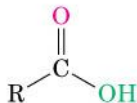
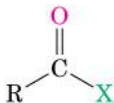


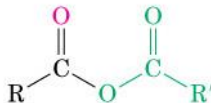
DERIVATI DEGLI ACIDI CARBOSSILICI – gruppo acilico



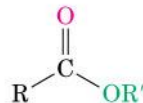
Acido carbossilico



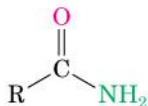
Alogenuro acilico
(X = Cl, Br)



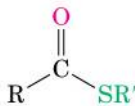
Anidride



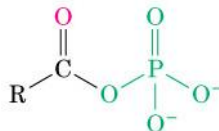
Etere



Ammide



Tioestere



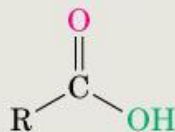
Fosfato acilico

La tipica reazione dei gruppi acilici è la sostituzione nucleofila acilica



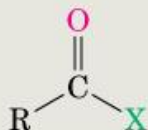
NOMENCLATURA

Acido carbossilico



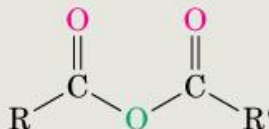
acido -ico
(acido carbossilico)

Alogenuro acilico



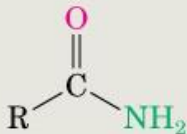
-ile alogenuro
(-carbonile alogenuro)

Anidride



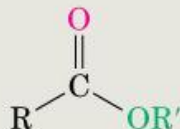
anidride

Ammide



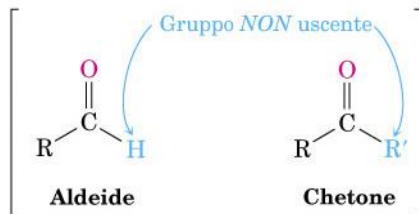
-amide
(-carbossammide)

Estere



-ato
(-carbossilato)

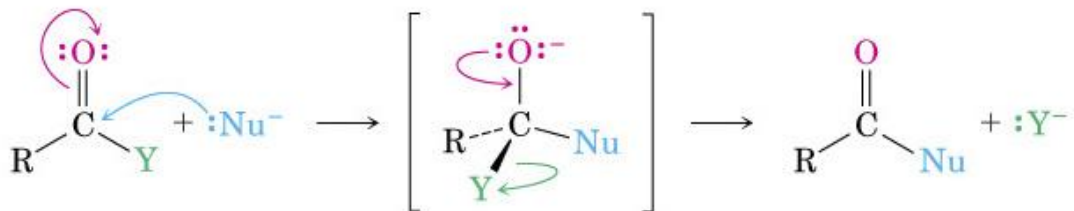
Differente reattività dei gruppi acili e dei gruppi carbonilici



MECCANISMO GENERALE DELLA SOSTITUZIONE NUCLEOFILA ACILICA

Avviene l'addizione di un nucleofilo al gruppo carbonilico, con formazione di un intermedio tetraedrico.

Una coppia di elettroni dell'ossigeno sposta il gruppo uscente Y,

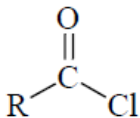


dove Y = F, Cl, Br, I (alogenuro acilico); OR (estere); OCOR (anidride);
o NH₂ (ammide)

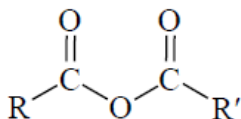
Tutti i derivati acilici subiscono idrolisi (Nu=H₂O) per dare acidi carbossilici

Perciò vengono anche considerati
derivati degli acidi carbossilici

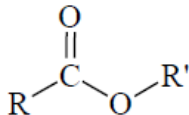
**Velocità
relative
di idrolisi**



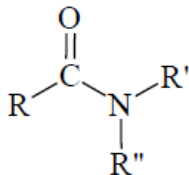
10¹¹



10⁷

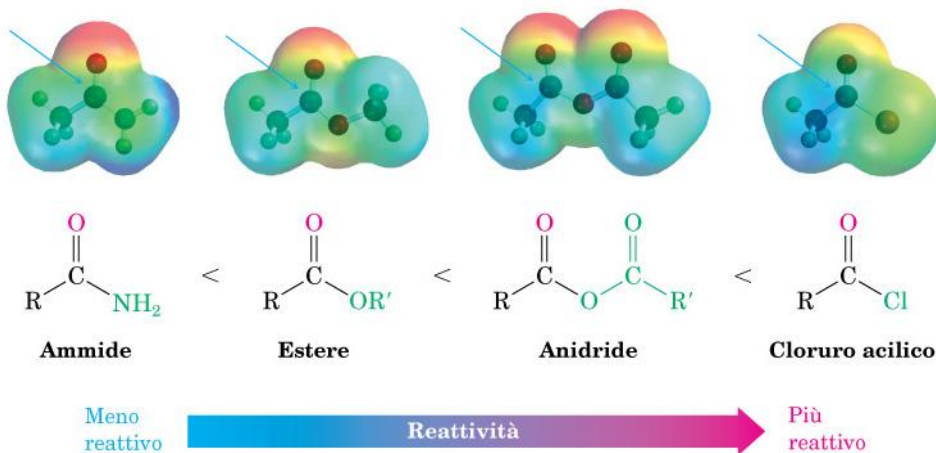


1.0



< 10⁻²

REATTIVITA' DEI CARBONI sp^2 ACILICI

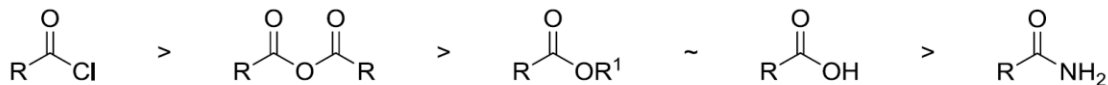


Il carbonio è elettrofilo. Gli atomi elettronegativi aumentano la sua reattività elettrofila

REATTIVITA' E STABILITA' DEI GRUPPI USCENTI

più reattivo

meno reattivo



base
debole

base
forte

gruppo
uscente

acido
coniugato

Cl^-	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}^-$	OR^1^-	OH^-	NH_2^-
HCl	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	HOR^1	H_2O	NH_3
pKa -7	3-5	15-16	15.7	36

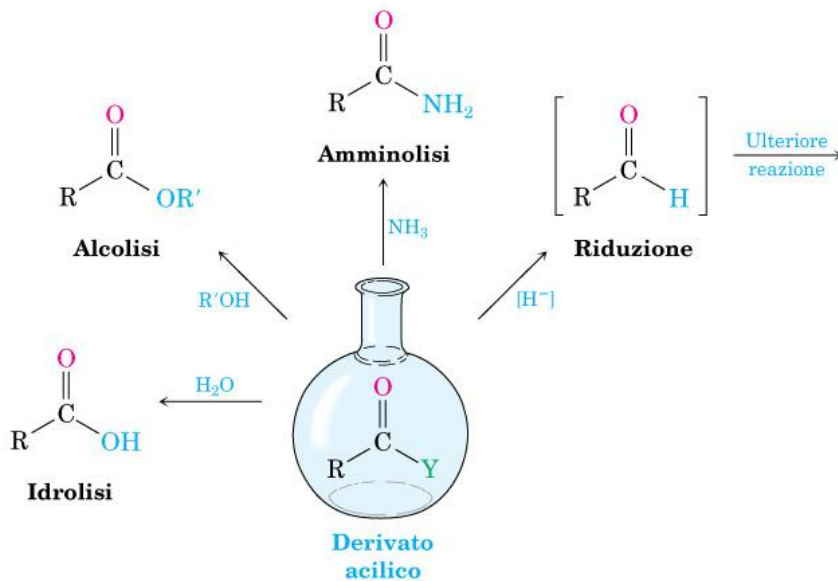


Aldeidi e chetoni non danno reazioni di sostituzione nucleofila acilica perchè i gruppi uscenti sarebbero basi fortissime

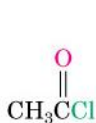
	H^-	R^-
pKa	40	50

REAZIONI DEI GRUPPI ACILICI

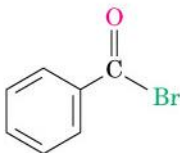
FIGURA 21.3 Alcune reazioni generali dei derivati degli acidi carbossilici.



