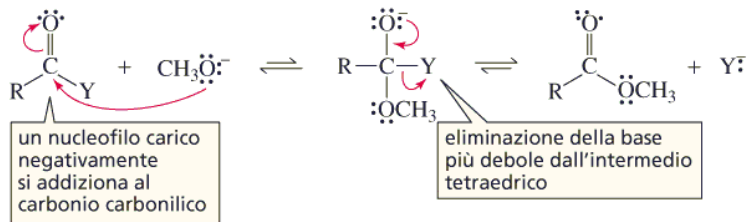
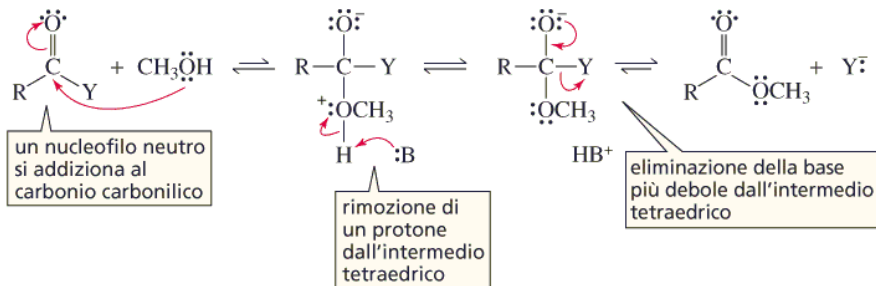


# Meccanismi generali di sostituzione nucleofila acilica

## MECCANISMO DELLA REAZIONE DI ADDIZIONE-ELIMINAZIONE NUCLEOFILA CON UN NUCLEOFILO CARICO NEGATIVAMENTE



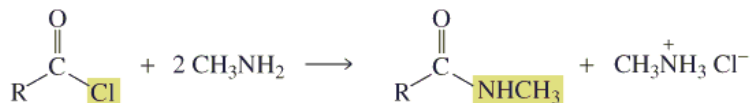
## MECCANISMO DELLA REAZIONE DI ADDIZIONE-ELIMINAZIONE NUCLEOFILA CON UN NUCLEOFILO NEUTRO



# Reazioni degli alogenuri acilici

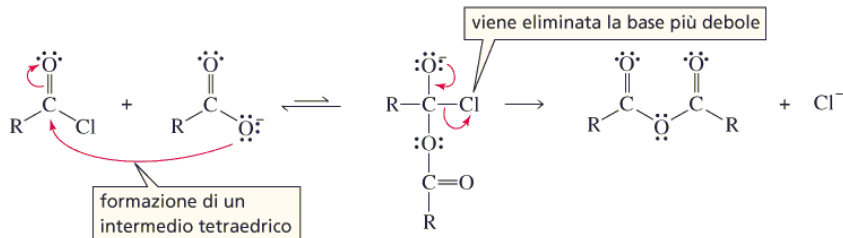
Gli alogenuri acilici possono generare i seguenti composti meno reattivi:

- 1) Anidridi
- 2) Esteri
- 3) Acidi carbossilici (idrolisi)
- 4) Ammidi



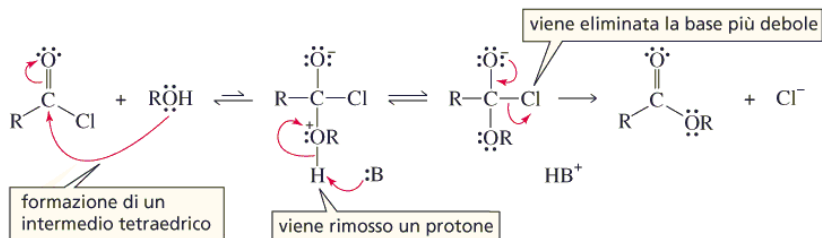
# Meccanismo delle reazioni di sostituzione nucleofila acilica degli alogenuri acilici

