

# ACIDI CARBOSSILICI

Argomenti trattati:

Reazioni degli alogenuri acilici con nucleofili carichi negativamente e neutri (meccanismi)

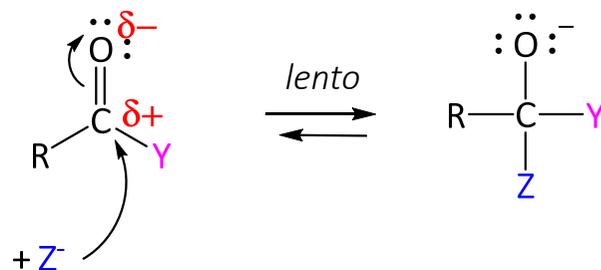
Reazioni delle anidridi delle anidridi (meccanismo di formazione dell'ammide a partire da anidride)

Reazioni degli esteri (idrolisi acida e in soluzione alcalina, ammonolisi, transesterificazione, esterificazione di Fisher)

Bruice: cap. 11 (paragrafi 5-10)

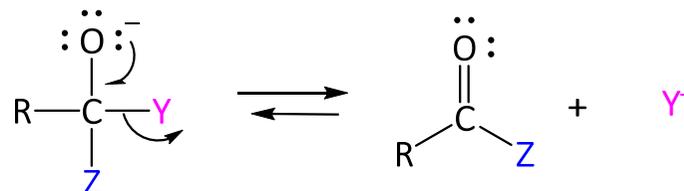
## MECCANISMO di SOSTITUZIONE NUCLEOFILA ACILICA

### 1. ADDIZIONE DEL NUCLEOFILO



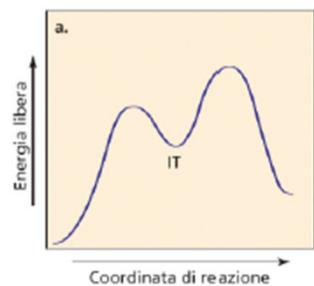
INTERMEDIO TETRAEDRICO  
(instabile)

### 2. ELIMINAZIONE DEL GRUPPO USCENTE



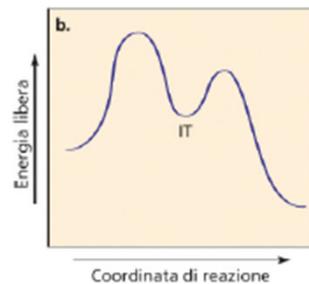
La reazione è favorita se il nucleofilo è una base più forte del gruppo uscente

Z<sup>-</sup> miglior gruppo uscente



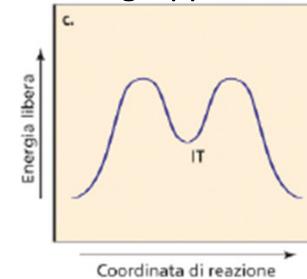
prevale reagente

Y<sup>-</sup> miglior gruppo uscente



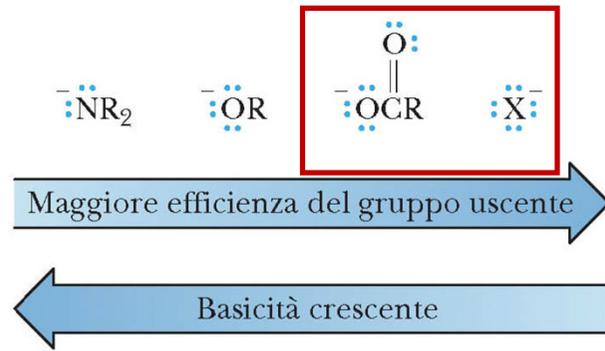
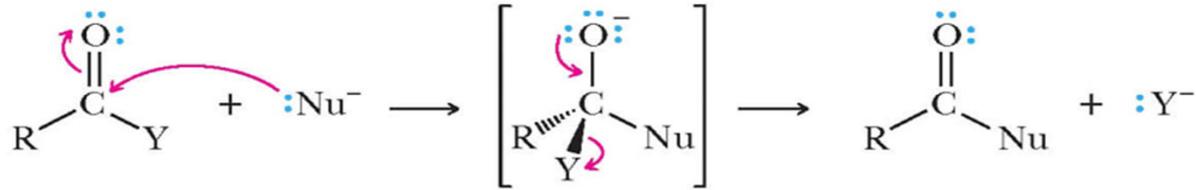
prevale prodotto di sostituzione