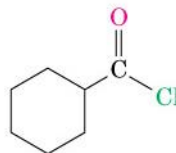
ALOGENURI ACILICI



Acetile cloruro
(dall'acido acetico)



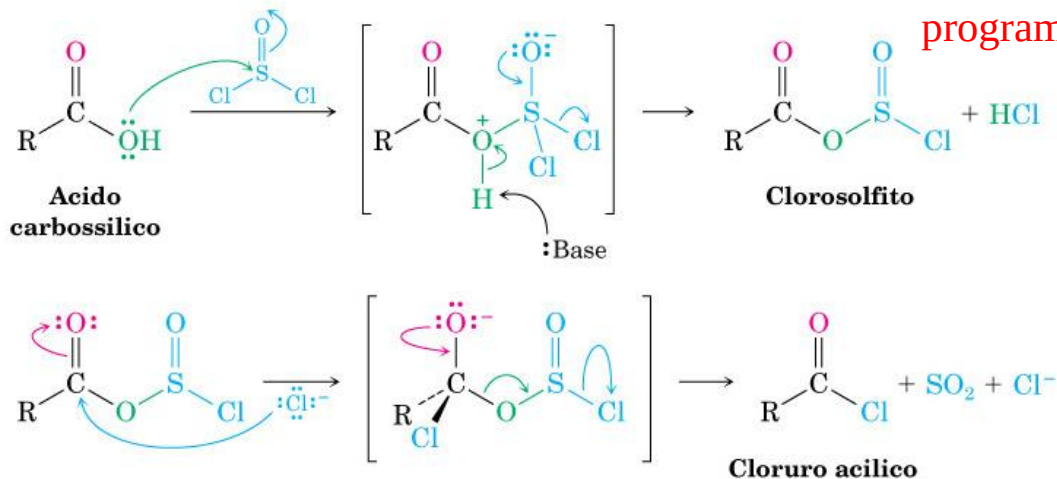
Benzoile bromuro
(dall'acido benzoico)



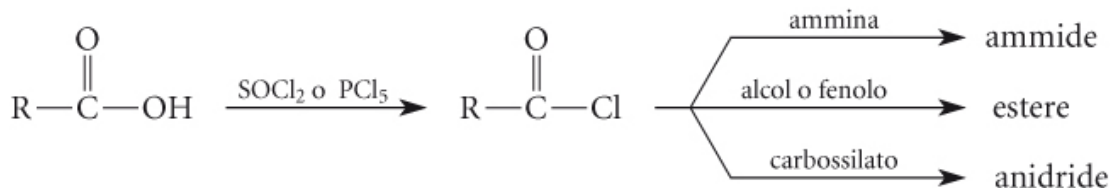
Cicloesanocarbonile cloruro
(dall'acido cicloesancarbossilico)

SINTESI DI CLORURI ACILICI: CONVERSIONE DI ACIDI CARBOSSILICI IN CLORURI ACILICI MEDIANTE CLORURO DI TIONILE

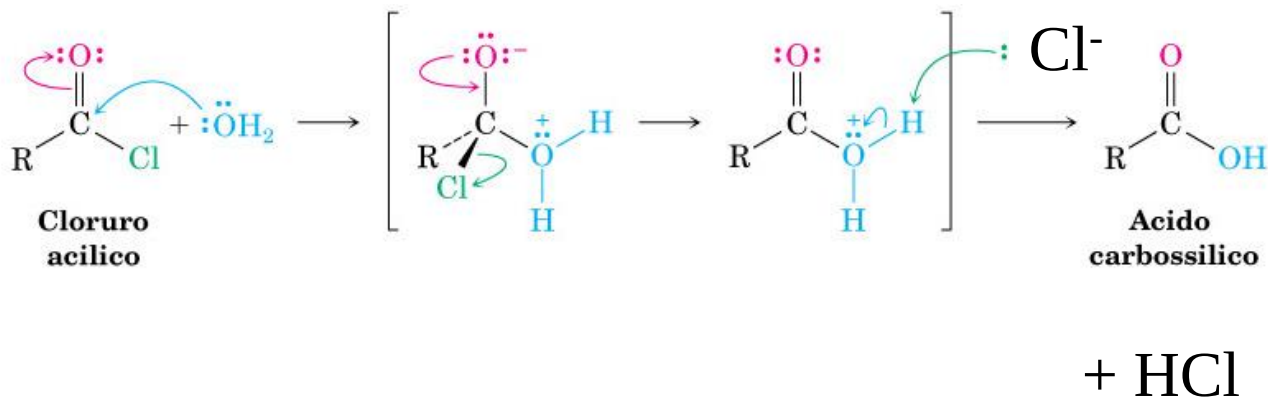
Il meccanismo
non è in
programma



Una volta trasformato il gruppo carbossilico in cloruro acilico, il C acilico diviene più reattivo verso l'attacco di specie nucleofile



Idrolisi degli alogenuri acilici

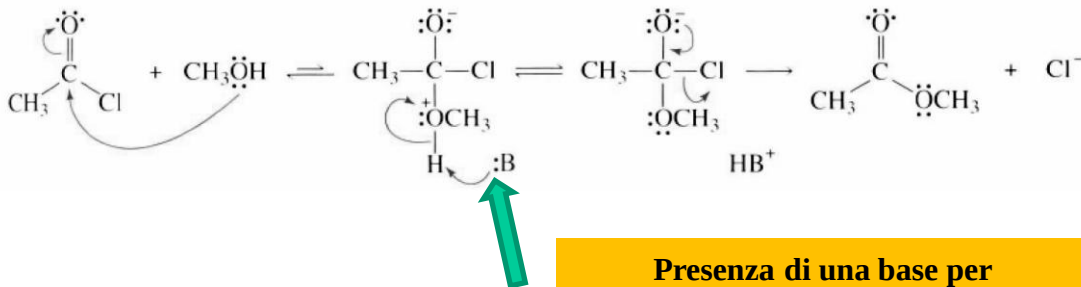


Alogenuri acilici nella SINTESI di ESTERI

ALOGENURO ACILICO + ALCOL = ESTERE

Alcolisi - meccanismo

meccanismo:

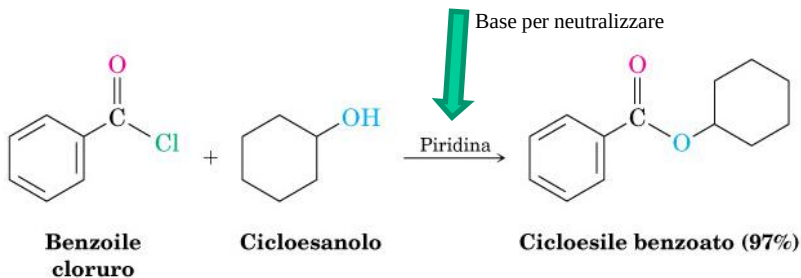


**Presenza di una base per
neutralizzare l'acido che si forma**

Sintesi di esteri

Alogenuro acilico + alcol

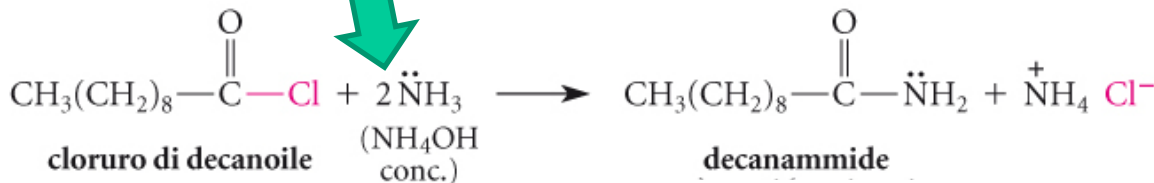
Ulteriori esempi



Sintesi di ammidi:

Alogenuro acilico + 2 moli di ammina /ammoniaca

amminolisi

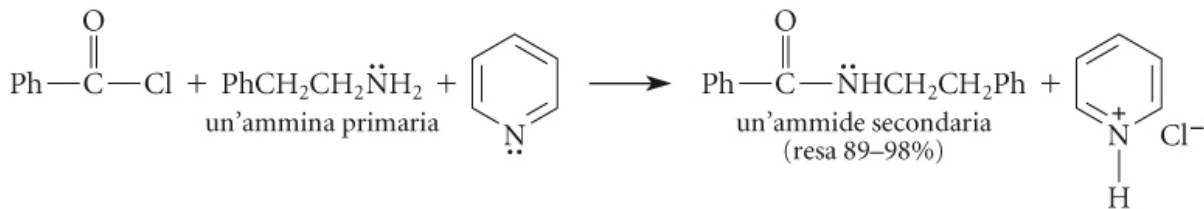


Sintesi ammidi:
Eccesso di
nucleofilo/base
per neutralizzare
l'acido che si
forma

Servono almeno due moli
equivalenti di
ammina/ammoniaca perché
viene liberato acido
cloridrico che protona il
nucleofilo inattivandolo

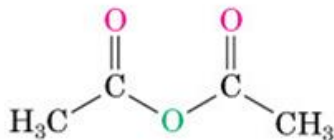
Se l'ammina è costosa si può usare una base debole (per es. piridina) per tamponare l'acido cloridrico liberato nel corso della reazione

Sintesi ammidi

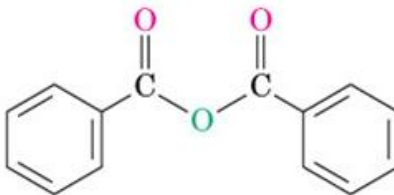


Il doppietto elettronico della piridina è leggermente basico ma non nucleofilo (sp²), quindi non compete per la formazione dell'ammido

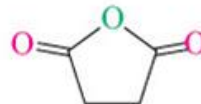
ANIDRIDI



Anidride acetica



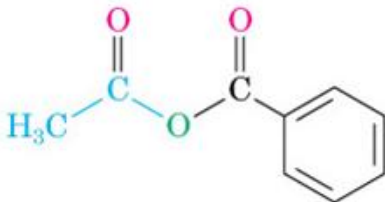
Anidride benzoica



Anidride succinica

Anidridi simmetriche

Anidride ciclica



Anidride **acetico** benzoica

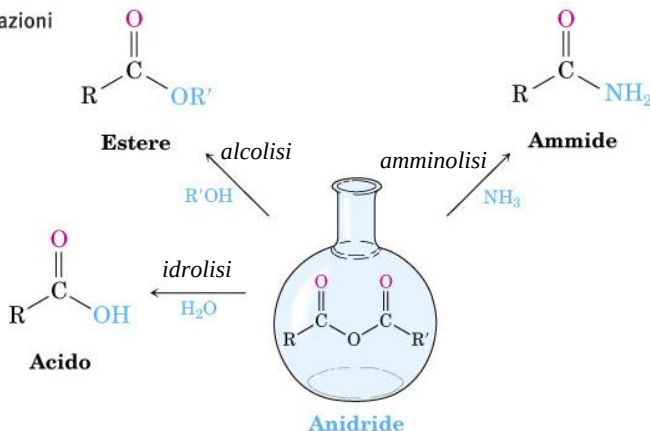
Anidride mista

**Le anidridi cicliche si ottengono
mediante disidratazione del
corrispondente acido
bicarbossilico**



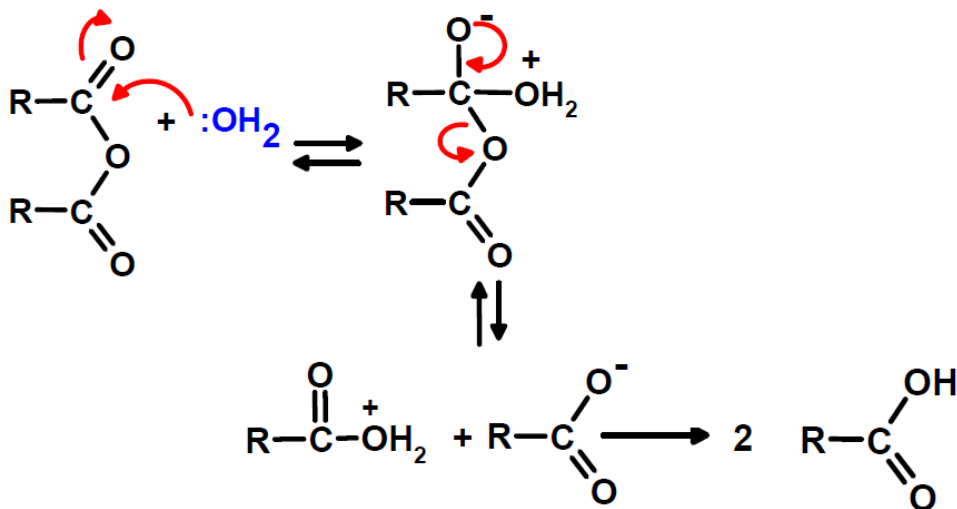
Sostituzione nucleofila acilica nelle anidridi

FIGURA 21.7 Alcune reazioni delle anidridi.



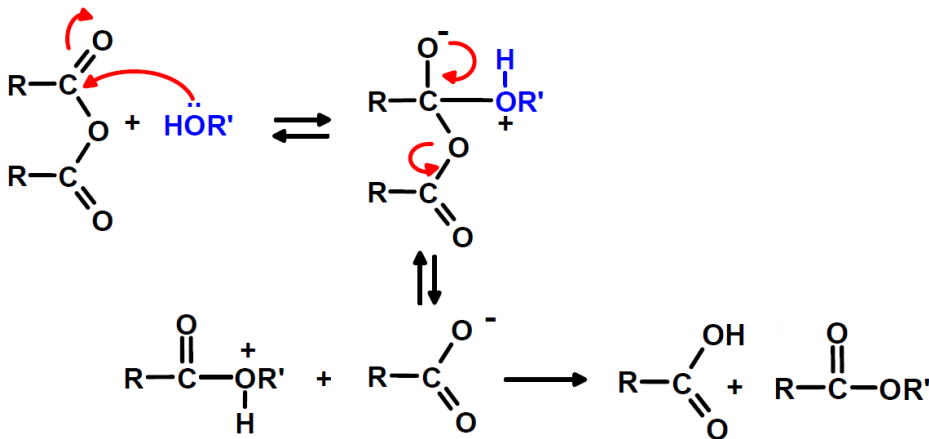
Le anidridi sono efficaci reagenti acilanti di gruppi nucleofili

