

CURS XIII

- II.4.6. Compusi carbonilici nesaturati 1
 - II.4.6.1. Definitie. Clasificare 1
 - II.4.6.2. Cetene 1
 - II.4.6.2.1. Sinteze 1
 - II.4.6.2.2. Reactivitatea generala 2
 - II.4.6.3. Reactivitatea compusilor carbonilici α,β -nesaturati 3
 - II.4.6.3.1. Aditii 1-2 nucleofile 4
 - II.4.6.3.2. Aditii 1-4 nucleofile ("conjugate") 4

- II.5. COMPUSI CARBOXILICI SI DERIVATI FUNCTIONALI AI ACESTORA 8
 - II.5.1. Nomenclatura si clasificarea 8
 - II.5.1.1. Acizi carboxilici 8
 - II.5.1.2. Derivati functionali ai acizilor carboxilici 10
 - II.5.1.2.1. Derivati functionali cu halogen: halogenuri acide 10
 - II.5.1.2.2. Derivati functionali cu oxigen 10
 - II.5.1.2.2.1. Anhidride ale acizilor carboxilici 10
 - II.5.1.2.2.2. Esteri ai acizilor carboxilici 11
 - II.5.1.2.2.3. Peracizi si peroxizi 12
 - II.5.1.2.3. Derivati functionali cu sulf 12
 - II.5.1.2.4. Derivati functionali cu azot 13
 - II.5.2. Metode de obtinere a acizilor carboxilici 13
 - II.5.2.1. Din hidrocarburi 14
 - II.5.2.2. Din alte functiuni organice sau sub influenta acestora 14
 - II.5.3. Interconversia intre acizii carboxilici si derivatii lor functionali 14
 - II.5.3.1. Halogenuri ale acizilor carboxilici. Sinteza si reactivitatea 16
 - II.5.3.1.1. Sinteza 16
 - II.5.3.1.2. Reactivitatea 16
 - II.5.3.2. Anhidride ale acizilor carboxilici. Sinteza si reactivitatea 19
 - II.5.3.2.1. Sinteza 19
 - II.5.3.2.2. Reactivitatea 20
 - II.5.3.3. Esteri ai acizilor carboxilici. Sinteza si reactivitatea 21
 - II.5.3.3.1. Sinteza 21
 - II.5.3.3.2. Reactivitatea 23

Modificarile ulterioare asupra continutului, operate de catre autor, nu fac obiectul vreunei notificari prealabile.

II.4.6. Compusi carbonilici nesaturati

II.4.6.1. Definitie. Clasificare.

Compusi functionali care contin, pe langa gruparea functionala divalenta carbonil $>C=O$, o legatura dubla $>C=C<$:

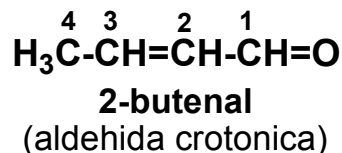
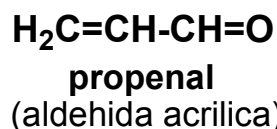
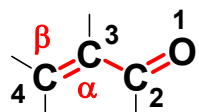
a) avand cele doua legaturi duble **cumulate**:



- structura sistemului de duble legaturi cumulate este similara cu cea din propadiena (Curs 1, pag. 40).
- clasa de compusi se defineste cu numele generic de "cetene".

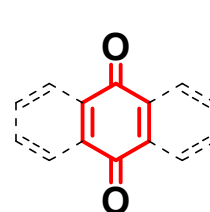
b) avand cele doua legaturi duble legaturi **conjugate**:

COMPUSI ACICLICI ("α,β-nesaturati")

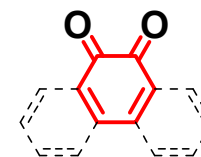


Alte exemple si sinteze:
Curs 12, II.4.5.3.2., pag. 20 - 22

COMPUSI CICLICI (c h i n o n e)



para-chinone



orto-chinone

Prepararea: Curs 9, I.2.3.4., pag. 6
Curs 10, II.2.2.4.4., pag. 38, 39.

II.4.6.2. Cetene

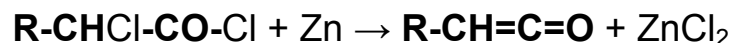
II.4.6.2.1. Sinteze

Datorita instabilitatii lor, cetenele sunt generate *in situ* prin reactii de *eliminare* si utilizate imediat mai departe !

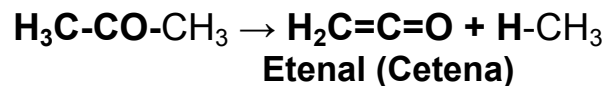
- prin dehidroclorurarea clorurilor acizilor carboxilici, *la cald*, in prezenta aminelor terciare:



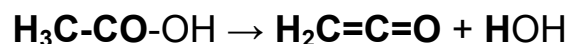
- prin **declorurarea cu zinc, la cald**, a clorurilor acide ale acizilor carboxilici α -clorurati:



- prin „**piroliza**” acetonei, **la cald**:



- prin **deshidratarea, la cald**, a acidului acetic:



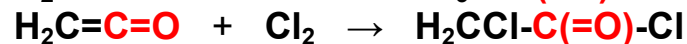
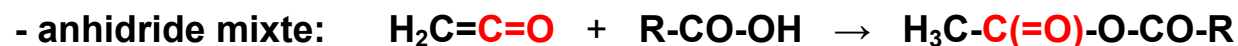
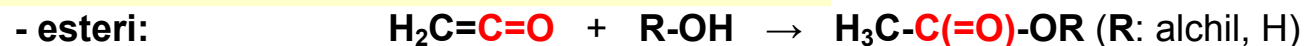
II.4.6.2.2. Reactivitatea generala

Consta, esential, in aditii la dubla legatura $>\text{C}=\text{C}<$ si **nu la $>\text{C}=\text{O}$** (care ramane **intacta**), conform structurilor limita:

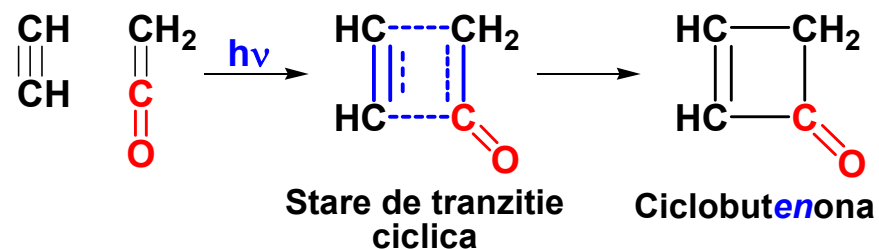
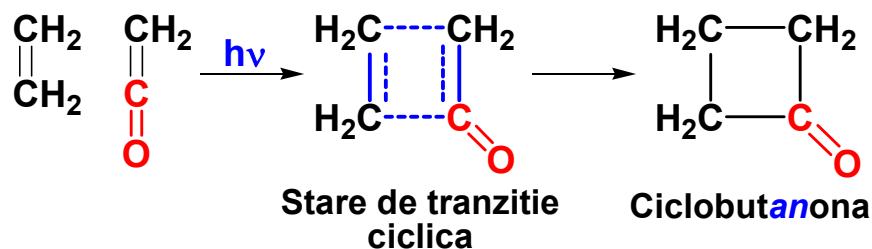


Caracteristica acestei reactivitati consta in **rapiditatea ei si randamentele mari**:

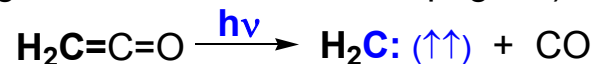
a) **prepararea de derivati functionali ai acizilor carboxilici**:



b) **cicloaditii [2+2]** (vezi si Curs 8, I.1.4.2.3.1., pag. 6):

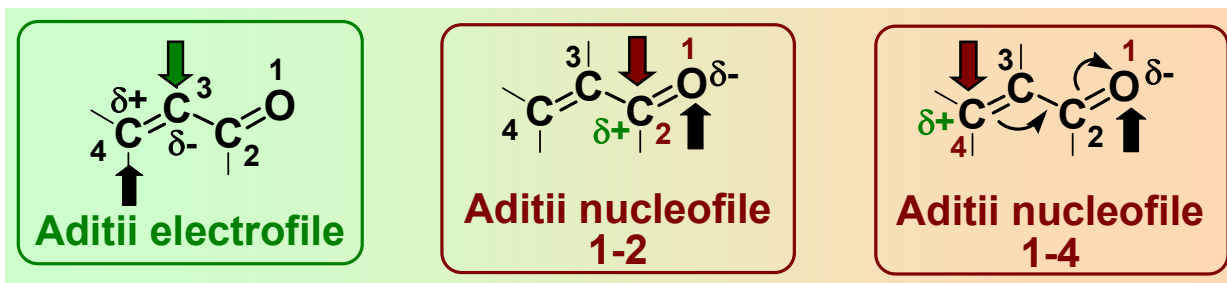


c) generarea de carbene triplet (Curs 1, pag. 36, Curs, I.1.3.5.1.2.5., pag. 21):



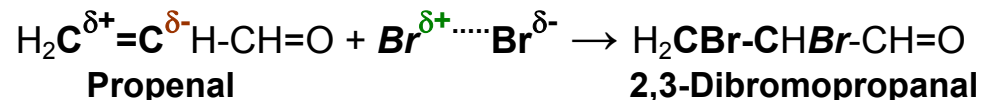
II.4.6.3. Reactivitatea compusilor carbonilici α,β -nesaturati

Tipice sunt reactiile de aditie la legaturile duble $>\text{C}=\text{C}<$ si / sau $>\text{C}=\text{O}<$:



Aditii electrophile:

- sunt caracteristice aditiei halogenilor:



Aditii nucleofile 1-2 vs. **Aditii nucleofile 1-4:**

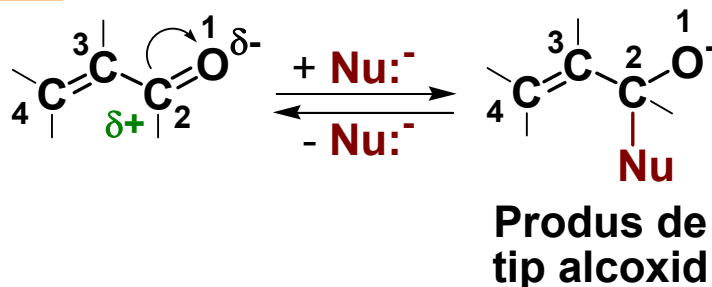
Produs de aditie 1-2 INSTABIL

daca Nu^- este o **BAZA SLABA**

(*Nucleofil moale*, Curs 9, pag. 19)

CONTROL CINETIC

PROCES REVERSIBIL, RAPID



Produs de aditie 1-2 MAJORITAR

daca Nu^- este o **BAZA TARE**

(*Nucleofil dur*, Curs 9, pag. 19)

