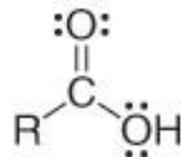


Composti carbonilici:

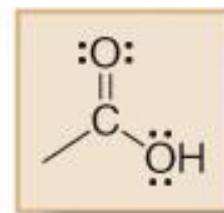
Acidi carbossilici e derivati

La struttura e il legame

- Gli acidi carbossilici sono composti contenenti un gruppo carbossilico (COOH).
- La struttura degli acidi carbossilici è spesso abbreviata come RCOOH o RCO₂H, ma occorre ricordare che l'atomo di carbonio centrale del gruppo funzionale è legato con un doppio legame a uno degli atomi di ossigeno e con un legame singolo all'altro.

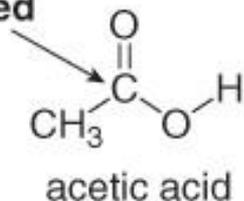


carboxylic acid



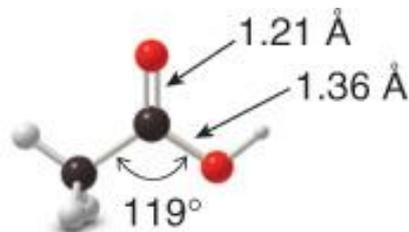
carboxy group

*sp*² hybridized



acetic acid

=



The C=O is shorter than the C-O.

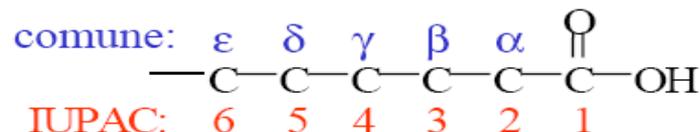
Acidi Carbossilici

Gruppo funzionale carbossilico



Nella nomenclatura la funzione carbossilica è quella caratterizzata dalla **più alta priorità**. Pertanto nella nomenclatura IUPAC al carbonio carbossilico è sempre attribuito indice 1.

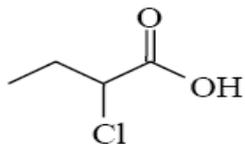
La posizione dei sostituenti è invece indicata con lettere greche.



Nomi IUPAC di acidi alifatici: nel nome dell'alcano la -o finale del **suffisso** –ano è sostituito con **–oico**; il tutto deve essere **preceduto** dalla parola “**acido**”

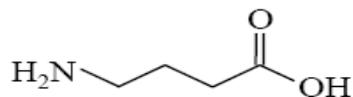
N. di C	Struttura	nome comune	nome IUPAC
		acido	acido
1	HCOOH	formico	metanoico
2	CH_3COOH	acetico	etanoico
3	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	propionico	propanoico
4	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	butirrico	butanoico
5	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	valerico	pentanoico
6	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	caproico	esanoico

Esempi



acido 2-clorobutanoico

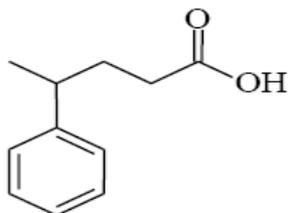
○
acido α-clorobutirrico



acido γ-amminobutirrico

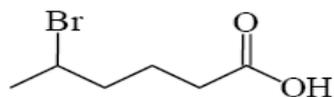
GABA

○
acido 4-amminobutanoico



acido 4-fenilpentanoico

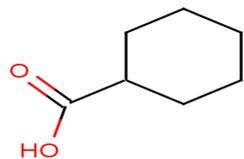
○
acido γ-fenilvalerico



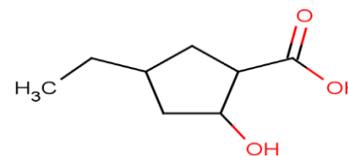
acido 5-bromoesanoico

○
acido δ-bromocaproico

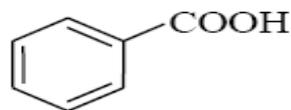
Il nome di acidi ciclici è ottenuto utilizzando il **suffisso -carbossilico** al posto di -oico



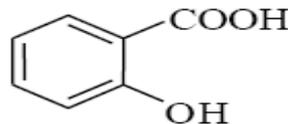
acido cicloesancarbossilico



acido 4-etil-2-idrossiciclopentancarbossilico



acido benzoico o
benzencarbossilico



acido o-idrossibenzoico o
salicilico o

2-idrossibenzcarbossilico

Nomenclatura Sali di acidi carbossilici

Il nome dei sali ottenuti dagli acidi carbossilici è ricavato:

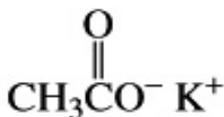
- sostituendo nel nome dell'acido il suffisso **-ico** con **-ato**;
- **eliminando** il termine **"acido"** ;
- **aggiungendo** alla fine il nome del metallo:



formato di sodio

o

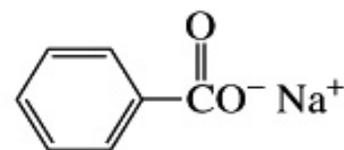
metanoato di sodio



acetato di potassio

o

etanoato di potassio

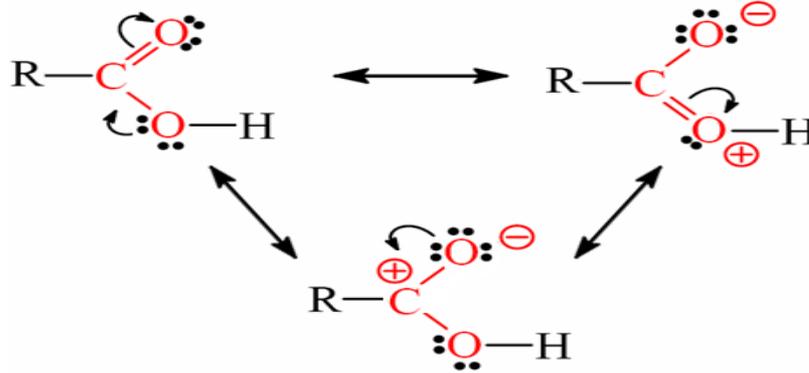


benzoato di sodio

o

benzencarbossilato di sodio

Proprietà chimico-fisiche



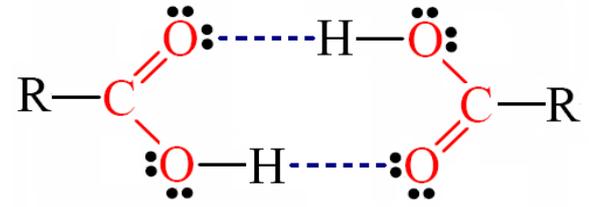
I legami **C=O**, **C-O**, **O-H** sono tutti **fortemente polarizzati**. Questo è alla base delle importanti e caratteristiche proprietà fisiche e chimiche manifestate da questi composti:

- **p.eb. e p.f. maggiori di molecole con lo stesso PM.;**
- **discreta solubilità in acqua dei termini con meno di 10 atomi di carbonio;**
- **considerevole acidità**
- **proprietà elettrofile del carbonio carbossilico**
- **Deboli proprietà nucleofile dell'ossigeno nell'anione carbossilato**

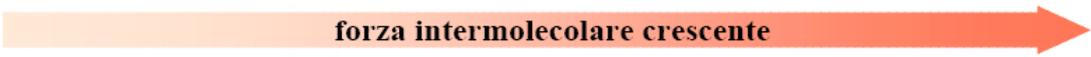
Forze agenti tra molecole di acido:

- ❖ van der Waals;
- ❖ dipolo-dipolo, dipolo-dipolo indotto, dipolo indotto-dipolo indotto;
- ❖ legame ad idrogeno.

Gli acidi carbossilici in soluzione possono esistere in forma dimera



$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	CH_3COOH
PM 58	PM 58	PM 60	PM 60
peb 0°C	peb 48°C	peb 97°C	peb 118°C
VDW	VDW, DD	VDW, DD, HB	VDW, DD, HB dimeri



