

Composti carbonilici

Acidi carbossilici

Acidi carbossilici: nomenclatura

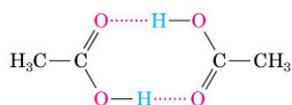
alcano -> acido alcanico



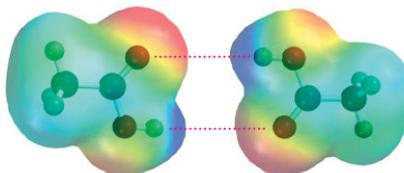
Acidi carbossilici: proprietà

Il gruppo carbossilico ha caratteristiche comuni ai chetoni (C=O) e agli alcoli (OH)

Si trovano generalmente come dimeri ciclici a causa dei legami a idrogeno

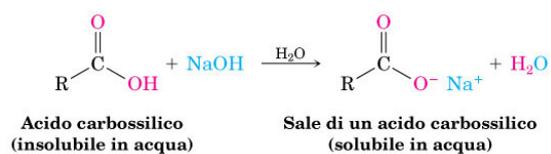


Dimero dell'acido acetico



Acidi carbossilici: proprietà

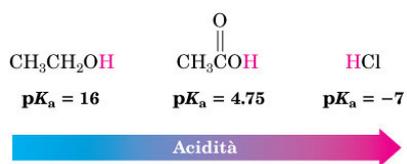
sono acidi e formano sali solubili in acqua (l'acido con più di 6 atomi di C è poco solubile)



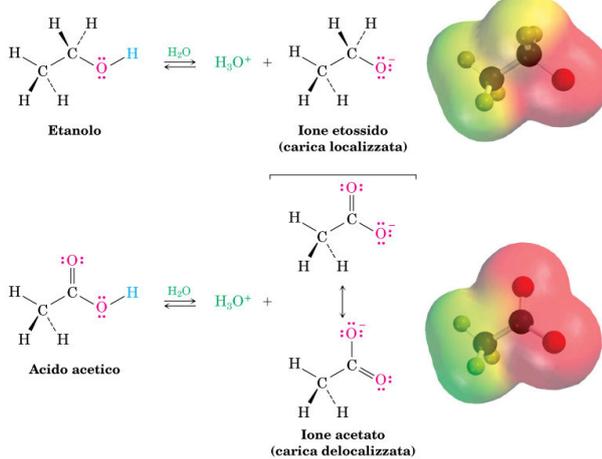
$$K_a = \frac{[\text{RCO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{RCO}_2\text{H}]} \quad \text{e} \quad \text{p}K_a = -\log K_a$$

K_a circa 10^{-5}

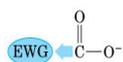
Acidi carbossilici: proprietà



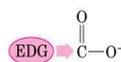
La carica di uno ione alcossido è localizzata su di un solo atomo di ossigeno ed è meno stabile, mentre nello ione carbossilato la carica è delocalizzata su entrambi gli atomi di ossigeno da due forme di risonanza ed è quindi molto più stabile.



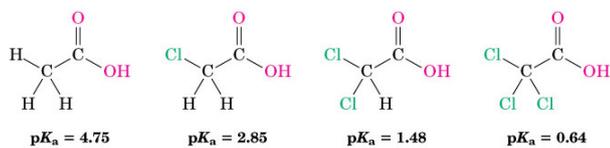
Acidi carbossilici: proprietà



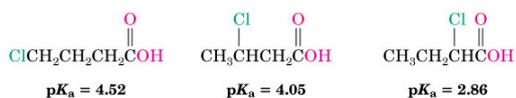
Gruppo elettron-attrattore
 stabilizza il carbossilato
 aumentando l'acidità



