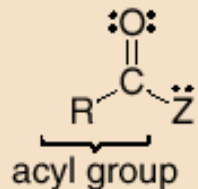


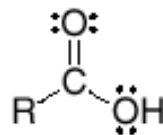
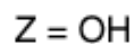
# ACIDI CARBOSSILICI E DERIVATI

# DERIVATI DEGLI ACIDI CARBOSSILICI

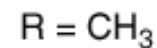
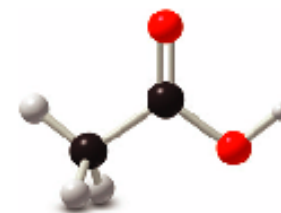
## General structure



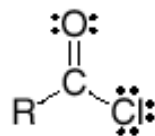
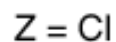
Z = electronegative atom



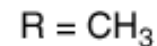
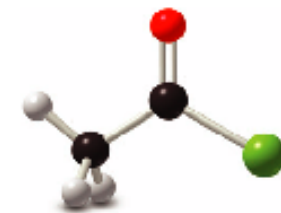
Acido carbossilico



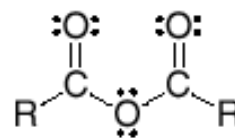
Acido acetico



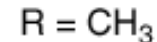
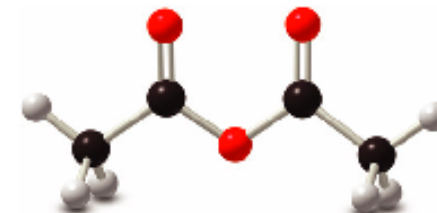
Cloruro acilico



Cloruro di acetile



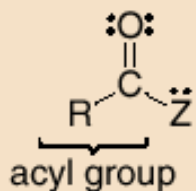
Anidride



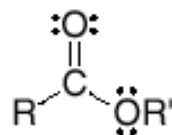
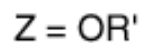
Anidride acetica

# DERIVATI DEGLI ACIDI CARBOSSILICI

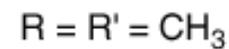
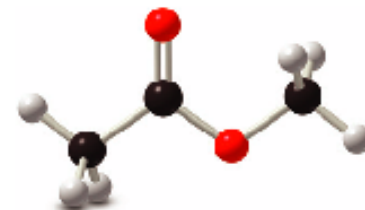
## General structure



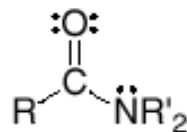
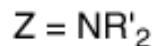
Z = electronegative atom



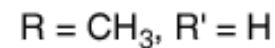
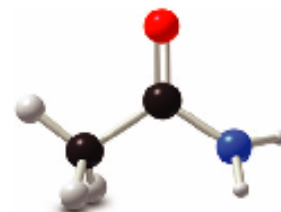
estere



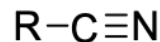
Metil acetato



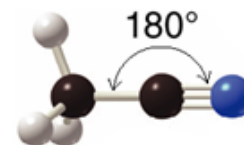
R' = H o alchile  
amide



acetamide



nitrile

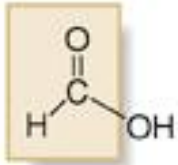

$$R = \text{CH}_3$$

acetonitrile

# ACIDI CARBOSSILICI - NOMENCLATURA

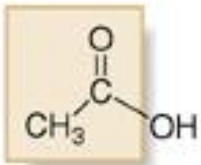
## IUPAC

## NOMI COMUNI



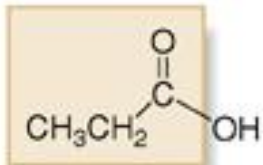
Acido metanoico

acido formico



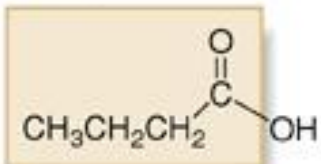
Acido etanoico

acido acetico



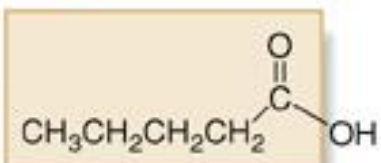
Acido propanoico

acido propionico



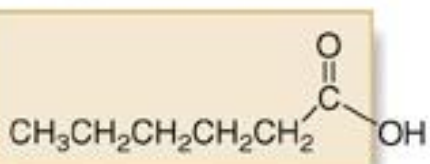
Acido butanoico

acido butirrico



Acido pentanoico

acido valerico

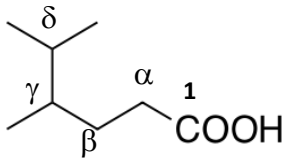


Acido esanoico

acido caproico

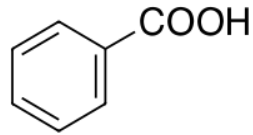
# ACIDI CARBOSSILICI - NOMENCLATURA

## IUPAC

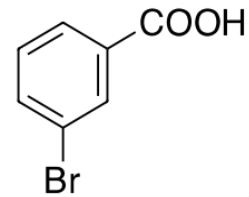


Acido 4,5-dimetilesanoico

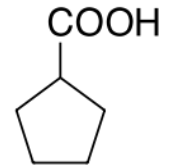
Acido  $\gamma,\delta$ -dimetilesanoico



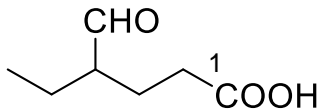
Acido benzoico



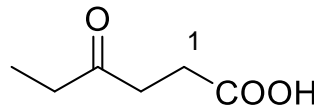
Acido m-bromobenzoico



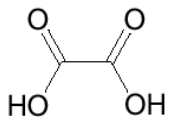
Acido  
ciclopentancarbossilico



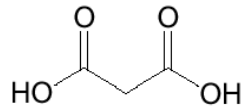
Acido 4-formilesanoico



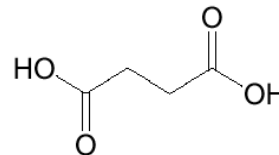
Acido 4-oxoesanoico



Acido ossalico  
(etandioico)



Acido malonico  
(propandioico)



Acido succinico  
(butandioico)

# SALI: NOMENCLATURA

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

Nome del catione metallico

+

radice

+

suffisso

Comune

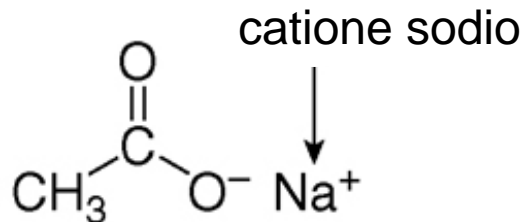
→

**-ato**

IUPAC

→

**-oato**



**Radice**

**Suffisso**

Comune  
IUPAC

acet-

-ato

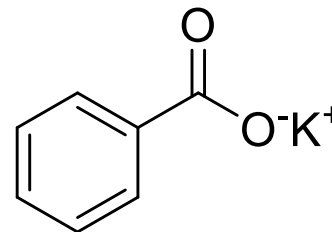
etan-

-oato

Comune  
IUPAC

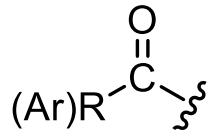
**Sodio acetato**

**Sodio etanoato**

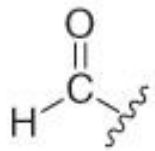


**Potassio benzoato**

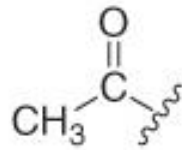
# GRUPPI ACILICI



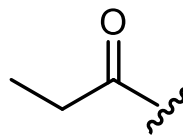
Generico gruppo acilico



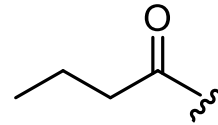
Metanoile  
Formile



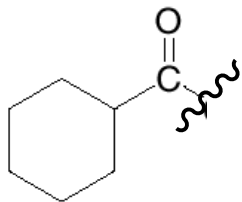
Etanoile  
Acetile



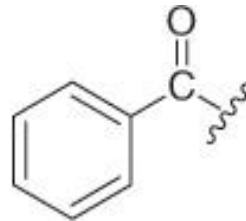
Propanoile



Butanoile



Cicloesancarboneil



Benzoile

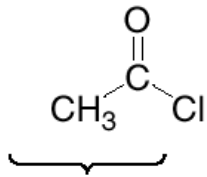
# CLORURI ACILICI- NOMENCLATURA

Il nome dei cloruri acilici è costituito da

cloruro

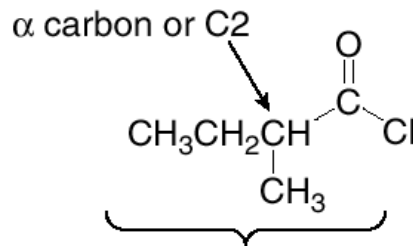
+

Nome del gruppo **acile**



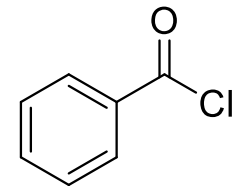
IUPAC: Cloruro di **etanoile**  
COMUNE: cloruro di acetile

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



2-metil**butanoil**cloruro

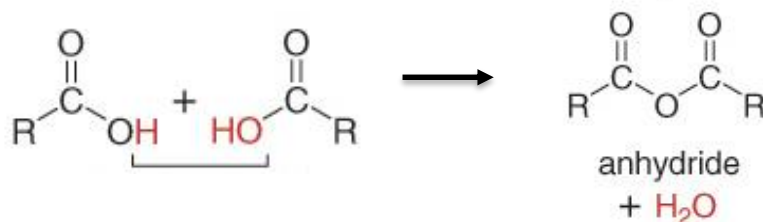
Cloruro dell'acido 2-metilbutanoico



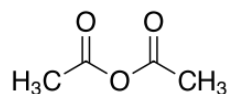
Cloruro di **benzoile**

Cloruro dell'**acido benzoico**

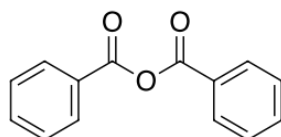
# ANIDRIDI - NOMENCLATURA



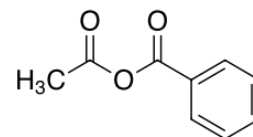
La parola anidride significa **senza acqua**. Le anidridi si formano per eliminazione di H<sub>2</sub>O da due molecole di acido carbossilico (reazione di condensazione)



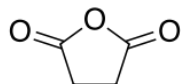
Anidride  
acetica



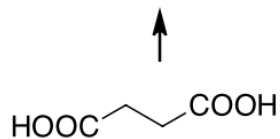
Anidride  
benzoica



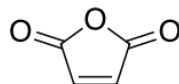
Anidride  
aceticobenzoica



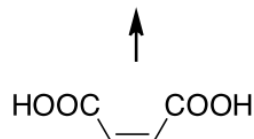
Anidride  
succinica



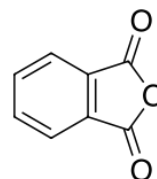
Acido  
succinico



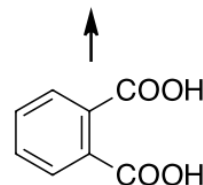
Anidride  
maleica



Acido  
maleico

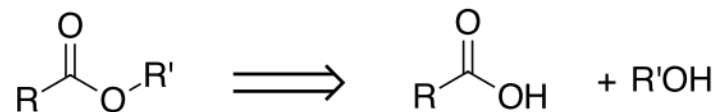


anidride  
ftalica



Acido  
ftalico

# 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

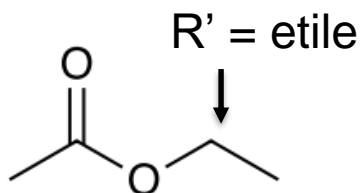
+

suffisso

Comune  $\longrightarrow$  **-ato**

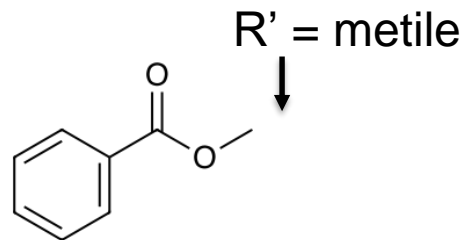
IUPAC  $\longrightarrow$  **-oato**

$\longrightarrow$  **-carbossilato** (esteri con R ciclico)



Comune  
IUPAC

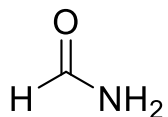
**etile acetato**  
**etile etanoato**



**metil benzoato**

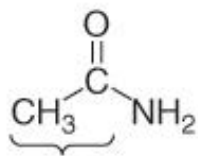
# AMMIDI - NOMENCLATURA

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



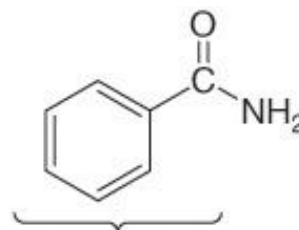
IUPAC: **Metan**ammide  
COMUNE: **Form**ammide

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



**Etan**ammide  
**Acet**ammide

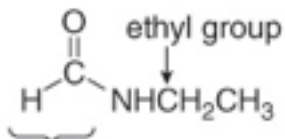
Dall'acido  
**etano**ico  
(o **acet**ico)



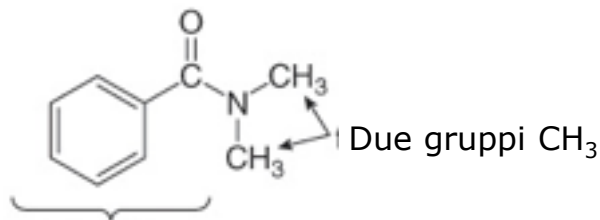
**Benz**ammide

Dall'acido  
**benzo**ico

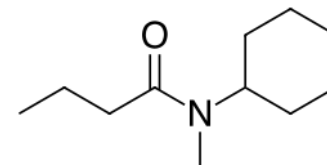
[2] Ammidi 2<sup>e</sup> e 3<sup>e</sup>: derivati N-sostituiti (2<sup>e</sup>) o N,N-disostituiti (3<sup>e</sup>) delle corrispondenti ammidi 1<sup>e</sup>



N-etilmetanammide  
(N-etilformammide)

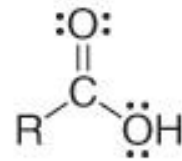


N,N-dimetil  
benzamide

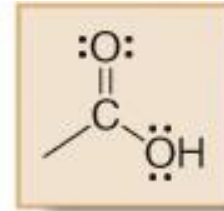


N-cicloesil-N-metilbutanammide

# ACIDI CARBOSSILICI - STRUTTURA E LEGAME



Acido  
carbossilico

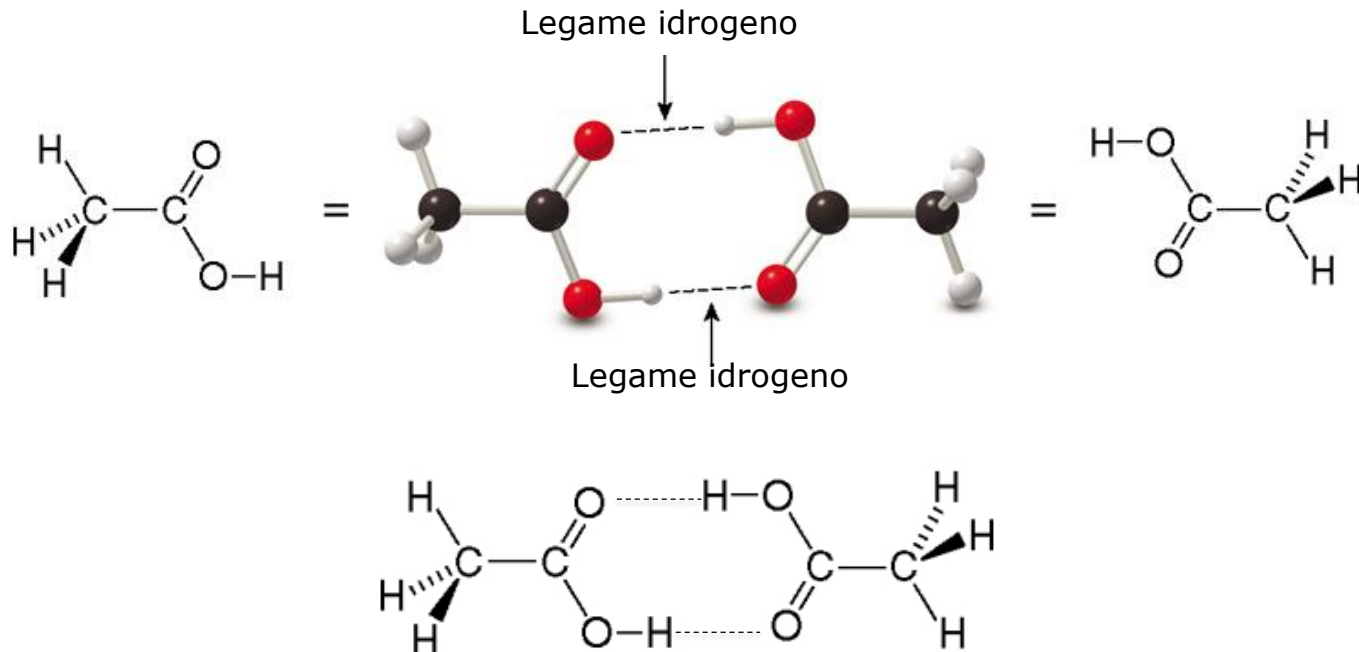


Gruppo  
carbossilico



# ACIDI CARBOSSILICI - 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.




# ACIDI CARBOSSILICI - 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.

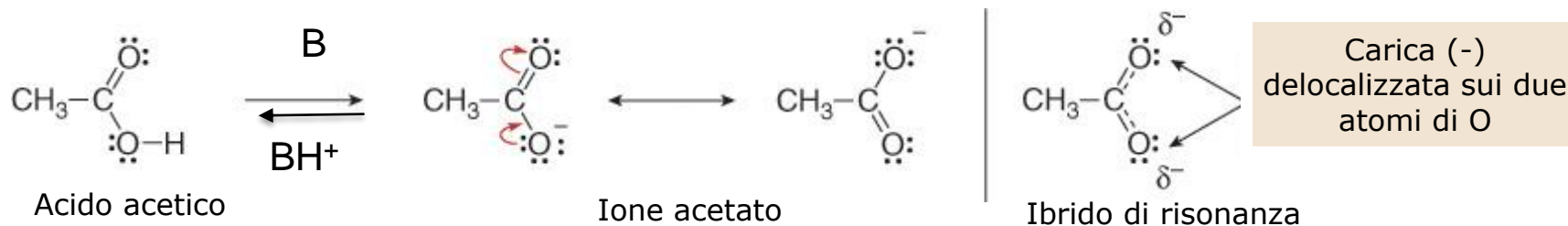
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ VDW	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ VDW, DD	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ VDW, DD, HB	$\text{CH}_3\text{COOH}$ VDW, DD, two HB
MW = 58	MW = 58	MW = 60	MW = 60
bp 0 °C	bp 48 °C	bp 97 °C	bp 118 °C

Aumentano le interazioni intermolecolari 

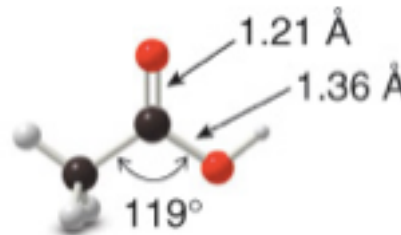
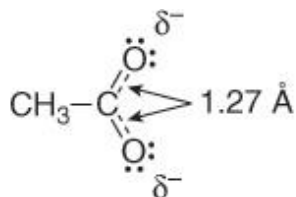
## Solubilità

- Acidi carbossilici fino a 5 atomi di C sono solubili in  $\text{H}_2\text{O}$ , con cui formano legami H.
- Acidi carbossilici con più di 5 atomi sono insolubili in  $\text{H}_2\text{O}$  perchè prevale la parte alchilica idrofobica.
- Acidi carbossilici di qualunque dimensione sono solubili in solventi organici.

# ACIDI CARBOSSILICI — ACIDI ORGANICI FORTI DI BRØNSTED-LOWRY

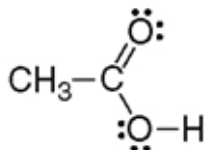


L'anione acetato ha due legami C—O di uguale lunghezza (1.27 Å), intermedia fra quella di un legame singolo C—O (1.36 Å) e di un legame doppio C=O (1.21 Å).



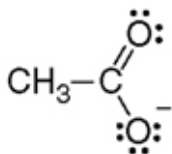
# ACIDI CARBOSSILICI — ACIDI ORGANICI FORTI DI BRØNSTED-LOWRY

← Acidità crescente



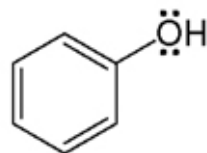
Acido acetico  
 $pK_a = 4.8$

Più acido

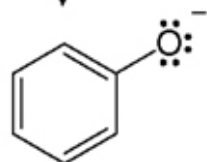


Ione acetato  
Due forme di risonanza equivalenti.  
Carica (-) delocalizzata su due atomi di ossigeno.

Più stabile.

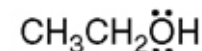


fenolo  
 $pK_a = 10$



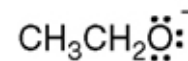
Ione fenato  
Carica (-) delocalizzata sugli atomi di C dell'anello.

Stabilità intermedia.



etanolo  
 $pK_a = 16$

Meno acido



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

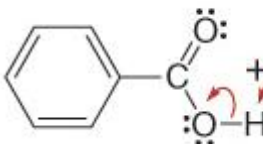
Meno stabile

← Stabilità crescente della base coniugata

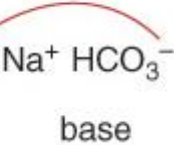
# ACIDI CARBOSSILICI — ACIDI ORGANICI FORTI DI BRØNSTED-LOWRY

Base	Acido coniugato (pKa)
$\text{Na}^+ \text{HCO}_3^-$	$\text{H}_2\text{CO}_3$ (6.4)
$\text{NH}_3$	$\text{NH}_4^+$ (9.4)
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{HCO}_3^-$ (10.2)
$\text{Na}^+ ^-\text{OCH}_3$	$\text{CH}_3\text{OH}$ (15.5)
$\text{Na}^+ ^-\text{OH}$	$\text{H}_2\text{O}$ (15.7)
$\text{Na}^+ ^-\text{OCH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (16)
$\text{Na}^+ \text{H}^-$	$\text{H}_2$ (35)

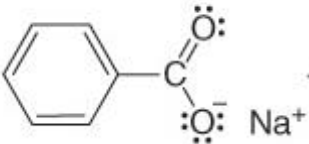
↓ Basicità crescente



acido benzoico  
Acido più forte  
pKa = 4.2



base



$\text{Na}^+$

$\text{H}_2\text{CO}_3$  ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ )

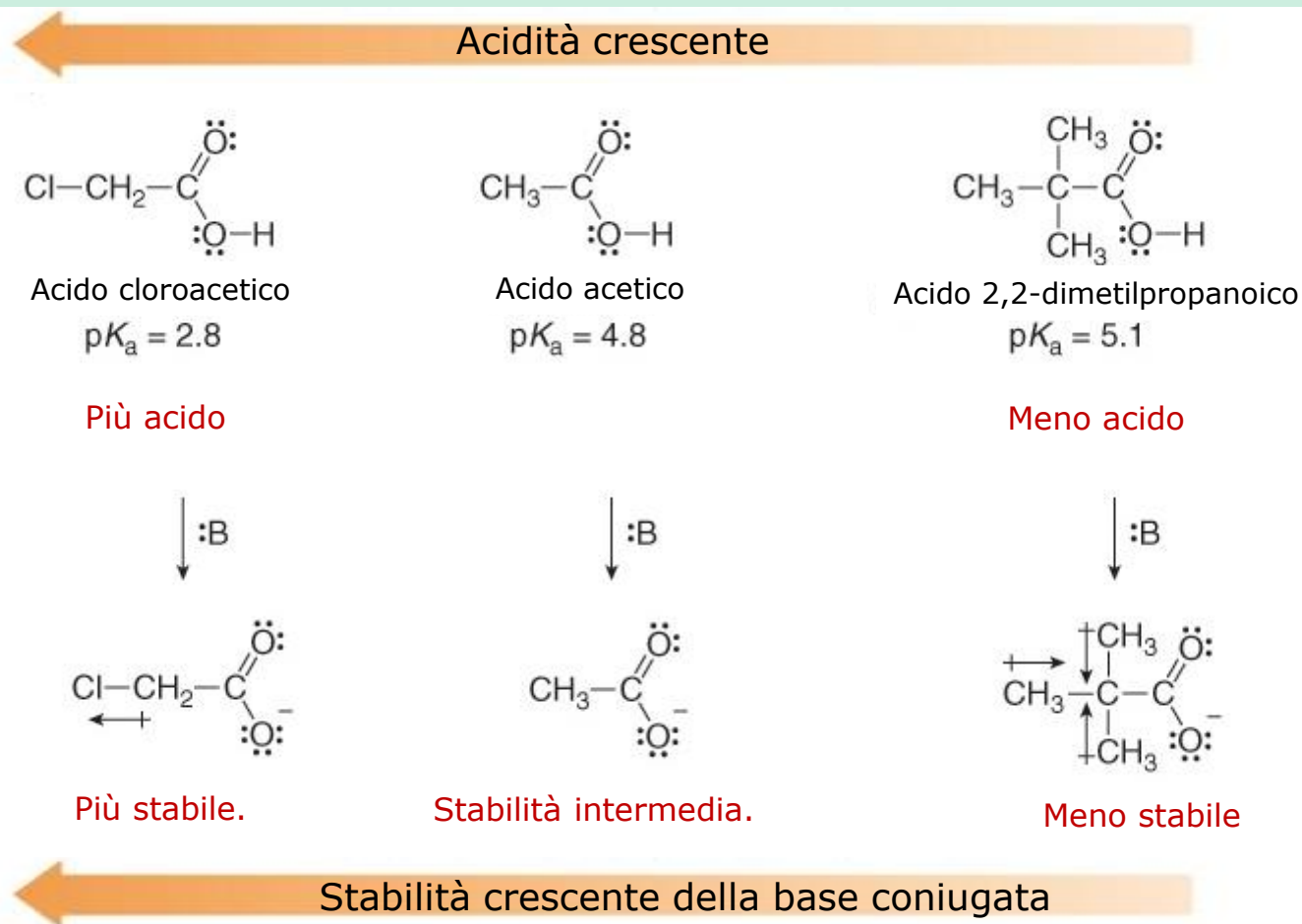
Acido carbonico  
Acido più debole  
pKa = 6.4