Idrolisi delle anidridi



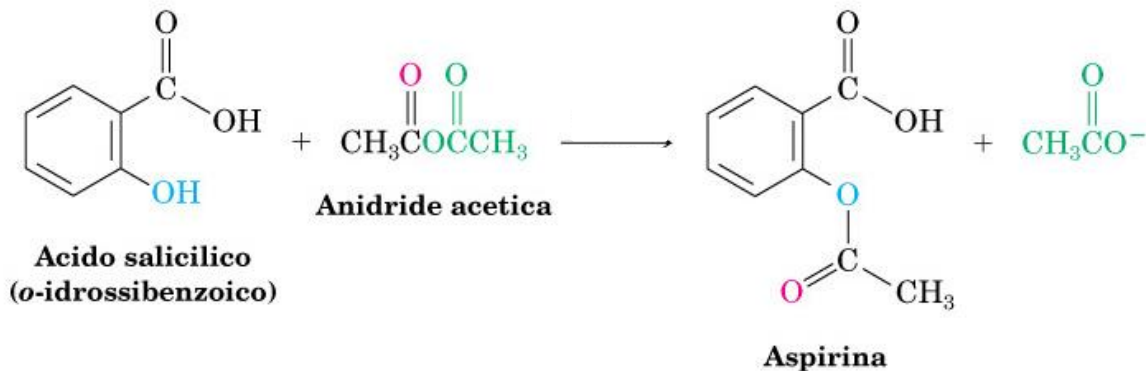
Le anidridi sono efficaci reagenti acilanti di gruppi nucleofili: per es. –OH alcolico

Anidride + R-OH = estere



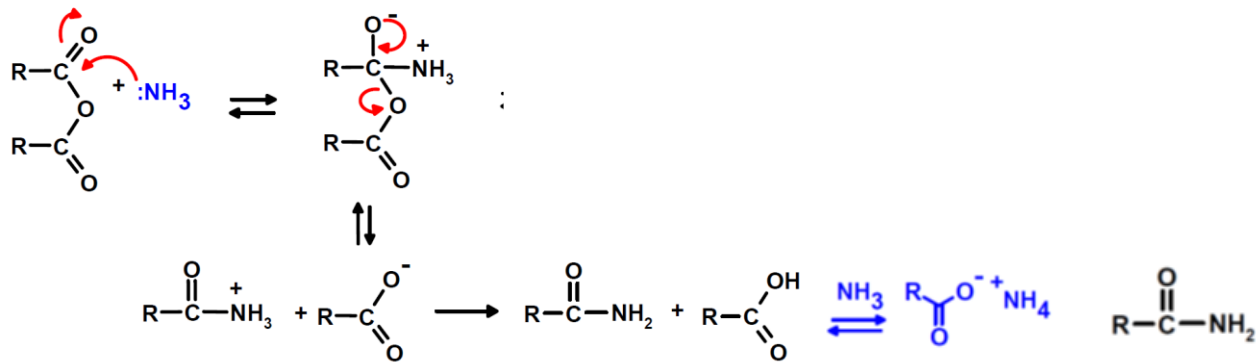
Le anidridi sono efficaci reagenti acilanti di gruppi nucleofili: per es. –OH fenolico

Anidride + R-OH = estere



Reazione di acetilazione: sintesi dell'acido acetilsalicylico (aspirina)

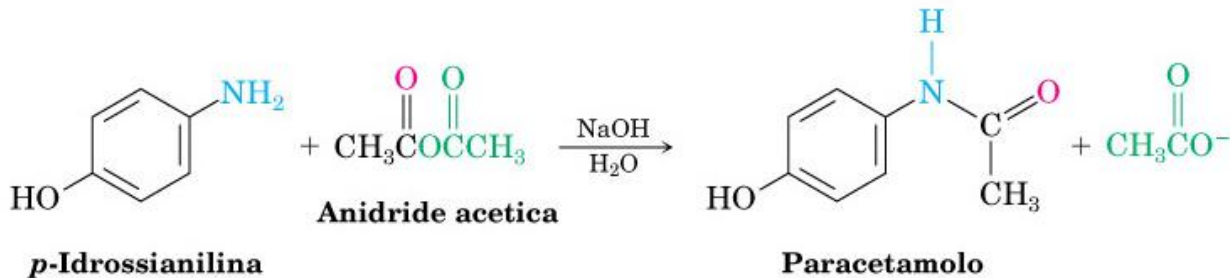
Le anidridi sono agenti acilanti di gruppi nucleofili: per es. ammoniaca o ammine



Anche in questo caso si libera acido che va a protonare il nucleofilo inattivandolo, per cui si deve operare in presenza di una base per tamponare l'acido liberato

Le anidridi sono agenti acilanti di gruppi nucleofili

Reazioni di acetilazione di un gruppo -NH_2 sintesi del paracetamolo (tachipirina)



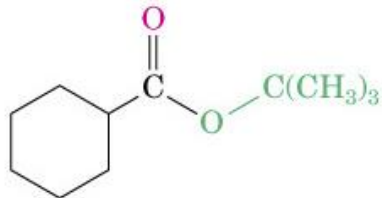
ESTERI



Etile acetato
(estere etilico
dell'acido acetico)

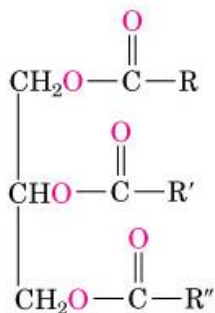


Dimetil malonato
(estere metilico
dell'acido malonico)



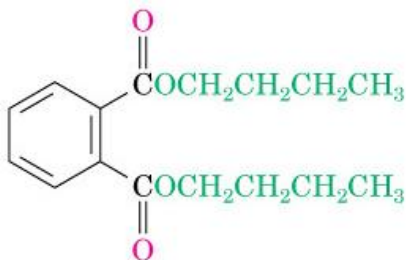
***tert*-Butile cicloesancarbossilato**
(estere *tert*-butilico dell'acido
cicloesancarbossilico)

Alcuni esteri



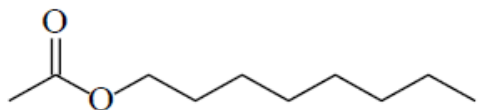
Grasso un triestere
(R, R', R'' = catene C₁₁-C₁₉)

trigliceride



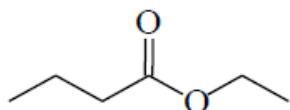
Butile ftalato (plastificante)

Esteri come aromi alimentari



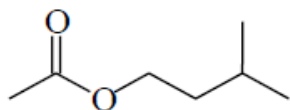
ottil etanoato
(ottil acetato)

arancia



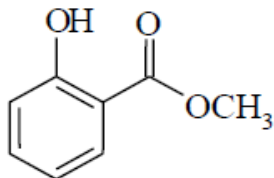
etil butanoato
(etil butirrato)

ananas



3-metilbutil etanoato
(isopentil acetato, isoamil acetato)

banana



metil 2-idrossibenzoato
(metil salicilato)