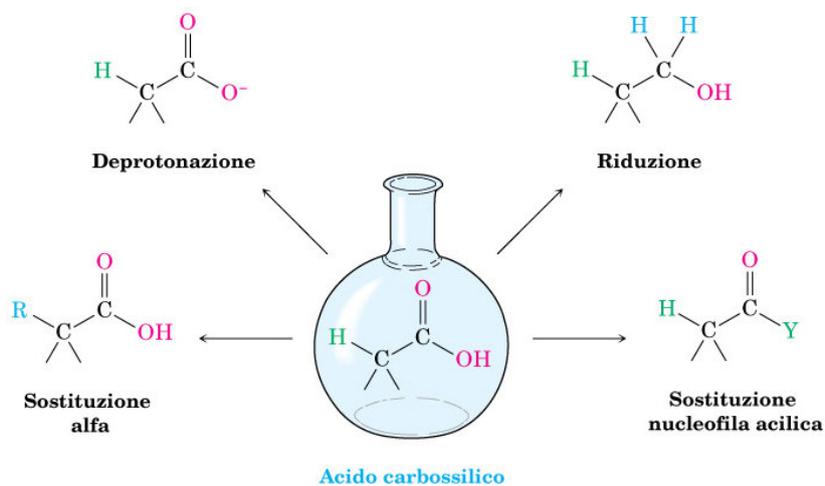
Gruppo elettron-donatore
 destabilizza il carbossilato
 diminuendo l'acidità



Acido più debole Acido più forte

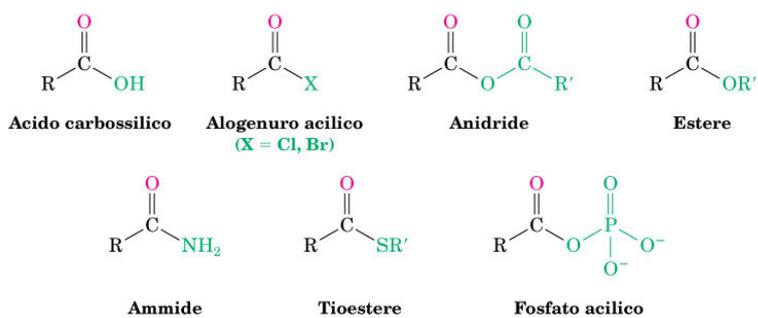


Acidi carbossilici: reattività



Derivati degli acidi carbossilici

Il gruppo acilico è legato ad un atomo elettronegativo



Hanno un comportamento chimico simile, dominato da un'unica reazione generale: la **sostituzione nucleofila acilica**

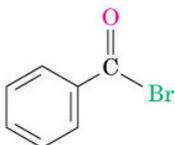


Alogenuri acilici: nomenclatura

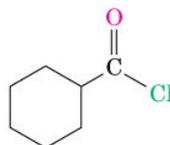
RCOX



Acetile cloruro
(dall'acido acetico)



Benzoile bromuro
(dall'acido benzoico)

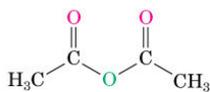


Cicloesanocarbonile cloruro
(dall'acido cicloesancarbossilico)

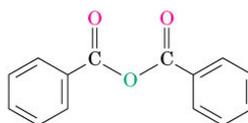
Anidridi: nomenclatura

RCO₂COR'

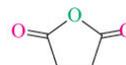
Anidridi simmetriche



Anidride acetica

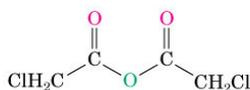


Anidride benzoica



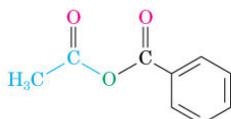
Anidride succinica

Anidridi simmetriche da acidi monocarbossilici sostituiti



Anidride bis(cloroacetica)

Anidridi miste



Anidride acetico benzoica
ordine alfabetico

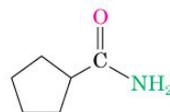
Ammidi: nomenclatura



Acetammide
(dall'acido acetico)



Esanammide
(dall'acido esanoico)

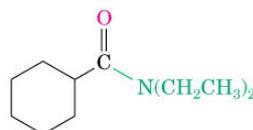


Ciclopentancarbossammide
(dall'acido ciclopentancarbossilico)

Ammidi sostituite



N-Metilpropanammide



N,N-Dietilcicloesancarbossammide

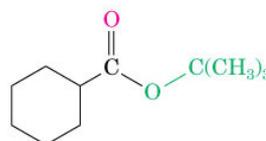
Esteri: nomenclatura



Etile acetato
(estere etilico
dell'acido acetico)



Dimetil malonato
(estere metilico
dell'acido malonico)