⇌

Gli acidi carbossilici vengono deprotonati da basi deboli come il  $\text{NaHCO}_3$ . I fenoli vengono deprotonati da basi forti come  $\text{NaOH}$ , gli alcoli da basi fortissime come  $\text{NaH}$  (con sviluppo di  $\text{H}_2$ )

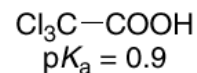
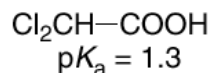
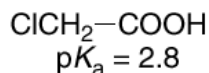
# L'EFFETTO INDUTTIVO NEGLI ACIDI CARBOSSILICI ALIFATICI

- 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

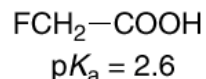
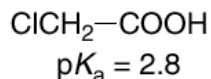
- Maggiore è il numero di atomi elettronegativi più forte è l'acido



Acidità crescente 

Aumenta il numero di atomi di Cl elettronegativi

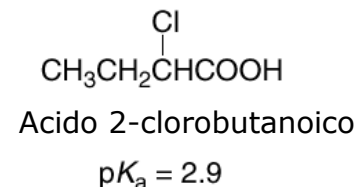
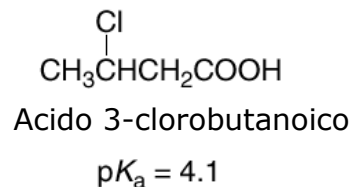
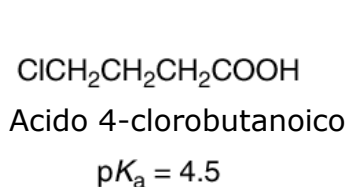
- Maggiore è l'elettronegatività del sostituente, più forte è l'acido



Acidità crescente 

Aumenta l'elettronegatività dell'atomo in posizione  $\alpha$

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

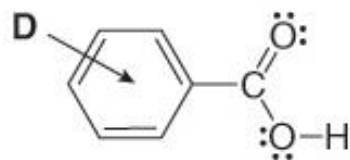


Acidità crescente 

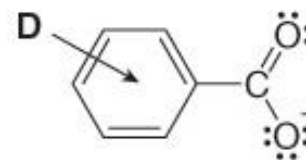
Minore distanza dell'atomo elettronegativo rispetto al COOH

# ACIDI BENZOICI SOSTITUITI

D = Gruppo elettrondonatore

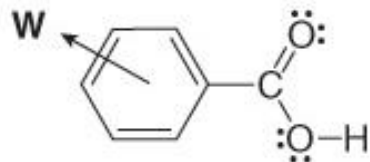


Questo acido è meno acido dell'acido benzoico

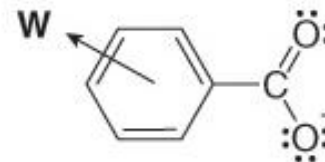


D destabilizza lo ione carbossilato

W = Gruppo elettronaccettore



Questo acido è più acido dell'acido benzoico



W stabilizza lo ione carbossilato

# ACIDI BENZOICI SOSTITUITI

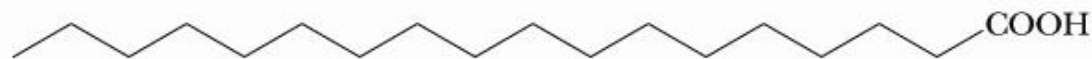
	sostituente	Effetto sulle sostituzioni elettrofile	Effetto sull'acidità degli acidi benzoici sostituiti
Gruppi ED	-NH <sub>2</sub> [NHR, NR <sub>2</sub> ]		
	-OH	Gruppi attivanti	Diminuiscono l'acidità dell'acido benzoico
	-OR		
	-NHCOR		
	-R		
Gruppi EWG	-X: [X = F, Cl, Br, I]		
	-CHO	Gruppi disattivanti	Aumentano l'acidità dell'acido benzoico
	-COR		
	-COOR		
	-COOH		
	-CN		
	-SO <sub>3</sub> H		
	-NO <sub>2</sub>		
	-NR <sub>3</sub> <sup>+</sup>		

Acidità crescente

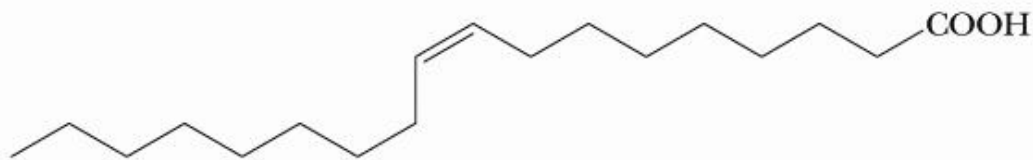
# Acidi grassi

Sono acidi monocarbossilici alifatici lineari, componenti fondamentali di grassi, oli e cere, in cui si trovano sottoforma esterificata.

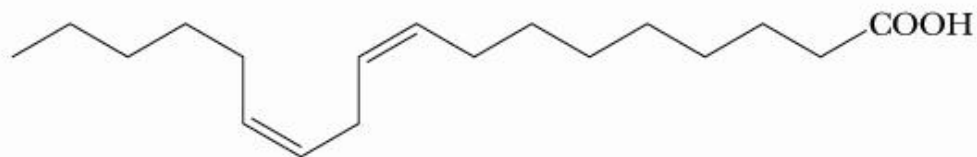
Hanno da 4 a 28 atomi di C, in numero sempre pari; possono essere saturi e insaturi. Negli acidi grassi insaturi il doppio legame ha geometria *cis*.



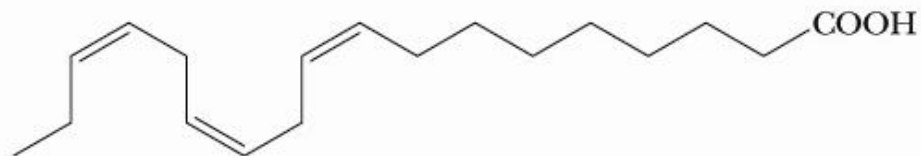
Acido stearico (18 : 0)  
(p.f. 70°C)



Acido oleico (18 : 1)  
(p.f. 16°C)



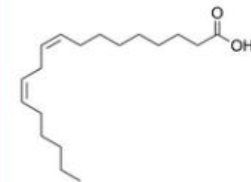
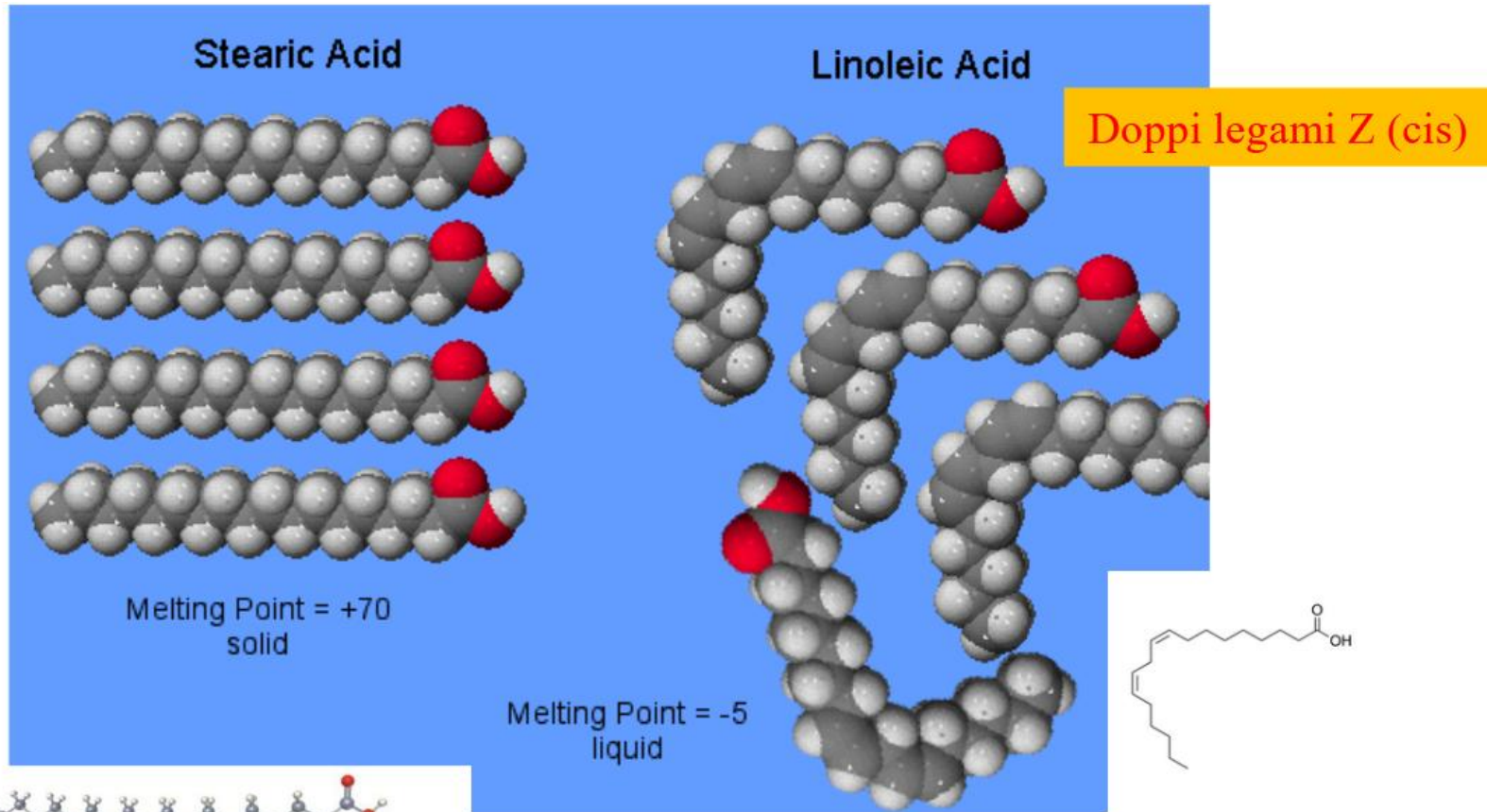
Acido linoleico (18 : 2)  
(p.f. -5°C)



Acido linolenico (18 : 3)  
(p.f. -11°C)

# Acidi grassi

All'aumentare del numero dei doppi legami si ha un abbassamento del punto di fusione



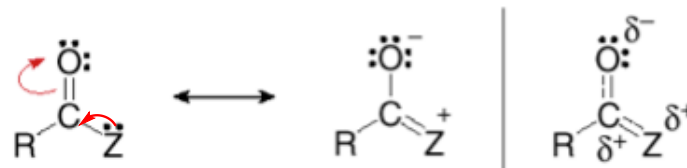
Linoleic acid



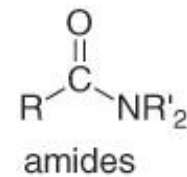
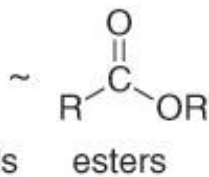
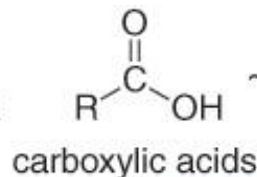
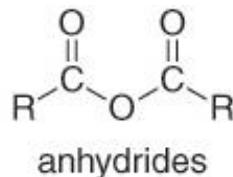
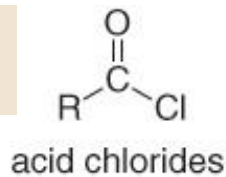
Acido stearico

# 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



Più stabilizzato  
per risonanza

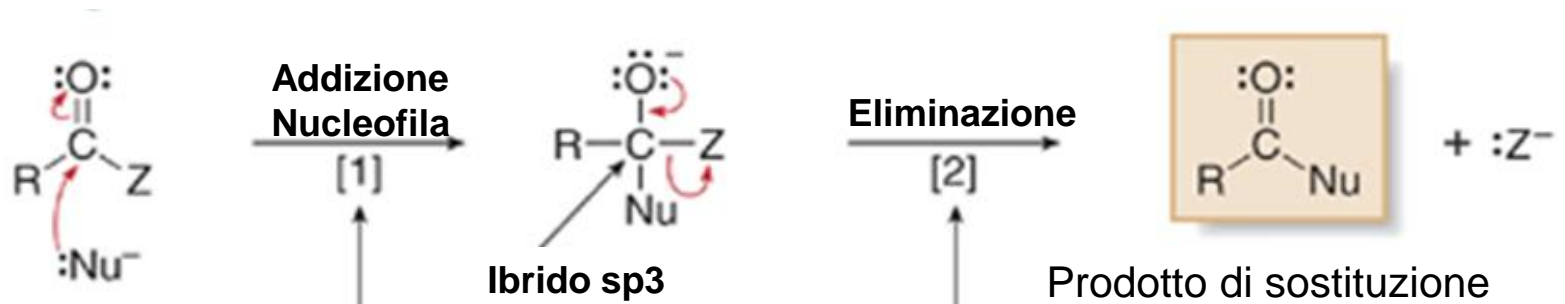
simili

- Passando da Cl a  $\text{NR}_2$  aumenta l'effetto elettrondonatore (+R) di Z, quindi aumenta il contributo della seconda forma di risonanza e la stabilità della molecola.

stabilità

# REAZIONI DEGLI ACIDI CARBOSSILICI E DERIVATI: LA SOSTITUZIONE NUCLEOFILA ACILICA

Meccanismo

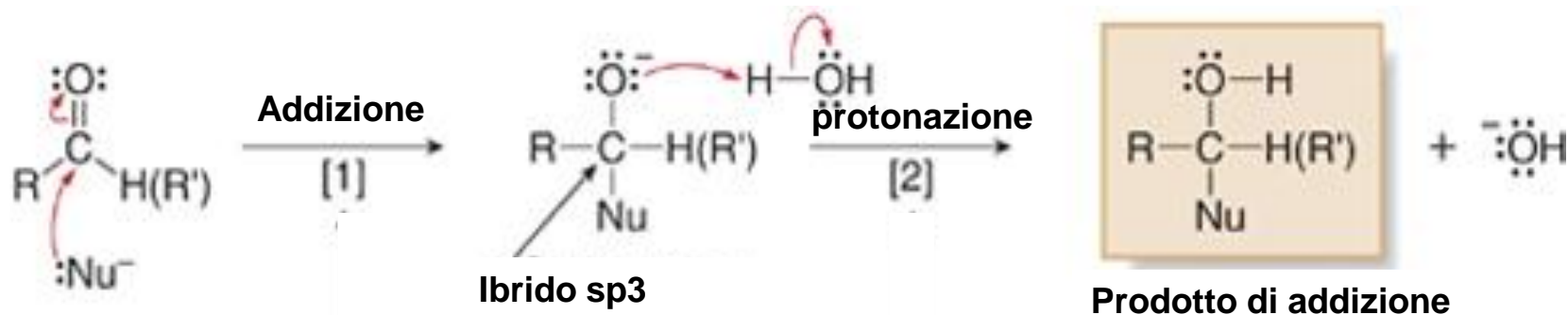


$\text{Z} = \text{Cl}, \text{OCOR}, \text{OH}, \text{OR}, \text{NR}_2$

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. ( $\text{S}_{\text{N}}\text{AE}$ )

# CONFRONTO CON LA ADDIZIONE NUCLEOFILA AI COMPOSTI CARBONILICI



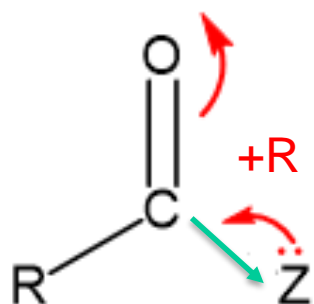
$\text{R}'^-$  e  $\text{H}^-$  non sono gruppi uscenti!

# Sostituzione Nucleofila Acilica

La reattività dei derivati degli acidi carbossilici dipende da:

## 1. Elettrofilicità del carbonio C=O: diminuisce da RCOCl a RCONR<sub>2</sub>:

Passando da Cl a NR<sub>2</sub> aumenta l'effetto elettrondonatore (+R) e diminuisce l'effetto induttivo elettronnattrattore (-I) di Z



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

Z = NR<sub>2</sub>: scarso effetto -I e forte effetto +R dell'azoto

+R effetto di risonanza elettrondonatore

-I effetto induttivo elettronnattrattore

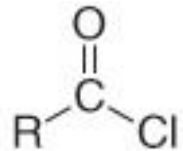
## 2. Bontà del gruppo uscente: diminuisce da RCOCl a RCONH<sub>2</sub>

Bontà del gruppo uscente

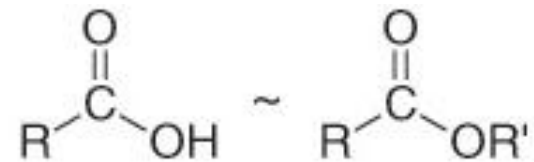
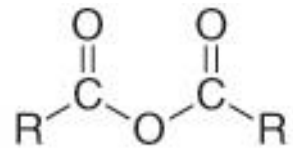


# Sostituzione Nucleofila Acilica

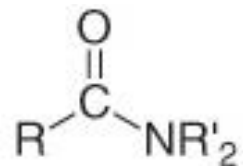
## Scala di reattività di derivati degli acidi carbossilici



Più reattivi



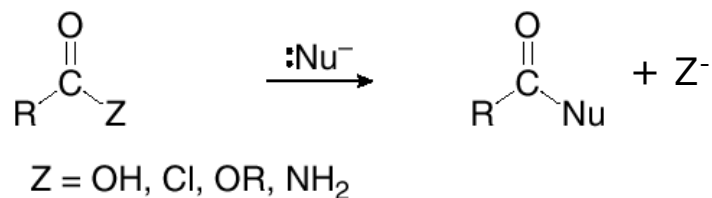
simili



Meno reattivi

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

# Sostituzione Nucleofila Acilica

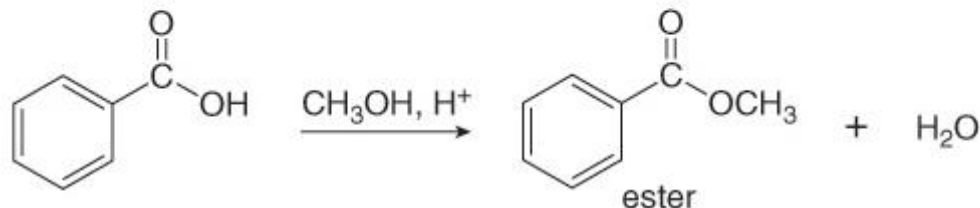
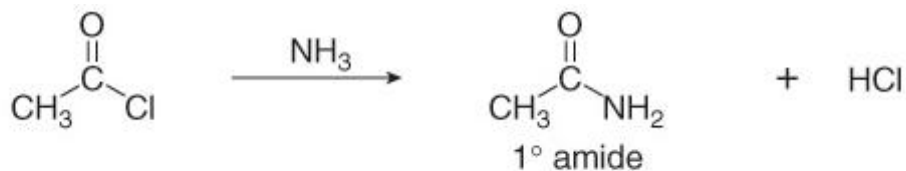


## I nucleofili

### Nucleofili all'ossigeno



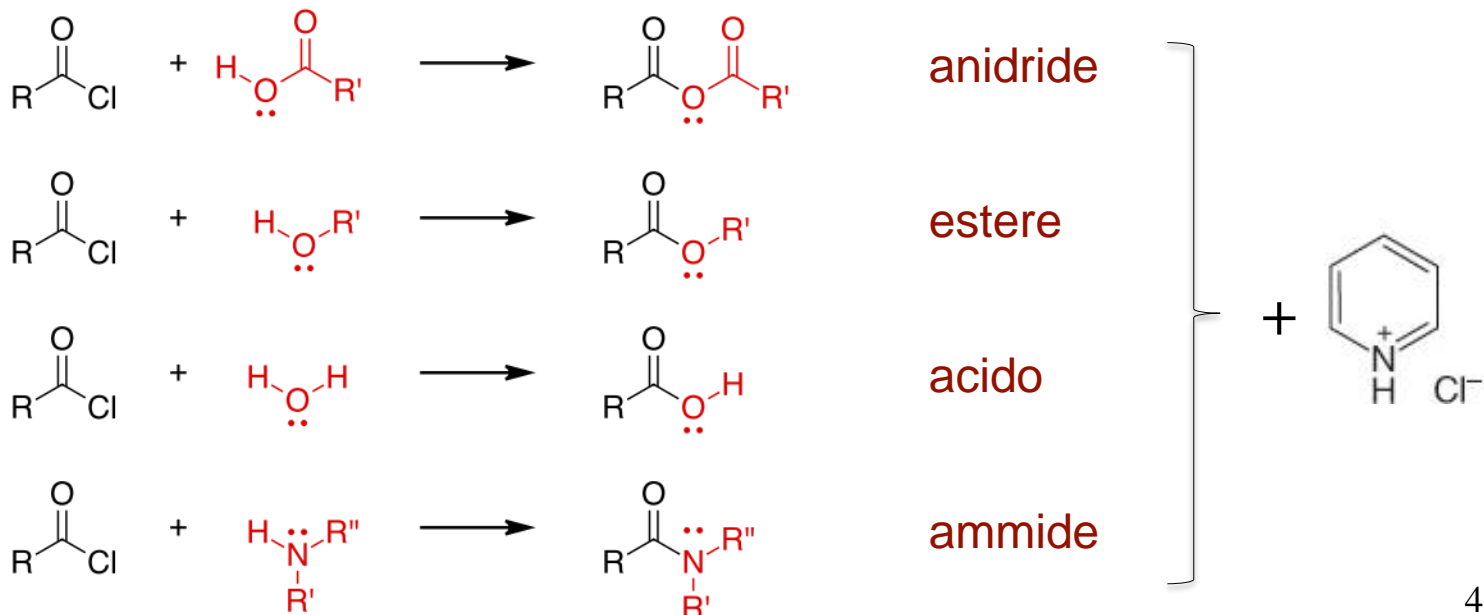
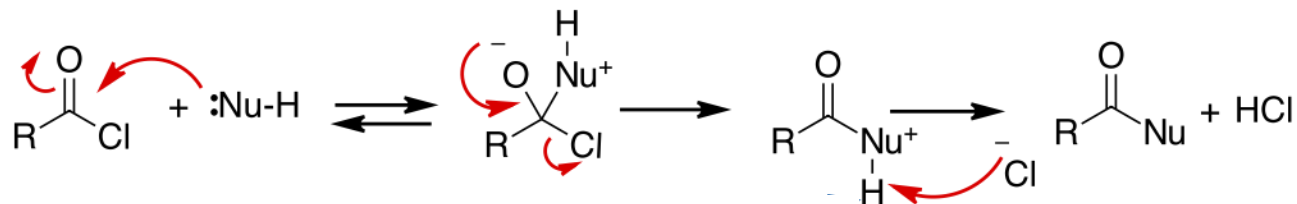
### Nucleofili all'azoto



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

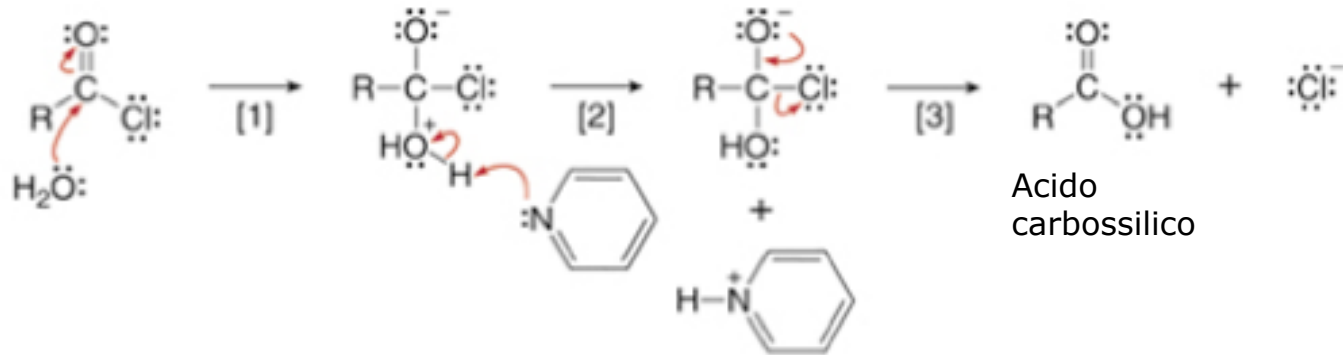
# CLORURI ACILICI: REAZIONI

- 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 H<sub>2</sub>O.
- Non è richiesta catalisi.