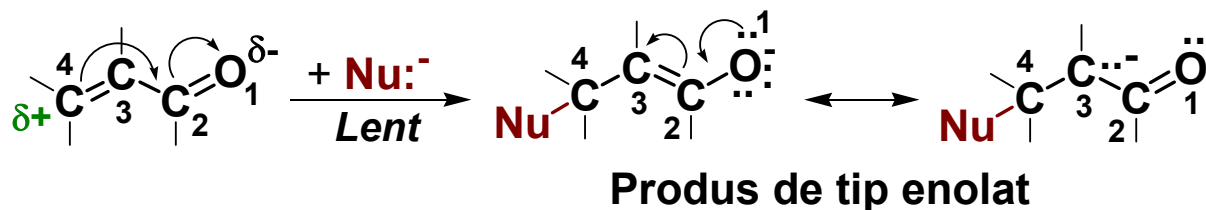
PROCES IREVERSIBIL, RAPID

Produs de aditie 1-4 STABIL

daca Nu^- este o **BAZA SLABA**

(*Nucleofil moale*, Curs 9, pag. 19)

CONTROL TERMODINAMIC



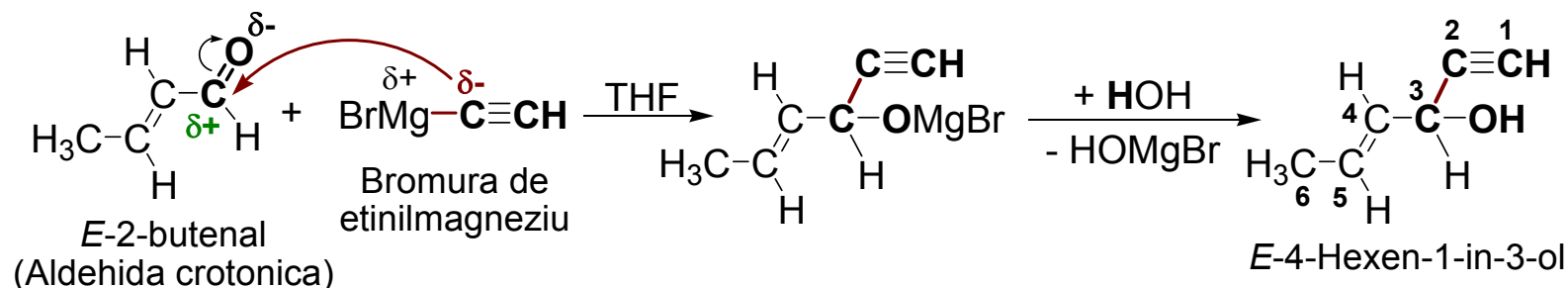
II.4.6.3.1. Aditii 1-2 nucleofile

Agentul nucleofil in aceste procese este si **o baza tare**.

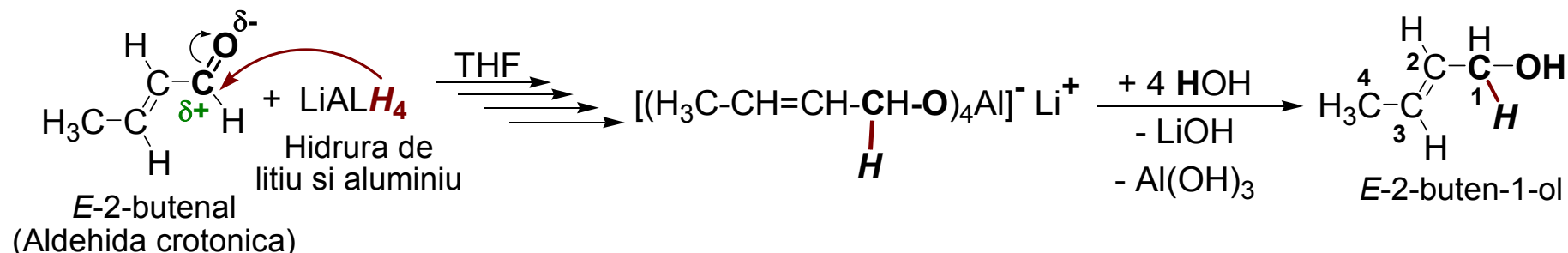
Reactiile au loc in **mediu (riguros) anhidru**, amestecul de reactie fiind **hidrolizat, in final, cu apa**.

Exemple:

A) aditia compusilor organomagnezieni (Grignard, Curs 9, II.1.5.2., pag. 32 – 33).



B) aditia hidrurilor: reducerea selectiva 1-2 a compusilor carbonilici nesaturati (ionul H^- ca **nucleofil**).



- legatura dubla $>\text{C}=\text{C}<$ ramane **neafectata**: proces chemoselectiv

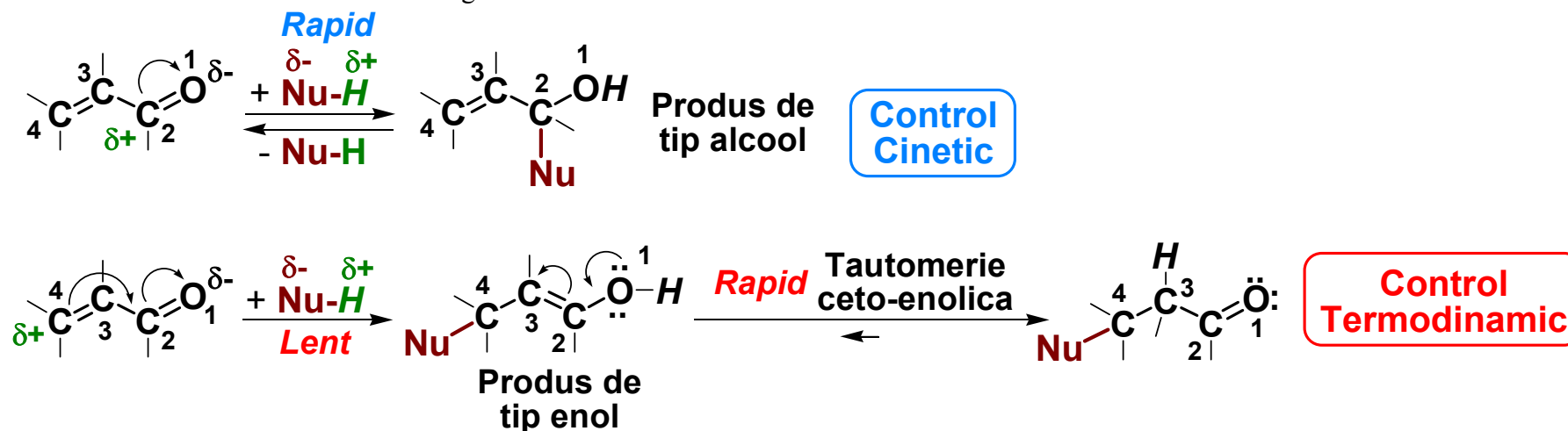
- mecanismul reactiei este similar reducerii compusilor carbonilici cu catena saturata (Curs 10, II.2.1.2.2., pct. 3, pag. 5)

II.4.6.3.2. Aditii 1-4 nucleofile (“conjugate”) (vezi si Curs 8, I.1.4.2.2.2., pag. 4)

Agentul nucleofil in aceste procese este si o **baza slaba**.

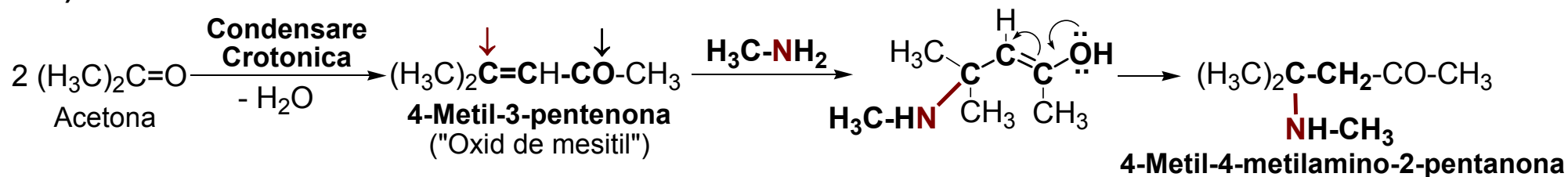
In aceste cazuri, **aditia nucleofila** are loc 1-2 (sub **control cinetic**), fiind **rapida** dar **reversibila**; produsul de **aditie nucleofila 1-4 (irreversibila)** este mult mai stabil din punct de vedere **termodinamic**.

Stabilitatea mai mare a produsului de **aditie nucleofila 1-4** fata de 1-2 se explica, in principal, prin **taria mai mare a legaturii $>\text{C}=\text{O}$ ($E_L = 160 \text{ Kcal/mol}$) fata de $>\text{C}=\text{C}<$ ($E_L = 146.5 \text{ Kcal/mol}$, Curs 2, 5.2., pag. 4).**

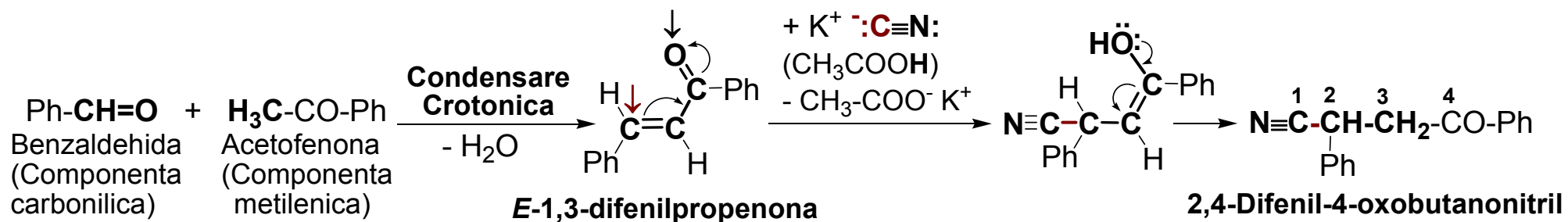


Exemple:

A) Aditia nucleofililor cu azot:

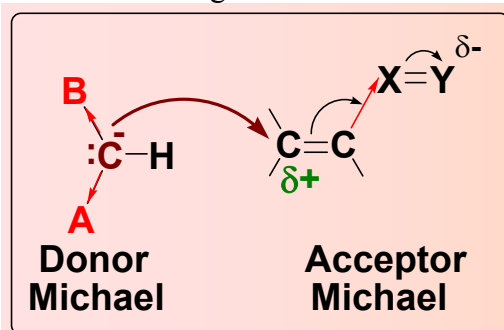


B) Aditia nucleofililor cu carbon:



ADITII MICHAEL

Sunt procese tipice de **aditie 1-4 nucleofila** la compusi α, β -nesaturati (inclusiv carbonilici) a unor carbanioni stabilizati prin conjugare de forma:



A identic sau diferit de **B**

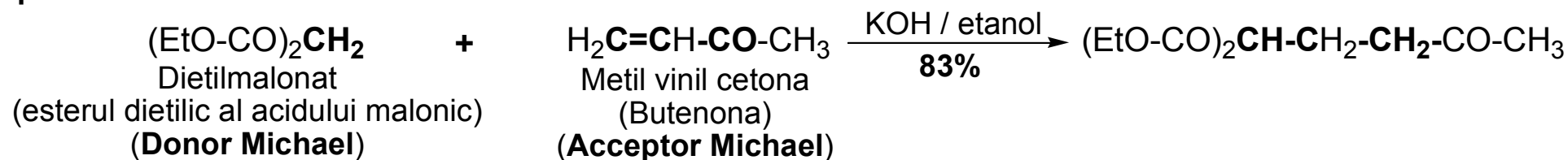
Grupe cu un puternic efect -E care:

- i) **faciliteaza formarea carbanionului** prin acidifierea metilenului de origine ("metilen activ")
- ii) **stabilizeaza carbanionul** rezultat prin conjugare (extinsa).

