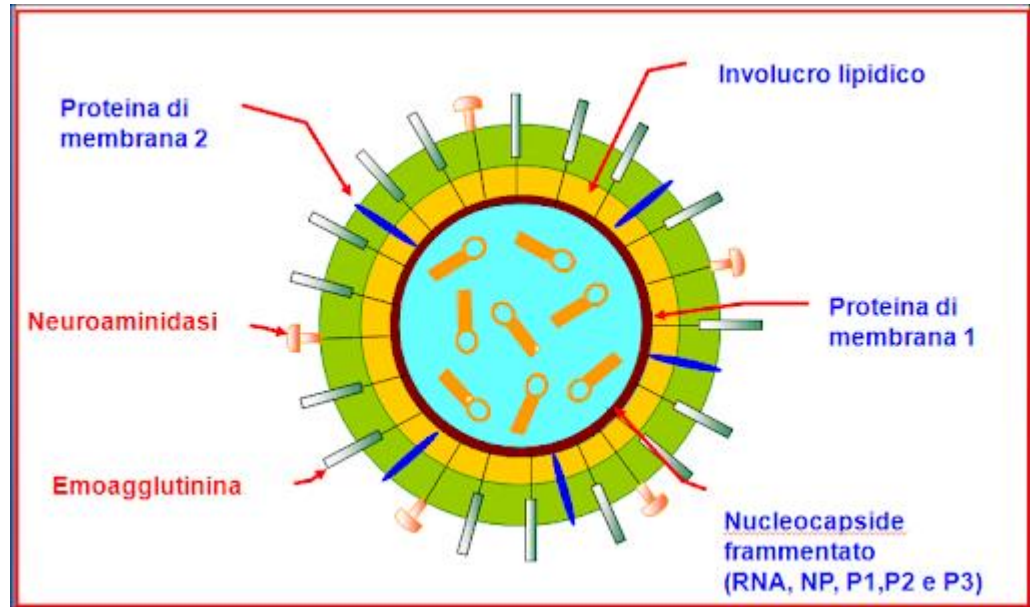
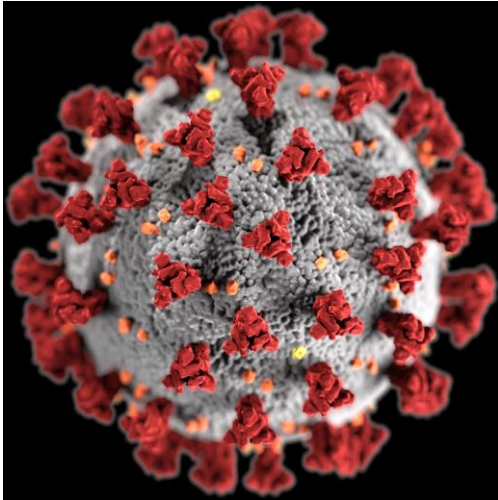
**un detergente anionico neutro sodio *p*-dodecilbenzensulfonato**