VDW = van der Waals; DD = dipolo-dipolo; HB = legame idrogeno

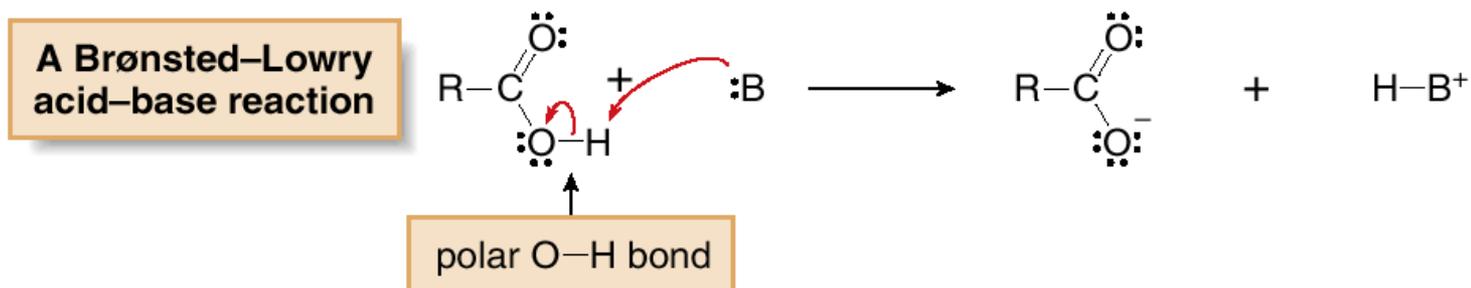
Solubilità in Acqua

R = C₁-C₃ miscibili con acqua
 C₄-C₁₀ via via meno solubili
 > C₁₀ insolubili

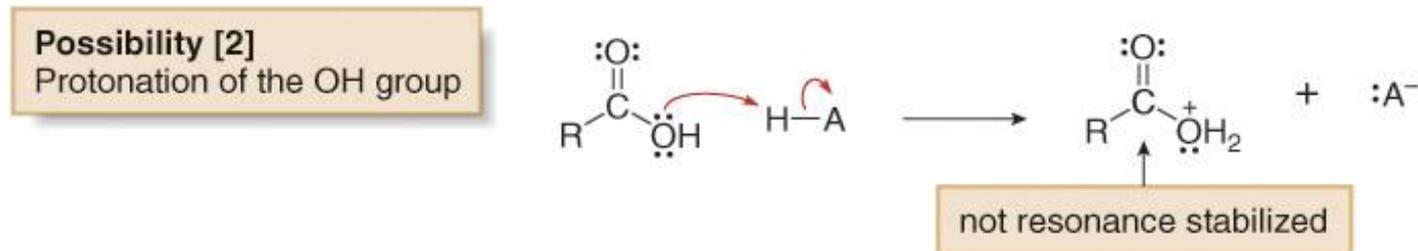
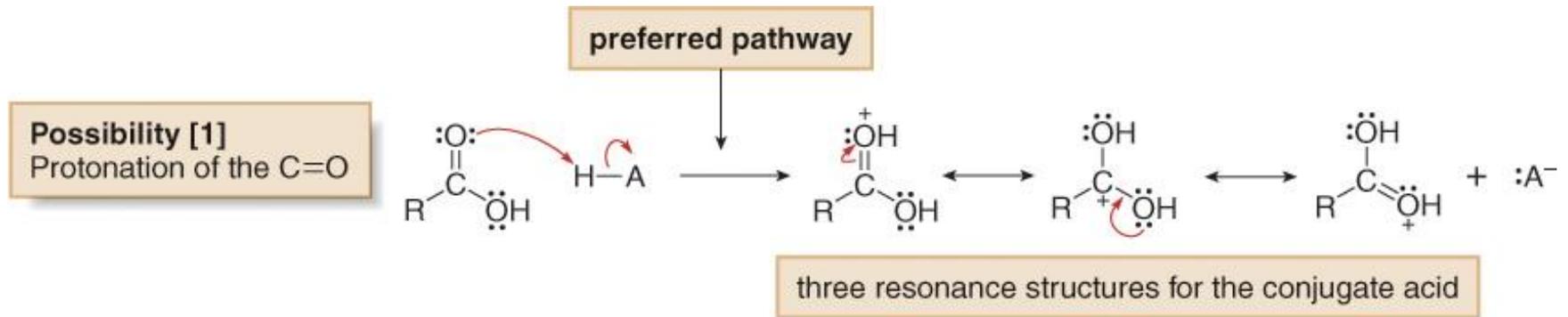
Reazioni degli acidi carbossilici: Caratteristiche generali

La parte più reattiva di un acido carbossilico è il suo legame polare O—H.

- Carboxylic acids react as Brønsted–Lowry acids—that is, as proton donors.

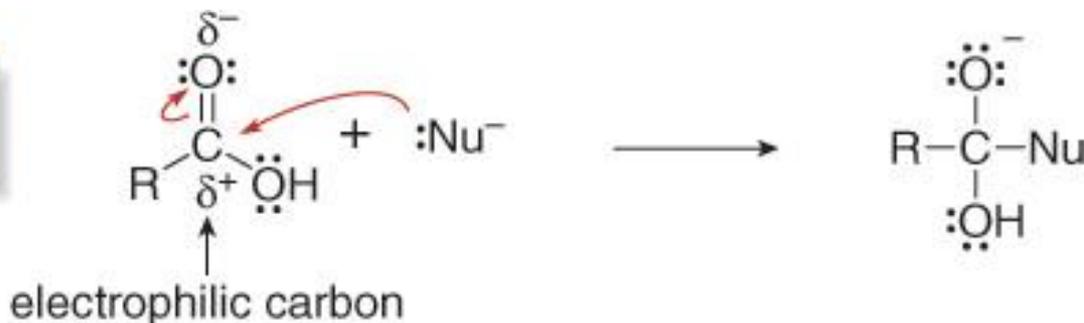


- I doppietti elettronici di non legame sull'ossigeno generano siti ricchi di elettroni, che possono essere protonati da acidi forti (H—A).
- La protonazione avviene all'ossigeno carbonilico perchè l'acido coniugato risultante è stabilizzato per risonanza (**Possibilità [1]**).
- Il prodotto della protonazione del gruppo OH (**Possibilità [2]**) non è stabilizzato per risonanza.



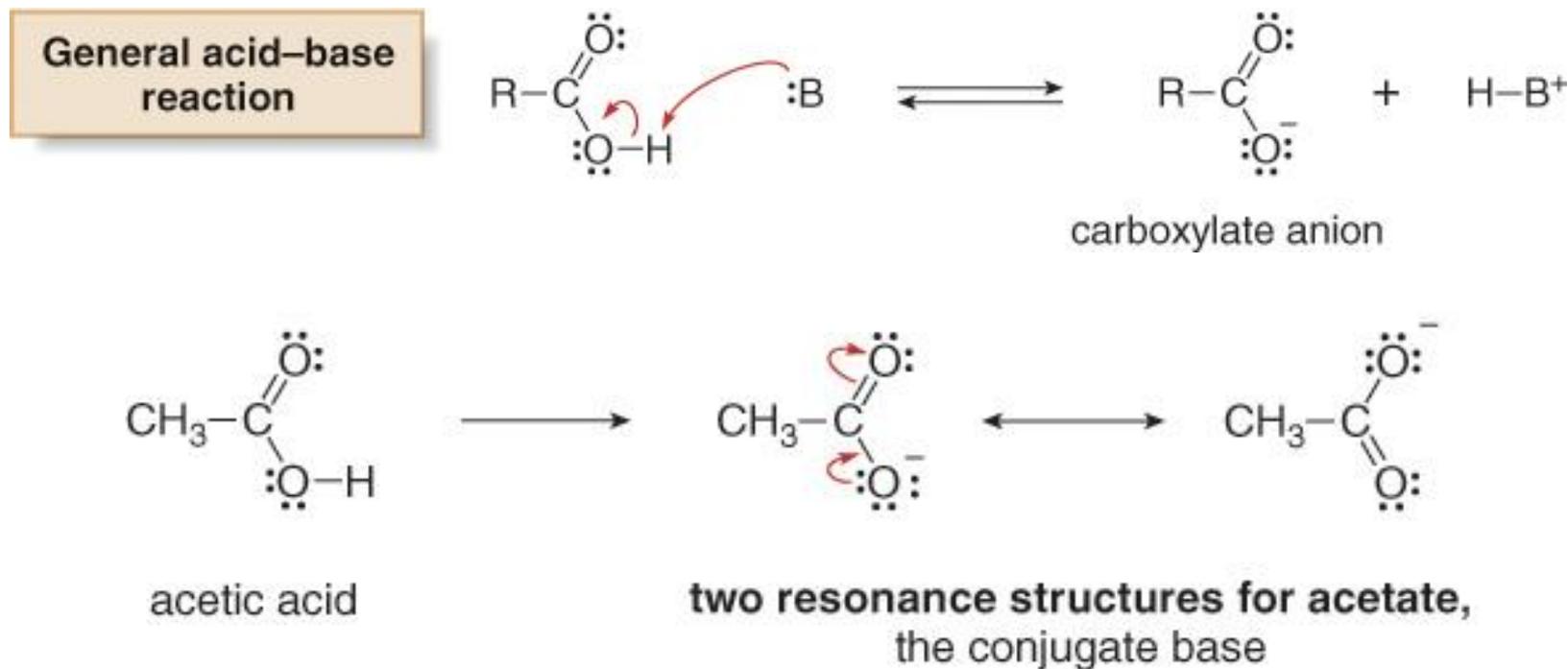
- Il legame polare C—O rende il **carbonio carbossilico elettrofilo**. **Quindi gli acidi carbossilici reagiscono con nucleofili.**
- L'attacco nucleofilo avviene sul carbonio ibridato sp^2 , e quindi avviene anche la rottura del legame π .

Nucleophilic attack at the carboxy carbon

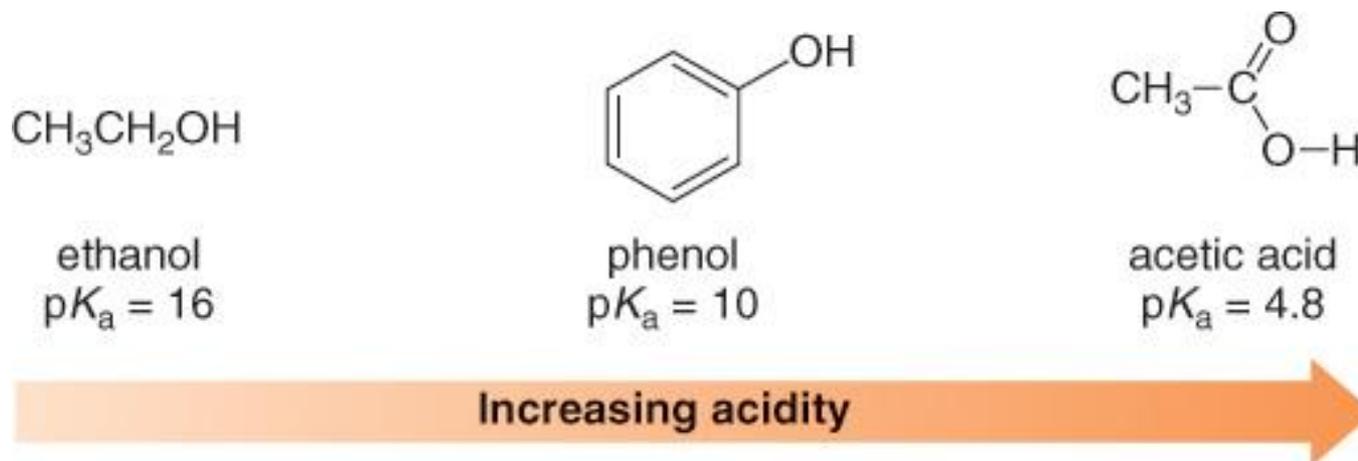


Acidi carbossilici – Acidi forti di Brønsted-Lowry

- Gli acidi carbossilici sono **acidi organici forti**, e quindi reagiscono facilmente con le basi di Brønsted-Lowry, per formare anioni carbossilato.