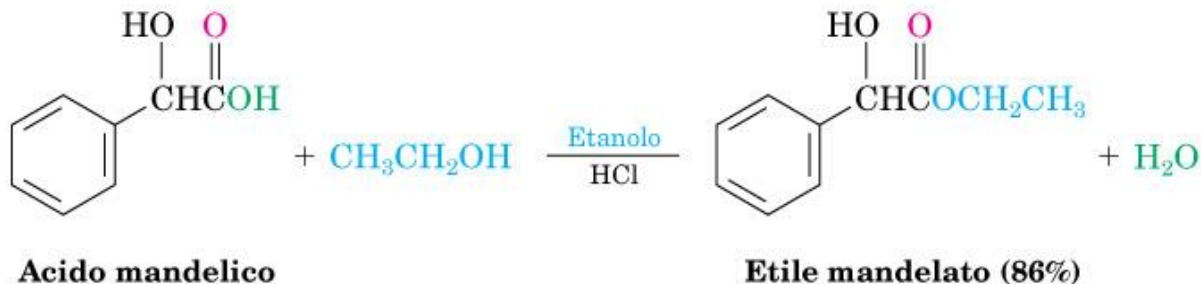
menta

Sintesi di esteri
ESTERIFICAZIONE MEDIANTE S_N2
Carbossilato + alogenuro alchilico



Sintesi di esteri secondo Fischer

Acido carbossilico + alcol + cat. acido



Acido carbossilico + alcol + cat. Acido = estere

FIGURA 21.5 MECCANISMO:
L'esterificazione di Fischer. La reazione è una sostituzione nucleofila acilica acido-catalizzata di un acido carbossilico.

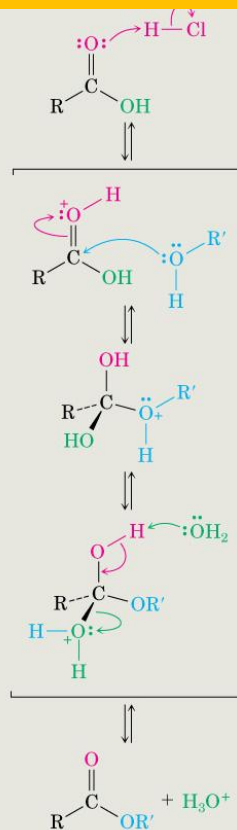
Reazione all'equilibrio

La protonazione dell'ossigeno carbonilico attiva l'acido carbossilico...

...nei confronti dell'attacco nucleofilo da parte dell'alcol, dando origine a un intermedio tetraedrico.

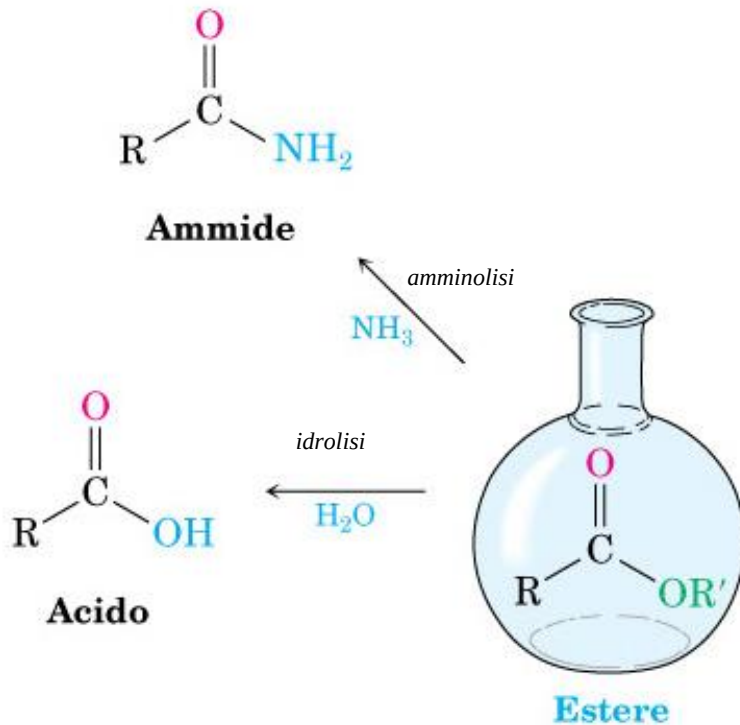
Il trasferimento di un protone da un ossigeno all'altro genera un secondo intermedio tetraedrico e trasforma il gruppo —OH in un buon gruppo uscente.

La perdita di un protone e l'eliminazione di una molecola d'acqua rigenera il catalizzatore e porta alla formazione dell'estere finale.



Estere + acqua + cat. Acido = acido carbossilico

Sostituzioni nucleofile aciliche negli esteri



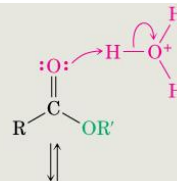
Idrolisi acida degli esteri

FIGURA 21.10 MECCANISMO: Idrolisi degli esteri acido-catalizzata. La reazione diretta è un'idrolisi, quella inversa è un'esterificazione di Fischer (Figura 21.5).

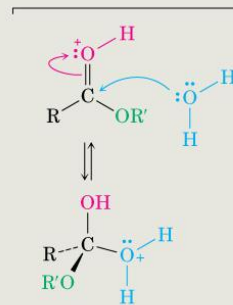
Il
nucleofilo
è l'acqua

H^+ catalizza

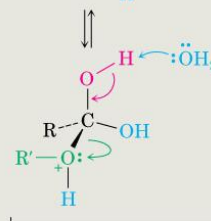
La protonazione attiva il carbonile...



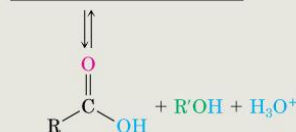
...nei confronti dell'attacco nucleofilo da parte dell'acqua, che produce un intermedio tetraedrico.



Il trasferimento di un protone trasforma OR' in un buon gruppo uscente.



L'espulsione dell'alcol fornisce l'acido carbossilico e rigenera il catalizzatore acido.



Idrolisi basica degli esteri

FIGURA 21.9 MECCANISMO:
idrolisi degli esteri indotta dalle
basi (saponificazione).

Il nucleofilo
è OH^-

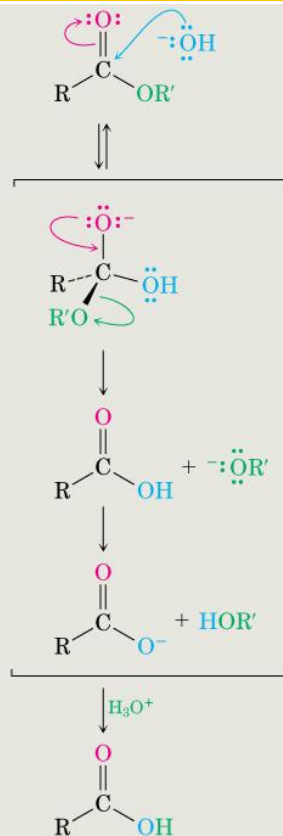
Il nucleofilo è
molto reattivo
per cui non
serve un
catalizzatore

L'addizione nucleofila dello ione ossidrile al carbonio carbonilico fornisce il consueto intermedio tetraedrico a carattere di alcossido.

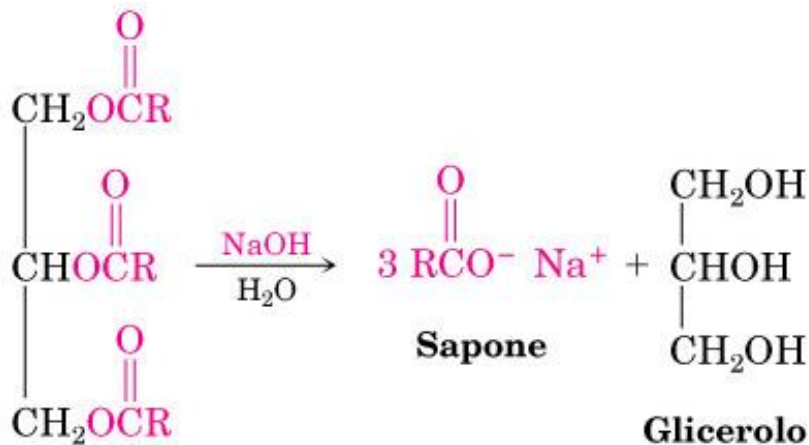
L'eliminazione dello ione alcossido genera poi l'acido carbossilico.

