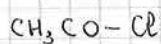


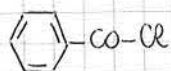
# CAPITOLO 15 - DERIVATI DEGLI AC. CARBOSSILICI

Tutti quei composti che, reagendo con acqua, portano ad un acido carbox. si dicono derivati degli acidi carbossilici: tra questi

ALOGENURI ACILICI

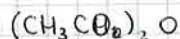


cloruro di acetile



cloruro di benzile

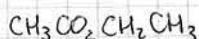
ANIDRIDI



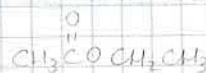
anidride acetica



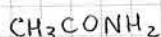
ESTERI



acetato d'etile

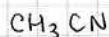


AMMIDI



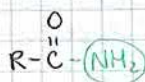
acetammide

NITRILI



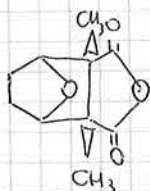
acetonitrile

Tra i nitrili, tutti questi composti contengono il gruppo acilico  $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-$ : un atomo elettronegativo è legato al C del gruppo acilico, per cui la chimica di questi composti è pressoché simile.



gruppi elettrodonatori

In natura gli esteri sono sovrabbondanti, gli alogenuri acilici mancano del tutto e le anidridi sono rare.



cantharidina

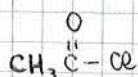
## REATTIVITA' DEI DERIVATI DEGLI ACIDI

In questi composti è presente un gruppo uscente legato al C del gruppo acilico: questo gruppo non si trova nelle aldeidi e nei chetoni. Questo fa sì che reagenti che si aggiungono nei carbonilici, sostituiscono negli acidi nei derivati degli acidi perché questi ultimi hanno dei gruppi elettronegativi che formano basi deboli e quindi buoni gruppi uscenti.

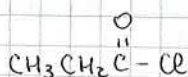
Questi composti hanno perciò una grande reattività e perciò un acido poco reattivo viene trasformato in uno più reattivo e da qui a estere, ammido o chetone.



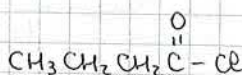
## A. Nomenclature



chlorure d'acétate



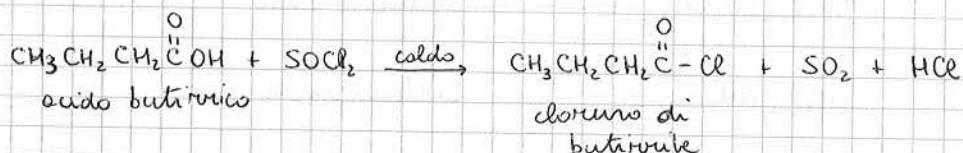
cloruro di  
propionile



cloruro di  
butirrile

### B. Pierogatione dei cloruri acidi

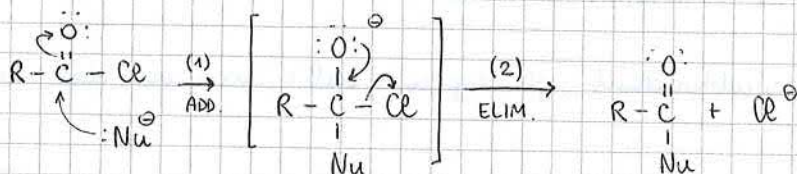
Facendo reagire cloruro di tionile ( $\text{SOCl}_2$ ) con un acido carbossilico si ottiene l'alogeno acilico. In alternativa a  $\text{SOCl}_2$  si può usare  $\text{PCl}_3$ .



### C. Reazioni del cloruro calcico

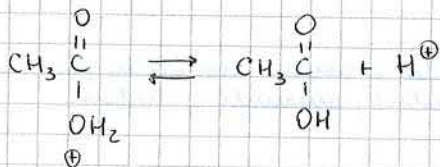
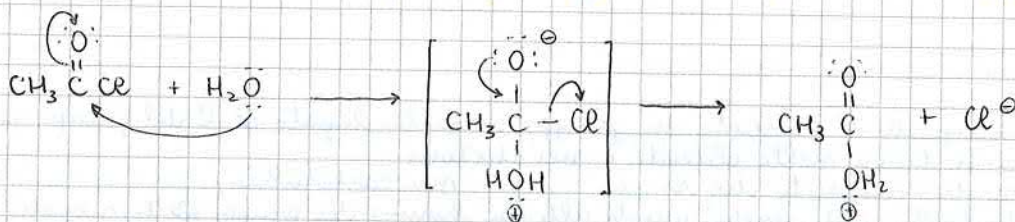
Qd i loro derivati degli acidi sono i più reattivi perché Cl legato ad un C positivo come quello di un carbonile, è un buon gruppo uscente e quindi spostato facilmente.

La reazione di sostituzione per un alogenuro alchilico avviene in 2 stad': (1) addizione del nucleofilo al carbonile (2) eliminazione dell'alogenuro.



Idushu

2°) Markovnikov è una reazione tipica degli alch. sec. in presenza di un nucleofilo



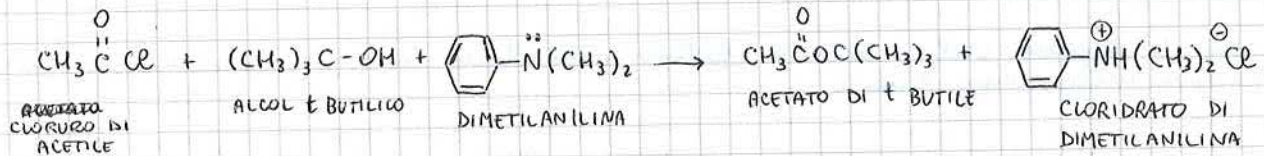


Tutti i cloruri subiscono idrolisi acida o basica formando così HCl o un sale.

La velocità della reazione dipende dalle dimensioni dell'alcol: più grande più è lento per questioni di solvatazione.

