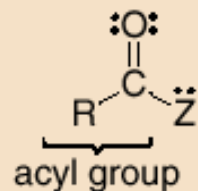


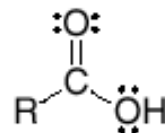
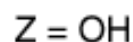
ACIDI CARBOSSILICI E DERIVATI

DERIVATI DEGLI ACIDI CARBOSSILICI

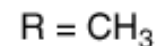
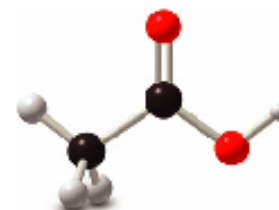
General structure



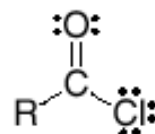
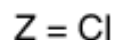
Z = electronegative atom



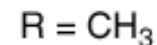
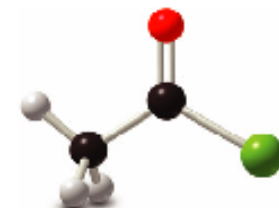
Acido carbossilico



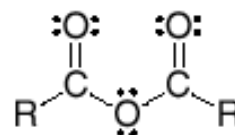
Acido acetico



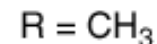
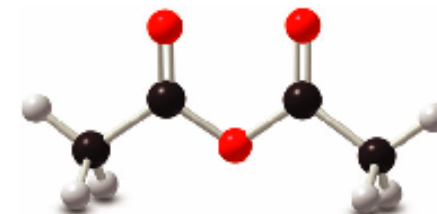
Cloruro acilico



Cloruro di acetile



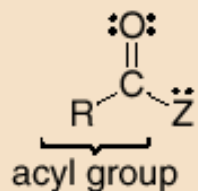
Anidride



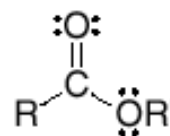
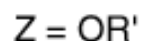
Anidride acetica

DERIVATI DEGLI ACIDI CARBOSSILICI

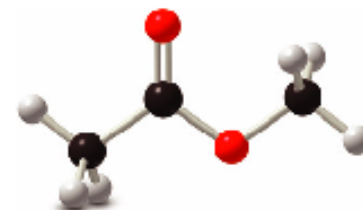
General structure



Z = electronegative atom

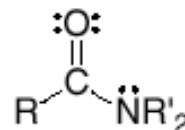
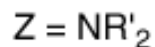


estere

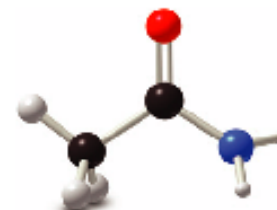


$R = R' = \text{CH}_3$

Metil acetato

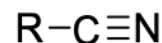


$R' = \text{H}$ o alchile
amide

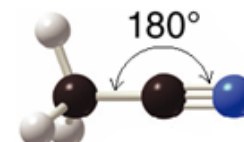


$R = \text{CH}_3, R' = \text{H}$

acetamide



nitrile

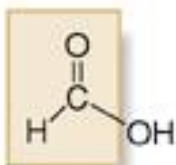


$R = \text{CH}_3$
acetonitrile

ACIDI CARBOSSILICI - NOMENCLATURA

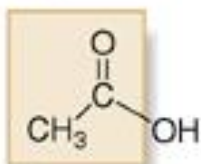
IUPAC

NOMI COMUNI



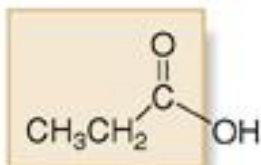
Acido metanoico

acido formico



Acido etanoico

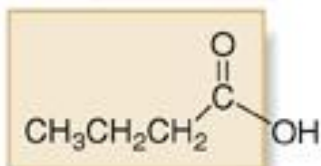
acido acetico



Acido propanoico

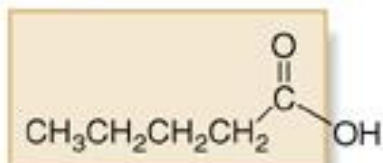
acido propionico

πρωτος πιον
(primo grasso)



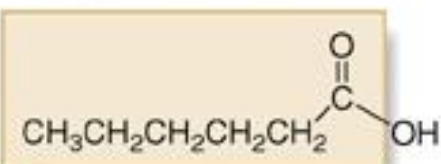
Acido butanoico

acido butirrico



Acido pentanoico

acido valerico



Acido esanoico

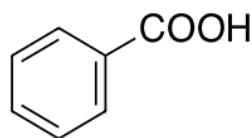
acido caproico



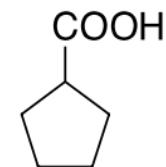
ACIDI CARBOSSILICI - NOMENCLATURA IUPAC



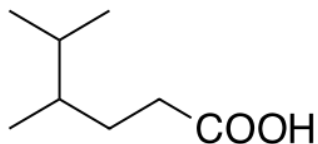
Acido eptanoico



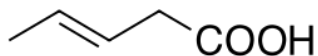
Acido benzoico



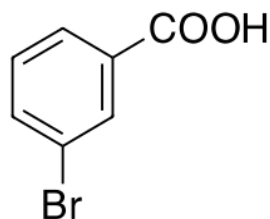
Acido ciclopentancarbossilico



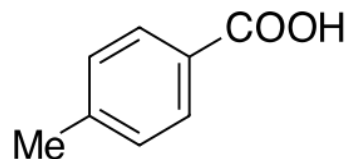
Acido 4,5-dimetilesanoico



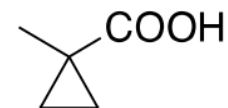
Acido
3-pentenoico



Acido
3-bromobenzoico



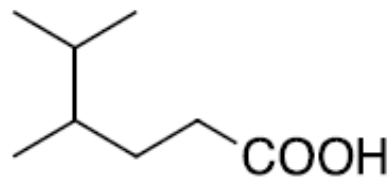
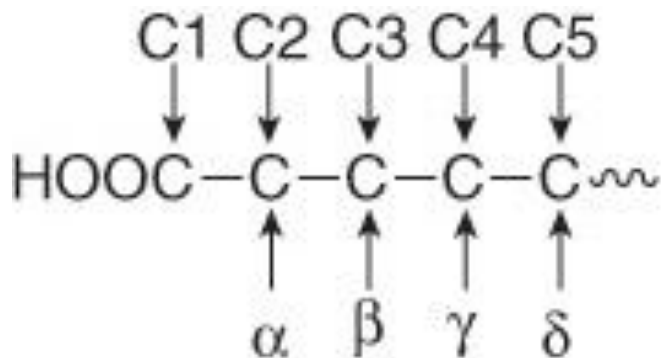
Acido
p-toluico



Acido
1-metilciclopropancarbossilico

NOMENCLATURA-NOMI COMUNI

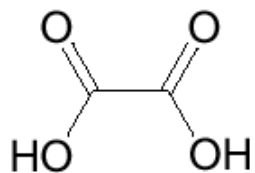
- Nei nomi comuni si usano spesso le lettere greche per indicare le posizioni adiacenti alla funzione carbossilica.



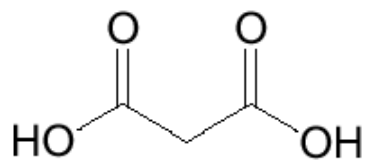
Acido 4,5-dimetilesanoico

Acido γ,δ -dimetilesanoico

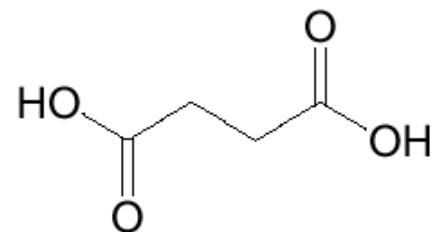
NOMENCLATURA-POLIACIDI



Acido ossalico
(etandioico)



Acido malonico
(propandioico)



Acido succinico
(butandioico)



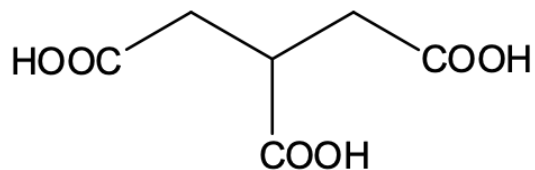
Oxalis acetosella



Malon

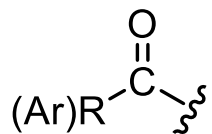


Succinum (ambra)

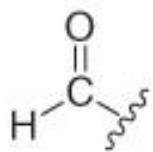


Acido
propan-1,2,3-tricarbossilico

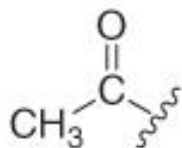
GRUPPI ACILICI



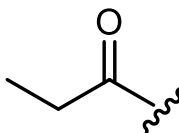
Generico gruppo acilico



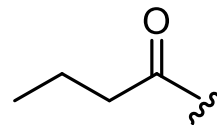
Metanoile
Formile



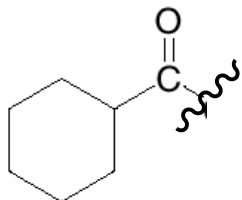
Etanoile
Acetile



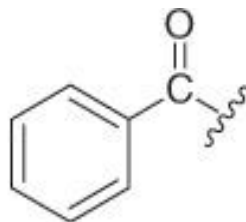
Propanoile



Butanoile



Cicloesancarbonil



Benzoile

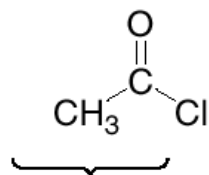
COLORURI ACILICI- NOMENCLATURA

Il nome dei cloruri acilici è costituito da

cloruro

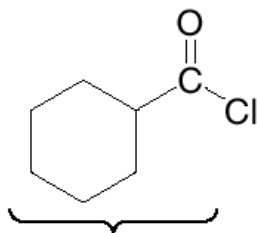
+

Nome del gruppo **acile**



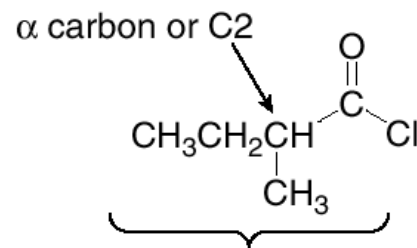
IUPAC: Cloruro di **etanoile**
COMUNE: cloruro di acetile

E' il cloruro dell'**acido etanoico**
(o dell'acido acetico)



Cicloesancarbonilcloruro

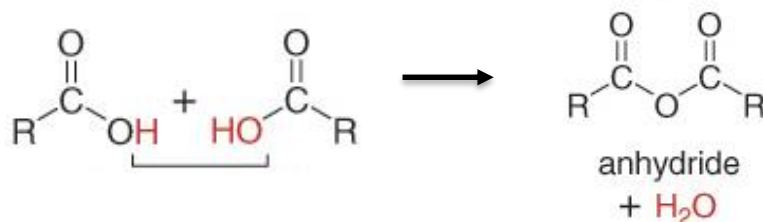
Cloruro dell'acido
cicloesancarbossilico



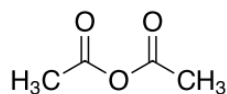
2-metil**butanoil**cloruro

Cloruro dell'acido 2-metilbutanoico

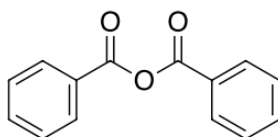
ANIDRIDI - NOMENCLATURA



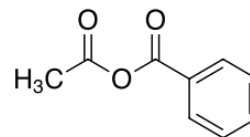
La parola anidride significa **senza acqua**. Le anidridi si formano per eliminazione di H_2O da due molecole di acido carbossilico



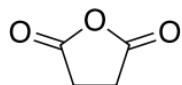
Anidride
acetica



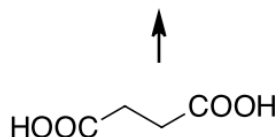
Anidride
benzoica



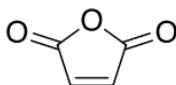
Anidride
aceticobenzoica



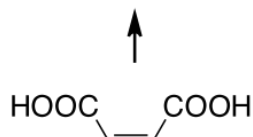
Anidride
succinica



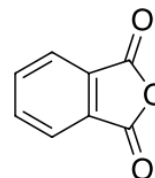
Acido
succinico



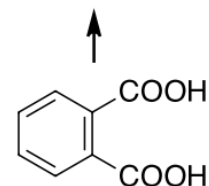
Anidride
maleica



Acido
maleico



anidride
ftalica



Acido
ftalico

SALI: NOMENCLATURA

Il nome dei sali metallici degli acidi carbossilici è costituito da tre parti:

Nome del catione metallico

+

radice

+

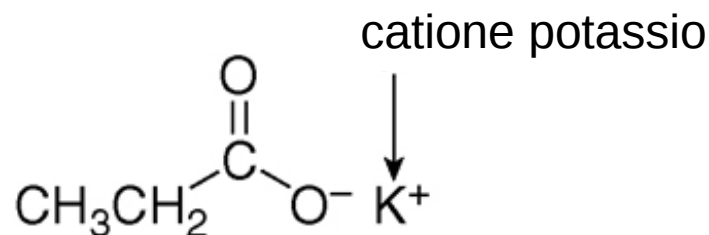
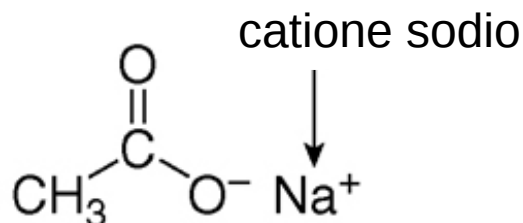
suffisso

Comune

→ **-ato**

IUPAC

→ **-oato**



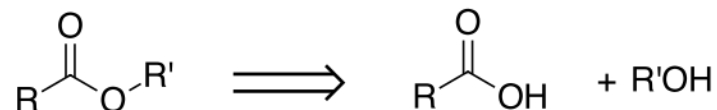
	Radice	Suffisso
Comune	acet-	-ato
IUPAC	etan-	-oato

Comune	Sodio acetato
IUPAC	Sodio etanoato

Radice	Suffisso
Propan-	-oato

Potassio propanoato

ESTERI - NOMENCLATURA



Gli esteri sono i prodotti di formale condensazione di un acido e un alcol

Il nome degli esteri è costituito da tre parti:

Nome della catena R' dell'alcol

+

radice

+

suffisso

Comune



-ato

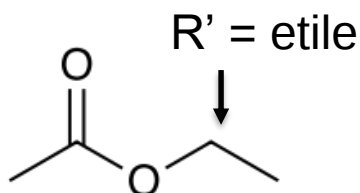
IUPAC



-oato

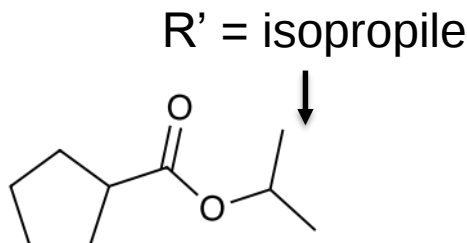


-carbossilato (esteri con R ciclico)

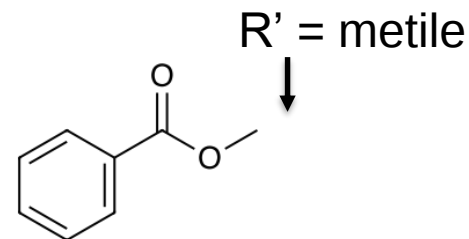


Comune
IUPAC

etile acetato
etile etanoato



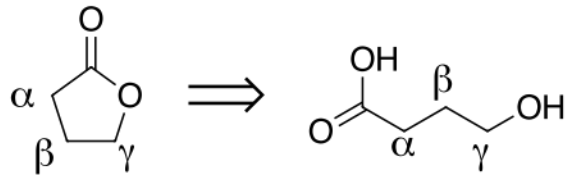
isopropil
ciclopentancarbossilato



metil benzoato

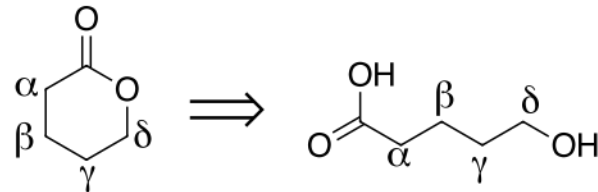
LATTONI

I **lattoni** sono esteri ciclici



Butirrolattone
(un γ -lattone)

acido 4-idrossibutanoico
(un γ -idrossiacido)

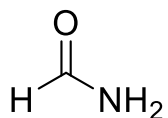


Valerolattone
(un δ -lattone)

acido 5-idrossipentanoico (valerico)
(un δ -idrossiacido)

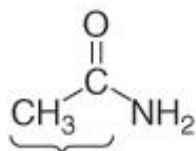
AMMIDI - NOMENCLATURA

[1] Ammidi primarie: radice dell'acido corrispondente + suffisso *ammide*.



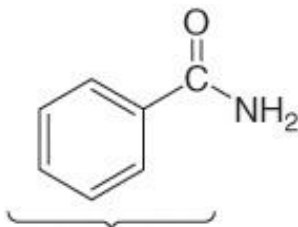
IUPAC: **Metan**ammide
COMUNE: **Form**ammide

Ammide dell'acido
metanoico
(o **form**ico)



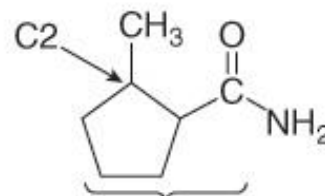
Etanammide
Acetammide

Dall'acido
etanoico
(o **acet**ico)



Benzammide

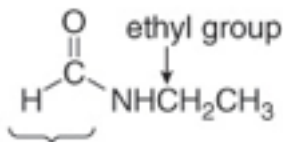
Dall'acido
benzoico



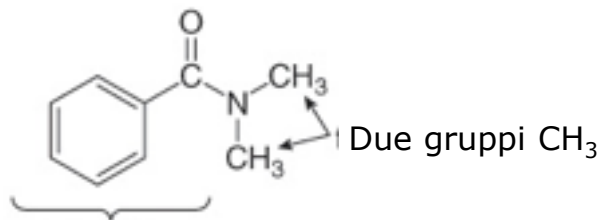
2-metil**ciclopentan**carb**oss**ammide
benzammide

Dall'acido 2-
metil**ciclopentan**carb**oss**ilico

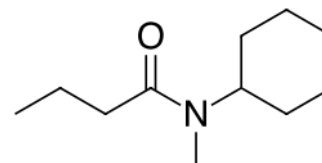
[2] Ammidi 2^e e 3^e: derivati N-sostituiti (2^e) o N,N-disostituiti (3^e) delle corrispondenti ammidi 1^e



N-etilmetanammide
(N-etilformammide)

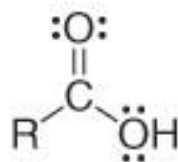


N,N-dimetil
benzamide

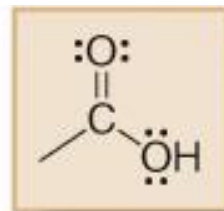


N-cicloesil-N-metilbutanammide

ACIDI CARBOSSILICI - STRUTTURA E LEGAME



Acido
carbossilico

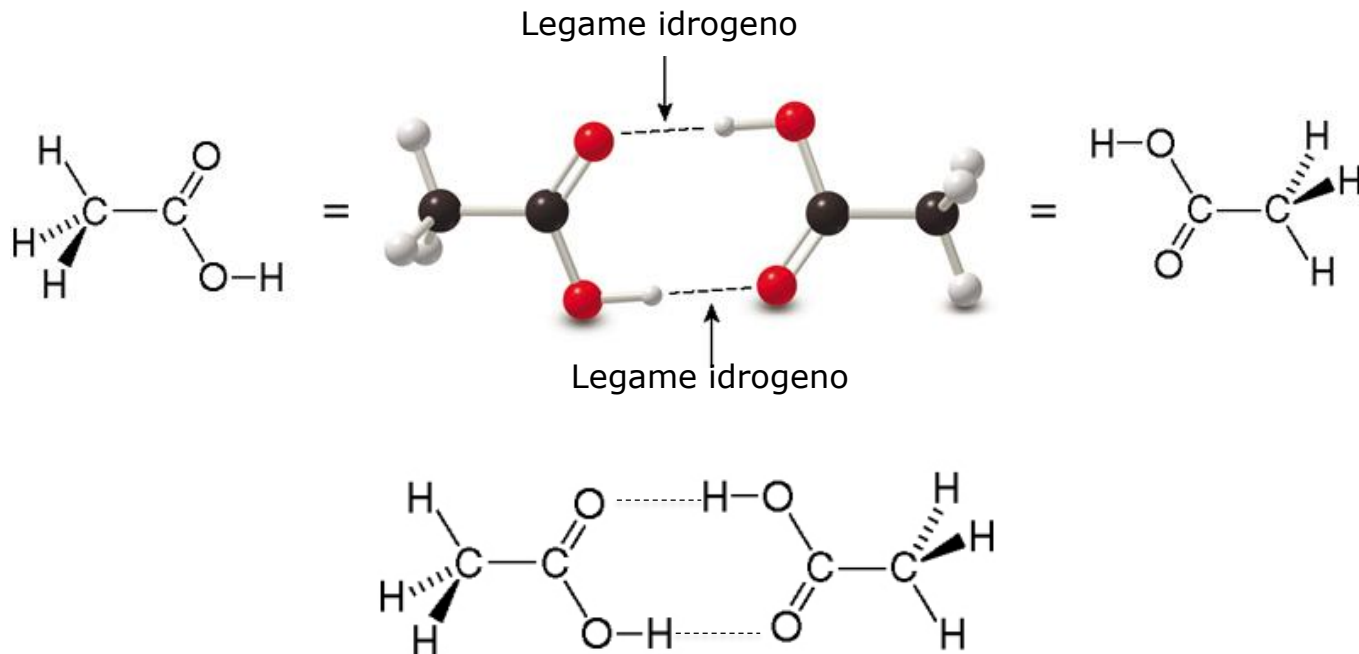


Gruppo
carbossilico



PROPRIETA' FISICHE

- Gli acidi carbossilici hanno legami polari C-O e O-H.
- Manifestano quindi interazioni dipolo-dipolo e legami idrogeno.
- In fase vapore e in solventi apolari gli acidi carbossilici sono organizzati in dimeri associati mediante due legami idrogeno intermolecolari.



PROPRIETA' FISICHE

Punti di ebollizione e di fusione

Gli acidi carbossilici hanno p.eb e p.f più alti di altri composti di PM confrontabile.

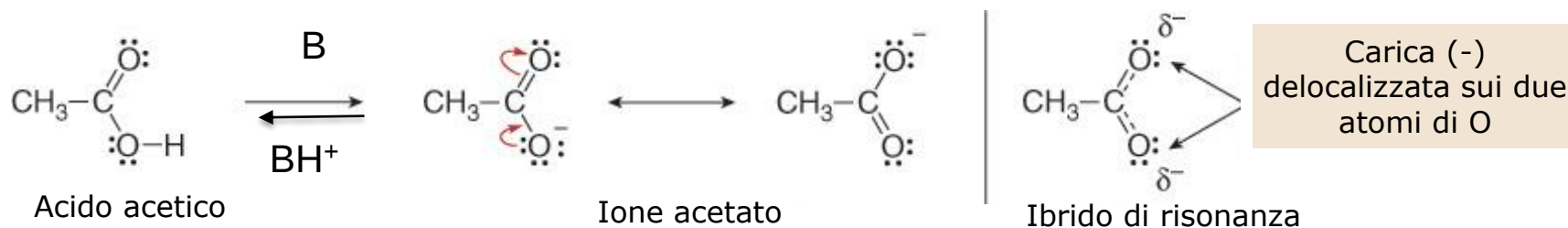
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ VDW	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ VDW, DD	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ VDW, DD, HB	CH_3COOH VDW, DD, two HB
MW = 58	MW = 58	MW = 60	MW = 60
bp 0 °C	bp 48 °C	bp 97 °C	bp 118 °C

Aumentano le interazioni intermolecolari

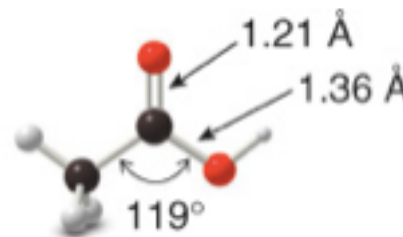
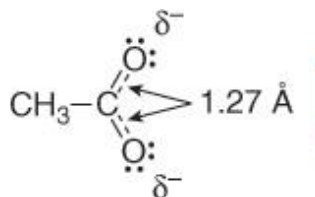
Solubilità

- Acidi carbossilici fino a 5 atomi di C sono solubili in H_2O , con cui formano legami H.
- Acidi carbossilici con più di 5 atomi sono insolubili in H_2O perchè prevale la parte alchilica idrofobica.
- Acidi carbossilici di qualunque dimensione sono solubili in solventi organici.

ACIDITA' DI ACIDI CARBOSSILICI

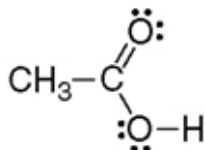


L'anione acetato ha due legami C—O di uguale lunghezza (1.27 Å), intermedia fra quella di un legame singolo C—O (1.36 Å) e di un legame doppio C=O (1.21 Å).



