

ACIDI CARBOSSILICI

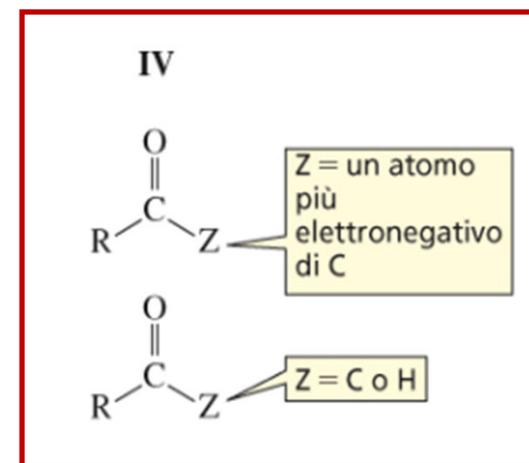
Argomenti trattati:

Acidi carbossilici e derivati: struttura, regole di nomenclatura, propriet\u00e0 fisiche

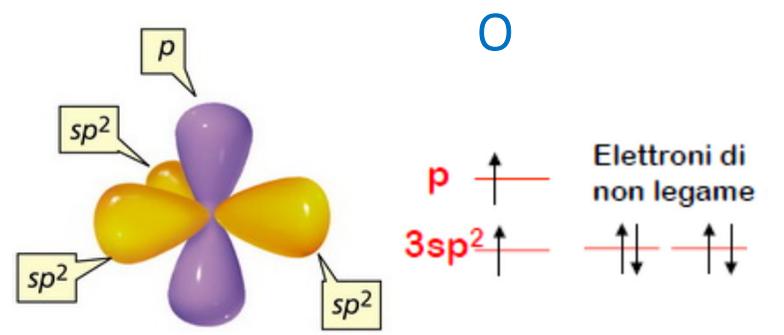
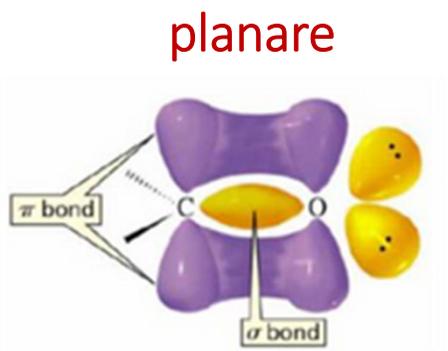
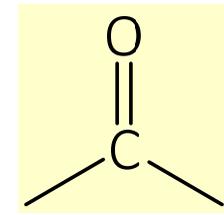
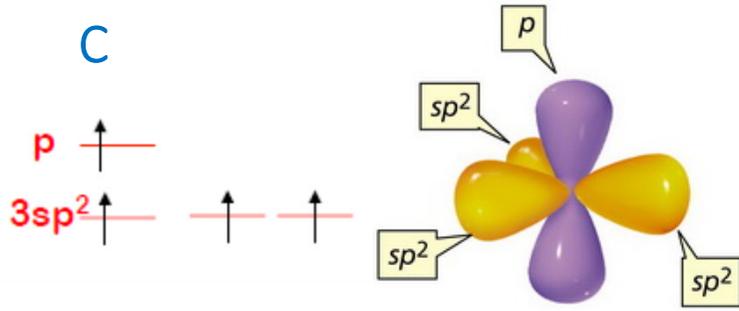
Effetto di sostituenti sull'acidit\u00e0 degli acidi carbossilici

Derivati degli acidi carbossilici

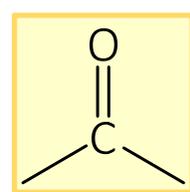
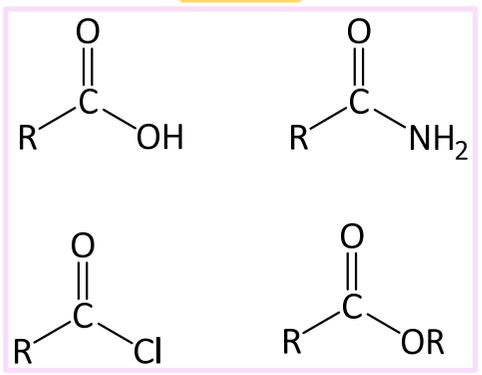
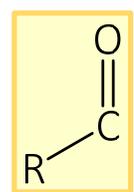
Sostituzione nucleofila acilica