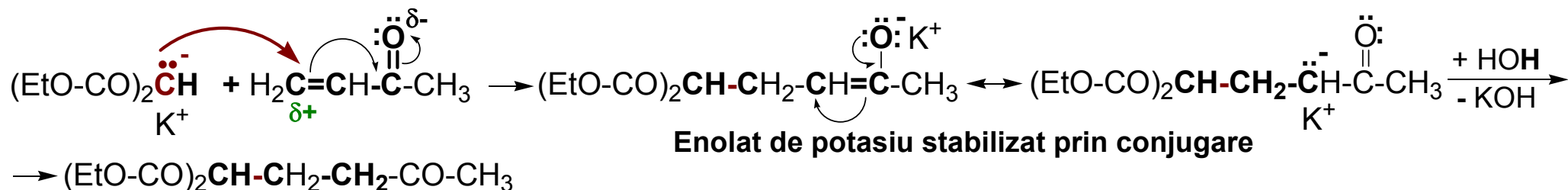
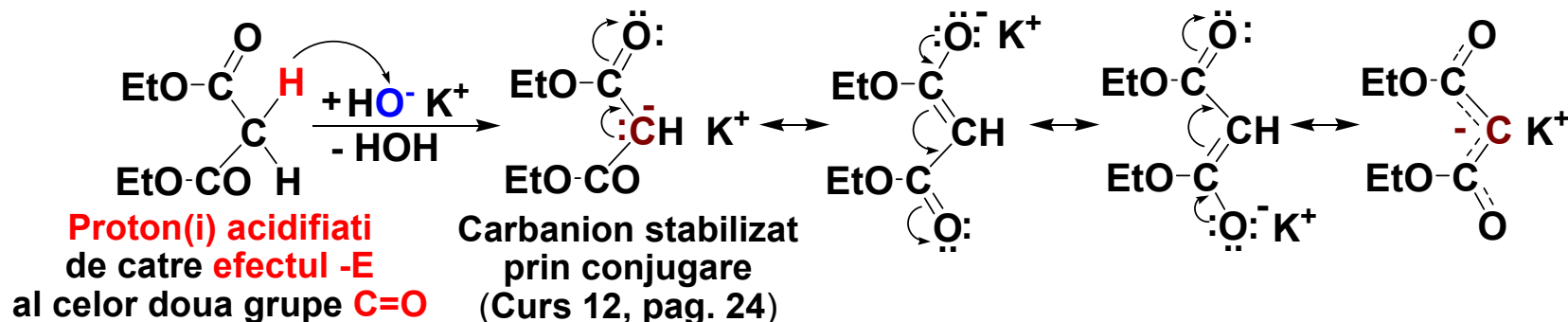
A (B): $-\text{NO}_2$, $-\text{CO}-\text{R}$, $-\text{CO}-\text{OR}$, $-\text{C}\equiv\text{N}$ etc.

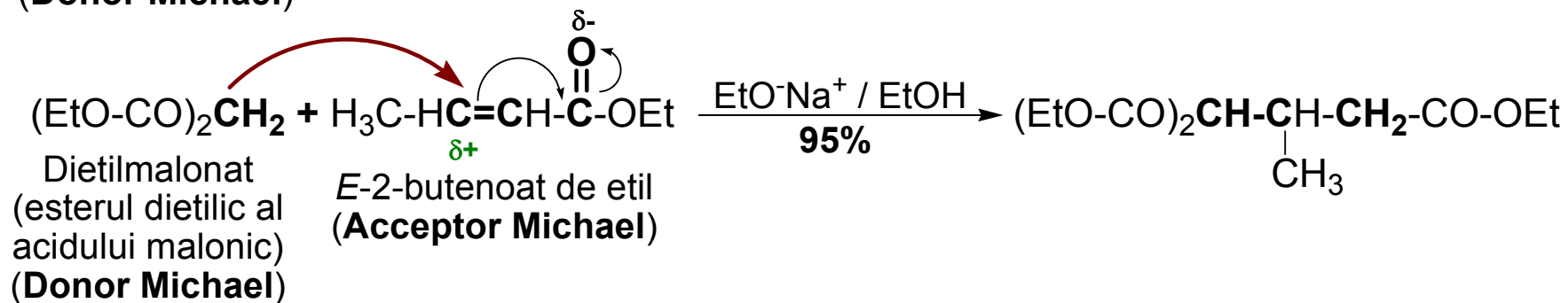
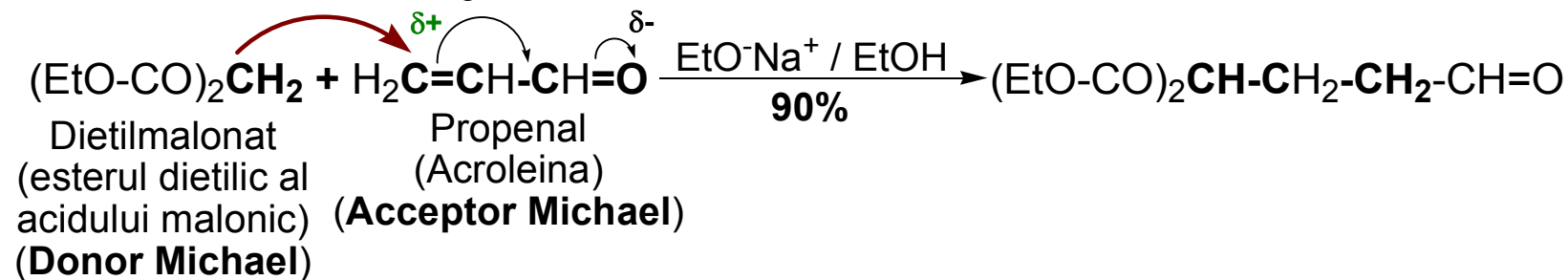
Carbanionii („Donori Michael”) se genereaza in mediu bazic, eventual anhidru, ei continand un metilen activ (Curs 12, II.4.5.3.2., pag. 20, Curs 12, II.4.5.4., pag. 30), usor deprotonabil (combinatii **CH** acide).

Exemple:



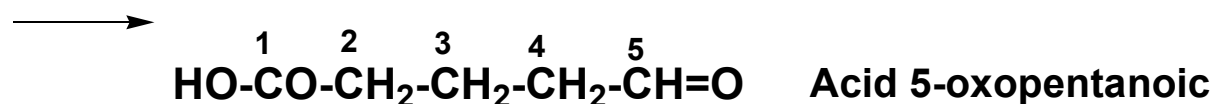
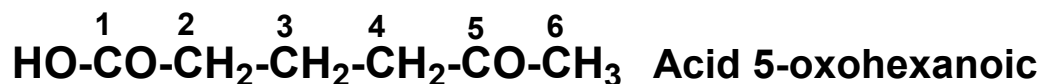
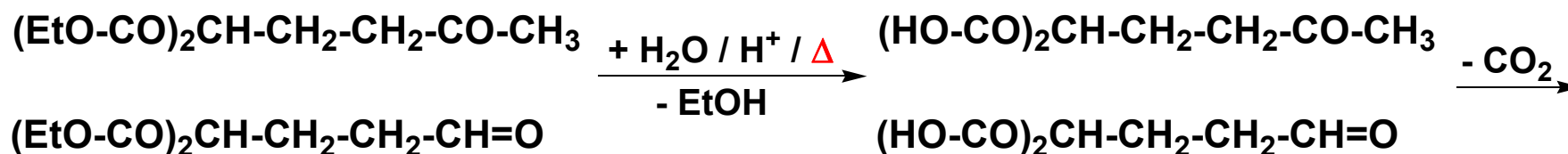
Desfasurarea reactiei:



**OBSERVA !**

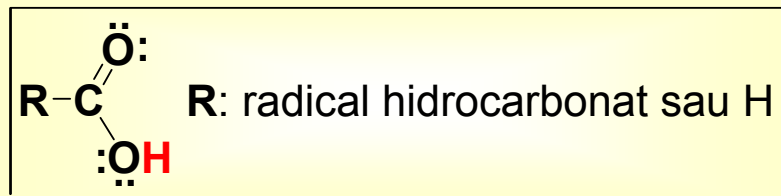
În cazul **compusilor carbonilici saturați**, are loc **condensarea Knoevenagel** (**Aditie Nucleofila** urmată de **Eliminare**, la gruparea $>\text{C}=\text{O}$, Curs 12, pag. 23, 24).

De obicei, produsii reacțiilor de aditie Michael de tipul de mai sus se prelucrează imediat mai departe prin **hidroliza grupelor esterice** din restul malonic și **decarboxilare** spre a da **acizi carboxilici cu structură mai elaborată**:

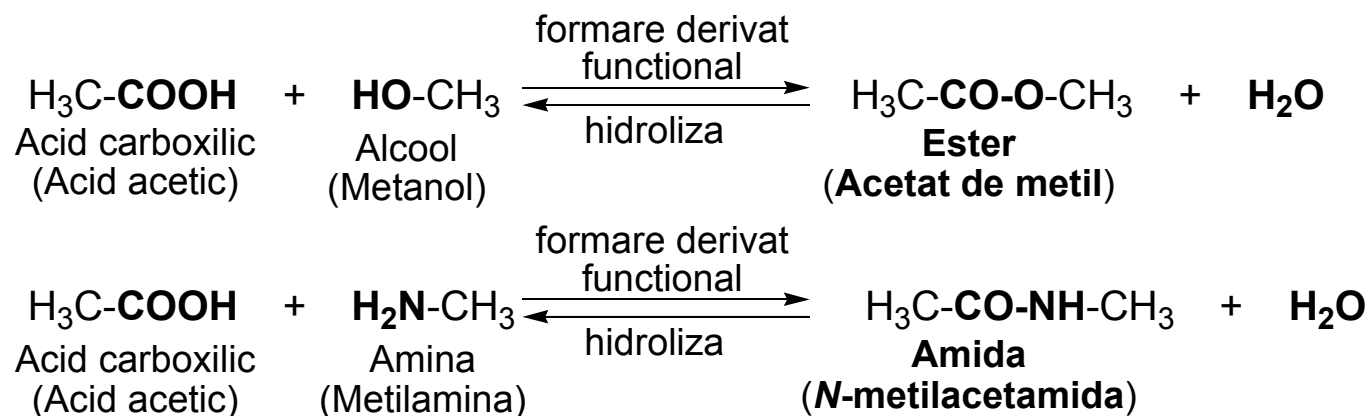


II.5. COMPUSI CARBOXILICI SI DERIVATI FUNCTIONALI AI ACESTORA

Definitie: compusi organici care contin gruparea **functionala trivalenta carboxil**, **-COOH** (*sin.* „**acizi** carboxilici”).