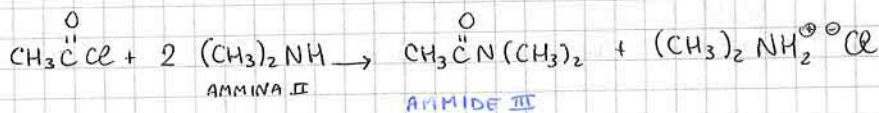
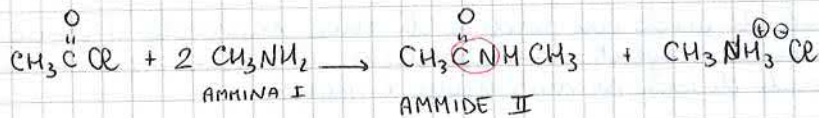
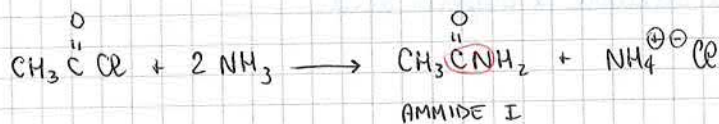
### Reazioni con gli Alcoli

I cloruri acilici con alcoli portano a esteri e HCl; è una reazione simile all'idrolisi e infatti si chiama **ALCOLISI**. La sua utilità è per la creazione di esteri impediti. Poiché HCl può reagire con l'alcol lo si allontana facendolo reagire con ammine III ( $R_3N$ ).



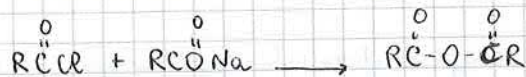
### Reazione con ammoniaca e ammine

Essendo ammoniacale e ammine delle buone **specie nucleofile**, reagiscono con gli alcoli acilici per dare le **AMMIDI**: il meccanismo è sempre quello di addizione-eliminazione dove nella fase di eliminazione, protone e alogenuro sono catturati da  $\text{NH}_3$  o ammine.



### Formazione di Anidridi

Gli ioni carbossilati sono dei nucleofili, i sali ( $\text{RCO}_2\text{Na}$ ) si possono usare per spostare il cloruro e formare un'ANIDRIDE.



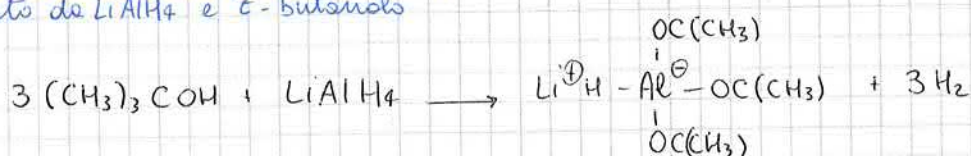
### Formazione di Acil Chetoni

Gli alogenuri acilici servono per le reazioni di acilazione di Friedel-Crafts per ottenere acil chetoni senza trasposizione.

### Riduzione

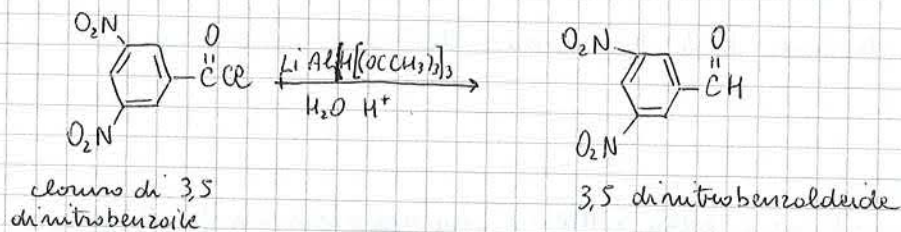
Alogenuri acilici e  $\text{LiAlH}_4$  formano alcoli primari come nella reazione fra acidi carb. e  $\text{LiAlH}_4$ .

Più utile la parziale riduzione ad aldeide di un alogenuro acilico che si ottiene con un riducente meno energetico del  $\text{LiAlH}_4$ : il **idruro di litio tri-t-butoxi** che viene preparato da  $\text{LiAlH}_4$  e t-butanol.



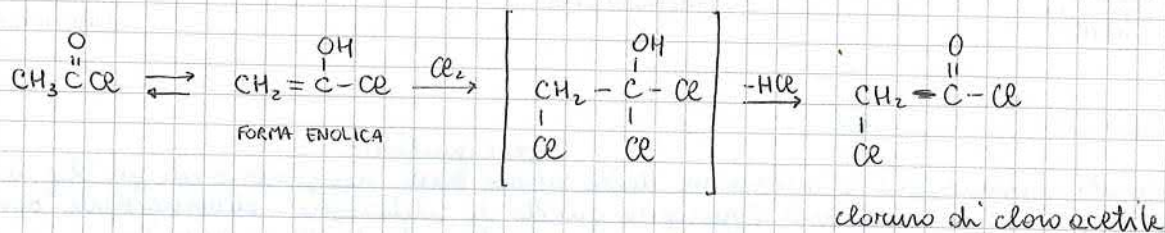


REAZIONE DEL RIDUCENTE CON  $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl}$



### Alfa Alogenazione

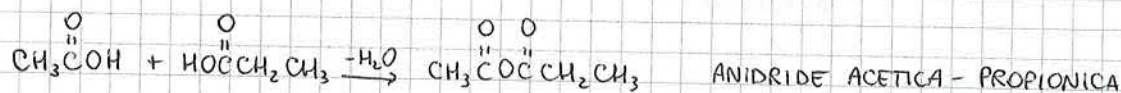
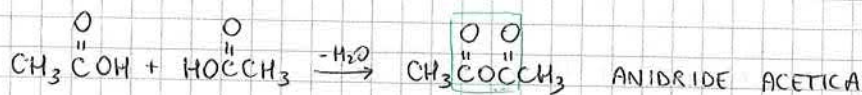
Anche gli alogenuri alchilici come i chetoni presentano tautomeria e subiscono  $\alpha$ -alog. attraverso meccanismo enolico.



Questa caratteristica permette di ottenere  $\alpha$ -alogeno acidi

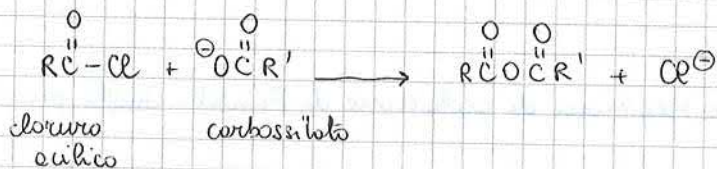
### ANIDRIDI

L'unione di due molecole di acido con perdita di una molecola d'acqua, forma le **anidridi**: se le due molecole reagenti sono identiche il nome è quello dell'acido; se invece derivano da due acidi diversi si mischiano i nomi.