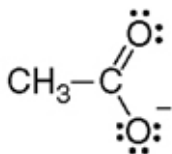
ACIDI CARBOSSILICI — ACIDI ORGANICI FORTI DI BRØNSTED-LOWRY

← Acidità crescente



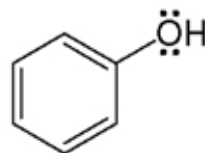
Acido acetico
 $\text{p}K_a = 4.8$

Più acido

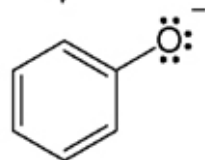


Ione acetato
Due forme di risonanza equivalenti.
Carica (-) delocalizzata su due
atomi di ossigeno.

Più stabile.

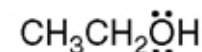


fenolo
 $\text{p}K_a = 10$



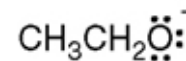
Ione fenato
Carica (-) delocalizzata
sugli atomi di C dell'anello.

Stabilità intermedia.



etanolo
 $\text{p}K_a = 16$

Meno acido



Ione etossido.
Carica (-) localizzata
sull'atomo di ossigeno.

Meno stabile

← Stabilità crescente della base coniugata

ACIDI CARBOSSILICI — ACIDI ORGANICI FORTI DI BRØNSTED-LOWRY

Base	Acido coniugato (pKa)
Na ⁺ HCO ₃ ⁻	H ₂ CO ₃ (6.4)
NH ₃	NH ₄ ⁺ (9.4)
Na ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻ (10.2)
Na ⁺ ⁻ OCH ₃	CH ₃ OH (15.5)
Na ⁺ ⁻ OH	H ₂ O (15.7)
Na ⁺ ⁻ OCH ₂ CH ₃	CH ₃ CH ₂ OH (16)
Na ⁺ H ⁻	H ₂ (35)

Basicità crescente

acido benzoico

Acido più forte

pKa = 4.2

Acido carbonico

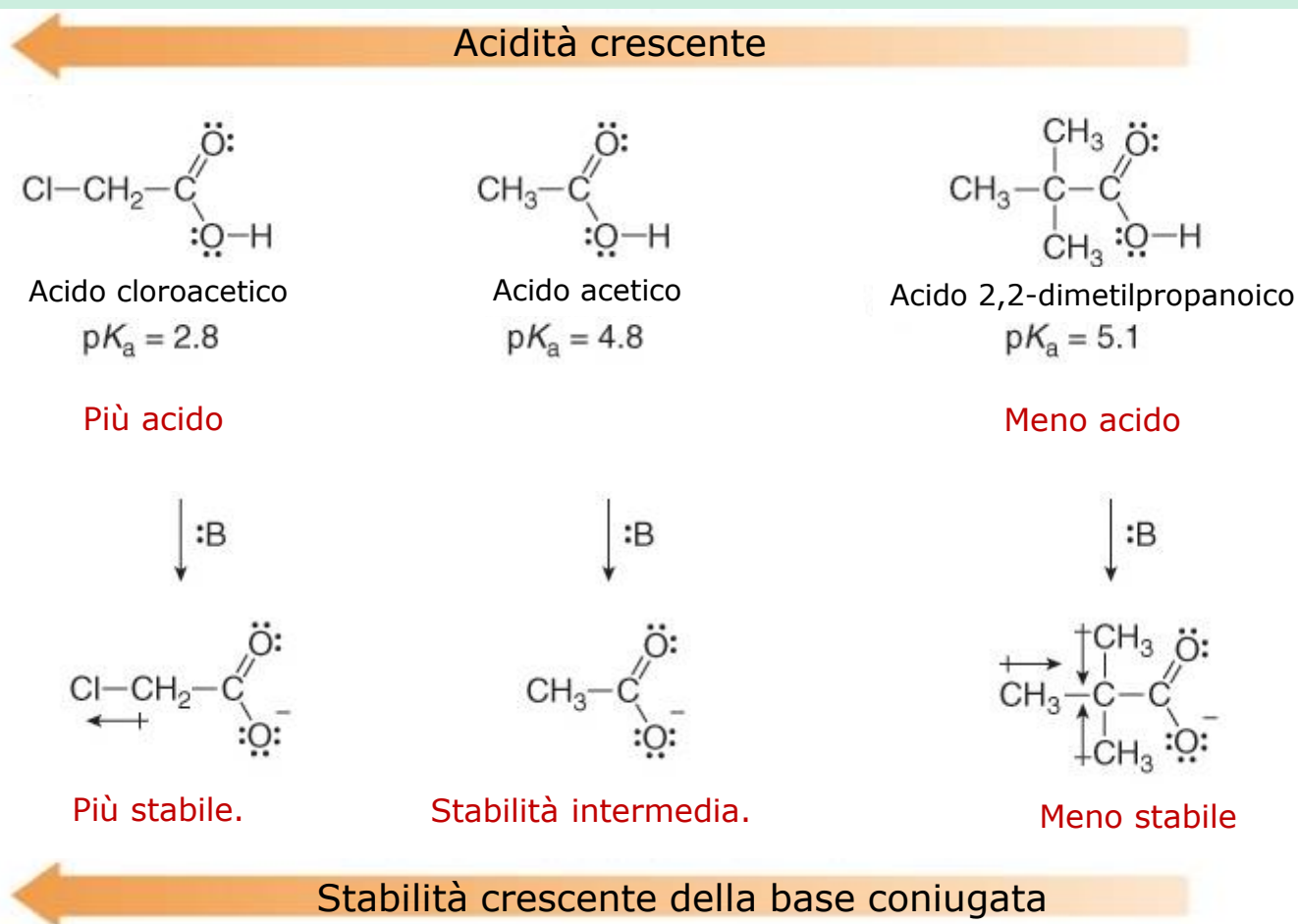
Acido più debole

pKa = 6.4

Gli acidi carbossilici vengono deprotonati da basi deboli come il NaHCO₃. I fenoli vengono deprotonati da basi forti come NaOH, gli alcoli da basi fortissime come NaH (con sviluppo di H₂)

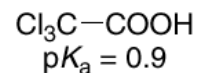
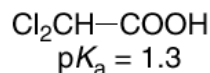
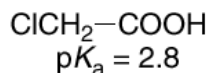
L'EFFETTO INDUTTIVO NEGLI ACIDI CARBOSSILICI ALIFATICI

- Gruppi elettronattrattori (EWG) stabilizzano la base coniugata, aumentando l'acidità dell'acido carbossilico.
- Gruppi elettrondonatori (ED) destabilizzano la base coniugata, riducendo l'acidità dell'acido carbossilico.



L'EFFETTO INDUTTIVO NEGLI ACIDI CARBOSSILICI ALIFATICI

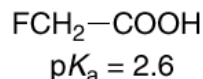
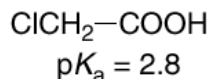
- Maggiore è il numero di atomi elettronegativi più forte è l'acido



Acidità crescente

Aumenta il numero di atomi di Cl elettronegativi

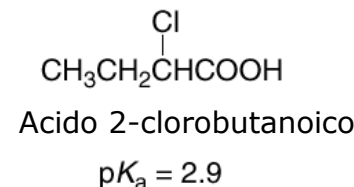
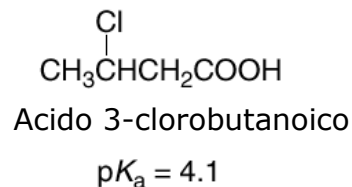
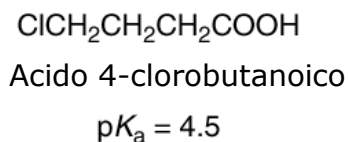
- Maggiore è l'elettronegatività del sostituito, più forte è l'acido



Acidità crescente

Aumenta l'elettronegatività dell'atomo in posizione α

- Minore è la distanza dell'atomo elettronegativo rispetto al COOH, più forte è l'acido

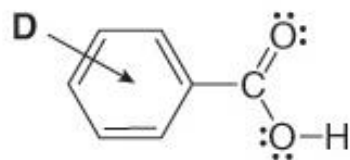


Acidità crescente

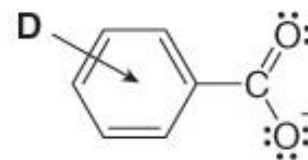
Minore distanza dell'atomo elettronegativo rispetto al COOH

ACIDI BENZOICI SOSTITUITI

D = Gruppo elettrondonatore

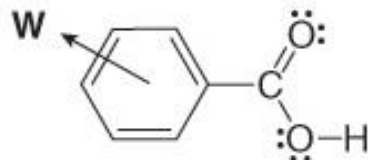


Questo acido è meno acido dell'acido benzoico

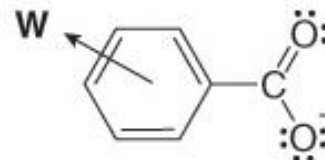


D destabilizza lo ione carbossilato

W = Gruppo elettronaccettore



Questo acido è più acido dell'acido benzoico



W stabilizza lo ione carbossilato

D: Donor **W**: Withdrawing

ACIDI BENZOICI SOSTITUITI

	sostituente	Effetto sulle sostituzioni elettrofile	Effetto sull'acidità degli acidi benzoici sostituiti
Gruppi ED	$-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$ [$\ddot{\text{N}}\text{HR}$, $\ddot{\text{N}}\text{R}_2$]		
	$-\ddot{\text{O}}\text{H}$	Gruppi attivanti	Diminuiscono l'acidità dell'acido benzoico
	$-\ddot{\text{O}}\text{R}$		
	$-\ddot{\text{N}}\text{HCOR}$		
	$-\text{R}$		
Gruppi EWG	$-\ddot{\text{X}}:$ [$\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$]		
	$-\text{CHO}$	Gruppi disattivanti	Aumentano l'acidità dell'acido benzoico
	$-\text{COR}$		
	$-\text{COOR}$		
	$-\text{COOH}$		
	$-\text{CN}$		
	$-\text{SO}_3\text{H}$		
	$-\text{NO}_2$		
	$-\text{NR}_3^+$		

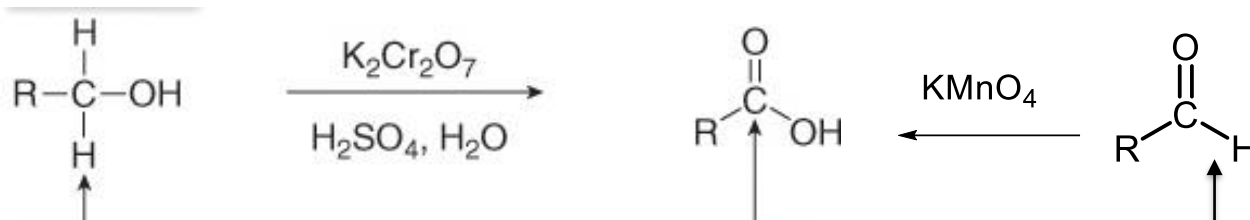
Acidità crescente

ED: Electron Donor

EWG: Electron Withdrawing Group

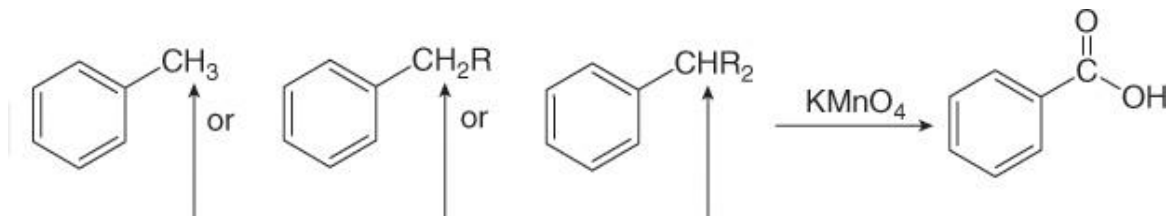
PREPARAZIONE DI ACIDI CARBOSSILICI

[1] Ossidazione di alcoli 1° e di aldeidi



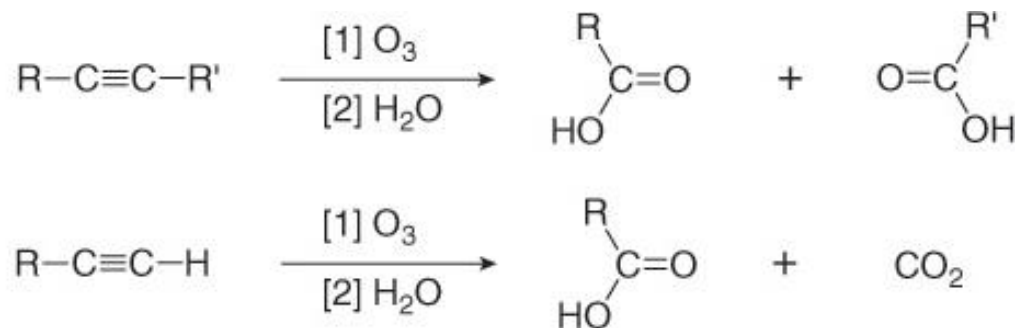
legami C-H sono sostituiti da legami C-O

[2] Ossidazione di alchilbenzeni



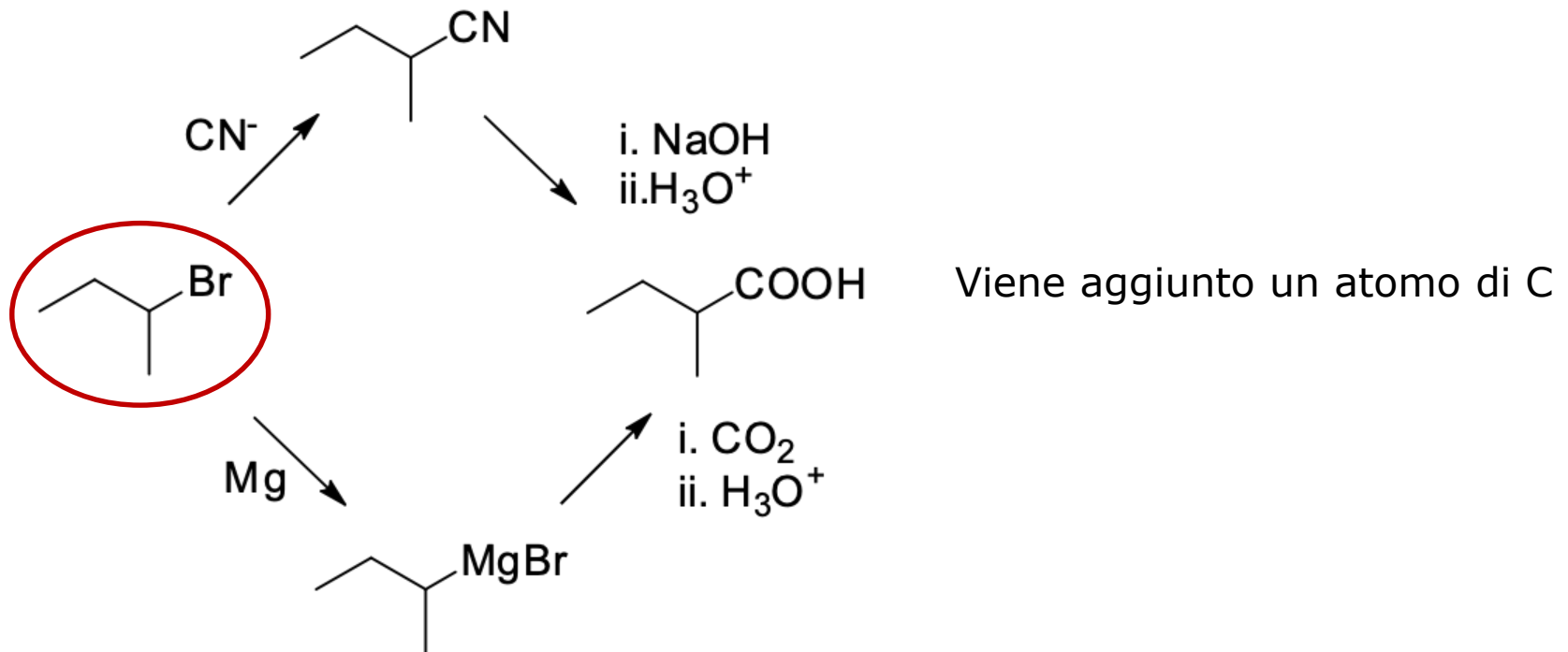
Ci deve essere almeno un C-H benzilico

[3] Degradazione ossidativa di alchini

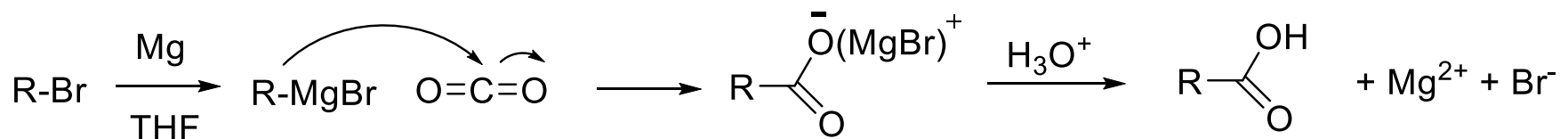


PREPARAZIONE DI ACIDI CARBOSSILICI

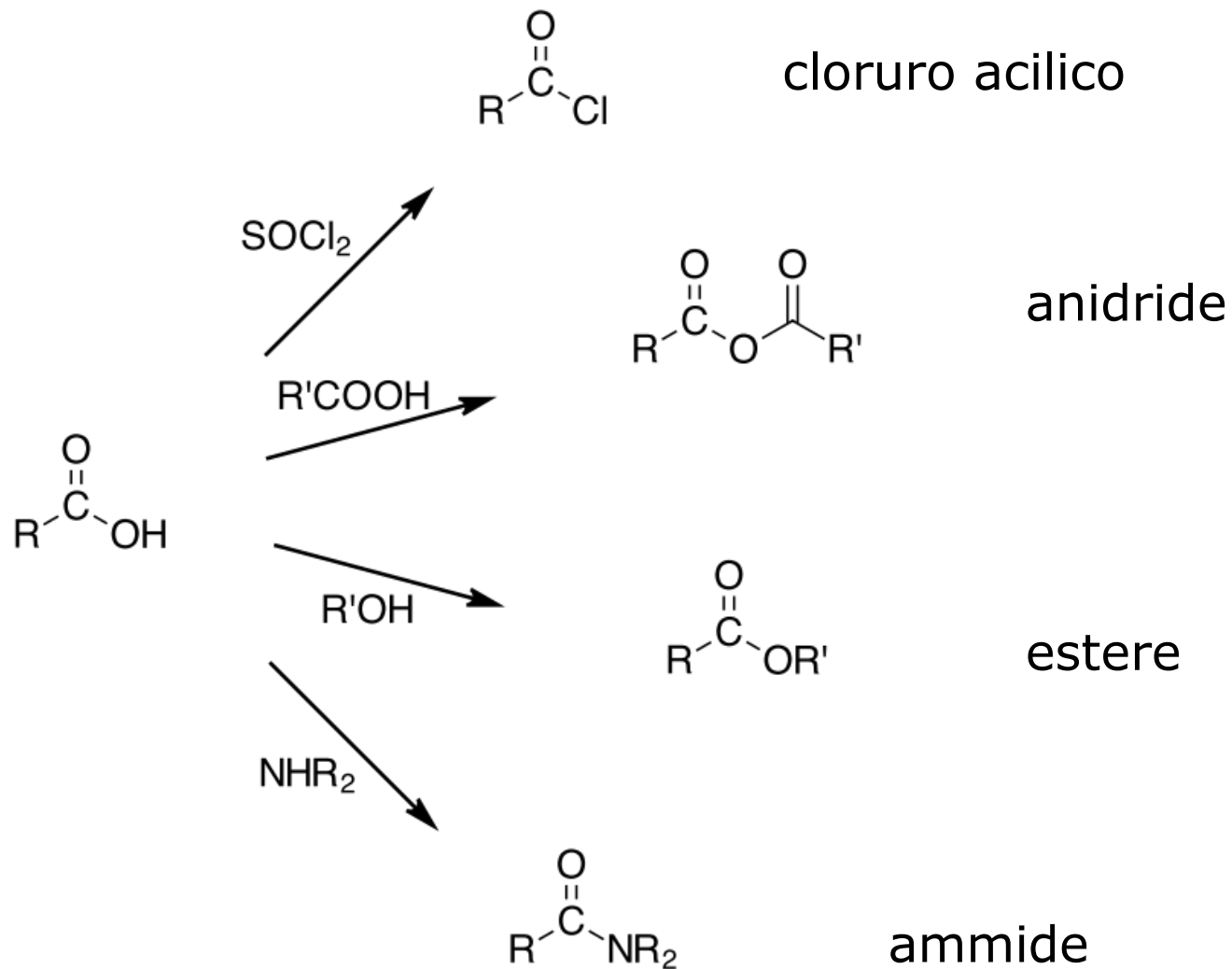
[4] Da alogenuri alchilici



Carbonatazione dei reattivi di Grignard



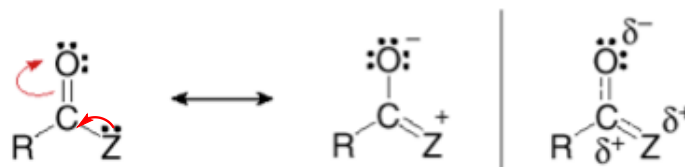
REAZIONI DI ACIDI CARBOSSILICI



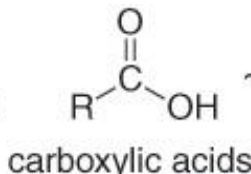
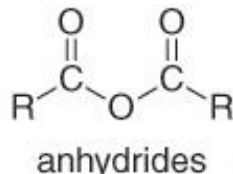
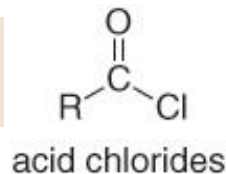
DERIVATI DEGLI ACIDI CARBOSSILICI

STRUTTURA E LEGAME

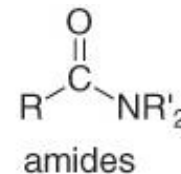
- I derivati degli acidi carbossilici (RCOZ) sono stabilizzati per risonanza, perchè gli elettroni di Z sono delocalizzati.
- Due strutture limite di risonanza descrivono la struttura reale.



Meno stabilizzato per risonanza

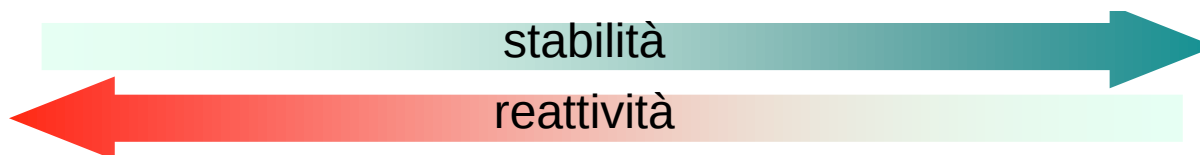


simili



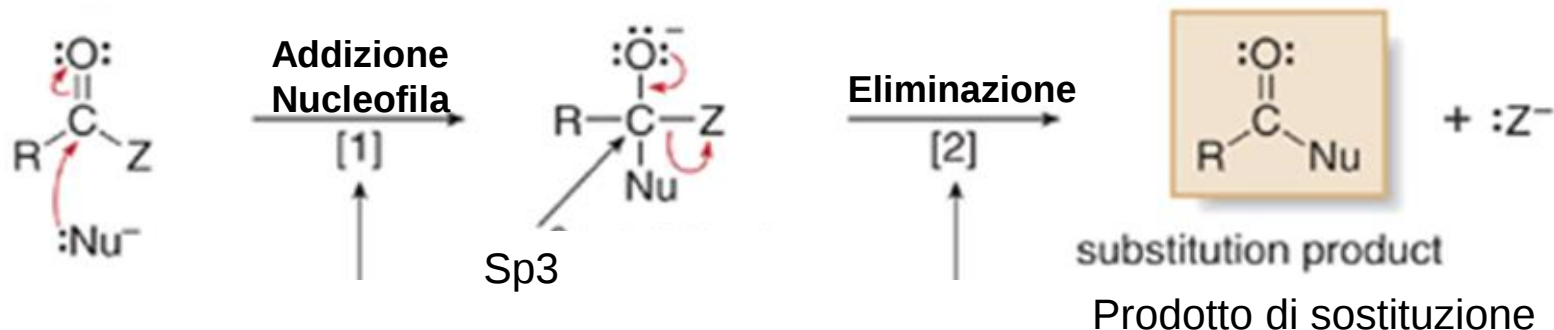
Più stabilizzato per risonanza

- Passando da Cl a NR_2 aumenta l'effetto elettrondonatore (+R) di Z, quindi aumenta il contributo della seconda forma di risonanza e la stabilità della molecola.
- Passando da Cl a NR_2 diminuisce l'effetto induttivo elettronnattrattore (-I) di Z, quindi diminuisce l'elettrofilicità del CO.



