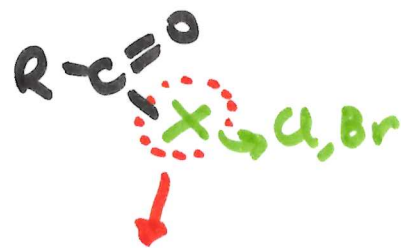


LA TENDENZA DI UN COMPOSTO CARBOSSILICO (ACIDO O DERIVATO) DI TRASFORMARSI, DIPENDE DALLA STABILITÀ RELATIVA RISPETTO AI PRODOTTI.

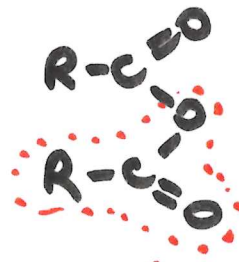
NUOVO COMPOSTO CARBOSSILICO
GRUPPO γ → GRUPPO USCENTE

DERIVATO CARBOSSILICO
($R-C(=O)-Y$)

ALOGENURI ACILI



ANIDRIDI



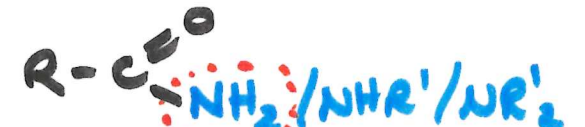
ACIDI CARBOSSILICI



ESTERI



AMMIDI



GRUPPO USCENTE RELATIVO (Y)

LONE ALOGENURO
 $X^- \rightarrow Cl^-, Br^-$

LONE CARBOSSILATO



LONE IDROSSIDO
 OH^-

LONE ALEATO
 $R'-O^-$

LONE AMMIDURO
 NH_2^-

IL GRUPPO USCENTE È TANTO + STABILE QUANTO MENO BASICO RISULTA

↳ TANTO + DEBOLE CHE BASE

↳ TANTO + FORTE È IL CORRISPONDENTE ACIDO CONIUGATO

HX
HCl, HBr
↓
 $pK_a \approx -7$

X^- È UNA BASE DEBOLISSIMA (NEUTRA)