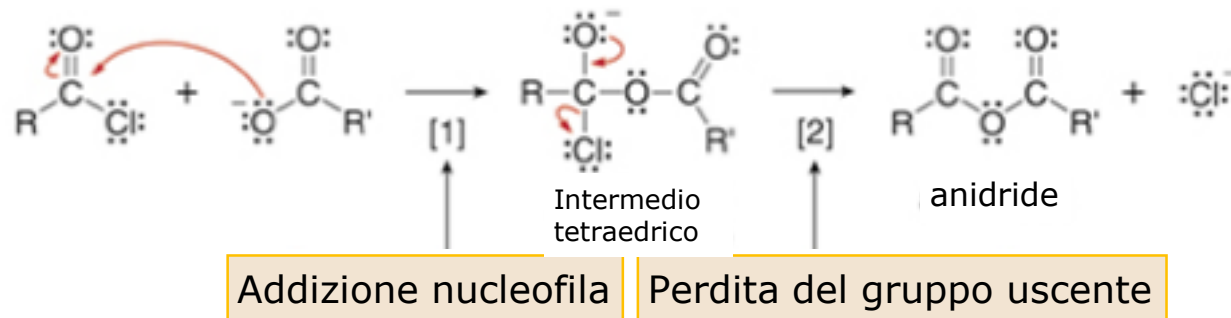


# COLORURI ACILICI: REAZIONI

Idrolisi ad acidi carbossilici:



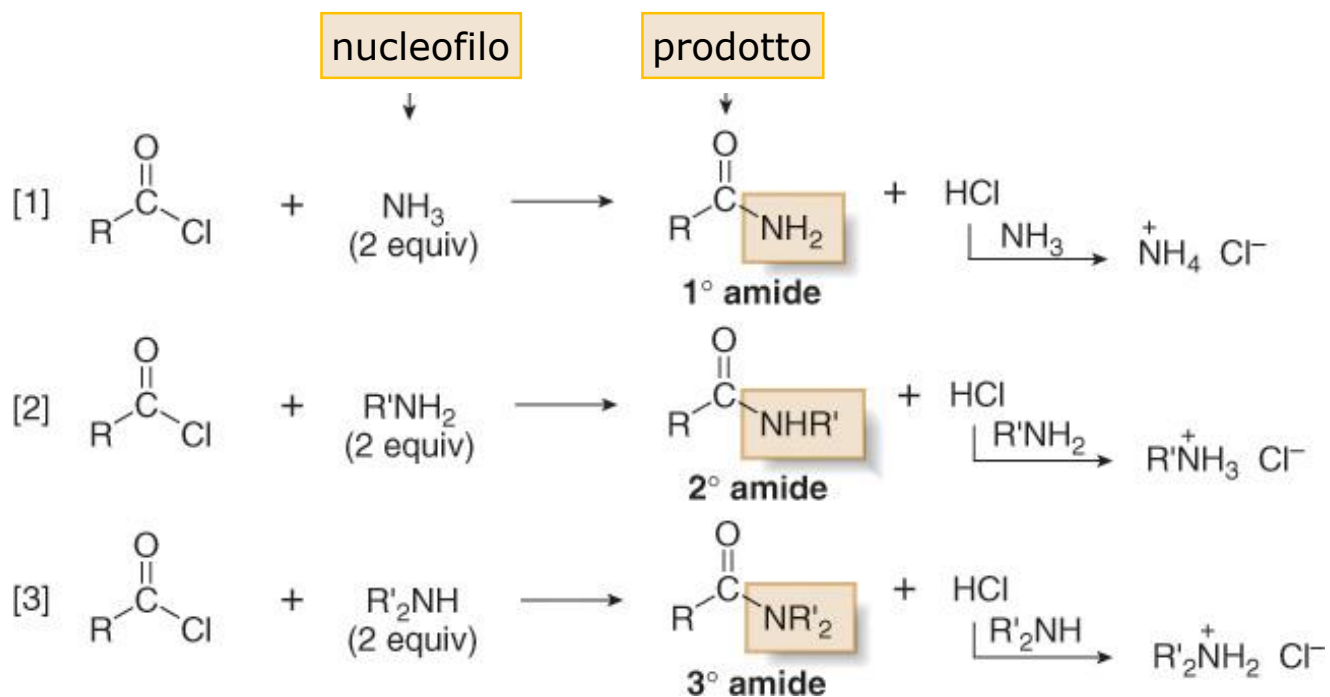
Formazione di anidridi :



# CLORURI ACILICI: REAZIONI

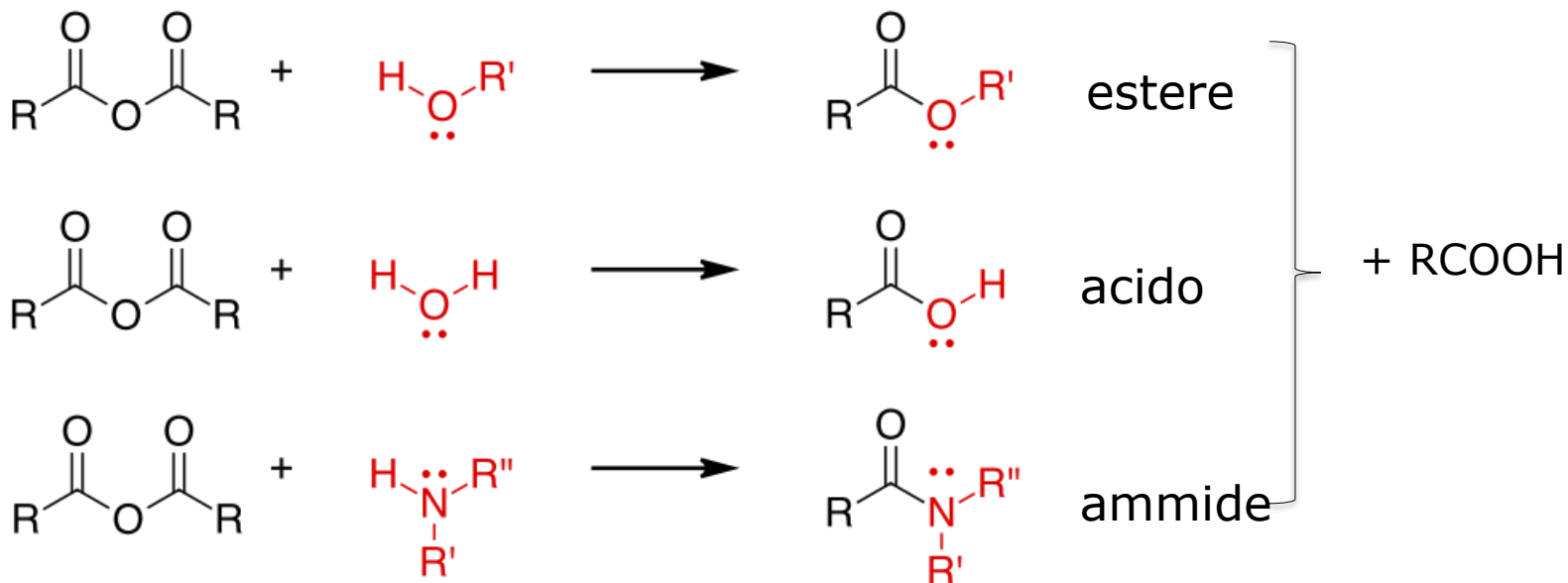
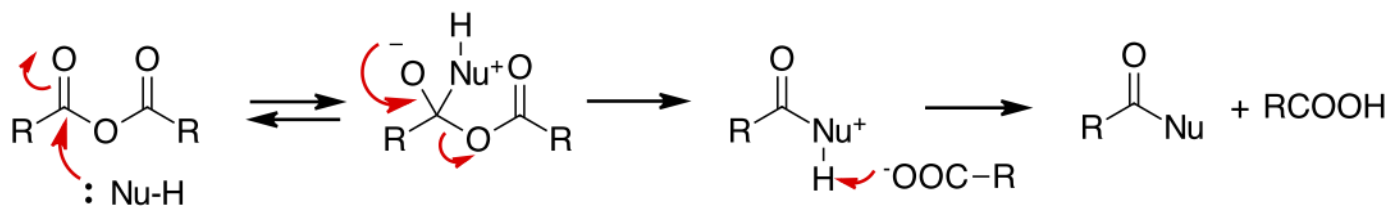
## Reazioni con ammine – formazione di ammidi

- I cloruri acilici reagiscono con  $\text{NH}_3$ , con ammine  $1^\circ$  e  $2^\circ$  per formare ammidi  $1^\circ$ ,  $2^\circ$   $3^\circ$  rispettivamente.
- Si usano due equivalenti di  $\text{NH}_3$  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

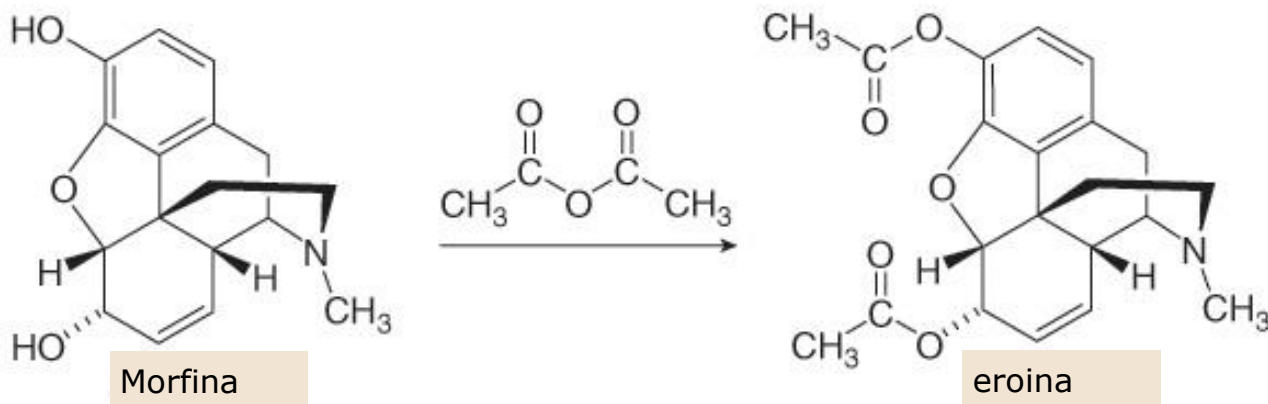
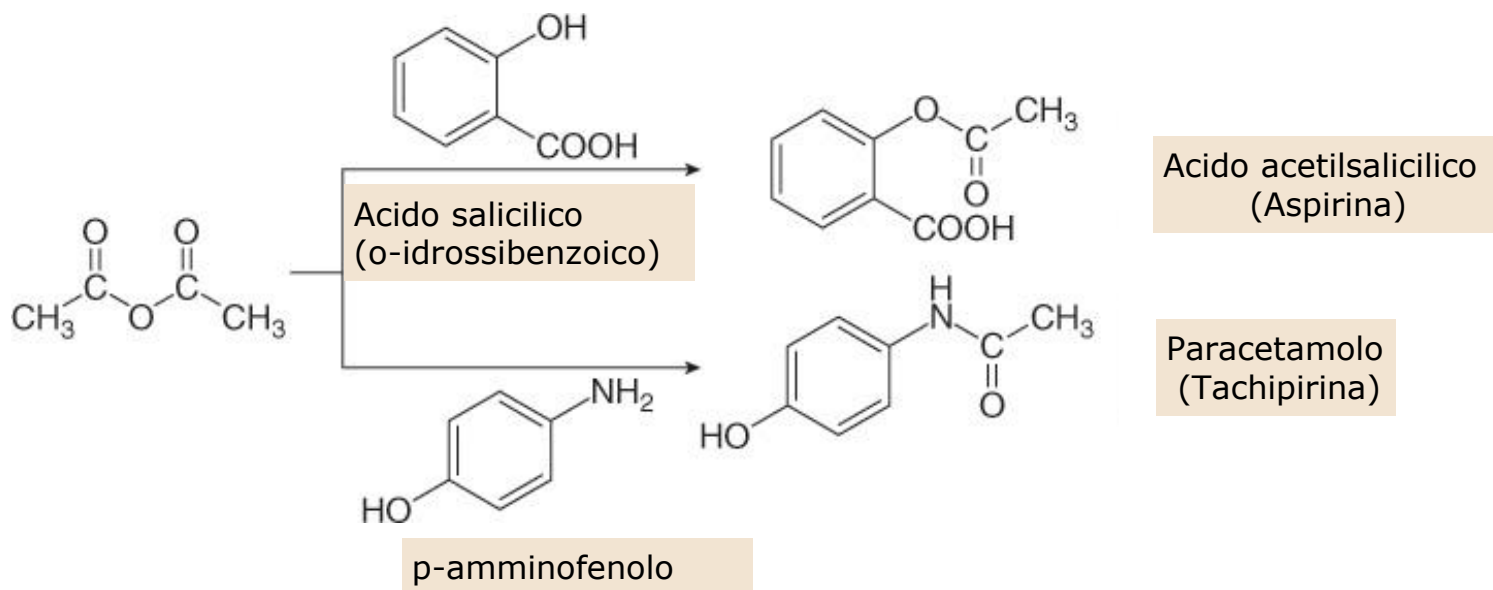
- Le anidridi sono molto reattive nei confronti dei nucleofili.
- Si forma un acido debole come sottoprodotto.
- Le anidridi si decompongono facilmente in H<sub>2</sub>O.
- Non è richiesta catalisi.



- Non si può convertire un'anidride direttamente in un cloruro acilico

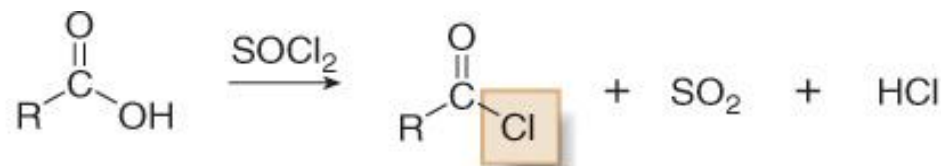
# ANIDRIDI: REAZIONI

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



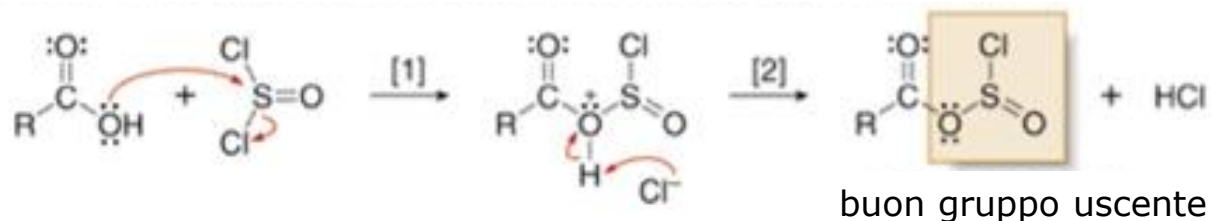
# REAZIONI DEGLI ACIDI CARBOSSILICI: SINTESI DI CLORURI ACILICI

- Il trattamento di RCOOH con tionil cloruro ( $\text{SOCl}_2$ ) produce un cloruro acilico.

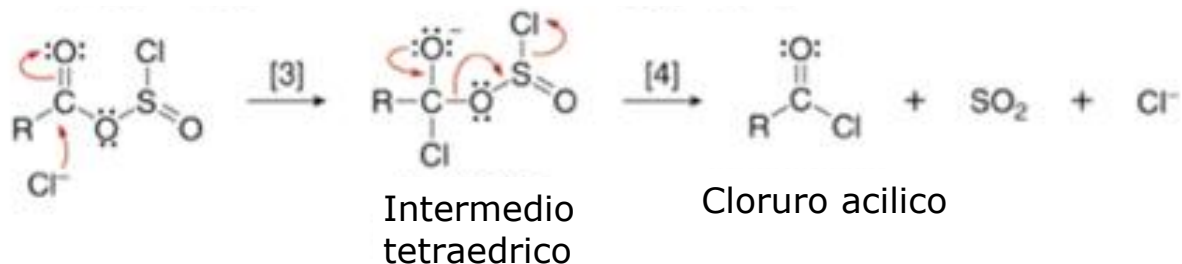


Meccanismo:

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

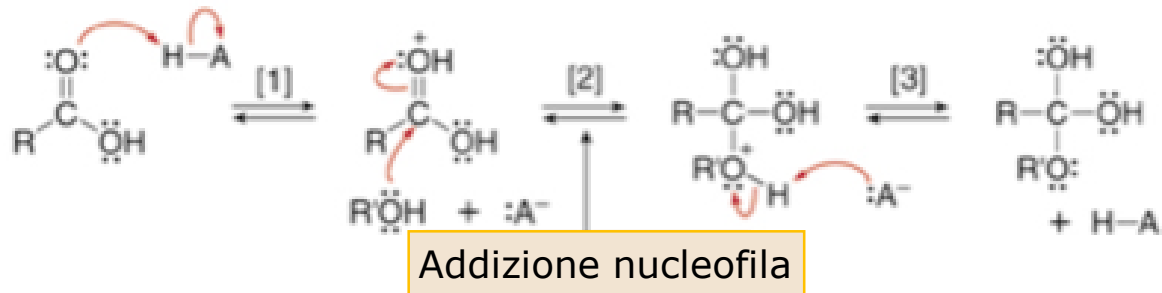


Negli stadi [3] e [4] si ha la sostituzione con il Cl

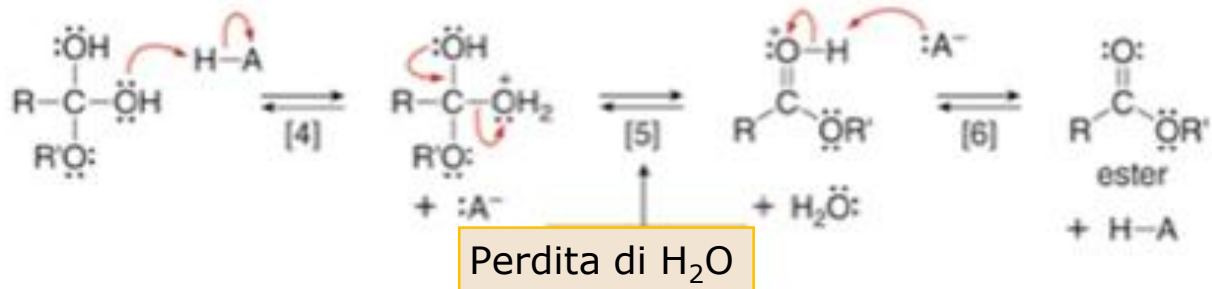


# REAZIONI DEGLI ACIDI CARBOSSILICI: ESTERIFICAZIONE DI FISHER

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

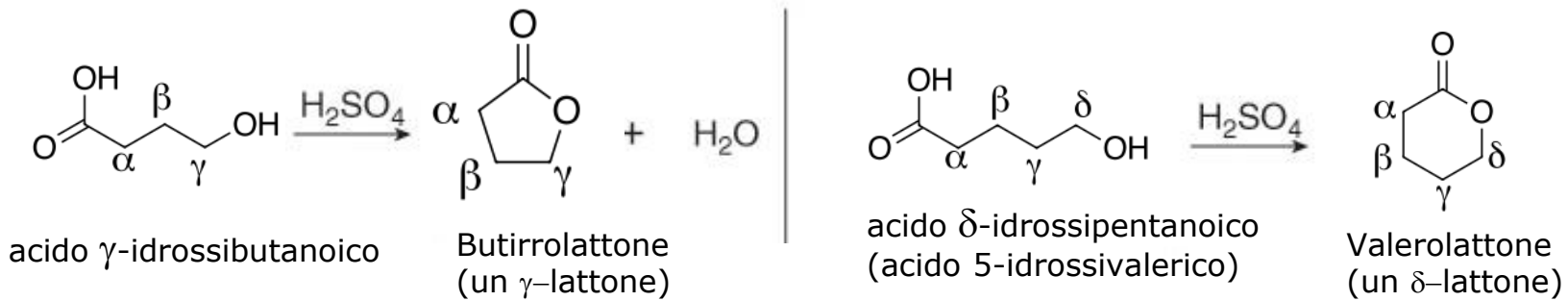


Fase [2]: Eliminazione di H<sub>2</sub>O come gruppo uscente



- La reazione è un equilibrio, è necessario usare un eccesso di alcol o rimuovere l'H<sub>2</sub>O man mano che si forma.
- E' necessaria la catalisi acida.

# ESTERIFICAZIONE DI FISHER INTRAMOLECOLARE: FORMAZIONE DI LATTONI

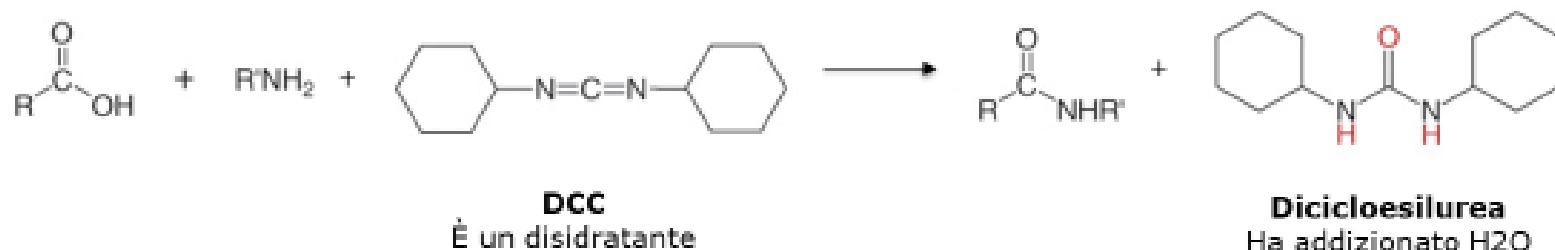


## REAZIONI DEGLI ACIDI CARBOSSILICI: FORMAZIONE DI AMMIDI

Gli acidi carbossilici **non** possono essere convertiti in ammidi per reazione con  $\text{NH}_3$  o un'ammina!