## MECCANISMO DELLA CONVERSIONE DI UN CLORURO ACILICO IN ANIDRIDE



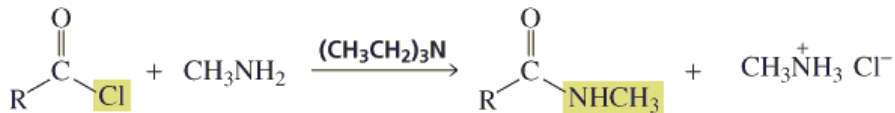
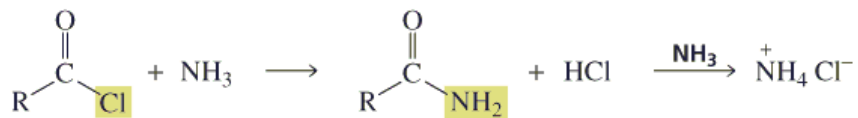
**Nucleofilo  
carico  
negativamente**

## MECCANISMO DELLA CONVERSIONE DI UN CLORURO ACILICO IN ESTERE



**Nucleofilo  
neutro**

## Sintesi di ammidi dagli alogenuri acilici

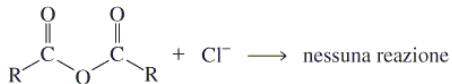
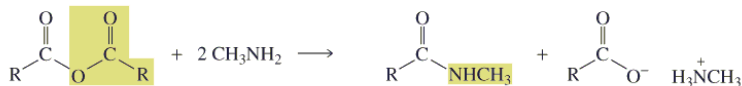
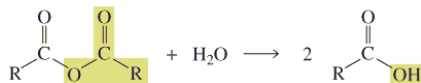


Si usa un eccesso di ammoniaca (2 mol) per bloccare l'acido che si forma ed impedire che disattivi il nucleofilo. In alternativa si può anche aggiungere un'ammina terziaria che non può competere.

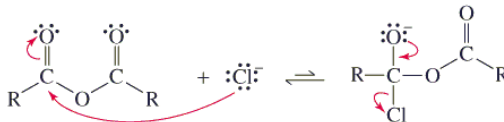
# Reazioni delle anidridi

Le anidridi possono generare i derivati meno reattivi:

- 1) Esteri
- 2) Acidi carbossilici (idrolisi)
- 3) Ammidi

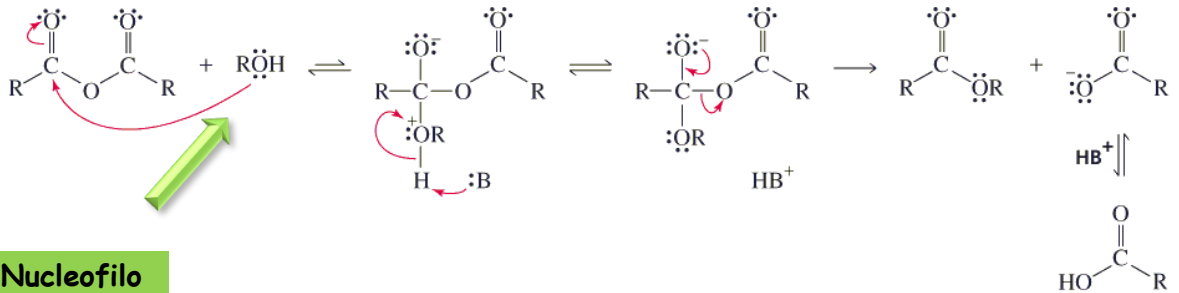


... ma NON alogenuri acilici (più reattivi)



# Reazioni delle anidridi-meccanismo

## MECCANISMO DI CONVERSIONE DI UN'ANIDRIDE IN ESTERE (E ACIDO CARBOSSILICO)

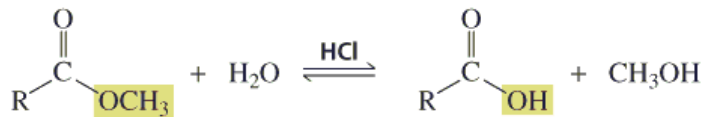


# Reazioni degli esteri

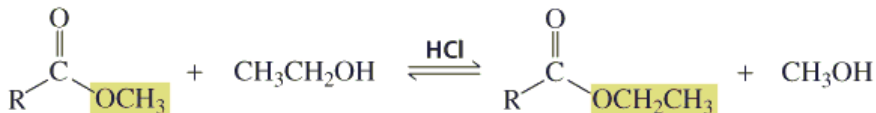
Gli esteri possono generare i seguenti composti meno reattivi:

- 1) Esteri (transesterificazione)
- 2) Acidi carbossilici (idrolisi)
- 3) Ammidi

una reazione di idrolisi

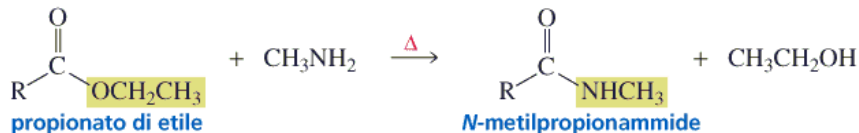


una reazione di transesterificazione

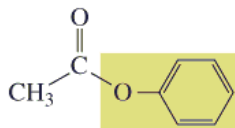


# Reazioni degli esteri

una reazione di aminolisi

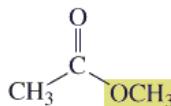


Gli esteri hanno diversa reattività secondo la basicità degli alcolati



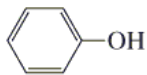
acetato di fenile

è più reattivo di



acetato di metile

Base più  
debole



$\text{p}K_a = 10.0$

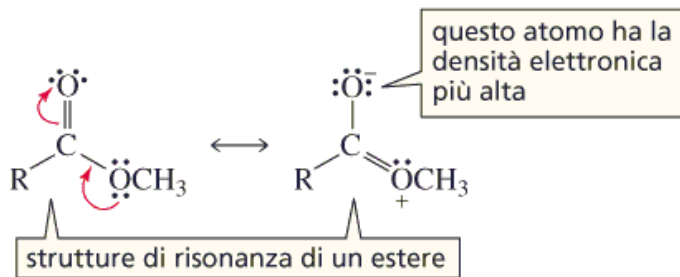
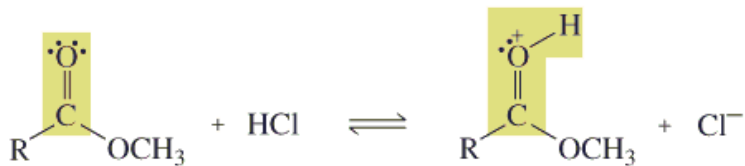
Base più  
forte



$\text{p}K_a = 15.5$

## Reazioni acido-catalizzate degli esteri

Le reazioni degli esteri possono essere catalizzate dagli acidi. Il sito di protonazione è l'ossigeno carbonilico perché dotato di maggiore densità elettronica



# Verifica

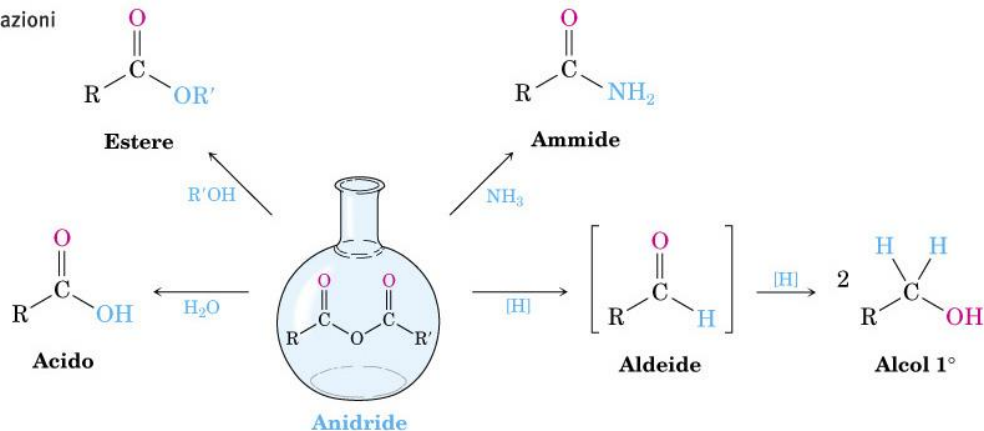
- Quali differenze vi sono nelle reazioni di sostituzione nucleofila acilica con nucleofili neutri e anionici ?
- Quali sono le reazioni degli alogenuri acilici ? Delle anidridi ? E degli esteri ?
- E' possibile ottenere direttamente per sostituzione un alogenuro acilico da un'anidride ?
- Sono più reattivi gli esteri di alcoli alifatici o di fenoli ?
- Come è possibile aumentare la reattività degli esteri ?

