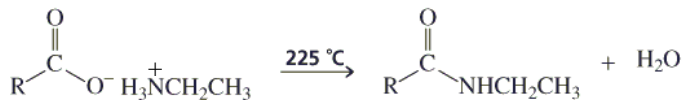
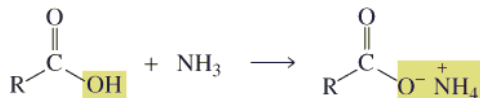
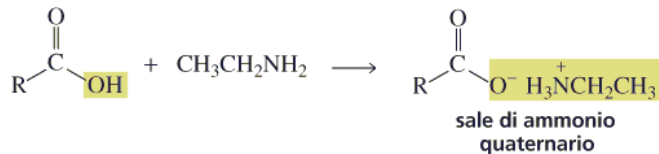
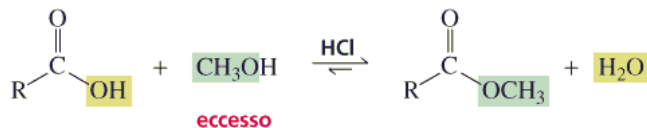


# Reazioni degli acidi carbossilici

Gli acidi carbossilici danno sostituzione solo nella forma acida (il carbossilato non reagisce) e possono generare i seguenti composti:

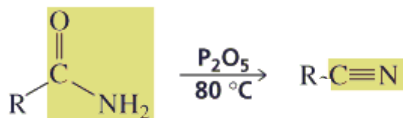
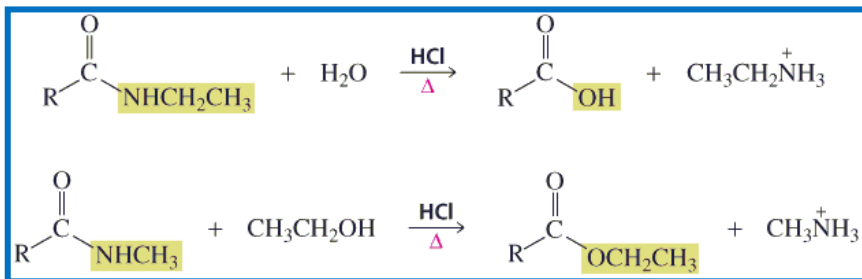
- 1) Esteri (esterificazione di Fischer con gli alcoli)
- 2) Ammidi (solo in condizioni forzanti per attivazione termica, altrimenti danno **sali di ammonio** con le ammine)



## Reazioni delle ammidi

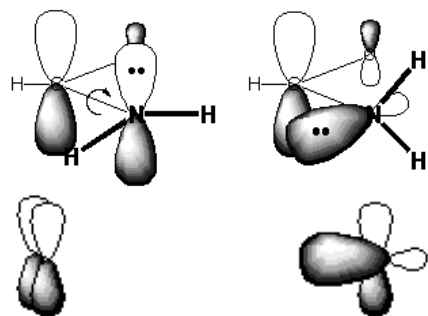
Le ammidi NON reagiscono con nucleofili (alcoli, acqua, alogenuri, carbossilati) in assenza di catalizzatori acidi. In **condizioni acide e a caldo** possono reagire con acqua e alcoli per generare:

- 1) Acidi carbossilici
- 2) Esteri



In presenza di anidride fosforica (forte disidratante) a caldo, le ammidi generano NITRILI per perdita di acqua

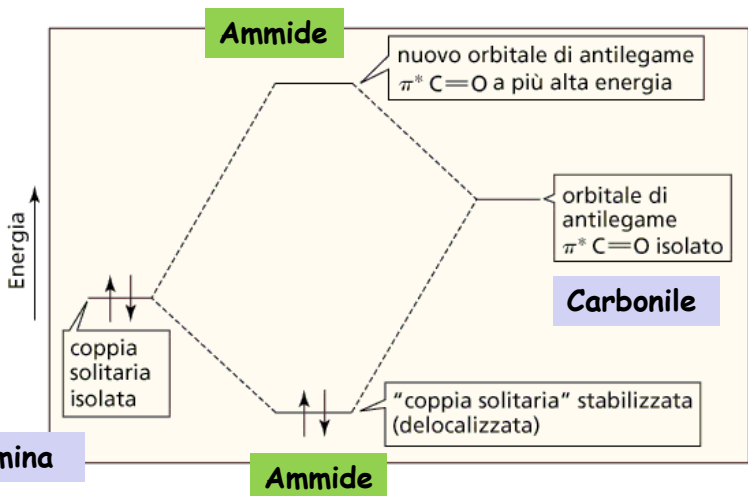
# Reattività delle ammidi: l'analisi degli orbitali molecolari



Sovrapposizione  $n-\pi^*$

▲ Figura 17.5

L'orbitale di non legame contenente la coppia solitaria di elettroni dell'azoto si sovrappone all'orbitale molecolare di antilegame  $\pi^*$  vuoto del gruppo carbonilico. Questo stabilizza la coppia solitaria di elettroni, rendendola meno reattiva, e aumenta l'energia dell'orbitale  $\pi^*$  del gruppo carbonilico, rendendolo meno reattivo verso i nucleofili.