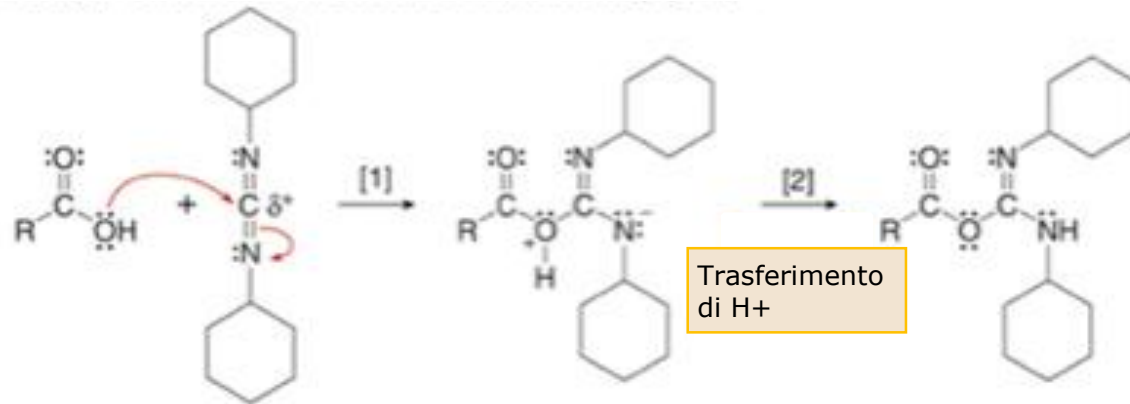


Gli acidi carbossilici sono convertiti in ammidi per reazione con  $\text{NH}_3$  o un'ammina **in presenza di un agente condensante** (DCC: Dicicloesilcarbodiimmide)

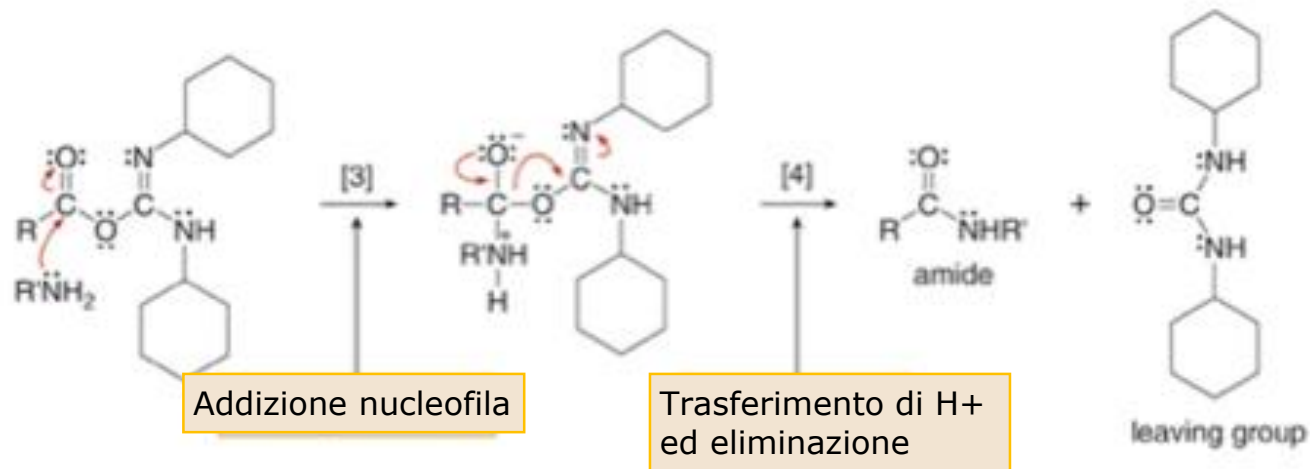


# FORMAZIONE DI AMMIDI - MECCANISMO

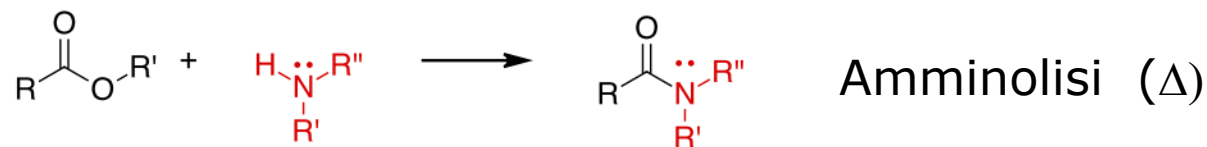
Step [1] e [2] convertono l'OH in un miglior gruppo uscente



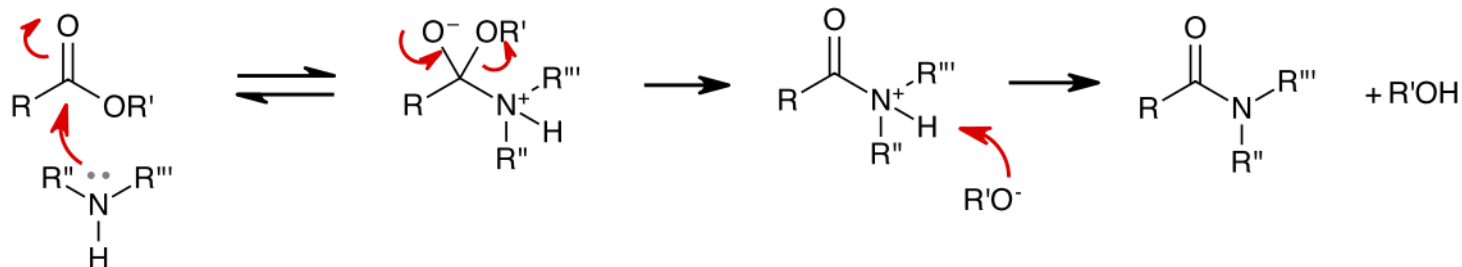
Negli stadi [3] e [4] si ha l'addizione nucleofila e l'uscita del LG



# ESTERI: REAZIONI

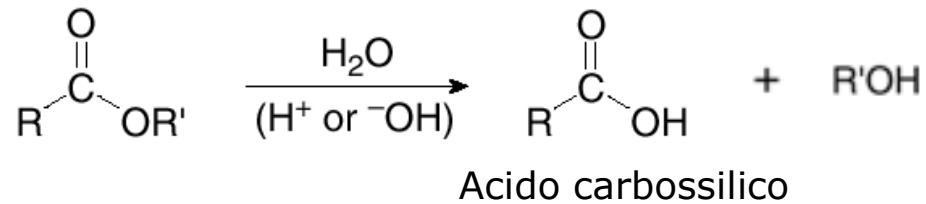


## Meccanismo di formazione dell'ammide



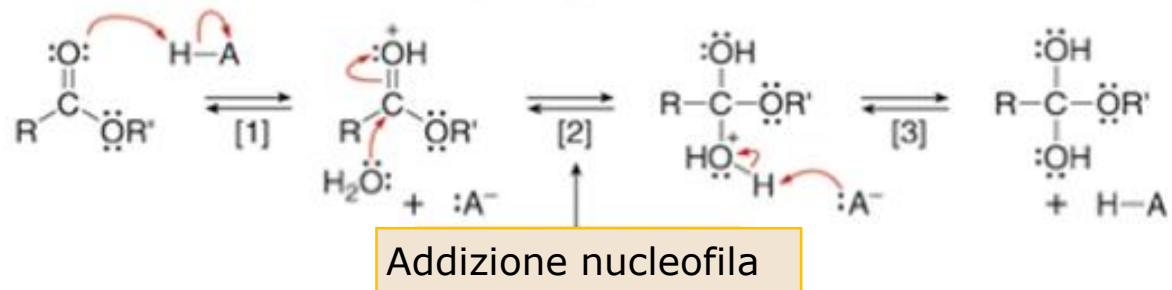
# ESTERI: REAZIONI

Idrolisi di esteri

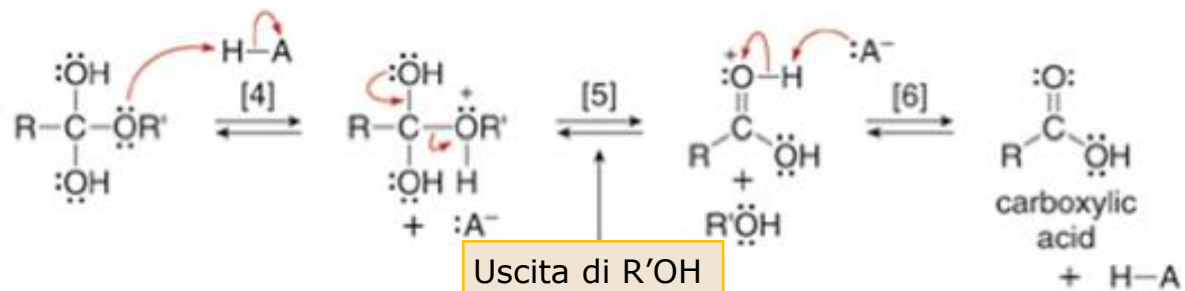


Idrolisi acida

Fase [1] Addizione del nucleofilo H<sub>2</sub>O

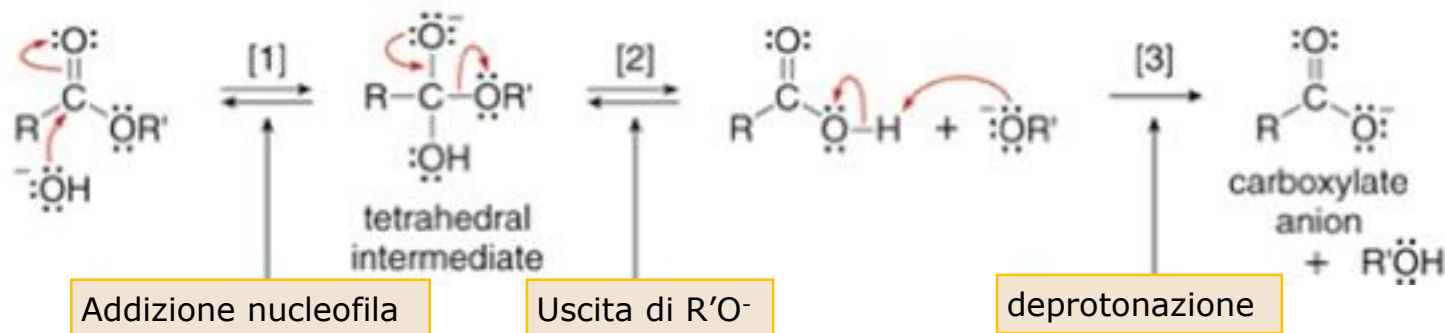


Fase [2] Eliminazione del gruppo uscente R'O-



# ESTERI: REAZIONI

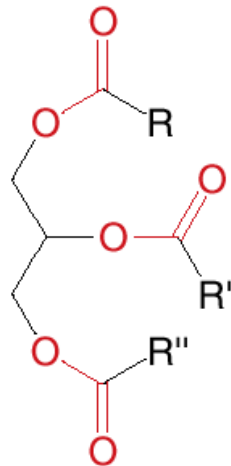
- L'idrolisi **basica** di un estere è chiamata anche saponificazione.



- L'idrolisi in questo caso non è catalizzata, perchè l' $\text{OH}^-$  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 con 12-20 atomi di carbonio.
- Le catene  $R$ ,  $R'$ ,  $R''$  possono essere sature (grassi saturi) o contenere uno o più doppi legami (grassi insaturi)

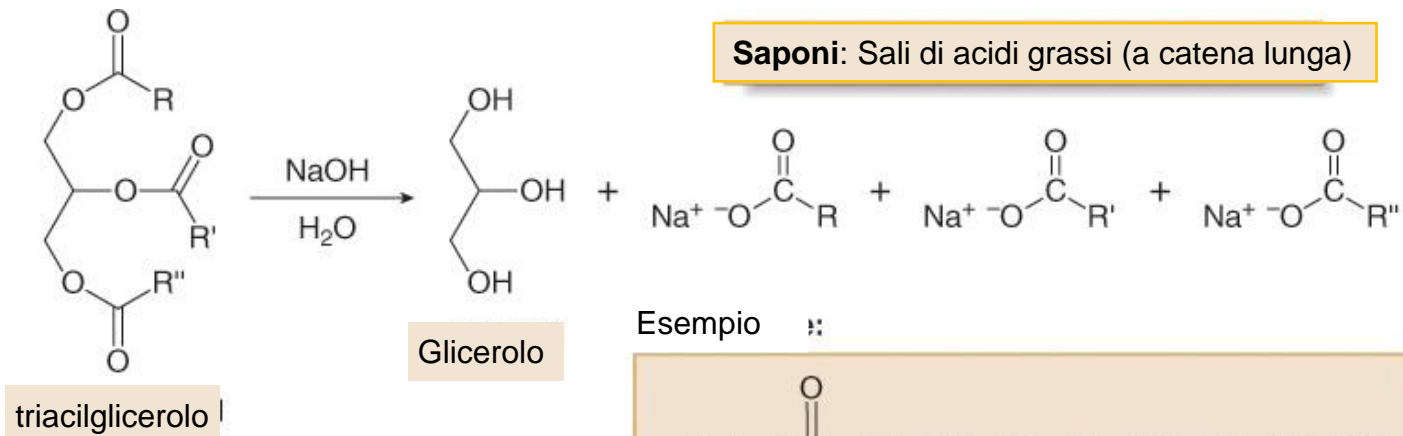


I gruppi R hanno  
da 11 a 19 atomi di C

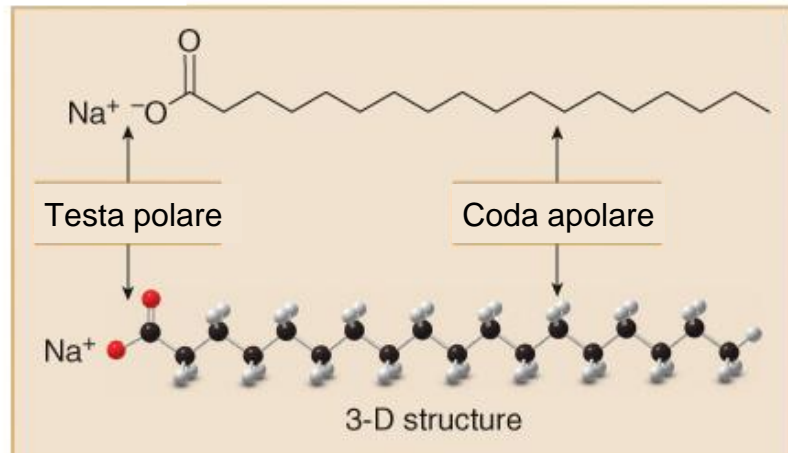
Triacilglicerolo  
È il lipide più comune

# 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.

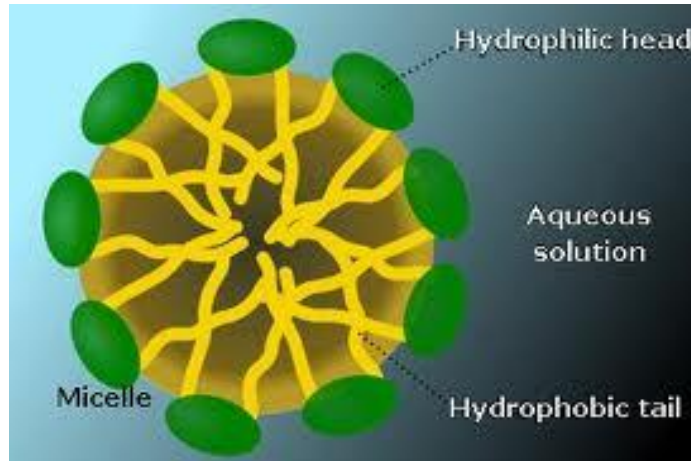


Esempio ::



# SAPONI

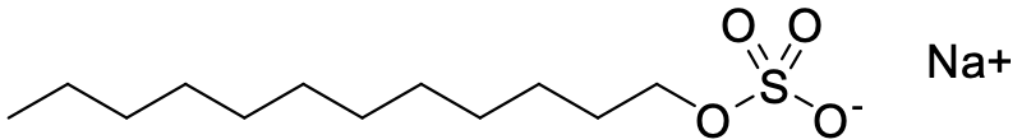
- Le molecole di sapone si aggregano in  $H_2O$  formando le **micelle**



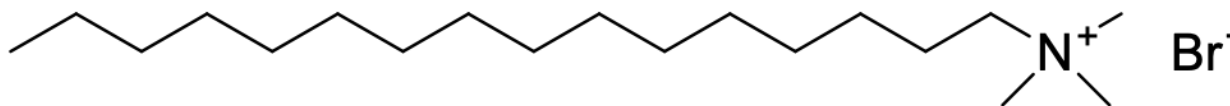
Le **micelle** sono solubili in acqua perchè le teste polari sono idrofiliche.

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

- Detergenti sintetici

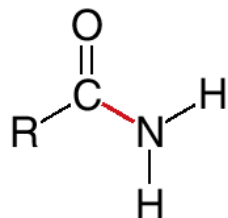


Sodio laurilsolfato  
SDS

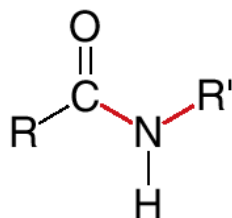


Cetiltrimetilammonio  
bromuro CTAB

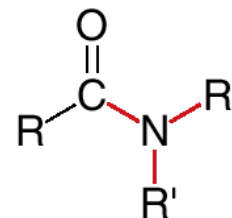
# AMMIDI: STRUTTURA



Ammide **1°**  
1 legame C-N

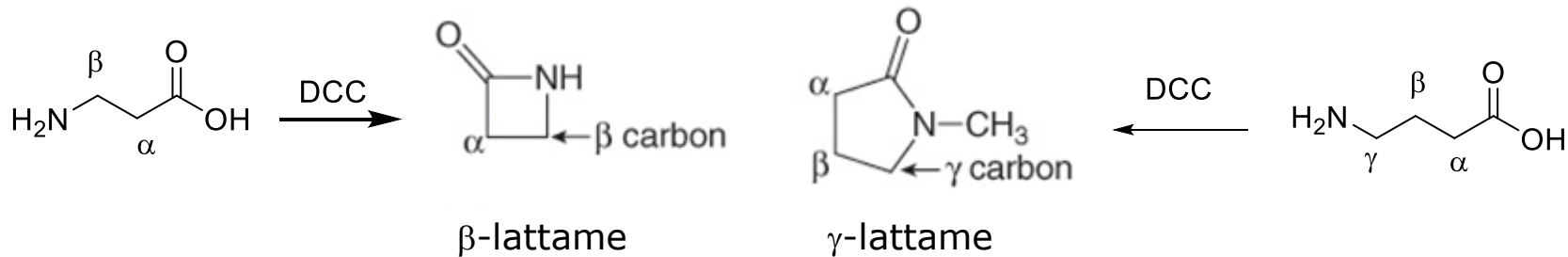


Ammide **2°**  
2 legami C-N



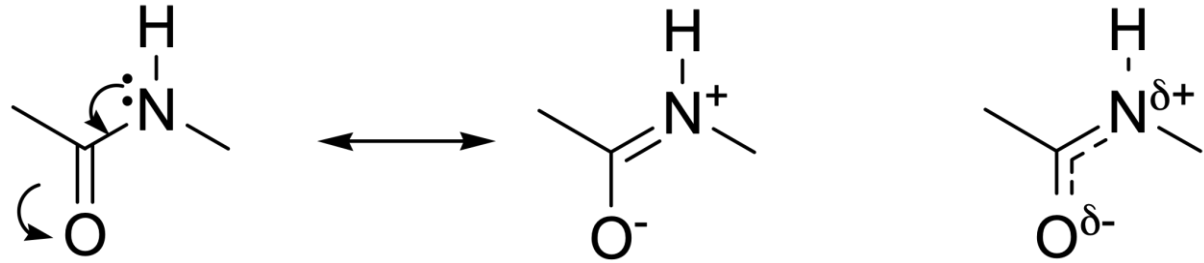
Ammide **3°**  
3 legami C-N

I lattami sono ammidi cicliche



# AMMIDI: STRUTTURA

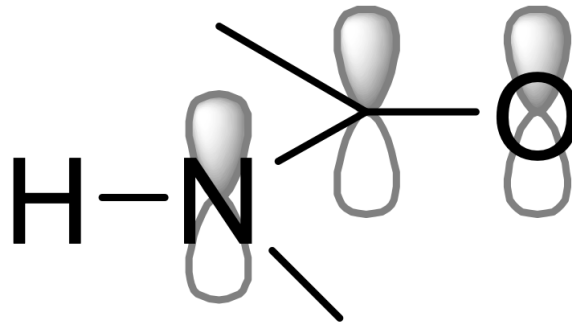
Risonanza nelle ammidi



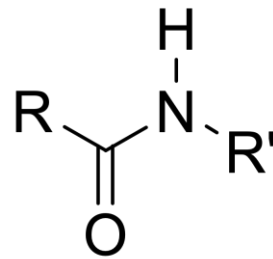
C, N, O: sp<sup>2</sup>

planare

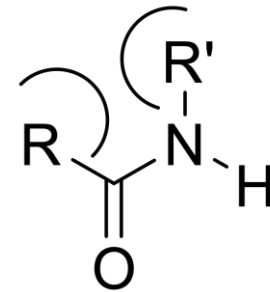
Rotazione ristretta



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



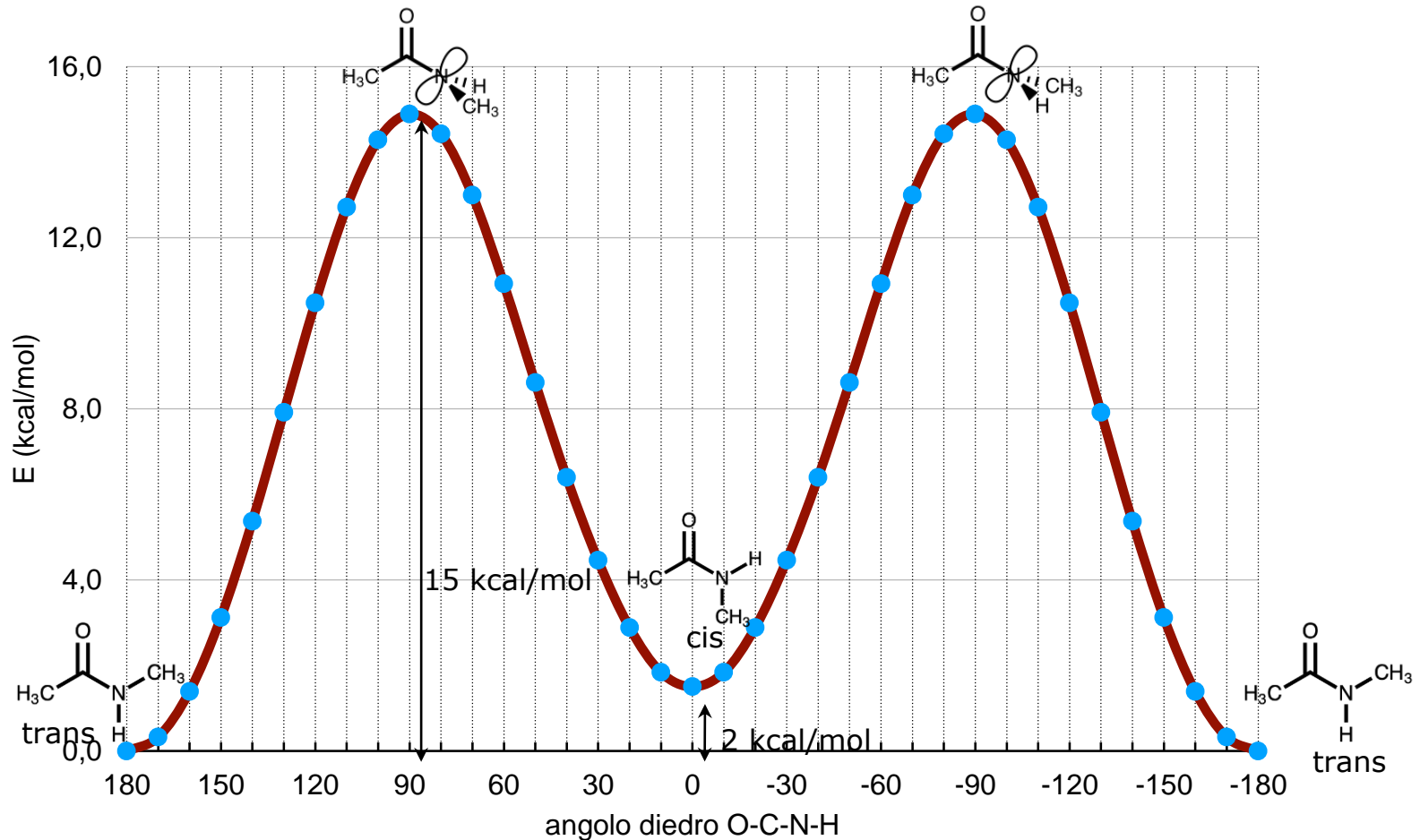
*trans*



*cis*

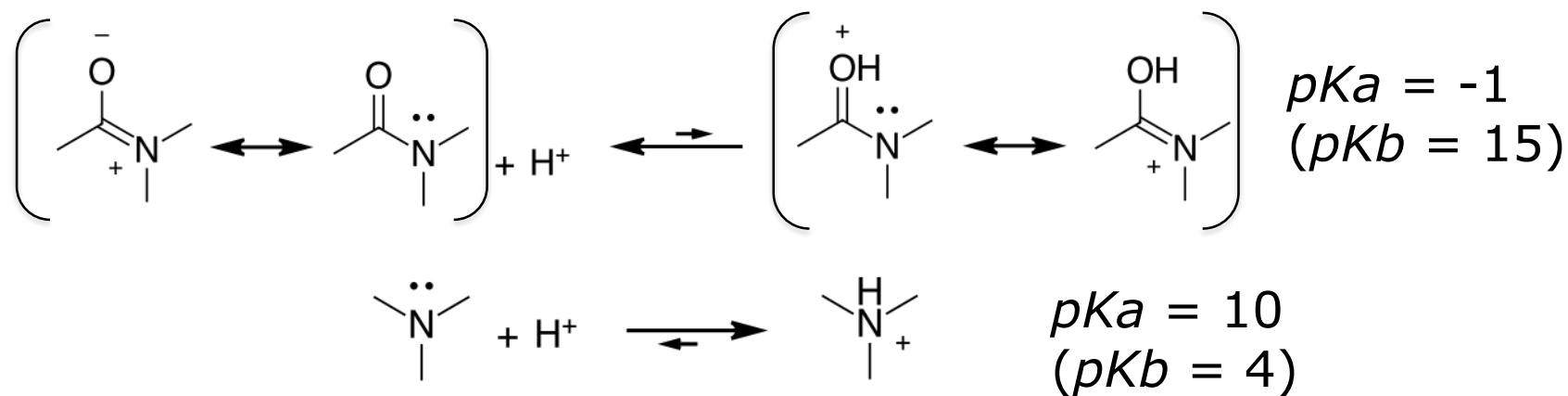
# N-METILACETAMMIDE

- 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*

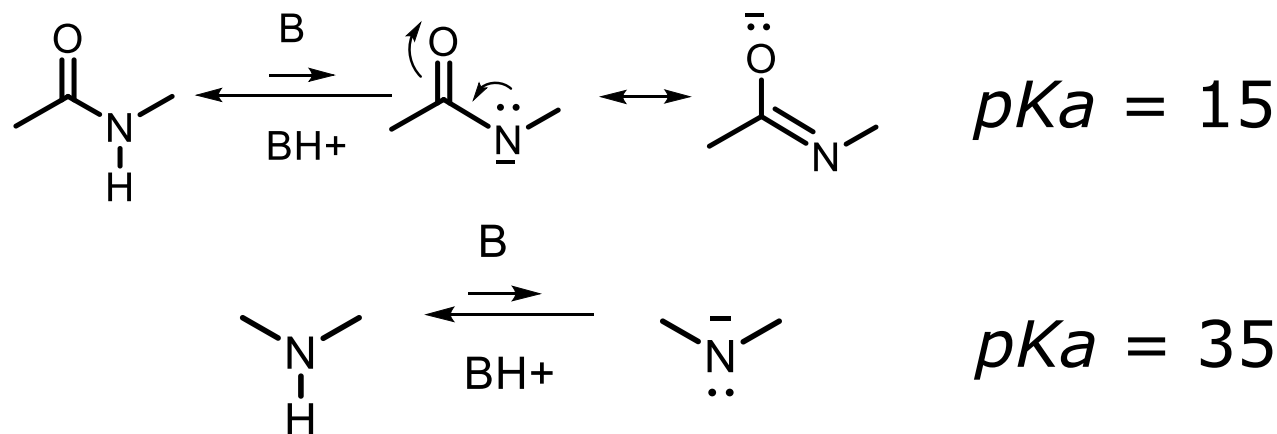


# AMMIDI: PROPRIETA' ACIDO-BASE CONFRONTO CON LE AMMINE

Le ammidi sono basi molto più deboli delle ammine

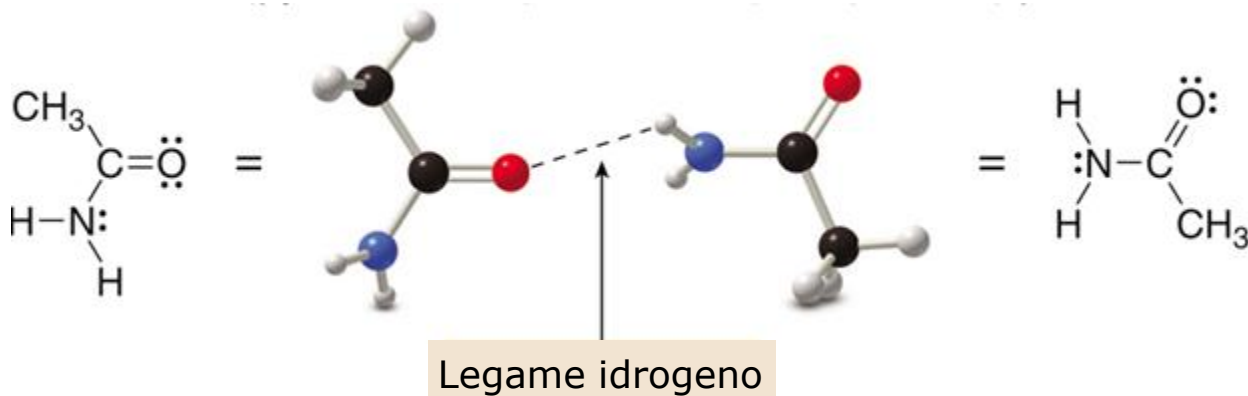


Le ammidi sono acidi molto più forti delle ammine.