Lo ione alcossido strappa il protone acido dall'acido carbossilico e fornisce lo ione carbossilato.

La protonazione dello ione carbossilato per aggiunta di un acido nella soluzione acquosa in un passaggio successivo genera l'acido carbossilico.



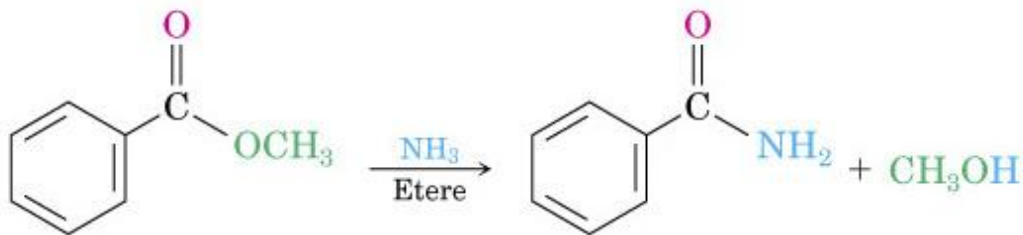
Idrolisi basica di trigliceridi: saponificazione



Grasso
(R=catene alifatiche C₁₁-C₁₉)

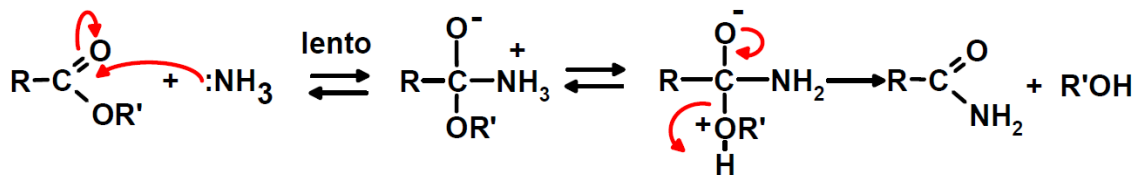
Trigliceride

Estere + ammina = ammido
amminolisi



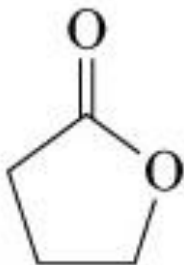
Metile benzoato

Benzammide



Esteri ciclici = lattoni

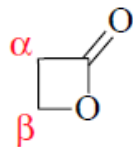
Esteri ciclici = lattoni



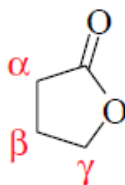
Butirrolattone

Nomenclatura dei lattoni

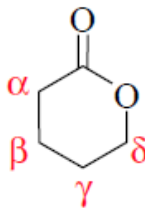
Dare il nome all'acido carbossilico, tagliare il suffisso **-ico**, e aggiungere **-olattone**.



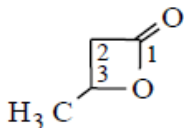
β -lattone
3-propionolattone
 β -propionolattone



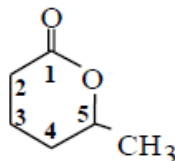
γ -lattone
4-butanolattone
 γ -butirolattone



δ -lattone
5-pentanolattone
 δ -valerolattone



3-butanolattone
 β -butirolattone



5-esanolattone
 δ -caprolattone

AMMIDI

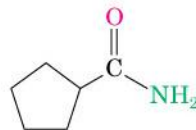
AMMIDI



Acetammide
(dall'acido acetico)



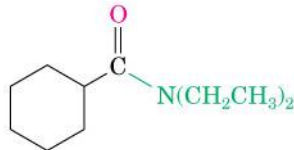
Esanammide
(dall'acido esanoico)



Ciclopentancarbossammide
(dall'acido ciclopentancarbossilico)



N-Metilpropanammide

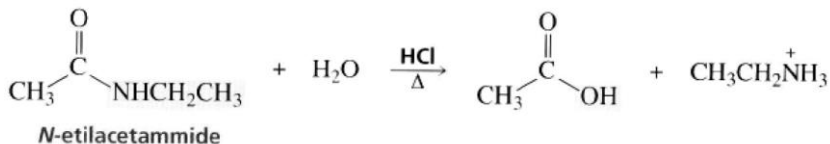
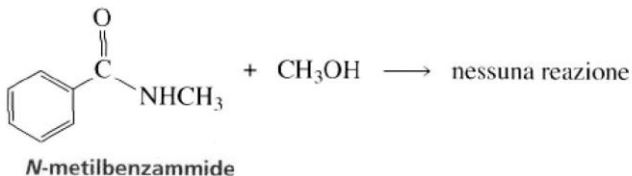
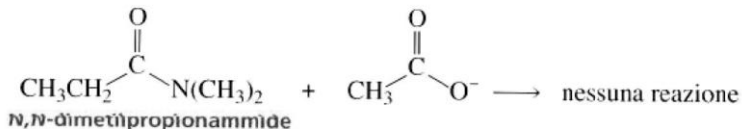
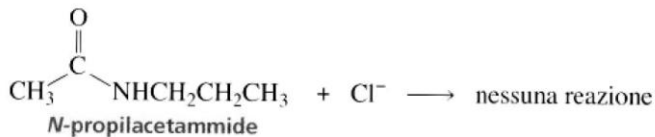


N,N-Dietilcicloesancarbossammide

IUPAC: *N*-alchilalcanammide
comune: acido -ico + ammido

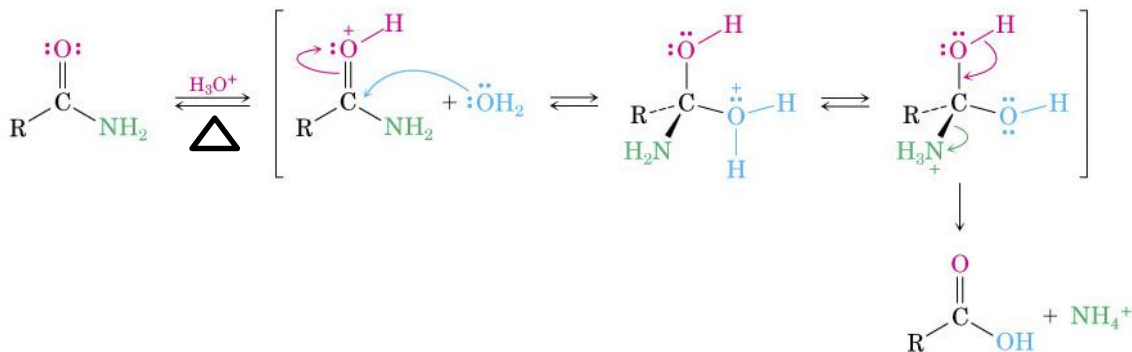
AMMIDI

- Le ammidi sono poco reattive



Idrolisi di ammidi

Idrolisi acida

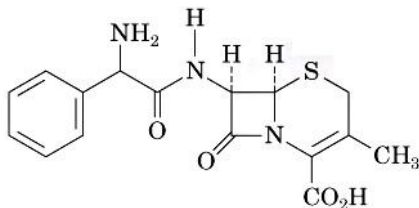


Il legame ammidico è meno reattivo rispetto al legame estereo. Le ammidi subiscono idrolisi solo in condizioni molto drastiche: per es. HCl soluzione acquosa concentrata e alta temperatura

Ammidi cicliche = lattami

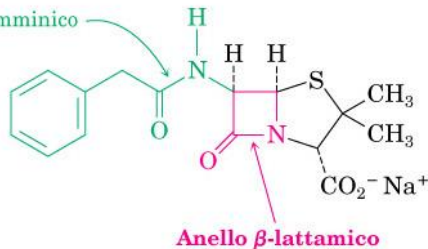


Colonia di muffa *Penicillium* in una capsula di Petri.