Y<sup>-</sup> e Z<sup>-</sup> confrontabili  
come gruppi uscenti

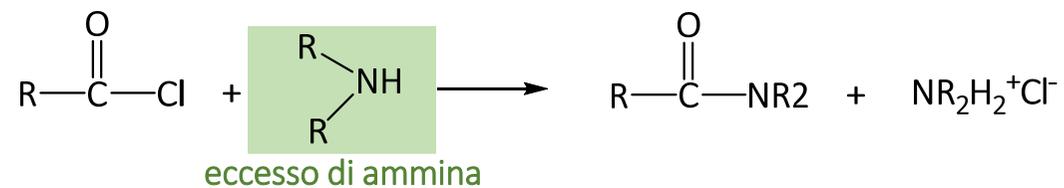
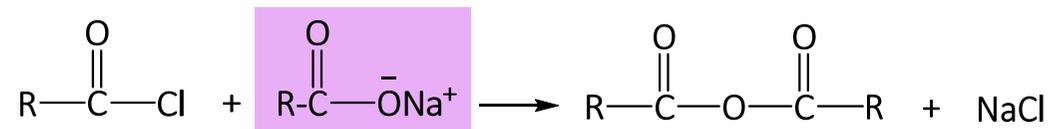
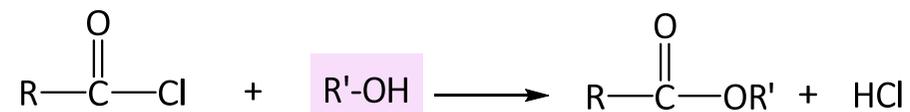


prodotto di sostituzione ≈ reagente

$S_N$  ACILICA  
alogenuri acilici e anidridi

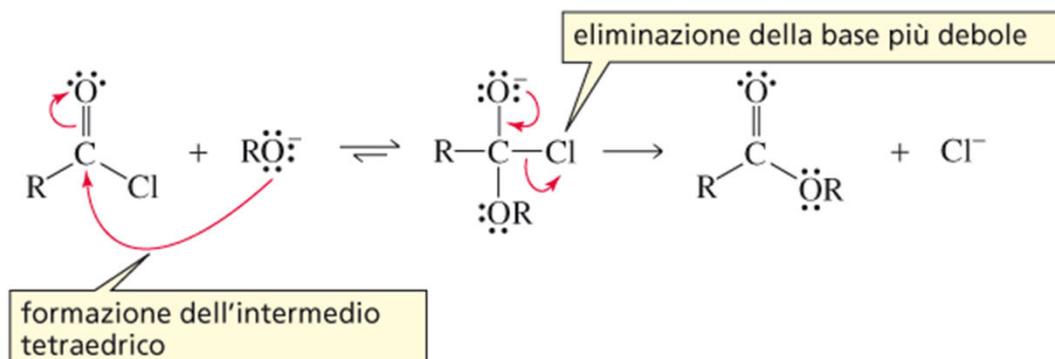


## REAZIONI degli ALOGENURI ACILICI



Reagiscono sia con nucleofili neutri che carichi

Cloruro acilico + nucleofilo  
carico negativamente

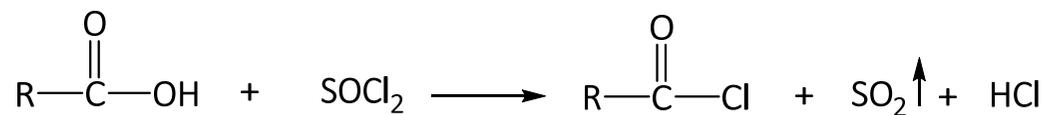
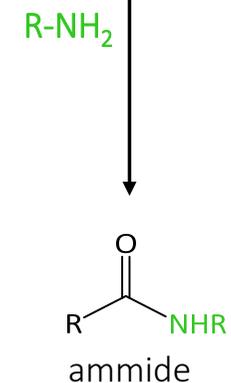
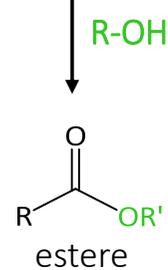
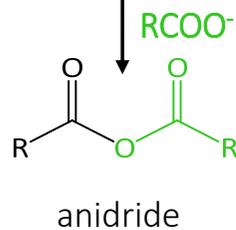