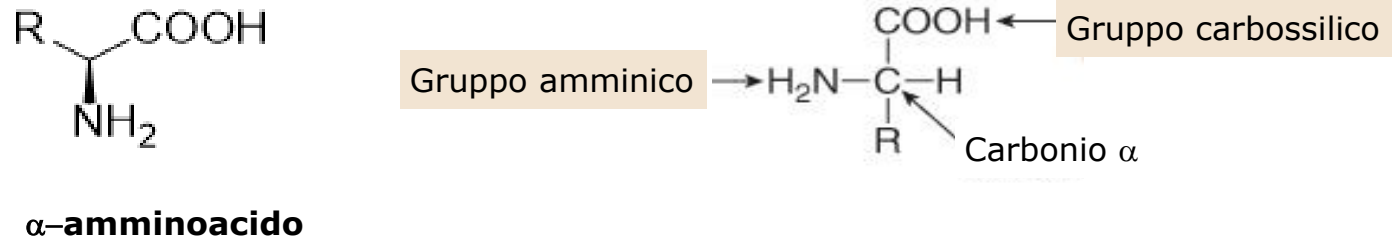
# AMMIDI: PROPRIETA' FISICHE

- 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

- Gli  $\alpha$ -amminoacidi sono i monomeri delle proteine.



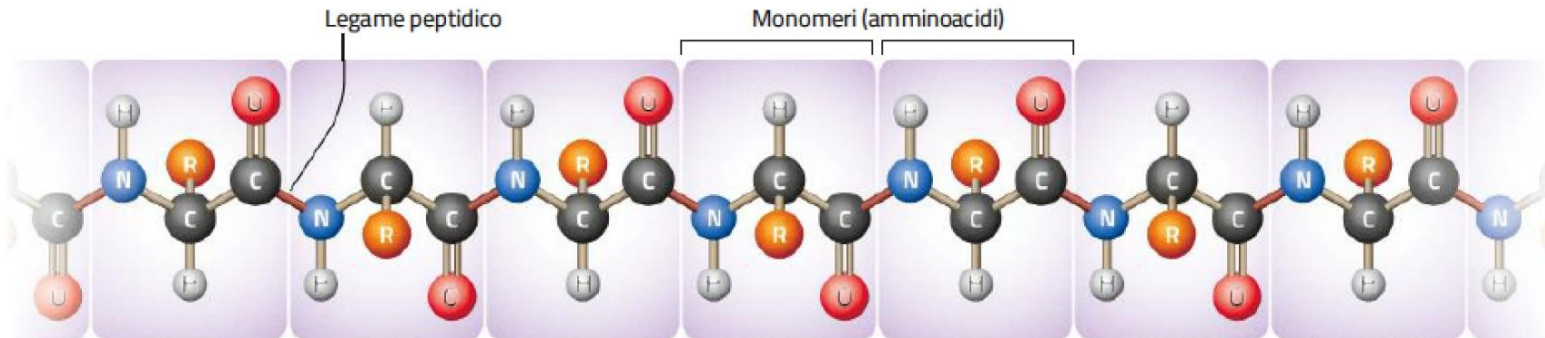
- Le proteine sono un gruppo di importanti ammidi naturali. Esse sono polimeri di  $\alpha$ -amminoacidi legati fra loro da un legame ammidico, chiamato legame peptidico.



- Ci sono in natura 20  $\alpha$ -amminoacidi proteinogenici, che differiscono per la struttura della catena laterale R

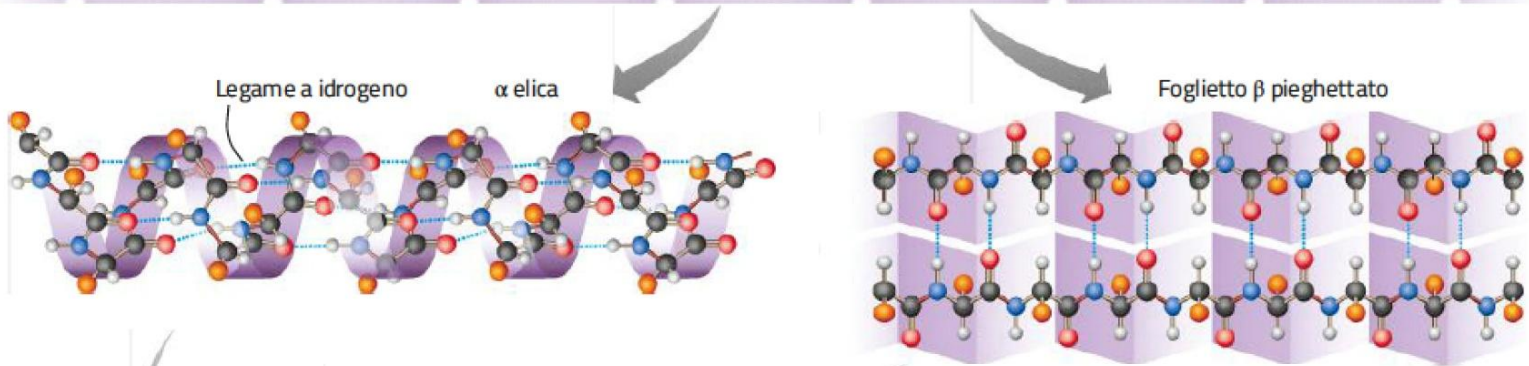
# LEGAMI IDROGENO E STRUTTURE DELLE PROTEINE

A



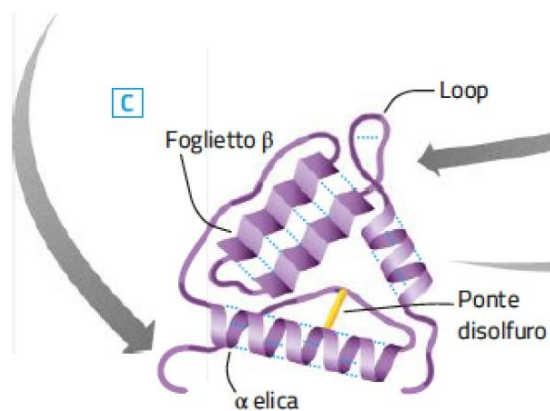
Struttura 1<sup>a</sup>

B



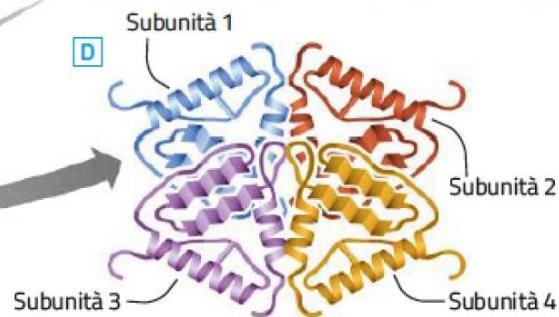
Struttura 2<sup>a</sup>

C



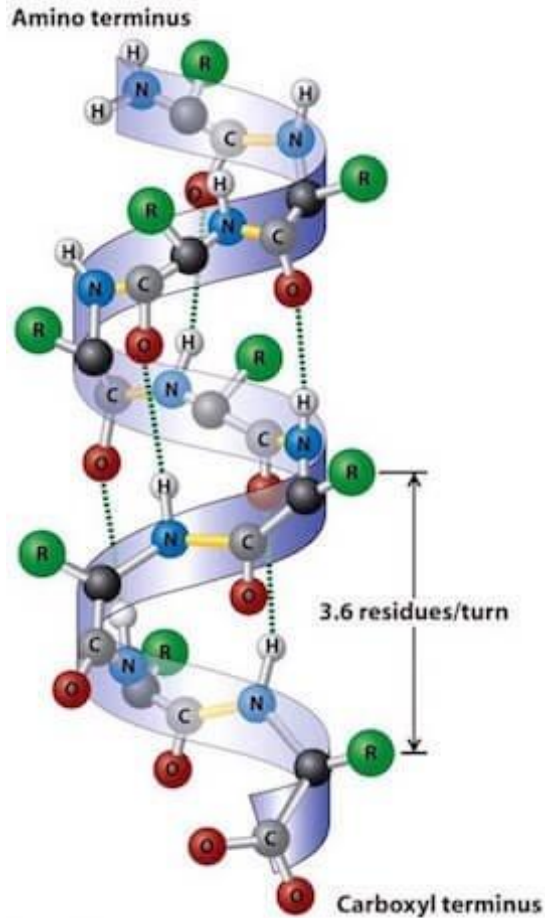
Struttura 3<sup>a</sup>

D



Struttura 4<sup>a</sup>

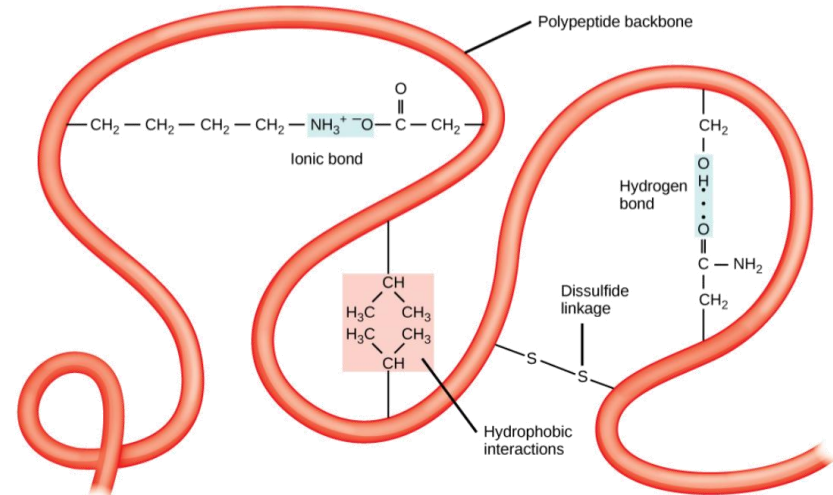
# STRUTTURE DELLE PROTEINE



$\alpha$ -elica, struttura secondaria



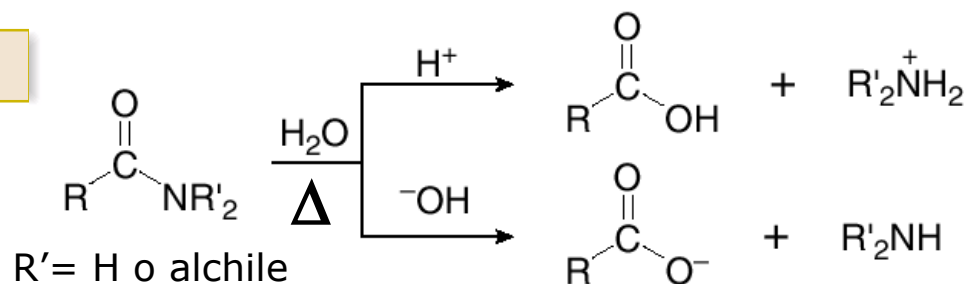
Struttura terziaria



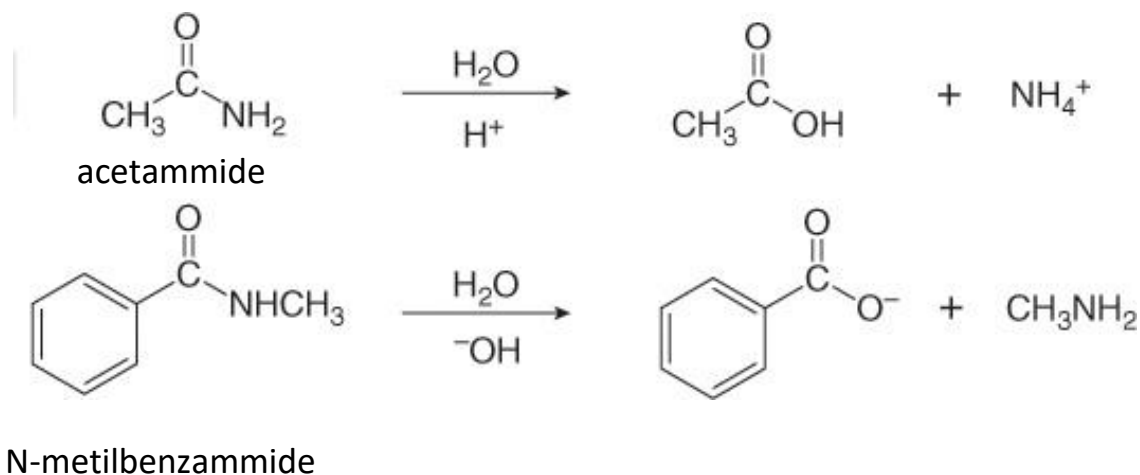
# AMMIDI: REAZIONI

Le ammidi sono i derivati degli acidi carbossilici meno reattivi.

Idrolisi

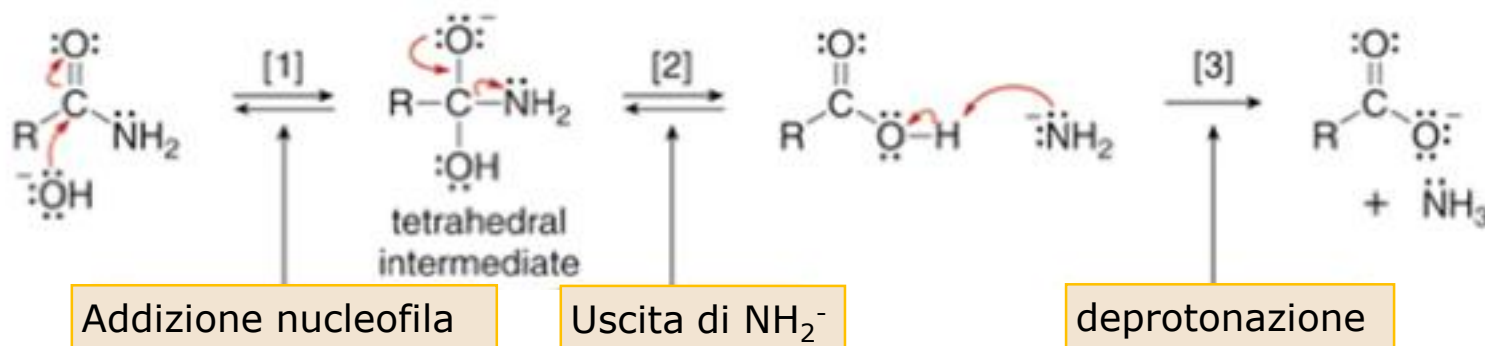
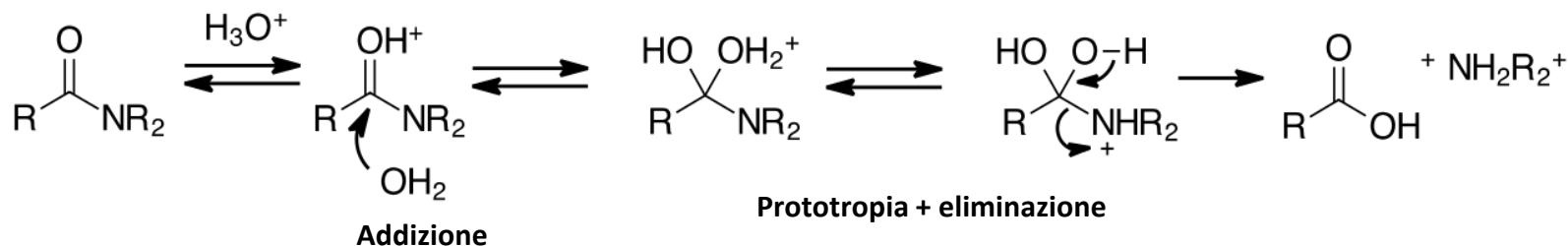


Esempi



# AMMIDI: REAZIONI

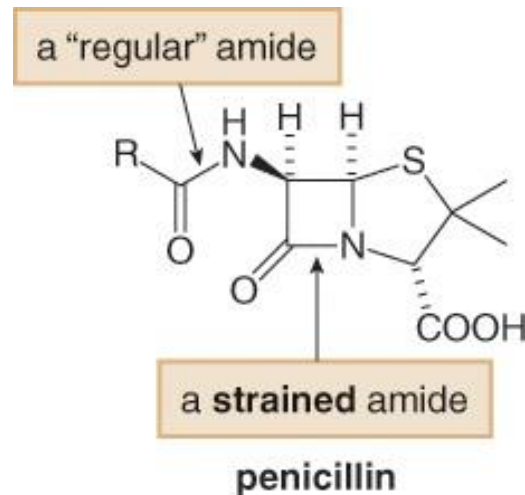
Il meccanismo dell'idrolisi (acida o basica) delle ammidi è esattamente lo stesso dell'idrolisi degli esteri.



- 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).

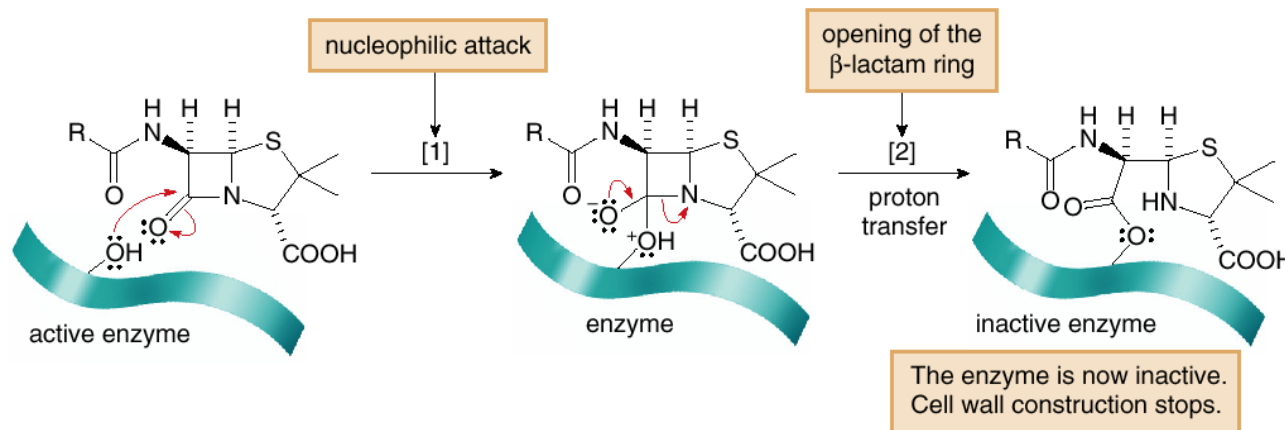
# Meccanismo di azione degli antibiotici $\beta$ -lattamici

- La penicillina e altri  $\beta$ -lattami correlati uccidono i batteri attraverso una reazione di sostituzione nucleofila acilica.
- I  $\beta$ -lattami sono più reattivi delle ammidi lineari perché sono cicli a quattro termini in forte tensione che si aprono facilmente reagendo con nucleofili.

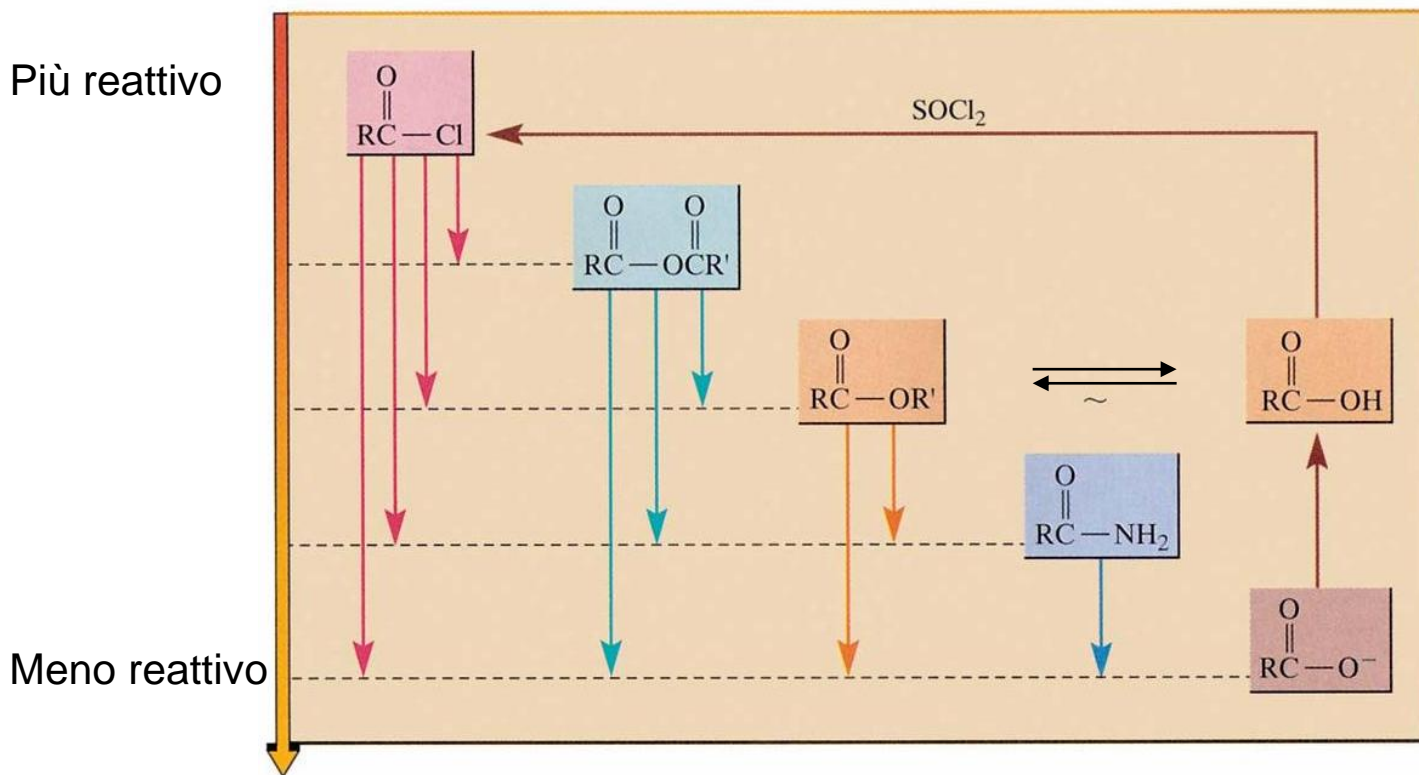


# Meccanismo di azione degli antibiotici $\beta$ -lattamici

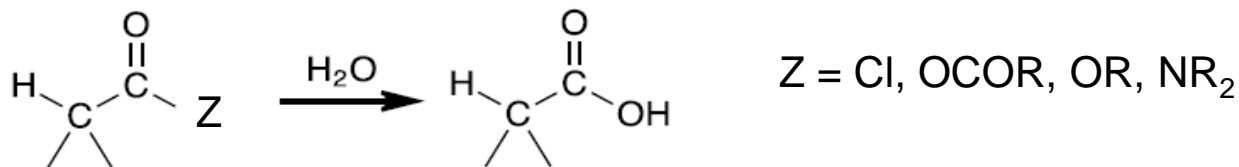
- Le pareti cellulari dei batteri sono composte da carboidrati uniti da legami peptidici (ammidici) la cui formazione è catalizzata dall'enzima **glicopeptide transpeptidasi**.
- In presenza della penicillina, un gruppo OH dell'enzima **glicopeptide transpeptidasi** scinde il legame ammidico del  $\beta$ -lattame con una sostituzione nucleofila acilica.
- Questa reazione causa una modifica covalente della struttura dell'enzima che viene disattivato, interrompendo la costruzione delle pareti cellulari del batterio, che viene così ucciso.