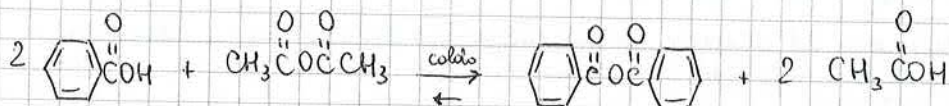


### Preparazione delle anidridi

Si possono preparare anidridi facendo reagire derivati degli acidi carbossilici fra di loro



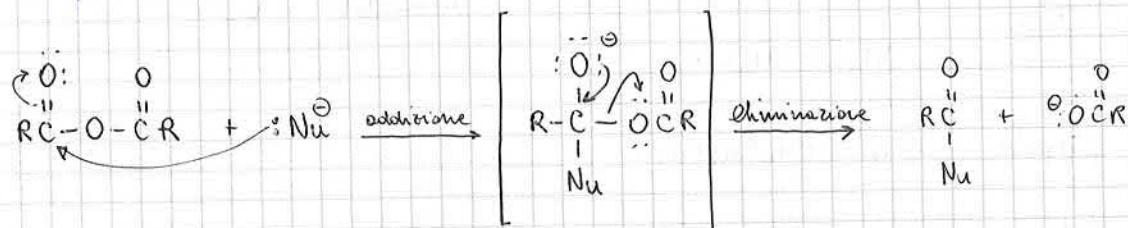
Oppure trattando con anidride acetica un acido carbox.





## Reazioni delle anidridi

Sono molto reattive nei confronti dei nucleofili, ma più lente che gli alogenuri acilici perché l'anione carbossilato è un gruppo uscente peggiore di un alogenuro.

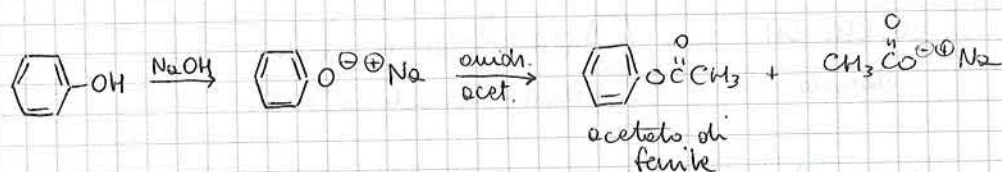
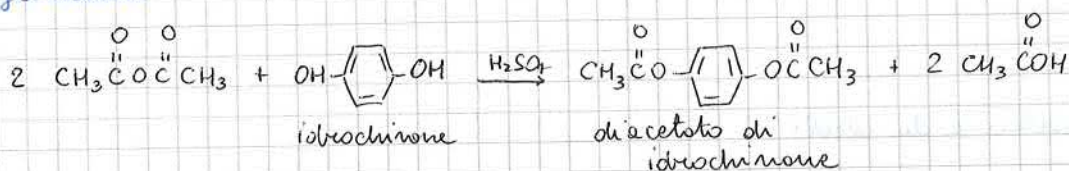


## Idrochimici

Reagendo con acqua si ritorna ai rispettivi acidi carbossilici; è una reazione la cui velocità dipende dalla solubilità dell'anidride.

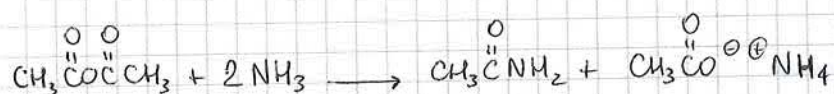
## Reazioni con alcoli e fenoli

È una reazione acido-catalizzata a dare un estere e con l'anidride acetica si formano gli acetati.



## Reazioni con ammoniaca ed ammine

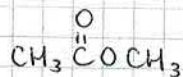
Le anidridi con le ammine (I e II) e l' $\text{NH}_3$  portano alle **AMMIDI**: l'anidride acetica con l'ammoniaca reagisce per dare acetammide, con le ammine I e II per dare ammidi sostituite; un'eq. di ammine si consuma per neutralizzare l'acido acetico.



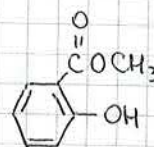


# ESTERI

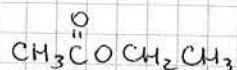
acetato di metile



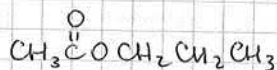
salicilato di metile



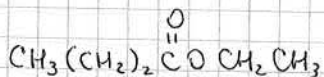
acetato di etile



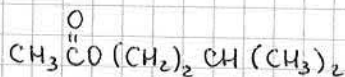
acetato di propile



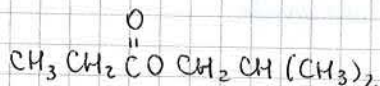
butirrato d'etile



acetato d'isoamile



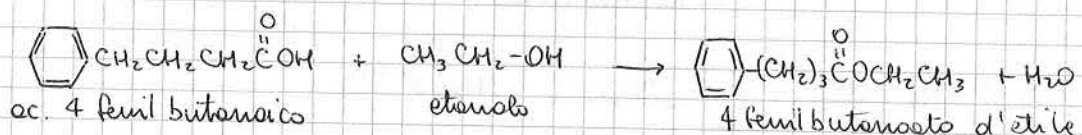
propionato d'isobutile



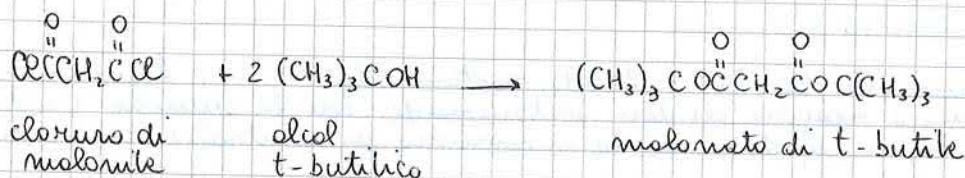
Il nome di un estere è formato dal suffisso **-ATO** per la parte riguardante l'acido carb. e la seconda parte **descrive il gruppo alchilico o arilico** legato all'ossigeno

