

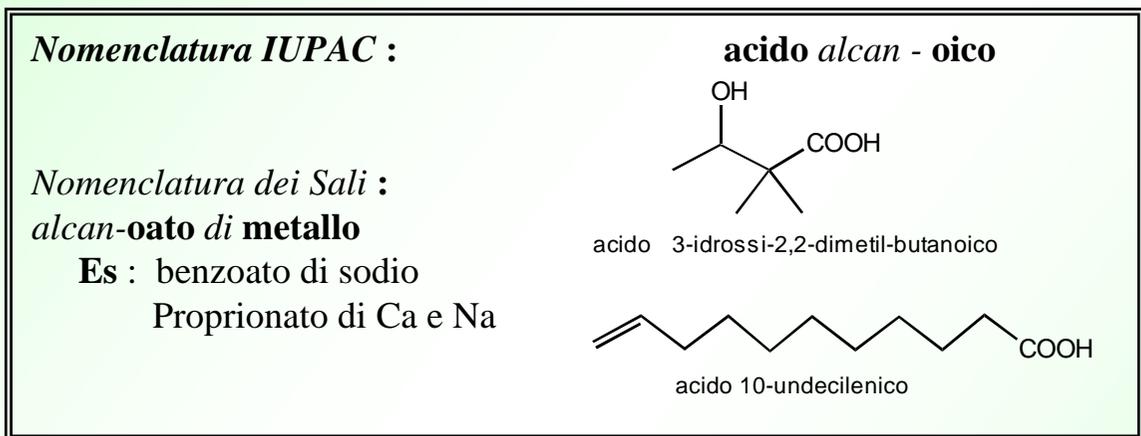
Acidi CARBOSSILICI e Derivati

Molti alimenti, dal sapore “agro, brusco” e prodotti naturali in genere, contengono uno o più **acidi carbossilici**: l’aceto contiene l’acido acetico e il limone l’acido citrico, il sapore agro delle mele è dovuto all’acido malico.

Gli acidi carbossilici sono molto importanti sia dal punto di vista **Biochimico** che della **Chimica Organica**.

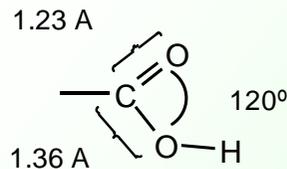
Sia gli acidi “liberi” che i loro sali sono presenti nei sistemi biologici.

Come le aldeidi e chetoni, gli acidi carbossilici presentano il “gruppo carbonilico” $C=O$, ma presentano anche il “gruppo idrossilico”.



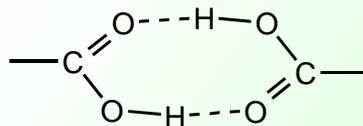
Rappresentazione strutturale :

Geometria trigonale planare
LCAO: il C ibrido Sp^2



Proprietà Fisiche:

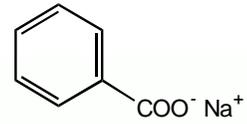
- Punti di ebollizione elevati, ($HCOOH$; acido formico PM 46, P.e 101°), dovuto alla formazione di legami Ponte H



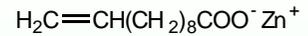
- $C_1 - C_4$ totale solubilità in acqua
- $C_3 - C_{10}$ sono responsabili dell’odore di “sporco” (l’odore di “chiuso “ è dato dall’acido butirrico).

In Vetrina :

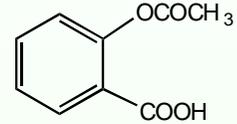
Conservante di alimenti: inibisce la crescita di funghi



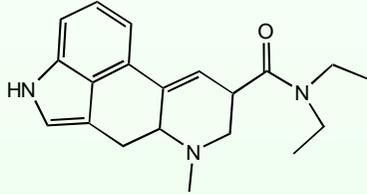
Farmaco: trattamento delle infezioni da funghi sulla pelle



Farmaco: anti dolorifico (Aspirina)