- La stabilizzazione per risonanza spiega perchè gli acidi carbossilici sono più acidi di altri composti con legami O-H, come alcoli e fenoli.

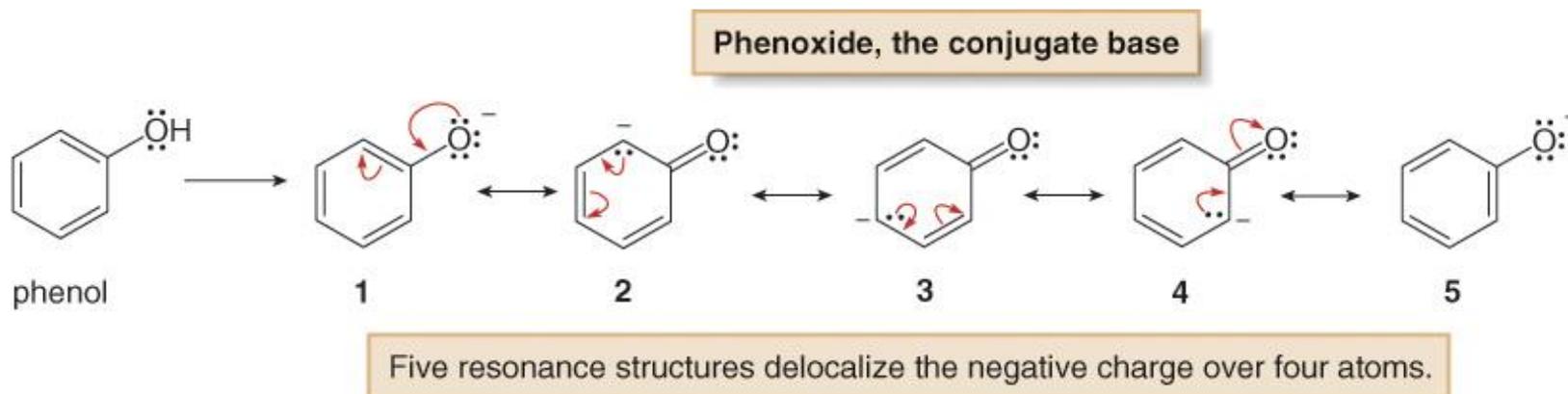


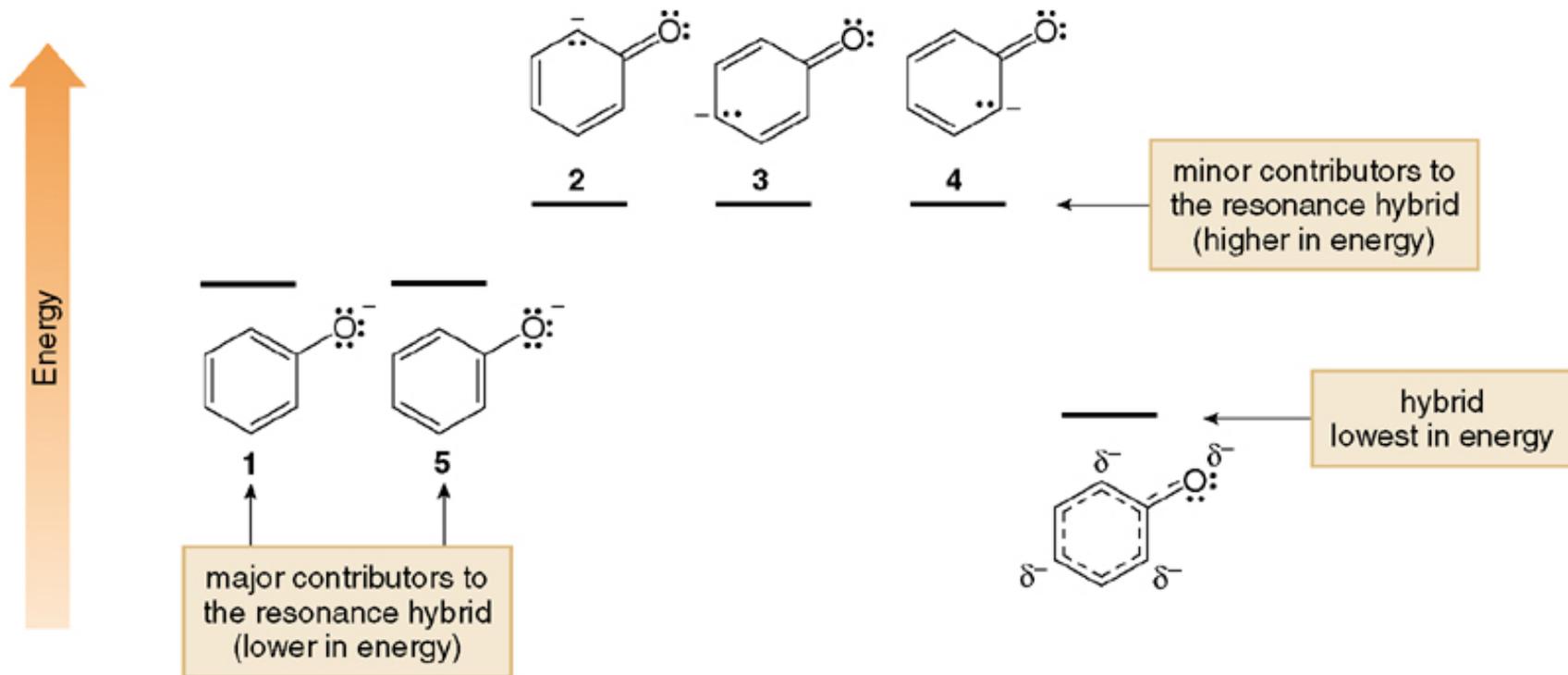
- Per capire l'acidità relativa dell'etanolo, del fenolo e dell'acido acetico occorre paragonare la stabilità delle loro basi coniugate. Ogni fattore che stabilizza una base coniugata A^- rende l'acido di partenza H-A più acido.

- L'etossido, base coniugata dell'etanolo, ha una carica negativa sull'atomo di O, ma non vi sono altri fattori che stabilizzano l'anione. Poichè l'etossido è meno stabile dell'acetato, l'etanolo è un acido più debole dell'acido acetico.