Cefalexina
(una cefalosporina)

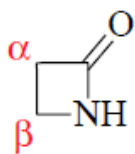
Sostituente acilamminico



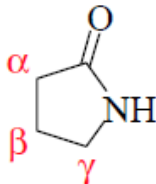
Benzilpenicillina
(Penicillina G)

D. Ammidi cicliche o lattami

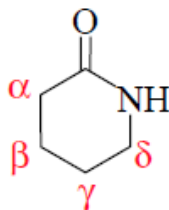
Dare il nome all'acido carbossilico, tagliare il suffisso **-ico**, e aggiungere **-olattame**.



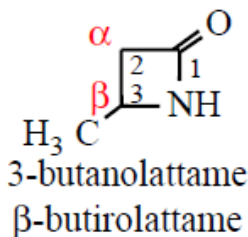
β -lattame
 β -propionolattame



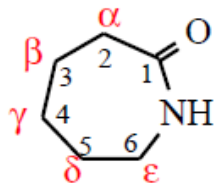
γ -lattame
 γ -butirolattame



δ -lattame
 δ -pentanolattame

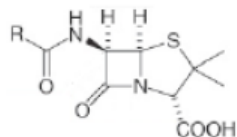


β -butirolattame
3-butanolattame

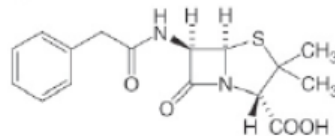


ϵ -caprolattame
6- ϵ anolattame

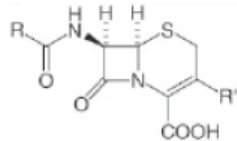
Lattami



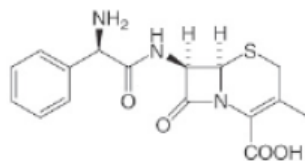
penicilline



penicillina G



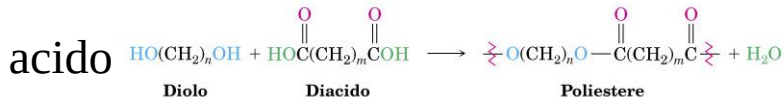
cefalosporine



cefalexina

**Polimeri ottenibili mediante
crescita a stadi:
poliesteri e poliammidi**

Policondensazioni per la sintesi di poliesteri a partire da:



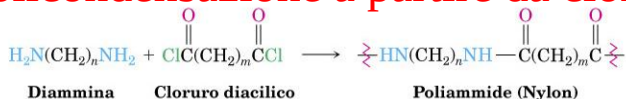
Il **polietilentereftalato** (abbreviato **PET**, **PETE**, **PETP** o **PET-P**) è un polimero termoplastico facente parte della famiglia dei poliesteri.

È molto stabile a temperatura ambiente e si decompone alla temperatura di 450 °C.

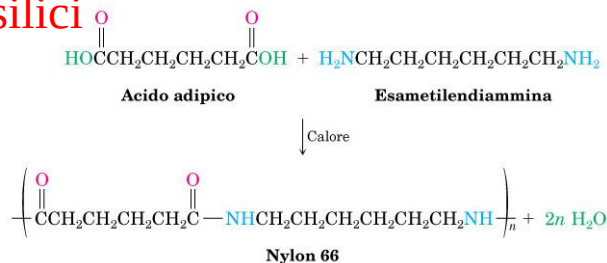
termoplastici,
processabili a caldo;

Polimeri ottenibili mediante crescita a stadi: poliammidi

Policondensazione a partire da cloruri acilici

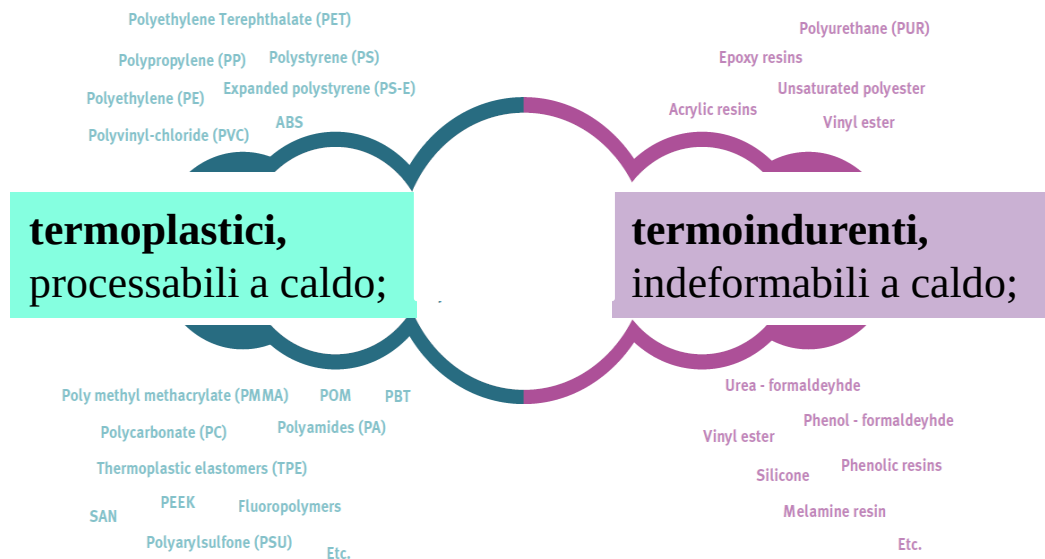
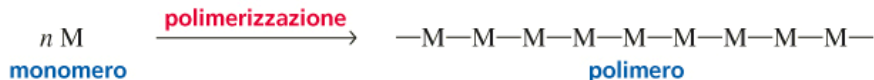


Policondensazione a partire dagli acidi carbossilici



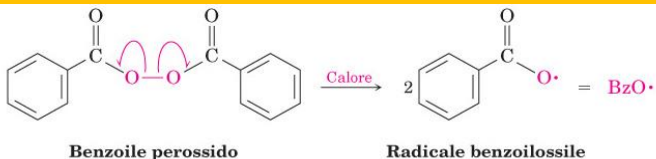
termoplastici,
processabili a caldo;

Polimeri organici sintetici



Gli alcheni come monomeri per la produzione di poliolefine, polimeri ottenuti tramite polimerizzazione radicalica (per es. polietilene)

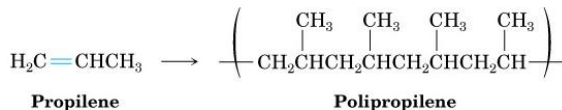
Iniziatore radicalico. E' la fonte di radicali liberi necessaria per avviare la polimerizzazione delle molecole presenti nella miscela di reazione.