Cloruro acilico + nucleofilo  
neutro

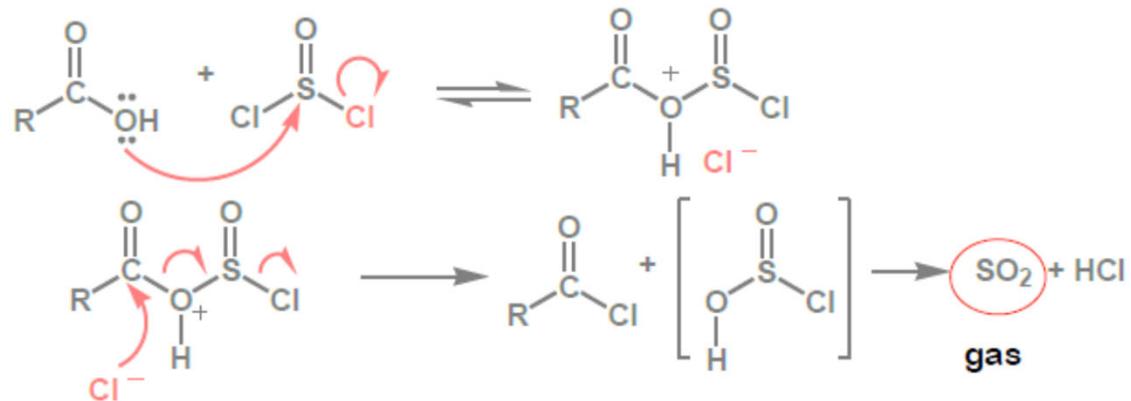




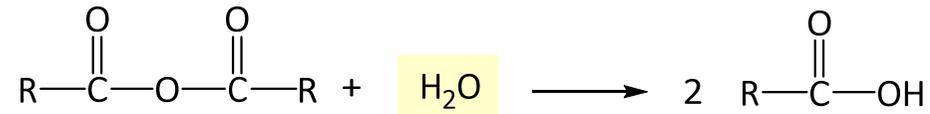
F r p h # v l # r w w l h q h #  
l a # f a r u x u r # d f l d f r B



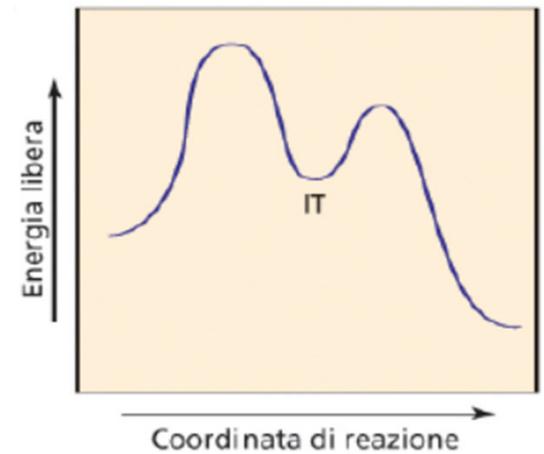
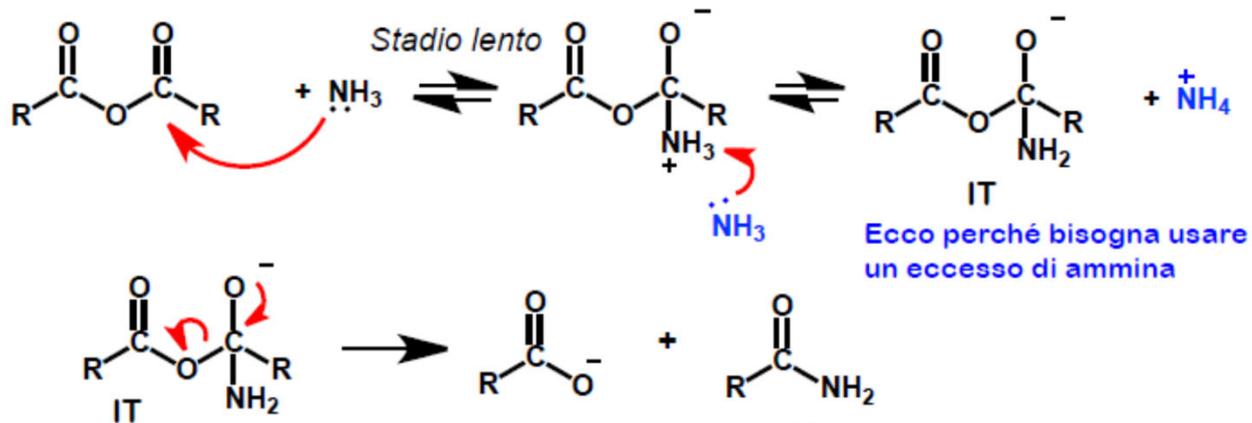
MECCANISMO:



## REAZIONI delle ANIDRIDI

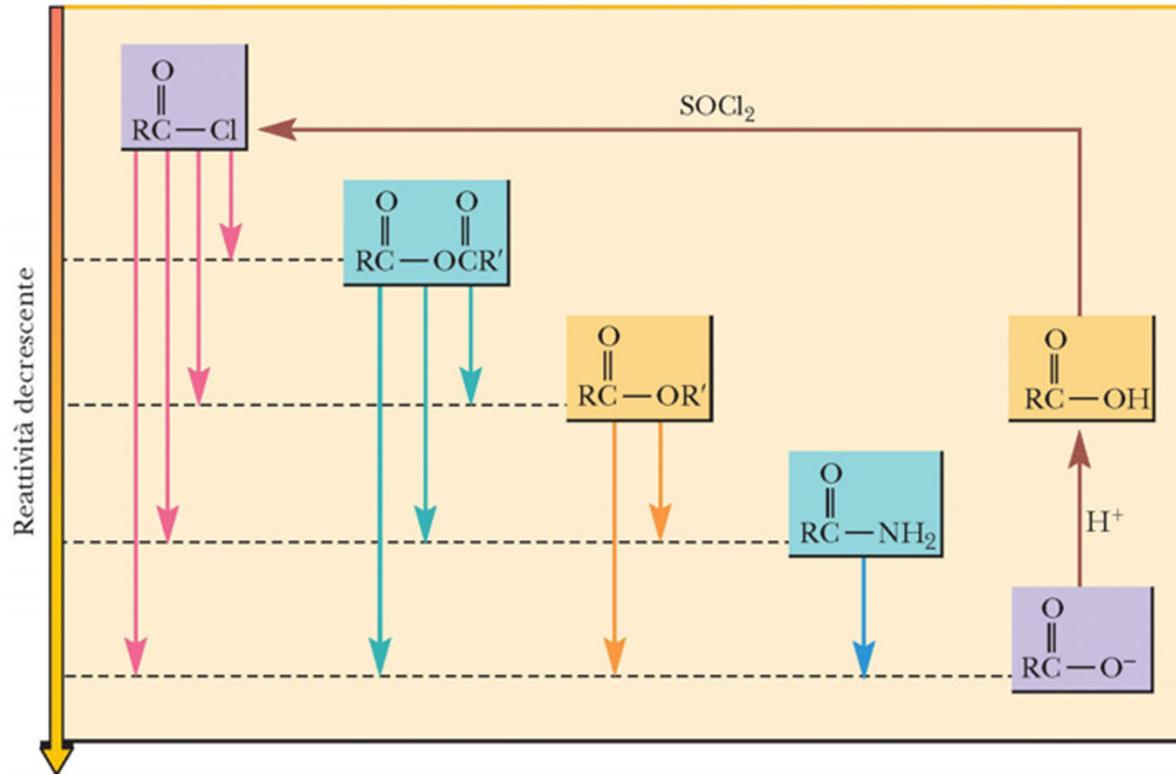


## Meccanismo di formazione dell'amide



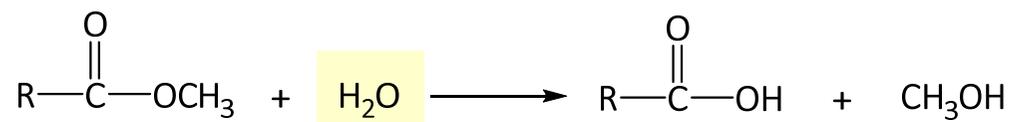
## Reattività dei derivati degli acidi carbossilici

tutti i derivati degli acidi carbossilici possono essere trasformati in acidi carbossilici, questi possono essere trasformati in cloruri acilici

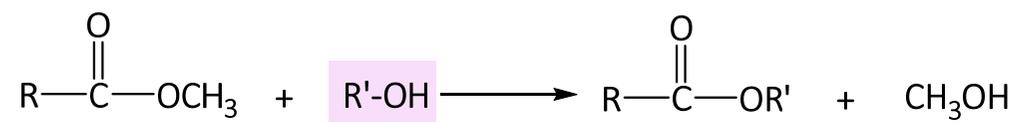


Un gruppo funzionale può essere preparato da uno qualsiasi di quelli riportati sopra di esso, o convertito in uno qualsiasi dei derivati riportati sotto di esso, per reazione con un appropriato nucleofilo