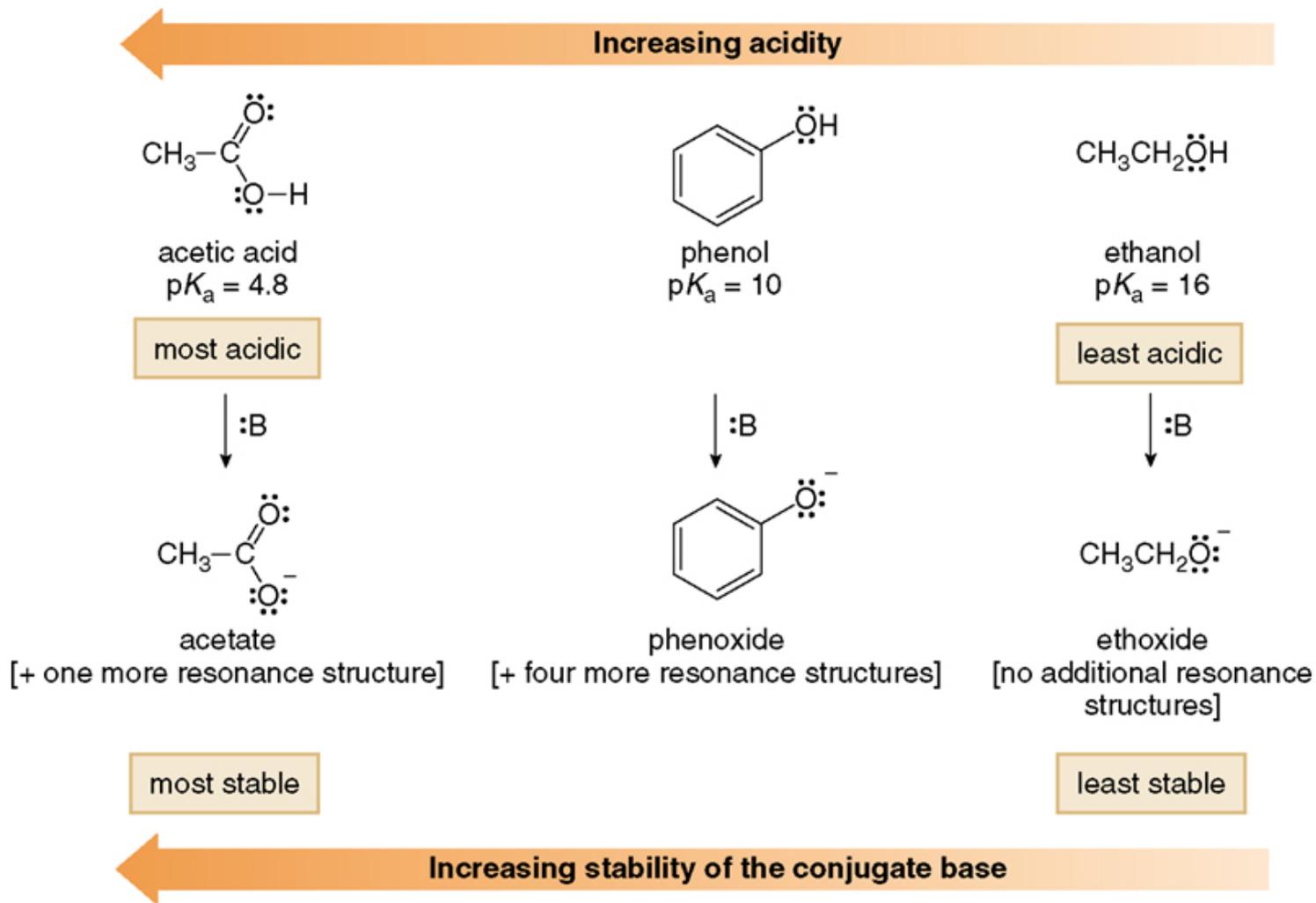


- Il fenossido, base coniugata del fenolo, è più stabile dell'etossido, ma meno stabile dell'acetato, perchè l'acetato ha due atomi di ossigeno, elettronegativi, su cui la carica negativa è delocalizzata, mentre il fenossido ne ha uno solo.





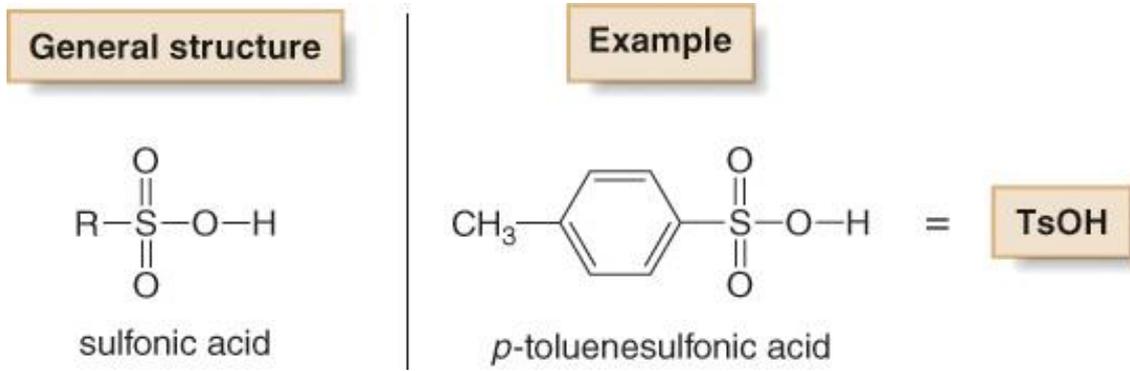
- Le strutture 2-4 hanno la carica negativa sul carbonio, un atomo meno elettronegativo dell'ossigeno. Le strutture 2-4 sono quindi meno stabili delle strutture 1 e 5.



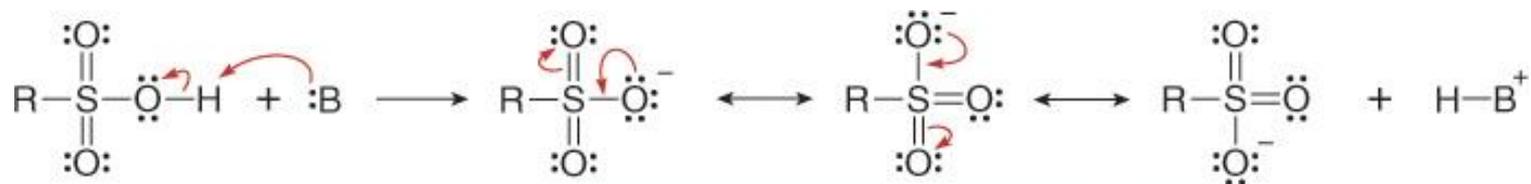
- Notare che, sebbene la stabilizzazione per risonanza della base coniugata sia importante per determinare l'acidità, il numero assoluto delle strutture di risonanza da solo non è significativo.

Acidi solfonici

- Gli acidi solfonici hanno la struttura generale RSO_3H .
- L'acido solfonico più usato è l'acido *p*-toluenesulfonico.



- Gli acidi solfonici sono acidi molto forti perchè le loro basi coniugate (anioni solfonato) sono stabilizzate per risonanza, e tutte le strutture di risonanza delocalizzano una carica negativa sull'ossigeno.

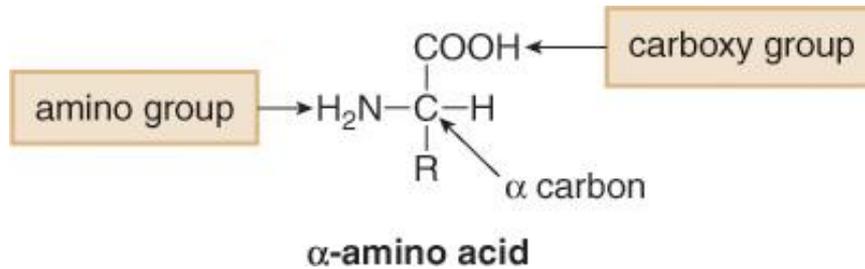


strong acid
 $\text{p}K_a \approx -7$

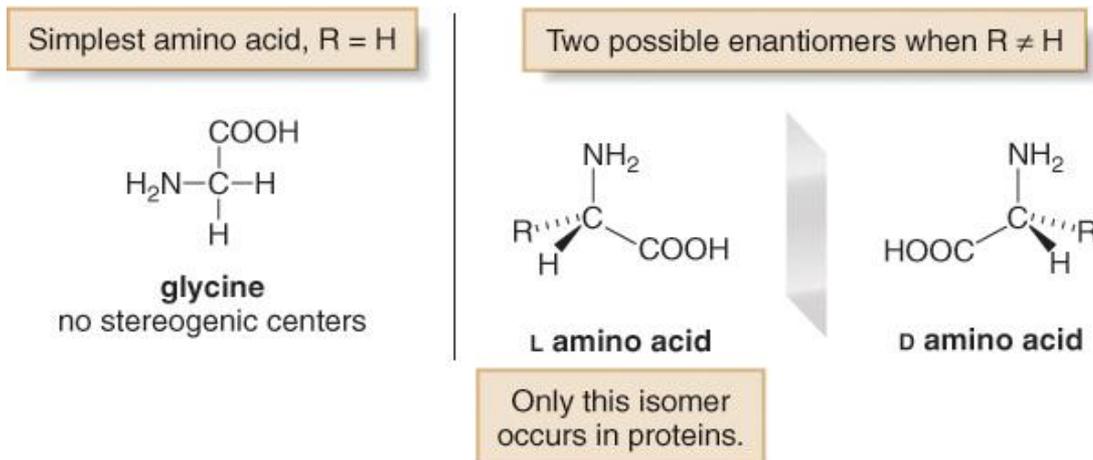
Three resonance structures—
All have a negative charge on oxygen.

Amminoacidi

- Gli amminoacidi contengono due gruppi funzionali: un gruppo amminico (NH_2) e un gruppo carbossilico (COOH).
- Gli amminoacidi sono i componenti base delle proteine.



- L'amminoacido più semplice, la glicina, ha $\text{R} = \text{H}$. Quando il gruppo R è diverso da H , il carbonio α è un centro stereogenico.



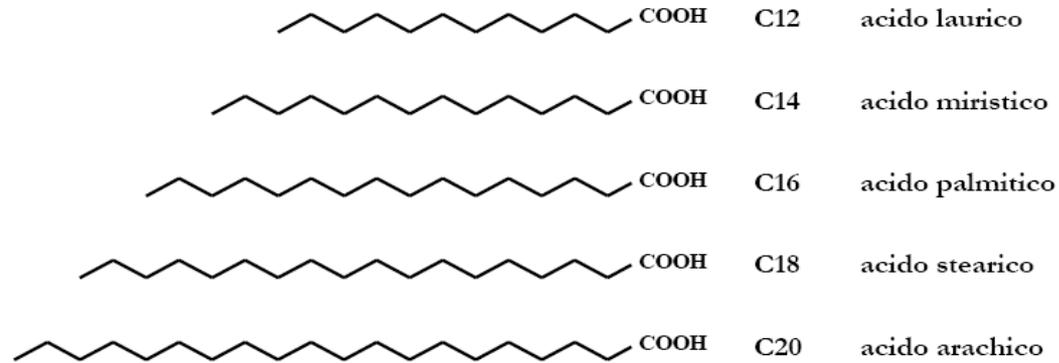


R group	Name	Three-letter abbreviation	One-letter abbreviation
H	glycine	gly	G
CH ₃	alanine	ala	A
CH ₂ C ₆ H ₅	phenylalanine	phe	F
CH ₂ OH	serine	ser	S
CH ₂ SH	cysteine	cys	C
CH ₂ CH ₂ SCH ₃	methionine	met	M
CH ₂ CH ₂ COOH	glutamic acid	glu	E
(CH ₂) ₄ NH ₂	lysine	lys	K