# Interconversione dei derivati degli acidi carbossilici



**Interconversione** 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.

# SOMMARIO DELLE SOSTITUZIONI NUCLEOFILICHE ACILICHE

Starting material	Product				
	RCOCl	(RCO) <sub>2</sub> O	RCOOH	RCOOR'	RCONR' <sub>2</sub>
[1] RCOCl →	-	✓	✓	✓	✓
[2] (RCO) <sub>2</sub> O →	X	-	✓	✓	✓
[3] RCOOH →	✓	✓	-	✓	✓
[4] RCOOR' →	X	X	✓	-	✓
[5] RCONR' <sub>2</sub> →	X	X	✓	X	-

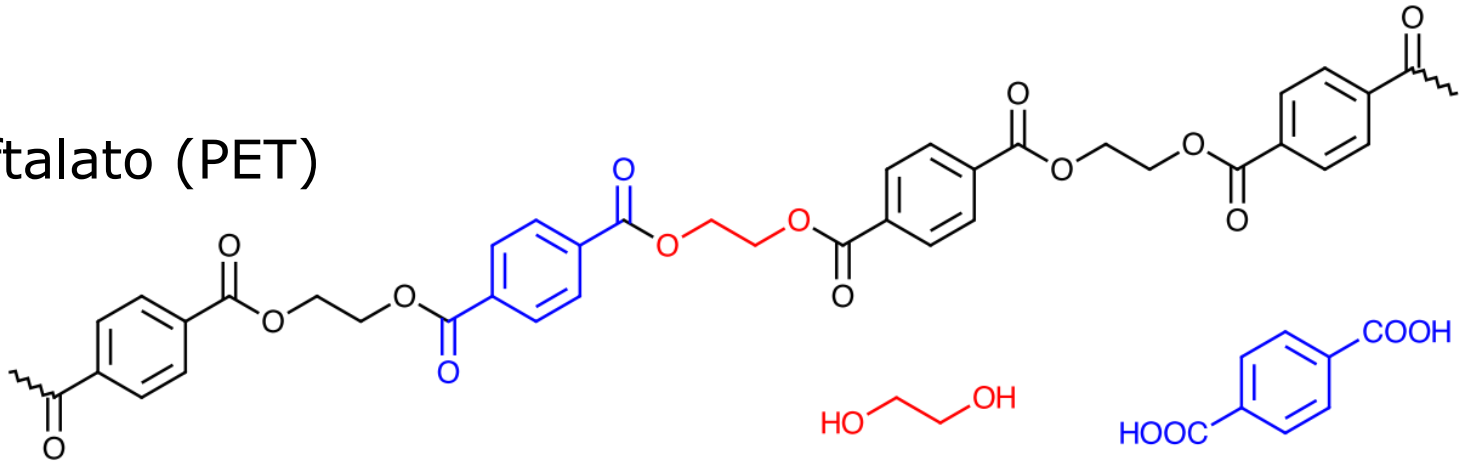
Table key: ✓ = A reaction occurs.  
X = No reaction occurs.

# POLIMERI DI CONDENSAZIONE

## POLIESTERI

Polietilentereftalato (PET)

bottiglie di  
plastica;  
filati (Terital)

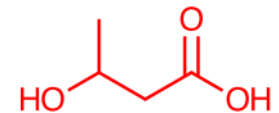
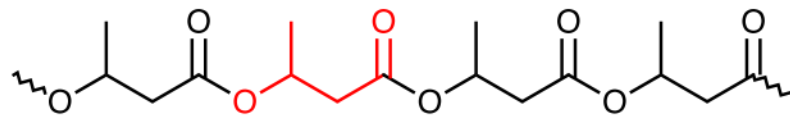


etilenglicole

acido tereftalico

Poliidrossibutirrato  
(PHB)

sacchetti  
biodegradabili

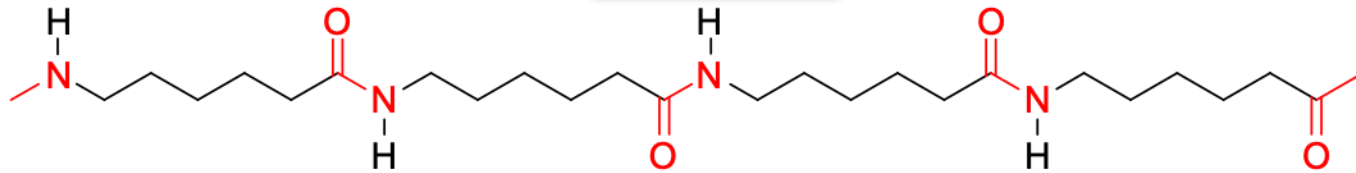


ac. 3-idrossibutanoico  
(ac. 3-idrossibutirrico)

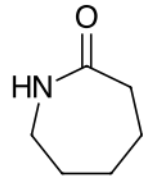
# POLIMERI DI CONDENSAZIONE

## POLIAMMIDI

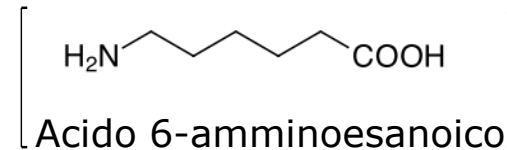
### Nylon 6



monomero:

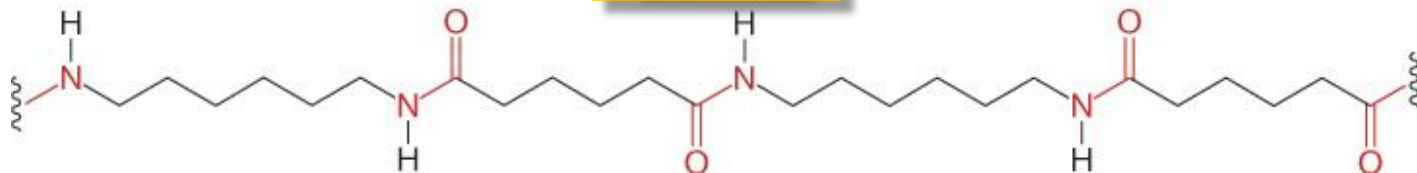


$\epsilon$ -caprolattame

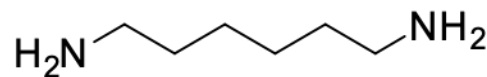


Acido 6-amminoesanoico

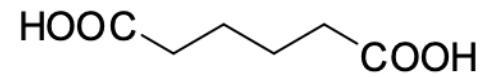
### Nylon 6,6



monomeri:



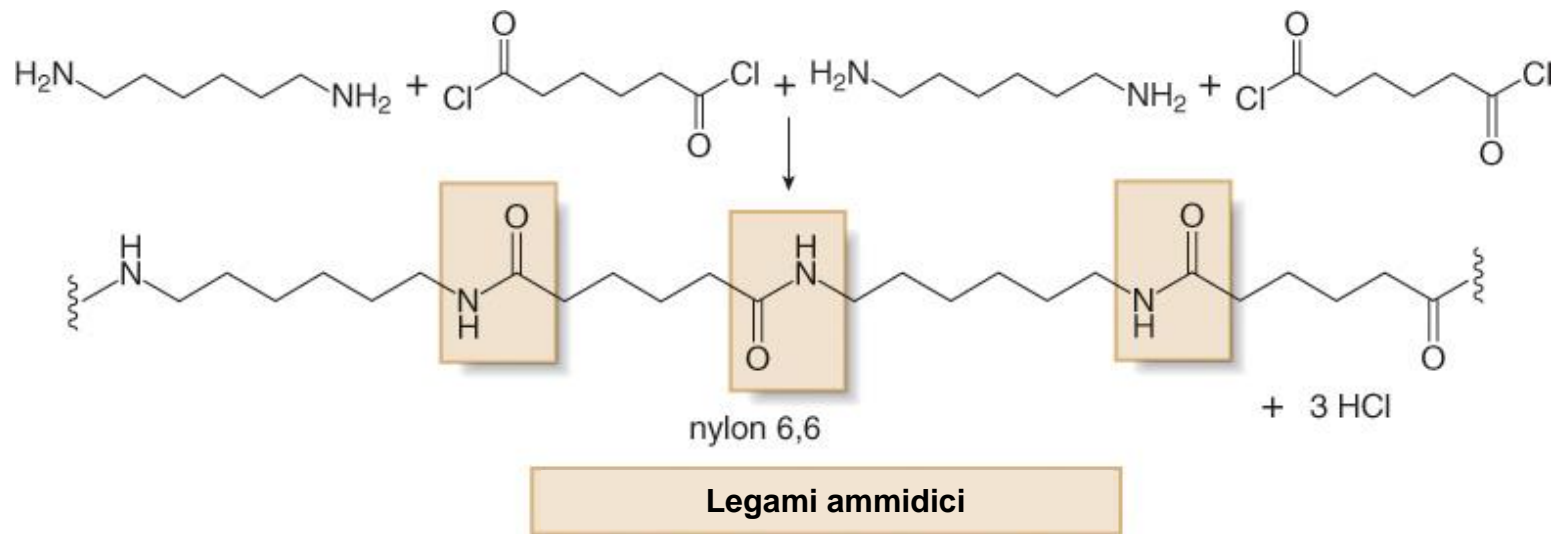
Esametildiammina



Acido adipico

# IL NYLON – UNA POLIAMMIDE

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

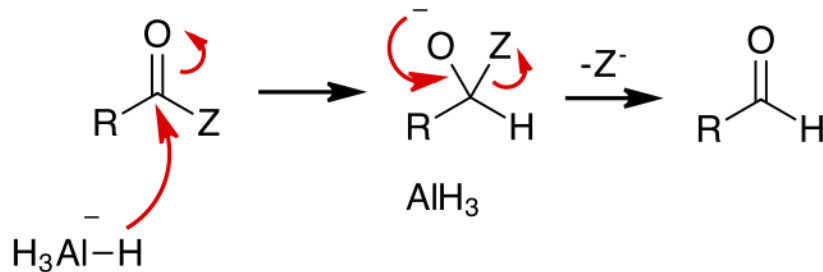


# RIDUZIONI DI ACIDI, CLORURI ACILICI, ANIDRIDI ED ESTERI

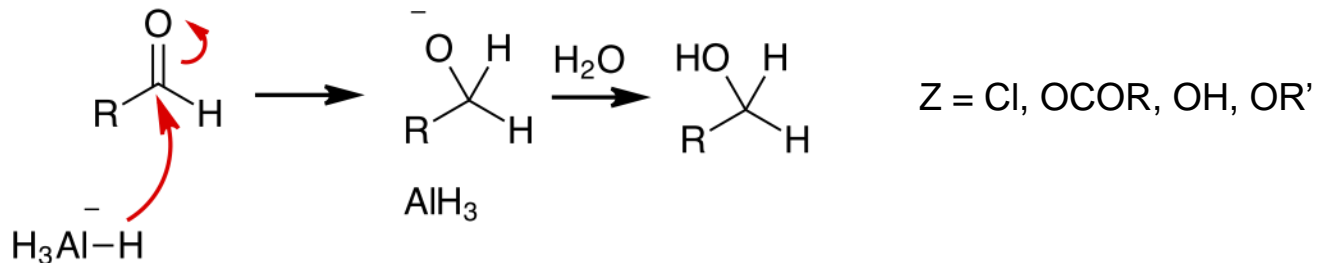
I cloruri acilici, le anidridi, gli acidi carbossilici e gli esteri vengono ridotti ad alcoli primari da  $\text{LiAlH}_4$

Meccanismo in due fasi:

## 1. Sostituzione nucleofila acilica



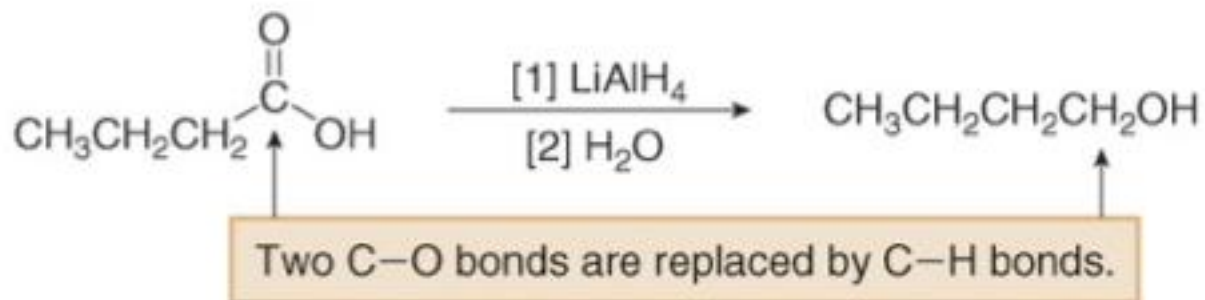
## 2. Addizione nucleofila



# RIDUZIONE DI ACIDI CARBOSSILICI

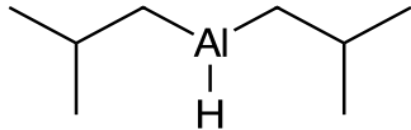
Gli acidi carbossilici vengono ridotti ad alcoli 1° con  $\text{LiAlH}_4$ .

Example

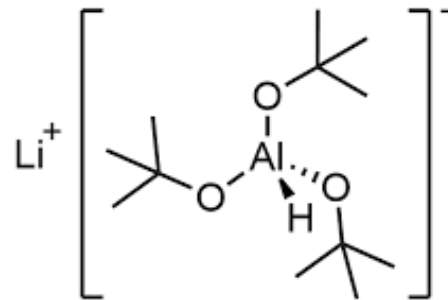


# RIDUZIONI DI CLORURI ACILICI, ANIDRIDI ED ESTERI

- Il  $\text{LiAlH}_4$  è un riducente forte che riduce acidi, esteri, cloruri e anidridi ad alcoli primari.
- Il **Diisobutil alluminio idruro**  $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2]_2\text{AlH}$ , (DIBAL-H), ha due gruppi isobutilici ingombrati che lo rendono meno reattivo del  $\text{LiAlH}_4$ .
- Anche il Litio tri-terbutossialluminio idruro  $\text{LiAlH}(\text{tBuO})_3$  è un riducente blando per lo stesso motivo.
- DIBAL-H riduce cloruri acilici, anidridi ed esteri ad aldeidi.
- $\text{LiAlH}(\text{tBuO})_3$  è usato per la riduzione di cloruri acilici ad aldeidi

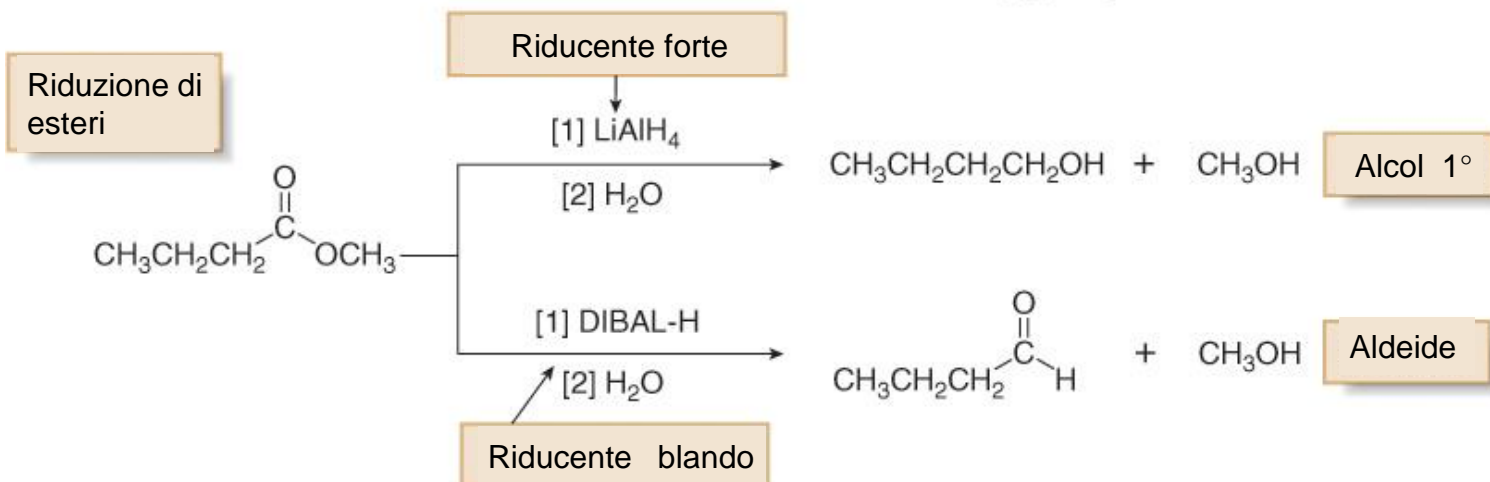
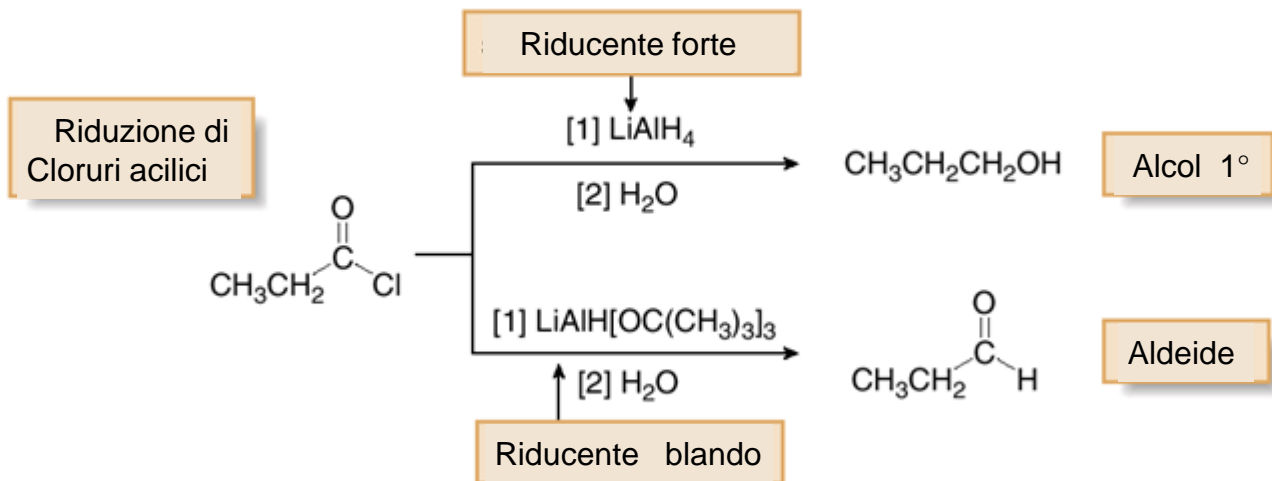


DIBAL-H

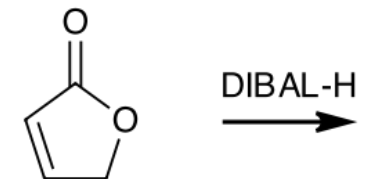
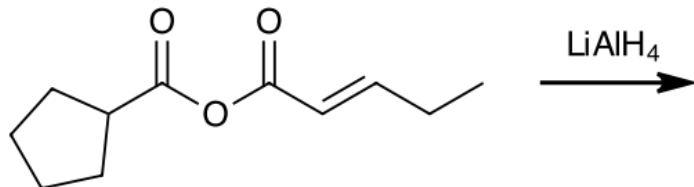
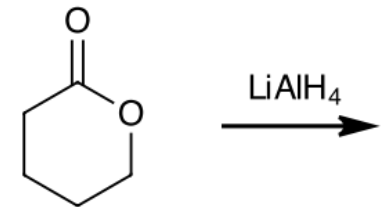
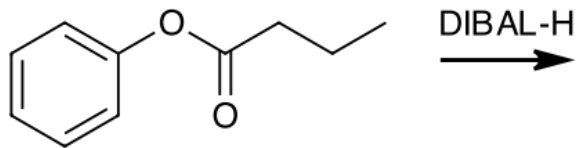
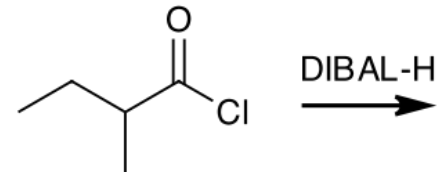
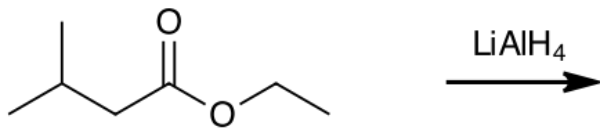


$\text{LiAlH}(\text{tBuO})_3$

# RIDUZIONI DI CLORURI ACILICI, ANIDRIDI ED ESTERI



# RIDUZIONI DI CLORURI ACILICI, ANIDRIDI ED ESTERI



# RIDUZIONI DI ACIDI CARBOSSILICI E DERIVATI

---

Riducete forte	$\text{LiAlH}_4$	$\text{RCHO}$	$\rightarrow$	$\text{RCH}_2\text{OH}$
		$\text{R}_2\text{CO}$	$\rightarrow$	$\text{R}_2\text{CHOH}$
		$\text{RCOOH}$	$\rightarrow$	$\text{RCH}_2\text{OH}$
		$\text{RCOOR}'$	$\rightarrow$	$\text{RCH}_2\text{OH}$
		$\text{RCOCl}$	$\rightarrow$	$\text{RCH}_2\text{OH}$

---

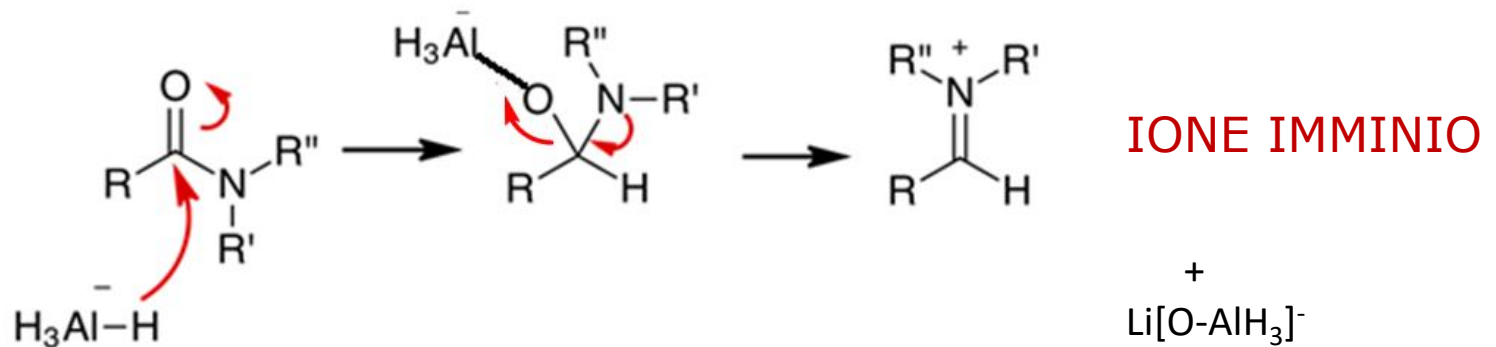
Riducete blando	$\text{NaBH}_4$	$\text{RCHO}$	$\rightarrow$	$\text{RCH}_2\text{OH}$
		$\text{R}_2\text{CO}$	$\rightarrow$	$\text{R}_2\text{CHOH}$
	$\text{LiAlH}[\text{OC}(\text{CH}_3)_3]_3$	$\text{RCOCl}$	$\rightarrow$	$\text{RCHO}$
		$\text{RCOOR}'$	$\rightarrow$	$\text{RCHO}$

---

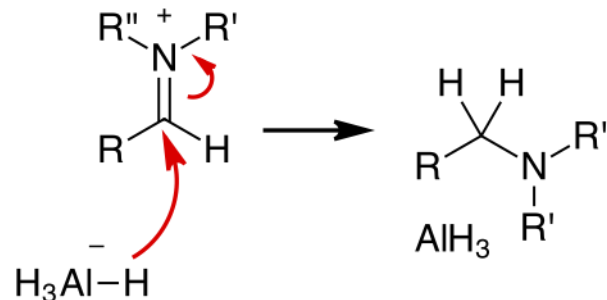
# RIDUZIONE DI AMMIDI

1. Le ammidi vengono ridotte ad ammine dal  $\text{LiAlH}_4$
2. E' una reazione a due fasi:

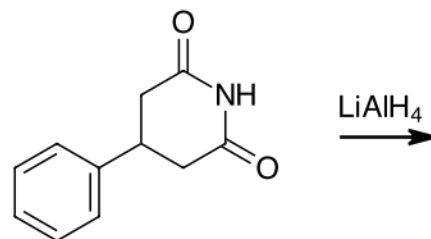
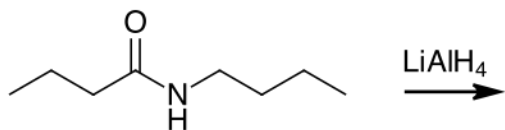
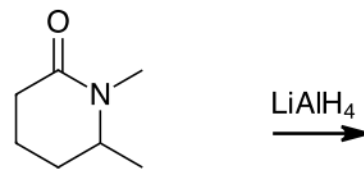
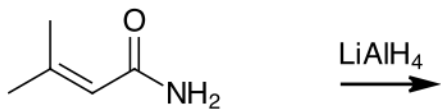
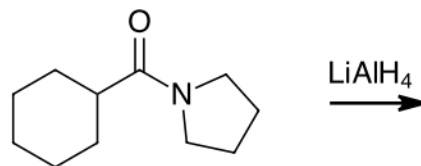
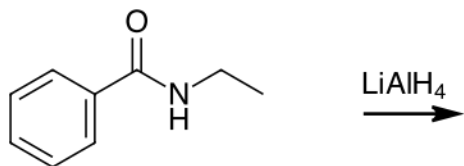
## 1. Addizione nucleofila-eliminazione



## 2. Addizione nucleofila



# RIDUZIONE DI AMMIDI

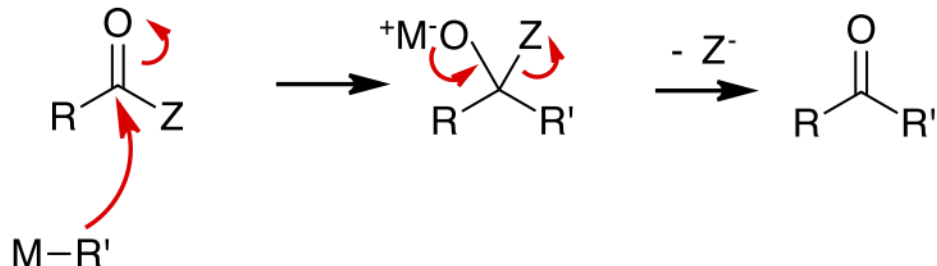


# REAZIONE DI REAGENTI ORGANOMETALLICI CON DERIVATI DEGLI ACIDI CARBOSSILICI

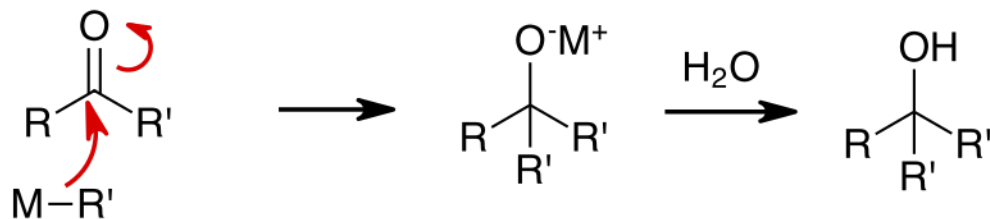
- Gli esteri e i cloruri acilici formano alcoli terziari quando sono trattati con reattivi di Grignard o reagenti organolitio.