# Reazioni delle anidridi

Le anidridi possono generare i seguenti composti meno reattivi:

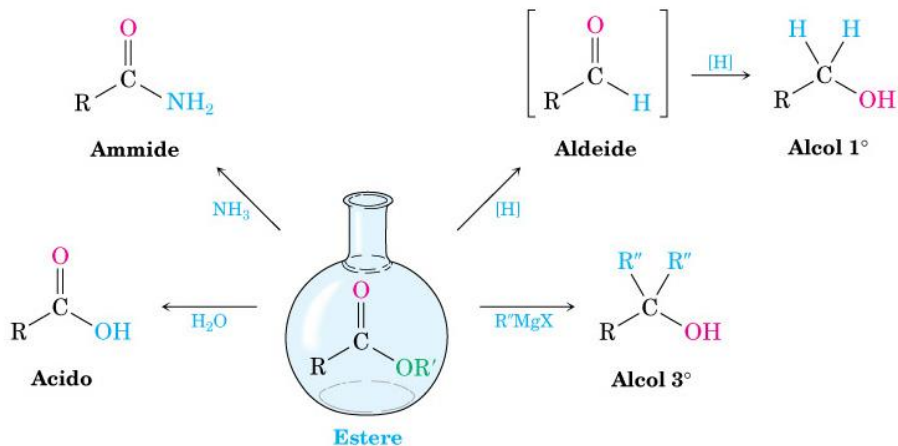
- 1) Esteri
- 2) Acidi carbossilici (idrolisi)
- 3) Ammidi

FIGURA 21.7 Alcune reazioni delle anidridi.



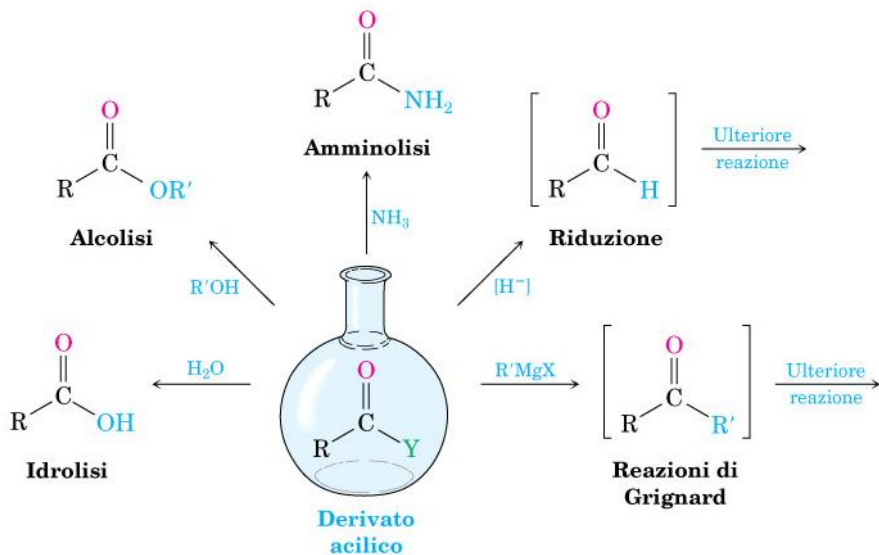
# Reazioni degli esteri

**FIGURA 21.8** Alcune reazioni degli esteri.



# 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.