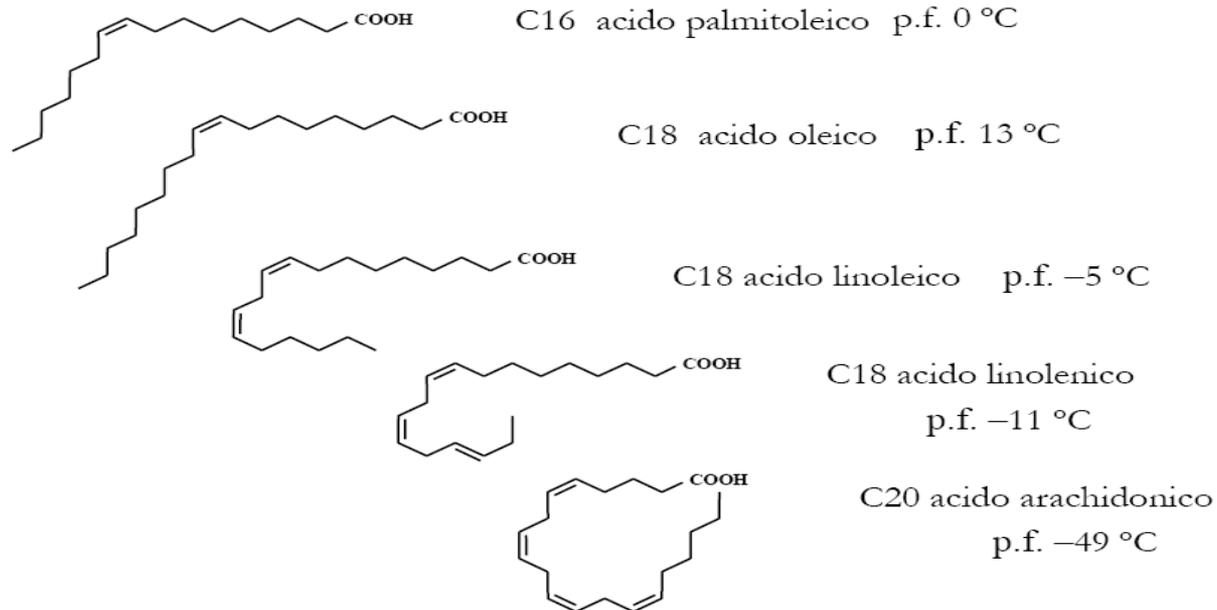
Acidi grassi

Ottenuti per idrolisi da grassi chiamati gliceridi

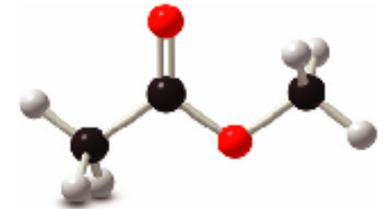
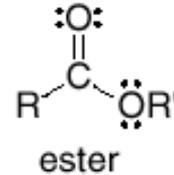
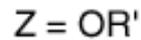
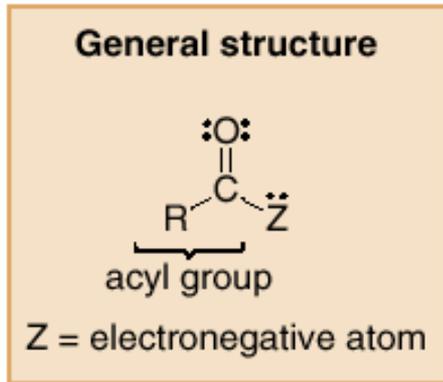
saturo



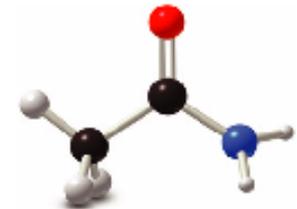
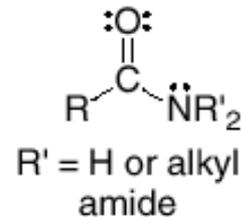
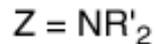
insaturi



Derivati degli acidi carbossilici

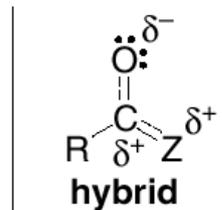
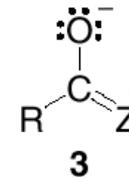
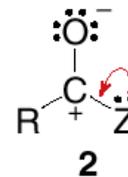
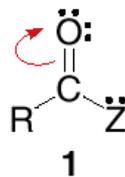


R = R' = CH₃
methyl acetate



R = CH₃, R' = H
acetamide

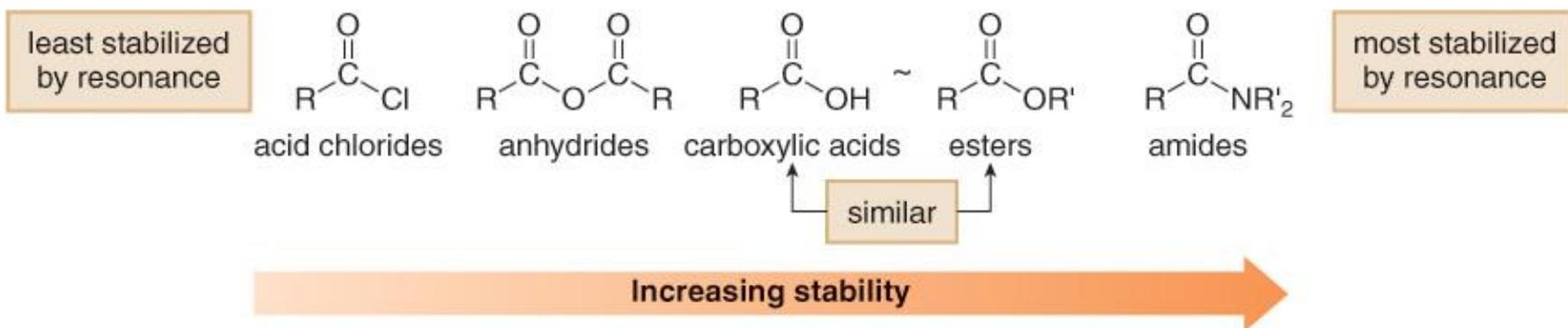
- Tre strutture di risonanza stabilizzano i derivati degli acidi carbossilici (RCOZ) attraverso la delocalizzazione della densità elettronica.



- Più le strutture di risonanza 2 e 3 contribuiscono all'ibrido, più stabile risulta RCOZ.

The **basicity of Z** determines how much this structure contributes to the hybrid.

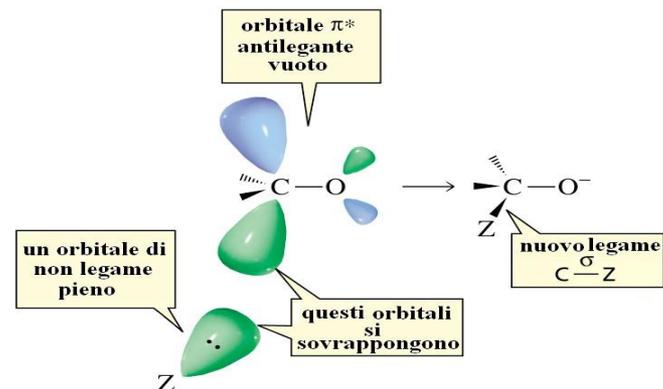
- Poichè la basicità di Z determina la stabilità relativa dei derivati degli acidi carbossilici, ne risulta il seguente ordine di stabilità:



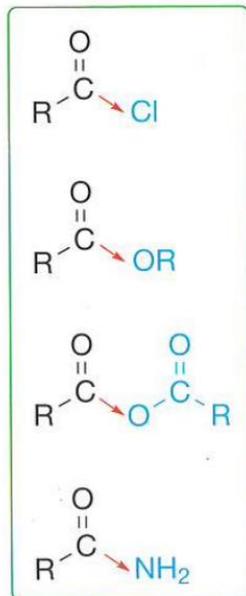
- Riassumendo, come la basicità di Z aumenta, la stabilità di RCOZ aumenta a causa dell'aumento della stabilizzazione che deriva dalla risonanza.

Reattività dei derivati degli acidi

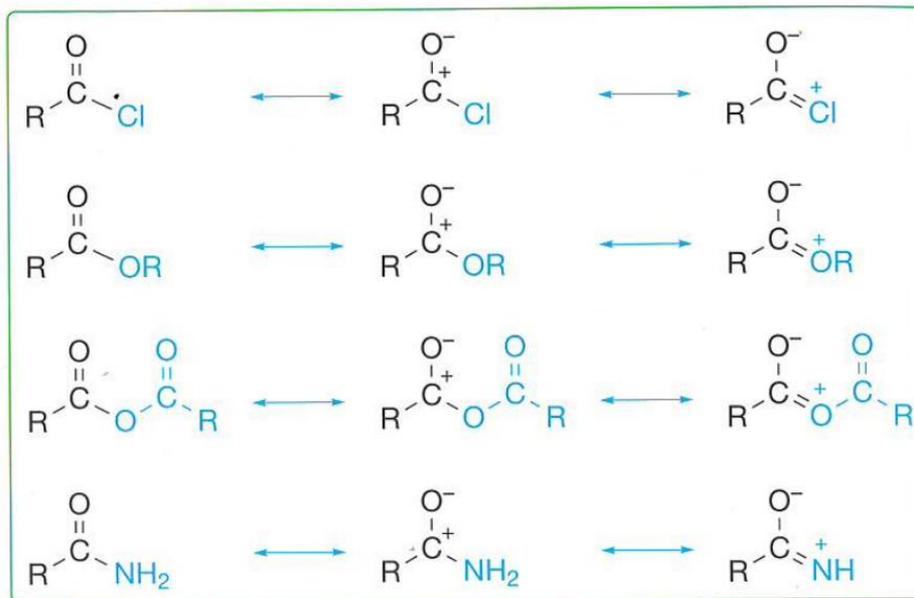
La reattività di questi composti è collegata alla **elettrofilia del carbonio carbonilico**.



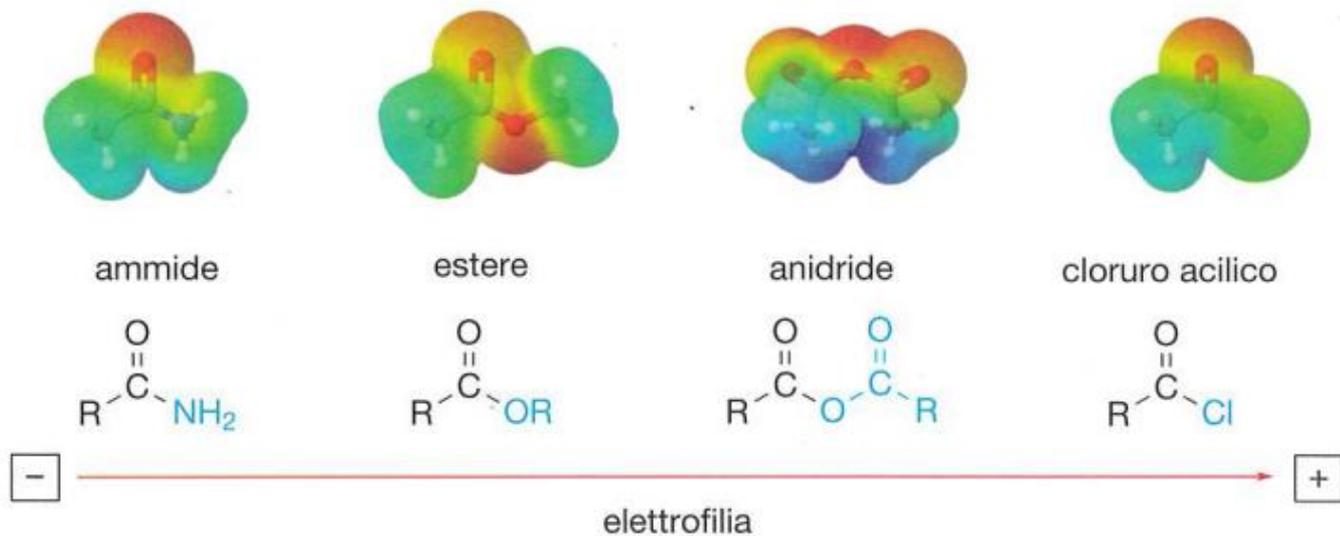
effetto induttivo



risonanza



Sulla base di queste osservazioni si può stabilire che la tendenza dei derivati degli acidi carbossilici a subire l'attacco da parte di un nucleofilo, cioè la loro elettrofilia, segue l'ordine seguente:

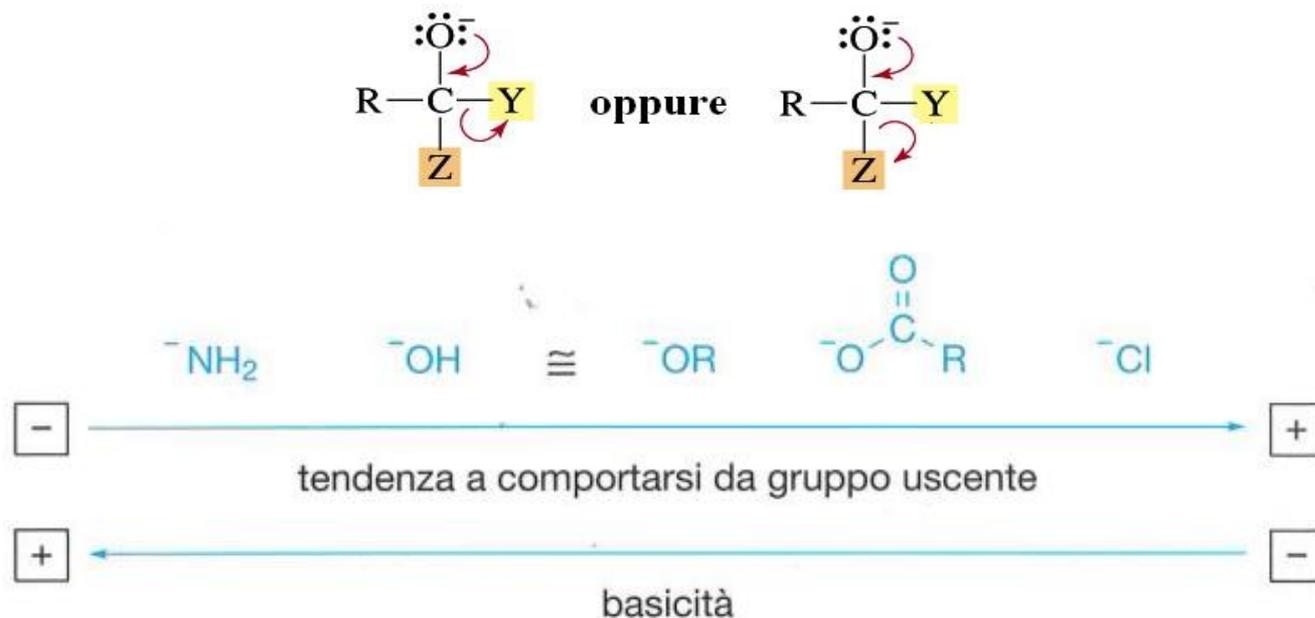


Questo presenta una deficienza elettronica più spiccata in aldeidi e chetoni che non nei derivati degli acidi carbossilici o negli acidi stessi.

Un carbonio ibridato sp^3 legato contemporaneamente a due atomi elettronegativi è instabile a differenza dal caso di aldeidi e chetoni.

Nell'intermedio tetraedrico tra i due gruppi **Z** e **Y** quello che sarà **espulso** di preferenza sarà il **meno basico**.

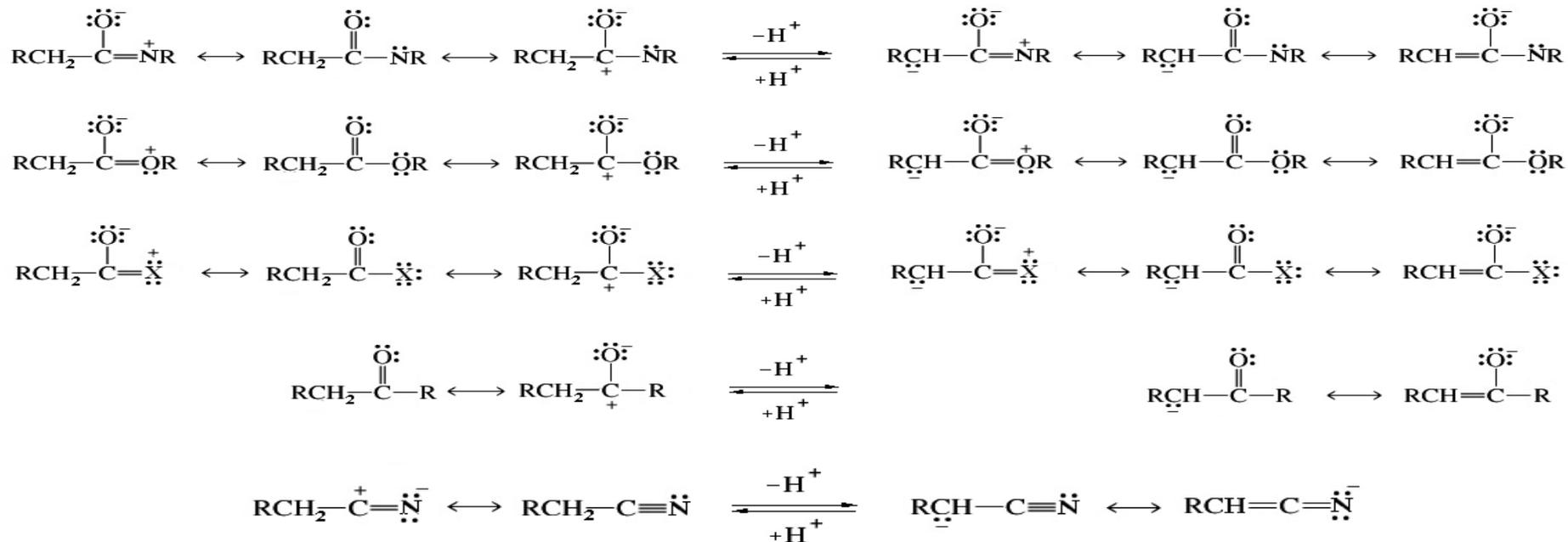
Perciò la sostituzione avverrà in misura elevata solo se il nucleofilo utilizzato per l'attacco sarà più basico del gruppo da sostituire.



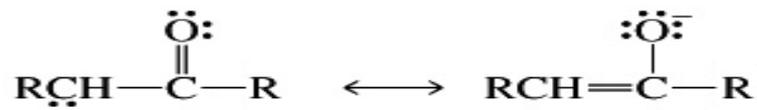
In sintesi, i sostituenti che nella sostituzione nucleofila acilica favoriscono il primo stadio, l'addizione del nucleofilo al carbonio acilico, sono anche quelli che vengono eliminati più facilmente dall'intermedio tetraedrico e viceversa.

Acidità dell'idrogeno sul carbonio α

Anche nei derivati degli acidi carbossilici, come abbiamo visto per i chetoni e le aldeidi, l'idrogeno sul carbonio in posizione α è acido:

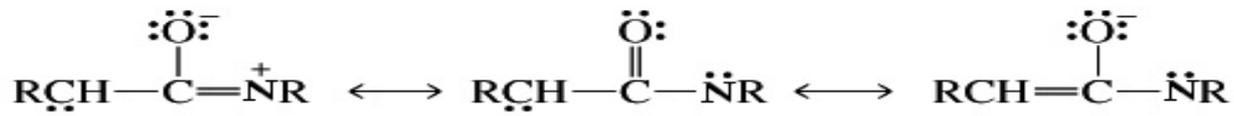


Parlando in termini quantitativi, l'**acidità dei derivati degli acidi è inferiore a quella delle aldeidi e chetoni**. La **carica negativa** dello ione enolato di aldeidi e chetoni è **delocalizzata efficacemente** sull'atomo di ossigeno.

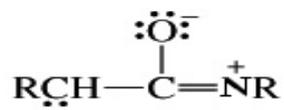


Nei derivati degli acidi la stessa **delocalizzazione entra in competizione con la risonanza** del lone pair dell'eteroatomo legato all'acile.

La *carica negativa* dell'enolato potrà essere **dispersa verso l'ossigeno** con minore efficienza

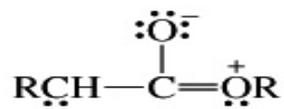


Nei derivati degli acidi, delle 3 forme risonanti che possono essere scritte per lo ione enolato, quella riguardante la delocalizzazione del lone pair dell'eteroatomo legato all'acile non è ugualmente importante:

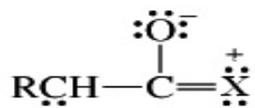


Importante

(l'azoto è meno elettronegativo dell'ossigeno e può accettare più facilmente una carica positiva)



di media importanza



poco importante

Perciò nei derivati in cui essa è più importante la **stabilità dello ione enolato sarà più bassa.**

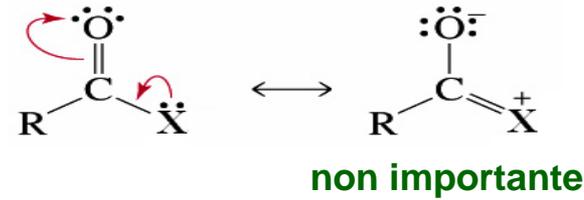
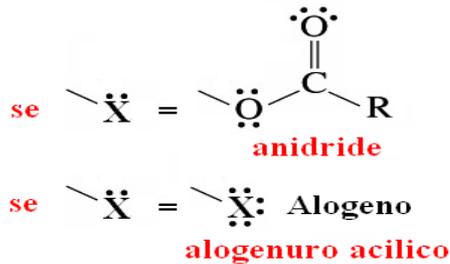
Le **ammidi** saranno quindi **meno acide degli esteri** che a loro volta saranno **meno acidi dei derivati acilici, dei chetoni e delle aldeidi.**

L'acidità dei nitrili non è maggiore di quella degli esteri perché, nonostante non esista un problema di delocalizzazione competitiva, la carica negativa dello ione enolato verrà dispersa su un atomo meno elettronegativo dell'azoto

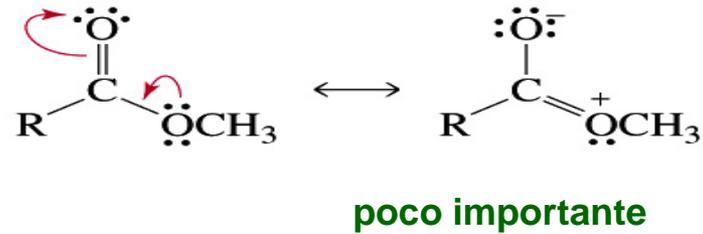
	pK_a
$\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CN}(\text{CH}_3)_2$	30
$\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{COCH}_2\text{CH}_3$	25
$\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$	25
$\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_3$	20
$\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CH}$	17
CH_3CHNO_2	8.6

Proprietà fisiche

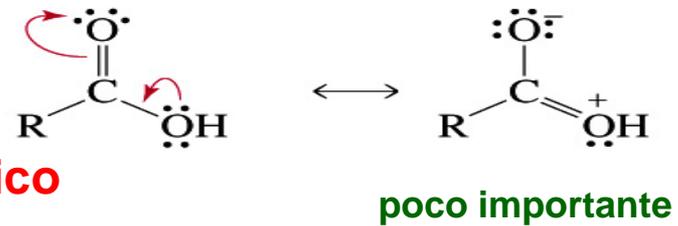
Come sempre, anche per questi composti le proprietà fisiche sono il riflesso dei particolari aspetti strutturali



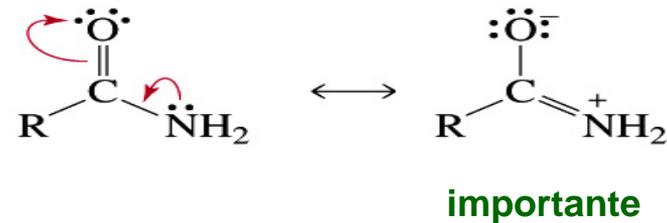
estere



acido carbossilico



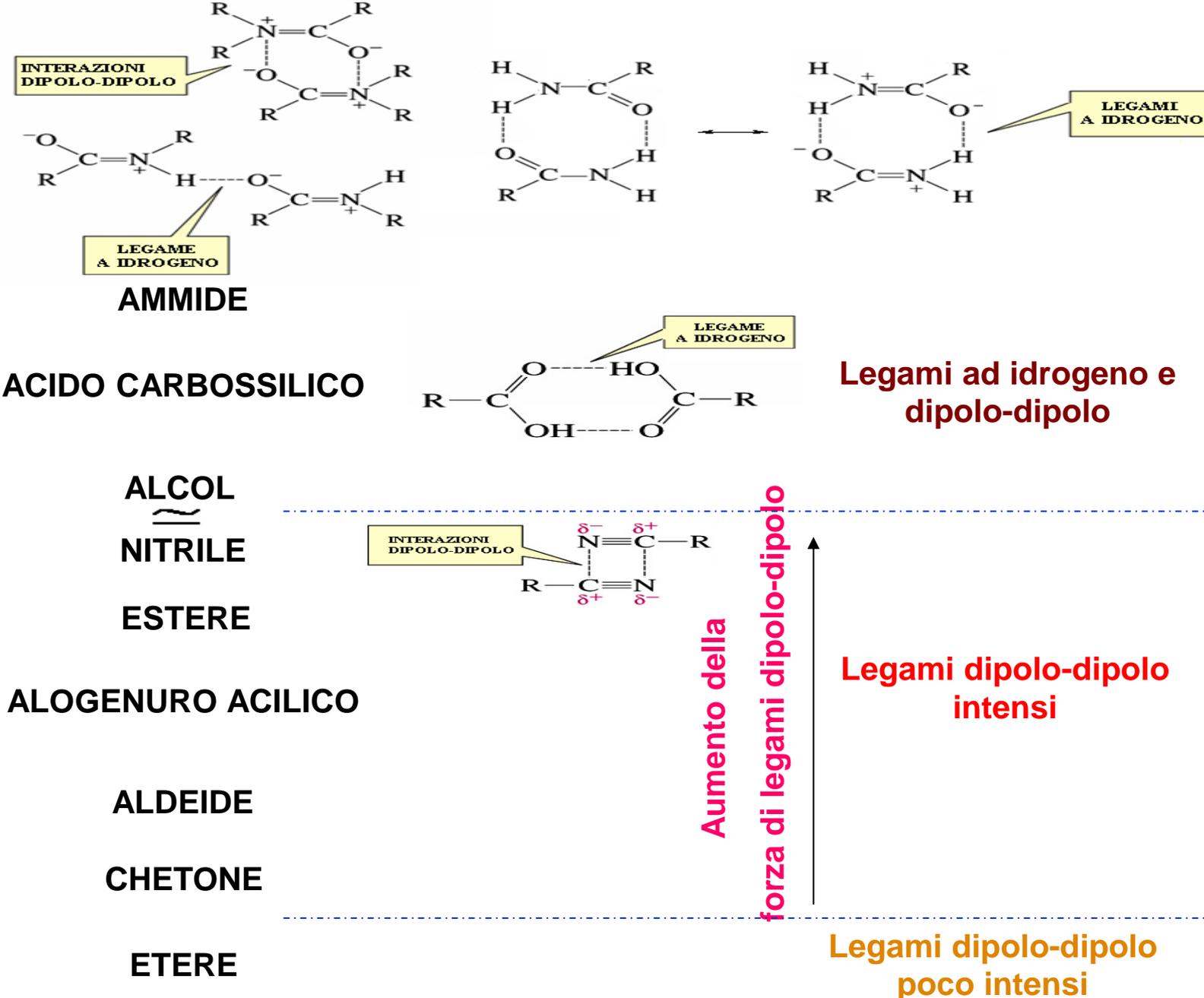
ammide



Diminuzione della polarità dei legami in
alcuni derivati di acidi

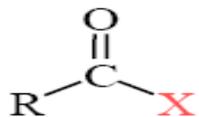
PUNTI DI EBOLLIZIONE:

Valori crescenti



Nomenclatura Derivati di Acidi Carbossilici

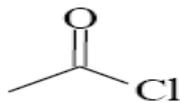
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{RCX} \end{array}$ <p>Alogenuro acilico</p>	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{RCOR}' \end{array}$ <p>Estere</p>	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{RCOCR}' \end{array}$ <p>Anidride</p>	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{RCNH}_2 \end{array}$ <p>Ammide</p>
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{RC} \end{array} \boxed{\text{OH H}} \text{X}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{RC} \end{array} \boxed{\text{OH H}} \text{OR}'$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{RC} \end{array} \boxed{\text{OH H}} \text{OCR}'$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{RC} \end{array} \boxed{\text{OH H}} \text{NH}_2$



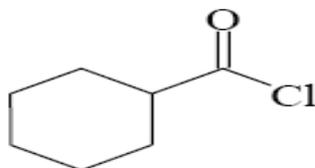
alogenuro
acido
X = Cl, Br

Alogenuri acilici (o acidi)

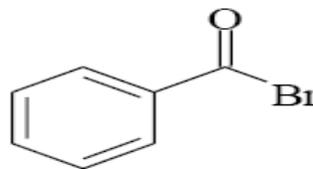
Sostituire il suffisso **-ico** dell'acido con **-il** e far seguire il nome dell'alogenuro



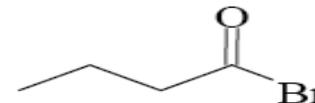
etanoil cloruro
(acetil cloruro)



cicloesancarboneil
cloruro

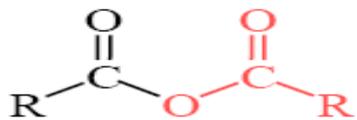


benzoil bromuro



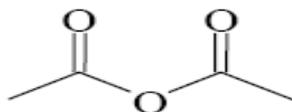
butanoil bromuro
(butiril bromuro)

Anidridi

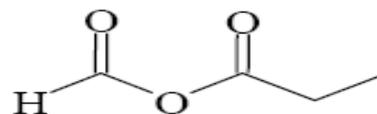


anidride

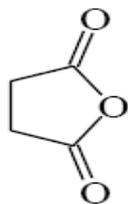
1. anteporre il termine “anidride”;
2. sostituire il suffisso **-ico** dell’acido (caso di anidridi cicliche e anidridi simmetriche) o degli acidi (anidridi asimmetriche) con **-ica**



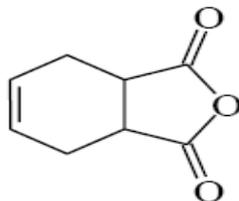
anidride etanoica
(anidride acetica)



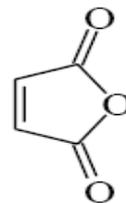
anidride metanoica propanoica
(anidride formica propionica)



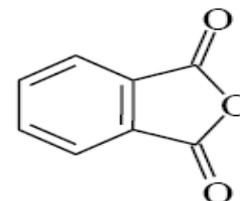
anidride butandioica
(anidride succinica)



anidride 4-cicloesene
-1,2-dicarbossilica

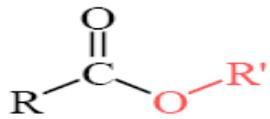


anidride *cis*-butendioica
(anidride maleica)



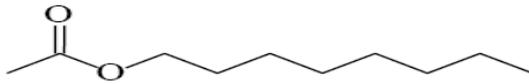
anidride 1,2-benzene
dicarbossilica
(anidride ftalica)

Esteri

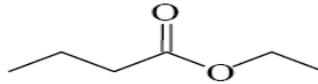


estere

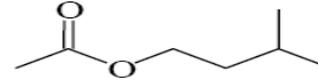
Sostituire il suffisso **-ico** dell'acido con **-ato** e far seguire il nome dell'alchile R'



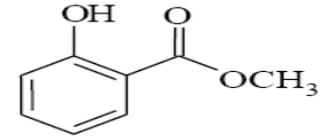
ottil etanoato
(ottil acetato)



etil butanoato
(etil butirrato)



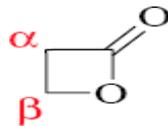
3-metilbutil etanoato
(isopentil acetato,
isoamil acetato)



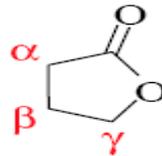
metil 2-idrossibenzoato
(metil salicilato)

Gli **esteri ciclici** sono chiamati **lattoni**

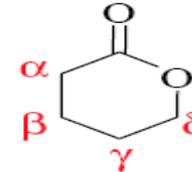
In questo caso occorre sostituire il suffisso **-ico** dell'acido con **-lattone**.



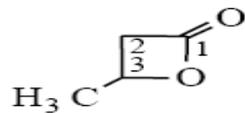
β -lattone
3-propionolattone
 β -propionolattone



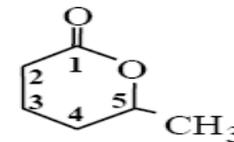
γ -lattone
4-butanolattone
 γ -butirolattone



δ -lattone
5-pentanolattone
 δ -valerolattone

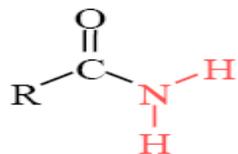


3-butanolattone
 β -butirolattone

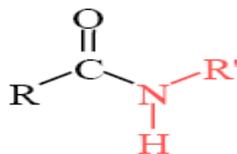


5-esanolattone
 δ -caprolattone

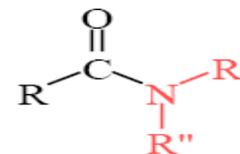
Ammidi



ammide 1°

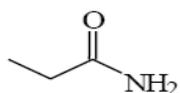


ammide 2°

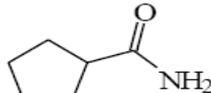


ammide 3°

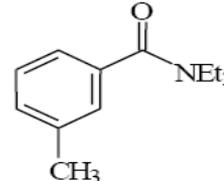
In questo caso (sia nomenclatura IUPAC che comune) occorre sostituire il suffisso **-ico** dell'acido con **-ammide** e anteporre a tutto, quando necessario (ammidi secondarie e terziarie), il nome dei sostituenti legati all'atomo di azoto fatti precedere dalla lettera N.



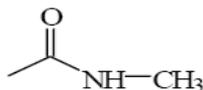
propanammide
(propionammide)



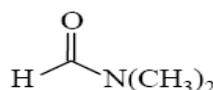
ciclopentancarbossammide



N,N-dietil-*m*-metilbenzammide
(*N,N*-dietil-*m*-toluammide, DEET)



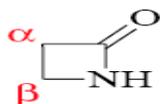
N-metiletanammide
(*N*-metilacetammide)



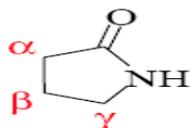
N,N-dimetilmetanammide
(*N,N*-dimetilformammide, DMF)

Le **ammidi cicliche** sono chiamate **lattami**

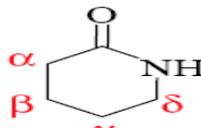
In questo caso occorre sostituire il suffisso **-ico** dell'acido con **-lattame**.



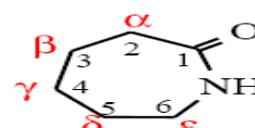
β-lattame
β-propionolattame



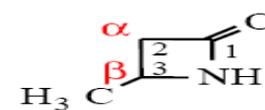
γ-lattame
γ-butirolattame



δ-lattame
δ-pentanollattame

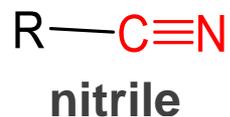


ε-lattame
ε-caprolattame



β-lattame
β-butirolattame

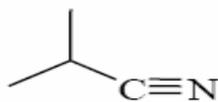
Nitrili



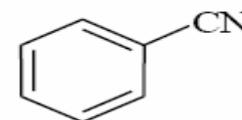
Sostituire il suffisso **-ico** dell'acido con **-nitrile**



etanonitrile
(acetonitrile)

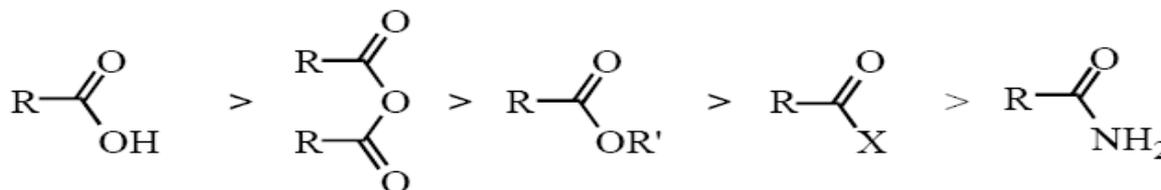


2-metilpropanonitrile
(isobutirronitrile)



benzenecarbossinitrile
benzenecarbonitrile
(benzonitrile)

Ricordare che, in presenza di più gruppi funzionali, per l'attribuzione del nome è necessario rispettare l'**ordine di priorità** riportato in basso:



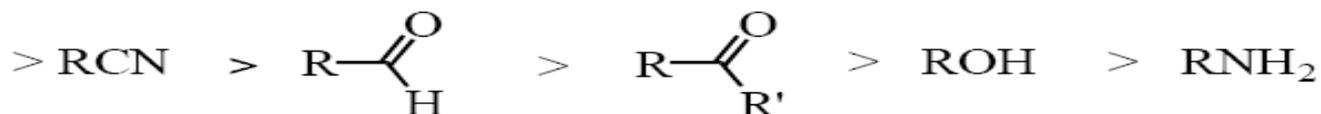
acido
carbossilico

anidride

estere

alcanoil
alogenuro

ammide



nitrile

aldeide

chetone

alcool

ammina