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

Derivati degli acidi carbossilici

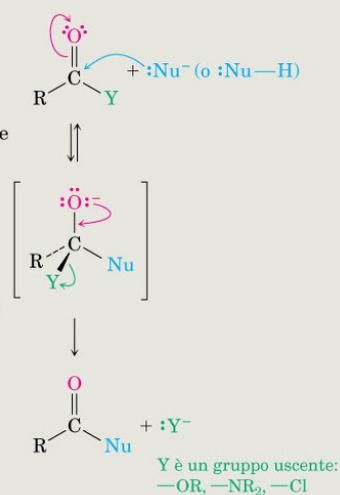
Acido carbossilico	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	acido -ico (acido carbossilico)
Alogenuro acilico	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{X}$	-ile alogenuro (-carbonile alogenuro)
Anidride	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}'$	anidride
Ammide	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$	-amide (-carbossammide)
Estere	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}'$	-ato (-carbossilato)

Sostituzione nucleofila acilica

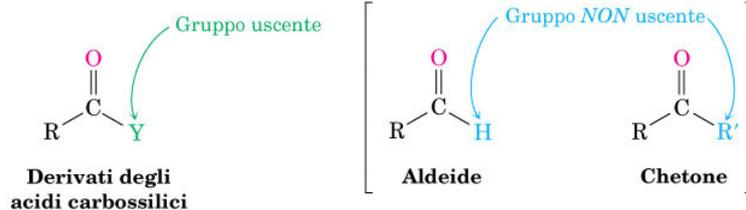
MECCANISMO:
Meccanismo generale di una reazione di sostituzione nucleofila acilica.

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, generando come prodotto un nuovo composto carbonilico.



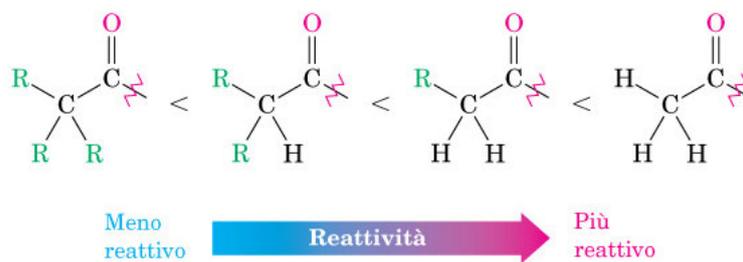
Sostituzione nucleofila acilica



L'attacco nucleofilo ha un esito diverso che per aldeidi e chetoni

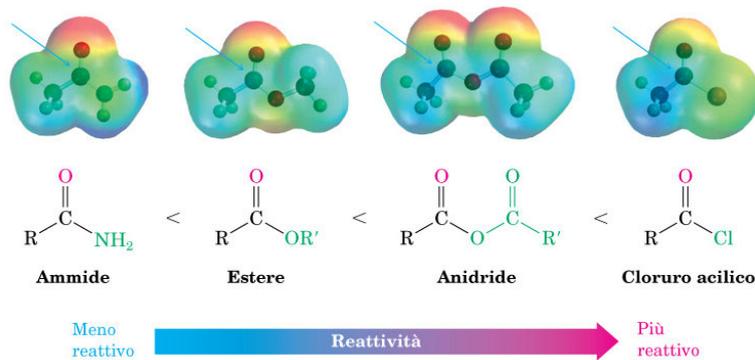
Sostituzione nucleofila acilica

Alla velocità di reazione contribuiscono fattori sterici ...