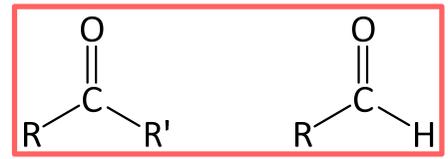
Bruice: cap. 11 (paragrafi 1-4)



gruppo acilico

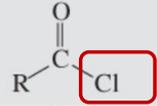
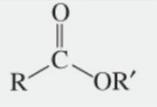
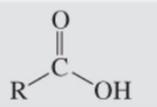
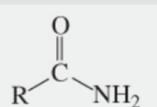
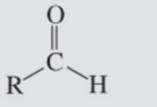
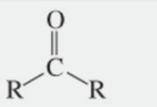


gruppo carbonilico



Nel gruppo acilico il C=O è legato a un gruppo che può agire da gruppo uscente (sostituito da un nucleofilo)

Tabella 11.1 Valori di pK_a degli acidi coniugati dei gruppi uscenti di alcuni composti carbonilici

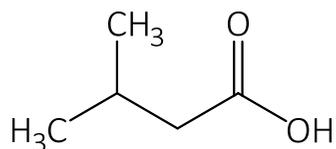
Composto carbonilico	Gruppo uscente	Acido coniugato del gruppo uscente	pK_a
Acidi carbossilici e derivati degli acidi carbossilici			
	Cl^-	HCl	-7
	$^-OR'$	R'OH	~15-16
	^-OH	H ₂ O	15.7
	$^-NH_2$	NH ₃	36*
Aldeidi e chetoni			
	H^-	H ₂	35
	R^-	RH	> 60

I gruppi acilici degli acidi carbossilici e dei derivati degli acidi carbossilici sono legati a basi più deboli rispetto ai gruppi acilici di aldeidi e chetoni

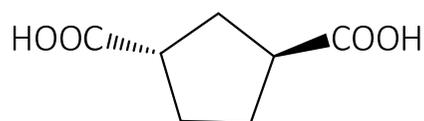
L'idrogeno dell'aldeide e il gruppo alchilico del chetone sono troppo basici per poter essere sostituiti da un altro gruppo

Nomenclatura IUPAC

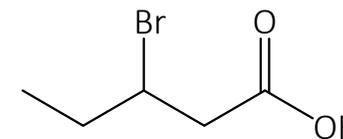
Si individua la catena di atomi di carbonio più lunga e si sostituisce il suffisso -o dell'alcano con *acido*-**oico**. Un acido carbossilico in cui il gruppo carbossilico è legato a un cicloalcano prende il nome del cicloalcano, seguito da suffisso *carbossilico* e preceduto da *acido*.



Acido 3-metilbutano**oico**



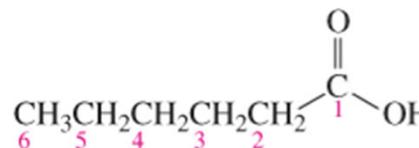
Acido trans-1,3-ciclopentandi**carbossilico**



Acido 3-bromopentan**oico**
(acido β-bromovalerico)

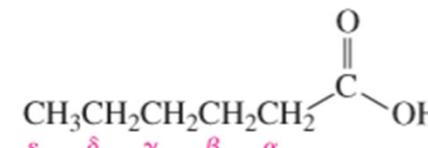
Rimangono ancora in uso molti nomi comuni per gli acidi carbossilici alifatici

TABELLA 12.1 Alcuni acidi carbossilici alifatici e i loro nomi comuni			
Struttura	Nome IUPAC	Nome comune	Derivazione
HCOOH	Acido metanoico	Acido formico	Latino: <i>formica</i> , formica
CH ₃ COOH	Acido etanoico	Acido acetico	Latino: <i>acetum</i> , aceto
CH ₃ CH ₂ COOH	Acido propanoico	Acido propionico	Greco: <i>propion</i> , primo grasso
CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	Acido butanoico	Acido butirrico	Latino: <i>butyrum</i> , burro
CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	Acido pentanoico	Acido valerico	Latino: <i>valere</i> , esser forte
CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	Acido esanoico	Acido caproico	Latino: <i>caper</i> , capra
CH ₃ (CH ₂) ₅ COOH	Acido ottanoico	Acido caprilico	Latino: <i>caper</i> , capra
CH ₃ (CH ₂) ₇ COOH	Acido decanoico	Acido caprico	Latino: <i>caper</i> , capra
CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH	Acido dodecanoico	Acido laurico	Latino: <i>laurus</i> , lauro
CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH	Acido tetradecanoico	Acido miristico	Greco: <i>myristikos</i> , fragrante
CH ₃ (CH ₂) ₁₅ COOH	Acido esadecanoico	Acido palmitico	Latino: <i>palma</i> , albero di palma
CH ₃ (CH ₂) ₁₇ COOH	Acido ottadecanoico	Acido stearico	Greco: <i>stear</i> , grasso solido
CH ₃ (CH ₂) ₁₈ COOH	Acido eicosanoico	Acido arachidico	Greco: <i>arachis</i> , arachide



nomenclatura sistemica

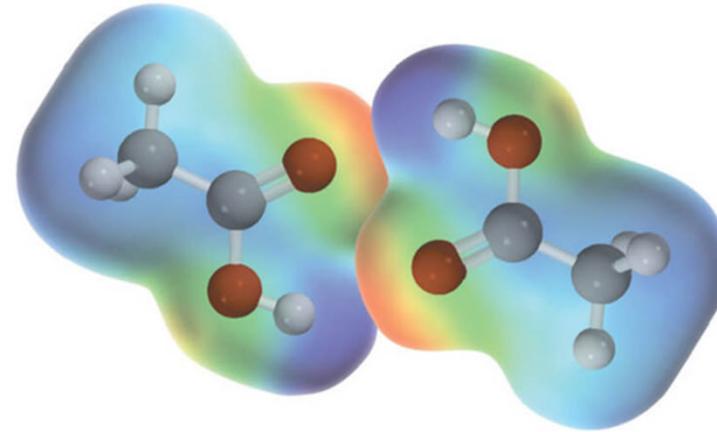
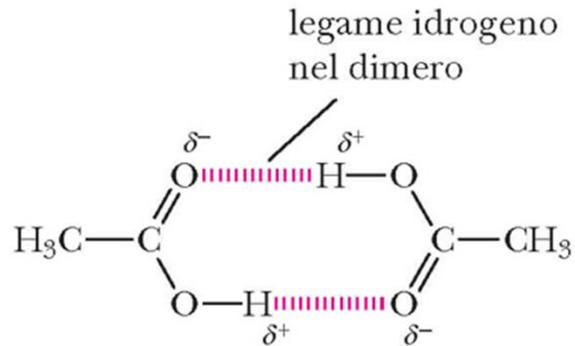
IUPAC



nomenclatura comune

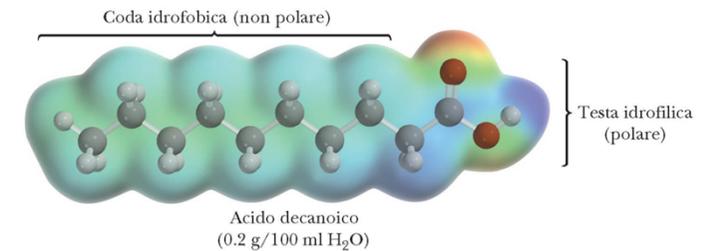
Proprietà fisiche

FORTI LEGAMI A IDROGENO
(anche con molecole H₂O)

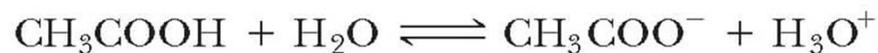


Punti di ebollizione molto più elevati dei composti organici (alcoli, aldeidi, chetoni) di peso molecolare comparabile.
Elevata solubilità in acqua che diminuisce all'aumentare della lunghezza della catena alchilica.

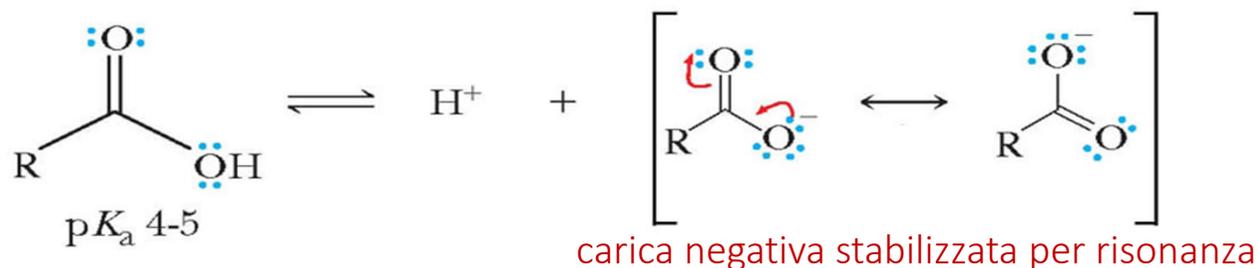
Struttura	Nome	Peso molecolare	Punto di ebollizione (°C)	Solubilità (g/100 ml H ₂ O)
CH ₃ COOH	Acido acetico	60.5	118	Infinita
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	1-Propanolo	60.1	97	Infinita
CH ₃ CH ₂ CHO	Propanale	58.1	48	16
CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	Acido butanoico	88.1	163	Infinita
CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₂ OH	1-Pentanololo	88.1	137	2.3
CH ₃ (CH ₂) ₃ CHO	Pentanale	86.1	103	Bassa
CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	Acido esanoico	116.2	205	1.0
CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₂ OH	1-Eptanololo	116.2	176	0.2
CH ₃ (CH ₂) ₅ CHO	Eptanale	114.1	153	0.1



Proprietà acido-base degli acidi carbossilici



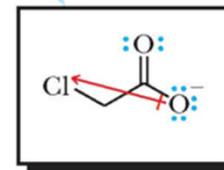
$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1.74 \times 10^{-5} \quad \text{p}K_a = 4.76$$



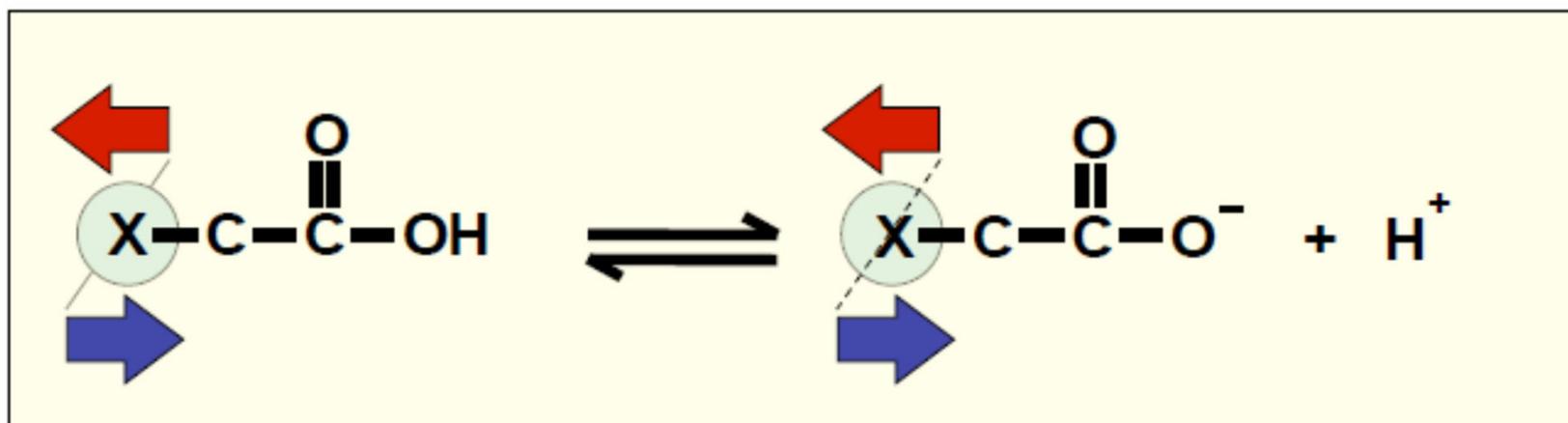
sostituenti con elettronegatività >C sul C α incrementano l'acidità dell'acido carbossilico

Formula:	CH_3COOH	ClCH_2COOH	Cl_2CHCOOH	Cl_3CCOOH
Nome:	Acido acetico	Acido cloroacetico	Acido dicloroacetico	Acido tricloroacetico
pK _a :	4.76	2.86	1.48	0.70

l'effetto induttivo di un atomo elettronegativo delocalizza la carica negativa e stabilizza lo ione carbossilato



Acidità crescente



Gruppi elettrone-attrattori:

- Aumentano l'acidità
- Diminuiscono la basicità della base coniugata



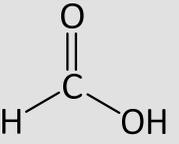
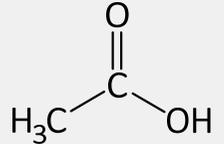
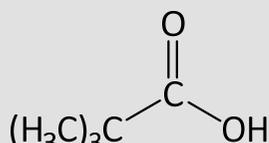
Gruppi elettrone-donatori:

- Diminuiscono l'acidità
- Aumentano la basicità della base coniugata

Sostituenti con effetto induttivo

+/

destabilizzano l'anione

	pKa
	3,75
	4,75
	5,02

Sostituenti con effetto induttivo

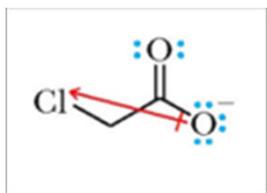
-/

stabilizzano l'anione

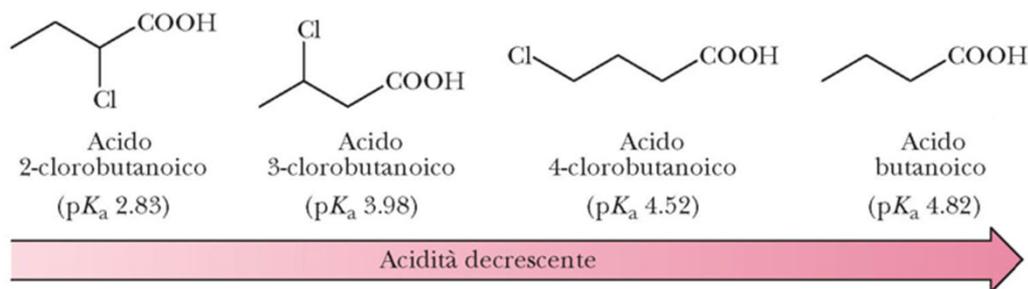
	pKa
I-CH ₂ COOH	3,13
Br-CH ₂ COOH	2,87
Cl-CH ₂ COOH	2,81
F-CH ₂ COOH	2,66

elettronegatività crescente ↓

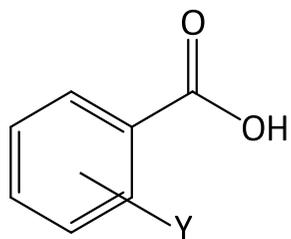
acidità crescente ↓



Un atomo elettronegativo stabilizza lo ione carbossilato, aumentando la distanza dell'alogeno dal gruppo-COOH l'effetto diminuisce



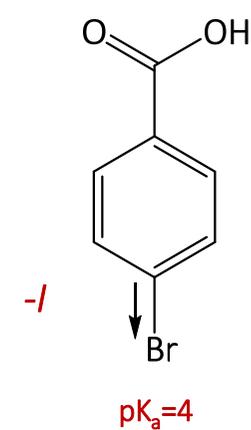
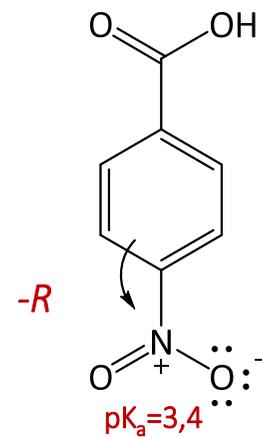
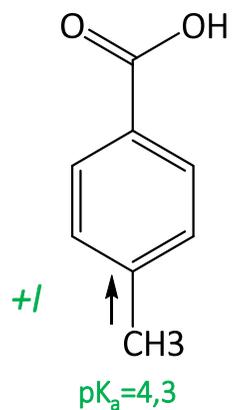
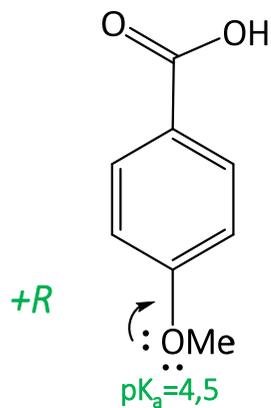
Acido benzoico: effetto dei sostituenti sull'anello aromatico



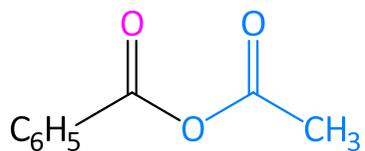
$pK_a=4,19$

Sugli acidi benzoici sostituiti si possono avere effetti induttivi e di risonanza che influenzano acidità:

- ✓ Sostituenti $-R, -I$ aumentano acidità
- ✓ Sostituenti $+R, +I$ diminuiscono acidità

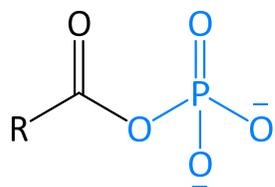


DERIVATI degli ACIDI CARBOSSILICI



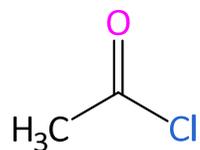
Anidride acetico benzoica

Anidride mista



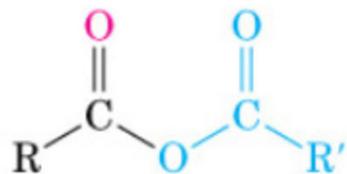
Fosfato acilico

Anidride mista

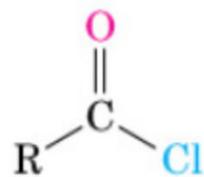


Etanoil cloruro

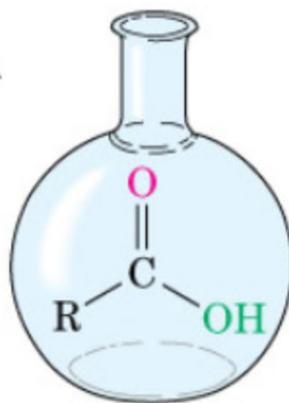
Acetil cloruro



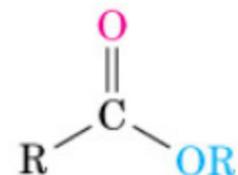
Anidride di un acido



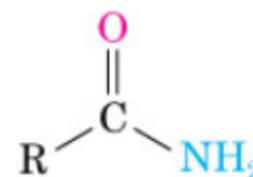
Cloruro acilico



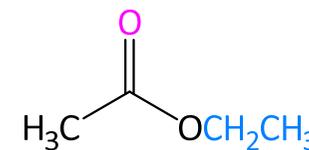
Acido carbossilico



Estere

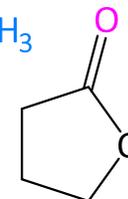


Ammide



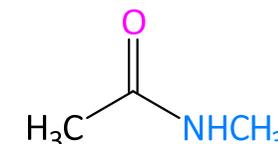
Etanoato di etile

Etile acetato

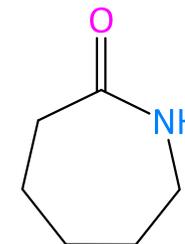


Butirrolattone

(estere ciclico)

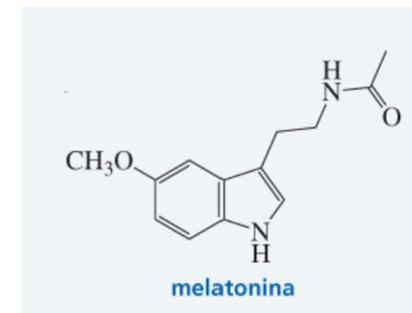
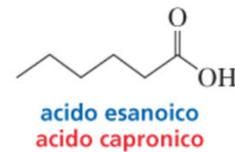
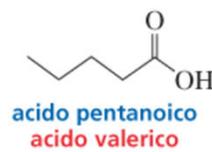
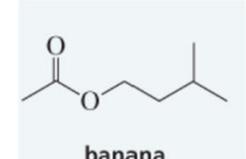
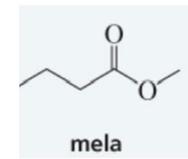
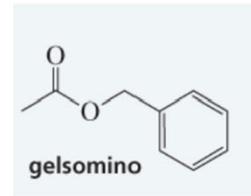
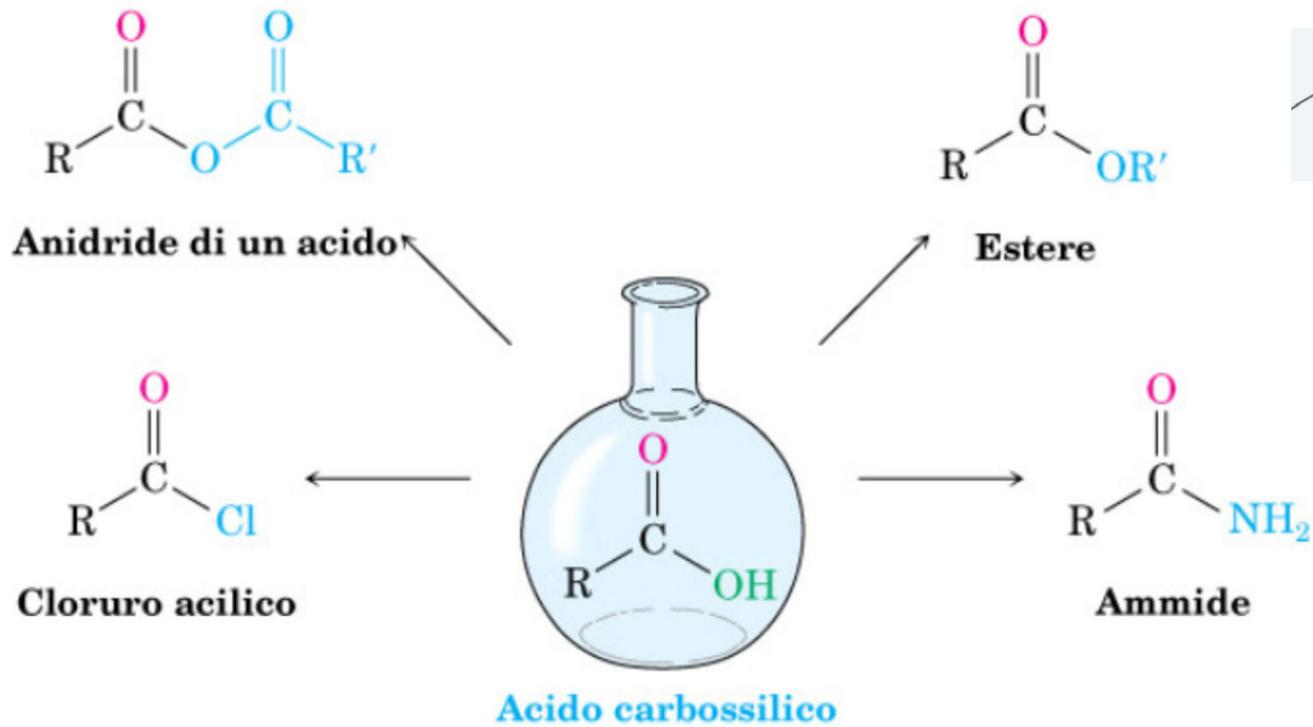


N-metiletanammide

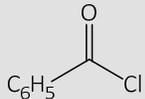
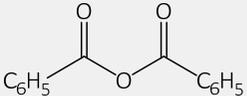
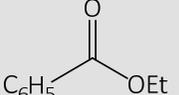
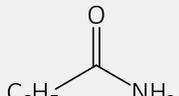


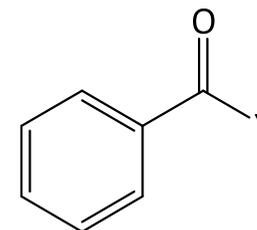
Caprolattame

(ammide ciclica)



Nomenclatura

composto	suffisso	formula	nome
cloruro acilico	-ile		benzoyl cloruro
anidride	anidride		anidride benzoica
estere	-ato		benzoato di etile
ammide	ammide		benzammide
nitrile	nitrile	$C_6H_5-C\equiv N$	benzonitrile

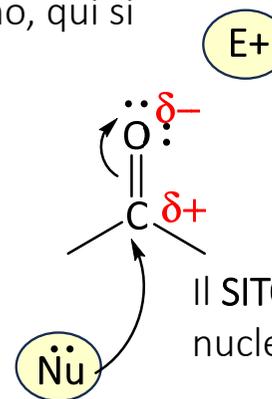
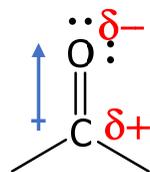


deriva dal nome dell'acido carbossilico

Caratteristiche del gruppo C=O

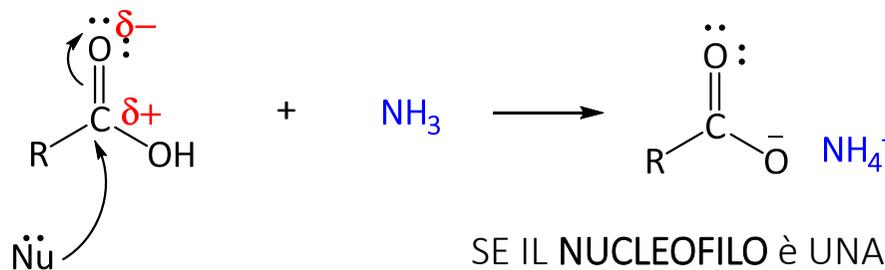
Il legame $\overset{+}{\text{C}}=\overset{-}{\text{O}}$ è polarizzato (MOMENTO di DIPOLO)

Il SITO NUCLEOFILO è sull'ossigeno, qui si legano eventuali elettrofili



Il SITO ELETTROFILO è sul carbonio, i nucleofili attaccano il $\text{C}^{\delta+}$

REAZIONI degli ACIDI CARBOSSILICI con NUCLEOFILI

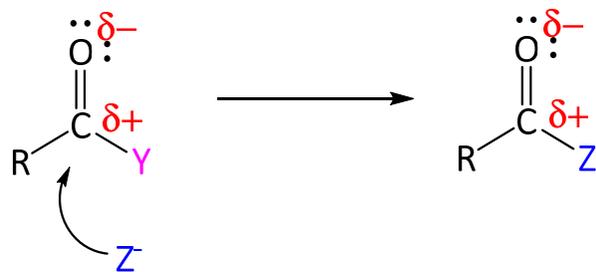


SE IL NUCLEOFILO è UNA BUONA BASE
SI OSSERVA

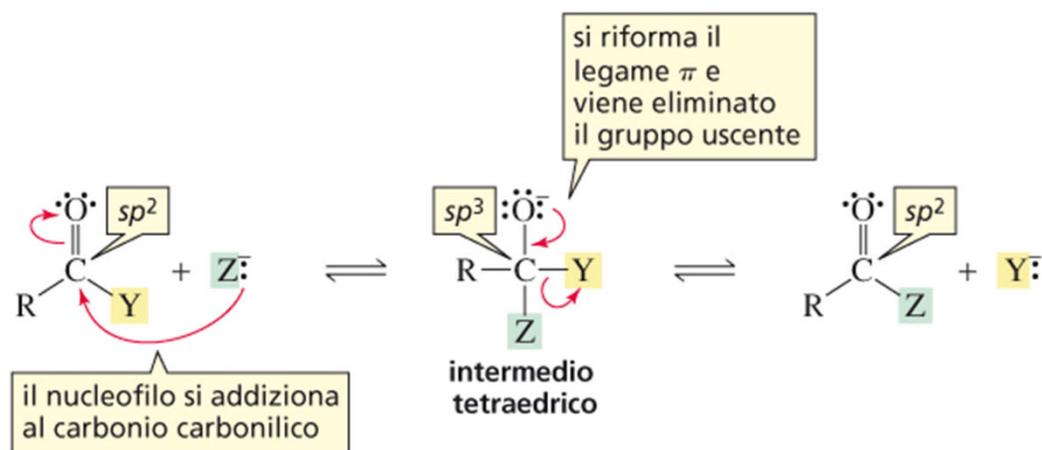
REAZIONE ACIDO-BASE

Shufk ýB

I derivati degli acidi carbossilici danno **REAZIONI** di **SOSTITUZIONE** al carbonio carbonilico



NON è uno spostamento diretto
ma richiede un meccanismo a più stadi
SOSTITUZIONE NUCLEOFILA ACILICA

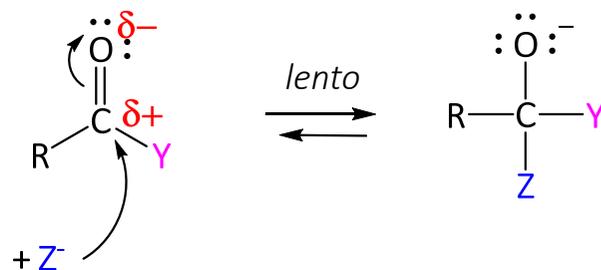


Più una base è debole, migliore è come gruppo uscente

I derivati degli acidi carbossilici reagiscono nella reazione di sostituzione nucleofila acilica con lo STESSO MECCANISMO ma con DIVERSA EFFICIENZA

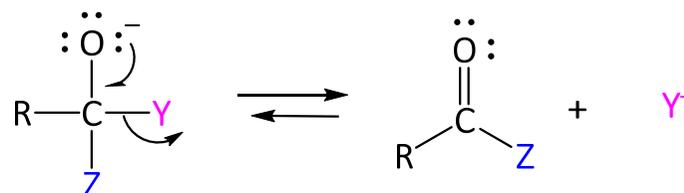
MECCANISMO di SOSTITUZIONE NUCLEOFILA ACILICA

1. ADDIZIONE DEL NUCLEOFILO



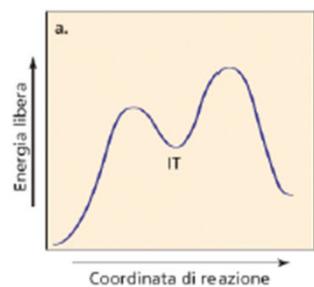
INTERMEDIO TETRAEDRICO
(instabile)

2. ELIMINAZIONE DEL GRUPPO USCENTE



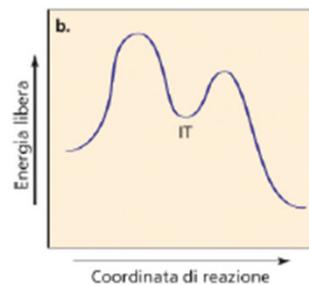
La reazione è favorita se il nucleofilo è una base più forte del gruppo uscente

Z^- miglior gruppo uscente



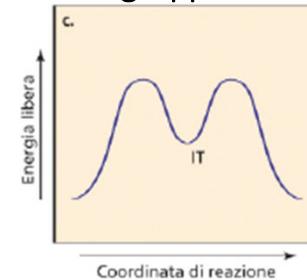
prevale reagente

Y^- miglior gruppo uscente



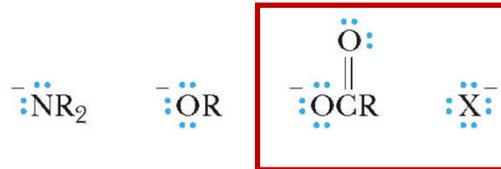
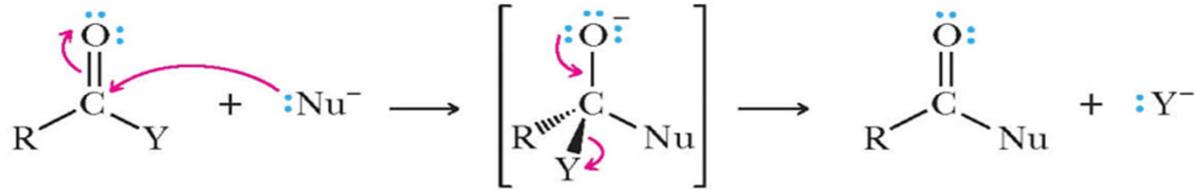
prevale prodotto di sostituzione

Y^- e Z^- confrontabili
come gruppi uscenti



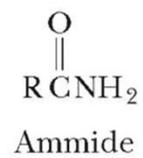
prodotto di sostituzione \approx reagente

S_N ACILICA
alogenuri acilici e anidridi



Maggiore efficienza del gruppo uscente

Basicità crescente



Reattività crescente nella sostituzione nucleofila acilica