$R-C(=O)-OH$
ACIDO CARBOSSILICO
↓
 $pK_a \approx 4-5$

$R-C(=O)-O^-$
È UNA BASE DEBOLE

H_2O
ACQUA
↓
 $pK_a \approx 14$

OH^-
È UNA BASE DI MEDIA FORTE

$R'-OH$
ALCOLO
↓
 $pK_a \approx 16$

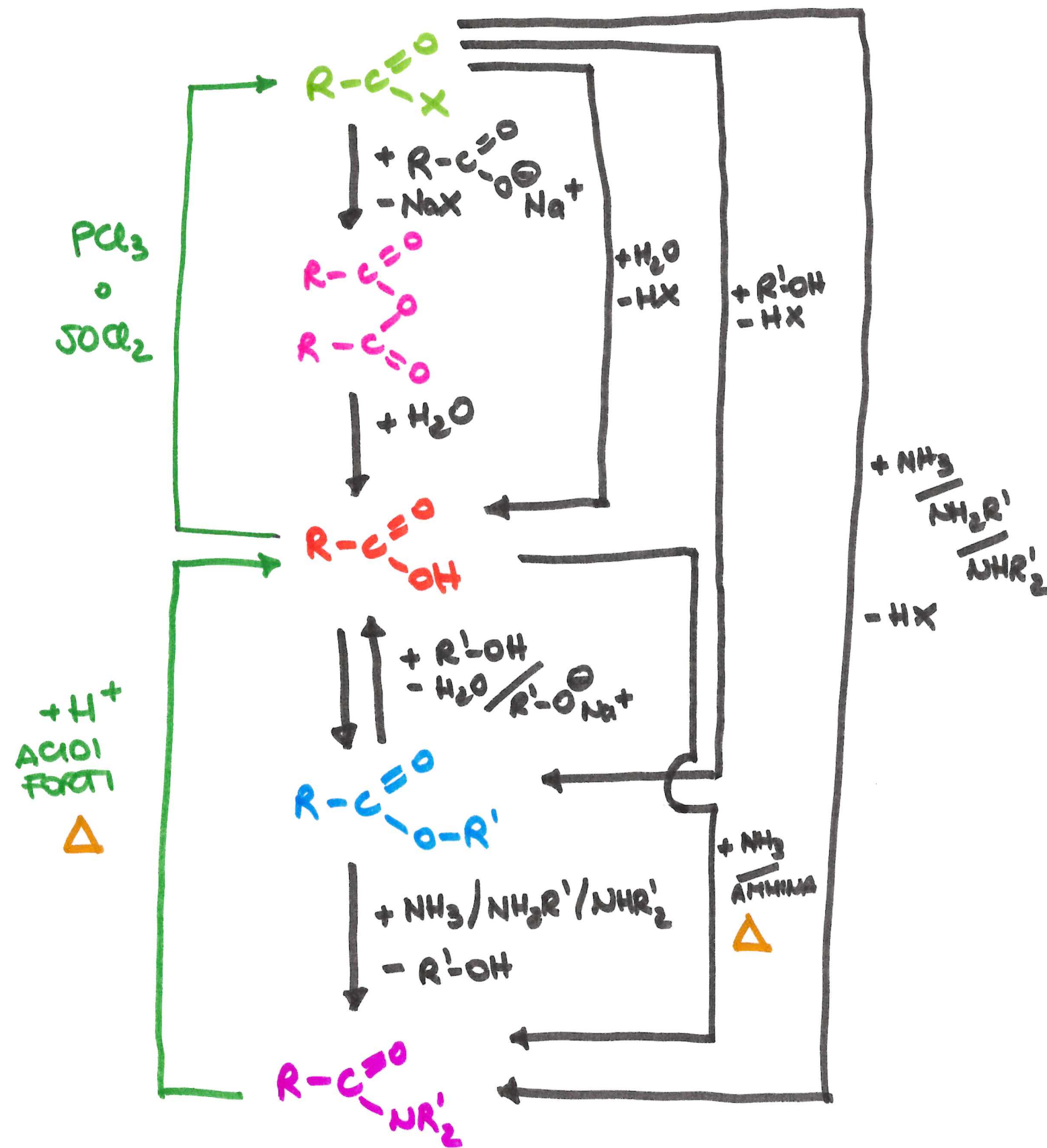
$R'-O^-$
È UNA BASE FORTE

NH_3
AMMONIACA
↓
 $pK_a \approx 38$

NH_2^-
È UNA BASE FORTESSIMA

STABILITÀ

PERTANTO I GRUPPI USCENTI + STABILI FAVORIRANNO LA REAZIONE DI ELIMINAZIONE E QUINDI PREVERRANNO DEI DERIVATI + REATTIVI NELLA REAZIONE DI SOSTITUZIONE NUCLEOFILA ACIDICA:



→ IN GENERALE È POSSIBILE PARTIRE DA UN QUALSIASI COMPOSTO E OTTENERNE UNO + IN BASSO (+STABILE) IN MODO DIRETTO E COMPLETO

↪ CON L'ECCEZIONE DI ACIDI CARBOSSICI ED ESTERI, I CUI GRUPPI USCENTI HANNO BASICITÀ E STABILITÀ SIMILE

→ SI AGGIUNGE UN COMPOSTO NEUTRO O CHE SIA CHE CONTENGA IL NUOVO GRUPPO γ ENTRANTE NELLA REAZIONE DI SOST.

→ IN GENERALE NON È FAVORITA ALCUNA REAZIONE CHE PORTI AD UN DERIVATO $\ominus$ STABILE, È POSSIBILE RICAVERE COMPOSTI -STABILI DA QUELLI + IN BASSO NELLO SCHEMA SE:

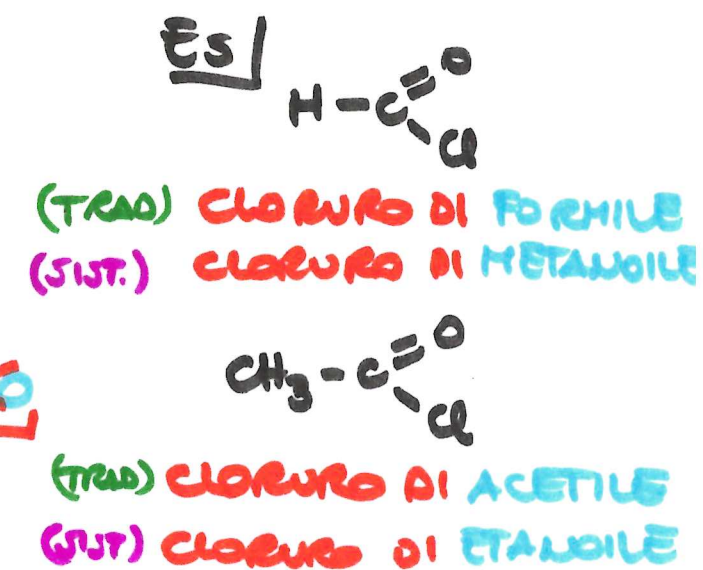
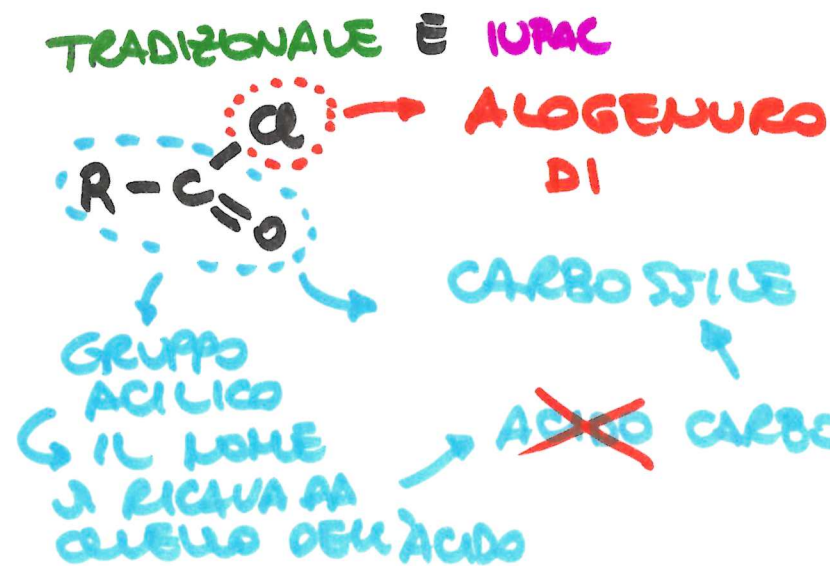
↪ INTRODUCENDO SPECIE CHIMICHE CHE ATTIVINO IL COMPOSTO, ED IL NUOVO GRUPPO USCENTE RISULTI + FAVORITO ALL'ELIMINAZIONE