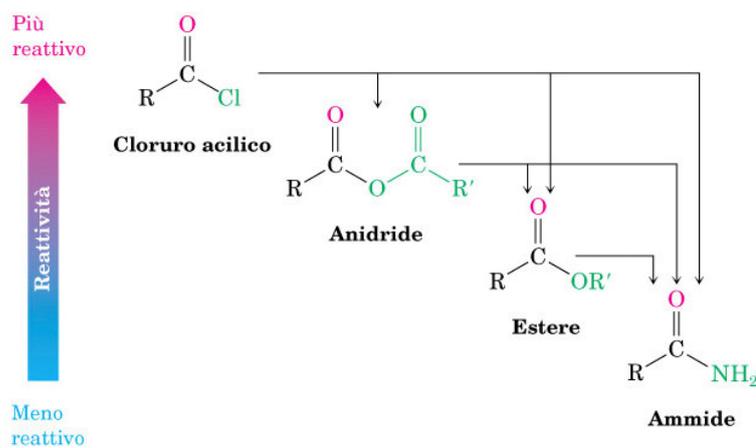
Sostituzione nucleofila acilica

... e fattori elettronici



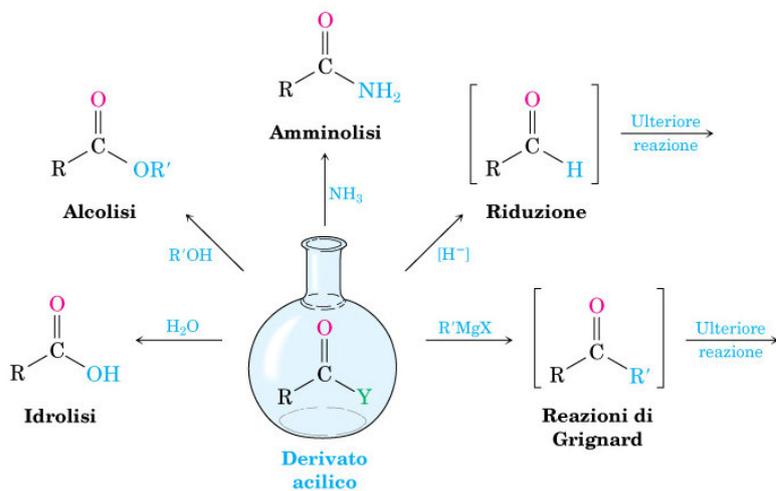
Sostituzione nucleofila acilica

Interconversione di derivati degli acidi carbossilici. Un derivato acilico più reattivo può essere convertito in uno meno reattivo, ma non vale il contrario.



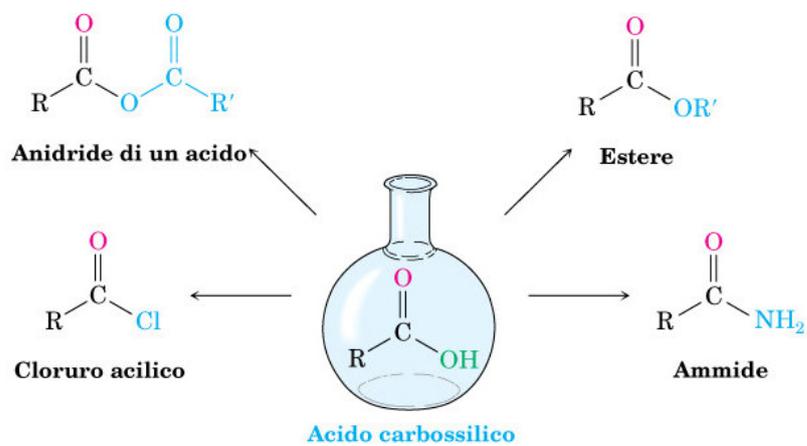
Sostituzione nucleofila acilica

Alcune reazioni generali dei derivati degli acidi carbossilici.



Acidi carbossilici

Alcune reazioni di sostituzione acilica degli acidi carbossilici.



Reagiscono se catalizzati p.es. da acidi forti o altro

Acidi carbossilici

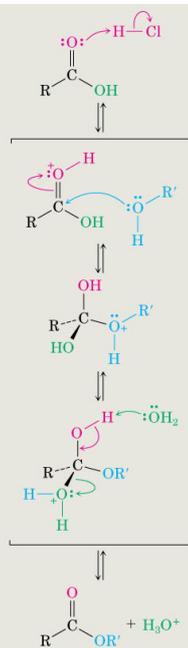
MECCANISMO:
L'esterificazione di Fischer. La reazione è una sostituzione nucleofila acilica acido-catalizzata di un acido carbossilico.

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

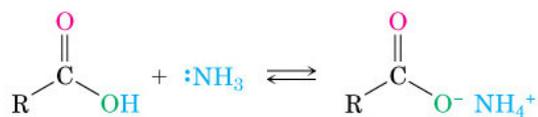
...nei confronti dell'attacco nucleofilo da parte dell'alcol, dando origine a un intermedio tetraedrico.

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.