Derivatii functionali: rezulta (formal) prin „eliminarea” unei molecule de apa intre gruparea carboxilica si o alta molecula (functiune organica); prin hidroliza se refac compusii functionali initiali, de exemplu:



II.5.1. Nomenclatura si clasificarea

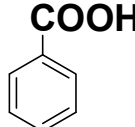
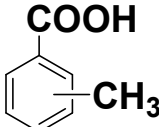
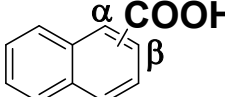
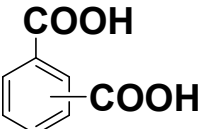
II.5.1.1. Acizi carboxilici

Se construiesc cu ajutorul cuvintului „**acid**” si sufixelor „**oic**” (adaugat la numele alcanului cu acelasi numar de atomi de carbon, **inclusiv cel din gruparea carboxil !**) sau „**carboxilic**” (adaugat la numele alcanului care contine cu un atom de carbon mai putin).

Numerotarea catenei acizilor carboxilici **ne-aromatici** incepe cu atomul de carbon din **gruparea carboxil** care poarta **nr.1**.

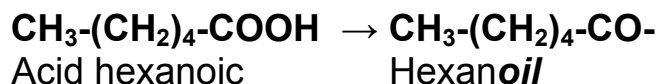
Sunt in uz curent denumiri empirice (triviale, cele mai utilizate).

Clasificarea tine cont de **natura radicalului hidrocarbonat** si **numarul grupelor carboxilice**.

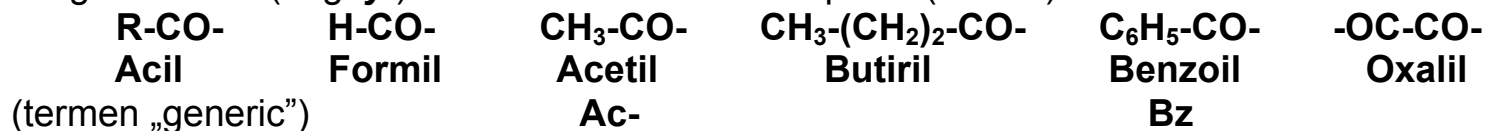
Formula de structura	Denumirea: Acid...	Formula de structura	Denumirea: Acid...
Acizi monocarboxilici saturati		Acizi dicarboxilici saturati	
H-COOH	Formic , (metanoic)	HOOC-COOH	Oxalic (etandioic)
H ₃ C-COOH	Acetic , (etanoic), (metancarboxilic)	HOOC-(CH ₂) _n -COOH	n = 1, Malonic (propan-1,3-dioic)
H ₃ C-(CH ₂) _n -COOH	n = 1, Propionic , (propanoic), (etancarboxilic)		n = 2, Succinic (butan-1,4-dioic)
	n = 2, Butiric , (butanoic), (propancarboxilic)		n = 3, Glutaric (pentan-1,5-dioic)
	n = 3, Valerianic , (pentanoic), (butancarboxilic)		n = 4, Adipic (hexan-1,6-dioic)
	n = 4, Capronic , (hexanoic), (pentancarboxilic)		n = 8, Sebacic (decan-1,10-dioic)
	n = 6, Caprilic , (octanoic), (heptancarboxilic)		
	n = 8, Caprinic , (decanoic), (nonancarboxilic)		
	n = 10, Lauric , (dodecanoic), (undecancarboxilic)		
	n = 12, Miristic , (tetradecanoic), (tridecancarboxilic)		
	n = 14, Palmitic , (hexadecanoic), (pentadecancarboxilic)		
	n = 16, Stearic , (octadecanoic), (heptadecancarboxilic)		
Acizi carboxilici nesaturati		Acizi carboxilici aromatici	
H ₂ C=CH-COOH	Acrilic (propenoic)		
H ₂ C=C(CH ₃)-COOH	Metacrilic (metilpropenoic)	Benzoic	<i>orto</i> : o-Toluic <i>meta</i> : m-Toluic <i>para</i> : p-Toluic
HOOC-CH=CH-COOH	Maleic (Z); Fumaric (E)		
H ₃ C-CH=CH-COOH	Crotonic (E, 2-buten-1-oic)	α-Naftoic β-Naftoic	<i>orto</i> : (Orto)ftalic <i>meta</i> : Izoftalic <i>para</i> : Tereftalic
H ₃ C-(CH ₂) ₇ -CH=CH-(CH ₂) ₇ -COOH	Oleic (Z)		
C ₆ H ₅ -CH=CH-COOH	Cinamic (E)		
		Abrevieri uzuale: AcOH Acid Acetic Bz-OH Acid Benzoic	

Nomenclatura radicalilor acizilor carboxilici, R-COOH → R-CO-

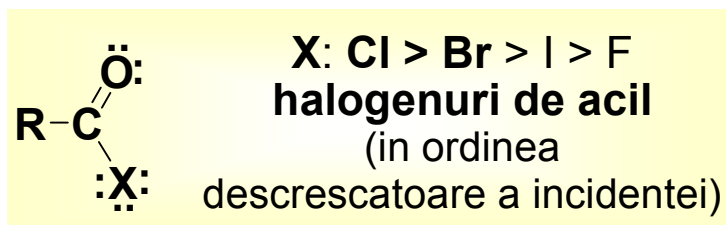
i) fie se adauga sufixul **oil** la numele hidrocarburii cu acelasi numar de atomi de carbon:



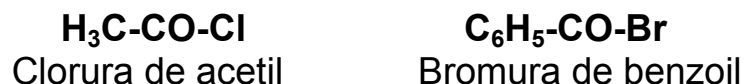
ii) fie sa adauga sufixul **il** (eng. **yl**) la radacina denumirii empirice (triviale):

**II.5.1.2. Derivati functionali ai acizilor carboxilici****II.5.1.2.1. Derivati functionali cu halogen: halogenuri acide**

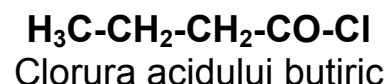
Au formula generala:



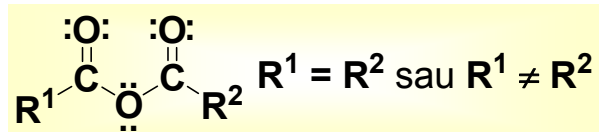
Denumirea se formeaza utilizand termenul „halogenura (clorura, bromura, iodura, fluorura) de” urmata de denumirea radicalului acil, de exemplu:



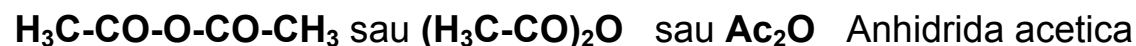
Sunt acceptate si denumiri utilizand cuvantul „halogenura” urmata de denumira acidului genitivata:

**II.5.1.2.2. Derivati functionali cu oxigen****II.5.1.2.2.1. Anhidride ale acizilor carboxilici**

Au formula generala:



Denumirea se formeaza cu ajutorul cuvintului „**anhidrida**” urmat de numele acidului adjectivat:
Daca $\text{R}^1 = \text{R}^2$:

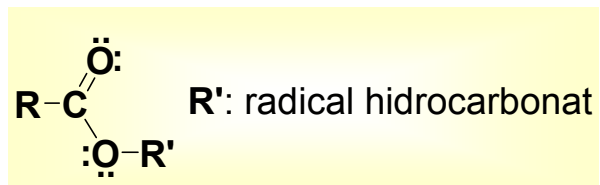


Daca $\text{R}^1 \neq \text{R}^2$, **anhidride mixte** (vezi si Curs 12, pag. 24):



II.5.1.2.2. Esteri ai acizilor carboxilici

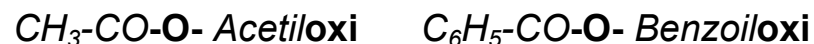
Au formula generala:



Denumirea se poate, **optional**, face dupa una dintre urmatoarele reguli:

r-1: similar sarurilor anorganice, inlocuind numele cationului cu cel al radicalului R' .

r-2: denumiri substitutive (particulare, larg raspandite) in care **grupari esterice** se denumesc prin prefixe de tip **aciloxi**:



r-3: denumiri substitutive in care **grupari esterice** se denumesc prin prefixe de tip **carboalcoxi** sau **alcoxicarbonil**:



r-4: utilizand cuvintul „**esterul**” urmat de numele radicalului R' (cel legat de oxigen) si apoi al acidului genitivat.



r-1: Acetat de etil

r-2: Acetiloxietan

r-3: Carboetoximetan, Etoxicarbonilmetan

r-4: Esterul etilic al acidului acetic



r-1: Benzoat de fenil

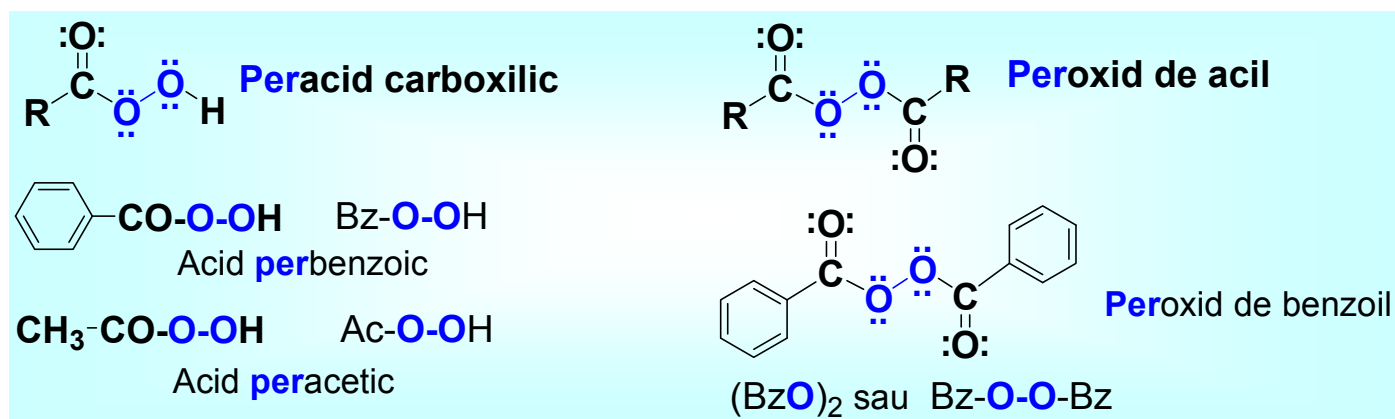
r-2: Benzoiloxibenzen

r-3: Carbofenoxibenzen, Fenoxicarbonilbenzen

r-4: Esterul fenilic al acidului benzoic

II.5.1.2.2.3. Peracizi si peroxizi

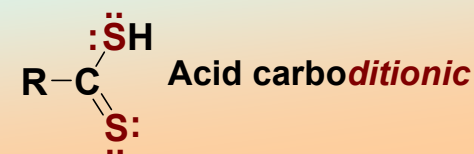
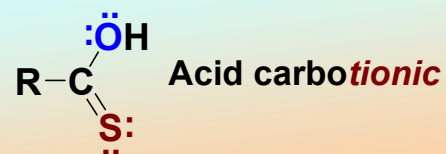
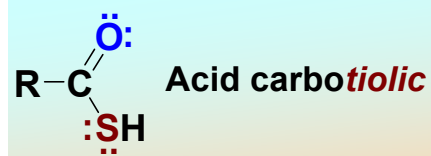
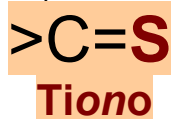
Derivati functionali ai acizilor carboxilici care contin o **grupa peroxidica -O-O-**.