**un detergente cationico esadecilmetilammonio cloruro (germicidi)**

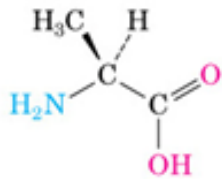


# Saponi

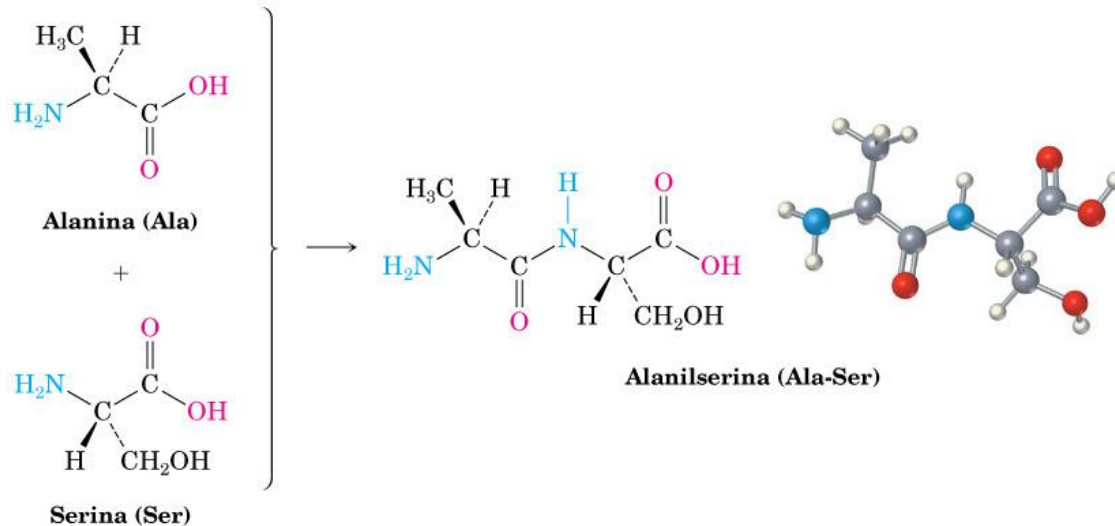
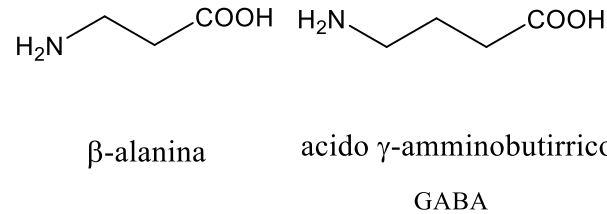


# Ammidi - aminoacidi

- Sono molecole che contengono un gruppo amminico e un'acido carbossilico. Sono stati identificati più di 700 AA diversi. Vengono classificati in funzione della posizione relativa della funzione amminica e di quella acida:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , etc. Hanno ruoli biologici molto diversi.
- Gli  $\alpha$ -amminoacidi sono i costituenti dei peptidi e delle proteine, polimeri legati da legami ammidici.

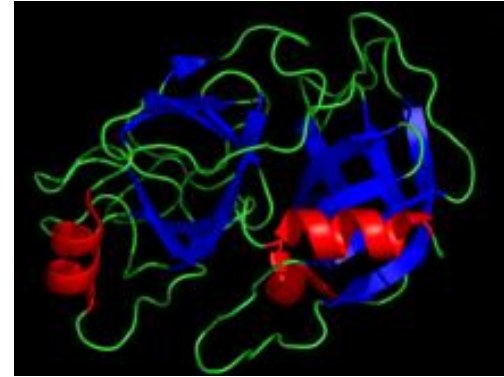
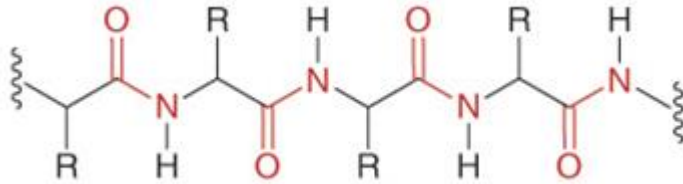


alanina:  $\alpha$ -amminoacido proteinogenico

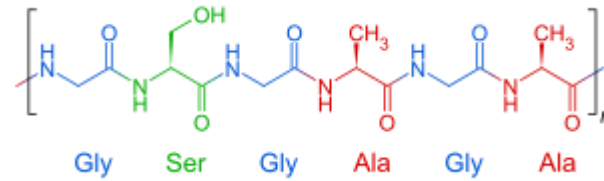


# Ammidi - amminoacidi

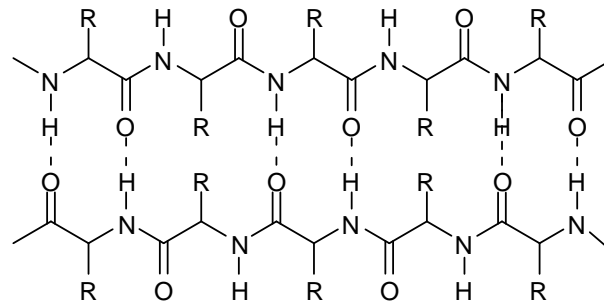
- Le proteine contengono centinaia di amminoacidi e svolgono ruoli sia strutturali (fibre) che metabolici (enzimi)



tripsina

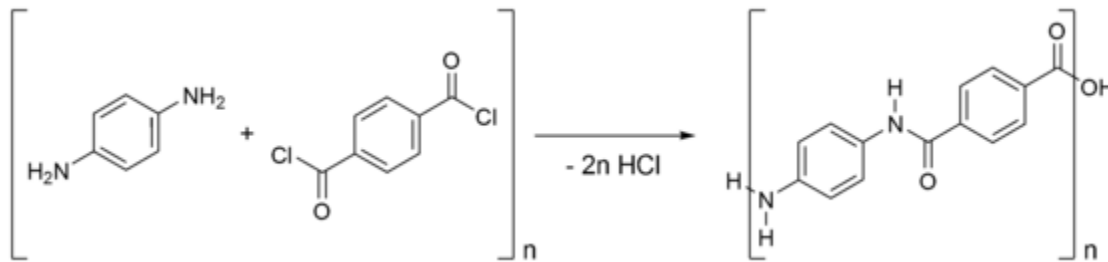
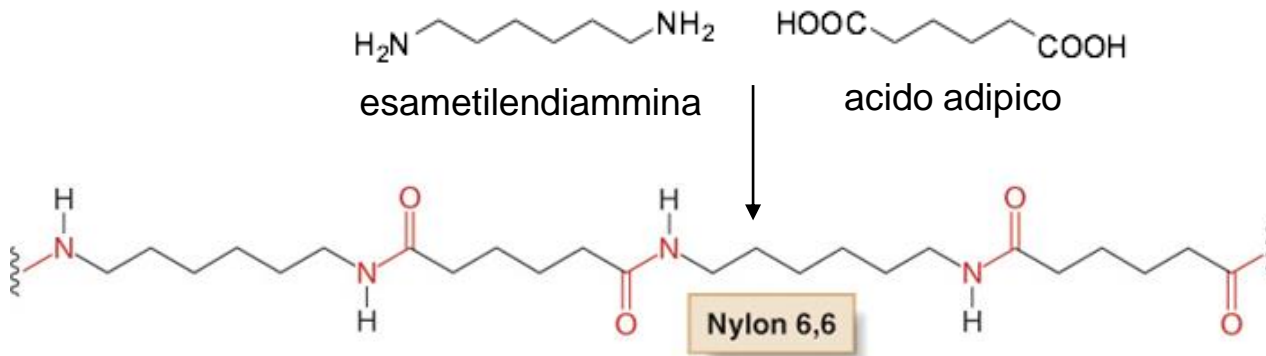


Fibroina – proteina della seta

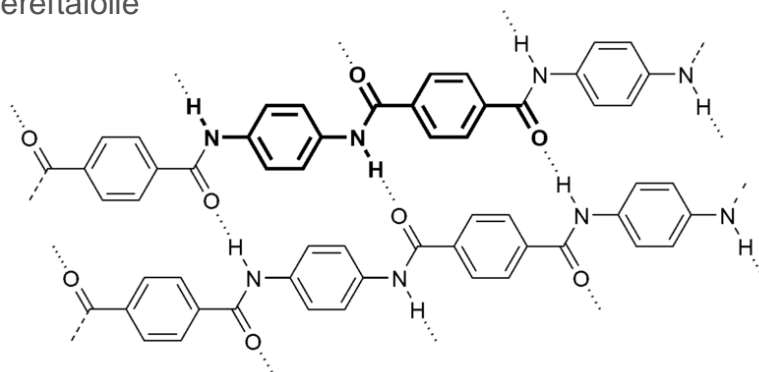


# Ammidi - amminoacidi

- Le poliammide sono anche fibre sintetiche



1,4-fenilendiammina + cloruro di tereftaloile



Il **Kevlar** è più resistente dell'acciaio, anche se è 5 volte più leggero.