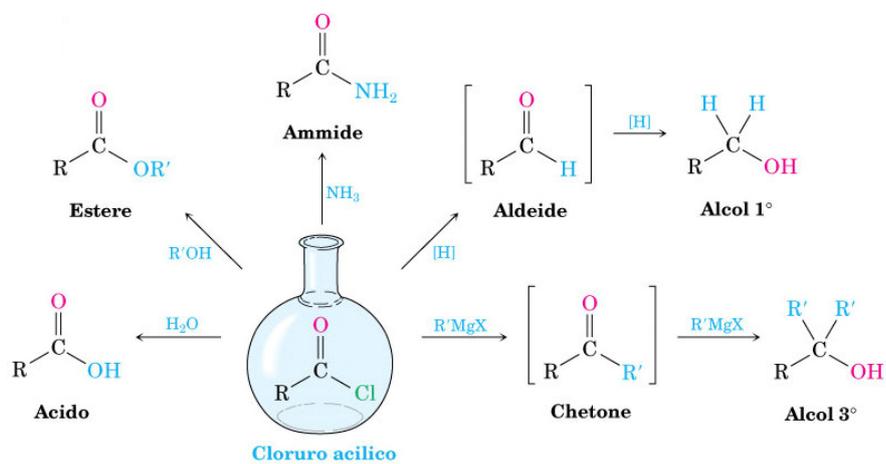
Acidi carbossilici



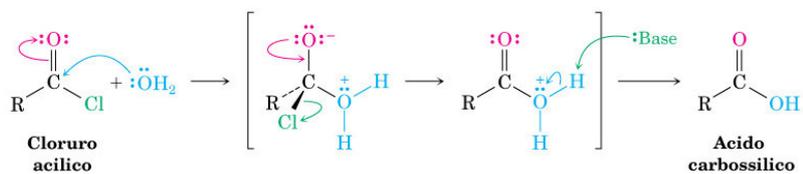
La sostituzione nucleofila acilica con ammine non avviene perché si instaurano equilibri acido-base

Alogenuri acilici

Alcune reazioni di sostituzione nucleofila acilica cui danno luogo i cloruri acilici.



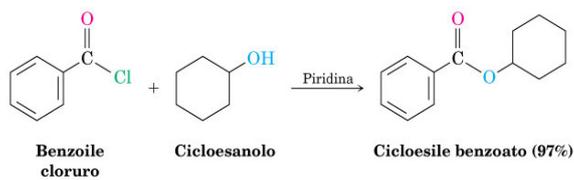
Alogenuri acilici



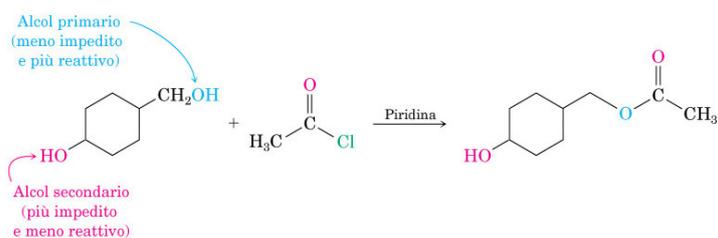
Idrolisi

poichè si forma HCl viene normalmente aggiunta una base come piridina che sottragga acido e impedisca di formare reazioni secondarie

Alogenuri acilici



alcolisi

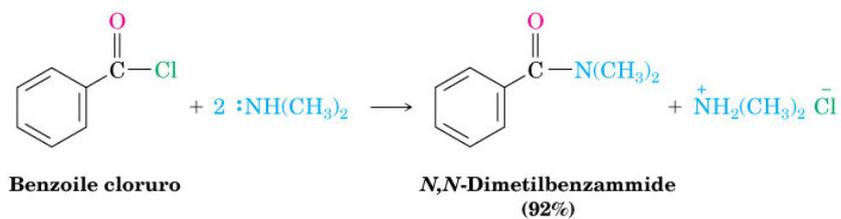
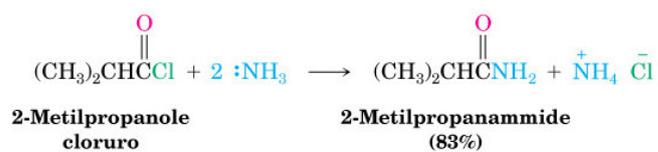


Impedimenti sterici influiscono sulla velocità di reazione e possono essere sfruttati in sintesi complesse

Alogenuri acilici

amminolisi

avviene con ammine primarie e secondarie ma non terziarie



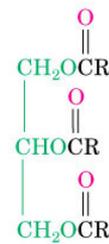
Esteri



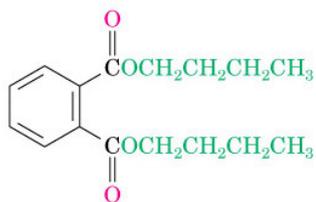
Metil butanoato
(essenza di ananas)