Il polietilene venne sintetizzato industrialmente intorno al 1930

**termoplastici,
processabili a caldo;**

Polipropilene



Il [polipropilene](#), nasce dalla collaborazione dei chimici [Ziegler e Natta](#), che nel 1954 ottennero il un nuovo processo catalitico per il quale vinsero il [premio Nobel per la chimica](#) nel 1963.

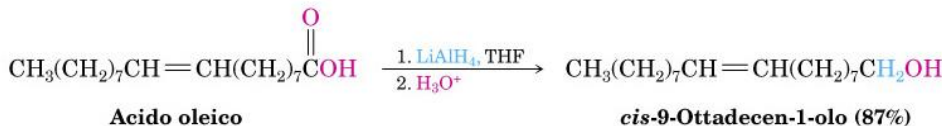
Il polipropilene venne per la prima volta prodotto industrialmente e commercializzato nel [1957](#) dall'azienda Montecatini nello stabilimento di Ferrara, con il nome commerciale di Moplen.

A partire dagli anni '60, è stato proprio il polipropilene ad avere la maggiore diffusione, superando per produzione le poliolefine precedentemente scoperte e guidando l'espansione dell'utilizzo delle poliolefine, che dal 20% del 1950 passarono a coprire il 60% dell'intera produzione di materie plastiche già nel 1995.

Lo sviluppo delle tecnologie di produzione delle poliolefine è fortemente legato a quello dei sistemi di catalizzazione necessari per una resa ottimale del processo.

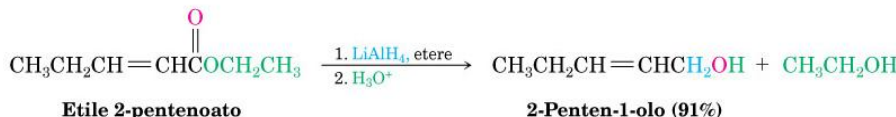
Riduzioni dei gruppi acili mediante idruro di litio e alluminio

Acido
carbossilico



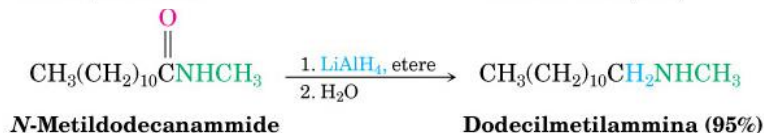
Alcol

Estere



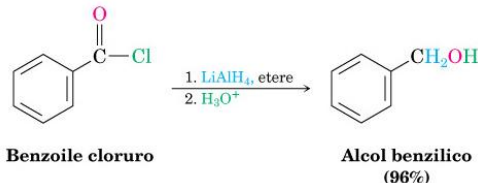
Alcol

Ammide



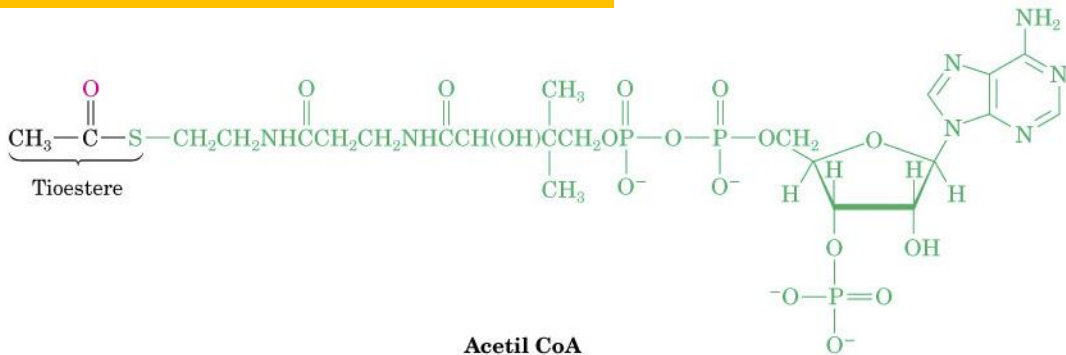
Ammine

Cloruro
acilico



Alcol

Tioesteri: importanza biologica



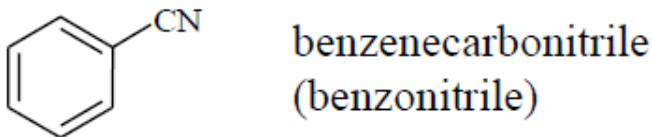
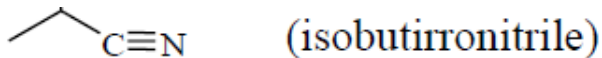
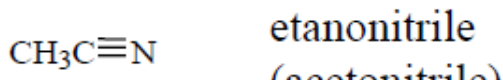
Donatore di gruppi acili

Nitrili:

Pur non avendo il gruppo acilico subiscono sostituzione nucleofila con meccanismo simile

IUPAC: alcanonitrile

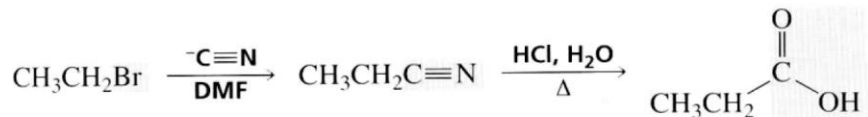
comune: nome dell'acido -ico + onitrile



Nitrili: sintesi

Sn2

Usando sali dello ione cianuro



Nitrili: reattività

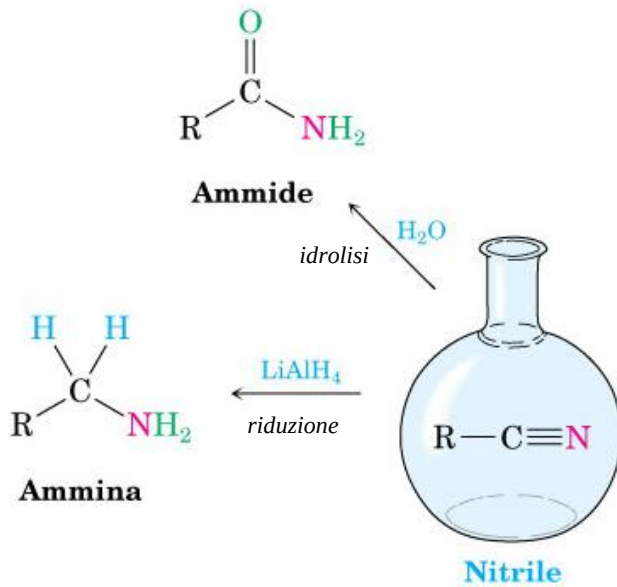


FIGURA 20.4 MECCANISMO:
L'idrolisi basica di un nitrile fornisce prima un'ammide, che viene poi idrolizzata ad anione carbossilato.

Meccanismo
dell'idrolisi
basica dei
nitrili: non è in
programma

L'attacco della prima
mole di OH^-
porta ad una
ammide.

L'attacco della
seconda mole di OH^-
porta al **carbossilato**

L'addizione nucleofila dello ione idrossido al triplo legame CN dà come prodotto un anione imminico.

La protonazione dell'anione imminico da parte di una molecola di acqua fornisce un'idrossiimmina e rigenera il catalizzatore basico.

Il doppio legame tautomerizza per dare un'ammide, con una reazione simile alla tautomerizzazione di un enolo a chetone.

L'addizione nucleofila di uno ione idrossido al gruppo carbonile dell'ammide fornisce uno ione alcossido intermedio ibridizzato sp^3 ...

....che viene deprotonato dalla base per dare il dianione.

L'espulsione di NH_2^- come gruppo uscente genera quindi l'anione carbossilato.