## - Preparazione degli esteri -

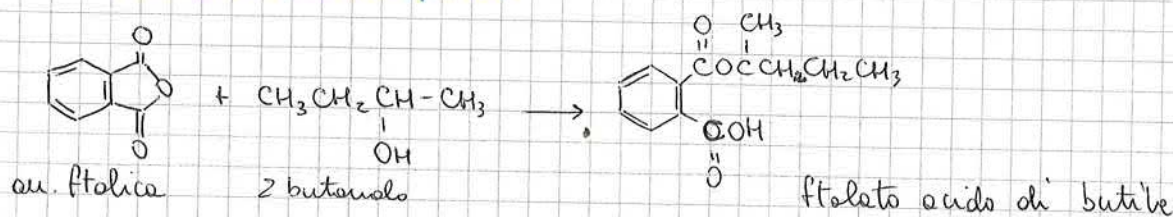
- Da acidi carbossilici e da alcoli



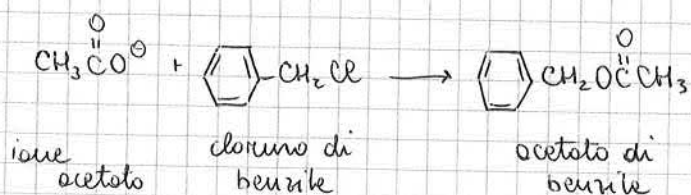
- da cloruri acilici ed alcoli o fenoli



- da anidridi e alcoli o fenoli



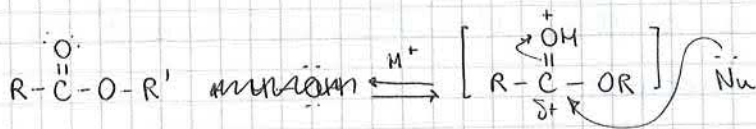
- da carbossilati ed alcoli o alchilici reattivi



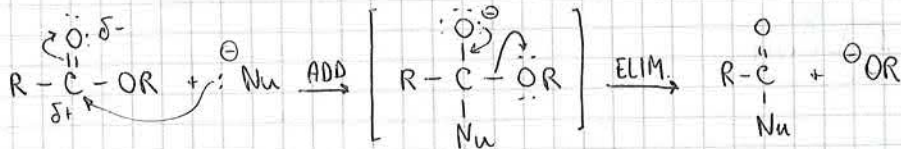


## Reazioni degli esteri

L'O carbonilico di un estere può essere protonato in soluzione acquosa acida: il C può quindi subire un attacco nucleofilo anche da parte di Nu deboli.



In soluzione basica invece ci può essere attacco nucleofilo anche senza protonazione in una reazione ADD-ELIM simile all'attacco nucleofilo alle anidridi.



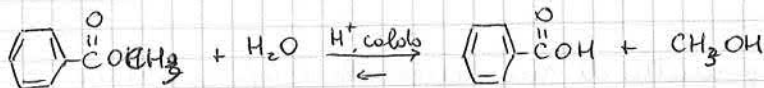
## Idrolisi Acida

L'esterificazione di un acido carb. con un alcol è una reazione reversibile: usando eccesso di alcol si favorisce l'estere.

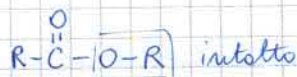
### ESTERIFICAZIONE



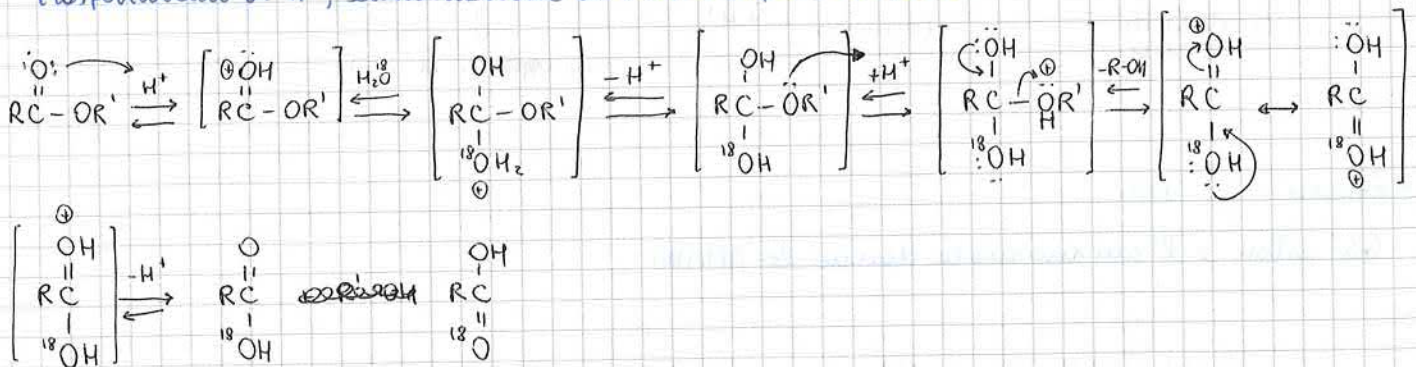
Usando un eccesso d'acqua con il prodotto si ottiene la reazione inversa.



Marcando con isotopi l'acqua ( $O^{18}$ ), questi finiscono nell'acido e non nell'alcol: questo significa che l'acqua attacca il gruppo carbonilico e il legame  $-O-R$  non viene toccato.



Si ricostruisce quindi un meccanismo di protonazione seguito da addizione di  $H_2O$ , trasferimento di  $H^+$ , eliminazione di  $R'OH$  e deprotonazione.



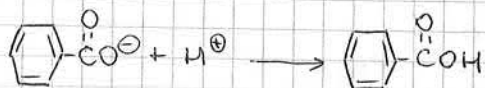
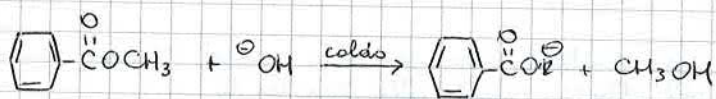


## Idrolisi Alcolica (SAPONIFICAZIONE)

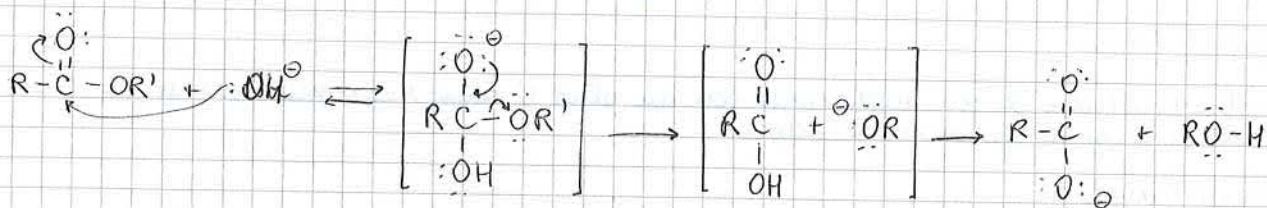
È una reazione IRREVERSIBILE con rese quindi molto alte (per mancanza di equilibrio).