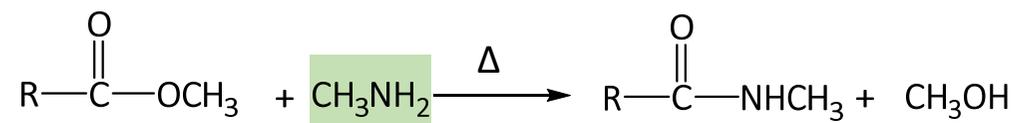
## REAZIONI degli ESTERI



idrolisi

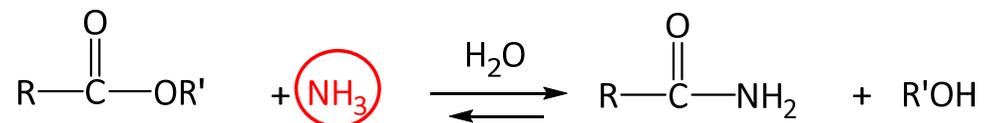


transesterificazione

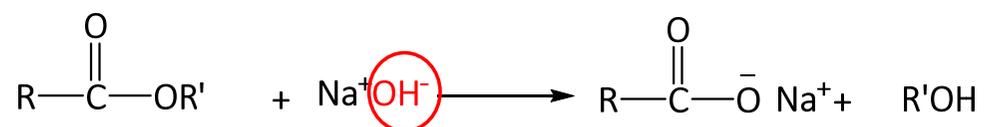


amminolisi

## REAZIONI degli ESTERI con NUCLEOFILI FORTI

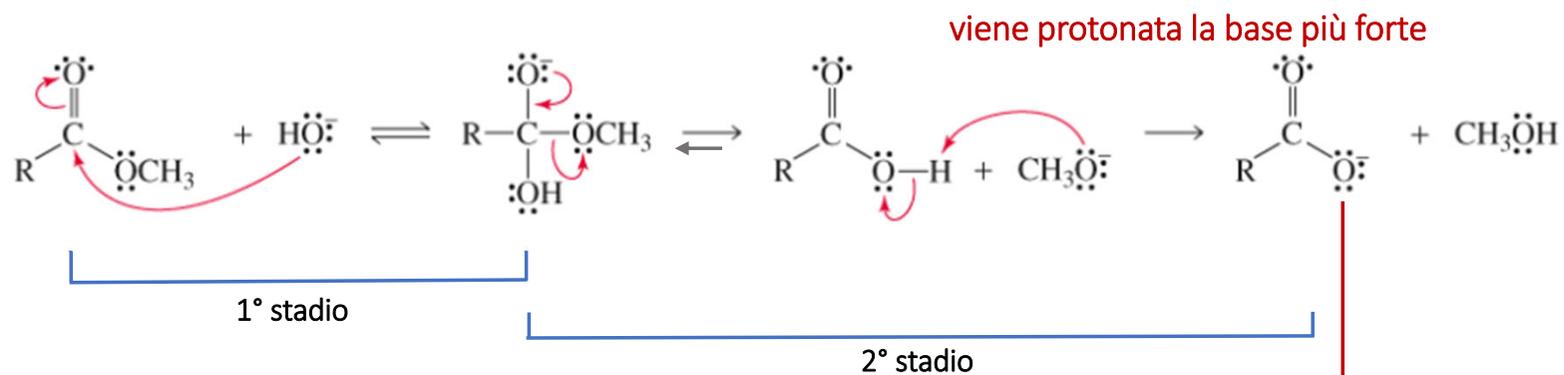


ammonolisi



idrolisi basica

### Meccanismo di idrolisi dell'estere in soluzione alcalina



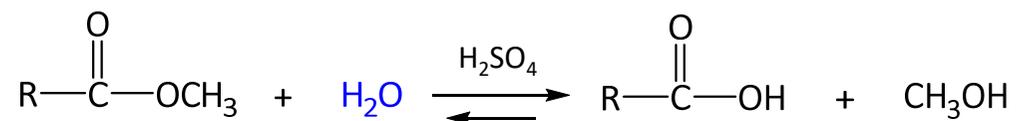
Idrolisi basica di un estere richiede **quantità equimolari** di estere e di base