Isopentile acetato
(banana)



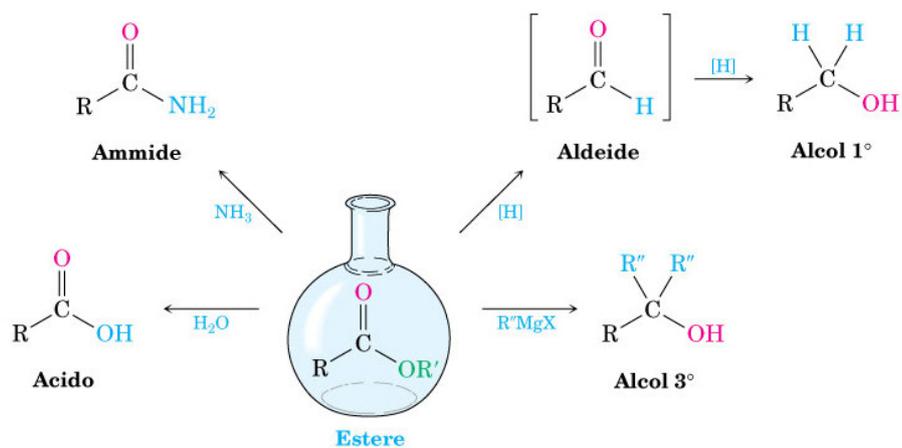
Un grasso
(R = catene C₁₁₋₁₇)



Butile ftalato (plastificante)

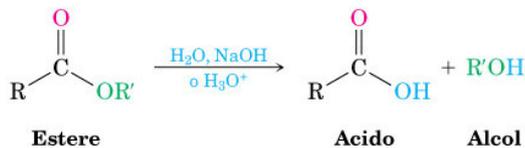
Esteri

Alcune reazioni degli esteri.

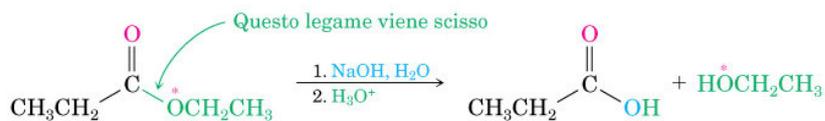


Esteri

Gli esteri vengono idrolizzati ad acidi carbossilici in ambiente acquoso acido e basico



L'idrolisi con base è detta **saponificazione**



meccanismo evidenziato da esperimenti di marcatura isotopica

Esteri

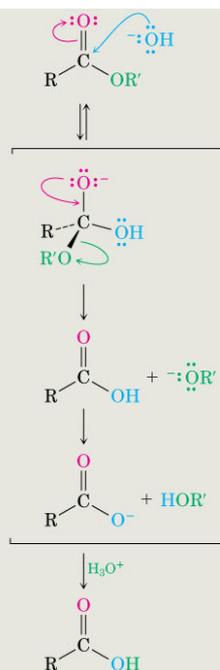
MECCANISMO:
idrolisi degli esteri indotta dalle basi (saponificazione).

L'addizione nucleofila dello ione ossidrilico 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.

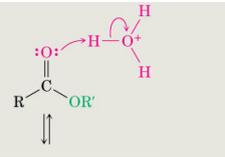
La protonazione dello ione carbossilato per aggiunta di un acido nella soluzione acquosa in un passaggio successivo genera l'acido carbossilico.



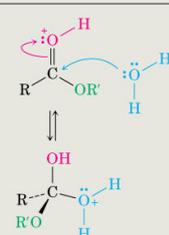
Esteri

MECCANISMO:
Idrolisi degli esteri acido-catalizzata. La reazione diretta è un'idrolisi, quella inversa è un'esterificazione di Fischer

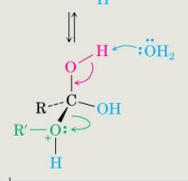
La protonazione attiva il carbonile...



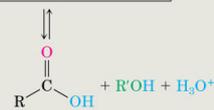
...nei confronti dell'attacco nucleofilo da parte dell'acqua, che produce un intermedio tetraedrico.