I prodotti sono un sale da cui si ottiene l'acido per aggiunta di  $H^+$  alla soluzione

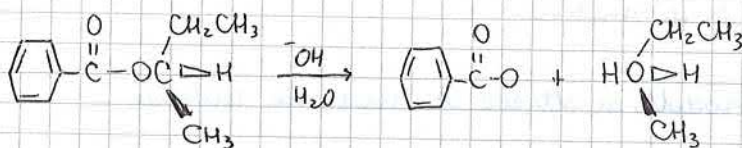
$OH^-$  È UN REAGENTE, NON UN CATALIZZATORE



Il meccanismo è il solito attacco nucleofilo



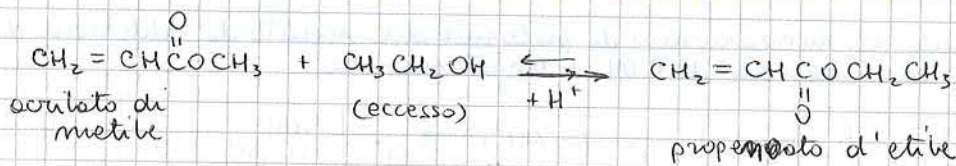
Nel caso di centro stereogenico sull'alcolico, la reazione mantiene la configurazione.



la rottura del legame C-O permette di mantenere la configurazione

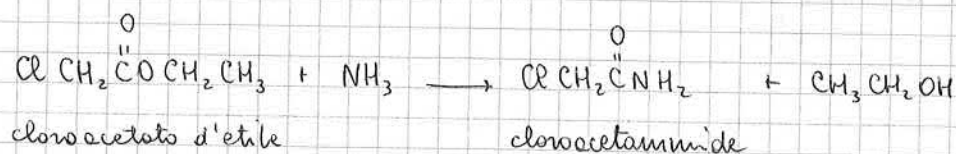
## • Transesterificazione

Questa reazione consiste nello scambio della parte alcolica di un estere



## • Reazioni con $NH_3$

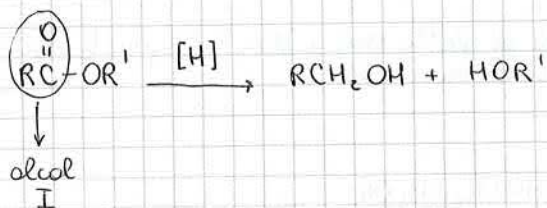
Gli esteri e l'ammoniacca danno le AMMIDI





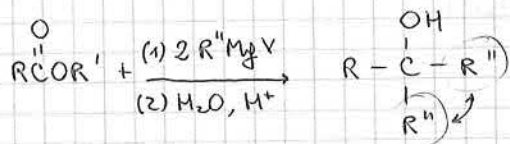
## • Riduzione

Mediante idrogenazione catalitica <sup>o con  $\text{LiAlH}_4$</sup>  gli esteri si riducono ad alcoli di cui almeno uno è primario

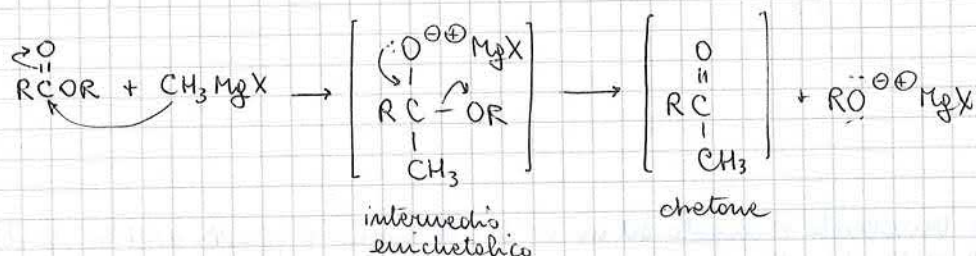


## • Reazione con i Grignard

Questa sintesi porta ad alcoli III con due gruppi R identici



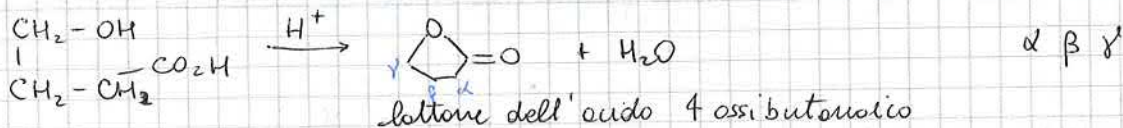
la reazione è molto simile a quella fra Grignard e aldeidi o chetoni



Il chetone reagisce poi con il Grignard e dare un alcol III con 2 gruppi alchilici identici (perché il Grignard è lo stesso).

## LATTONI

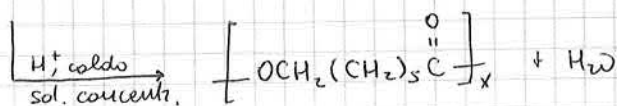
Sono degli esteri ciclici molto diffusi in natura: se una molecola contiene un gruppo ossidrilico e uno carbossilico, la reazione intra-molecolare d'esterificazione porta all'estere ciclico; il lattone.



acido 4 ossibutanico  
( $\gamma'$  ossiacido)

( $\gamma'$  butirrolattone)

Gli acidi con carboss e ossidrilici in posizione  $\alpha$  e  $\beta$  non ciclizzano perché troppo vicini, quelli più lontani di  $\gamma$  e  $\delta$  sono stabili e non ciclizzano spontaneamente. Tuttavia, operando con una sol. diluita di ossiacido in un solvente inerte si riesce ad ottenere la ciclizzazione; se la soluzione è concentrata si formano i POLIESTERI e cause degli scontri molecolari

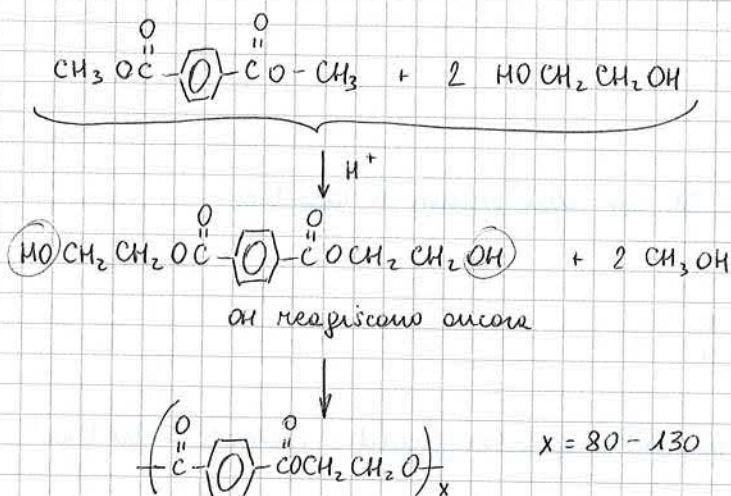




## - POLIESTERI

La fibra sintetica DACRON è un poliestere ottenuto per transesterificazione fra dimetil tereftalato e glicol etilenico.

La formazione del polimero è dovuta al fatto che i due reagenti sono BIFUNZIONALI e in grado di reagire ognuno con altre 2 molecole.

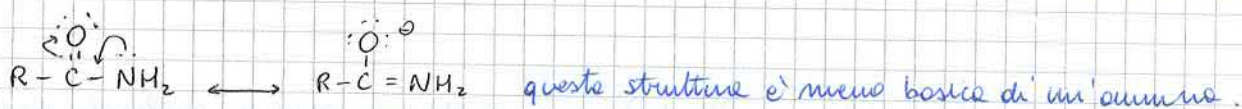


## - AMMIDI

Nelle ammidi un azoto trivalente è legato ad un C=O. Il nome è quello dell'acido derivante con suffisso -AMMIDE al posto di -ICO.

### • reazioni delle ammidi

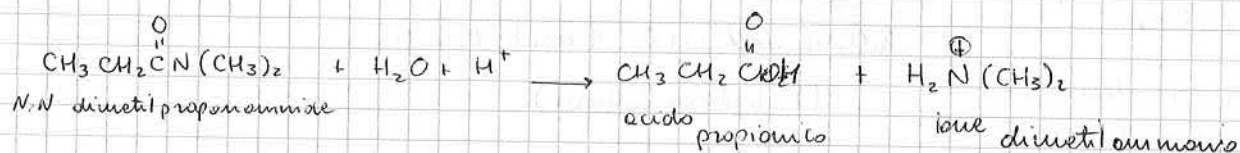
L'N ammidico ha una coppia di e<sup>-</sup> non condivisa ma hanno basso carattere nucleofilo e basico.



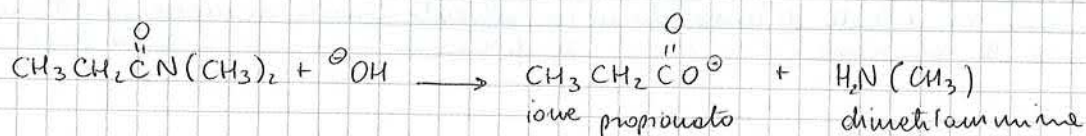
### • Idrolisi

Come gli esteri, le ammidi subiscono queste reazioni in ambiente basico e acido.

IN ACIDO



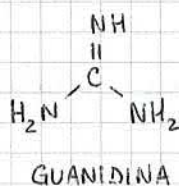
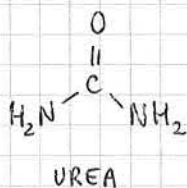
IN BASICO:



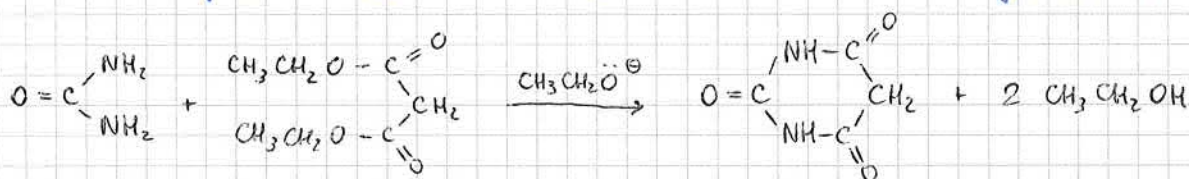


## Composti Avente relazione con le ammidi.

Un importante derivato ammidico è l'**urea**, usato dai viventi per eliminare l'eccesso di azoto; rettili e uccelli eliminano l'azoto con la **guanidina**, molto simile all'urea.

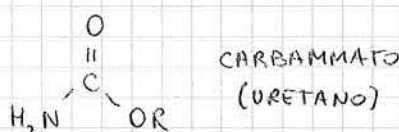
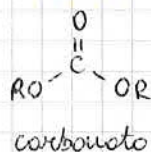


Per reazioni fra urea e un diestere malonico si ottengono i **barbiturici**

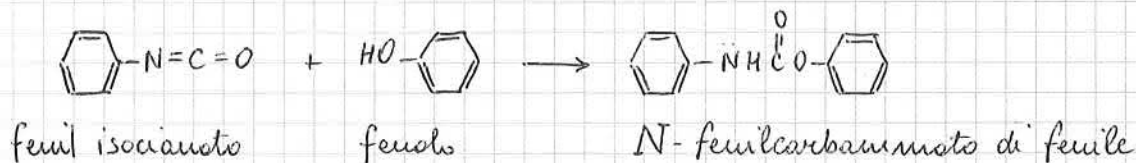


È una reazione simile a quelle di ammine con esteri per dare ammidi

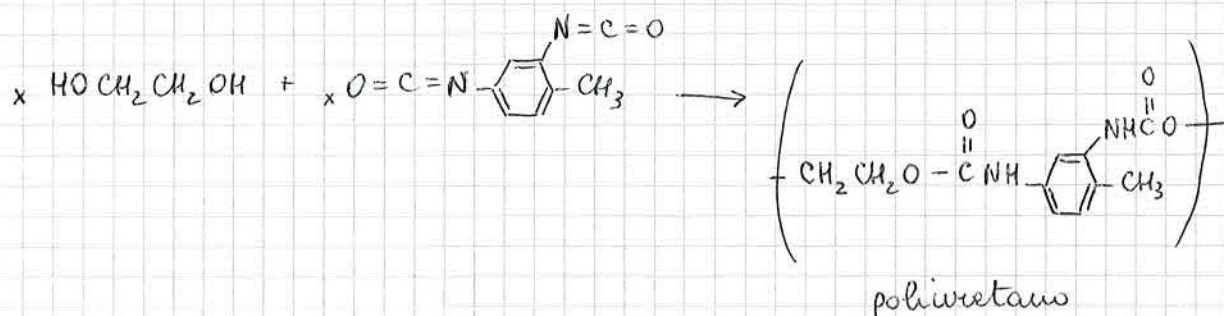
\* Un **carbammato** (o **uretano**) è un composto molto simile ai carbonati e alle ammidi; il gruppo contenente l'azoto è direttamente legato al gruppo estere



I carbammati si possono ottenere per reazione da un alcol e una classe di composti: gli **ISOCIANATI**, caratterizzati dal gruppo  $\boxed{-\text{N}=\text{C}=\text{O}}$ .

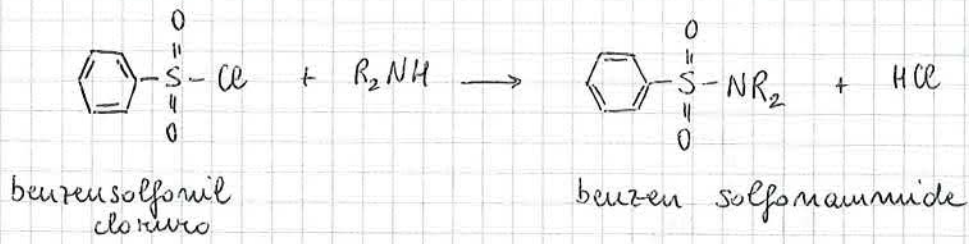


I **poliuretani** sono sostanze polimeriche che utilizzano una reazione simile per la loro sintesi.





Un'altra classe di composti inerente alle ammidi e' quella delle **solfonammidi** dellequale fanno parte i sulfamidici (ammidi di acidi solforici). Si ottengono per reazione del cloruro di un acido aril solforico con  $\text{NH}_3$  o  $\text{RNH}_2$ .



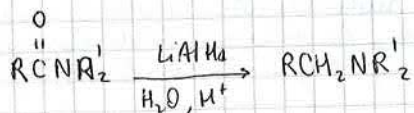


In soluzione acida, l'idrolisi di un'ammido prosegue come quella di un'estere. L'O viene protonato e attaccato da H<sub>2</sub>O, nell'intermedio si espelle l'ammina che reagisce con H<sup>+</sup> per dare ammonio e quindi una reazione irreversibile.

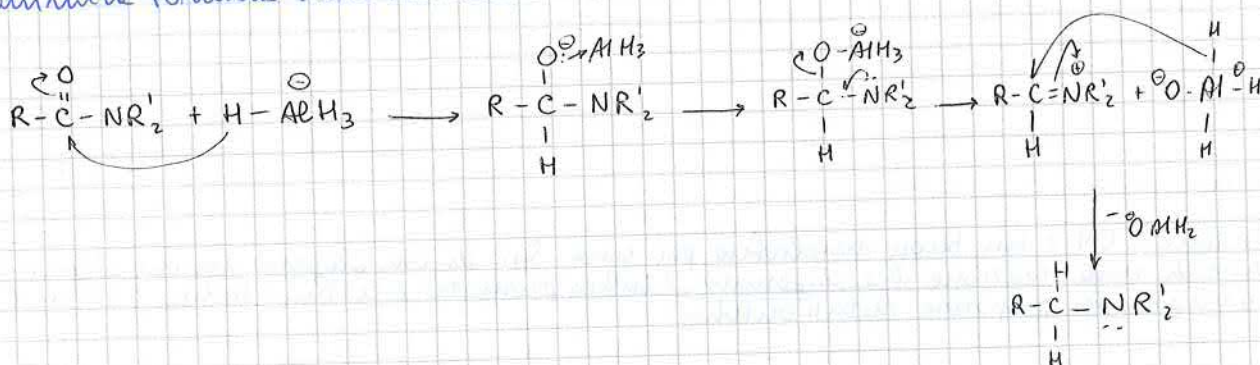
L'idrolisi alcalina è simile alla saponificazione di un'estere, dove si formano, in questo caso dell'ammido, sale acido e NH<sub>3</sub> o ammine libere.

### • Riduzione.

Attraverso LiAlH<sub>4</sub> si ottengono ammine e trasformazione di C=O in CH<sub>2</sub>.



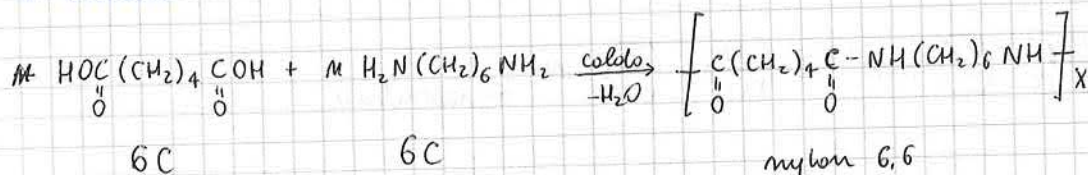
Il primo passaggio è l'addizione di H<sup>+</sup> al C del carbonile, l'O è strappato dall'idruro. L'ammina formata viene ridotta dall'idruro.



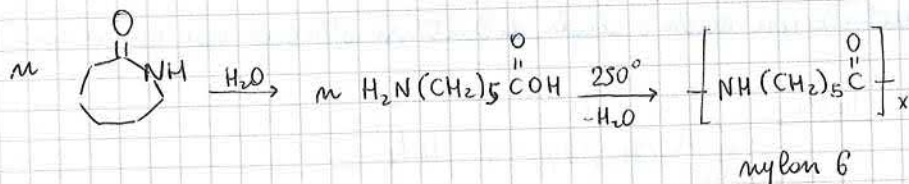
### • POLIAMMIDI

nylon 6,6  
nylon 6

Le proteine sono delle poliammidi. Altre poliammidi sono il nylon 6,6 che si ottiene da un acido dicarbossidico (acido adipico) e una diammina (esametilammina).