Prefixul „**per**” inainte de denumirea acidului carboxilic **indica existenta grupei peroxidice** (Curs 6, I.1.1.3.1.1.1., pag. 18).

II.5.1.2.3. Derivati functionali cu sulf

Denumirea lor rationala a utilizeaza prefixele (sufixe) specifice prezentei **sulfului** (gr. **thia**) in functiunile:



Clasa	Prefix	Sufix	Exemplu
Acizi carbo tiolici	Tiolo carboxi	Carbo tiolic	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{SH}$ Tiolo carboximetan Acid metan-carbo tiolic , Acid tiolo acetic
Acizi carbo tionici	Tiono carboxi	Carbo tionic	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{S})-\text{OH}$ Tiono carboximetan Acid metan-carbo tionic , Acid tiono acetic
Acizi carbo ditionici	Ditio carboxi	Carbo ditionic	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{S})-\text{SH}$ Ditio carboximetan Acid metan-carbo ditionic , Acid tio acetic

II.5.1.2.4. Derivati functionalii cu azot

Clasa	Sufix	Exemple
$\begin{array}{c} \ddot{\text{O}} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \vdots \\ \text{:NR'R''} \end{array}$ <p>Amide (R', R'' radicali hidrocarbonati sau H)</p> <p>R-CO-NH-CO-R Imide</p>	Amida	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C} \\ \vdots \\ \text{NH}_2 \end{array}$ Benz amida $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C} \\ \vdots \\ \text{NH}_2 \end{array}$ Acet amida $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C} \\ \vdots \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ <i>N,N</i> -dimetilform amida $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{N} \\ \\ \text{H} \end{array}$ Succin imida $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{N} \\ \\ \text{H} \end{array}$ Ftal imida
$\begin{array}{c} \ddot{\text{N}}\text{H} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \vdots \\ \text{:NR'R''} \end{array}$ <p>Amidine (R', R'' radicali hidrocarbonati sau H)</p>	Amidina	$\begin{array}{c} \text{NH} \\ \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C} \\ \vdots \\ \text{NH}_2 \end{array}$ Benz amidina $\begin{array}{c} \text{NH} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C} \\ \vdots \\ \text{NH}_2 \end{array}$ Acet amidina
$\text{R}-\text{C}\equiv\text{N:}$ <p>(R radical hidrocarbonat; R = H, acid cianhidric !)</p>	Nitril	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{N}$ Benzon nitril (Ciano benzen) $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ Aceton nitril (Ciano metan) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$ Acrilon nitril (Ciano etena)
$\begin{array}{c} \ddot{\text{O}} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \vdots \\ \text{:NH-NH}_2 \end{array}$ <p>Hidrazide</p>	Hidrazida	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C} \\ \vdots \\ \text{NH-NH}_2 \end{array}$ Benzo hidrazida
$\begin{array}{c} \ddot{\text{O}} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \vdots \\ \text{:N}=\text{N}=\text{N:}^- \end{array}$ <p>Azide</p>	Azida	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C} \\ \vdots \\ \text{N}=\text{N}=\text{N}^+ \end{array}$ Benz azida
$\begin{array}{c} \ddot{\text{O}} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \vdots \\ \text{:NH-}\ddot{\text{O}}\text{H} \end{array}$ <p>Acizi hidroxamici</p>	Hidroxamic	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C} \\ \vdots \\ \text{NH-OH} \end{array}$ Acid benzo hidroxamic

II.5.2. Metode de obtinere a acizilor carboxilici

II.5.2.1. Din hidrocarburi

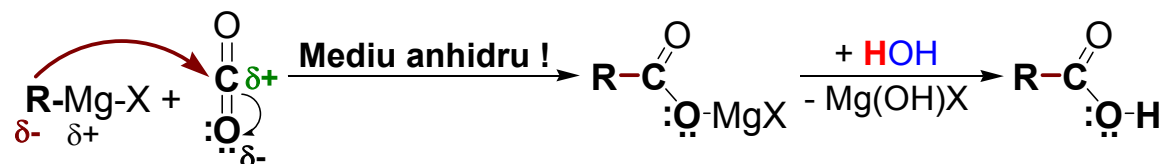
Din **ALCANI** prin **oxidare partiala** (Curs 6, I.1.1.3.1.3., pag. 23)

Din **ALCHENE** prin **oxidare cu scindarea dublei legaturi** $>C=C<$ (Curs 7, I.1.3.5.3.2., pag. 30)

Din **ARENE** prin **oxidare** (Curs 9, I.2.3.4., pag. 5-7)

II.5.2.2. Din alte functiuni organice sau sub influenta acestora

Aditia compusilor organomagnezieni (Grignard) la dioxid de carbon *u s c a t*:



Din **ALCOOLI PRIMARI** si **SECUNDARI** prin **oxidare** (Curs 10, II.2.1.4.4., pag. 20, 21)

Din **FENOLI** prin **carboxilare KOLBE-SCHMIDT** (Curs 10, II.2.2.4.1., pag. 36-37)

Din **COMPUSI CARBONILICI** prin **condensare PERKIN** (Curs 12, II.4.5.3.2., pag. 22)

Din **COMPUSI CARBONILICI** prin **oxidare** (Curs 12, II.4.5.5., pag. 32-33)

II.5.3. Interconversia intre acizii carboxilici si derivatii lor functionali

PRINCIPII GENERALE:

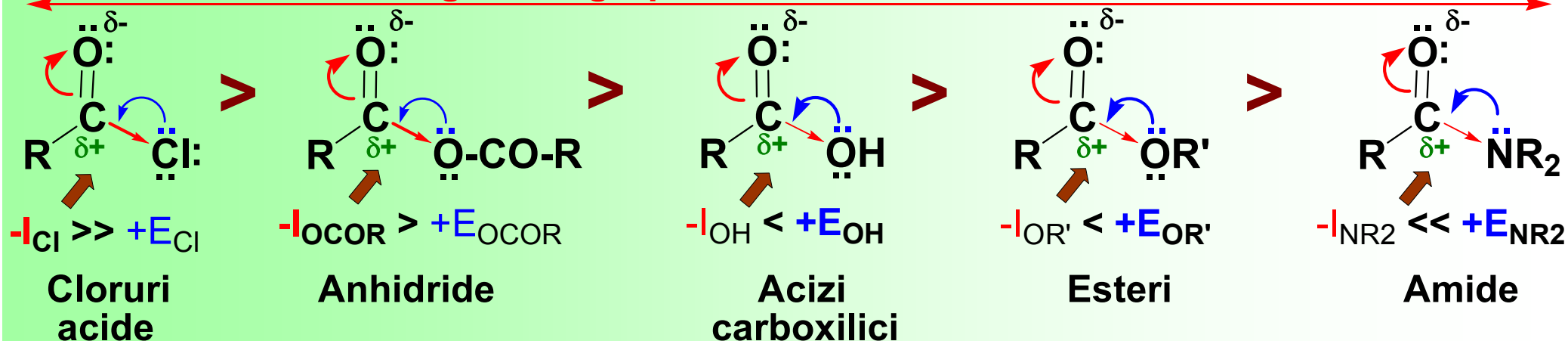
Interconversia consta, in marea majoritate a cazurilor, din **Substitutia Nucleofila** la atomul de carbon din gruparea $>C=O$ (**Aditie Nucleofila**, apoi **Eliminare**) din intermediar tetraedric (Curs 10, pag. 15; Curs 11, II.3.5.2.1., pag. 17, 18).

- i) **procesul nucleofil** decurge cu atat mai **rapid** cu cat atomul de carbon din grupa $>C=O^{\delta^-}$ are o densitate de electroni mai mica (implicat **sarcina partiala δ^+ mai mare**) adica este **mai electrophil** (Curs 12, II.4.5.1., pag.9).
- ii) **procesul nucleofil** decurge cu atat mai **rapid** cu cat heteroatomul direct grefat pe atomul de carbon din gruparea $>C=O$ (Cl, N, O, S etc.) are un **efect inductiv electronoatragator $-I$ mai pronuntat**.
- iii) **procesul nucleofil** decurge cu atat mai **lent** cu cat heteroatomul direct grefat pe atomul de carbon din grupa $>C=O$ (Cl, N, O, S etc.) are un **efect electromer electronorespingator $+E$ mai pronuntat**.

CONCLUZIE SINTETICA DE VALABILITATE GENERALA:

Intr-o serie de derivati functionali ai aceluasi acid carboxilic, termenii mai stabili pot fi obtinuti cu relativa usurinta din termenii mai instabili (mai reactivi).

Efectul electronoatragator al grupei >C=O este un factor structural constant



scad: i) efectul -I al grupei grefate la atomul de carbon hibrid sp^2 din grupa >C=O
 ii) sarcina pozitiva la atomul de carbon hibrid sp^2 din grupa >C=O

cresc: i) efectul +E al grupei grefate la atomul de carbon hibrid sp^2 din grupa >C=O
 ii) stabilitatea structurii in calea unui atac nucleofil la atomul de carbon hibrid sp^2 din grupa >C=O

scade viteza reactiei de Substitutie Nucleofila a gruparii atasate la carbonul hibrid sp^2 din grupa >C=O

II.5.3.1. Halogenuri ale acizilor carboxilici. Sinteza si reactivitatea.

II.5.3.1.1. Sinteza

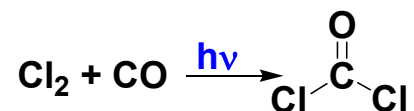
Metoda generala:

- **reactia acizilor carboxilici** cu **halogenuri ale acizilor anorganici** (sulfuric, sulfuros, fosforic, fosforos, etc.) **la cald**, in **mediu anhidru** (vezi, in detaliu, Curs 10, pag. 17, 18); **randamentele** sunt, in general, **mari**.



Metode de interes special:

- Clorocarbonilarea alcanilor (vezi Curs 6, I.1.1.3.1.1.4., pag. 21)
- Fosgenul [diclorura de carbonil, Cl-C(=O)-Cl] se prepara **industrial** prin **clorurarea radicalica** a monoxidului de carbon:



- din **cetene** (Curs 13, II.4.6.2.2. pag. 2) prin aditia **halogenilor** sau a **hidracizilor**.

II.5.3.1.2. Reactivitatea

Halogenurile acizilor carboxilici sunt **agenti eficace de acilare** (e.g. „acetilare $\rightarrow \text{H}_3\text{C-CO}$ ”, „benzoilare $\rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{-CO}$ ”,) procese in urma carora **gruparea R-CO-** („**acil**”) este grefata pe un (**hetero**)atom dintr-un **compus organic: C, N, O, S**.

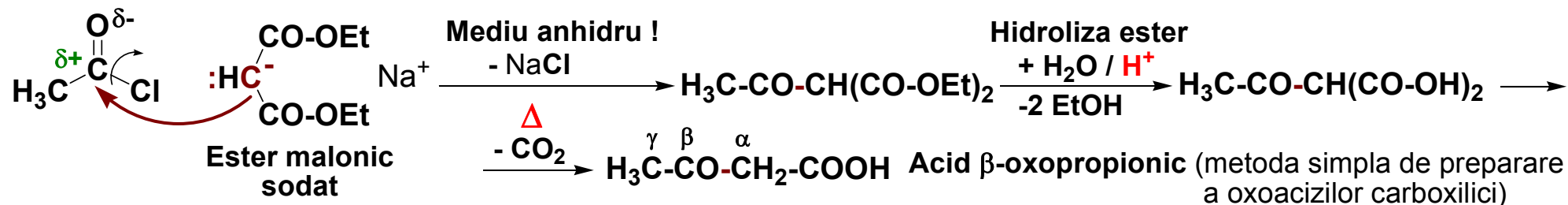
Clorurile acide sunt **cele mai utilizate** din cauza **pretului de cost (relativ) scazut** si **accesibilitatii sintetice**.

Fiind **cei mai reactivi derivati functionali ai acizilor carboxilici**, practic, **toti derivatii functionali ai acestora** (incluzand acizii) pot fi obtinuti pornind din **clorurile acide corespunzatoare** prin **atacul unor nucleofili cu C, N, O si S**.

C-Acilarea

A) La carbonul hibrid sp^2 aromatic: vezi Curs 8, I.2.3.2.5.2. pag. 29 (C-Acilarea Friedel-Crafts).

B) La carbonul hibrid sp^3 din pozitia α a combinatiilor carbonilice CH acide (Curs 12, pag. 12, 24-26, 30, 31).

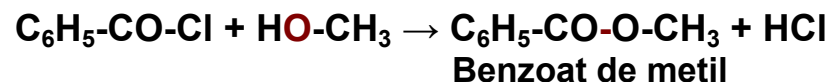


C) La carbonul „magneziat” din derivatii organomagnezieni (Grignard) (Curs 12, II.4.3.4., pct. B, pag. 5, 6).

O-Acilarea

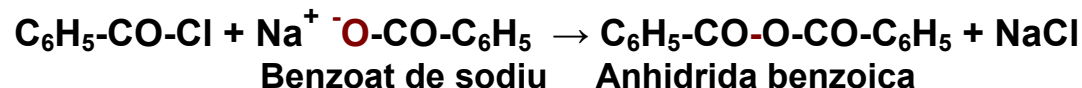
Reactii de importanta sintetica fundamentala prin care se pot sintetiza:

A) Esteri ai alcoolilor (Curs 10, pag. 15, 16).



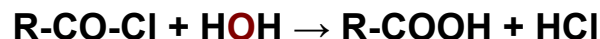
B) Esteri ai fenolilor (Curs 10, pag. 31).

C) Anhidride ale acizilor carboxilici:



Observatie: in cazul reactiei cu apa, vorbim despre *hidroliza* si nu *O-amilare* !

- in **mediu acid:**



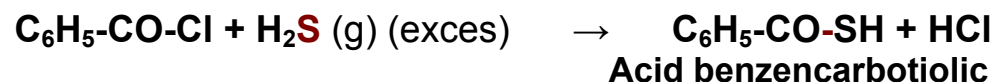
- in **mediu bazic:**



In marea majoritate a cazurilor, **clorurile acide sunt (mult) mai scumpe ca acizii carboxilici de origine, drept care hidroliza lor este evitata pe cat posibil prin operare in mediu anhidru !**

S-Acilarea

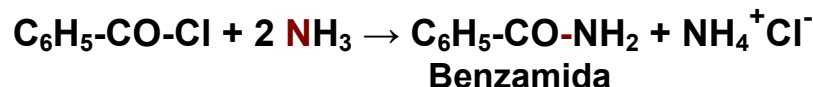
Metoda eficace de preparare a **acizilor carbotiologici** prin **reactie cu nucleofili cu sulf**:

**N-Acilarea**

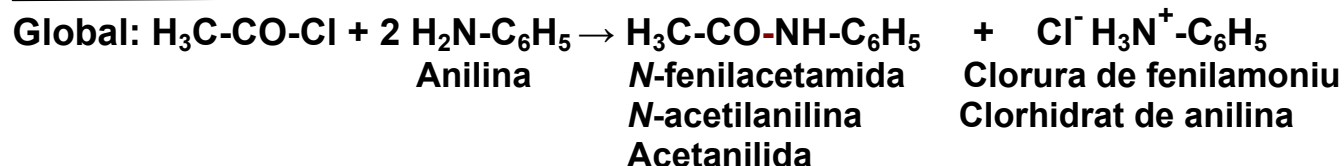
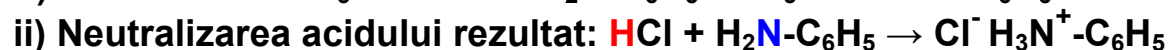
Metoda de cea mai larga aplicabilitate prin care **atomul de clor** (halogen) din **clorurile** (halogenurile) **acizilor carboxilici** este inlocuit prin **Substitutie Nucleofila** la **atomul de carbon hibrid sp²** din **gruparea >CO-Cl** utilizand o mare varietate de **nucleofili cu azot**.

A) Amide ale acizilor carboxilici (vezi si Curs 11, II.3.5.2.1. pag. 17, 18):

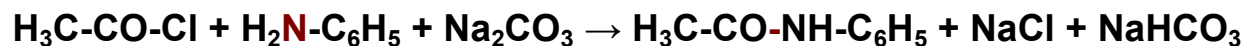
- prin tratare cu **amoniac**:



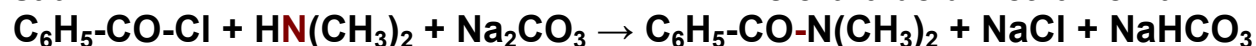
- prin tratare cu **amine primare, secundare**:

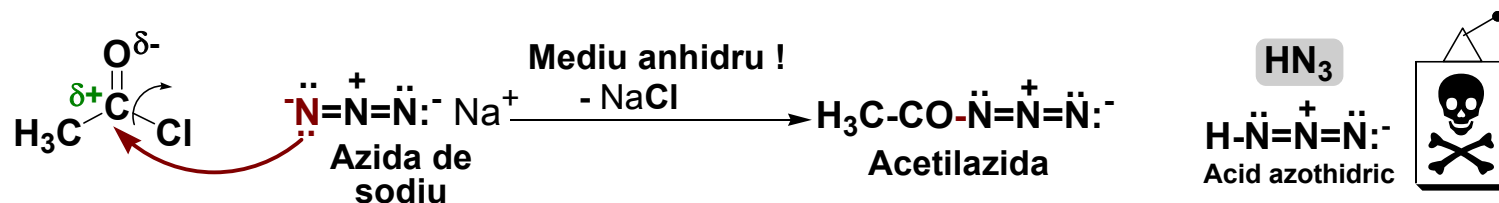


- in cazul aminelor „valoroase”, spre a evita sacrificarea unui al doilea mol de amina intr-o reactie triviala (cea de neutralizare **acido-bazica**), se introduce o a doua baza, **nucleofila**, care sa capteze acidul clorhidric format in reactie:



sau clorura de dimetilamoniu



B) Azide:

- se prepara **acilazide, compusi instabili**, care se prelucreaza imediat mai departe.

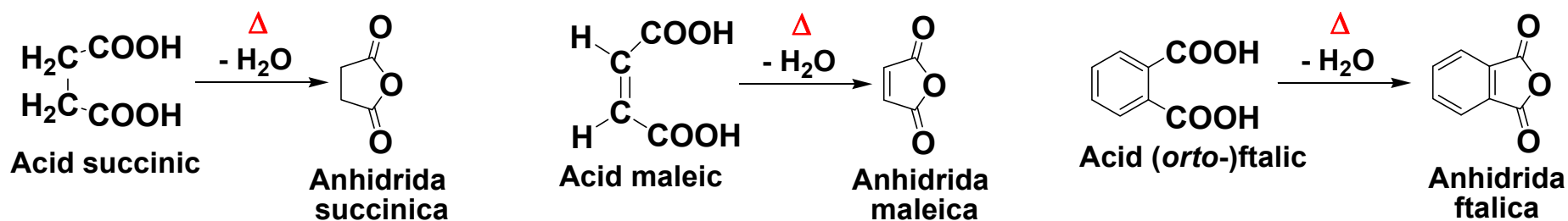
Reactivitate speciala: reducerea clorurilor acide la compusi carbonilici (Curs 12, II.4.3.2., pag. 3).

Cazuri particulare:

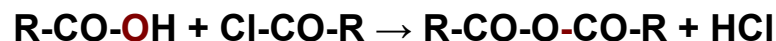
- clorura acidului formic nu exista, ea descompunandu-se instantaneu: $\text{H}-\text{CO}-\text{Cl} \rightarrow \text{HCl} \uparrow + \text{CO} \uparrow$
- diclorura acidului oxalic este instabila: $\text{Cl}-\text{CO}-\text{CO}-\text{Cl} \rightarrow \text{Cl}-\text{CO}-\text{Cl} \uparrow + \text{CO} \uparrow$

II.5.3.2. Anhidride ale acizilor carboxilici. Sinteza si reactivitatea.**II.5.3.2.1. Sinteza****A) Anhidride ciclice:**

- din **HIDROCARBURI AROMATICE** prin **oxidare** (Curs 9, I.2.3.4., pag. 5, 6).
- din **ACIZI DICARBOXILICI** daca cele **doua grupe carboxil sunt favorizate steric** (e.g., apropiate in spatiu):

**B) Anhidride simetrice:**

- din **CLORURI ACIDE** prin **tratare cu sarurile de sodiu ale acizilor corespunzatori** (Curs 13, pag. 17).
- pentru **acizii carboxilici superiori**, prin **tratarea clorurilor acide cu acizii corespunzatori** in mediu anhidru, la cald:



- pentru **acizii carboxilici superiori**, prin **tratarea directa a acestora cu clorura de tionil**:



C) Anhidride mixte:

- din **cetene** (Curs 13, II.4.6.2.2. pag. 2) prin **tratare cu acizi carboxilici**.

II.5.3.2.2. Reactivitatea

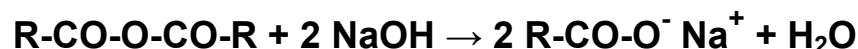
Anhidridele acizilor carboxilici sunt agenti de acilare, ca si clorurile acide, dar mai putin reactive decat acestea.

De obicei, **anhidridele acizilor carboxilici sunt mai scumpe decat acizii carboxilici de la care provin drept care reactia de hidroliza este, in general, evitata prin operarea cu anhidride in absenta apei:**

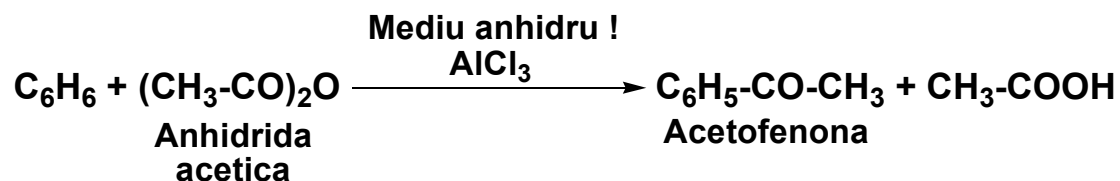
- in **mediu acid:**



- in **mediu bazic:**

**C-Acilarea Friedel-Crafts** (compara cu Curs 8, I.2.3.2.5.2. pag. 29 !)

- unele anhidride ale acizilor carboxilici sunt **surse de electrofili** fata de substraturile aromatice, de exemplu:

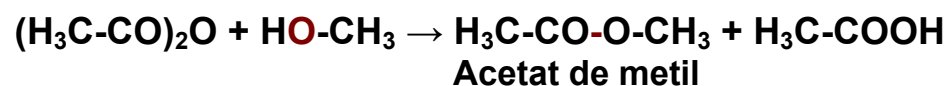


- **generarea agentului electrofil** are loc **similar** cu cea din **cloruri acide**:

**O-Acilarea**

Similar clorurilor acide, **pornind din anhidridele acizilor carboxilici se pot sintetiza:**

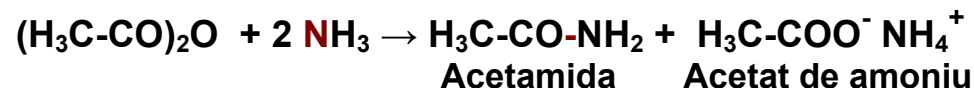
A) Esteri ai alcoolilor (alcoolii ca **nucleofili cu oxigen**, Curs 10, pag. 15, 16).



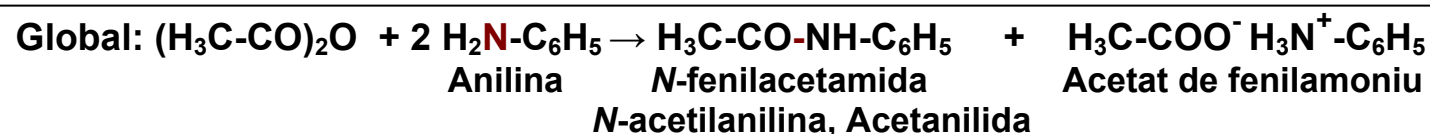
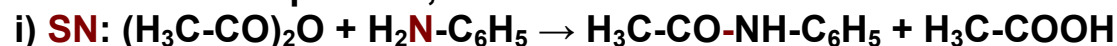
B) Esteri ai fenolilor (fenolii ca nucleofili cu oxigen, Curs 10, pag. 31).**N-Acilarea**

Similar clorurilor acide, pornind din anhidridele acizilor carboxilici se pot sintetiza amide ale acizilor carboxilici: (vezi si Curs 11, II.3.5.2.1. pag. 17, 18, aminele ca nucleofili cu azot):

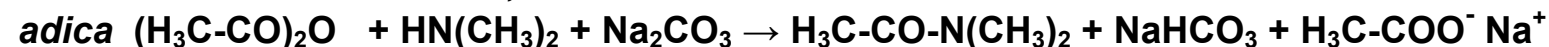
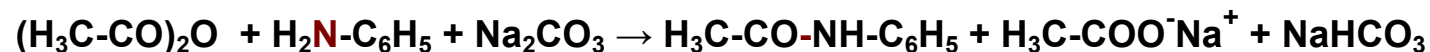
- prin tratare cu amoniac:



- prin tratare cu amine primare, secundare:



- in cazul aminelor „valoroase”, in scopul evitarii „sacrificarii” unui al doilea mol de amina intr-o reactie triviala (cea de neutralizare acido-bazica), se prefera introducerea unei a doua baze, *nucleofile*, care sa capteze acidul format in reactie:



Reactivitate speciala: unele anhidride reactioneaza si ca si combinatii CH acide (Curs 12, pag. 23, 24).

Nu se cunosc anhidridele acizilor formic si oxalic.

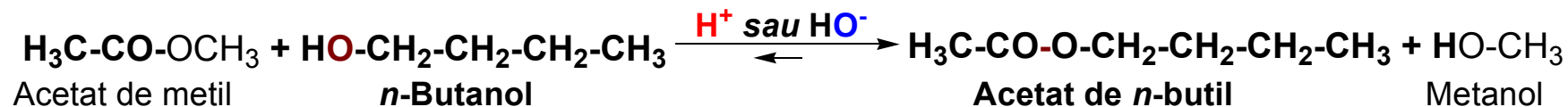
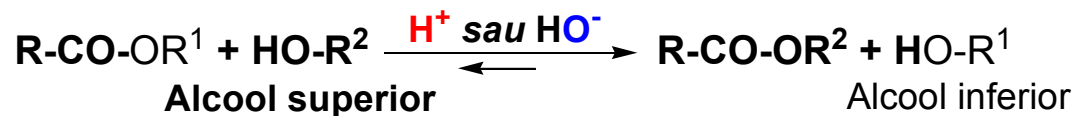
II.5.3.3. Esteri ai acizilor carboxilici. Sinteza si reactivitatea.**II.5.3.3.1. Sinteza**

Sunt derivati functionali ai acizilor carboxilici mai putin reactivi decat acestia (Curs 13, II.5.3., pag. 14, 15).

Se obtin cu (relativa) usurinta prin:

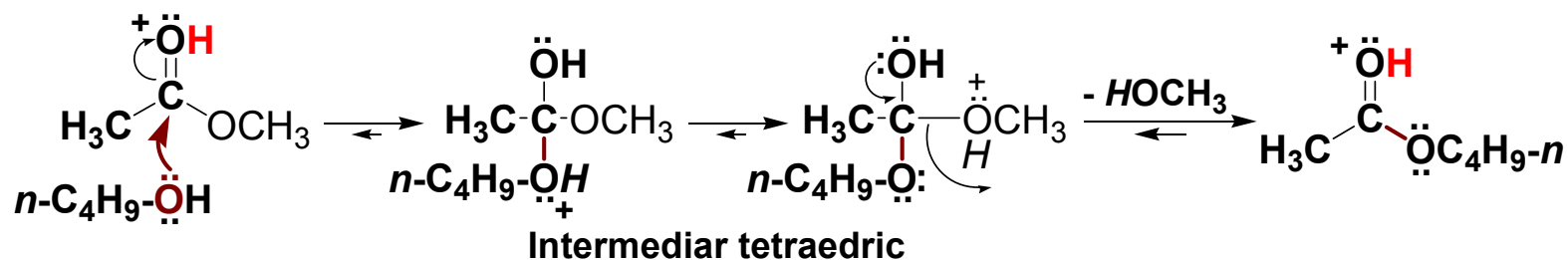
A) **Reactia de esterificare** intre un acid carboxilic si un alcool (**SN la atomul de carbon hibrid sp^2** din grupa COOH, Curs 10, II.2.1.4.2.2., pag. 14, 15): **O-acilare** a unui alcool de catre un acid carboxilic.

B) **Reactia de transesterificare**: proces similar esterificarii (**O-acilare** a unui alcool de catre un ester).

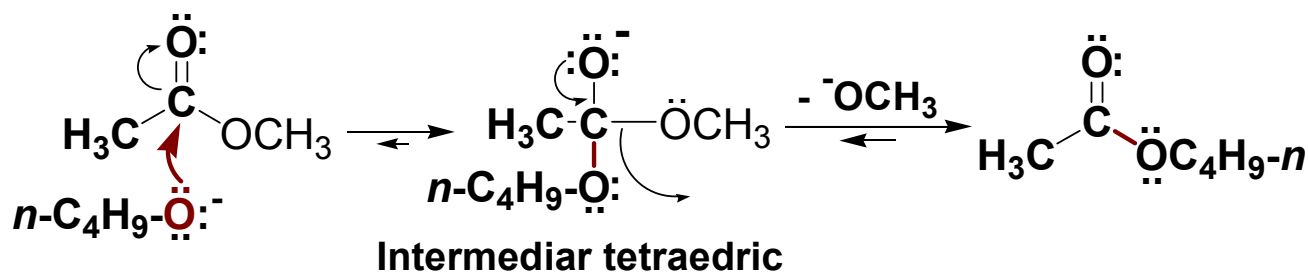


Alcoolii superiori (**mai bazici** si **mai nucleofili**, Curs 10, II.2.1.4.1., pag. 10, Curs 10, II.2.1.4.2.2., pag. 14, 15) **substituie nucleofil** alcoolii inferiori (**mai slab bazici** si **mai putin nucleofili**) din esterii acestora („*ii transesterifica*”).

In **cataliza acida** (HCl anhidru, H₂SO₄ anhidru, *cantitati catalitice*!):



In **mediu bazic** (anhidru !):



Procesele sunt de echilibru iar deplasarea catre dreapta se realizeaza prin:

- i) se lucreaza cu **exces mare** din alcoolul superior (e.g. *n*-butanol).
- ii) exista o **mare diferenta** intre **bazicitatea** si **nucleofilia** celor doi alcooli (e.g. alcool C_n, n ≥ 4 **mult mai**

bazic si mai nucleofil fata de C₁ etc.).

C) Aditia alcoolilor la cetene (Curs 13, II.4.6.2.2., pag. 2).

D) O-acilarea fenolilor (sau fenoxizilor, Curs 10, pag. 31) cu cloruri acide (Curs 13, II.5.3.1.2., pag. 17) sau anhidride ale acizilor carboxilici (Curs 13, II.5.3.2.2., pag. 20).