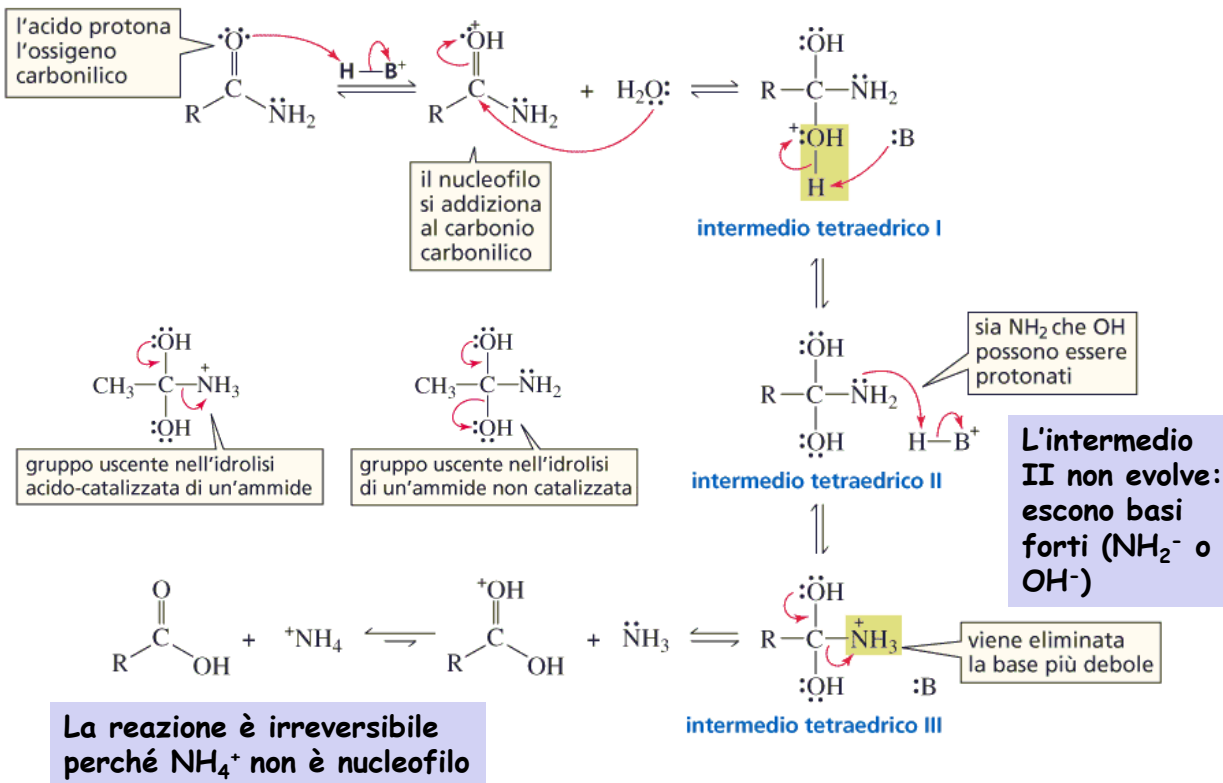


strutture di risonanza

Le ammidi sono planari e la rotazione intorno al legame C-N è impedita per la sovrapposizione  $n-\pi^*$

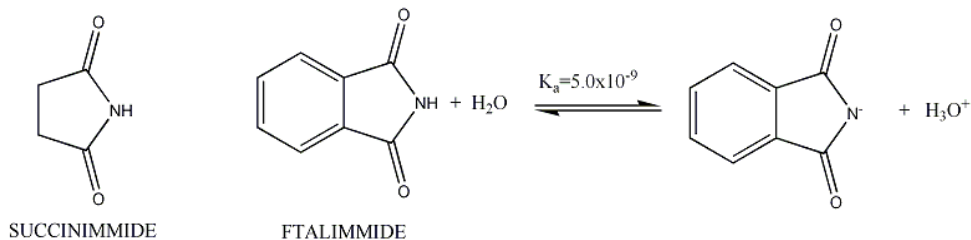
# Meccanismo dell'idrolisi acida delle ammidi