**REAZIONE IRREVERSIBILE**

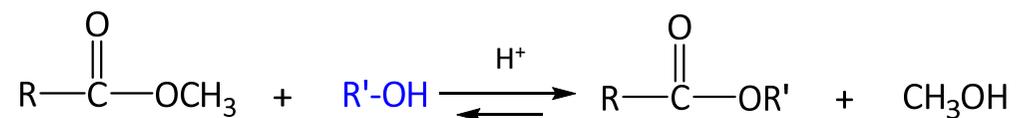
ione carbossilato non può essere attaccato da nucleofilo

## REAZIONI degli ESTERI con NUCLEOFILI DEBOLI

### 1. idrolisi acida



### 2. transesterificazione



↓  
Scambio della "parte alcolica" dell'estere

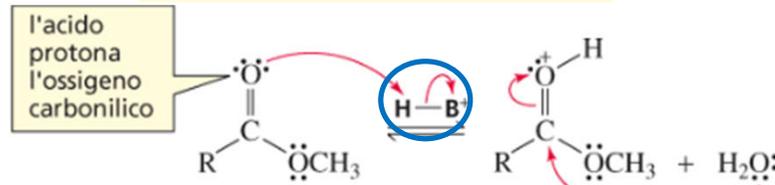
Il nucleofilo è debole, i gruppi uscenti sono piuttosto basici

**È NECESSARIO UN CATALIZZATORE ACIDO**

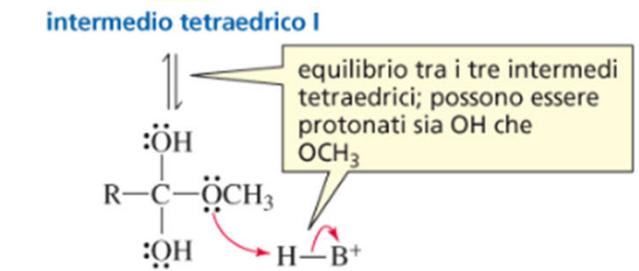
## idrolisi acido-catalizzata di un estere