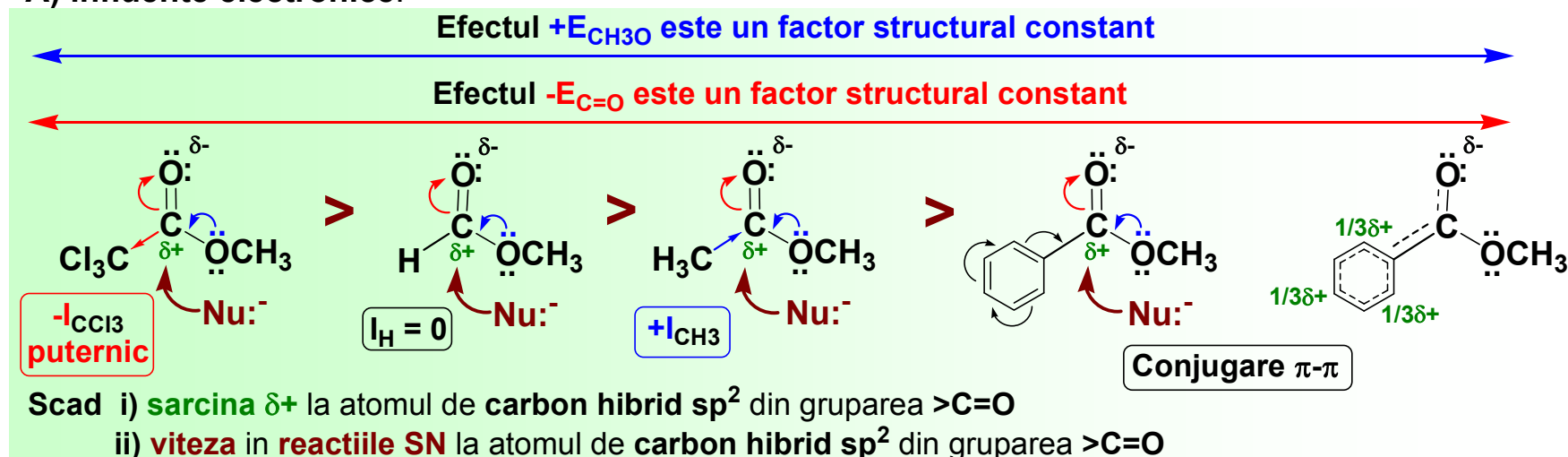
E) Metode particulare:

- aditia acidului acetic (si a altor acizi carboxilici) la alchine (Curs 8, I.1.5.2.2.2., pag. 14).
- aditia acidului acetic la aldehide (Curs 12, II.4.5.2.1., pag. 14).
- oxidarea Baeyer-Villiger a compusilor carbonilici (Curs 12, II.4.5.5.1., pag. 33).

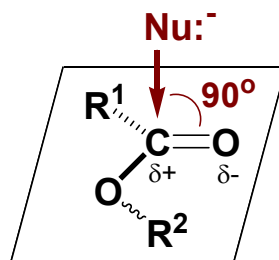
II.5.3.3.2. Reactivitatea

Reactivitatea esterilor in **reactiile de Substitutie Nucleofila** la atomul de carbon hibrid sp² din gruparea >C=O este rezultatul influentelor electronice si sterice care se exercita la nivelul acestuia **determinandu-i electrofilicitatea**.

A) influente electronice:

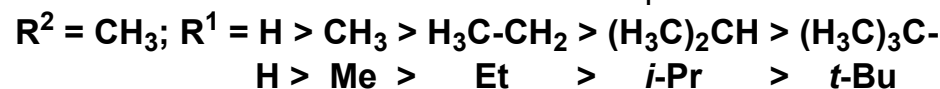


- Reactivitatea esterilor este cu atat mai mare cu cat **efectele electronoatragatoare (-I, -E)** ale radicalului direct grefat pe atomul de carbon hibrid sp² din grupa >C=O este mai mare.
- Efectele electronodonoare (+I, +E)** ale aceluasi radical micsoreaza reactivitatea.
- Acelesi influente se intalnesc in toate clasele derivatilor functionali ai acizilor carboxilici, inclusiv in cazul acestora din urma.**

B) influente sterice:

R^2 : influenta sterica minora comparativ cu R^1

R^1 : influenta sterica MAJORA de exemplu:



Creste blocarea (impedimentarea) sterica la centrul de reactie
Scade viteza de reactie

Hidroliza

Poate fi privita ca:

i) metoda de preparare a acizilor carboxilici si / sau a alcoolilor.

ii) etapa de O-deprotejare a functiunii hidroxil (Curs 12, II.4.3.1., pag. 3), carbonil (Curs 12, II.4.5.2.1., pag. 14) intr-o sinteza mai complexa.

Poate avea loc:

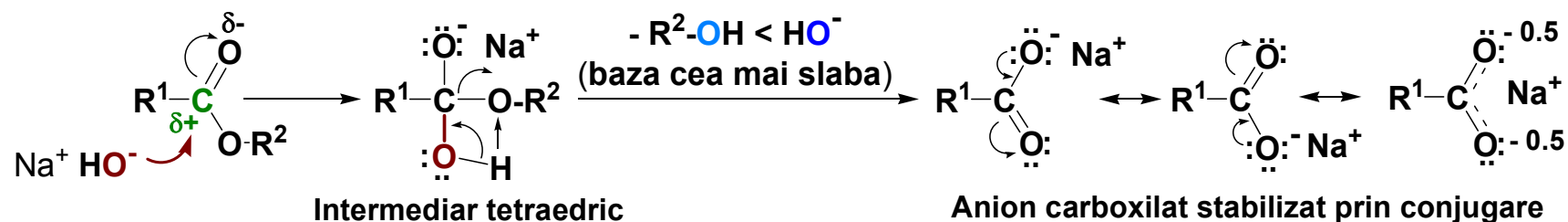
- in **cataliza acida** (Curs 10, II.2.1.4.2.2., pag. 13-15) intr-un proces **r e v e r s i b i l**.

- in **mediu bazic** (NaOH, KOH), **apos**, intr-un proces **i r e v e r s i b i l**:



Sarea de sodiu a acidului carboxilic
(Carboxilat de sodiu)

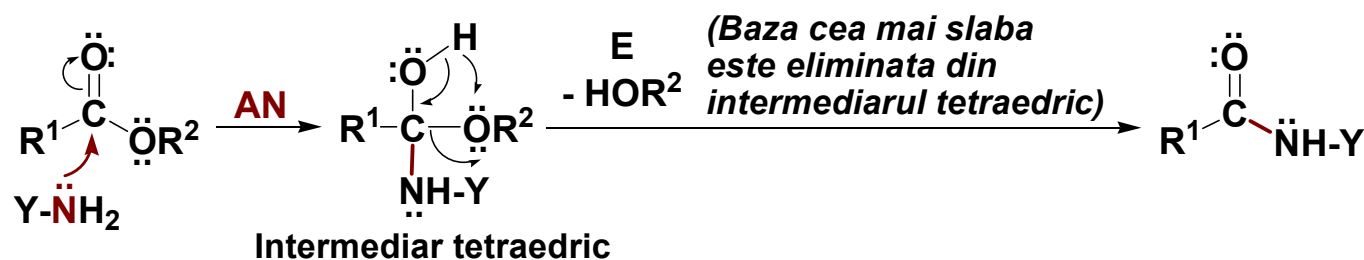
Ireversibilitatea hidrolizei in **mediu bazic** (e.g. **alcalin**) **apos** se explica prin aceea ca, **in aceste conditii, nu exista vreo baza mai puternica decat ionul hidroxil care sa il elimine din intermediarul tetraedric** (e.g. anionul alcoxid $R^2\text{-O}^-$, desi este o baza mai puternica decat ionul de hidroxil, el **nu exista** in **mediu bazic apos**, Curs 10, II.2.1.4.1., pag. 9, 10).



N-Acilarea

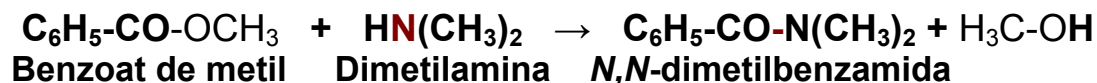
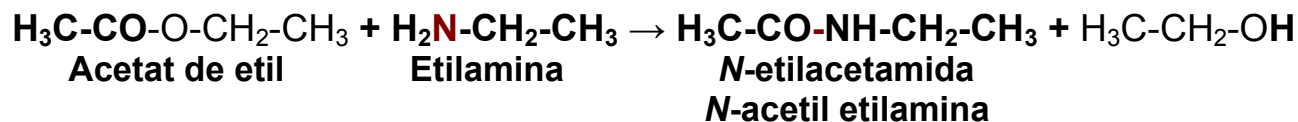
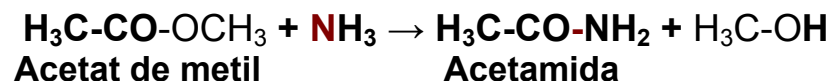
Gruparea $>C=O$ din esteri $[R^1-C(=O)-O-R^2]$ este mai puțin reactivă față de **nucleofili cu azot** $[Y-NH_2, Y = H, R$ (alchil), Ar, NH_2, OH etc. Curs 12, II.4.5.3.1., pag. 17, 18] în comparație cu gruparea carbonil din aldehide și cetone deoarece intervine **efectul compensator +E** al grupei alcoxi (R^2O -) asupra atomului de carbon carbonilic (Curs 13, II.5.3.3.2., pag. 23).

Esterii sunt agenți de *N*-acilare blânzi în comparație cu clorurile acide și anhidridele:

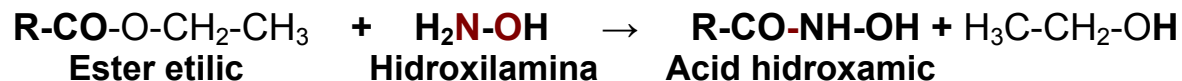


A) Prepararea de amide:

- metoda de **valabilitate generală**, fără restricții majore:



B) Prepararea de acizi hidroxamici:



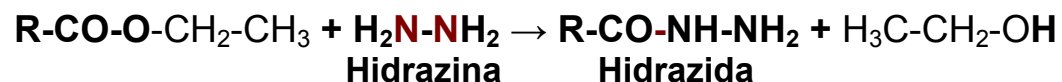
Observație: datorită reactivității lor moderate referitoare la atomul de carbon hibrid sp^2 din gruparea esterică (văzut ca **electrofil**), *N*-acilarea de mai sus este **chemoselectivă**:

doar gruparea NH_2 din hidroxilamina (**mai bazica si mai nucleofila**) este acilata:
 gruparea OH (**mai putin bazica si mai putin nucleofila** ramane *neafectata*).

Consecinta: in cazul utilizarii unui derivat functional mai reactiv, chemoselectivitatea dispare:



C) Prepararea de hidrazide:



Ca si in cazul acizilor hidroxamici (**B**), utilizarea unui **agent de acilare bland** (e.g. un ester) asigura **chemoselectivitatea** prin aceea ca **cea de-a doua grupare nucleofila aminica** ramane *neafectata*: **reactivitatea ei poate fi valorificata, distinct, intr-o reactie ulterioara.**

Reactivitati speciale:

- i) **reducerea esterilor la alcooli sub actiunea LiAlH_4** (Curs 10, pag. 6).
- ii) **prepararea de cetone din esteri prin aditia compusilor litoorganici** (Curs 12, II.4.3.4., pag. 5) sau **organomagnezieni** (Curs 12, II.4.3.4., pag. 6).