## MECCANISMO DELL'IDROLISI ACIDO-CATALIZZATA DI UN'AMMIDE

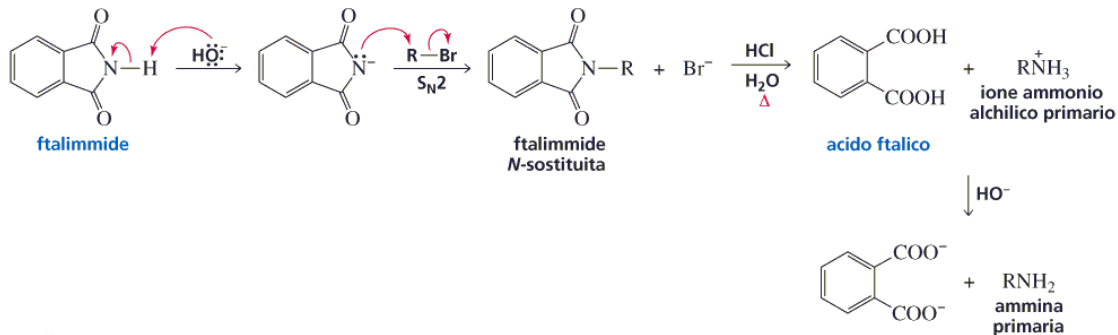


# L'idrolisi delle immidi: sintesi di Gabriel delle ammine primarie

Le immidi sono derivati degli acidi carbossilici contenenti il gruppo  $C=O-NH-C=O$



I passaggi della sintesi sono rappresentati di seguito.



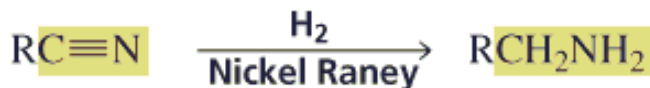
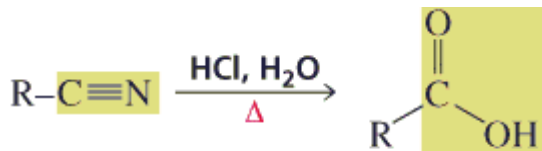
# La sintesi e le reazioni dei nitrili

I nitrili si sintetizzano per reazione degli alogenuri alchilici con ioni cianuro



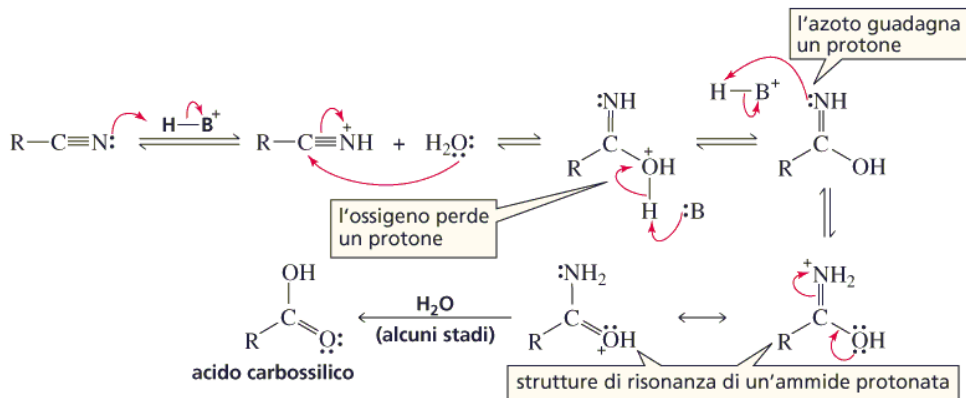
Le reazioni principali dei nitrili sono:

- 1) Idrolisi acida ad acidi carbossilici
- 2) Riduzione ad ammine primarie



# Il meccanismo dell'idrolisi acida dei nitrili

## MECCANISMO DELL'IDROLISI ACIDO-CATALIZZATA DI UN NITRILE



# Verifica

-In quale forma reagiscono gli acidi carbossilici ? Perché ?

-Quali sono le reazioni delle ammidi ? Quali sono le condizioni migliori ? Quali composti generano con agenti disidratanti ?

-Quali interazioni tra orbitali rendono conto delle proprietà strutturali delle ammidi ? Come varia l'energia del LUMO rispetto al gruppo  $C=O$  ? Che conseguenze ci sono per la reattività ? Che conformazione assumono le ammidi ?

-In quali condizioni è preferibile idrolizzare le ammidi ? Perché ?

-Quali derivati degli acidi si utilizzano nella sintesi di Gabriel delle ammine primarie ? Perché ?

-Come si sintetizzano e quali sono le reazioni principali dei nitrili? Quali sono i principali intermedi nella idrolisi acida ?