↪ UTILIZZANDO UN NUCLEOFILO IN UNA FORMA + REATTIVA (BASE + FORTE) (ES. SAPONIFICAZIONE)

↪ FORNENDO ENERGIA (CALORE).

ALOGENURI ACILICI

→ NOMENCLATURA:



→ REATIVITÀ:

SONO OTTIMI COMPOSTI DI PARTENZA PER PRODURRE TUTTI GLI ALTRI DERIVATI CARBOSSILICI PER REAZIONE DI SOST. NUCLEOFILA ACILICA COMPLETA (IRREVERSIBILE). LE REAZIONI + IMPORTANTI SONO:

→ IDROLISI: REAZIONE CON H_2O PER OTTENERE L'ACIDO CARBOSSILICO CORRISPONDENTE.

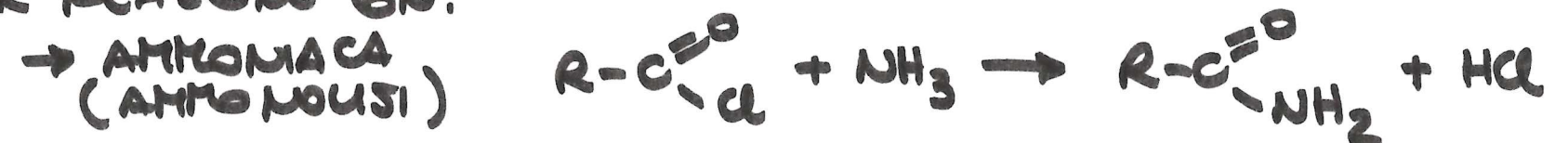


→ ESTERIFICAZIONE: CONSENTE DI OTTENERE ESTERI A PARTIRE DAI CORRISPONDENTI ALCOH.

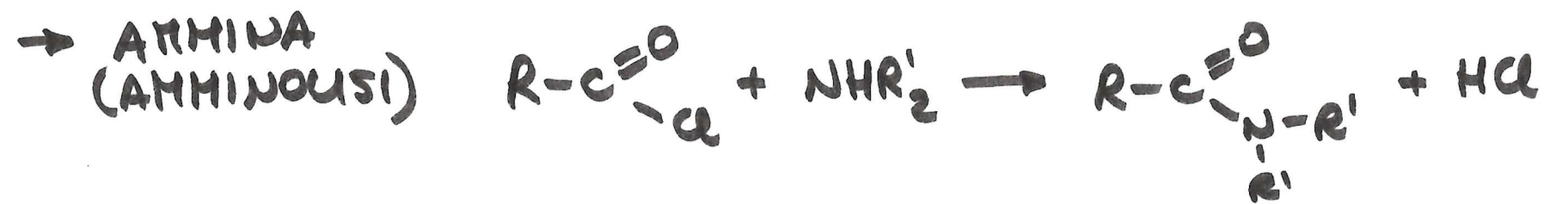


* IN GENERE SI UTILIZZA UNA BASE (ES. CO_3^{2-} O PIRIDINA) PER SALTIFICARE L'ACIDO CLORIDRICO GENERATO, NEUTRALIZZANDOLO.

→ AMMONOLISI + AMMINOLISI: CONSENTE DI RICAVALRE AMMIDI PER REAZIONE CON:



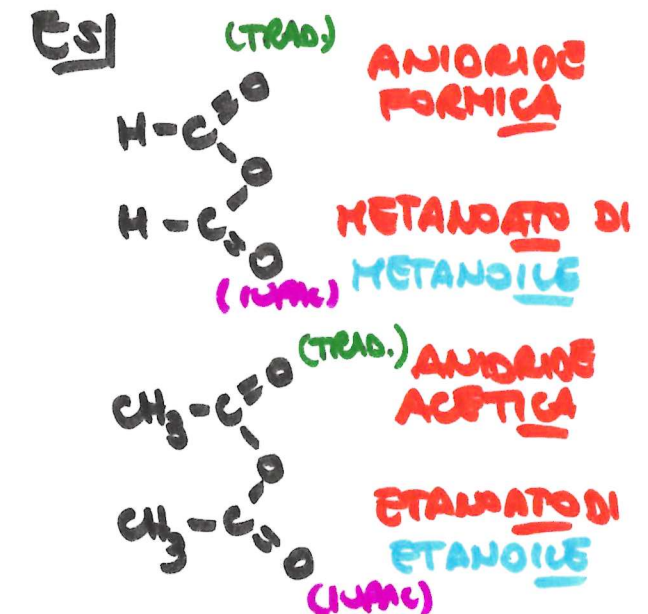
UTILIZZANDO UN ECCESSO DI BASE (NH_3) PER NEUTRALIZZARE L'ACIDO FORMATO.



CON UN ECCESSO DI AMMINA COME BASE.

ANIDRIDI CARBOSSICHE

→ NOMENCLATURA:



NOTA: LA REATTIVITA' E' SIMILE A QUELLA DEGLI ALOGENURI
DANNO: → IDROLISI
→ ESTERIFICAZ.
→ AMMINOLISI
→ AMMINOLISI

NELLA NOMENCLATURA TRADIZIONALE E + COMUNE SI NOMINANO COME
ANIDRIDE CARBOSSICA
← DAL NOME DELL'ACIDO CORRISPONDENTE

ACIDI CARBOSSICI

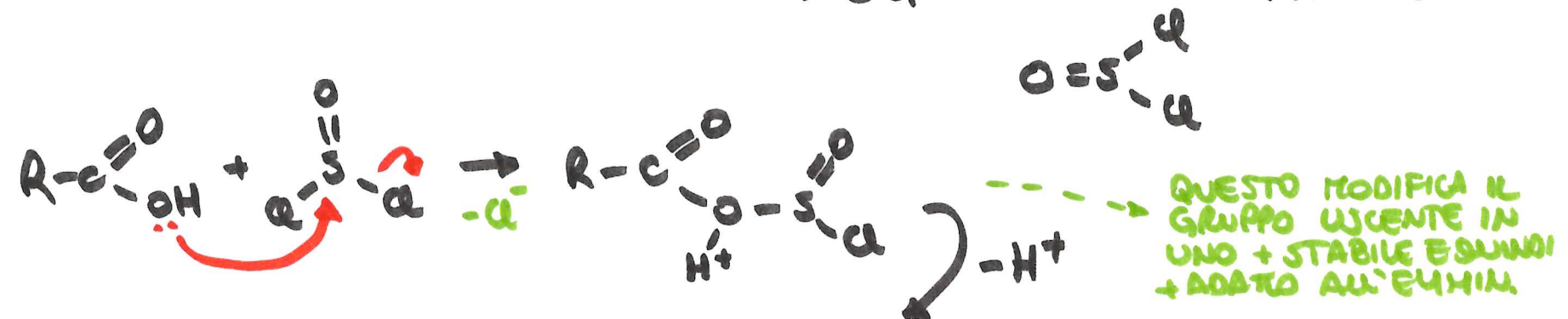
→ REATTIVITA':

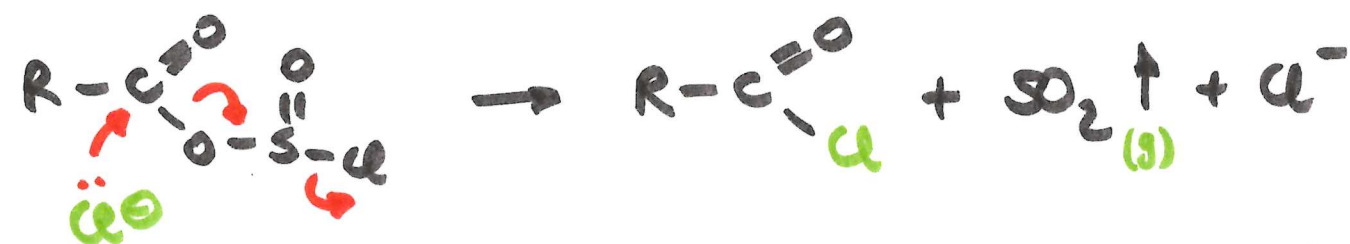
NOTA: LA NOMENCLAT. DEGLI ACIDI E' STATA GIU' TRATTATA NELLA LEZ. PRECEDENTE

GLI ACIDI CARBOSSICI POSSONO FORMARE GLI ALTRI DERIVATI, MA SE MENO STABILI, ATTRAVERSO L'USO DI REAGENTI CHE LI RENDANO + REATTIVI.
DA ESSI SI POSSONO INVECE RICAUARE I DERIVATI + STABILI IN REAZIONI COMPLETE (AMMIDI) O DI EQUILIBRIO (ESTERI).

→ SINTESI DI ALOGENURI ACIDICI

IN GENERE SI FA REAGIRE L'ACIDO CON REAGENTI (ALOGENURI) DI ELEMENTI CON FORTE TENDENZA A LEGARE L'OSSIGENO (P o S).
← Es. CLORURO DI TIONILE

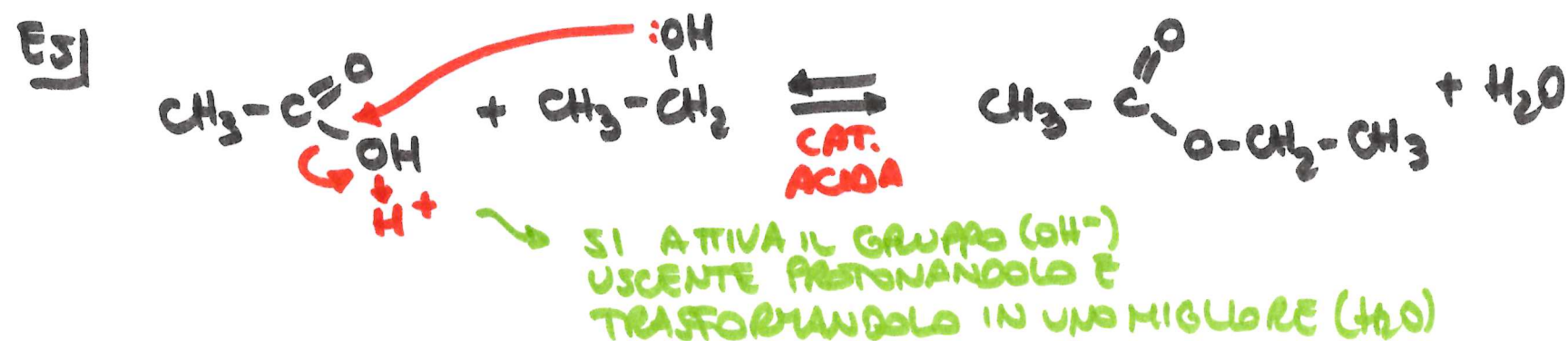




LA FORMAZIONE DI PRODOTTI GASSOSI FAVORISCE LO SPOSTAMENTO DELLA REAZIONE VERSO IL PRODOTTO DESIDERATO.

→ ESTERIFICAZIONE DI FISCHER (O DIRETTA)

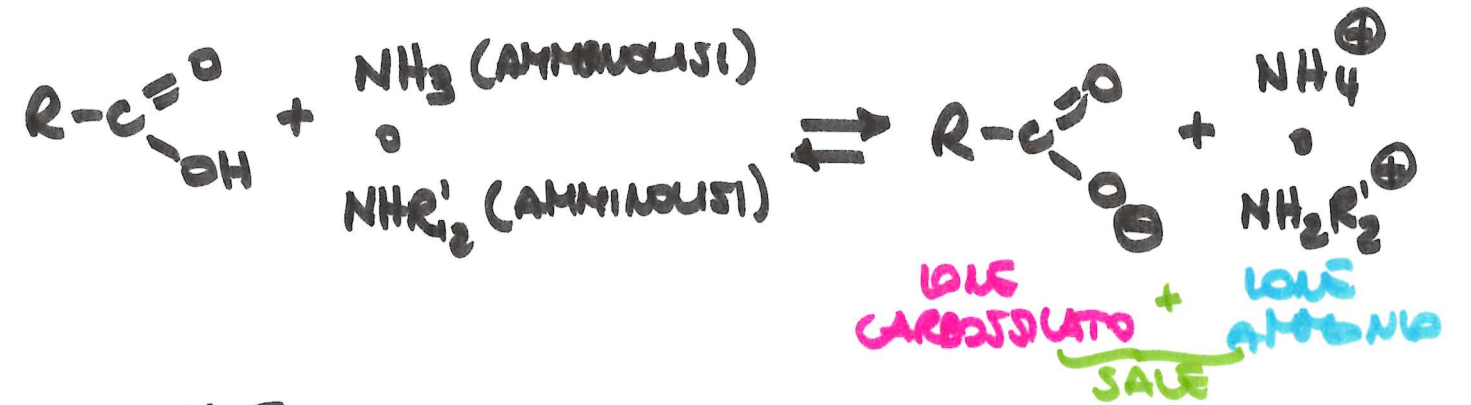
È LA REAZIONE DI FORMAZIONE DI UN ESTERE A PARTIRE DALL'ACIDO; ESSENDO UNA REAZIONE DI EQUILIBRIO RICHIEDE CATALISI (ACIDA) E LA RIMOZIONE (ANIDRIFICAZIONE/DISTILLAZIONE) DEL PRODOTTO DI ELIMINAZIONE (H_2O).



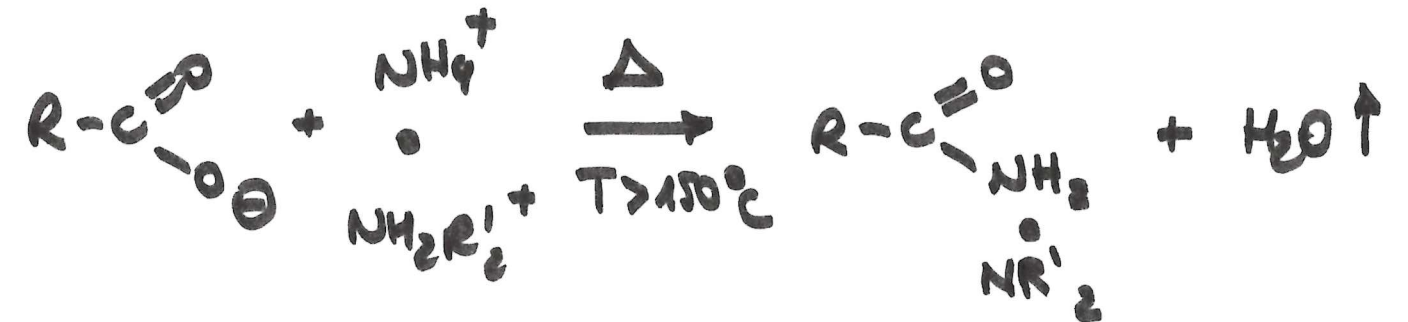
LA CATALISI BASICA DOVREBBE CONSENTIRE DI OTTENERE, IN PICCOLA QUANTITÀ, L'ALCOATO DALL'ALCOLO, RENDENDOLO UNA BASE ED UN NUCLEOFILO + FORTE, MA POICHÉ IL REAGENTE (ACIDO CARBOSSILICO) È UN ACIDO + FORTE TENDEREbbe A NEUTRALIZZARE L'ALCOATO.

→ AMMONIACALI + AMMINICI

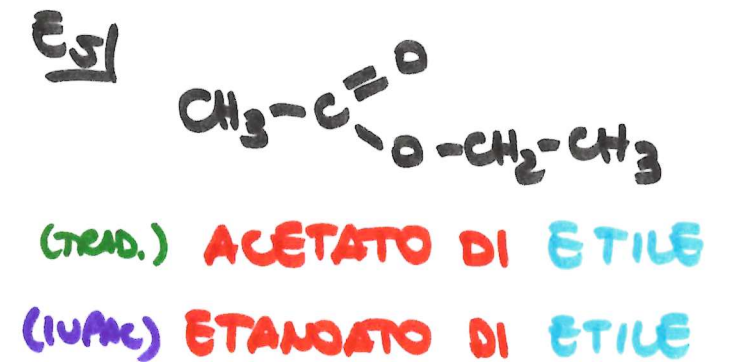
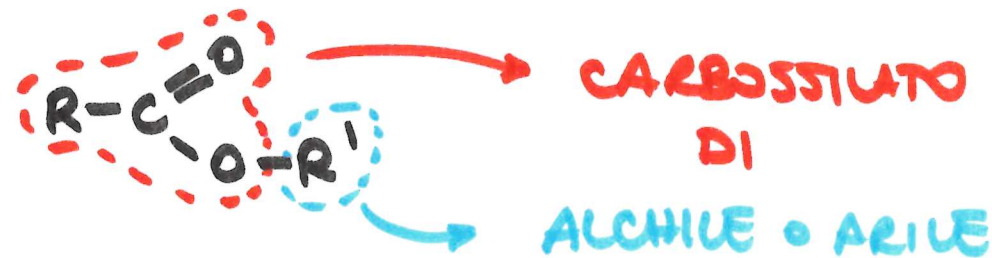
LE REAZIONI SONO RELATIVAMENTE SIMILI A QUELLE VISTE PER GLI ALOGENURI ACIDI, MA MENO UTILI, IN QUANTO L'ACIDO CARBOSSILICO TENDE A REAGIRE CON NH_3 O LE AMMINE IN REAZIONI ACIDO/BASE.



IL SALE DI AMMONIO DELLO IONE CARBOSSILATO È IL PRODOTTO PRINCIPALE, DA ESSO SI PUÒ RIGENERARE LA CORISPONDENTE AMMIOE SOLO PER RISCALDAMENTO AD ALTA T.



ESTERI → NOMENCLATURA →



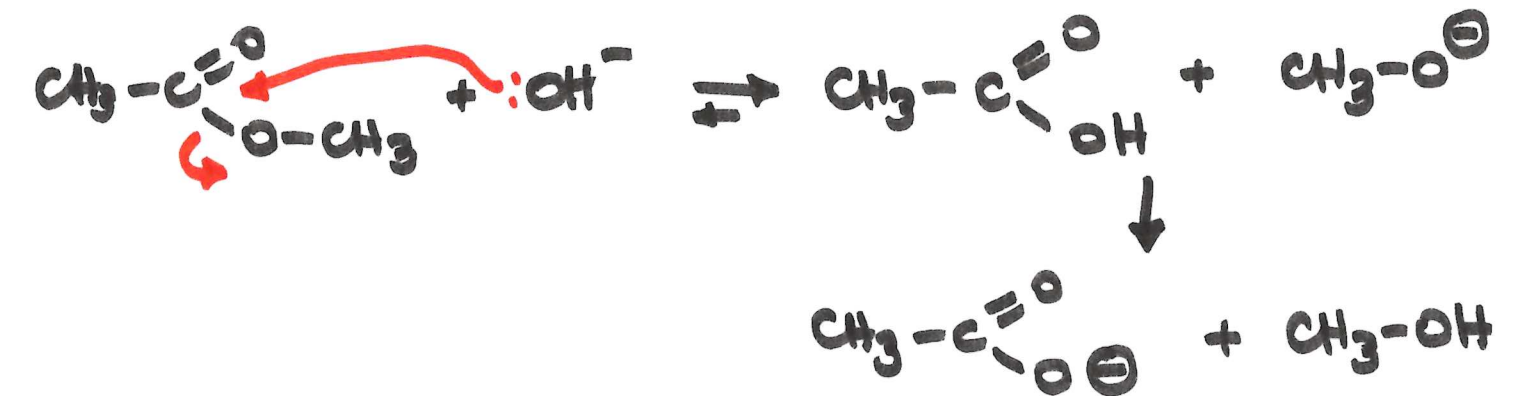
→ REATTIVITÀ: → IDROUSI:

POICHÉ HANNO STABILITÀ SIMILE AGH ACIDI CARBOSSILICI È POSSIBILE OTTENERLI PER REAZIONE DI EQUILIBRIO, GN CATALISI ACIDA O BASICA.



REAZ. GN RESE LIMITATE (70%) CHE POSSONO ESSERE AUMENTATE DISTILLANDO L'ALCOL PRODOTTO, SE VOLUTIE.

Es/ CON CATALISI BASICA, IL NUCLEOFILO È OH^- , UNA BASE + FORTE DI H_2O :



IONE CARBOSSINATO

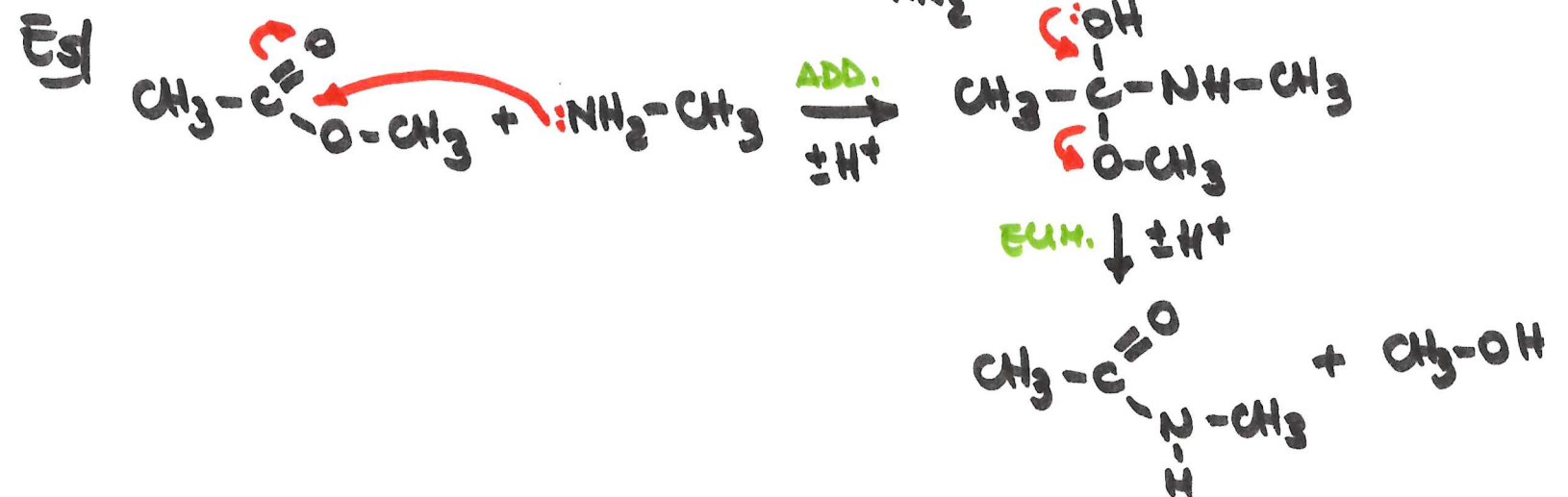
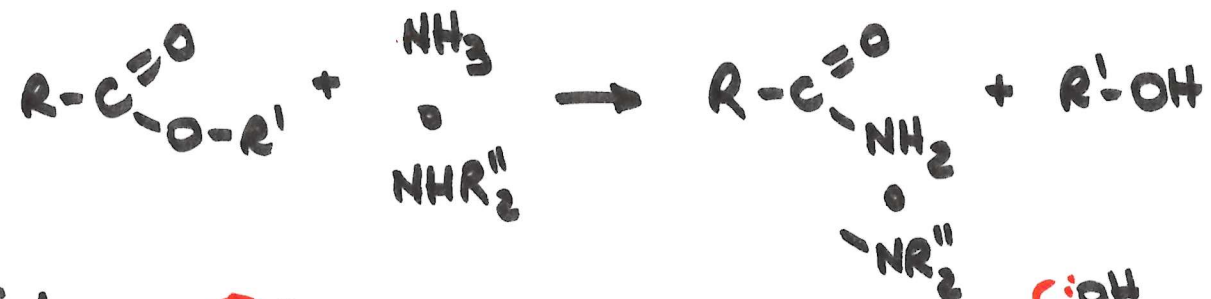
LO IONE CARBOSSINATO NON TENDE A SUBIRE ATTACCO NUCLEOFILO E RENDE LA REAZIONE GLOBALMENTE IRREVERSIBILE.

TALE REAZIONE È ANCHE DETTA DI **SAPONIFICAZIONE**.

[VEDERE I SAPONI NEL CAPITOLO DEDICATO AI LIPIDI.]

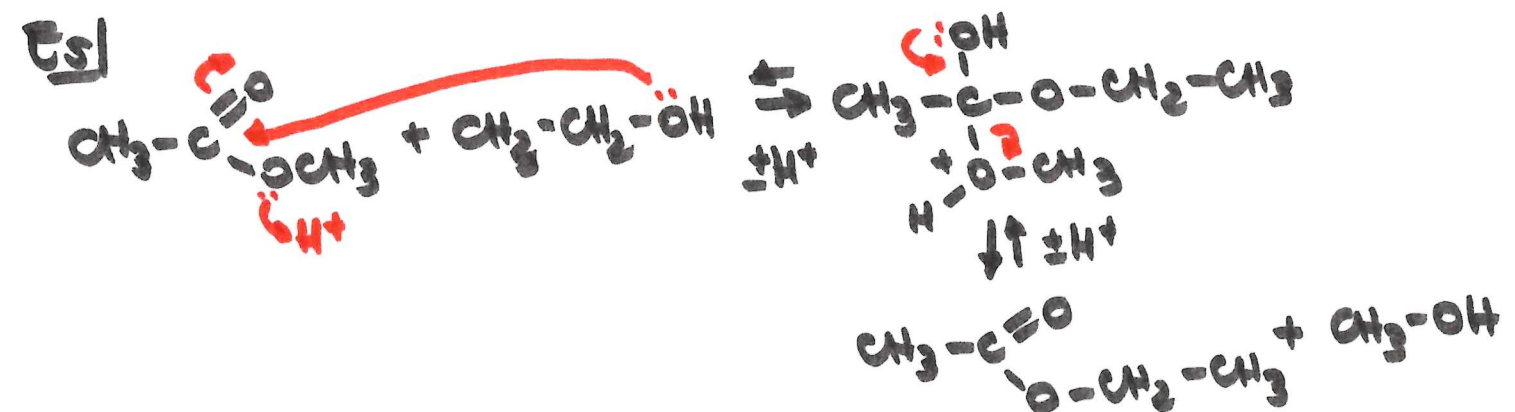
→ AMMONIACALI + AMMINICI:

IN MODO SIMILE AGU ACIDI E AGU ALTRI DERIVATI + REATTIVI, ANCHE GU ESTERI POSSONO ESSERE CONVERTITI IN AMMIDI × REAZIONE GU AMMONIACA (AMMONIACALI) O AMMINE (AMMINICI).

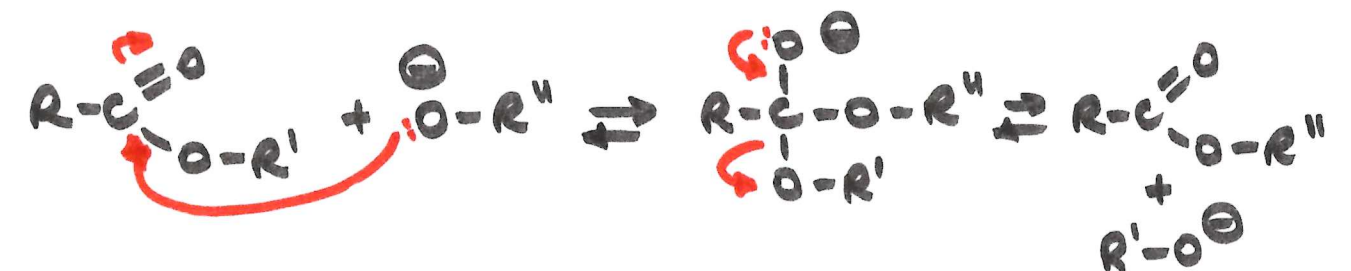


NOTA: → GLI ESTERI POSSONO DARE ANCHE UNA REAZIONE DI SOSTITUZIONE DEL GRUPPO ALCOOLICO ($-O-R'$) CON UN ALTRO ($-O-R''$).
POICHÉ SI PARTE DA UN ESTERE E SI RICAUA UN ESTERE DIVERSO, SI PARLA DI

→ REAZIONE DI TRANSESTERIFICAZIONE: È UNA REAZIONE DI EQUILIBRIO, CATALIZZATA DA ACIDI E FAVORITA DALL'ELIMINAZIONE DELL'ALCOLO PRODOTTO PER DISTILLAZIONE.



A DIFFERENZA CHE NEGL'ESTERIFICAZIONE DI ACIDI CARBOSSICI (ESTERIFICAZIONE DI FISCHER), SI PUÒ OPERARE ANCHE CATALISI BASICA, MA CON L'ALCOATO DA INTRODURRE, $R''-O^-$, CHE CATALIZZA ESSENDO UNA SPECIE + BASICA E + NUCLEOFILA



NON SI PUÒ UTILIZZARE OH^- CHE CATALIZZATORE IN QUANTO PORTEREBBE ALLA FORMAZIONE ACQUA CHE SOTTOPRODOTTO (IDROUSI).