Meccanismo:

## 1. Sostituzione nucleofila acilica



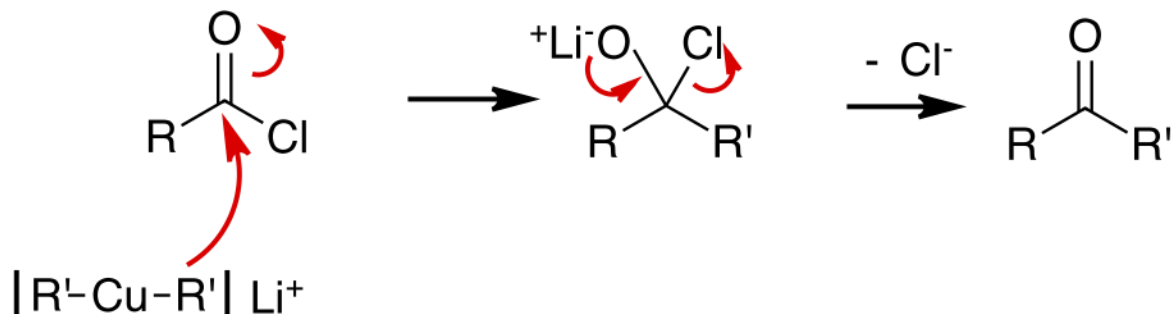
## 2. Addizione nucleofila



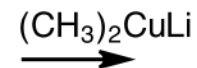
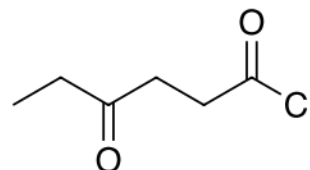
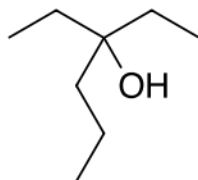
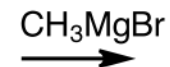
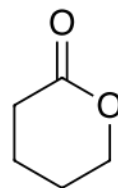
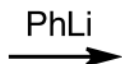
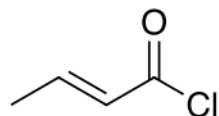
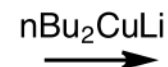
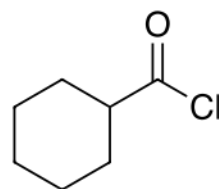
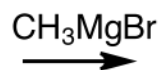
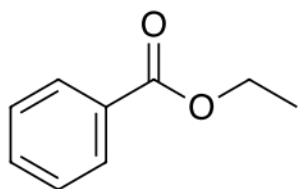
- L'alcol terziario che si forma ha due catene  $R'$  uguali

# 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  $R'_2CuLi$ .

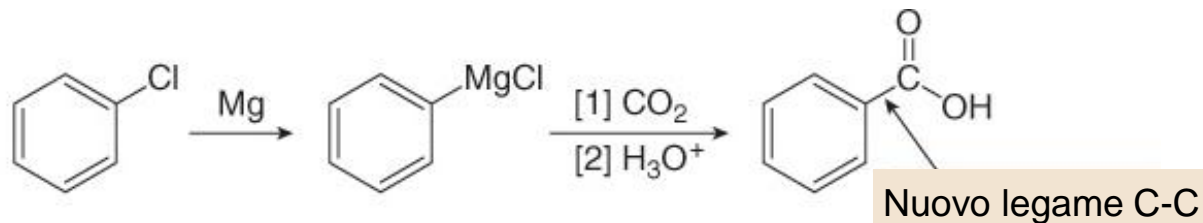
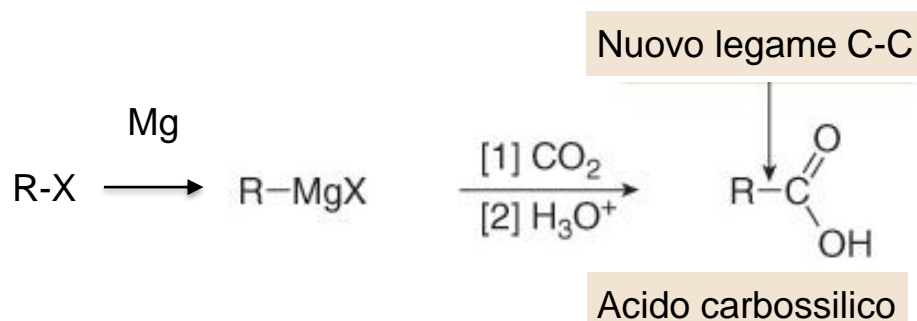


# REAZIONE DI REAGENTI ORGANOMETALLICI CON DERIVATI DEGLI ACIDI CARBOSSILICI



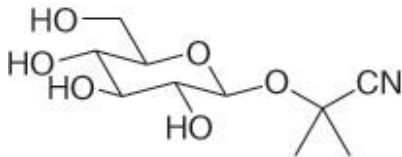
# REAZIONE DI REAGENTI ORGANOMETALLICI CON CO<sub>2</sub>

- I reattivi di Grignard reagiscono con CO<sub>2</sub> per dare un acido carbossilico dopo protonazione con acido acquoso.
- Questa reazione è chiamata carbonatazione. E' un metodo di sintesi di acidi carbossilici a partire da alogenuri alchilici o arilici.
- 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.

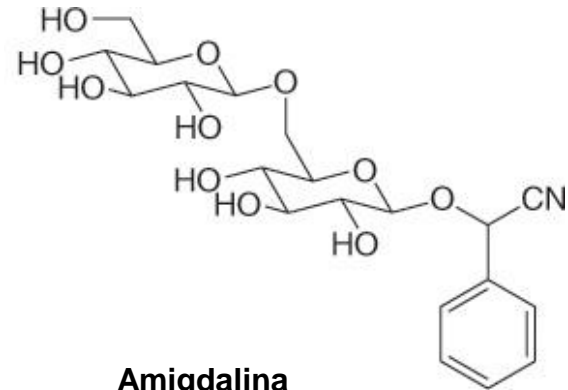


# NITRILI

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



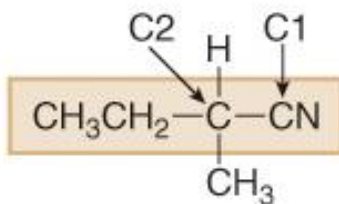
**Linamarina**  
nelle radici di manioca, nel lino



**Amigdalina**  
nelle mandorle amare

# NITRILI - NOMENCLATURA

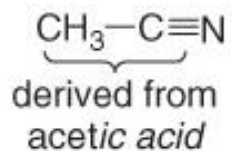
IUPAC



(4 C's) → butane + nitrile

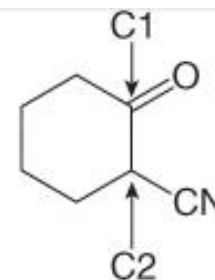
2-metilbutanonitrile

Comune



acetonitrile

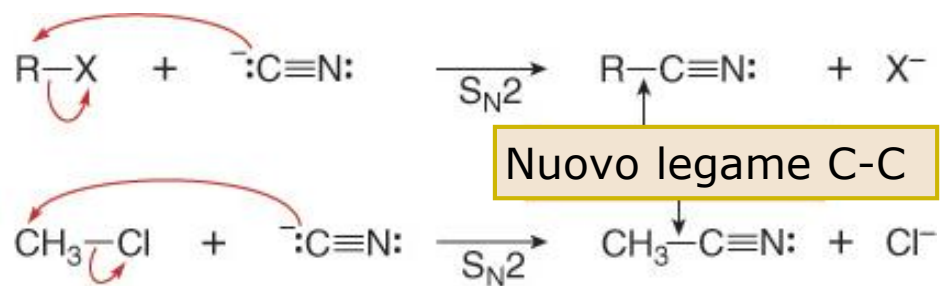
CN come sostituito



2-cianocicloesano

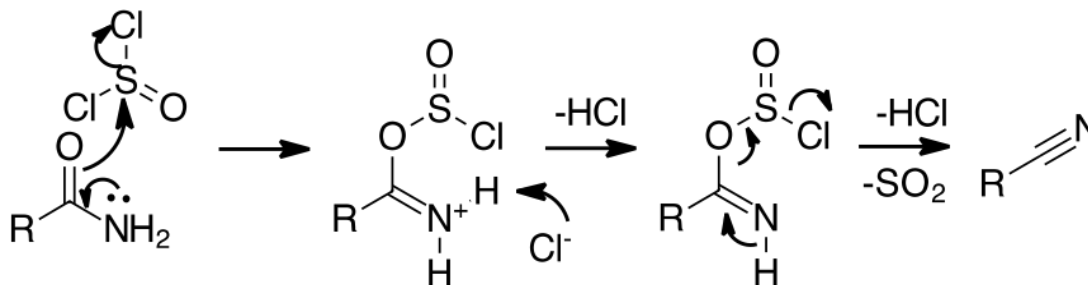
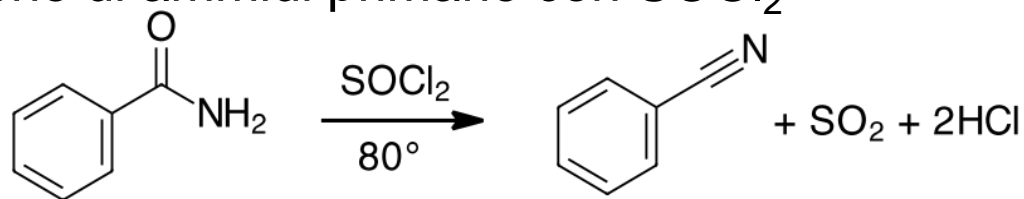
# SINTESI DEI NITRILI

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

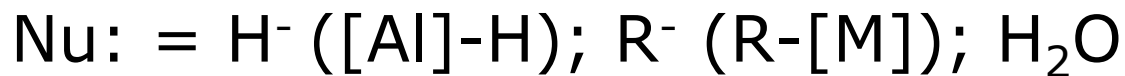
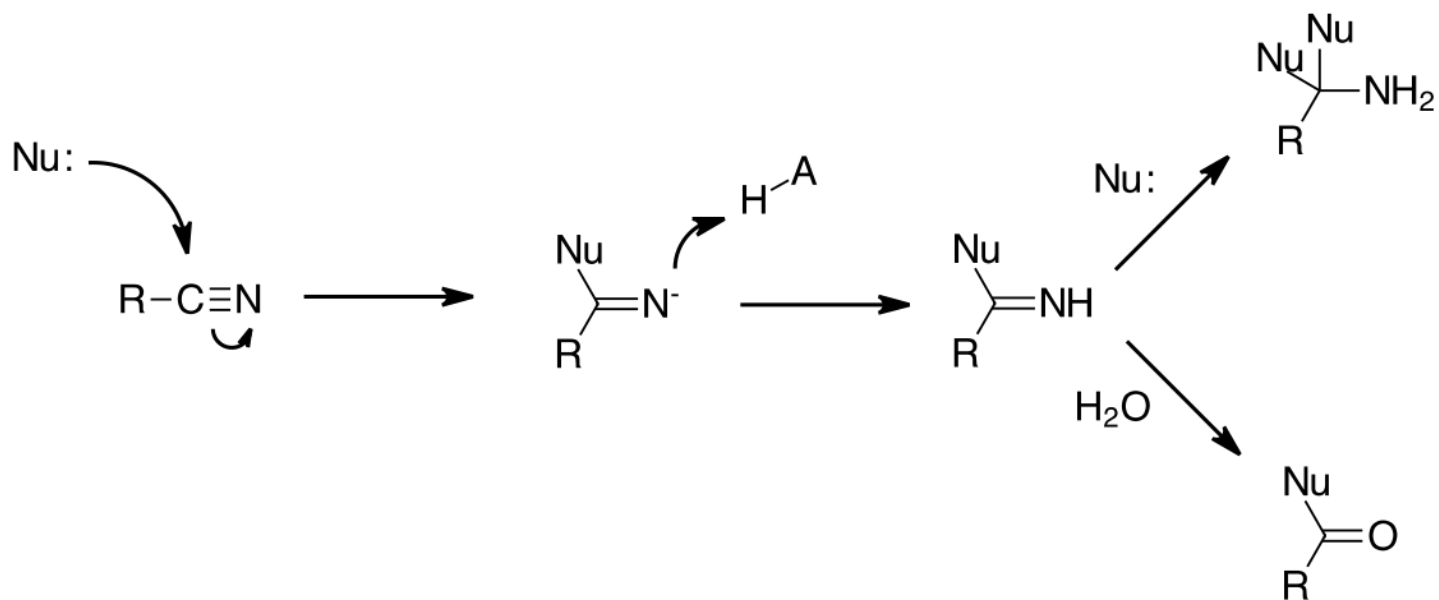


2. Disidratazione di ammidi primarie con  $\text{SOCl}_2$

Esempio



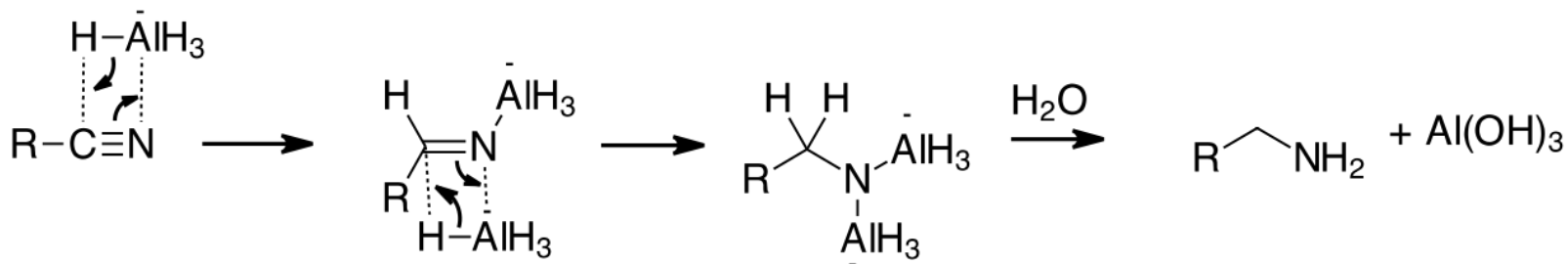
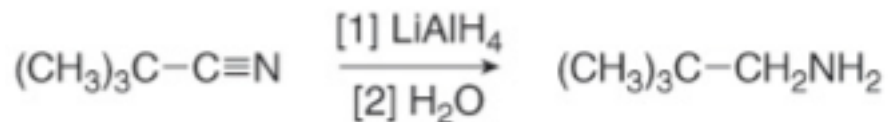
# REAZIONI DEI NITRILI – ADDIZIONE NUCLEOFILA AL TRIPLO LEGAME $C\equiv N$



# REAZIONI DEI NITRILI — RIDUZIONE

Il  $\text{LiAlH}_4$  (più reattivo) riduce i nitrili ad ammine primarie

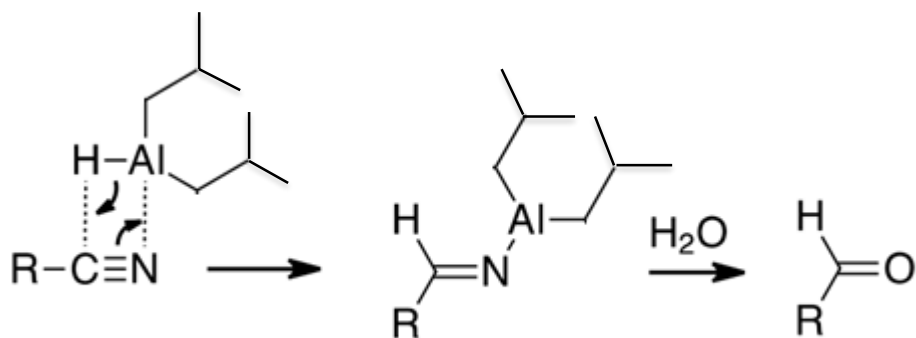
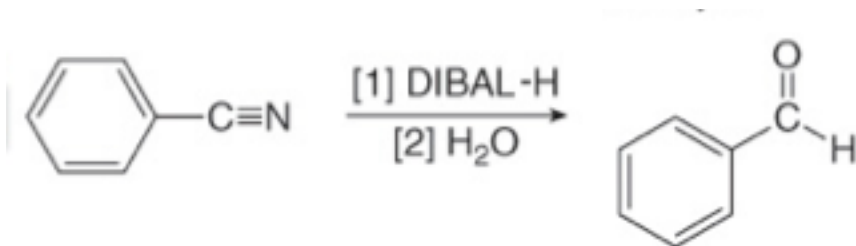
Esempio



# REAZIONI DEI NITRILI — RIDUZIONE

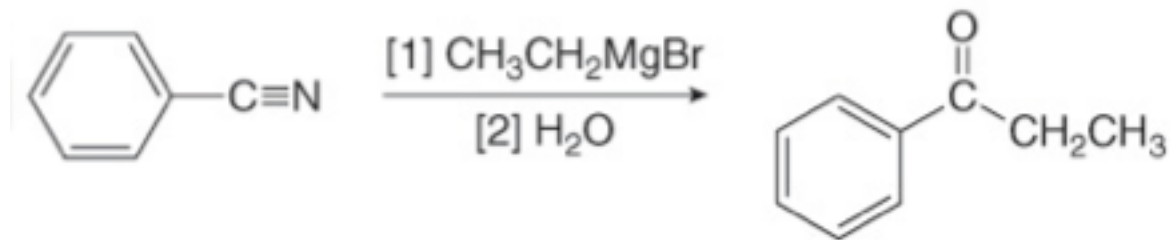
Il DIBAL-H (meno reattivo) riduce i nitrili ad aldeidi

Esempio

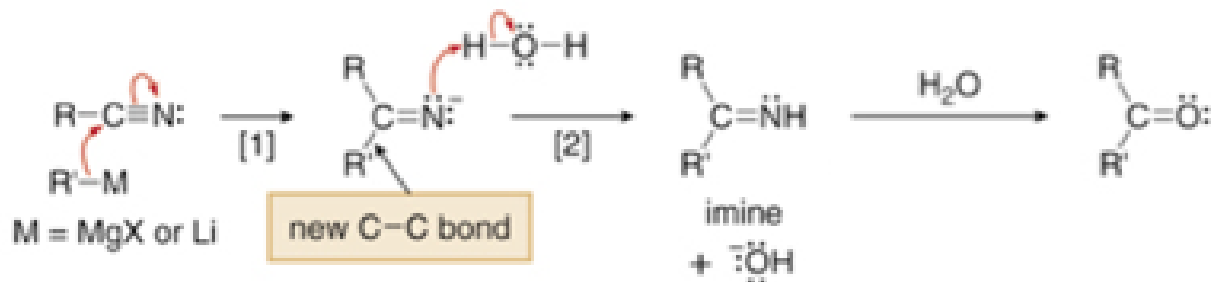


# ADDIZIONE DI REAGENTI ORGANOMETALLICI

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

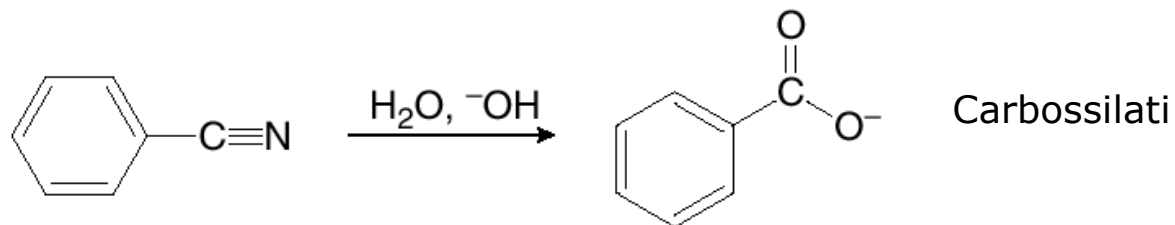
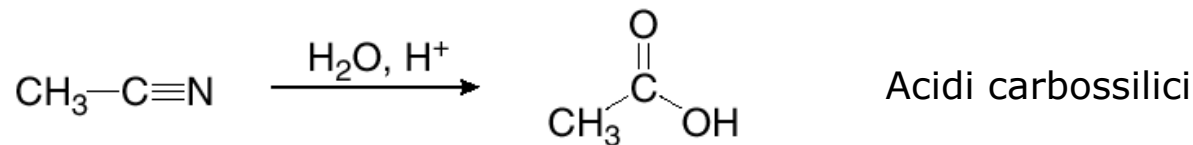


## Meccanismo



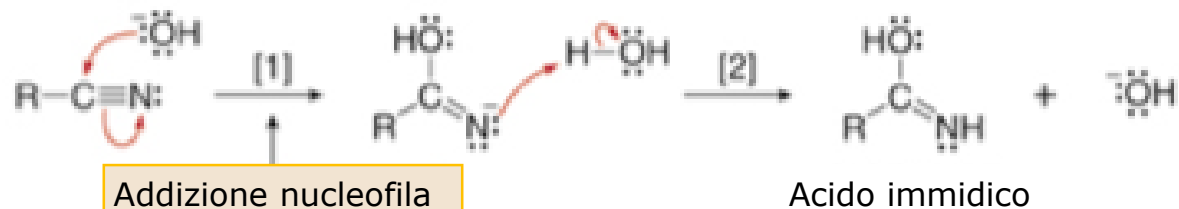
# REAZIONI DI NITRILI-IDROLISI

Esempi



# REAZIONI DEI NITRILI – IDROLISI

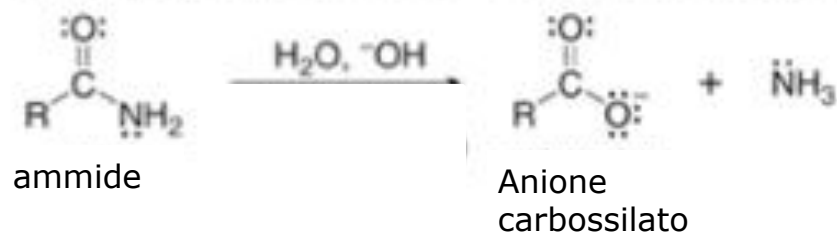
Parte [1] Addizione del nucleofilo OH<sup>-</sup> per dare un *acido immidico*