Ruolo del catalizzatore acido:  
protonare O carbonilico

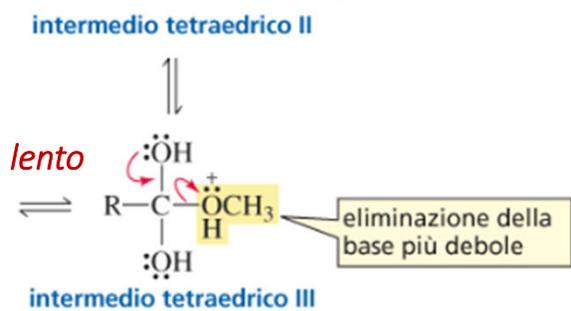
Aumenta carattere  
elettrofilo del C carbonilico



il nucleofilo si  
addiziona al  
carbonio  
carbonilico

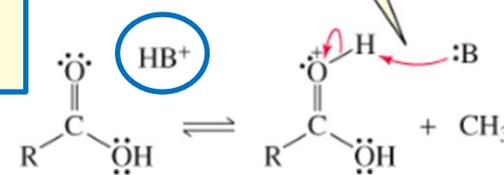


rimozione di un  
protono  
dall'ossigeno  
carbonilico



- ✓ 2 stadi lenti: formazione e collasso dell'intermedio tetraedrico
- ✓ 4 stadi veloci: trasferimento di un protone da o verso atomo elettronegativo

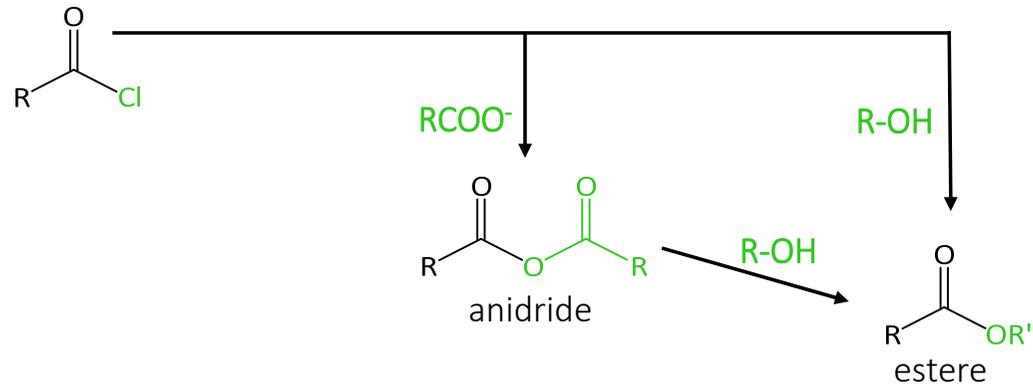
BH<sup>+</sup> è un catalizzatore,  
si rigenera al termine della reazione



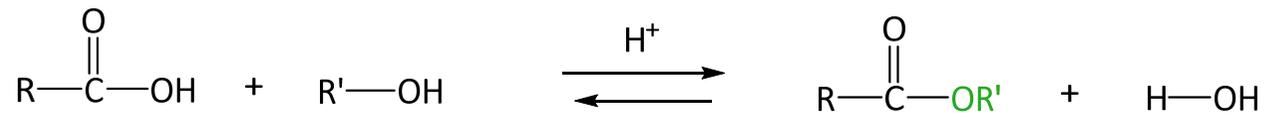
### REAZIONE REVERSIBILE

Per spostare l'equilibrio verso i prodotti si può usare un eccesso di H<sub>2</sub>O oppure distillare l'alcol man mano che si forma