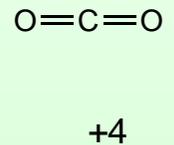
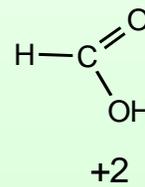
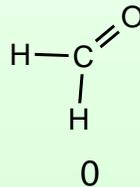
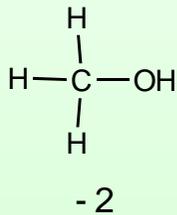
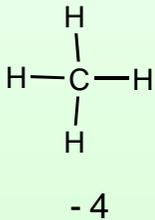
Droga:



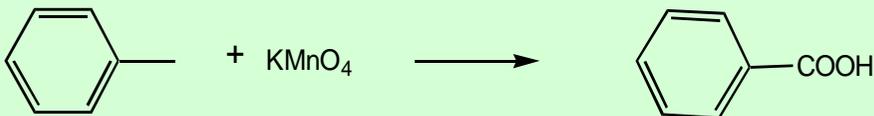
Dietilamide dell'acido lisergico(LSD)



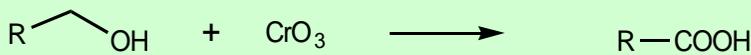
Stato di OSSIDAZIONE del carbonio :



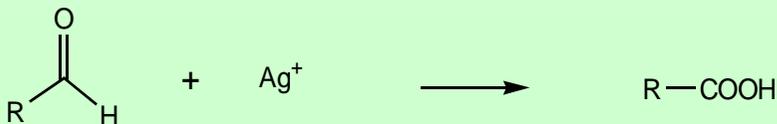
Gli acidi carbossilici si ottengono quindi per ossidazione :



di un alcano



di un alcol primario

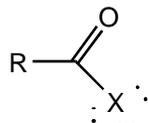


di un'aldeide

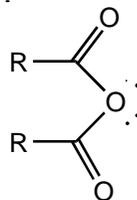
Derivati degli acidi Carbossilici

➤ Sono quei composti che mantengono lo stesso Stato di Ossidazione (+ 3) del Carbonio nel -COOH

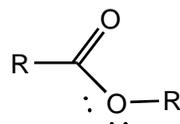
Acil alogenuro $X = \text{alogeno}$



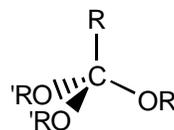
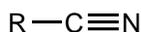
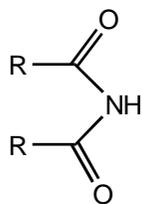
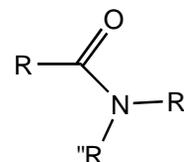
Anidride : condensazione fra due acidi



Esteri : condensazione fra acido e alcoli



Ammide : condensazione fra acido e ammina
Primaria secondaria e terziaria



Immide

Nitrile

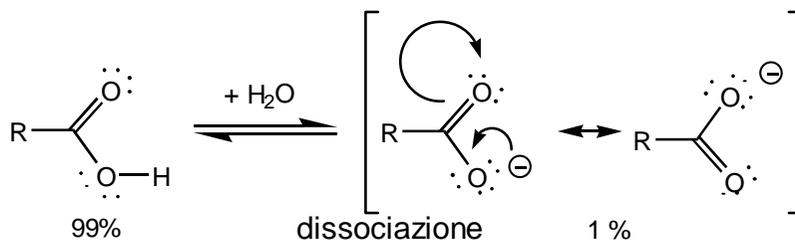
Orto estere

ACIDITA' e formazione di Sali



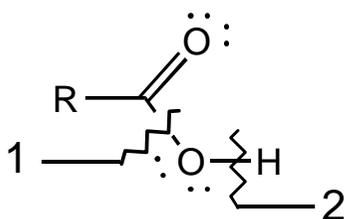
Composto	PKa
<i>HCOOH</i>	3.75
<i>CH₃COOH</i>	4.75
<i>FCH₂COOH</i>	2.67
<i>ClCH₂COOH</i>	2.87
<i>BrCH₂COOH</i>	2.90
<i>Cl₂CHCOOH</i>	0.77
<i>PhCOOH</i>	4.21
<i>H₂CO₃</i>	1°ionizz. 6.36 2°ionizz. 10.25

- *Gli acidi Carbossilici sono i composti organici più acidi di tutti, ma confrontati con gli acidi minerali sono acidi deboli*



- *se R = H invece di un carbonio l'acidità aumenta essendo l'H più elettronegativo .*
- *se sul C in α è presente un atomo di alogeno l'acidità aumenta a causa dell'effetto induttivo elettron accettore , tale effetto diminuisce scendendo nel gruppo: $F > Cl > Br > I$*
- *Se il n° di alogeni legati al C α aumenta , aumenta l'acidità.*
- *Tale effetto diminuisce drasticamente con la distanza : il $ClCH_2CH_2COOH$ ha la + stessa acidità dell'acido propionico*
- *La forma indissociata è presente a PH acidi mentre la base coniugata $RCOO^-$ risulta presente a PH basici*
- *Sali di acidi carbossilici con basi forti danno idrolisi basica .*

Reattività degli Acidi Carbossilici



Percorso 1

La rottura del legame C – O porta alla **sostituzione nucleofila** del gruppo OH o O–R.

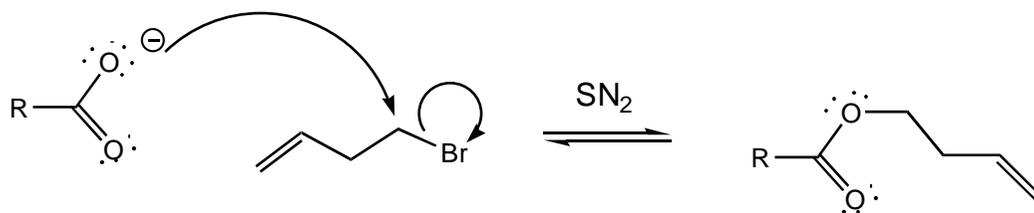
Percorso 2

La rottura del legame O – H porta alla **sostituzione elettrofila del H**.

Sostituzione elettrofila del H

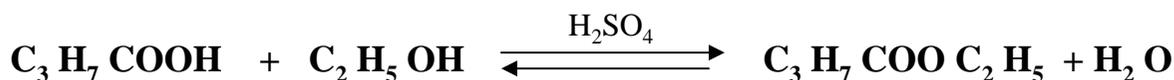
- *La formazione di sali $RCOOH + NaOH \rightarrow RCOO^- Na^*$*

➤ L'ossigeno dell'anione carbossilato è un buon nucleofilo sia nelle SN_1 che SN_2 .

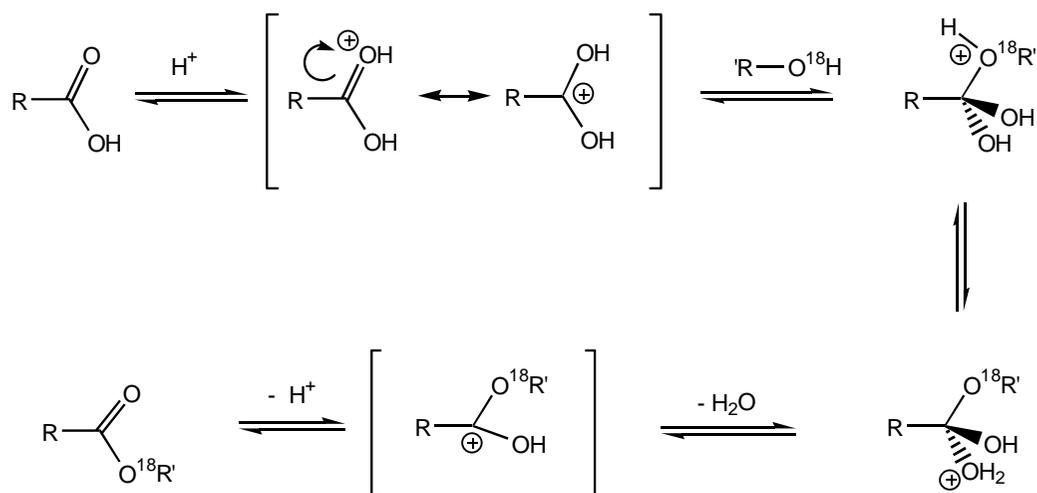


Sostituzione Nucleofila del OH

➤ ESTERIFICAZIONE



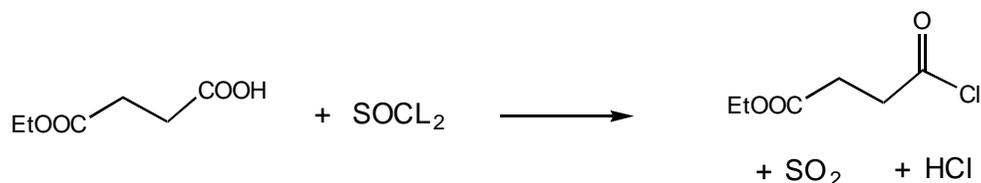
Meccanismo :



Considerazioni :

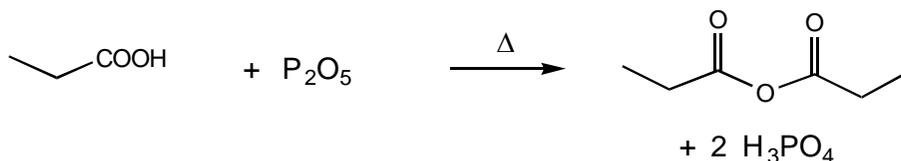
l'uso dell'Ossigeno marcato permette di capire che abbiamo una sostituzione nucleofila da parte dell'ossigeno dell'alcol.*

Formazione di alogenuri acilici



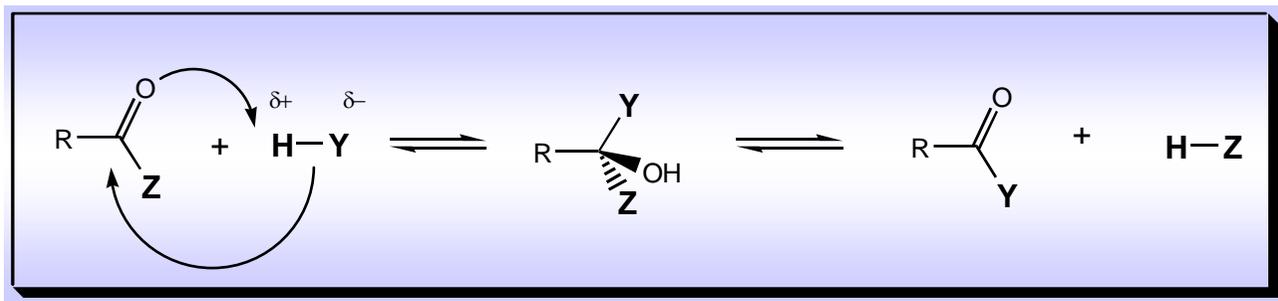
Nota : la reazione è con alogenuri di acidi inorganici

Formazione di anidridi



Nota: La reazione è con anidridi inorganiche

OVVERO come schema generale :

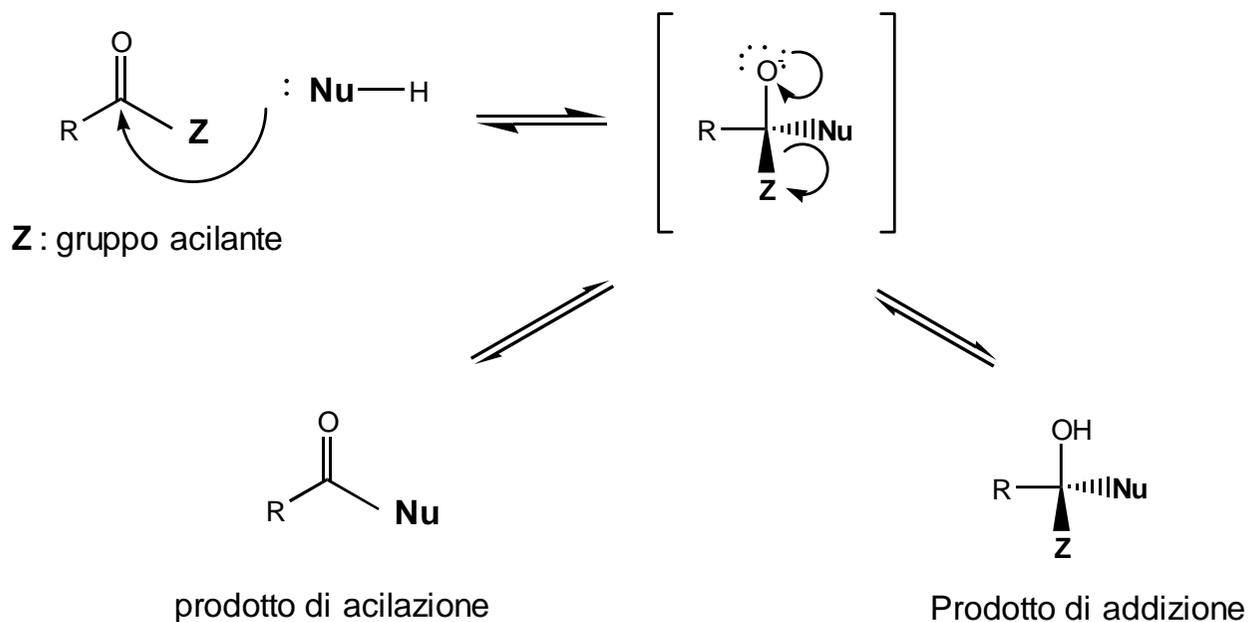


La reazione quindi la possiamo vedere come una addizione di un acido di Bronsted $H-Y$ al $C=O$ e successiva eliminazione di un altro acido $H-Z$.

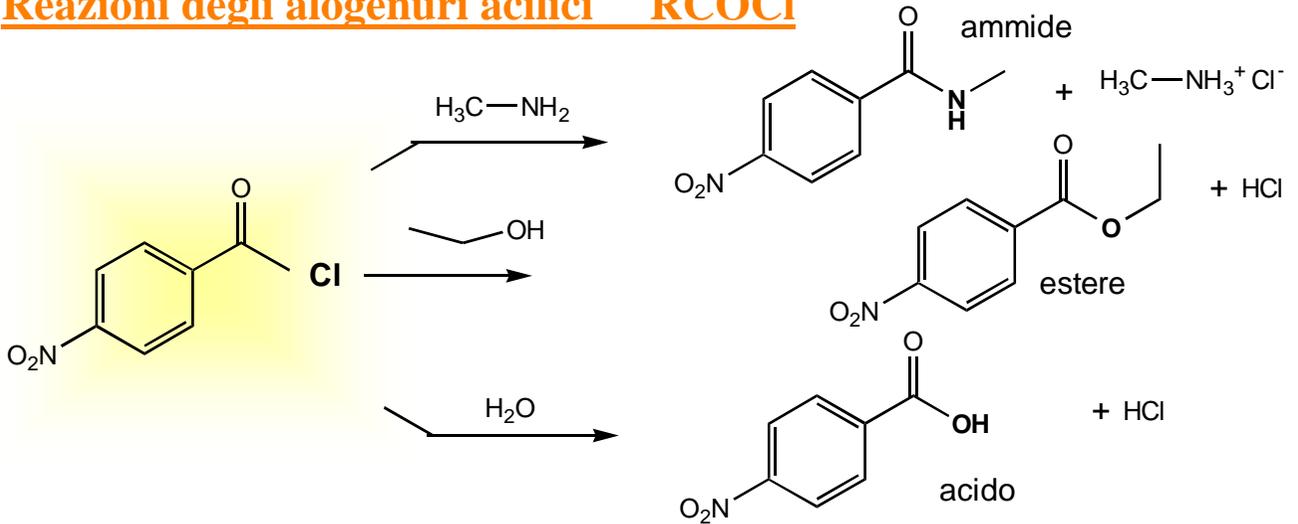
In generale possiamo parlare quindi di: Sostituzione Nucleofila degli acidi Carbossilici e loro derivati

Da un punto di vista più biochimico, possiamo vedere questa reazione come un

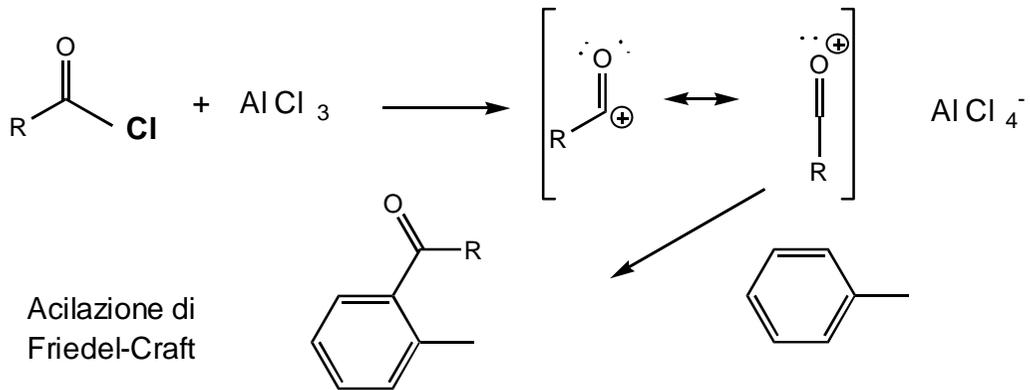
Trasferimento di un gruppo Acile da Z ad un Nucleofilo Nu



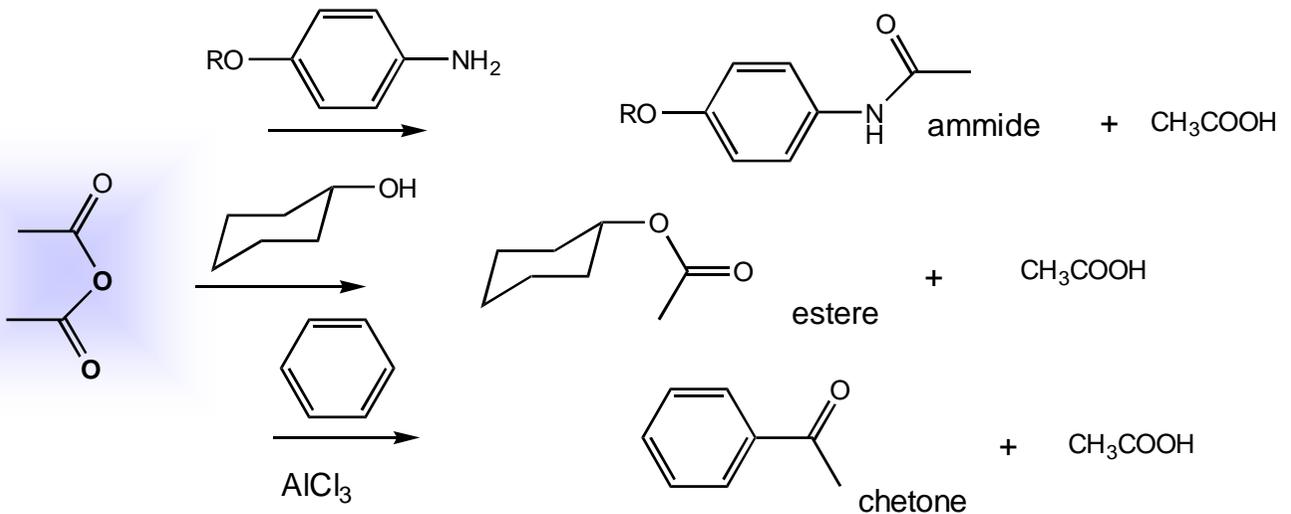
Reazioni degli alogenuri acilici RCOCl



E' possibile formare un legame C - C con un sistema aromatico :

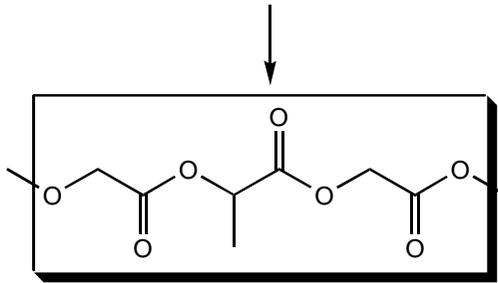
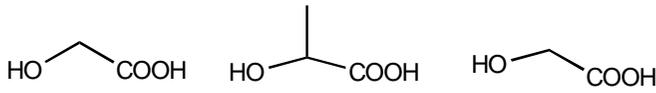


Reazioni delle anidridi $\text{RCOOCOR}'$



Anche le anidridi danno l'acilazione aromatica

Polimeri "naturali"

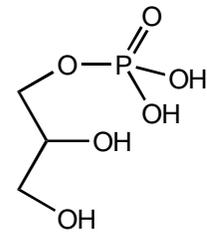


Lactomero

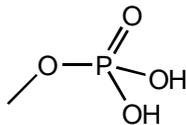
copolimero
acido lattico e glicolico

per suture chirurgiche
ha la proprietà di idrolizzare
entro sei mesi, quindi
"riassorbito"

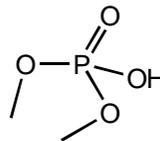
Di interesse biochimico sono gli esteri dell'acido fosforico



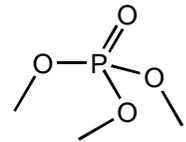
glicerol fosfato



mono estere



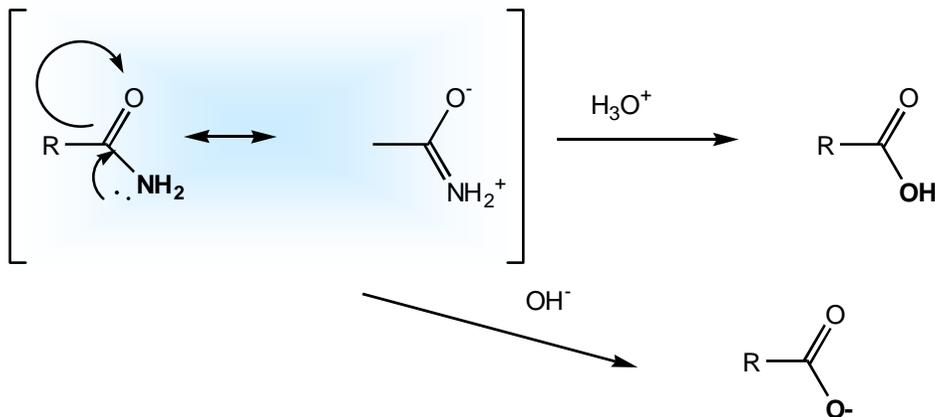
di estere



tri estere

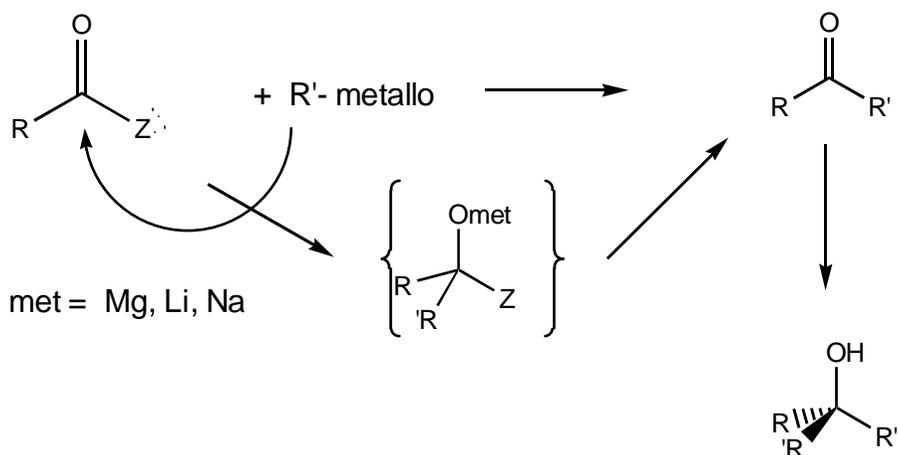
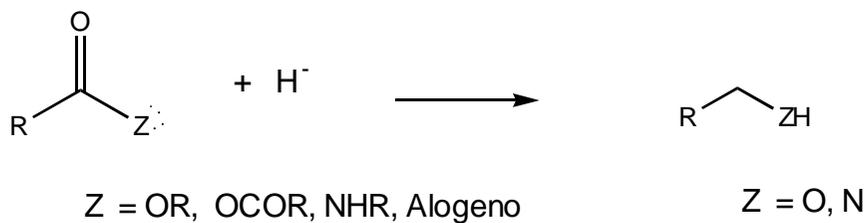
La reazione tra l'anidride fosforica ed un alcol si chiama FOSFORILAZIONE, un processo molto importante nei sistemi biologici : come trasferimento di energia e come mezzo di solubilizzazione.

Reazioni delle ammidi RCONHR'



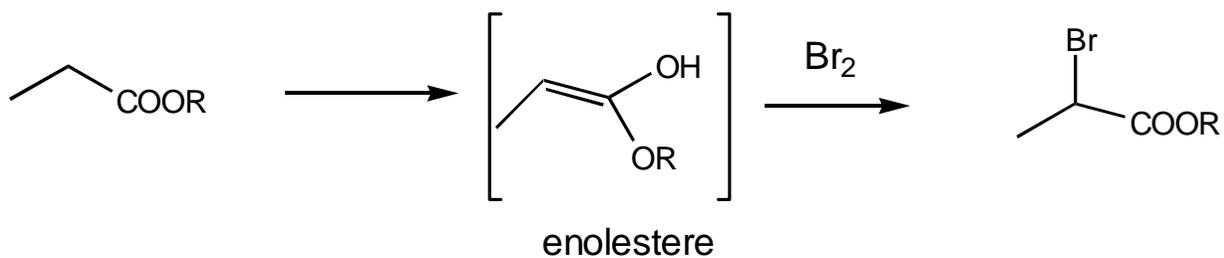
L'unica reazione è l'idrolisi acida o basica.

RIDUZIONE



Reazione di sostituzione elettrofila sul C in α

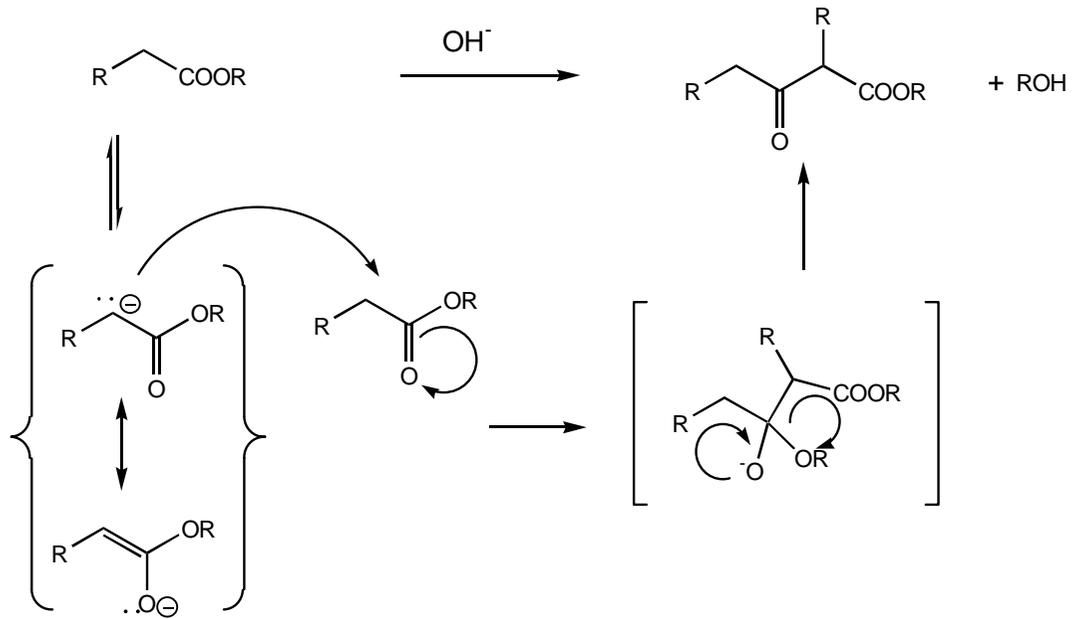
In virtù della tautomeria, abbiamo lo stesso tipo di reazione dei composti carbonilici.



Condensazione di Claisen

⇒ Il primo stadio è analogo alla condensazione aldolica .

⇒ Il secondo stadio porta all'eliminazione del gruppo alcolico con formazione di un β cheto estere.



Se è presente un altro H sul C in α la reazione va a completezza perché si forma l'anione, essendo questo più stabile.