REAZIONI DEGLI ACIDI CARBOSSILICI E DERIVATI: LA SOSTITUZIONE NUCLEOFILA ACILICA

Meccanismo

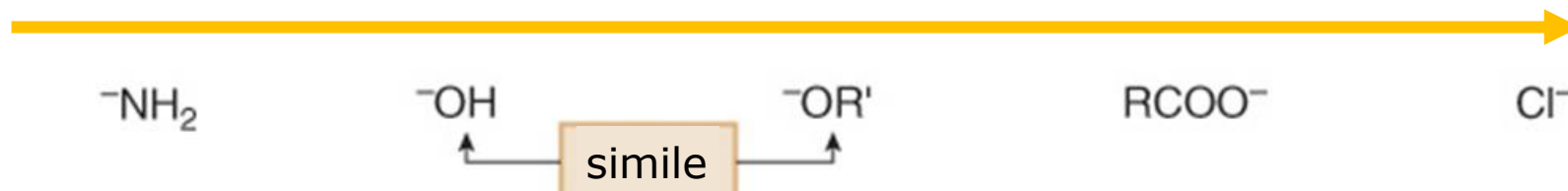


$\text{Z} = \text{Cl}, \text{OCOR}, \text{OH}, \text{OR}, \text{NR}_2$

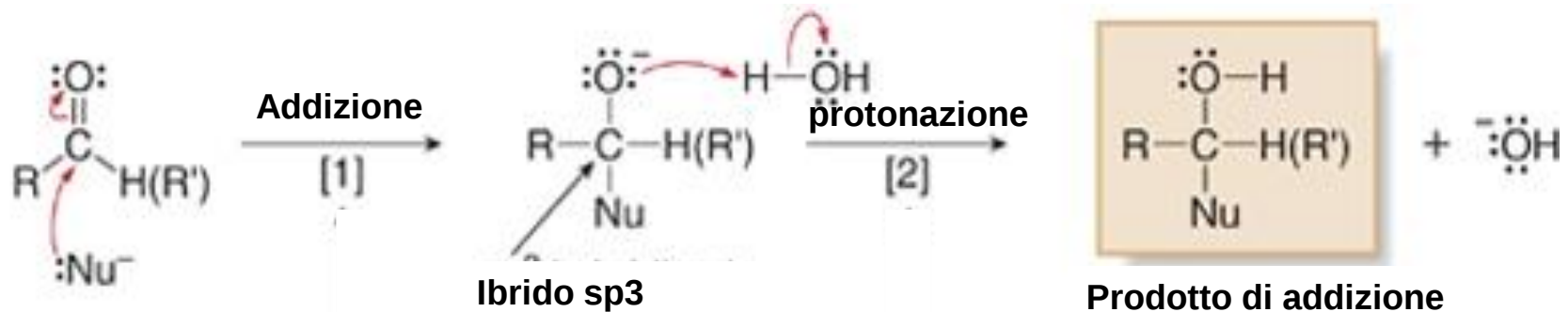
Z deve essere un gruppo uscente migliore di Nu

La Sostituzione Nucleofila Acilica ($\text{S}_{\text{N}}\text{Ac}$) è la somma di una Addizione Nucleofila e di una Eliminazione. ($\text{S}_{\text{N}}\text{AE}$)

Bontà del gruppo uscente



CONFRONTO CON LA ADDIZIONE NUCLEOFILA AI COMPOSTI CARBONILICI



R'^- e H^- non sono gruppi uscenti!

Sostituzione Nucleofila Acilica

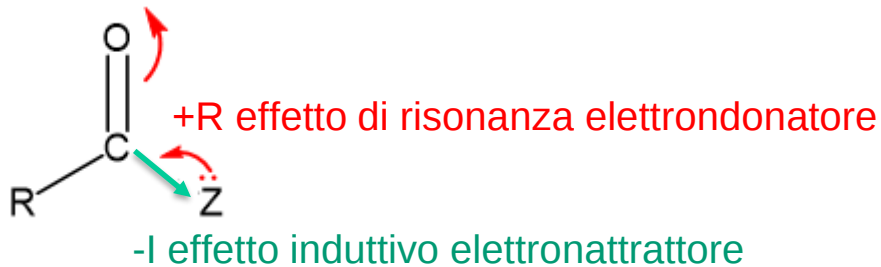
La reattività dei derivati degli acidi carbossilici dipende da:

1. Elettrofilicità del carbonio C=O: diminuisce da RCOCl a RCONR₂

Z = Cl: forte effetto -I e scarso effetto +R del cloro

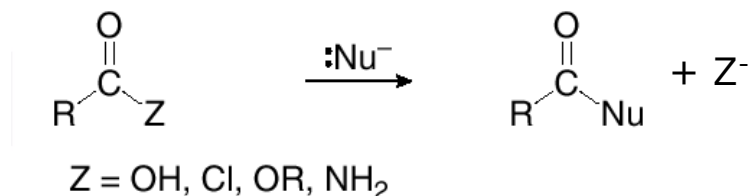
Z = NR₂: scarso effetto -I e forte effetto +R dell'azoto

2. Bontà del gruppo uscente: diminuisce da RCOCl a RCONH₂



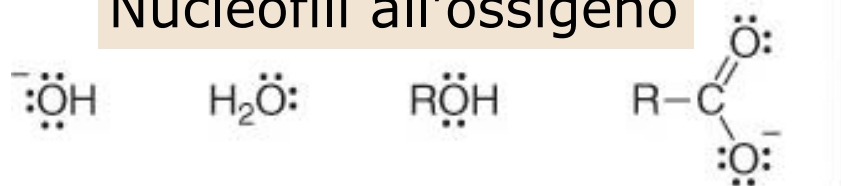
Con i derivati meno reattivi (acidi, esteri, ammidi) è necessaria la catalisi acida.

Sostituzione Nucleofila Acilica

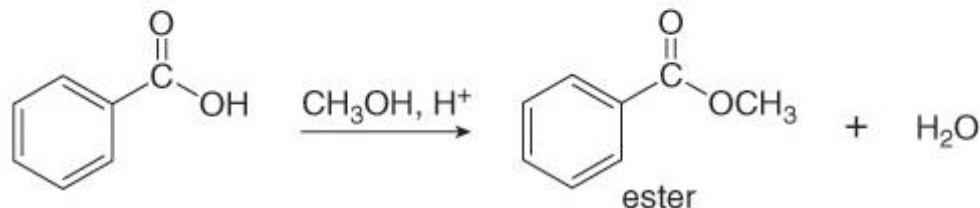
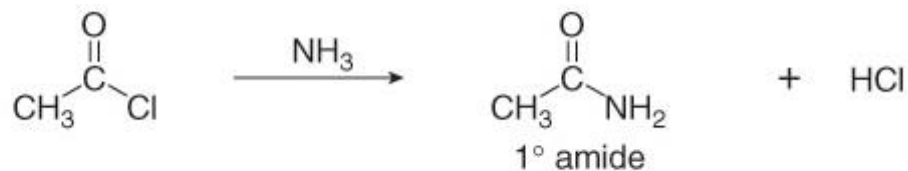


I nucleofili

Nucleofili all'ossigeno



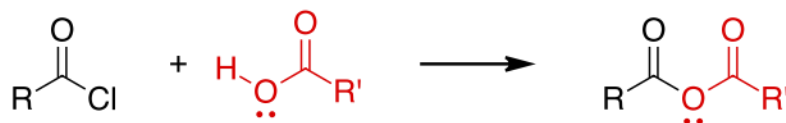
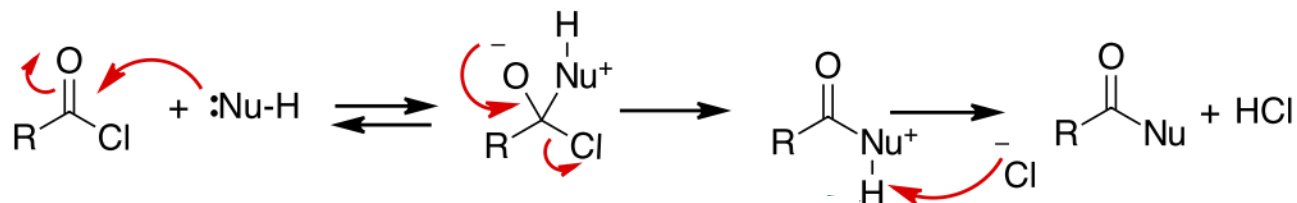
Nucleofili all'azoto



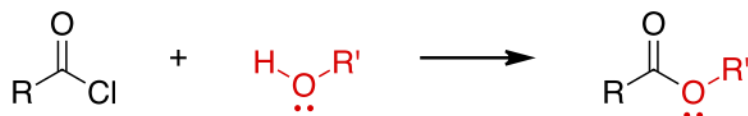
Il gruppo uscente viene sostituito dal nucleofilo. Con nucleofili neutri viene rimosso un protone per formare un prodotto neutro.

CLORURI ACILICI: REAZIONI

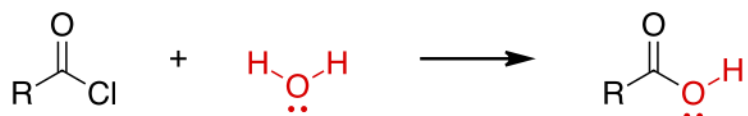
- I cloruri acilici sono i più reattivi fra i derivati degli acidi carbossilici
- Nelle reazioni dei cloruri acilici con i nucleofili si libera HCl che viene rimosso aggiungendo una base debole (es piridina, trietilammina) all'ambiente di reazione.
- I cloruri acilici si idrolizzano in H₂O.
- Non è richiesta catalisi.



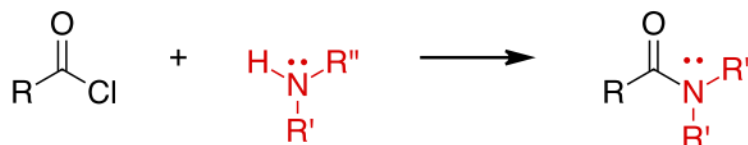
anidride



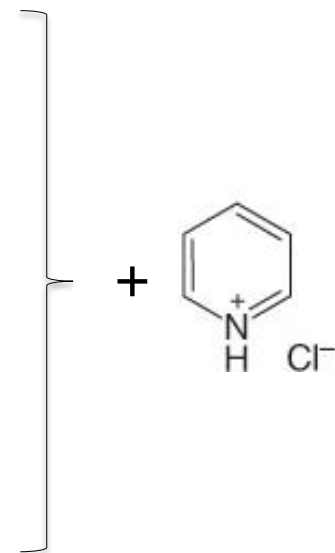
estere



acido

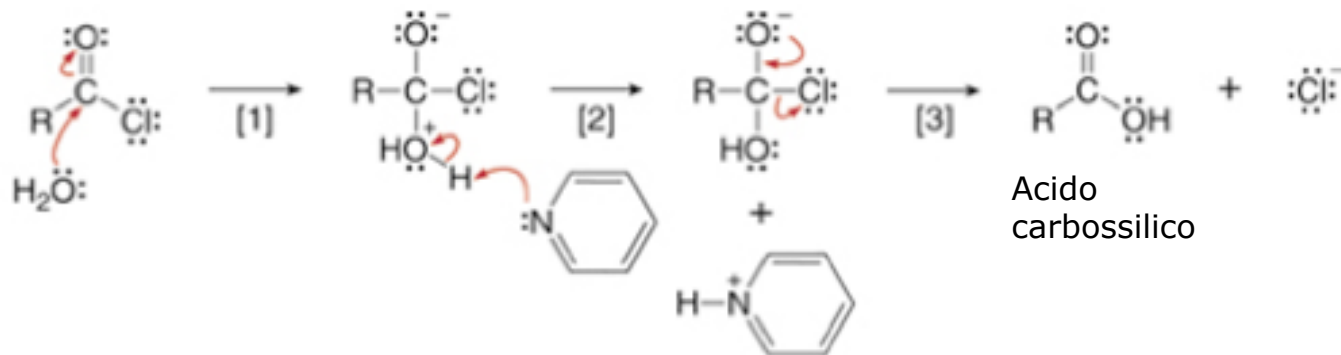


ammide

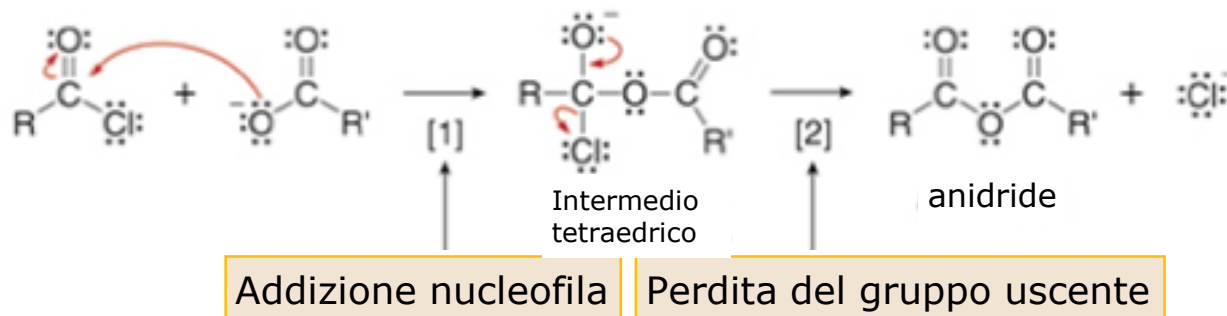


CLOURI ACILICI: REAZIONI

Idrolisi ad acidi carbossilici:



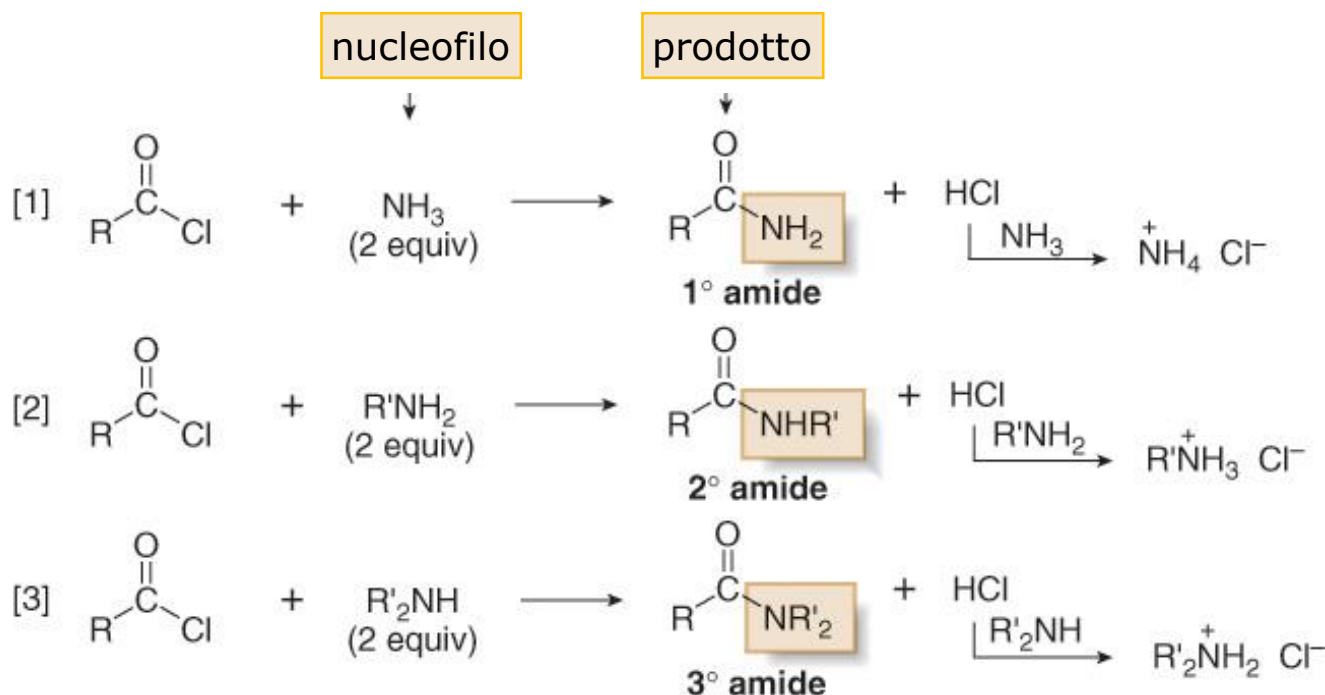
Formazione di anidridi :



CLORURI ACILICI: REAZIONI

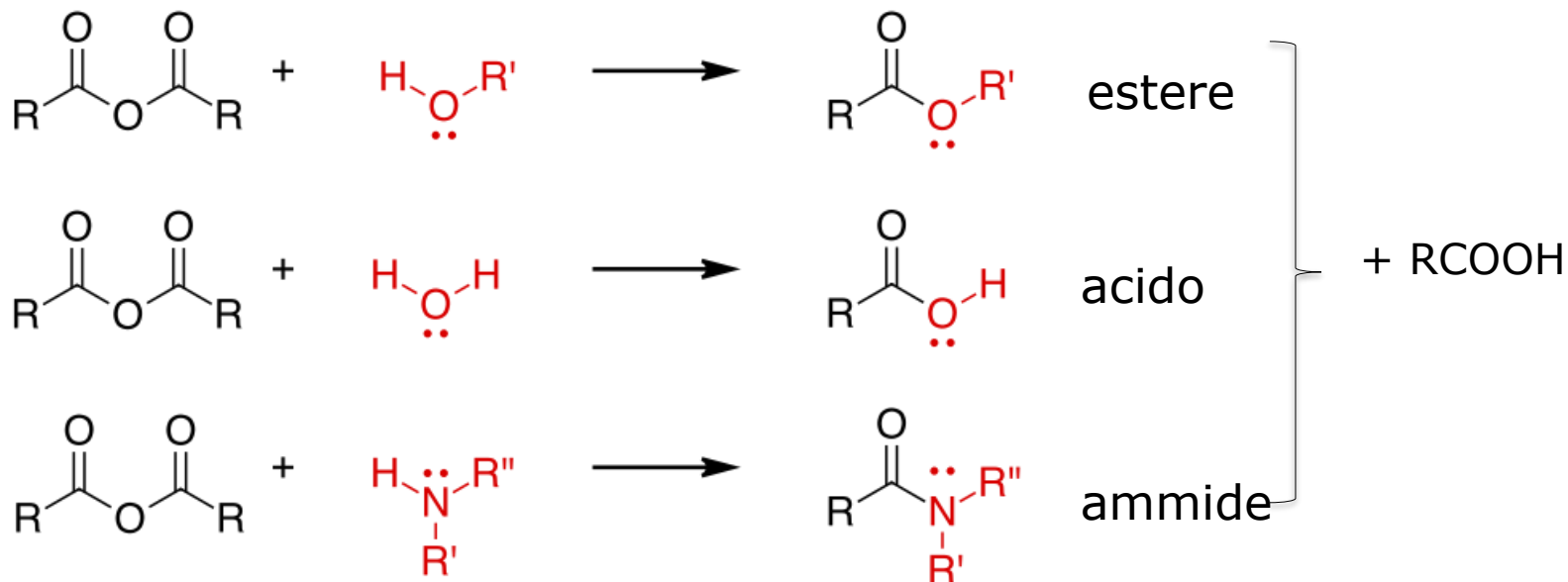
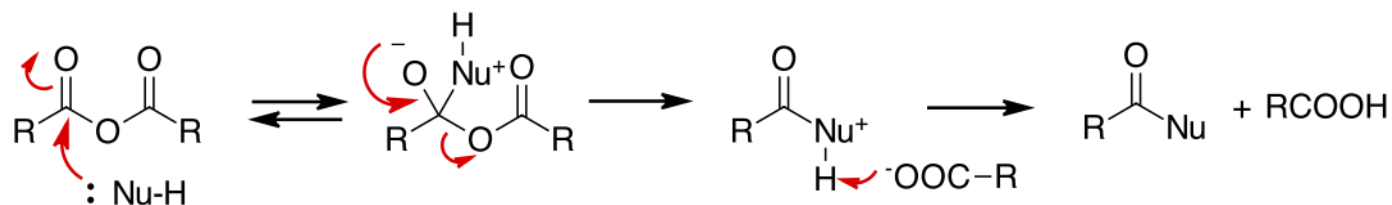
Reazioni con ammine – formazione di ammidi

- I cloruri acilici reagiscono con NH_3 , con ammine 1° e 2° per formare ammidi 1°, 2° 3° rispettivamente.
- Si usano due equivalenti di NH_3 o di ammine.
- Un equivalente agisce da nucleofilo e sostituisce il Cl, l'altro reagisce come base per neutralizzare l' HCl e formare un sale di ammonio.



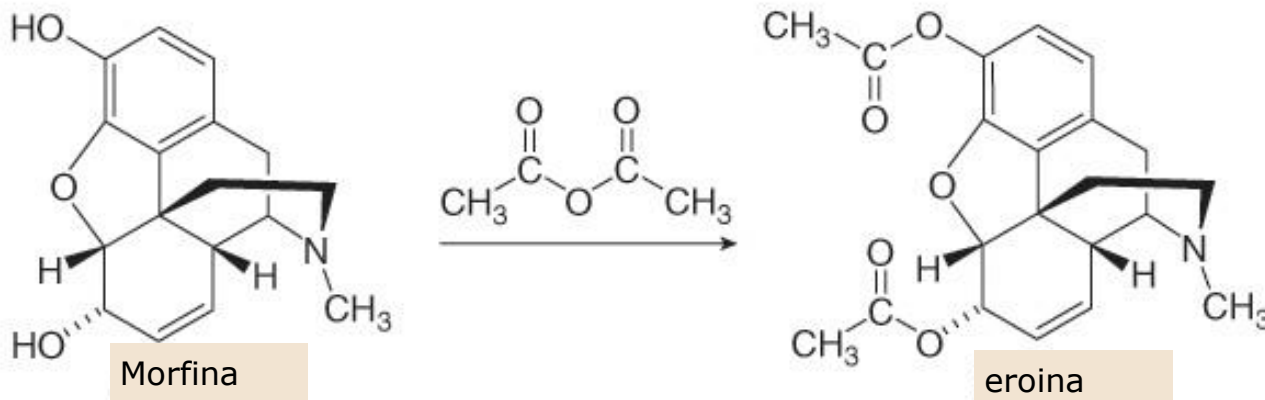
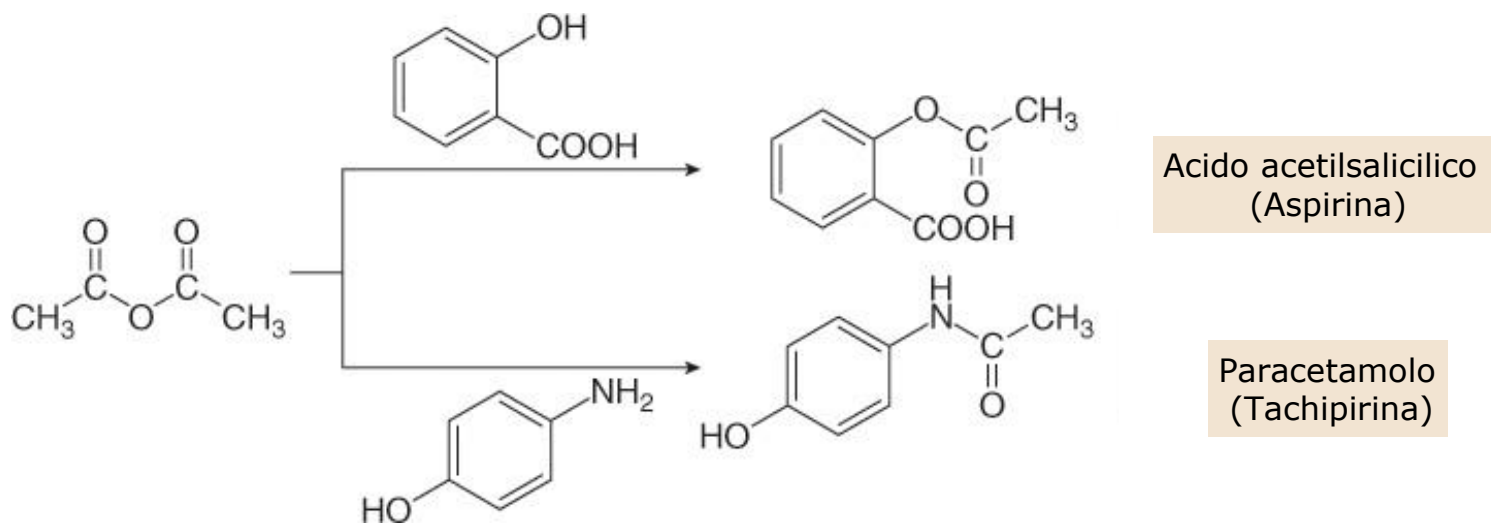
ANIDRIDI: REAZIONI

- Le anidridi sono molto reattive nei confronti dei nucleofili.
- Si forma un acido debole come sottoprodotto.
- Le anidridi si decompongono facilmente in H_2O .
- Non è richiesta catalisi.



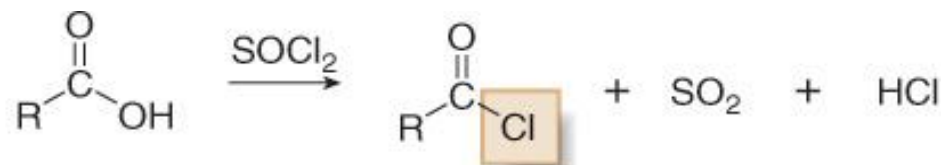
ANIDRIDI: REAZIONI

L'anidride acetica è molto usata come acetilante di alcoli, fenoli e ammine.



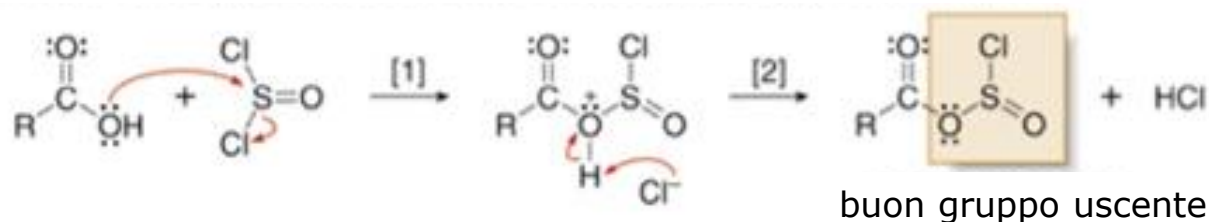
REAZIONI DEGLI ACIDI CARBOSSILICI: SINTESI DI CLORURI ACILICI

- Il trattamento di RCOOH con tionil cloruro (SOCl_2) produce un cloruro acilico.

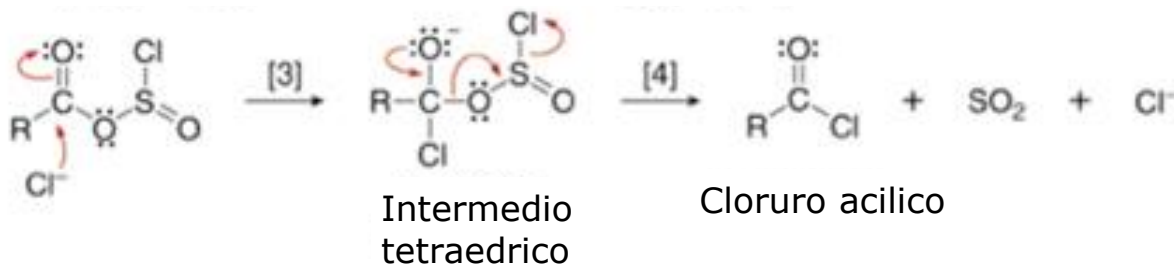


Meccanismo:

Gli stadi [1] e [2] convertono l'OH in un buon gruppo uscente

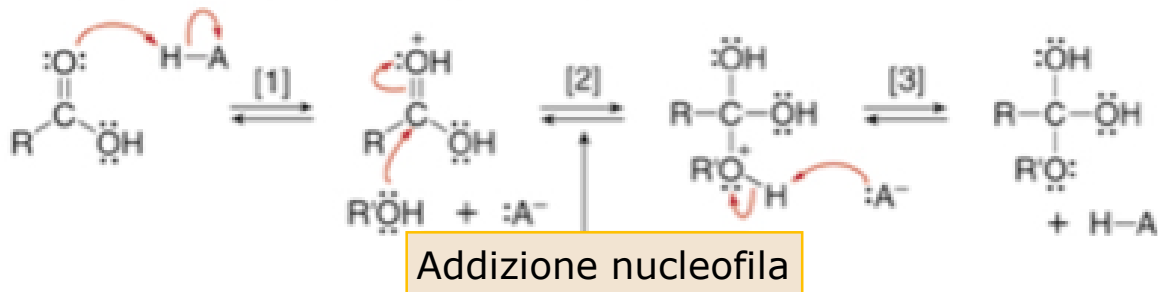


Negli stadi [3] e [4] si ha la sostituzione con il Cl

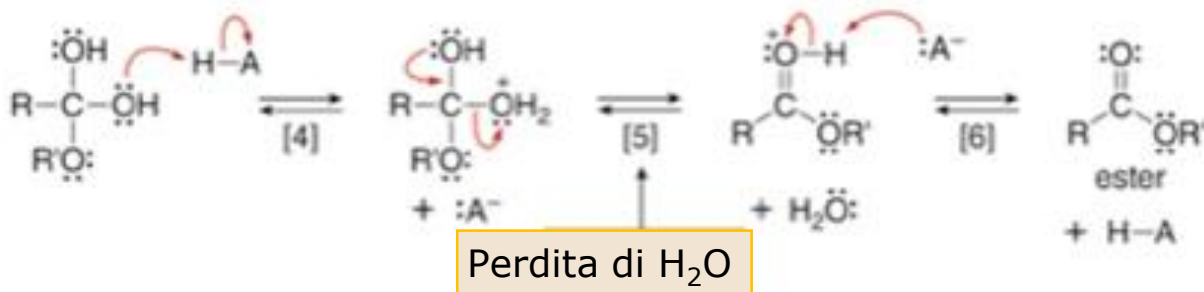


REAZIONI DEGLI ACIDI CARBOSSILICI: ESTERIFICAZIONE DI FISHER

Fase [1]: Addizione nucleofila acido catalizzata di R'OH



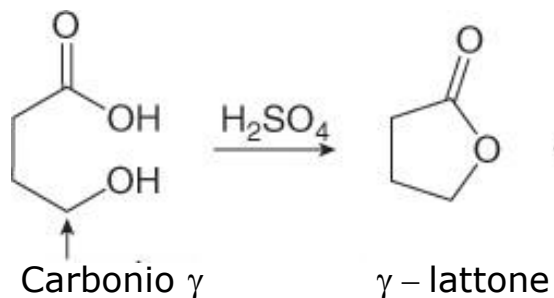
Fase [2]: Eliminazione di H₂O come gruppo uscente



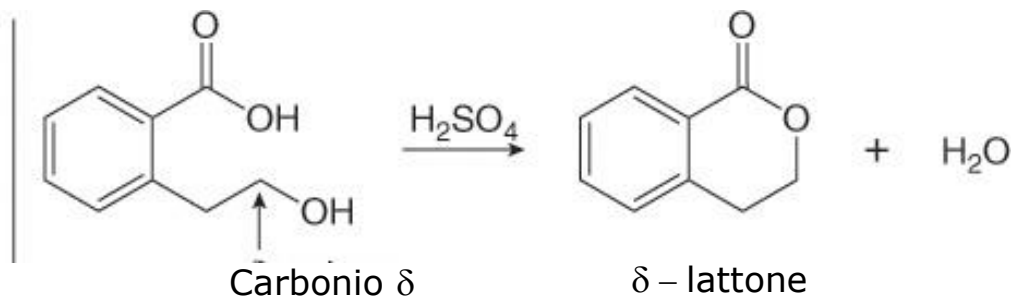
- La reazione è un equilibrio, è necessario usare un eccesso di alcol o rimuovere l'H₂O man mano che si forma.
- E' necessaria la catalisi acida.

ESTERIFICAZIONE DI FISHER INTRAMOLECOLARE: FORMAZIONE DI LATTONI

γ - idrossiacido

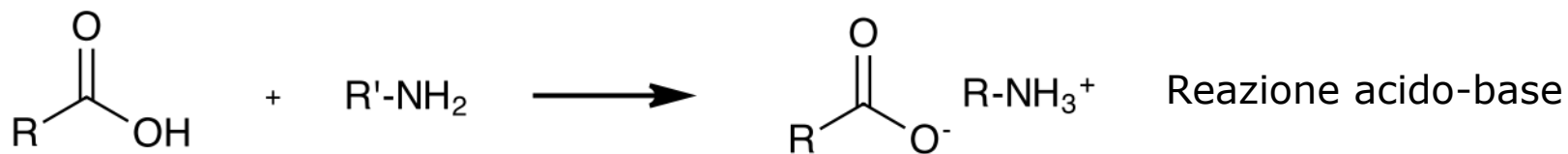


δ - idrossiacido

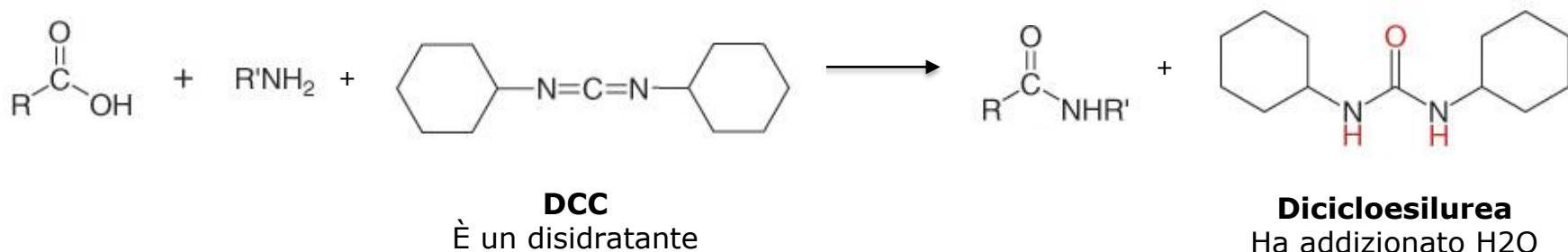


REAZIONI DEGLI ACIDI CARBOSSILICI: FORMAZIONE DI AMMIDI

Gli acidi carbossilici **non** possono essere convertiti in ammidi per reazione con NH_3 o un'ammina!

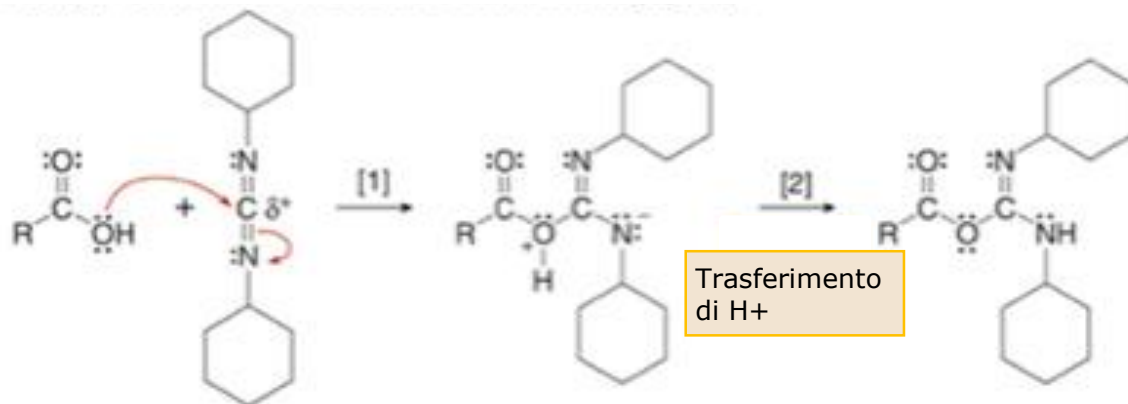


Gli acidi carbossilici sono convertiti in ammidi per reazione con NH_3 o un'ammina **in presenza di un agente condensante** (DCC: Dicicloesilcarbodiimmide)

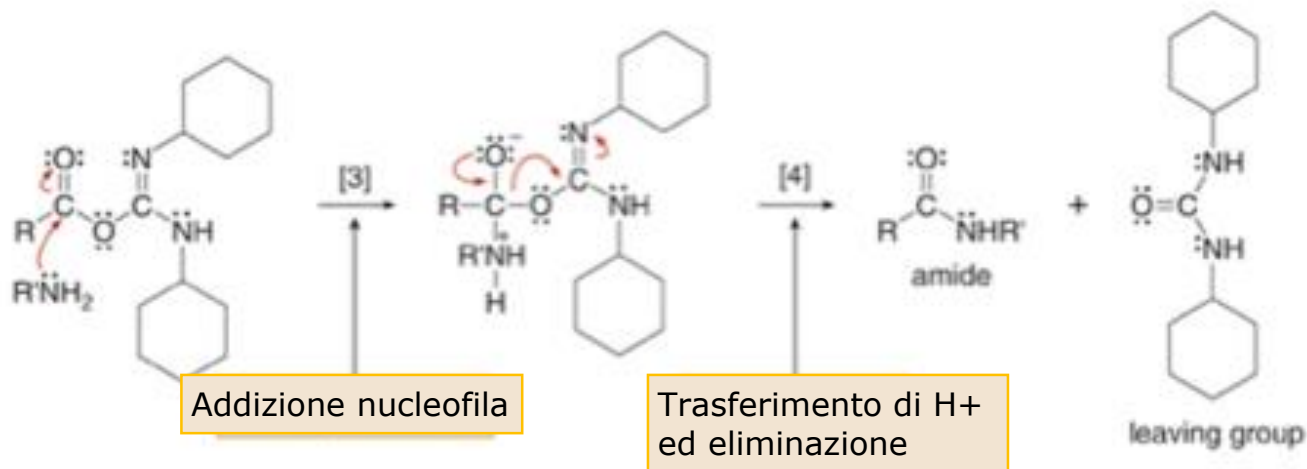


FORMAZIONE DI AMMIDI - MECCANISMO

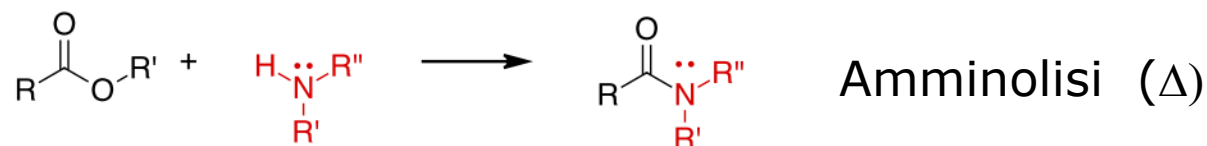
Step [1] e [2] convertono l'OH in un miglior gruppo uscente



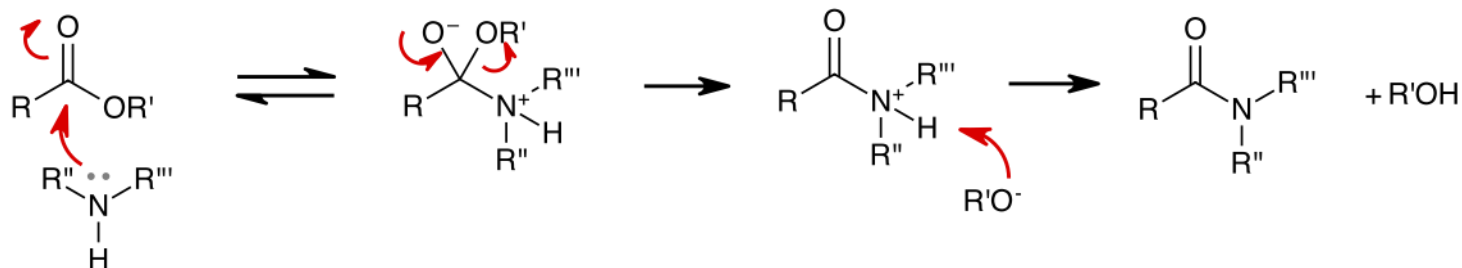
Negli stadi [3] e [4] si ha l'addizione nucleofila e l'uscita del LG



ESTERI: REAZIONI

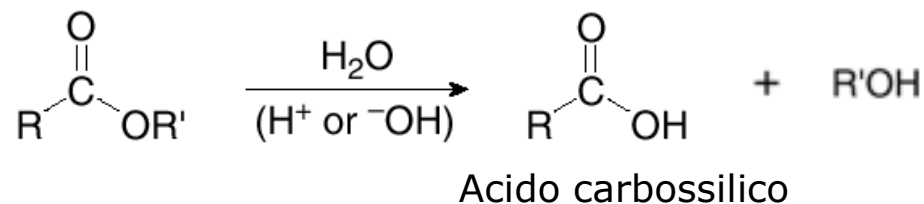


Meccanismo di formazione dell'ammide



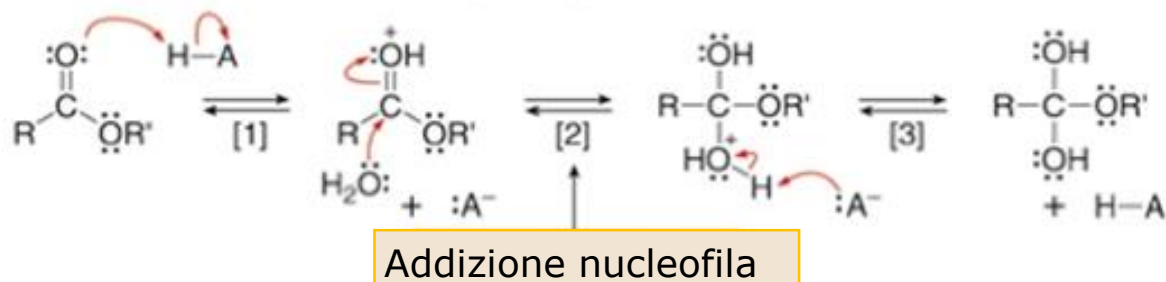
ESTERI: REAZIONI

Idrolisi di esteri

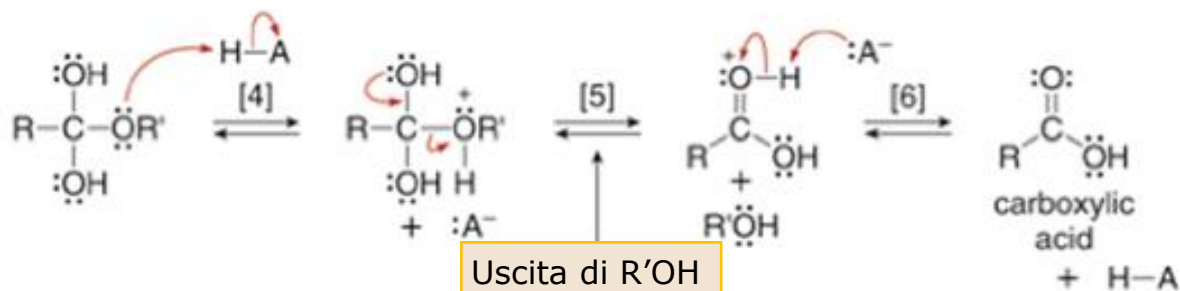


Idrolisi acida

Fase [1] Addizione del nucleofilo H₂O

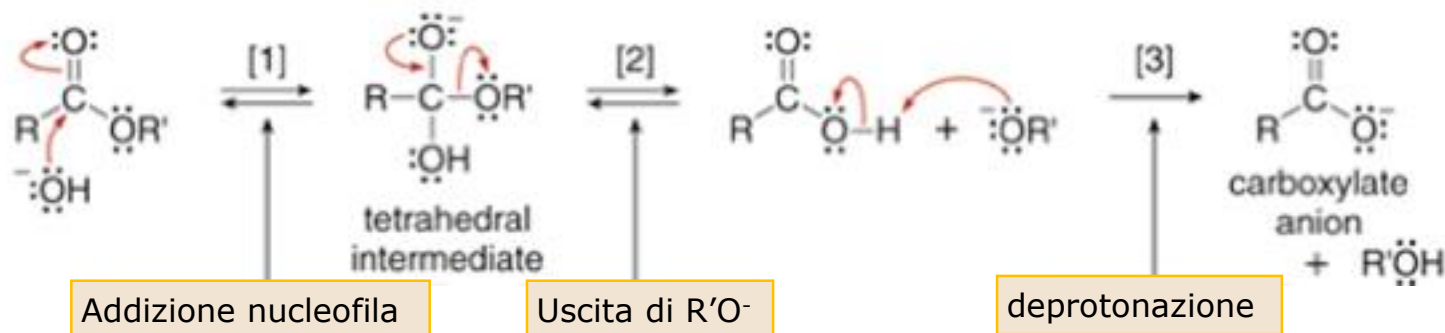


Fase [2] Eliminazione del gruppo uscente R'O-



ESTERI: REAZIONI

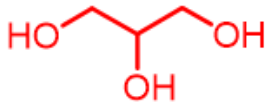
- L'idrolisi **basica** di un estere è chiamata anche saponificazione.



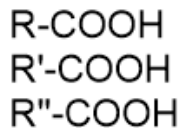
- L'idrolisi in questo caso non è catalizzata, perchè l' OH^- è il nucleofilo che si addiziona al CO dell'estere e viene incorporato nel prodotto. Partecipa alla reazione e non viene rigenerato.

LIPIDI

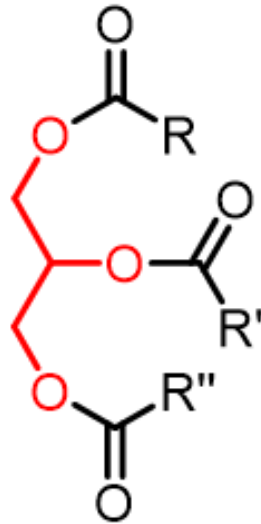
- I lipidi (grassi) sono molecole idrofobiche insolubili in H_2O e solubili in solventi organici. Fra questi ci sono i trigliceridi (triacilgliceroli)
- I trigliceridi sono triesteri del glicerolo e di acidi grassi, che sono acidi carbossilici di 12-20 atomi di carbonio.
- Le catene R , R' , R'' possono essere sature (grassi saturi) o contenere uno o più doppi legami (grassi insaturi)



Glicerolo
1,2,3-propantriolo



acidi grassi
12-20 atomi di C

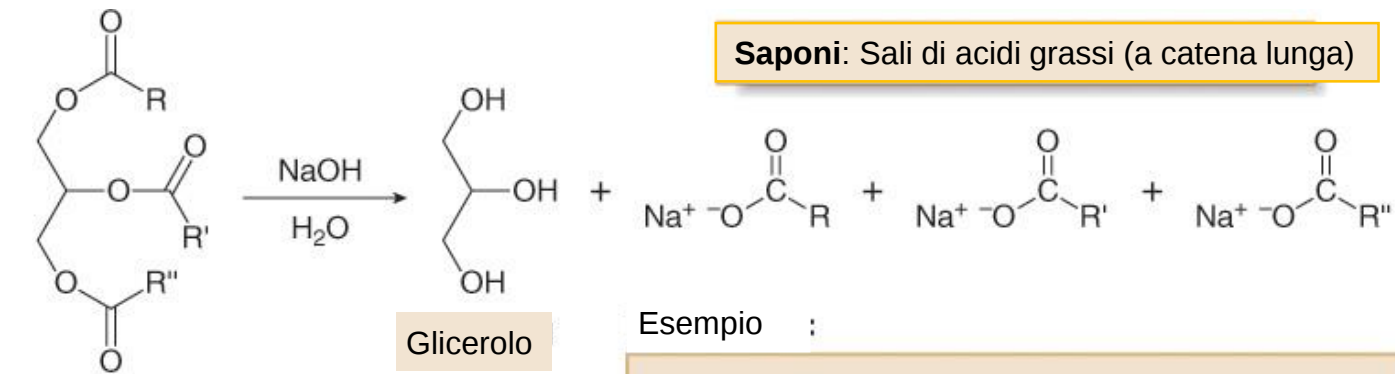


Triacilgliceroli
I lipidi più comuni

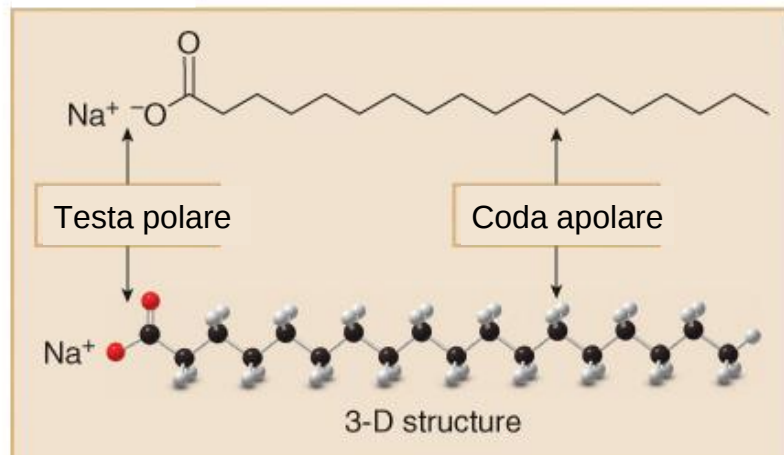
I gruppi R hanno
da 11 a 19 atomi di C

IDROLISI DEI LIPIDI

Il sapone vengono preparati per idrolisi basica o saponificazione di triacilgliceroli (trigliceridi). Per riscaldamento di grasso animale o vegetale con una soluzione acquosa di NaOH vengono idrolizzati i tre gruppi esterei con formazione di glicerolo e una miscela di sali sodici dei tre acidi grassi. Questi sali (carbossilati) costituiscono il sapone.

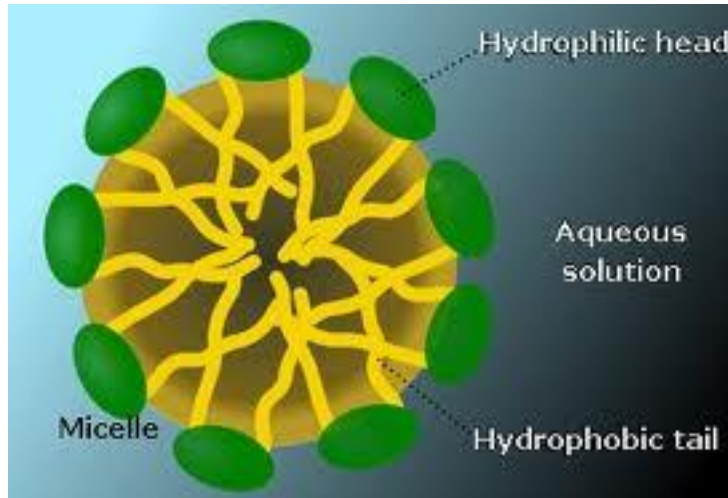


Esempio :



SAPONI

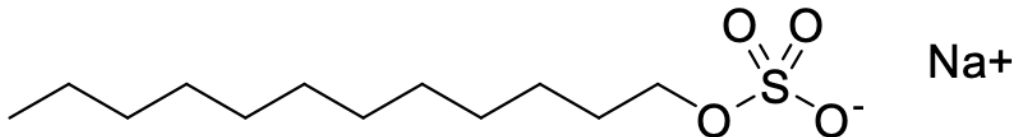
- Le molecole di sapone si aggregano in H_2O formando le **micelle**



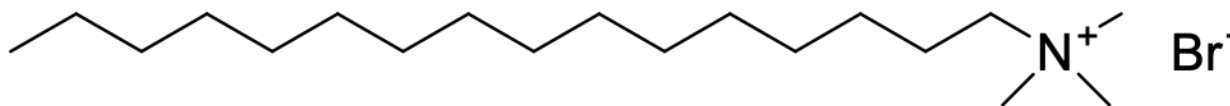
Le **micelle** sono solubili in acqua perchè le teste polari sono idrofiliche.

Grassi e olio dello sporco si sciolgono nel core idrofobico e vengono così portati in soluzione.

- Detergenti sintetici



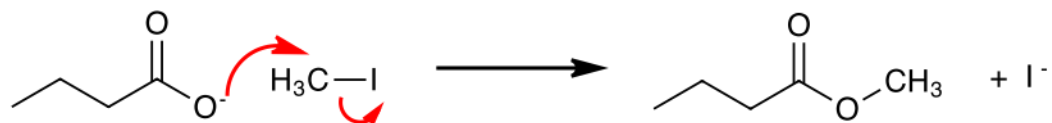
Sodio laurilsolfato
SDS



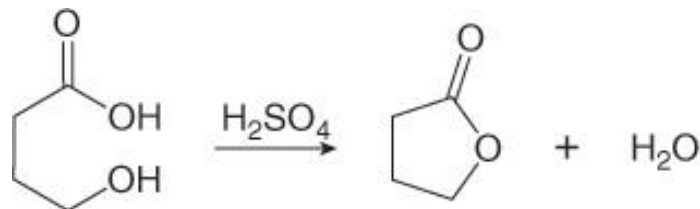
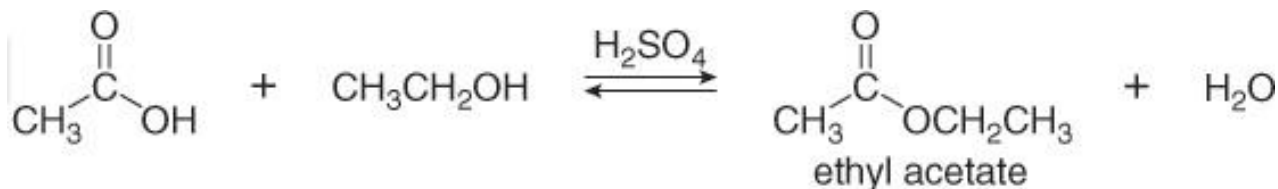
Cetiltrimetilammonio
bromuro CTAB

ESTERI DA ACIDI CARBOSSILICI

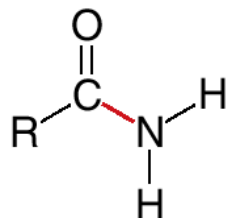
- S_N2 (per lo più per metilesteri).



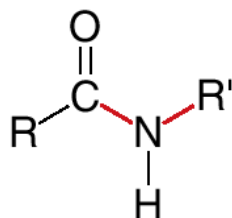
- Esterificazione di Fischer



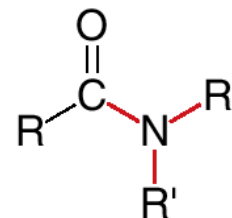
AMMIDI: STRUTTURA



Ammide **1°**
1 legame C-N

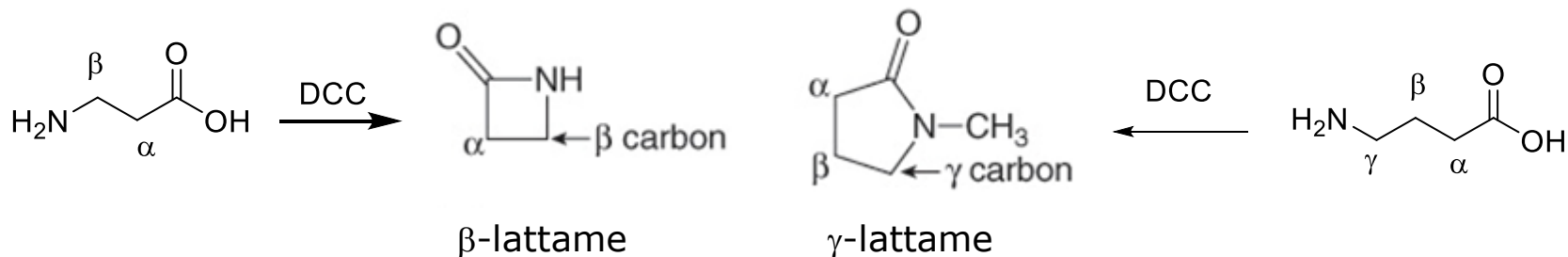


Ammide **2°**
2 legami C-N



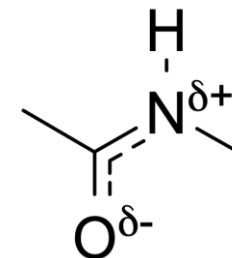
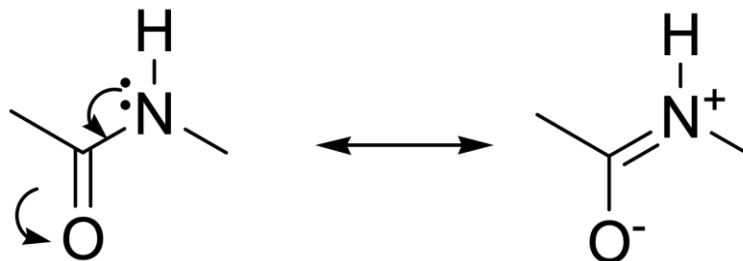
Ammide **3°**
3 legami C-N

I lattami sono ammidi cicliche



AMMIDI: STRUTTURA

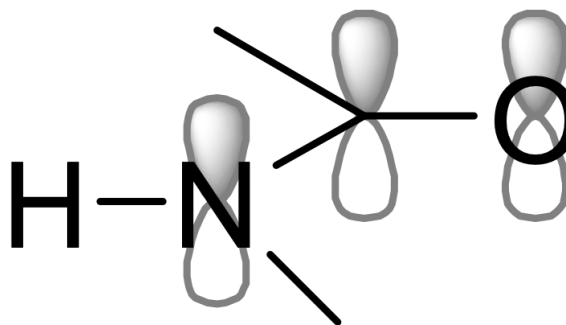
Risonanza nelle ammidi



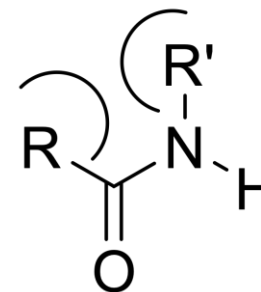
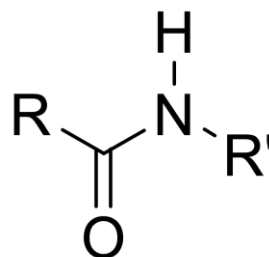
C, N, O: sp^2

planare

Rotazione ristretta

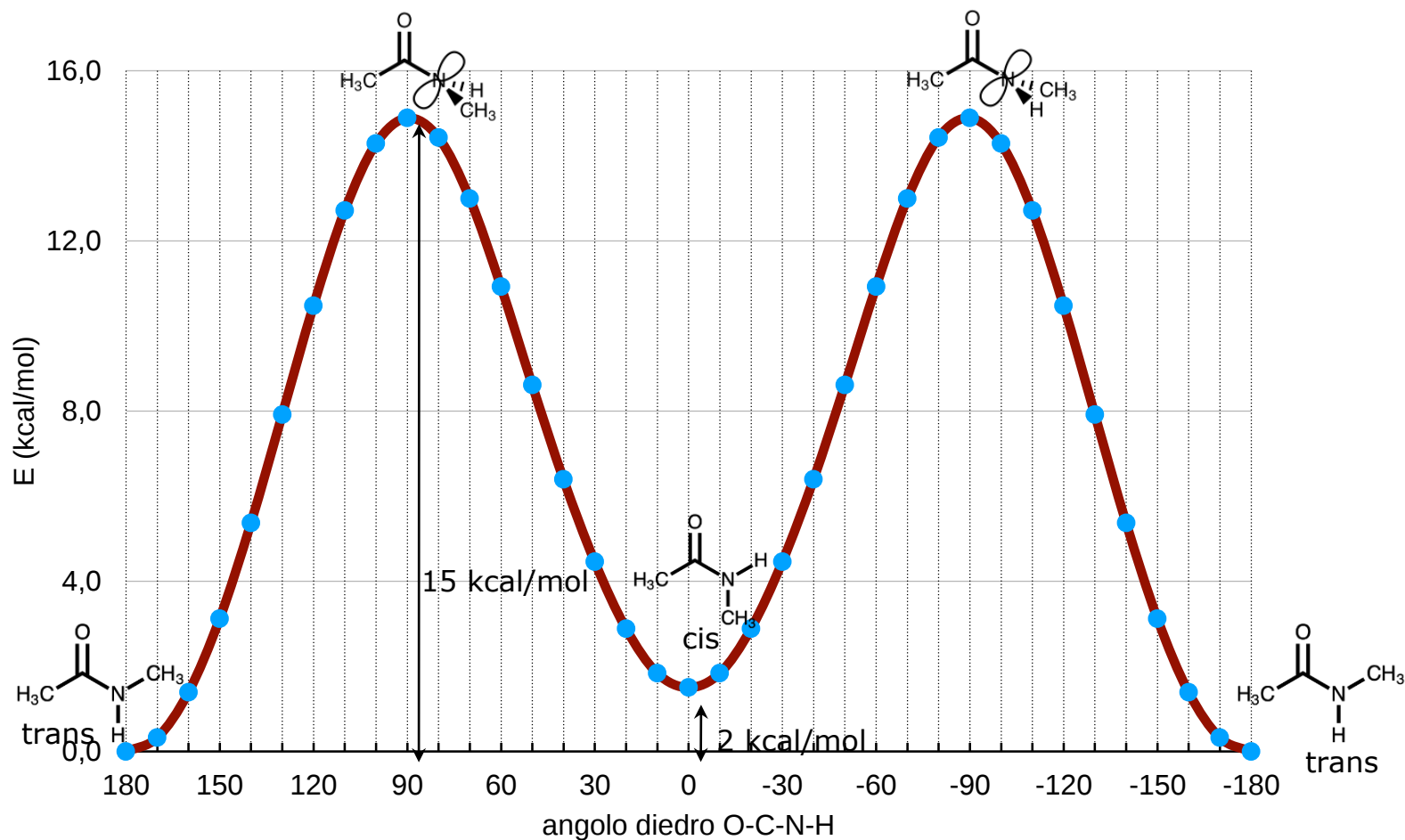


Le ammidi *trans* sono più stabili delle *cis*



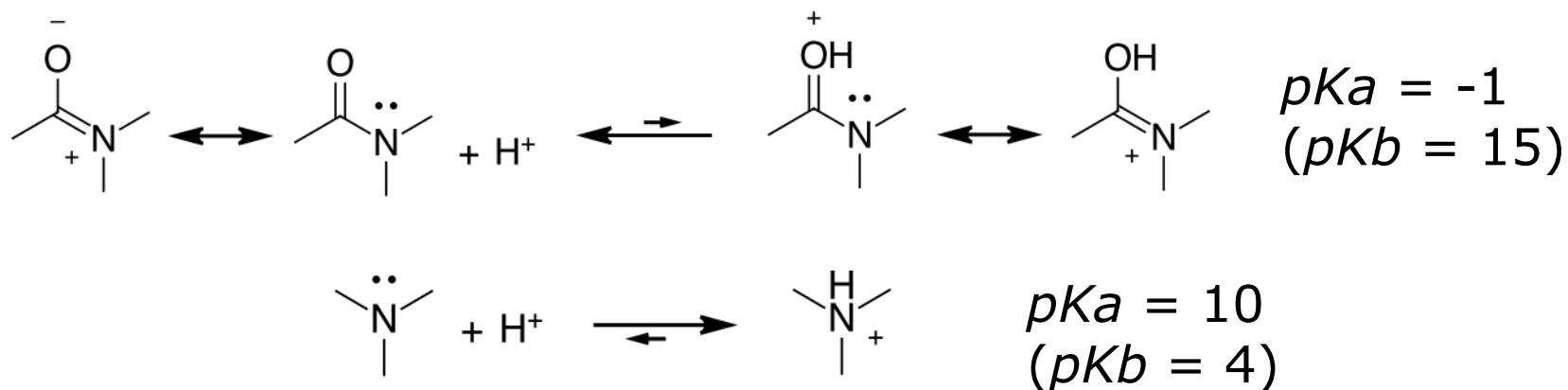
N-METILACETAMMIDE

- La barriera rotazionale nelle ammidi è inusualmente alta (15-20 kcal/mol) a causa del parziale carattere di doppio legame del legame C-N.
- Le ammidi *trans* sono più stabili delle ammidi *cis*

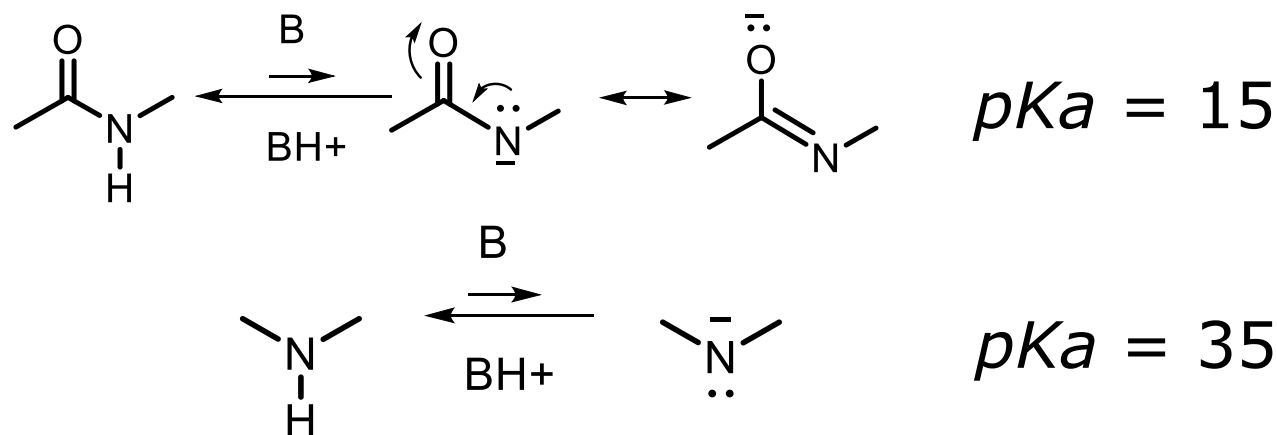


AMMIDI: PROPRIETA' ACIDO-BASE CONFRONTO CON LE AMMINE

Le ammidi sono basi molto più deboli delle ammine

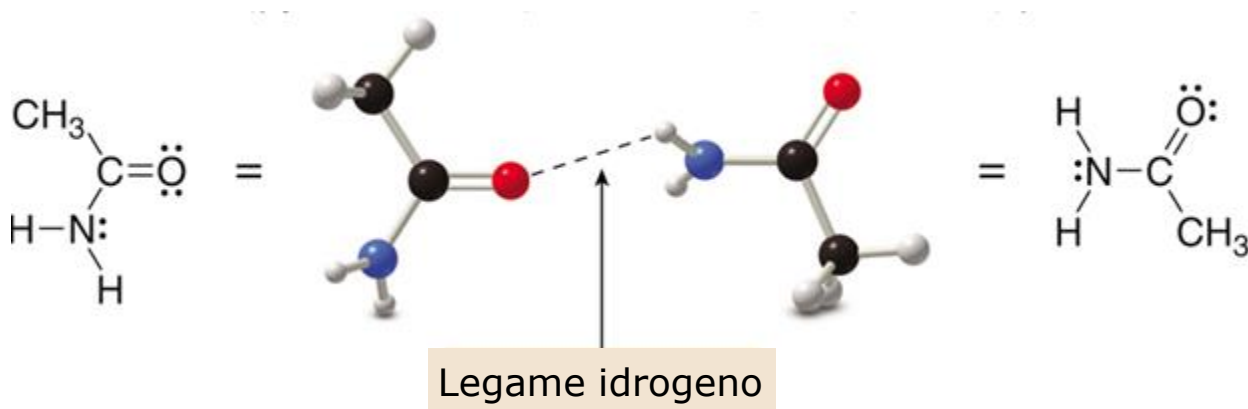


Le ammidi sono acidi molto più forti delle ammine.



AMMIDI: PROPRIETA' FISICHE

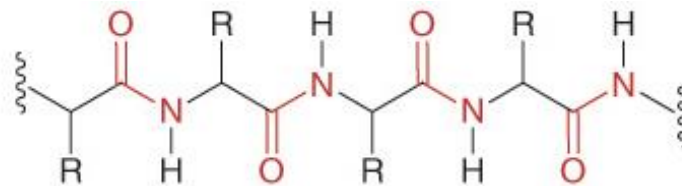
- Tutti i derivati degli acidi carbossilici hanno interazioni dipolo dipolo per la presenza del gruppo C=O.
- I legami N-H delle ammidi 1° e 2° formano anche legami idrogeno intermolecolari con gli ossigeni del gruppo C=O



AMMINOACIDI E PROTEINE

Le proteine sono un gruppo di importanti ammidi naturali. Esse sono polimeri di α -amminoacidi legati fra loro da un legame ammidico, chiamato legame peptidico.

Porzione di
una proteina



Le proteine sono poliammidi

I legami ammidici sono mostrati in rosso.

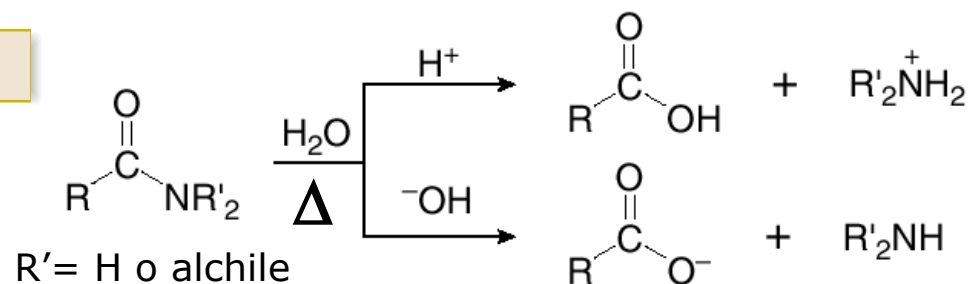
- Gli α -amminoacidi sono i monomeri delle proteine.



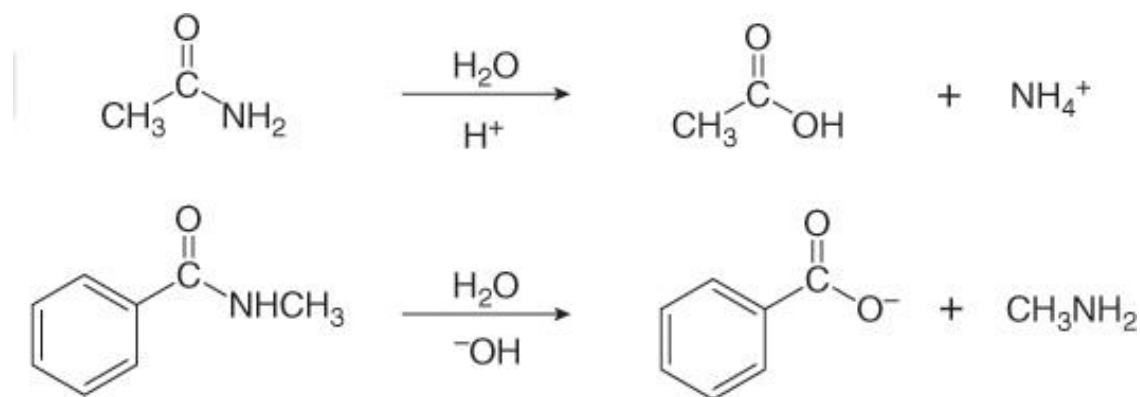
AMMIDI: REAZIONI

Le ammidi sono i derivati degli acidi carbossilici meno reattivi.

Idrolisi

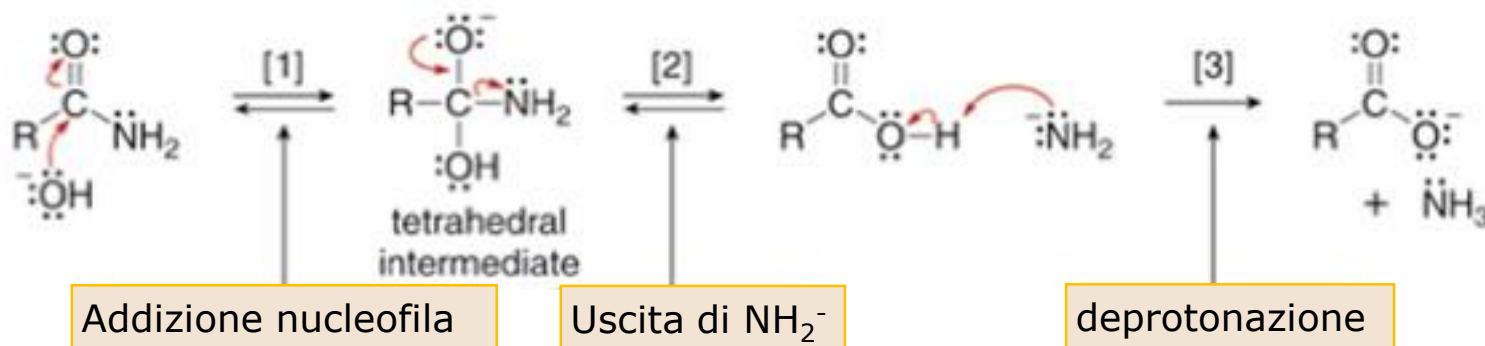
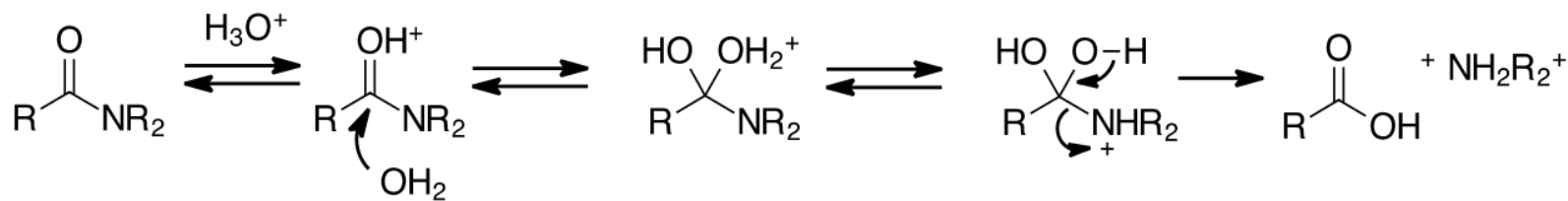


Esempi



AMMIDI: REAZIONI

Il meccanismo dell'idrolisi (acida o basica) delle ammidi è esattamente lo stesso dell'idrolisi degli esteri.



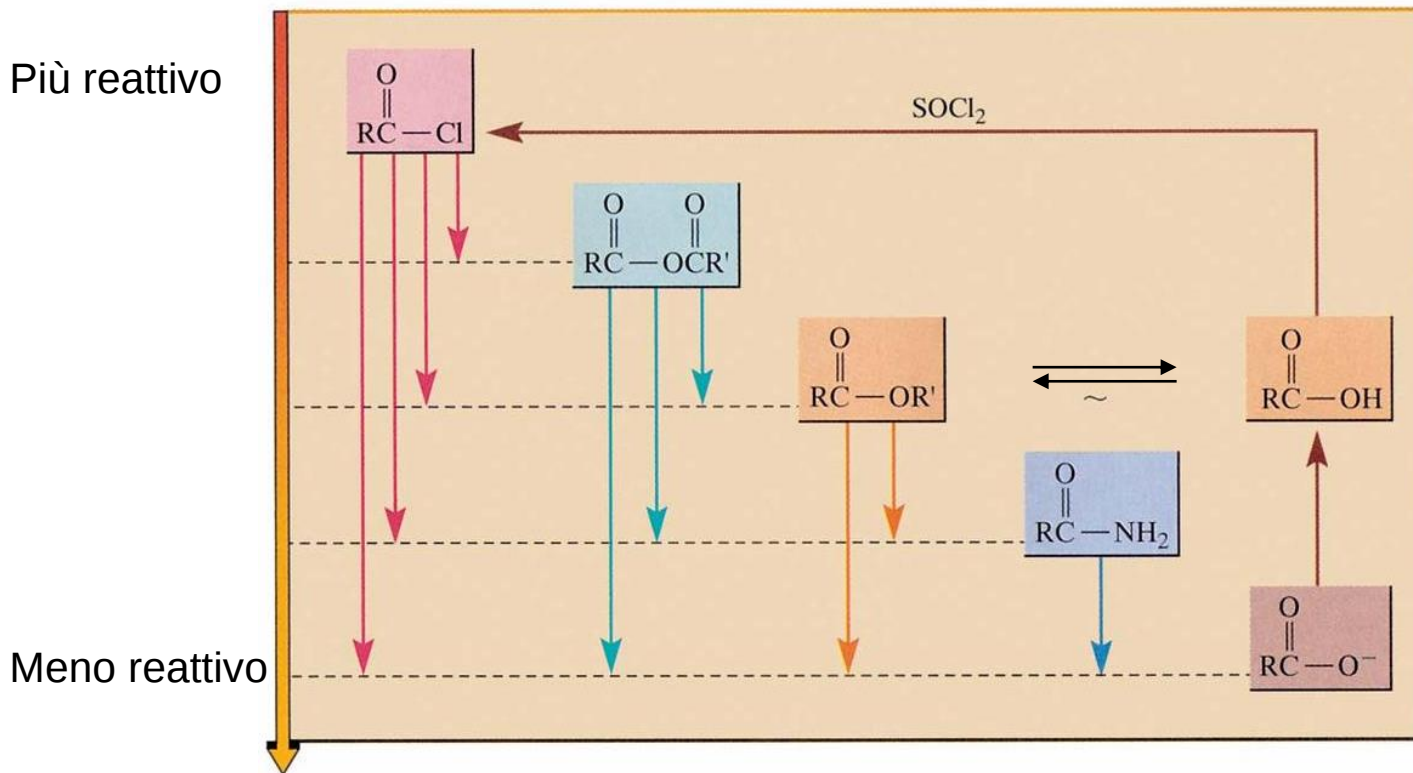
- L'idrolisi acida delle ammidi è difficile perchè l' H_2O è un nucleofilo scarso e l'ammide è poco elettrofila.
- L'idrolisi basica è difficile perchè il gruppo uscente (NR_2^-) è molto scarso (e l'ammide è poco elettrofila).

SOMMARIO DELLE SOSTITUZIONI NUCLEOFILICHE ACILICHE

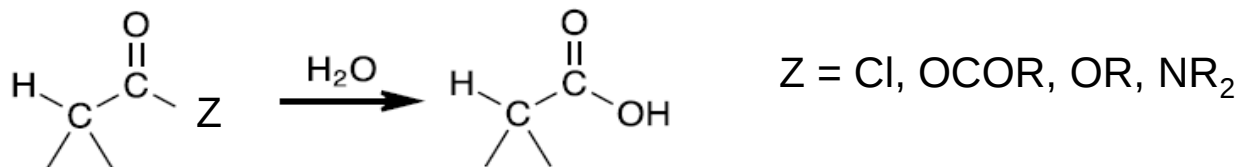
Starting material	Product				
	RCOCl	(RCO) ₂ O	RCOOH	RCOOR'	RCONR' ₂
[1] RCOCl →	–	✓	✓	✓	✓
[2] (RCO) ₂ O →	X	–	✓	✓	✓
[3] RCOOH →	✓	✓	–	✓	✓
[4] RCOOR' →	X	X	✓	–	✓
[5] RCONR' ₂ →	X	X	✓	X	–

Table key: ✓ = A reaction occurs.
X = No reaction occurs.

Sostituzione Nucleofila Acilica



Interconversion dei derivati degli acidi carbossilici: un derivato più reattivo può essere trasformato in uno meno reattivo. Per esempio, tutti i derivati possono essere idrolizzati ad acidi carbossilici.



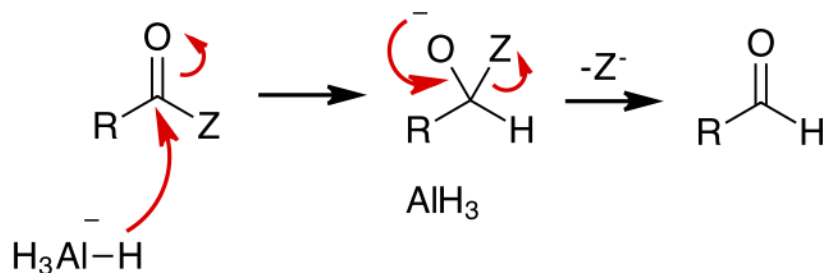
Con i derivati meno reattivi (acidi, esteri, ammidi) è necessaria la catalisi acida.

RIDUZIONI DI ACIDI, CLORURI ACILICI, ANIDRIDI ED ESTERI

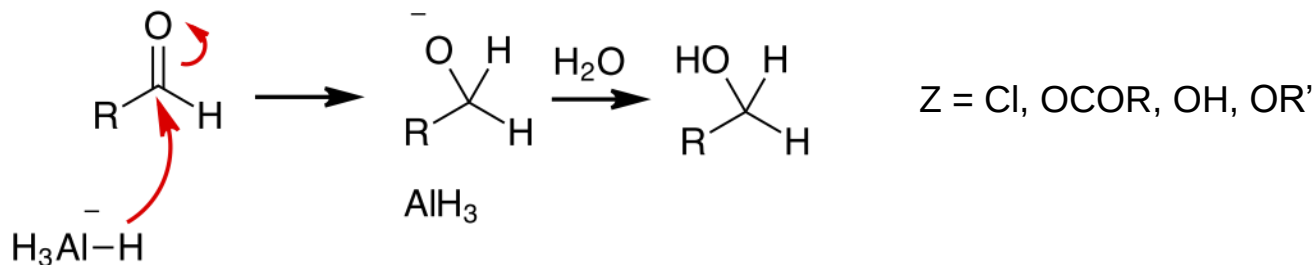
I cloruri acilici, le anidridi, gli acidi carbossilici e gli esteri vengono ridotti ad alcoli primari da idruri di Al, es. LiAlH_4

Meccanismo in due fasi:

1. Sostituzione nucleofila acilica

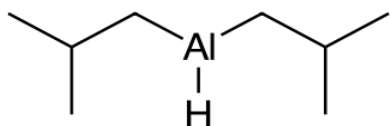


2. Addizione nucleofila

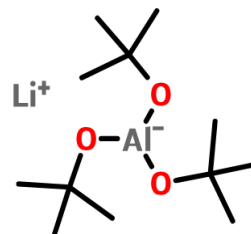


RIDUZIONI DI CLORURI ACILICI, ANIDRIDI ED ESTERI

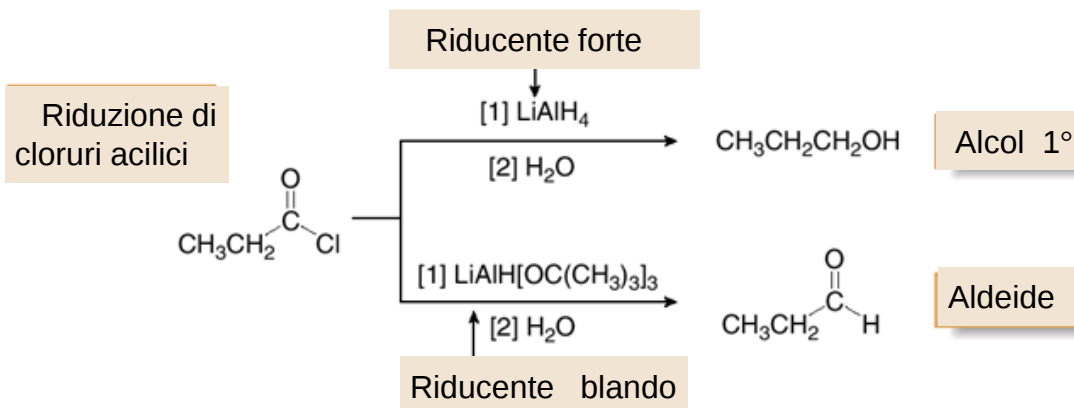
- Il LiAlH_4 è un riducente forte che riduce acidi, esteri, cloruri e anidridi ad alcoli primari.
- Il Diisobutilalluminio idruro $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2]_2\text{AlH}$ (DIBAL-H), e il tri-terbutossialluminio idruro $\text{LiAlH}(\text{OtBu})_3$, sono idruri ingombrati, il che li rende meno reattivi del LiAlH_4 .
- $\text{LiAlH}(\text{OtBu})_3$ e DIBAL-H riducono cloruri acilici ed esteri ad aldeidi.



DIBAL-H

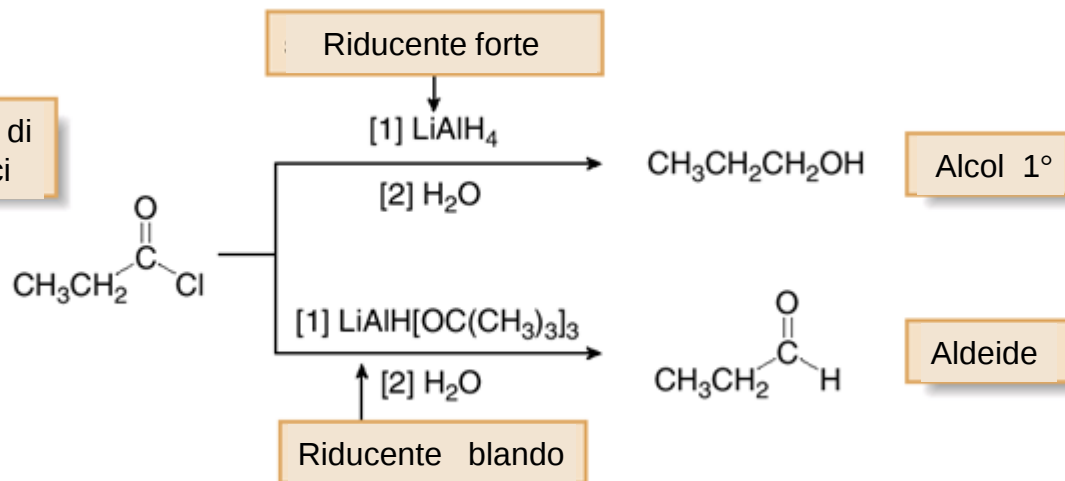


$\text{LiAlH}(\text{OtBu})_3$

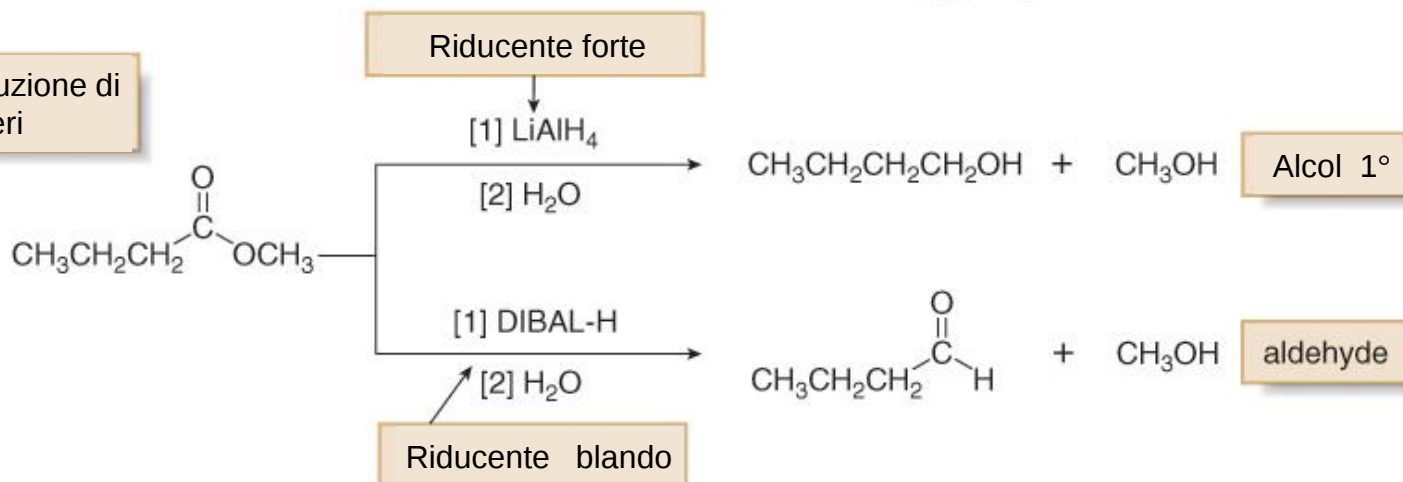


RIDUZIONI DI CLORURI ACILICI, ANIDRIDI ED ESTERI

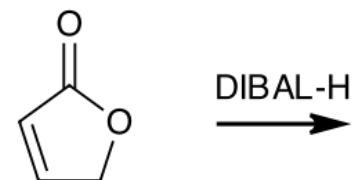
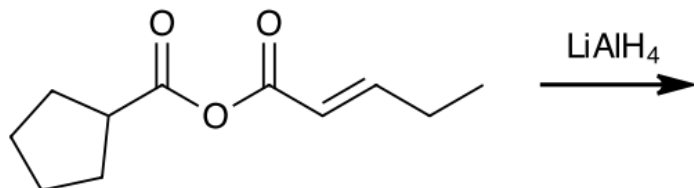
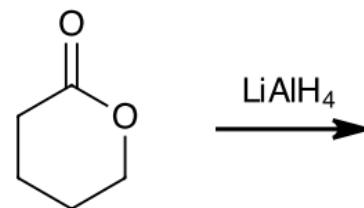
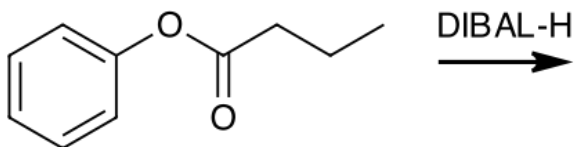
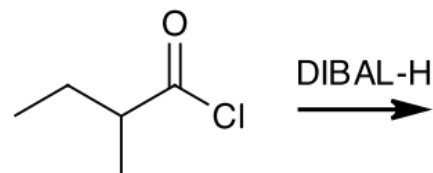
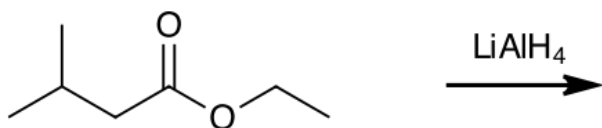
Riduzione di
Cloruri acilici



Riduzione di
esteri



RIDUZIONI DI CLORURI ACILICI, ANIDRIDI ED ESTERI



RIDUZIONI DI ACIDI CARBOSSILICI E DERIVATI

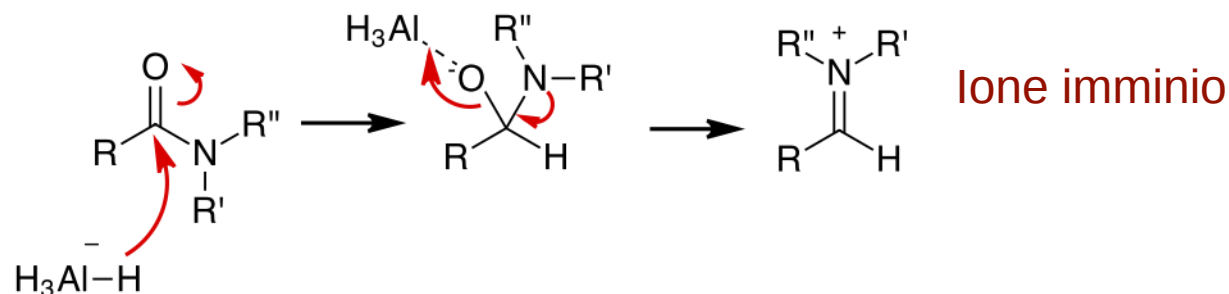
Riducete forte	LiAlH_4	RCHO	$\rightarrow$	RCH_2OH
		R_2CO	$\rightarrow$	R_2CHOH
		RCOOH	$\rightarrow$	RCH_2OH
		RCOOR'	$\rightarrow$	RCH_2OH
		RCOCl	$\rightarrow$	RCH_2OH

Riducete blando	NaBH_4	RCHO	$\rightarrow$	RCH_2OH
		R_2CO	$\rightarrow$	R_2CHOH
	$\text{LiAlH}[\text{OC}(\text{CH}_3)_3]_3$	RCOCl	$\rightarrow$	RCHO
	DIBAL-H	RCOOR'	$\rightarrow$	RCHO

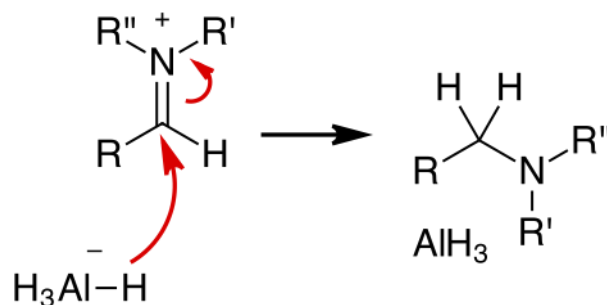
RIDUZIONE DI AMMIDI

- Le ammidi vengono ridotte ad ammine dal LiAlH_4
- E' una reazione a due fasi:

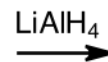
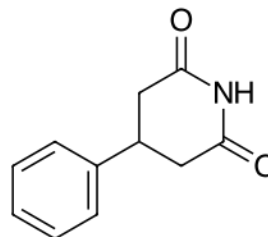
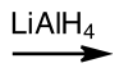
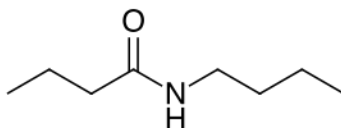
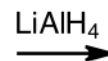
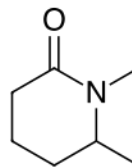
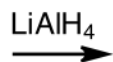
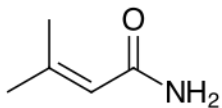
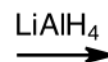
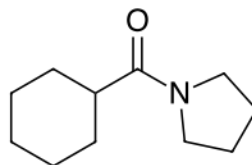
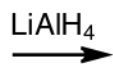
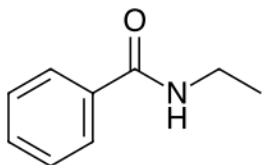
1. Addizione nucleofila-eliminazione



2. Addizione nucleofila



RIDUZIONE DI AMMIDI

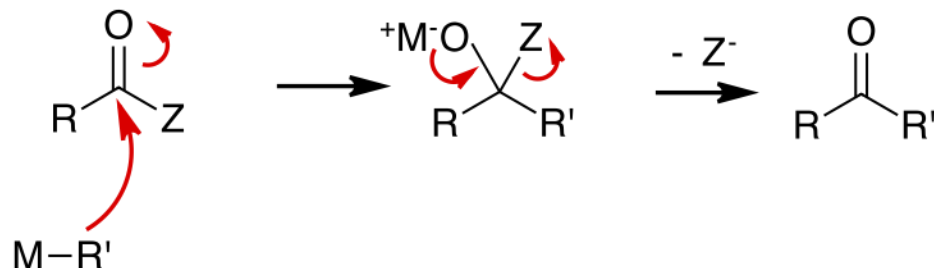


REAZIONE DI REAGENTI ORGANOMETALLICI CON DERIVATI DEGLI ACIDI CARBOSSILICI

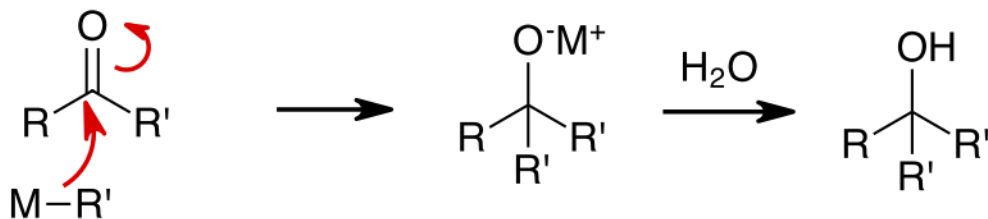
- Gli esteri e i cloruri acilici formano alcoli 3° quando sono trattati con reattivi di Grignard o reagenti organolitio.

Meccanismo:

1. Sostituzione nucleofila acilica

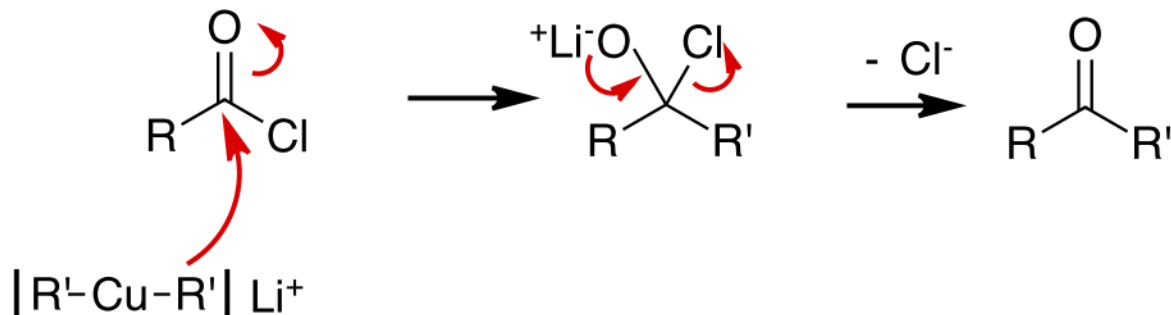


2. Addizione nucleofila

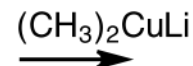
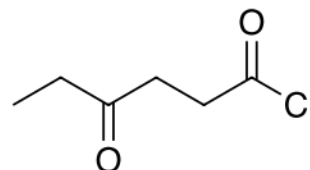
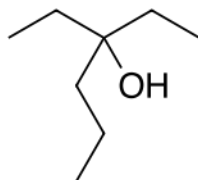
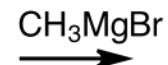
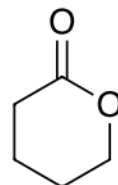
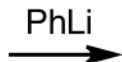
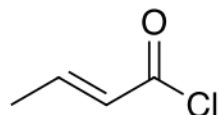
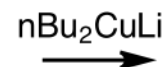
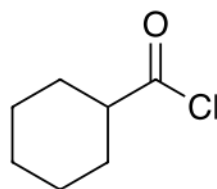
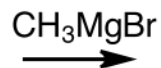
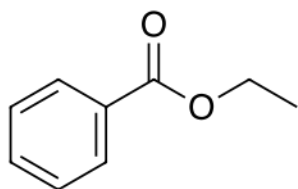


REAZIONE DI REAGENTI ORGANOMETALLICI CON DERIVATI DEGLI ACIDI CARBOSSILICI

- Gli organocuprati (R'_2CuLi) sono meno reattivi dei composti litio- e magnesioorganici.
- I cuprati R'_2CuLi reagiscono solo con cloruri acilici, per dare un chetone come prodotto.
- Gli esteri non reagiscono con R'_2CuLi .

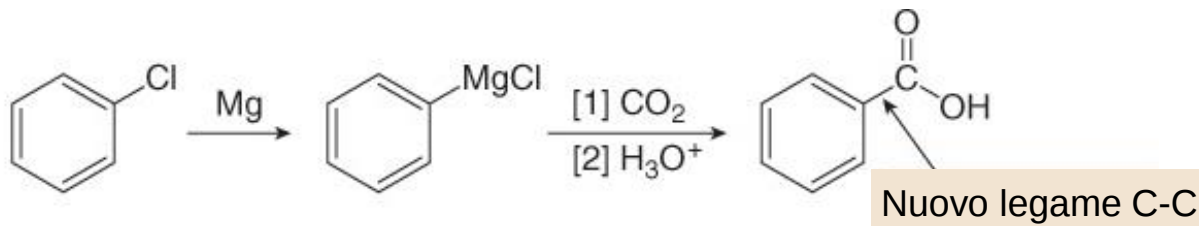
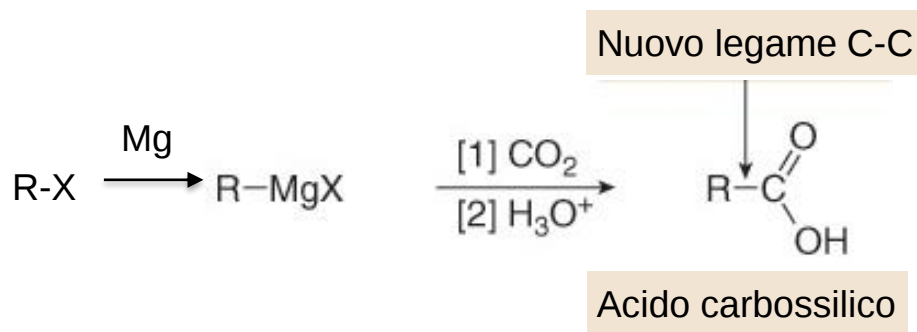


REAZIONE DI REAGENTI ORGANOMETALLICI CON DERIVATI DEGLI ACIDI CARBOSSILICI



REAZIONE DI REAGENTI ORGANOMETALLICI CON CO₂

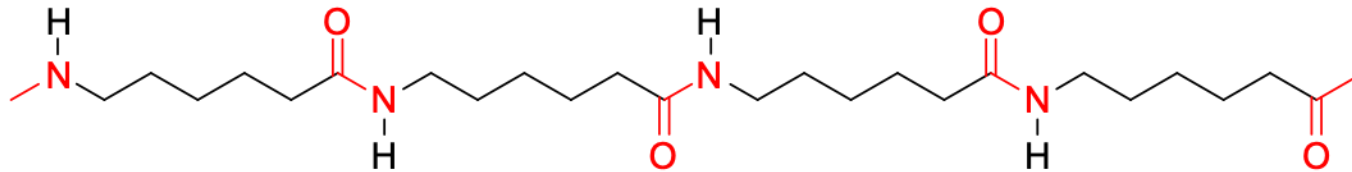
- I reattivi di Grignard reagiscono con CO₂ per dare un acido carbossilico dopo protonazione con acido acquoso.
- Questa reazione è chiamata carbonatazione.
- L'acido carbossilico che si forma ha un atomo di carbonio in più del reagente di Grignard (e quindi dell'alogenuro alchilico) da cui deriva.



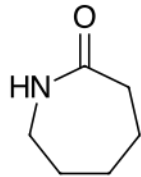
IL NYLON – UNA POLIAMMIDE

FIBRA SINTETICA - POLIMERO DI CONDENSAZIONE

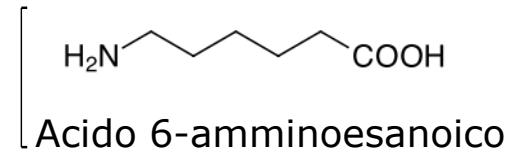
Nylon 6



monomero:

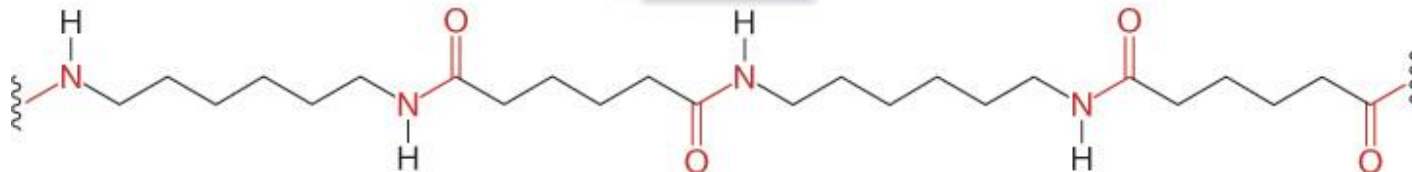


ϵ -caprolattame

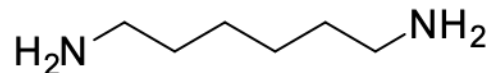


Acido 6-amminoesanoico

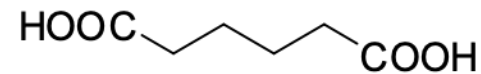
Nylon 6,6



monomeri:



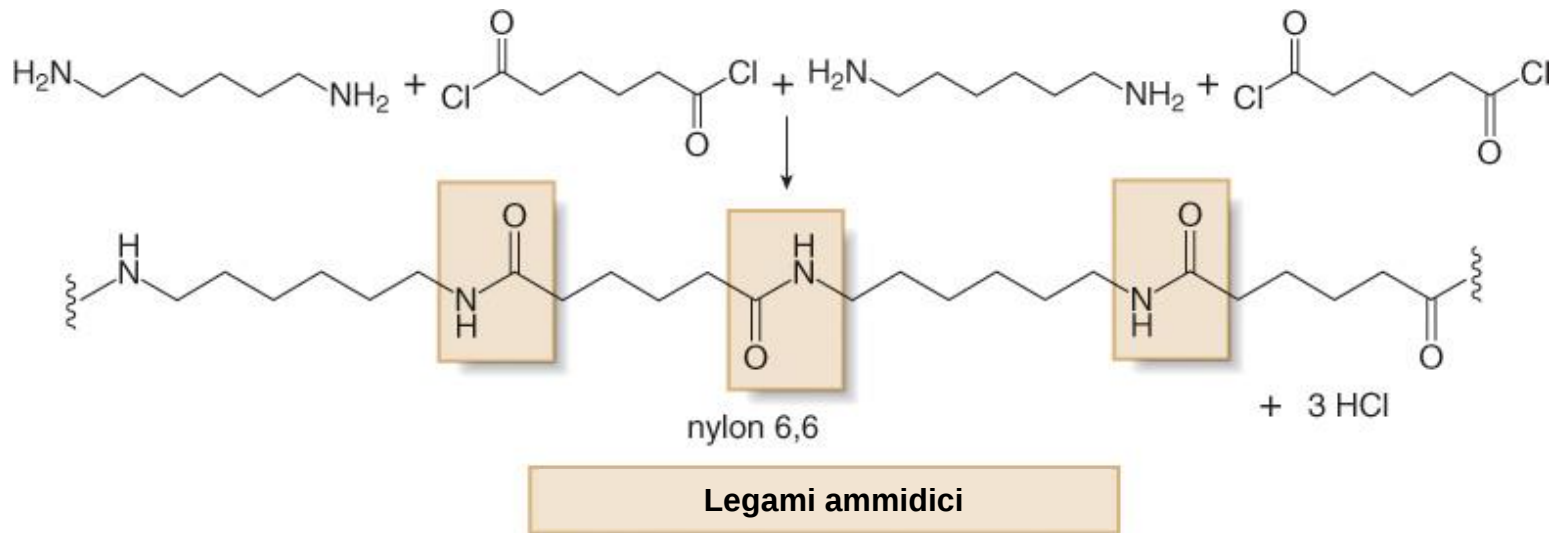
Esametilendiammina



Acido adipico

IL NYLON – UNA POLIAMMIDE

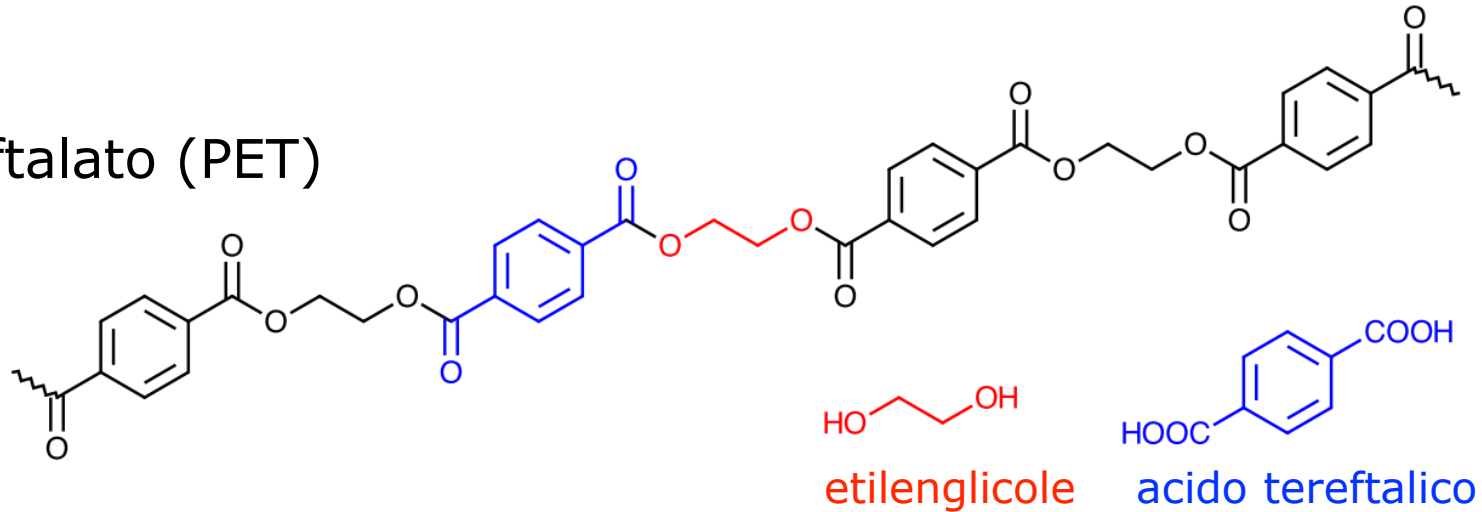
- Il Nylon 6,6 è un **copolimero di condensazione**



POLIESTERI

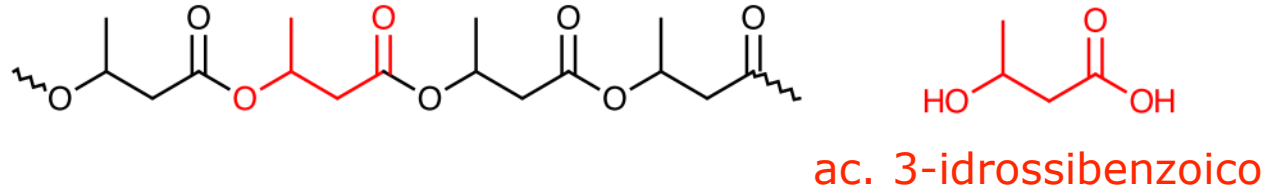
Polietilentereftalato (PET)

bottiglie di
plastica;
filati (Terital)



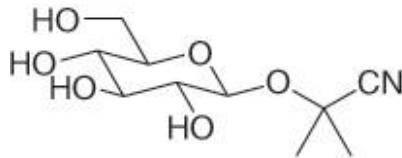
Poliidrossibutirrato (PHB)

sacchetti
biodegradabili

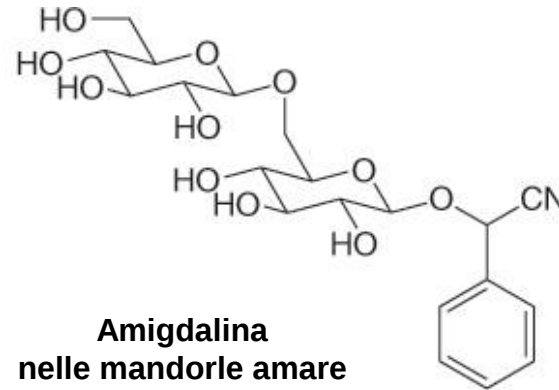


NITRILI

- I Nitrili non sono comuni in natura.
- Le cianidrine sono i nitrili naturali più comuni.



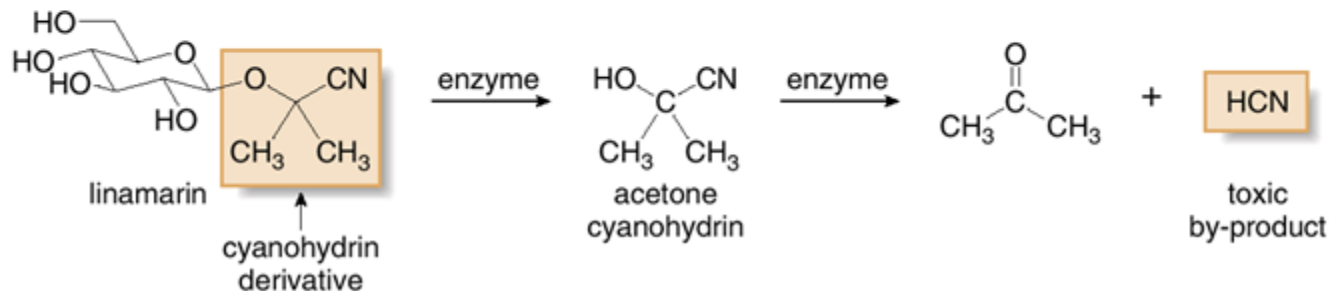
Linamarina
nelle radici di manioca, nel lino



Amigdalina
nelle mandorle amare

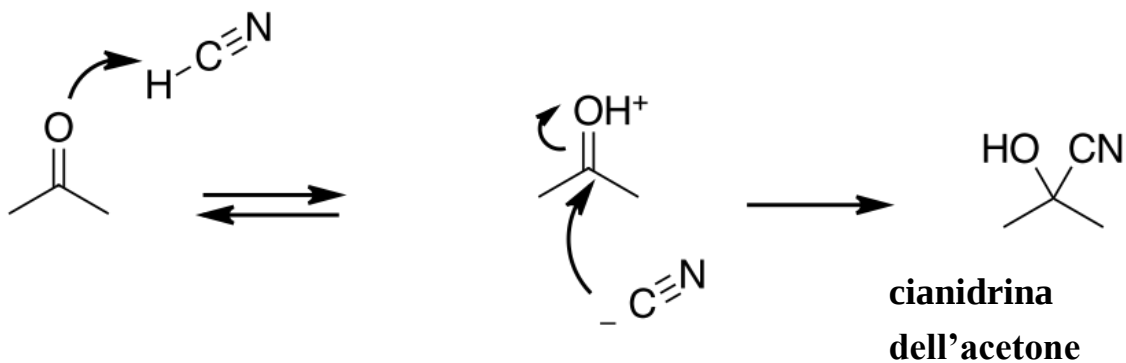
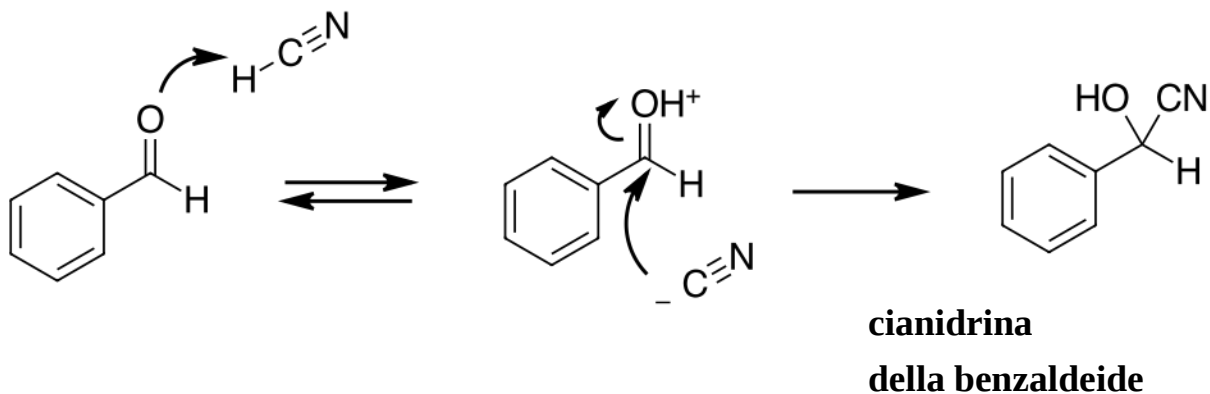
- Entrambi questi composti sono tossici perché vengono metabolizzati a cianidrine semplici che vengono a loro volta idrolizzate a composti carbonilici e HCN.

The breakdown of linamarin to HCN



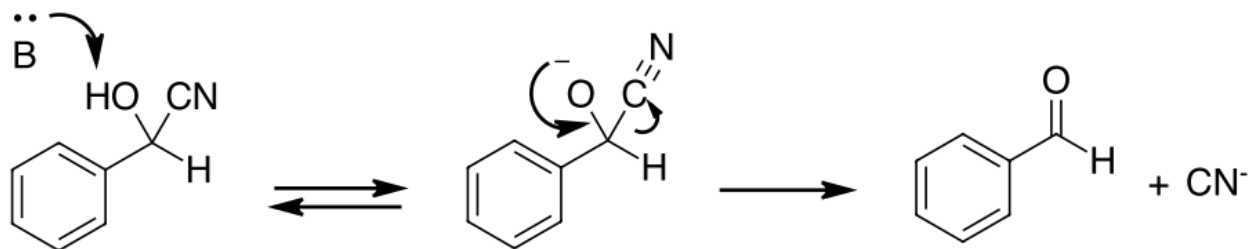
CIANIDRINE

- Sono i prodotti di addizione nucleofila di CN^- ad aldeidi e chetoni



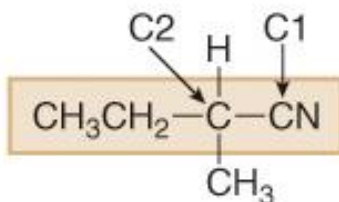
CIANIDRINE

- Le cianidrine possono essere riconvertite nei composti carbonilici di partenza per trattamento con una base. Questo è il processo esattamente inverso dell'addizione di HCN: deprotonazione dell'OH seguita da eliminazione di CN^- .



NITRILI - NOMENCLATURA

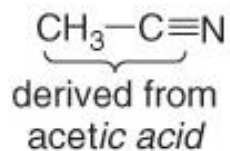
IUPAC



(4 C's) → **butane** + **nitrile**

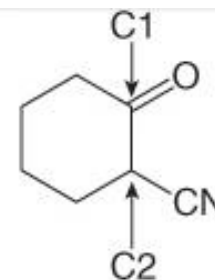
2-metilbutanonitrile

Comune



acetonitrile

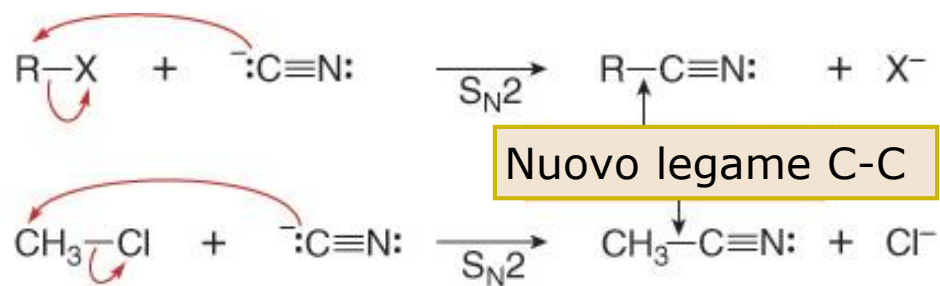
CN come sostituyente



2-cianocicloesane

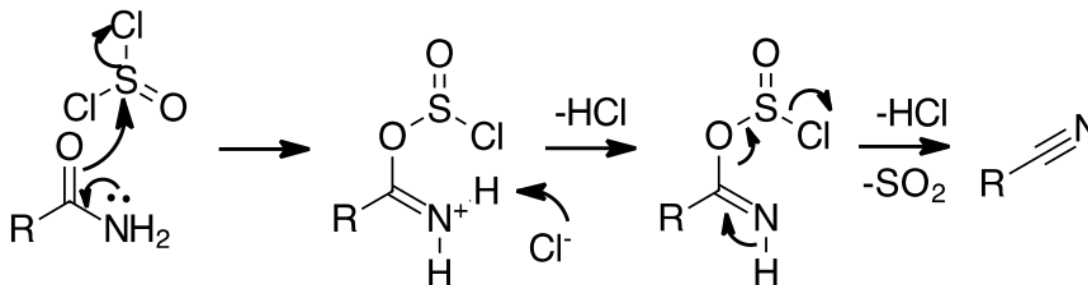
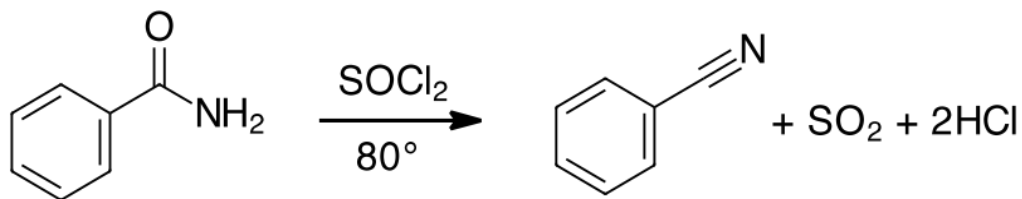
SINTESI DEI NITRILI

1. Reazioni S_N2 di alogenuri metilici e primari con ^-CN .



2. Disidratazione di ammidi con cloruro di tionile SOCl_2 .

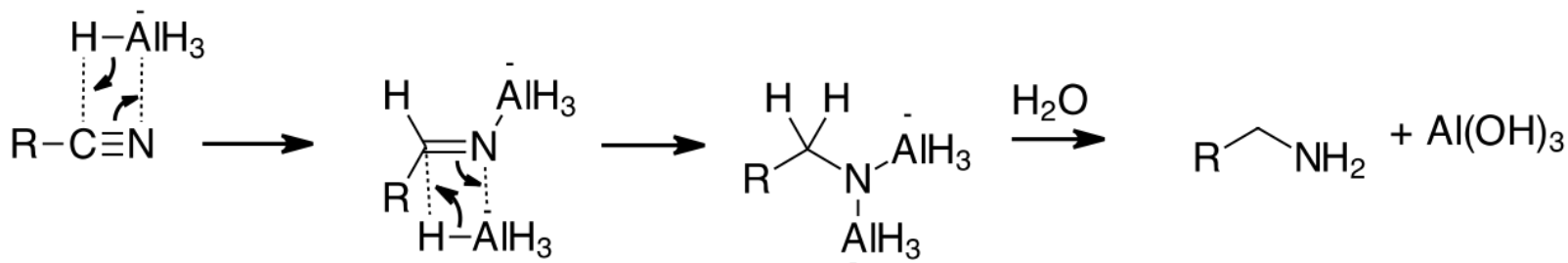
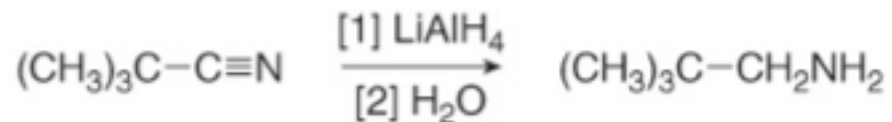
Esempio



REAZIONI DEI NITRILI — RIDUZIONE

Il LiAlH_4 (più reattivo) riduce i nitrili ad ammine primarie

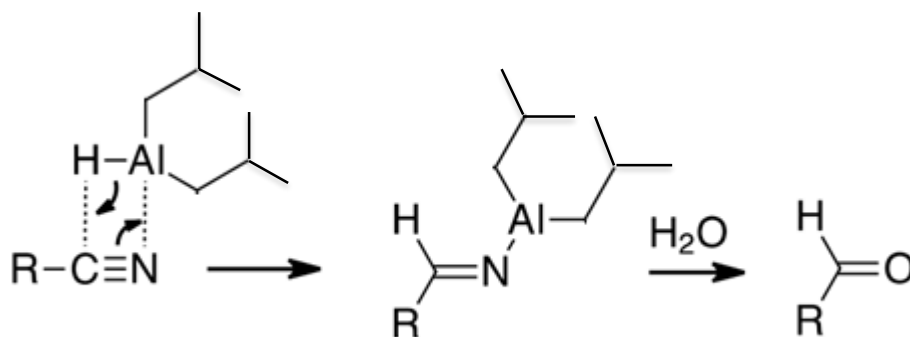
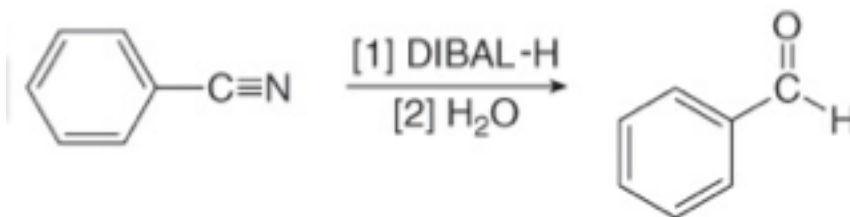
Esempio



REAZIONI DEI NITRILI — RIDUZIONE

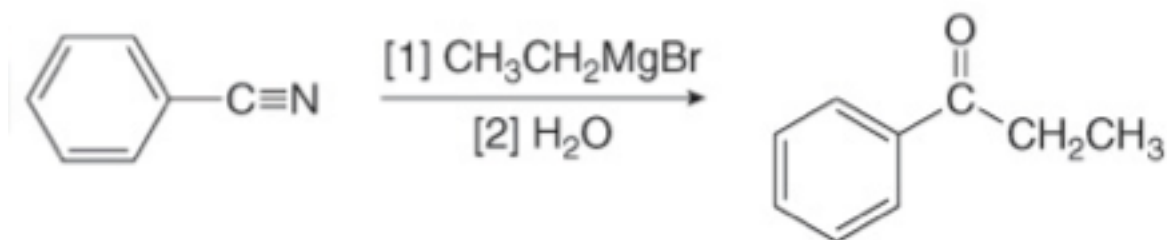
Il DIBAL-H (meno reattivo) riduce i nitrili ad aldeidi

Esempio

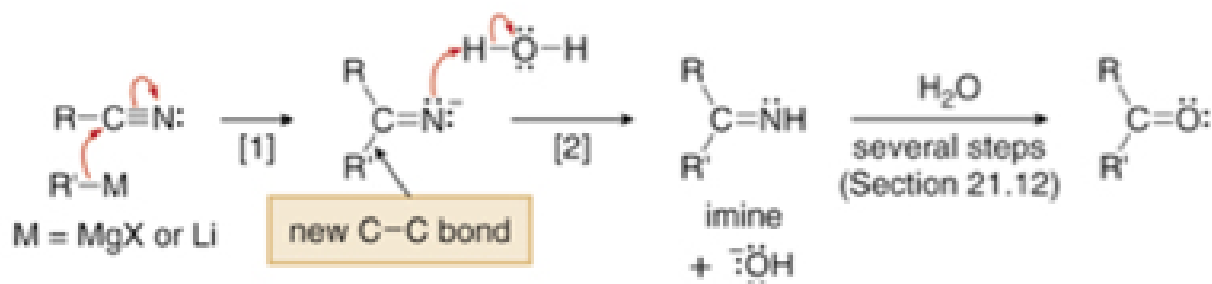


ADDIZIONE DI REAGENTI ORGANOMETALLICI

I reattivi di Grignard e i reagenti organolitio reagiscono con i nitrili per dare un chetone, formando un nuovo legame C—C.

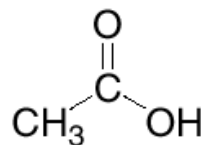
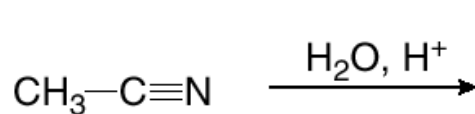


Meccanismo

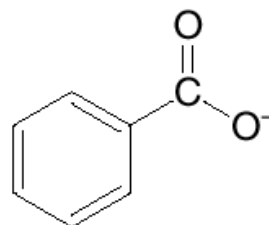
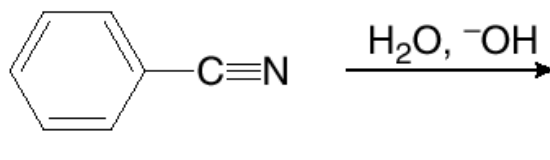


REAZIONI DI NITRILI-IDROLISI

Esempi



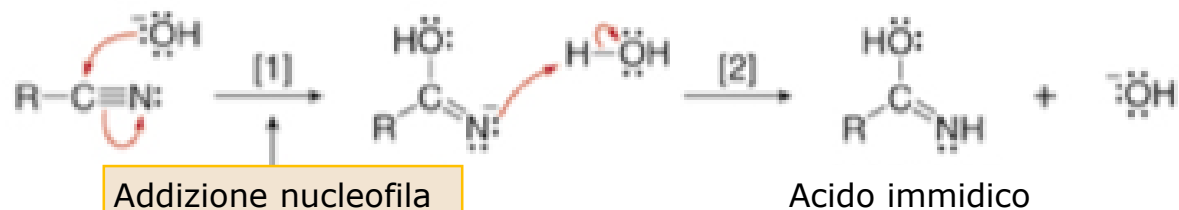
Acidi carbossilici



Carbossilati

REAZIONI DEI NITRILI – IDROLISI

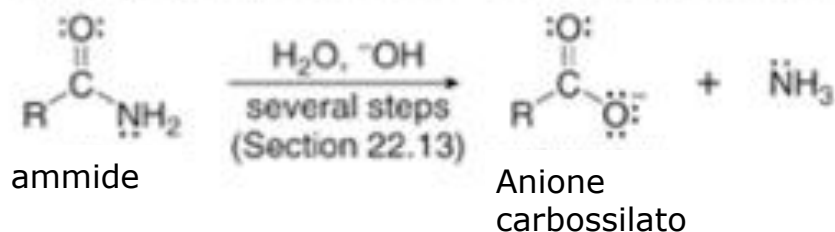
Parte [1] Addizione del nucleofilo OH⁻ per dare un *acido immidico*



Parte [2] Tautomerizzazione dell'acido immidico in ammido

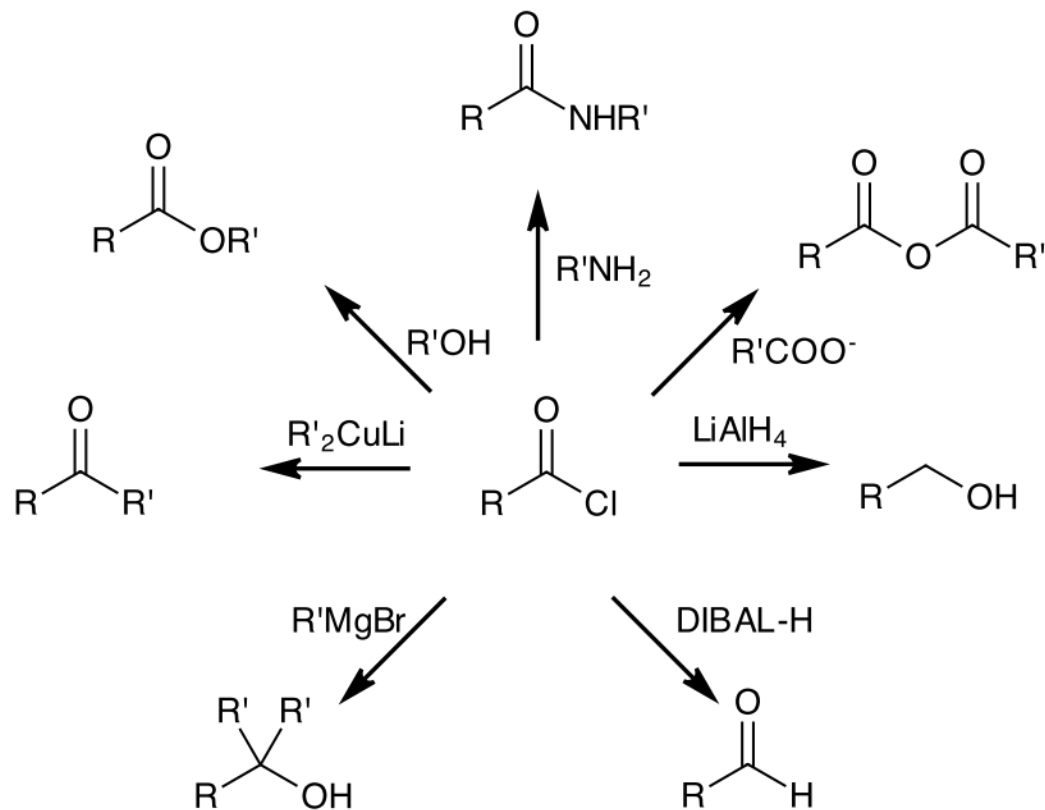


Parte [3] Idrolisi dell'ammido

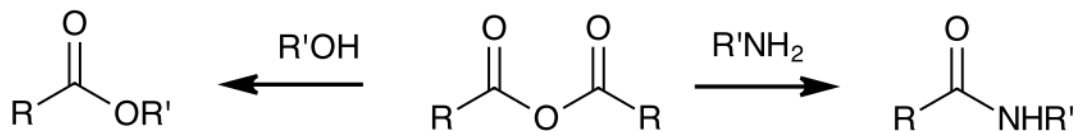


SOMMARI DI SINTESI E REAZIONI DEGLI ACIDI CARBOSSILICI E DERIVATI

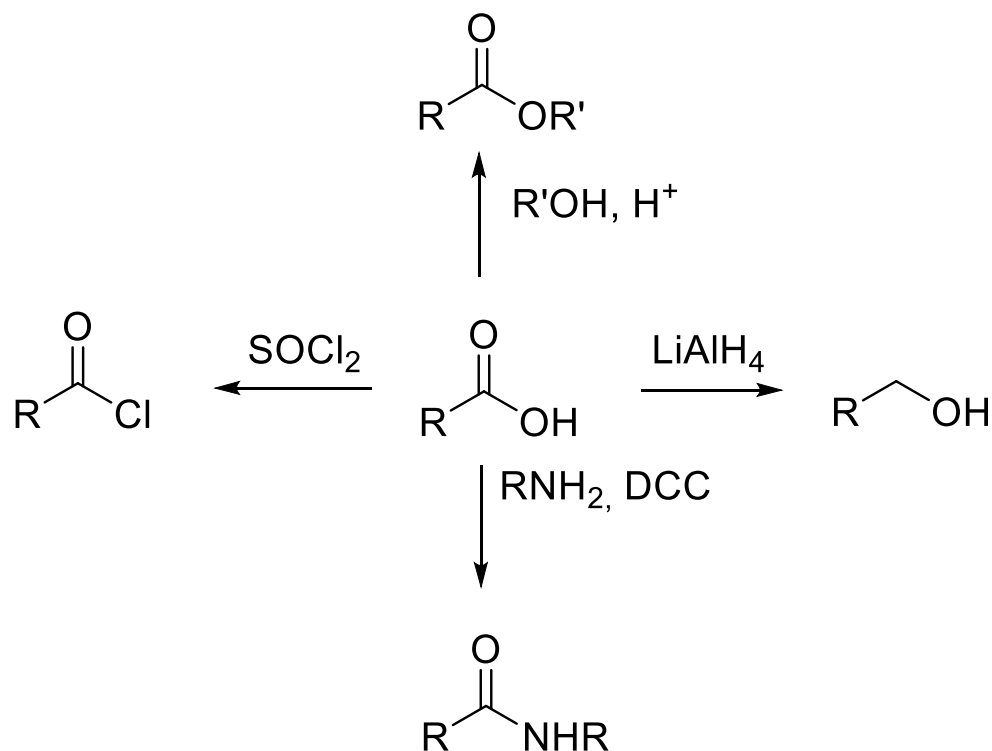
SOMMARIO: IMPORTANTI REAZIONI DEI CLORURI ACILICI



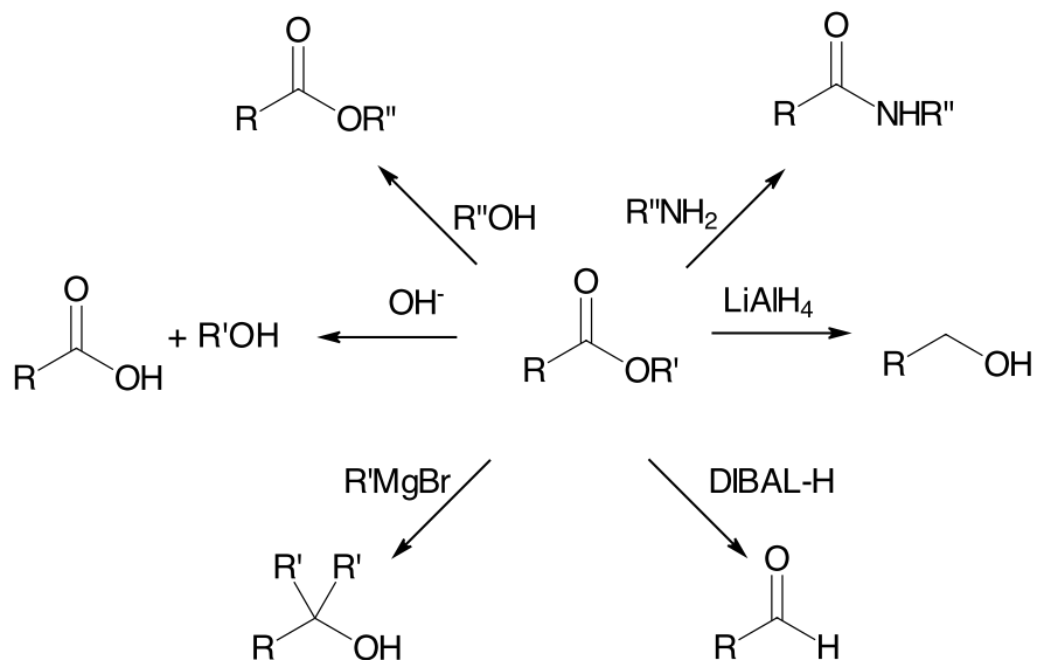
SOMMARIO: IMPORTANTI REAZIONI DELLE ANIDRIDI



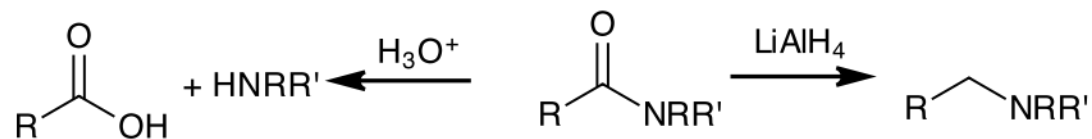
SOMMARIO: IMPORTANTI REAZIONI DEGLI ACIDI CARBOSSILICI



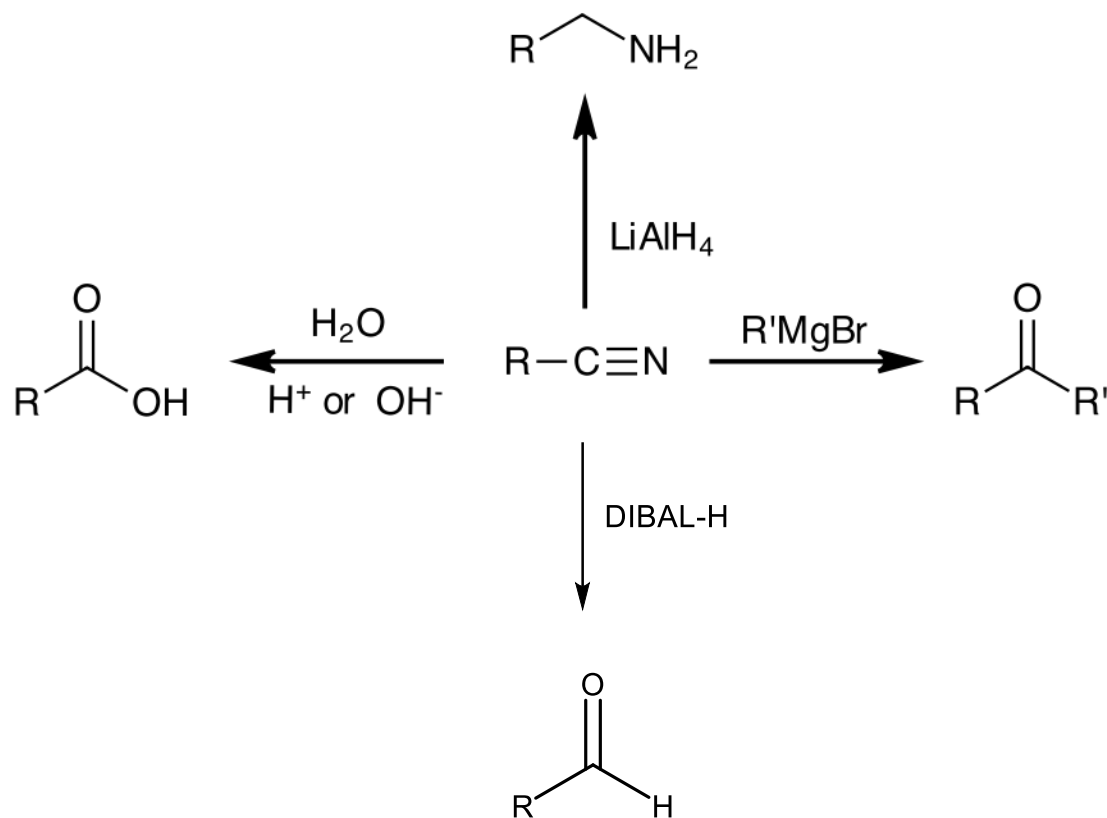
SOMMARIO: IMPORTANTI REAZIONI DEGLI ESTERI



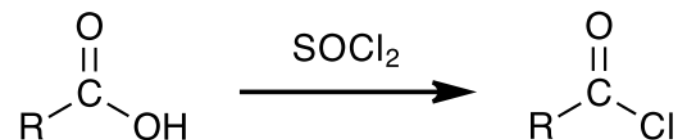
SOMMARIO: IMPORTANTI REAZIONI DELLE AMMIDI



SOMMARIO: IMPORTANTI REAZIONI DEI NITRILI

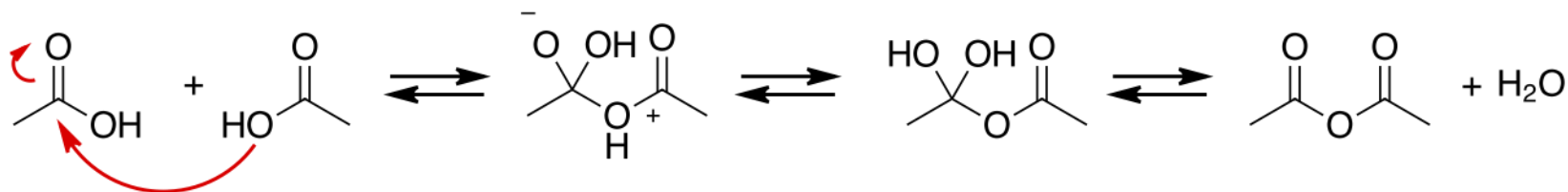


SOMMARIO: SINTESI DI CLORURI ACILICI

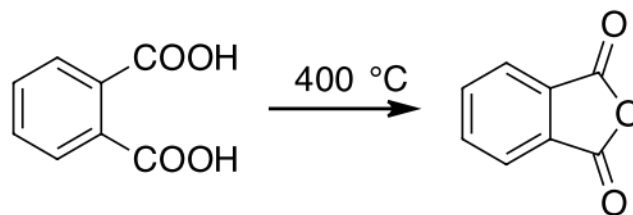


SOMMARIO: SINTESI DI ANIDRIDI

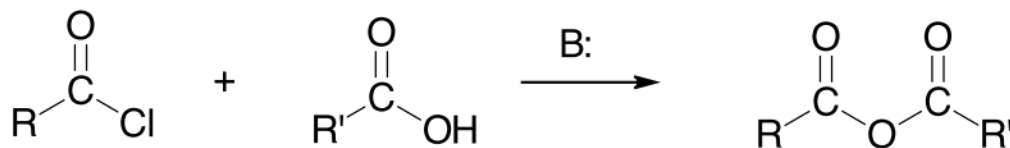
1. Disidratazione di acidi carbossilici ad alta temperatura (700-800 °C) e/o in presenza di agenti condensanti



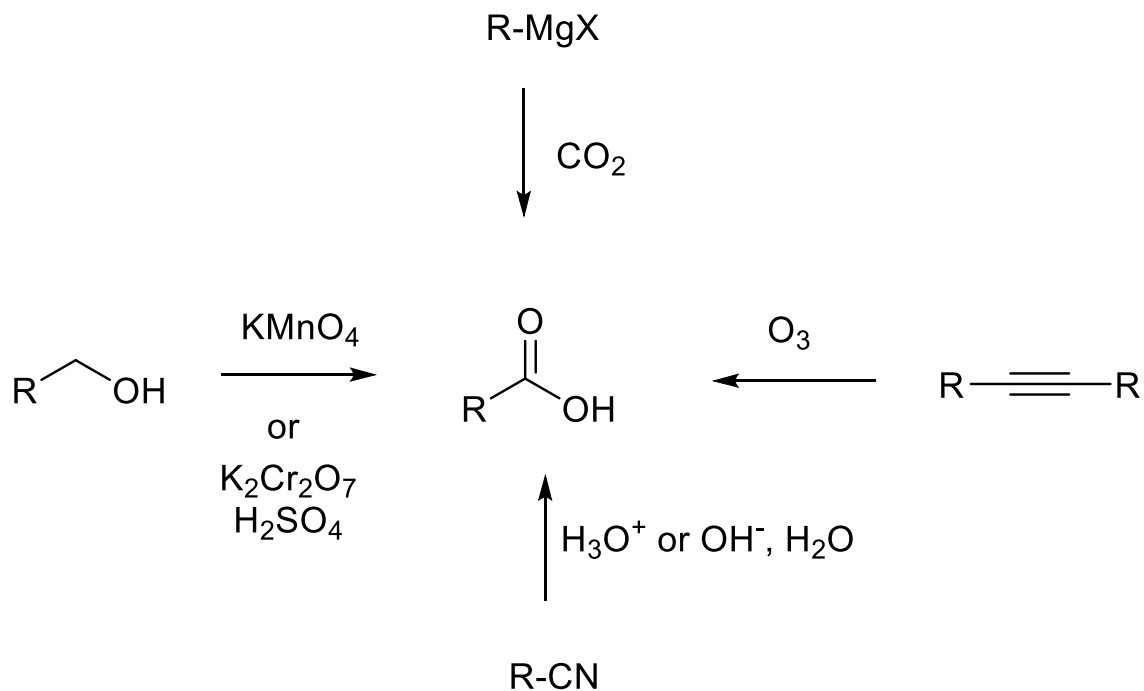
La formazione di anidridi cicliche è più facile



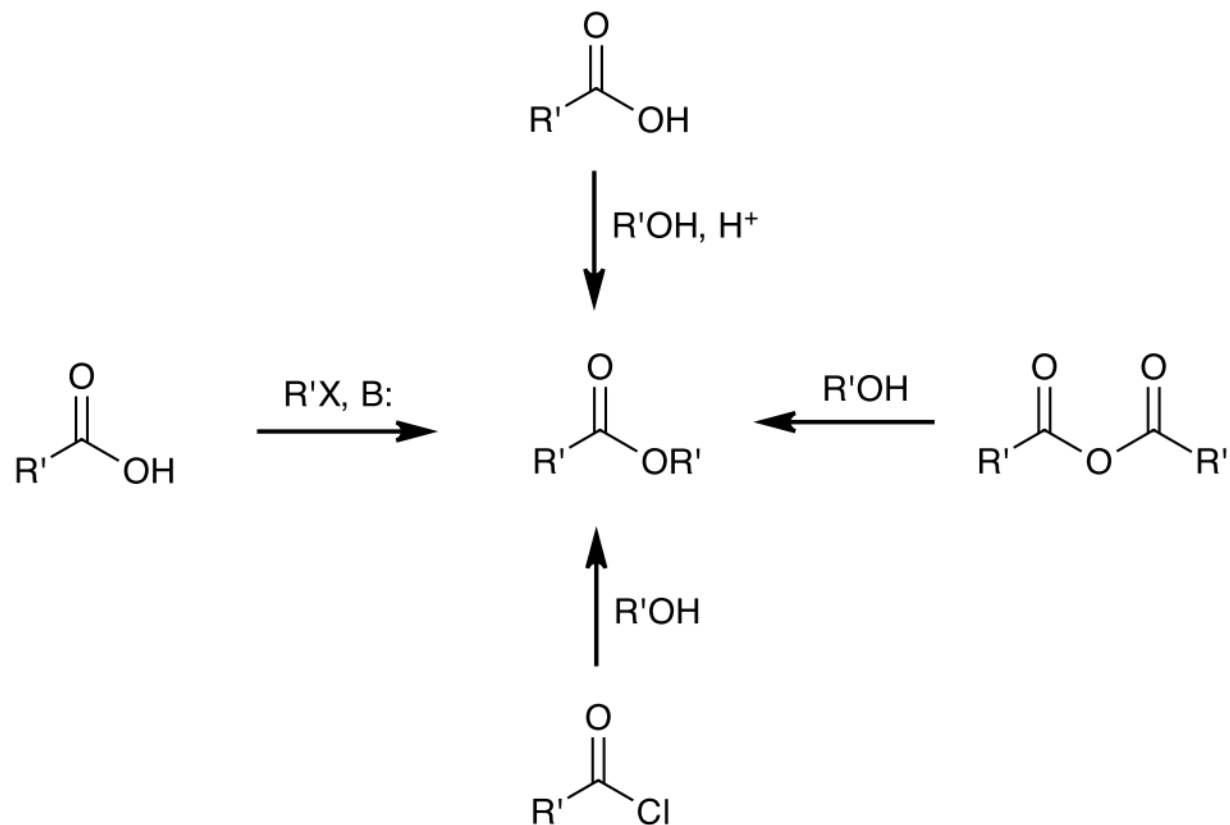
2. Da un acido (o un carbossilato) e un cloruro acilico



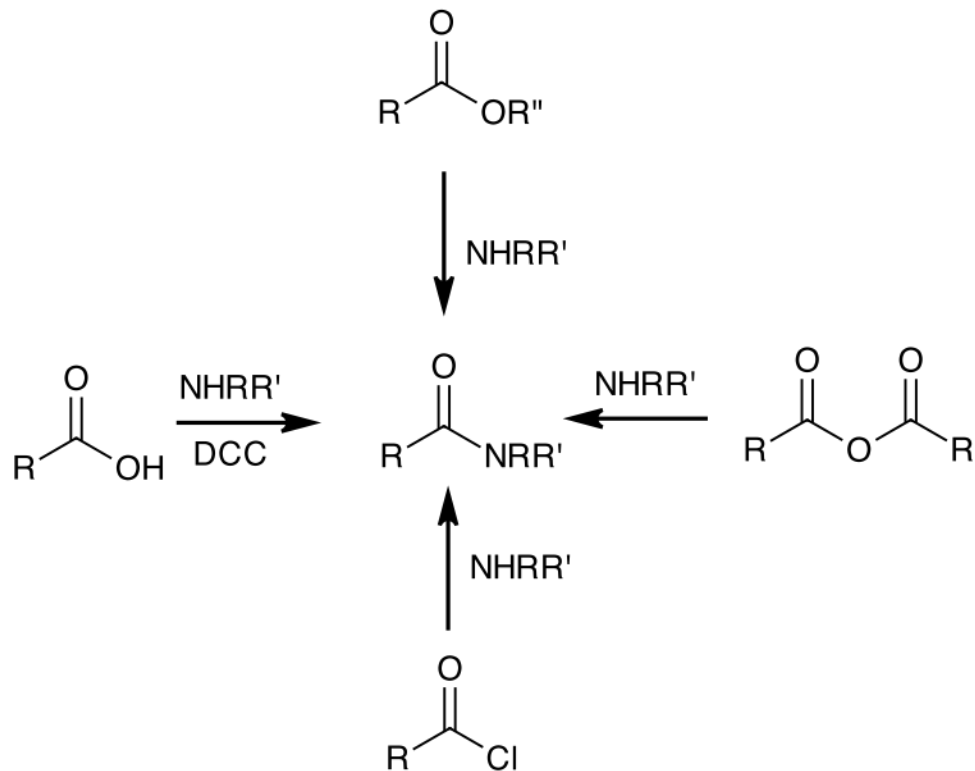
SOMMARIO: SINTESI DI ACIDI CARBOSSILICI



SOMMARIO: SINTESI DI ESTERI



SOMMARIO: SINTESI DI AMMIDI



SOMMARIO: SINTESI DI NITRILI