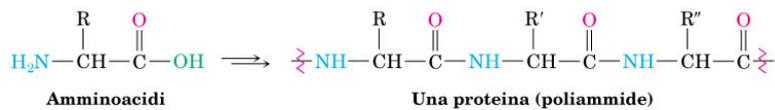
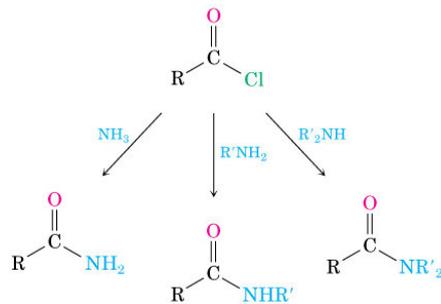
Il trasferimento di un protone trasforma OR' in un buon gruppo uscente.



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



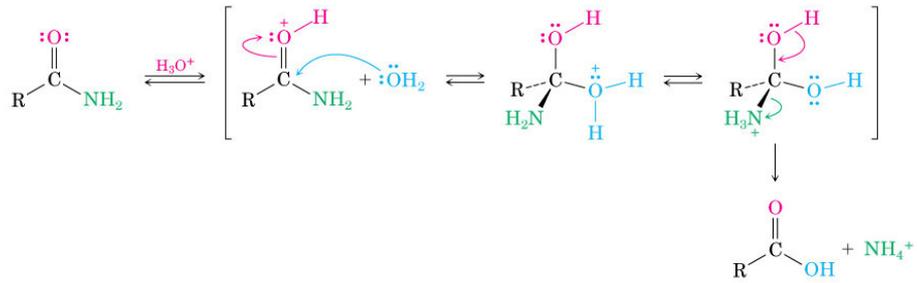
Ammidi



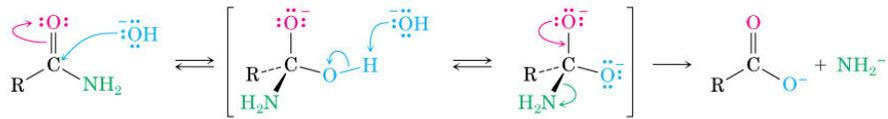
Il legame ammidico, assai stabile, funge da unità fondamentale delle proteine

Ammidi

Idrolisi acida

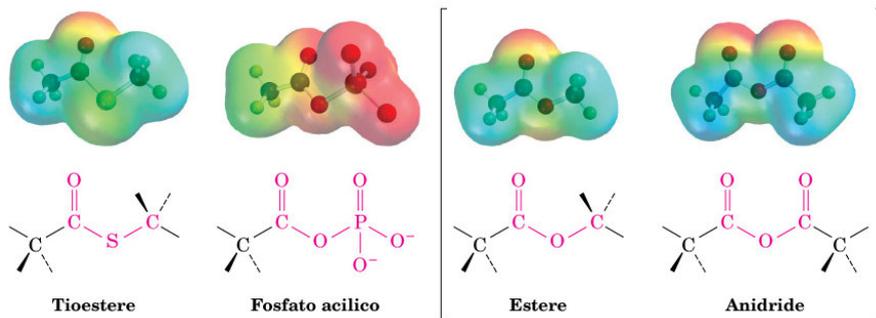


Idrolisi basica



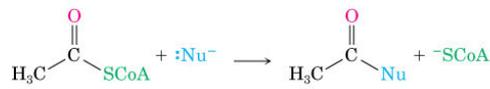
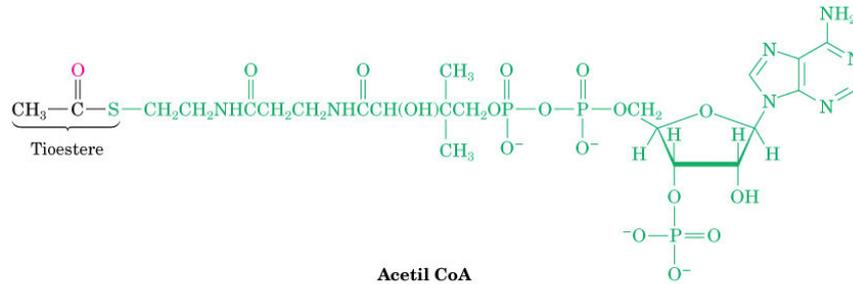
L'idrolisi richiede condizioni piuttosto forti