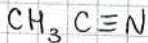
Il nylon 6 si ottiene invece da un unico monomero a 6 atomi di C, il caprolattame.



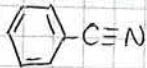


## NITRILI

Sono questi dei composti caratterizzati dal gruppo  $-C \equiv N$  che sono chiamati ciano composti o CIANURI.



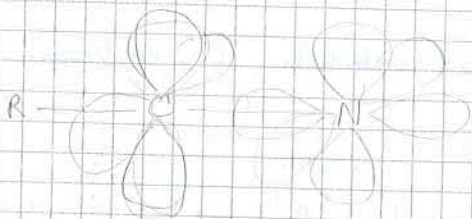
ACETO NITRILE



BENZO NITRILE

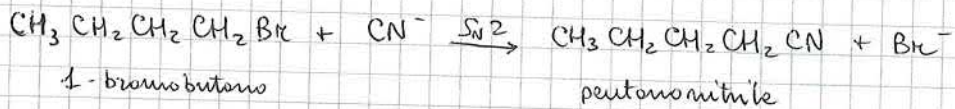
legam mei mituli

Il gruppo  $-C\equiv N$  contiene un triplo legame e nonostante N abbia una coppia di e<sup>-</sup> non condivise, un nitrolo è una base debolissima. La mancanza di basicità sta nel fatto che gli e<sup>-</sup> non condivisi stanno in un orbitale  $sp$  e per questo trattenuti verso il nucleo più tenacemente.

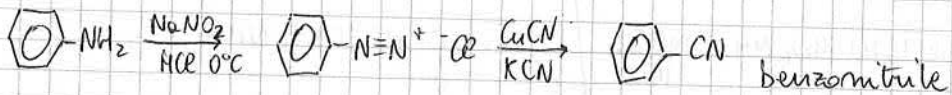


## Preparazione dei nutrienti

Lo ione  $\text{CN}^-$  è un buon nucleofilo per una  $\text{S}_{\text{N}}2$  di un alogeno in un alogenuro alchilico. Quindi una reazione tra alogenuro alchilico primario e cianuro sodico è il metodo principale per preparare nitrili alifatici.



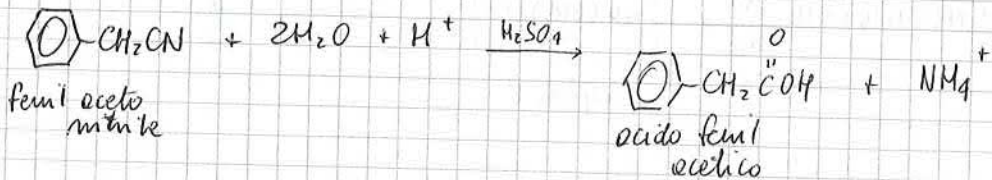
Per i nitruhi aromatici si ricorre ai sali di diazonio.



## Reazioni dei nitriti

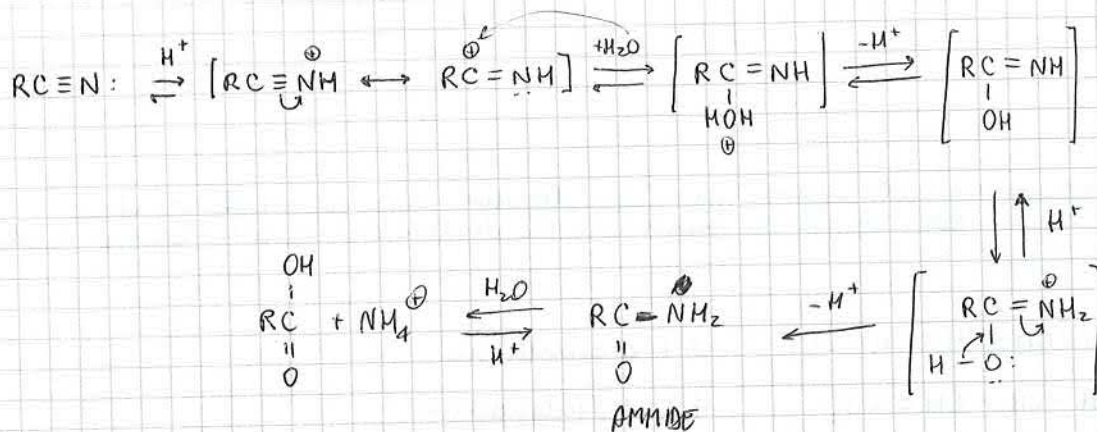
- Ydrohisi

Mediante idrolisi di un nitrile con acidi o alcali diluiti si ottiene un acido carbossilico

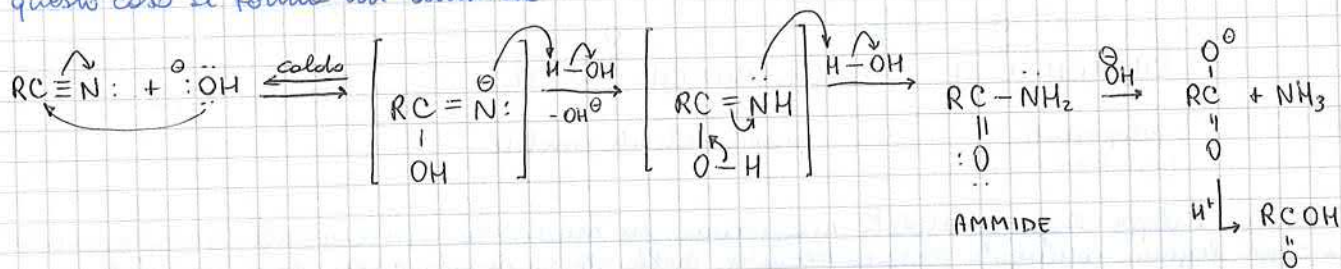


In ambiente acido l'azoto viene protonato e l'acqua attacca il C elettrofilico. La reazione procede attraverso l'imide idrolizzata poi ad acido e ammoniaca.





L'idrolisi alcalina avviene per attacco nucleofilo sul C ( $\delta^+$ ) -  $\text{C}\equiv\text{N}$ . Anche in questo caso si forma un'amide



### • Riduzione

Idrogenazione catalitica o riduzione con  $\text{AlLiH}_4$  trasformano i nitrili in ammine primarie.  $\text{RCH}_2\text{NH}_2$