F r p h # v l # r w w l h q h # x q # h v w h u h B



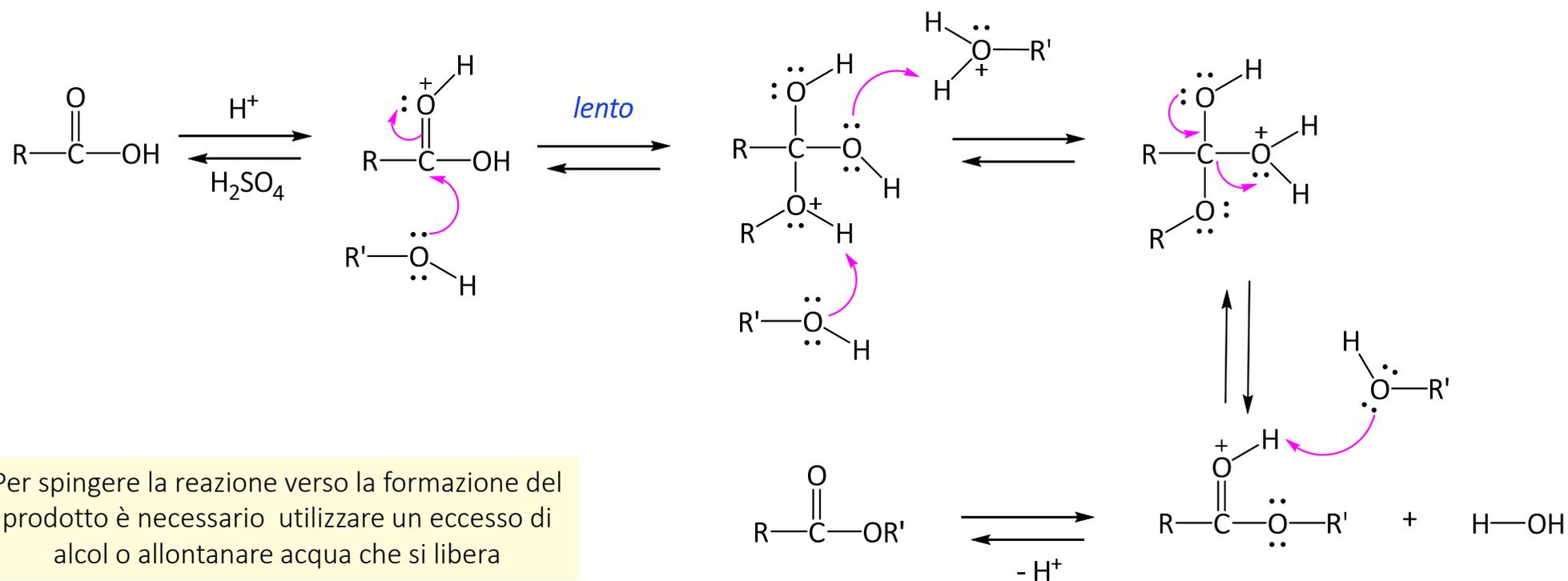
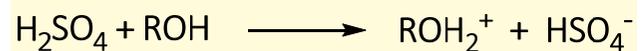
Esterificazione di Fisher  
acido catalizzata



#### REAZIONE DI EQUILIBRIO

per spostare l'equilibrio verso la formazione del prodotto  
è necessario usare eccesso di alcol o rimuovere l'acqua

## ESTERIFICAZIONE di FISHER: MECCANISMO

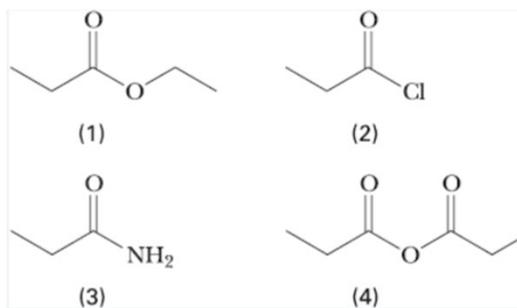


Per spingere la reazione verso la formazione del prodotto è necessario utilizzare un eccesso di alcol o allontanare acqua che si libera

$\text{H}^+$  è un catalizzatore, si rigenera al termine della reazione

## Esercizi

1. L'acido acetico e il formiato di metile sono isomeri costituzionali. Entrambi sono liquidi a temperatura ambiente. Uno ha un punto di ebollizione di 32 °C e l'altro di 118 °C. Quale dei due ha il punto di ebollizione più alto?
1. L'acido pentanoico e il butanoato di metile, due isomeri costituzionali, sono entrambi poco solubili in acqua. Uno di questi ha una solubilità di 1.5 g/100 ml (25 °C), mentre l'altro ha una solubilità di 4.97 g/100 ml (25 °C). Assegna la solubilità a ciascun composto e spiega i motivi di queste differenze.
2. Ordina i seguenti composti in ordine di reattività crescente verso la sostituzione nucleofila acilica:



4. Mostra come preparare la seguente ammina a partire da un cloruro acilico e un' ammina:

