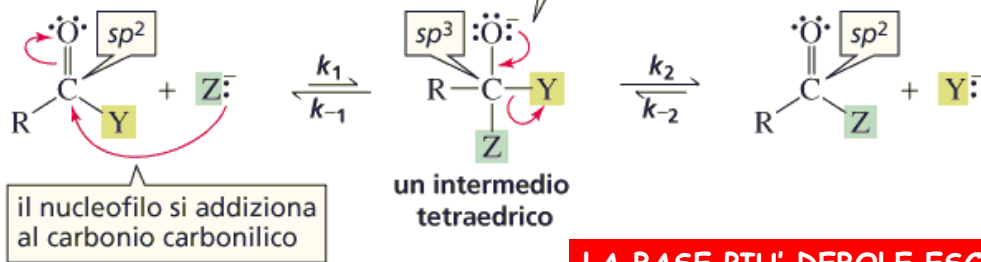


# Acidi carbossilici e derivati-reazioni

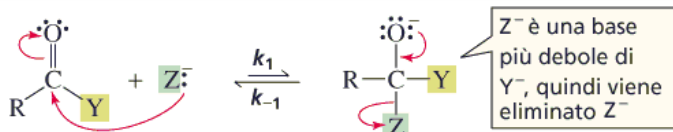
La reazione più tipica degli acidi carbossilici e derivati è la **SOSTITUZIONE NUCLEOFILA ACILICA**: il nucleofilo attacca il carbonile generando un intermedio di addizione-tetraedrico perché ibridato  $sp^3$ . Questo evolve tendendo a ripristinare il doppio legame con espulsione di un gruppo uscente-**REAZIONE DI EQUILIBRIO**

L'esito della reazione dipende dalla **COMPETIZIONE TRA I GRUPPI USCENTI NELL'INTERMEDIO TETRAEDRICO**

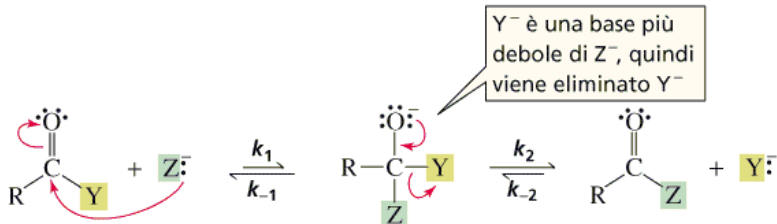


**LA BASE PIU' DEBOLE ESCE PREFERENZIALMENTE (MIGLIORE GRUPPO USCENTE)**

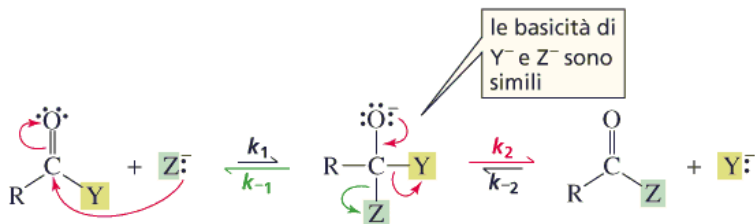
# Acidi carbossilici e derivati-sostituzione nucleofila acilica



**NESSUN PRODOTTO**



**PRODOTTO DI SOSTITUZIONE**



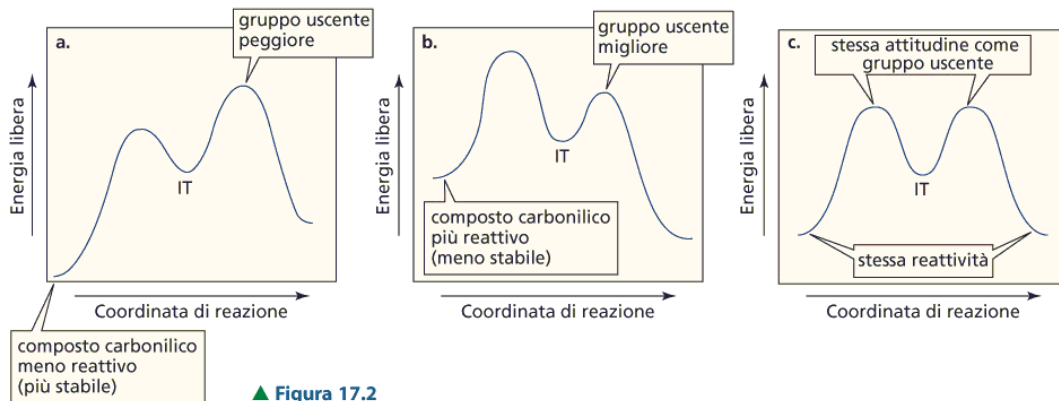
**MISCELA DI REAGENTE E PRODOTTO DI SOSTITUZIONE**

# Sostituzione nucleofila acilica - diagrammi energetici

NESSUN PRODOTTO

PRODOTTO DI  
SOSTITUZIONE

MISCELA DI  
REAGENTE E  
PRODOTTO DI  
SOSTITUZIONE

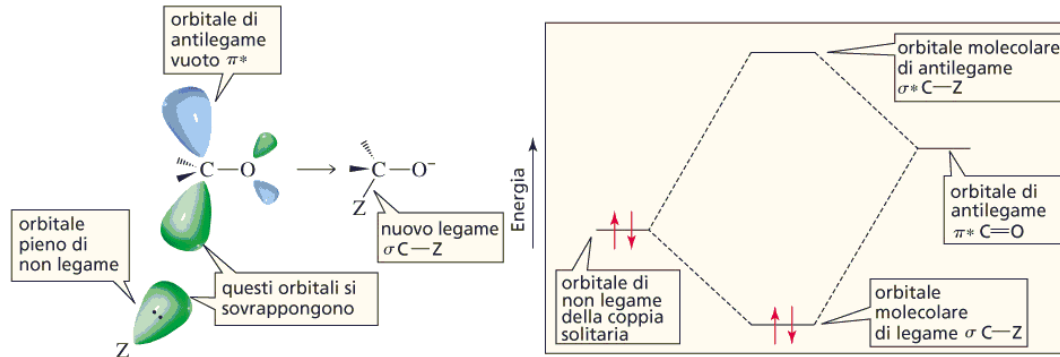
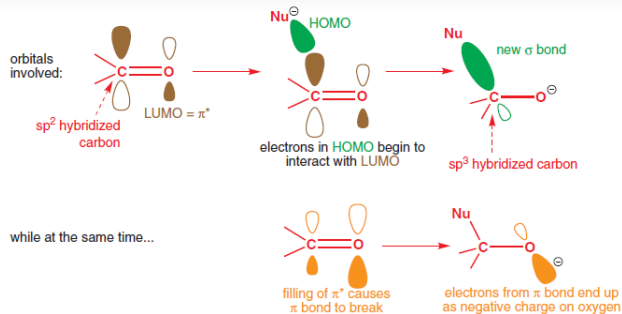


▲ **Figura 17.2**

Diagrammi dell'energia libera in funzione della coordinata di reazione per le reazioni di addizione-eliminazione con nucleofili a diversa basicità (IT è l'intermedio tetraedrico):

- Il nucleofilo è una base più debole del gruppo legato al gruppo acilico del reattivo.
- Il nucleofilo è una base più forte del gruppo legato al gruppo acilico del reattivo.
- Il nucleofilo e il gruppo legato al gruppo acilico hanno la stessa basicità.

# Sostituzione nucleofila acilica - orbitali molecolari

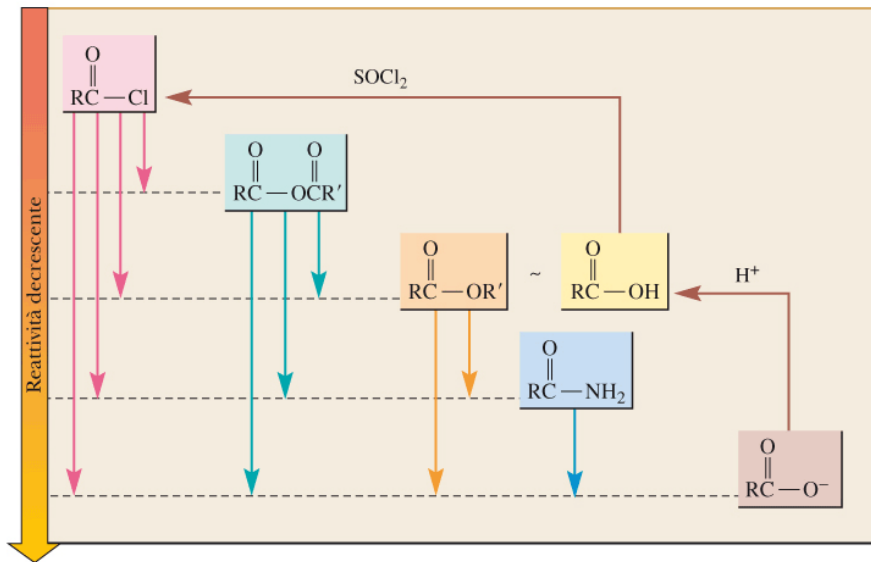


▲ **Figura 17.3**

L'orbitale di non legame pieno contenente la coppia solitaria di elettroni si sovrappone all'orbitale molecolare di antilegame vuoto  $\pi^*$  del gruppo carbonilico formando il nuovo legame  $\sigma$  nell'intermedio tetraedrico.



# Acidi carbossilici e derivati- ordine di reattività alla sostituzione nucleofila acilica



**Figura 15.2**

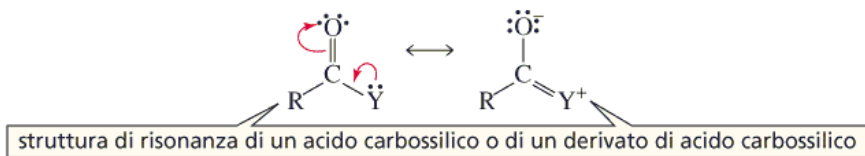
Reattività dei derivati carbossilici nella sostituzione nucleofila acilica. Un derivato più reattivo può essere trasformato in un derivato meno reattivo per reazione con l'appropriato reagente. Trattando un acido carbossilico con cloruro di tionile (il cloruro dell'acido solforoso) si ottiene l'acil cloruro, più reattivo. Gli acidi carbossilici sono reattivi come gli esteri in condizioni acide, ma in condizioni basiche vengono trasformati in carbossilati non reattivi.

# Ruolo della basicità nella sostituzione nucleofila acilica - lo stadio di addizione

La basicità del gruppo Y influenza sia il primo stadio (addizione) che il secondo (eliminazione): quanto più debole è Y come base, tanto più sarà reattivo



1) Y base debole: maggiore elettronegatività, maggiore effetto induttivo attrattore (legami sigma), maggiore reattività verso i nucleofili



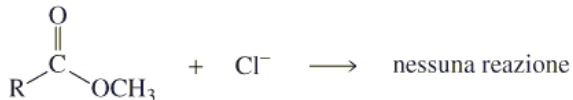
2) Y base debole: maggiore elettronegatività, minore tendenza a donare elettroni per risonanza (legami pi-greco), minore contributo della forma limite a separazione di carica (carica positiva su Y sfavorita), minore stabilizzazione per delocalizzazione, maggiore reattività verso i nucleofili

# Ruolo della basicità nella sostituzione nucleofila acilica - lo stadio di eliminazione

3) Y base debole: migliore gruppo uscente (base debole è stabile, trattiene meglio gli elettroni, tende poco a metterli in compartecipazione)



Un derivato di un acido carbossilico può essere trasformato in un altro derivato meno reattivo, non più reattivo.



# Verifica

-Qual è la reazione più caratteristica dei derivati degli acidi carbossilici ? E' reversibile o irreversibile ?

-Da quale competizione dipende l'esito della reazione ? Che caratteristica deve avere il gruppo uscente ?

-Quali orbitali molecolari sono impegnati nell'attacco di un nucleofilo a un derivato degli acidi carbossilici ?

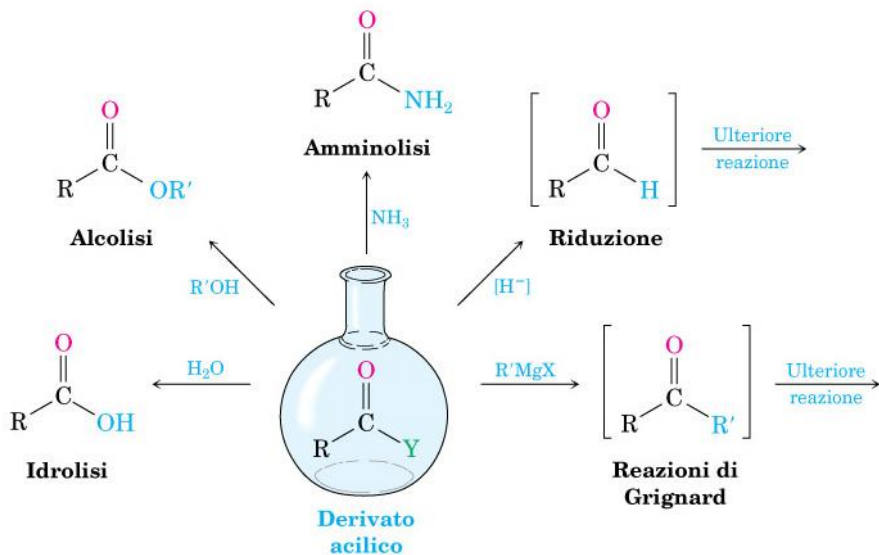
-Qual è l'ordine di reattività dei derivati degli acidi nella sostituzione nucleofila acilica ?

-Qual è l'influenza della basicità del gruppo -X: nello stadio di addizione ? E di eliminazione ?

-Che relazione c'è tra basicità ed elettronegatività ?

# Reazioni generali dei derivati degli acidi carbossilici

**FIGURA 21.3** Alcune reazioni generali dei derivati degli acidi carbossilici.



# Reazioni degli alogenuri acilici

**FIGURA 21.6** Alcune reazioni di sostituzione nucleofila acilica cui danno luogo i cloruri acilici.