Parte [2] Tautomeria dell'acido immidico in ammido

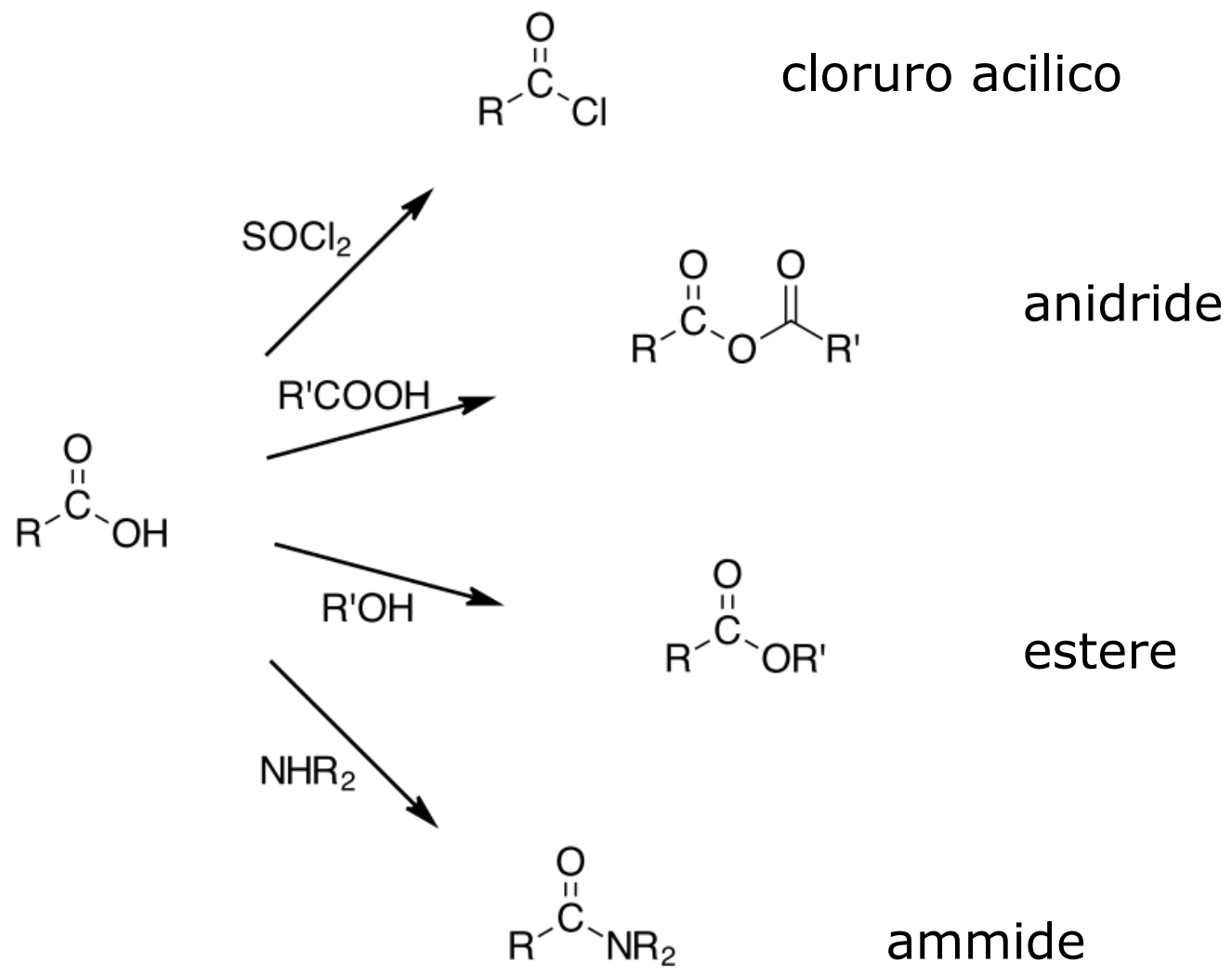


Parte [3] Idrolisi dell'ammido

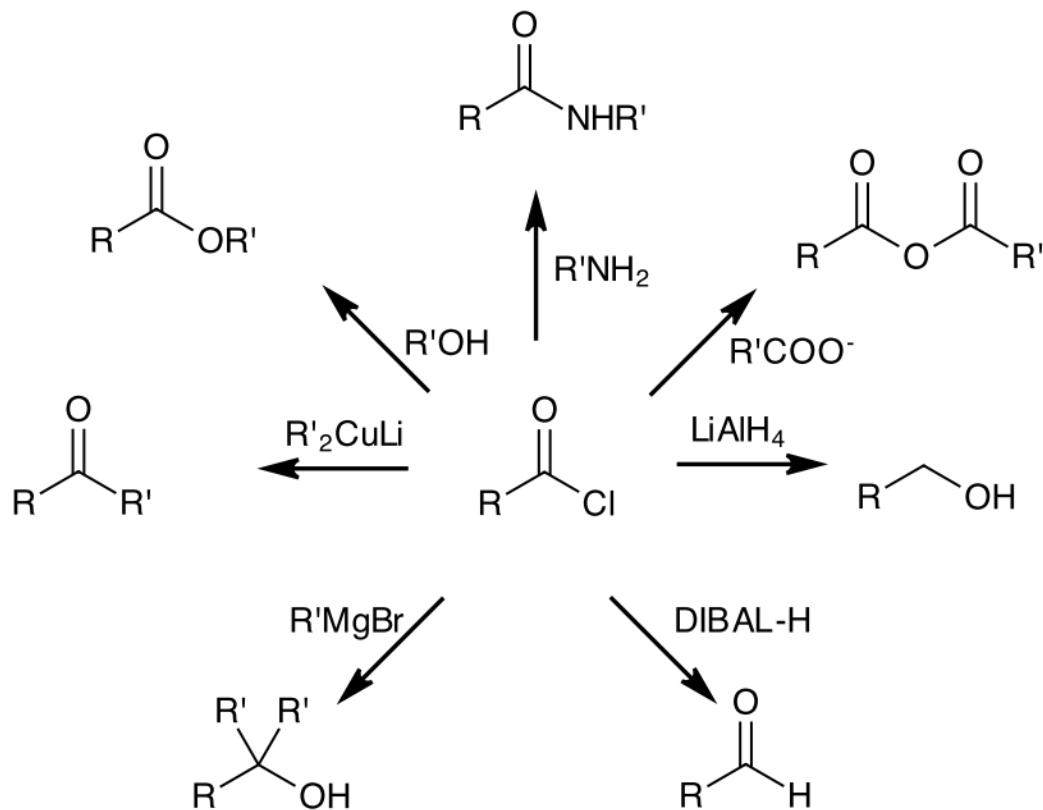


# SOMMARI DI SINTESI E REAZIONI DEGLI ACIDI CARBOSSILICI E DERIVATI

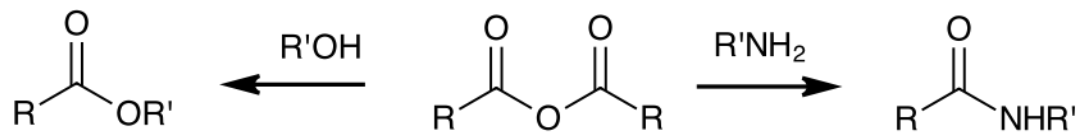
# REAZIONI DI ACIDI CARBOSSILICI



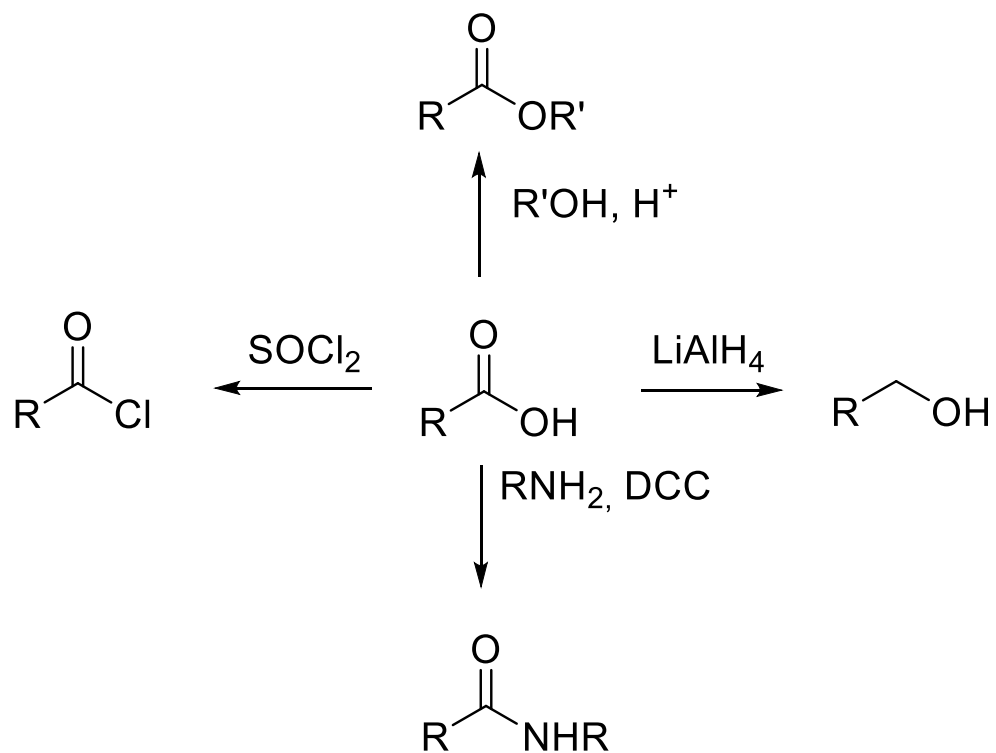
# SOMMARIO: IMPORTANTI REAZIONI DEI CLORURI ACILICI



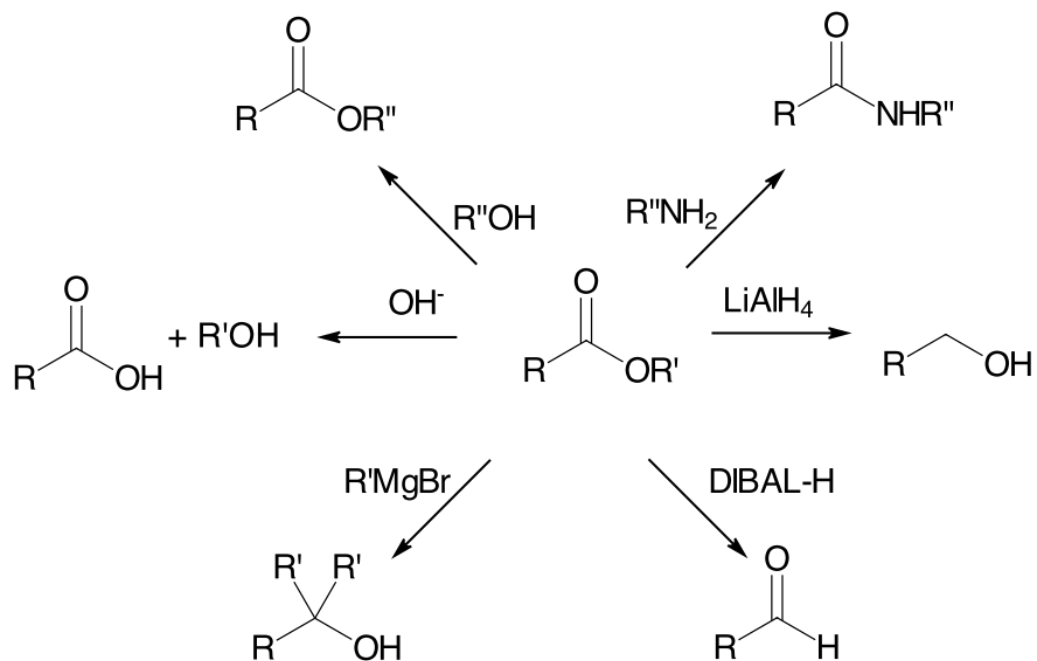
# SOMMARIO: IMPORTANTI REAZIONI DELLE ANIDRIDI



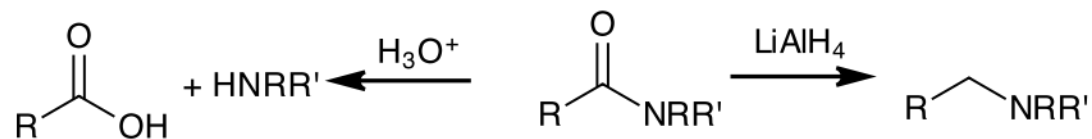
# SOMMARIO: IMPORTANTI REAZIONI DEGLI ACIDI CARBOSSILICI



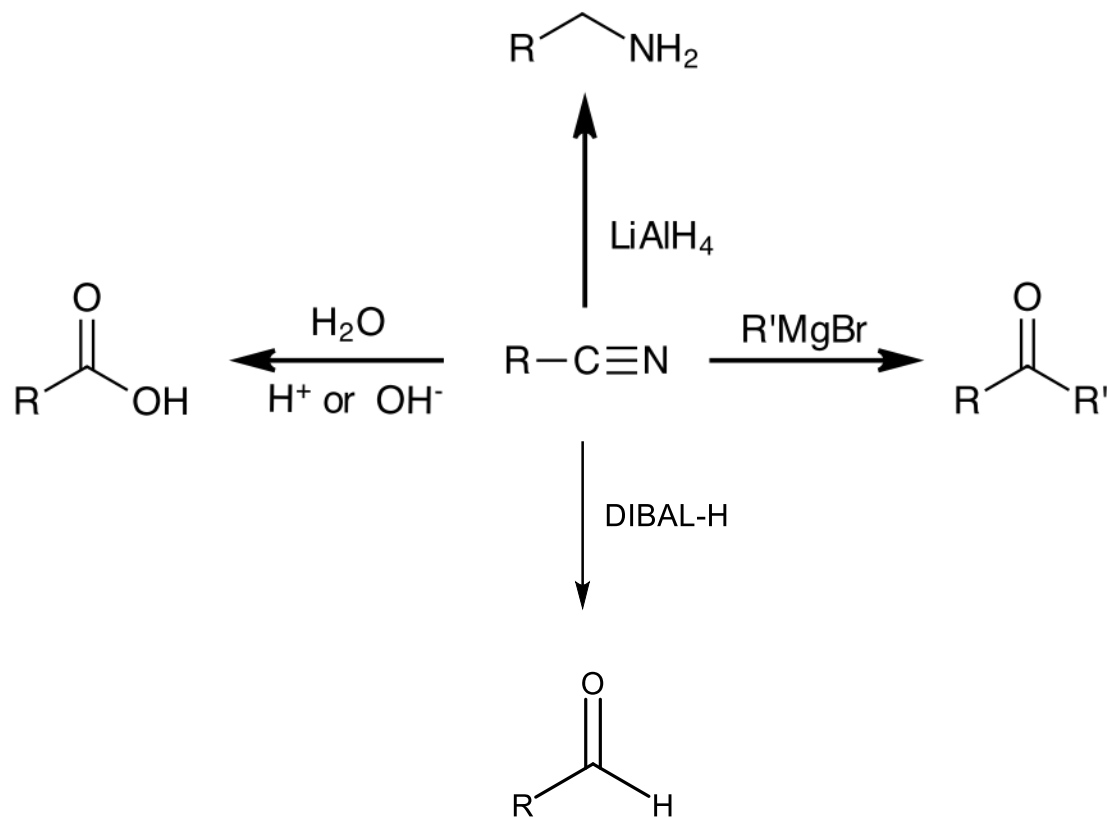
# SOMMARIO: IMPORTANTI REAZIONI DEGLI ESTERI



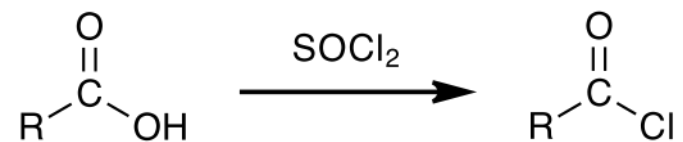
# SOMMARIO: IMPORTANTI REAZIONI DELLE AMMIDI



# SOMMARIO: IMPORTANTI REAZIONI DEI NITRILI

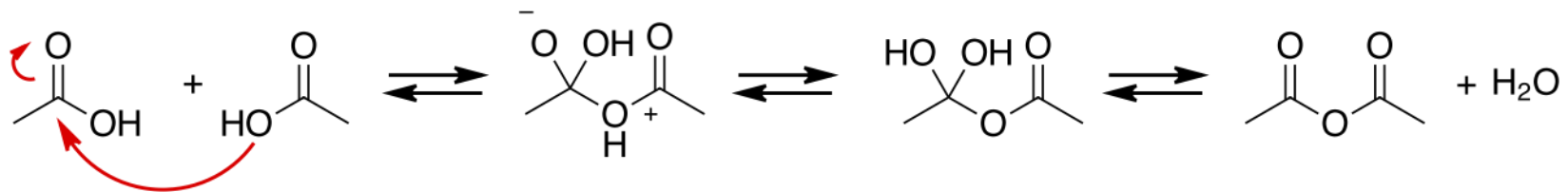


# SOMMARIO: SINTESI DI CLORURI ACILICI

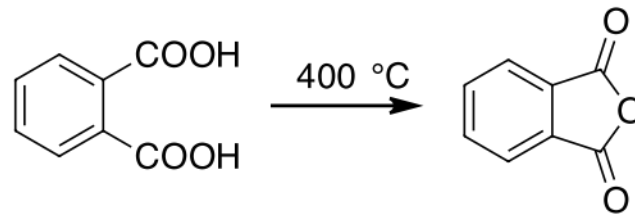


# SOMMARIO: SINTESI DI ANIDRIDI

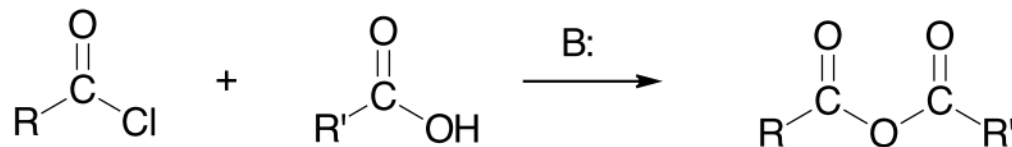
1. Disidratazione di acidi carbossilici ad alta temperature (700-800 °C) e/o in presenza di agenti condensanti



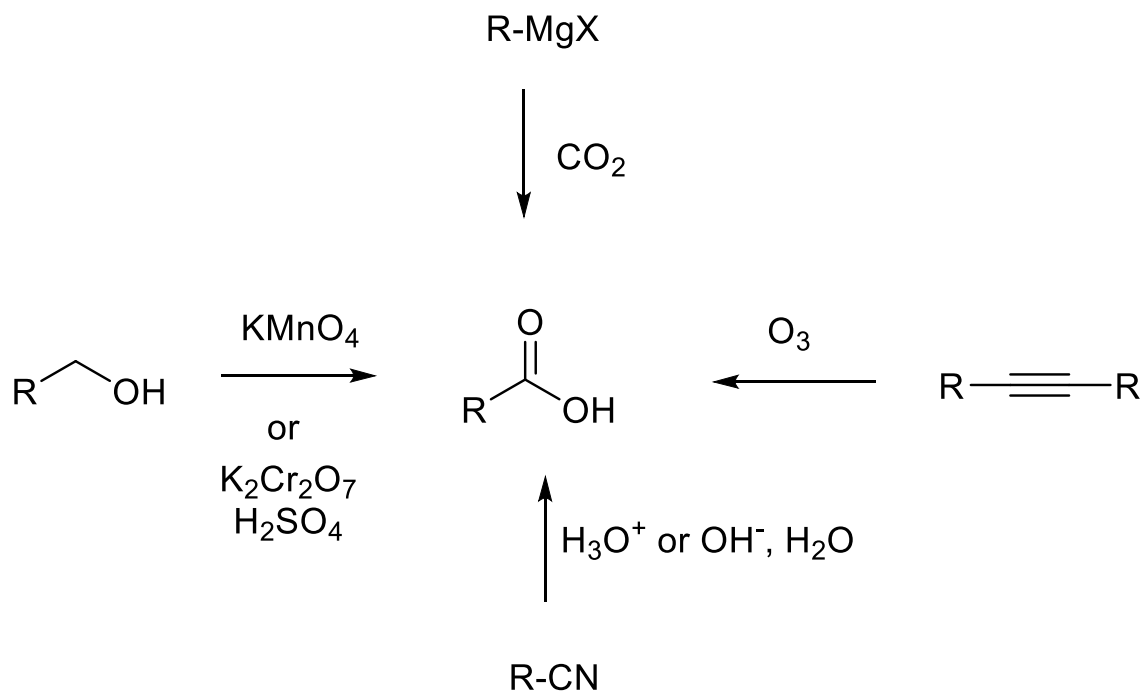
La formazione di anidridi cicliche è più facile



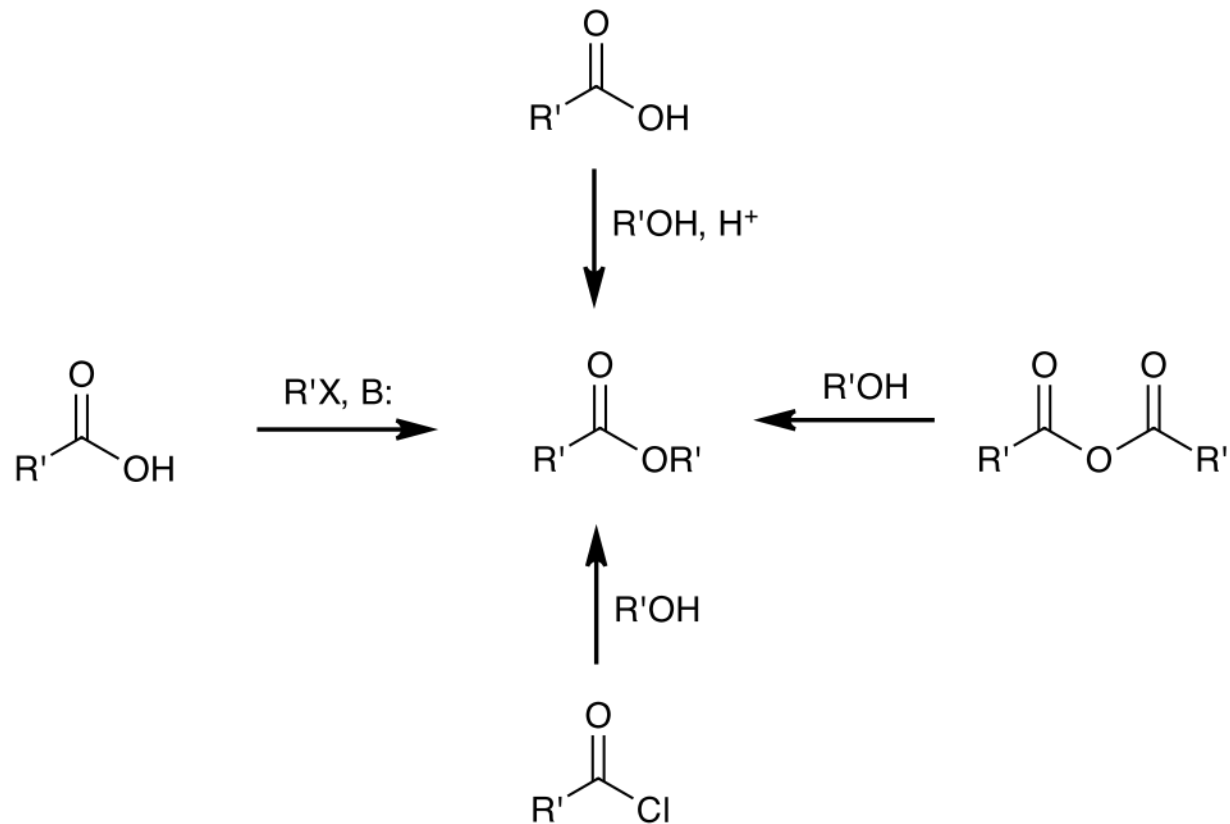
2. Da un acido (o un carbossilato) e un cloruro acilico



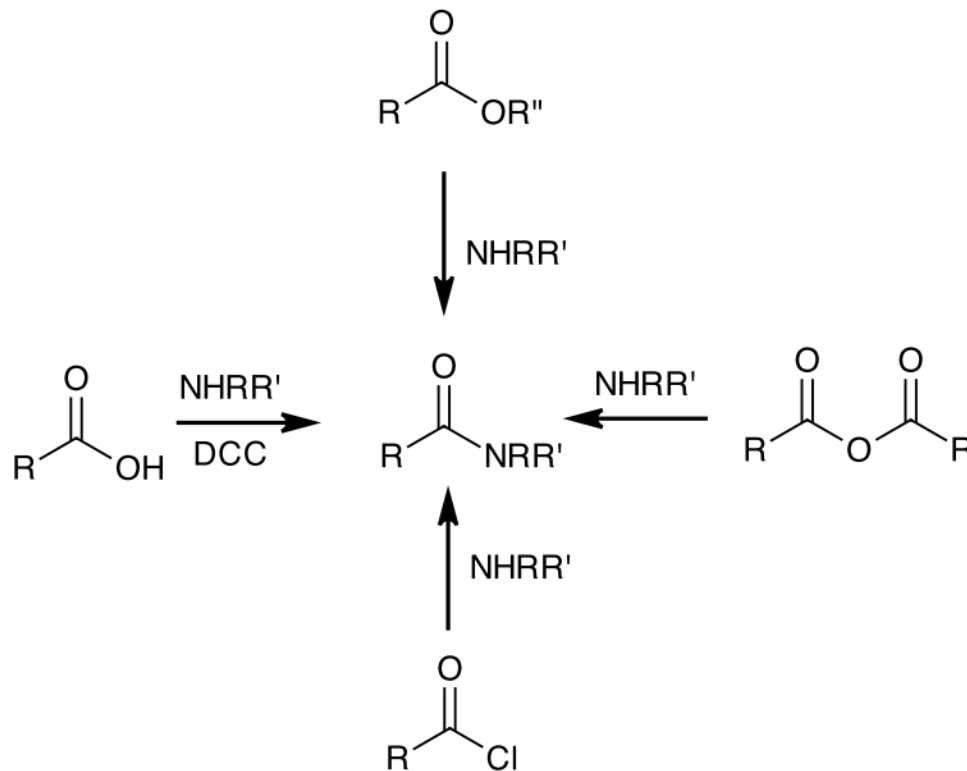
# SOMMARIO: SINTESI DI ACIDI CARBOSSILICI



# SOMMARIO: SINTESI DI ESTERI



# SOMMARIO: SINTESI DI AMMIDI



# SOMMARIO: SINTESI DI NITRILI