Tioesteri e fosfati acilici



comune in biologia
reattività intermedia tra esteri e anidridi

Tioesteri e fosfati acilici

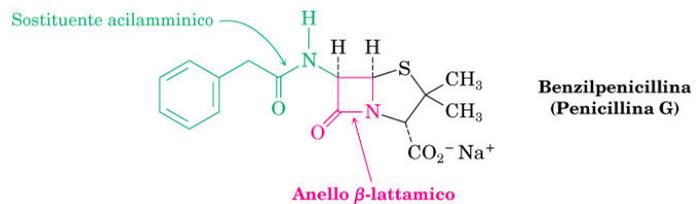
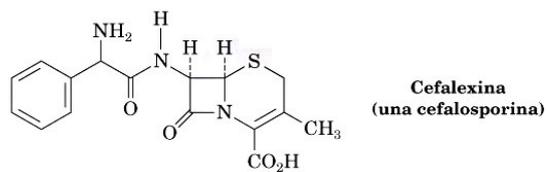


La natura se ne serve come reagente acilante nelle reazioni di sostituzione nucleofila acilica

Antibiotici β -lattamici



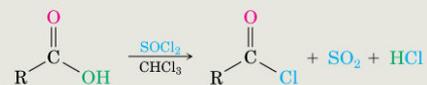
Colonia di muffa *Penicillium* in una capsula di Petri.



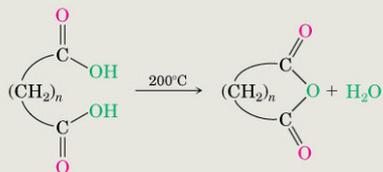
L'anello tensionato funge da inibitore della transpeptidasi batterica indebolendo la parete cellulare

1. Reazioni degli acidi carbossilici (Paragrafo 21.3)

(a) Trasformazione in cloruri acilici

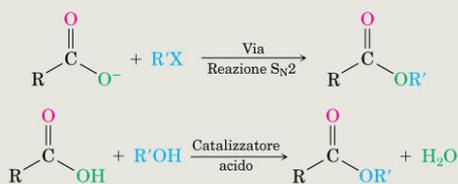


(b) Trasformazione in anidridi cicliche



dove $n = 2$ o 3

(c) Trasformazione in esteri



2. Reazioni dei cloruri acilici (Paragrafo 21.4)

(a) Idrolisi ad acidi



(b) Alcolisi ad esteri



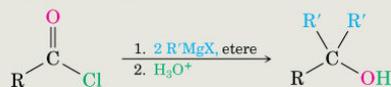
(c) Amminolisi ad ammidi



(d) Riduzione ad alcoli primari



(e) Reazione di Grignard ad alcoli terziari

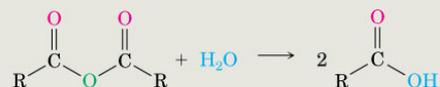


(f) Reazione di Gilman a chetoni



3. Reazioni delle anidridi (Paragrafo 21.5)

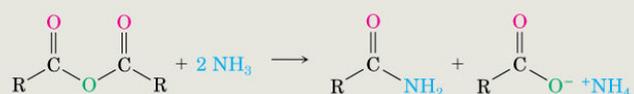
(a) Idrolisi ad acidi



(b) Alcolisi ad esteri



(c) Amminolisi ad ammidi

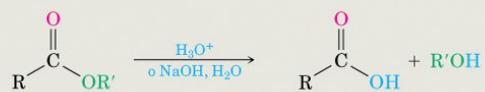


(d) Riduzione ad alcoli primari



4. Reazioni degli esteri e dei lattoni (Paragrafo 21.6)

(a) Idrolisi ad acidi



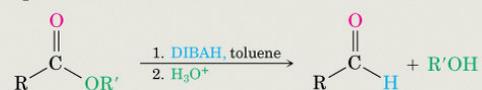
(b) Amminolisi ad ammidi



(c) Riduzione ad alcoli primari



(d) Riduzione parziale ad aldeidi

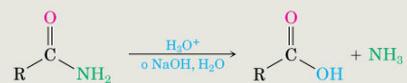


(e) Reazione di Grignard ad alcoli terziari

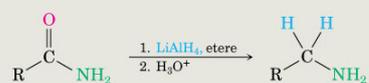


5. Reazioni delle ammidi e dei lattami

(a) Idrolisi ad acidi (Paragrafo 21.7)



(b) Riduzione ad ammine (Paragrafo 21.7)



(c) Disidratazione delle ammidi primarie a nitrili (Paragrafo 20.9)

