

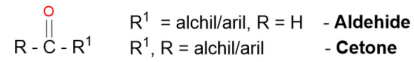


COMPUȘI MONOCARBONILICI ALIFATICI ȘI AROMATICI, STRUCTURA ȘI NOMENCLATURA. REACTIVITATEA GRUPEI CARBONIL

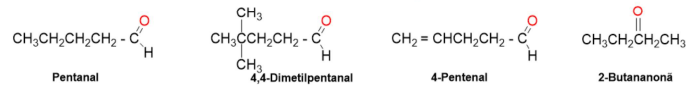
1. Structura și nomenclatura compușilor monocarbonilici.
2. Metodele de obținere a aldehydelor și cetonelor.
3. Proprietățile aldehydelor și cetonelor. Proprietăți fizice și adiția nucleofilă la grupa carbonil.

Structura și nomenclatura aldehydelor și cetonelor

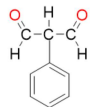
- Structura generală include grupa carbonil:



- Nomenclatura se bazează pe catena cea mai lungă care include grupa carbonil.
 - Pentru formarea numelui, la numele radicalului respectiv se adaugă sufixul *-al* la aldehyde și sufixul *-onă* la cetone.



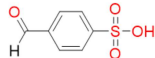
- Dacă în moleculă sunt prezente două grupe carbonil, sufixele respective sunt *-dial* (aldehyde) și *-dionă* (cetone). Dacă în structură există grupe funcționale superioare grupei carbonil, grupa aldehydă este abordată ca substituent numit *-formil*, sau *-carbaldehydă*.



2-Fenilpropandial



Ciclopentancarbaldehydă



Acid 4-formilbenzensulfonic

- Unele aldehyde sau cetone se utilizează pe larg cu numele triviale.



Formaldehidă



Acetaldehydă



Acetona



Benzaldehidă

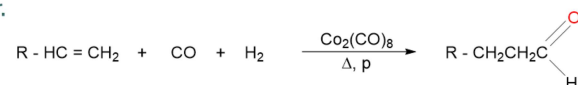
2



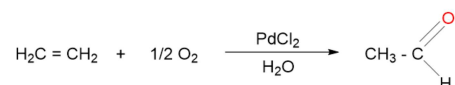
Metodele de obținere a aldehydelor și cetonelor

- Metode industriale

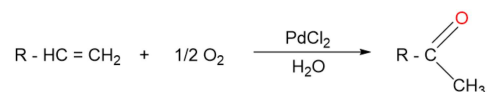
- Se bazează pe procese catalitice. Unul dintre cele mai importante este hidroformilarea alchenelor.



- Alt grup de procese industriale include oxidarea parțială a alchenelor cu oxigen în condiții catalitice (Wacker). Astfel, aldehida acetică este produsă industrial din etilenă:

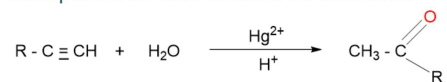


- Aldehide superioare pot fi produse din alchenele terminale respective. Adiția are loc conform regulii Markovnikov:

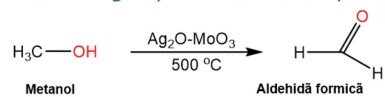


Metodele de obținere a aldehydelor și cetonelor (II)

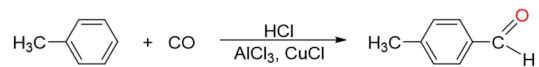
- Elaborarea procesului Wacker în anii 50 ai secolului 20 a permis de a substitui metoda bazată pe hidratarea acetilenelor (Fittig, Schrobe -1875, Kucerov-1881), care este mai costisitoare și nocivă pentru mediul ambiant. Această metodă se mai utilizează în cazul alchinelor superioare pentru sinteze la scară de laborator.



- Oxidarea alcoolilor prezintă la fel o metodă industrială importantă de obținere a aldehydelor. Astfel aldehida formică se obține la oxidarea metanolului cu oxigen, catalizată de un amestec de oxizi de argint și molibden la temperatură înaltă:



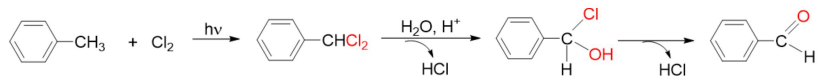
- Carbonilarea compușilor aromatici în nucleu poate fi realizată în condițiile reacției Gattermann – Koch.



Metodele de obținere a aldehydelor și cetonelor (III)

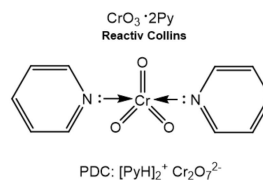
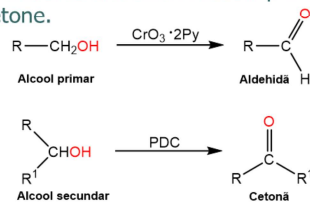
Mecanismul reacției Gattermann - Koch este analog reacțiilor Friedel-Crafts, cu deosebirea că clorura de formil (Cl-CHO) nu este stabilă și în locul ei se utilizează amestecul de CO cu HCl, în condiții de cataliză cu acizi Lewis. Sărurile de cupru servesc în calitate de co-catalizatori. Electrofilul postulat este cationul de formil – H-C⁺=O. Metoda nu este eficientă în cazul fenolilor sau eterilor acestora.

– O metodă industrială se bazează pe hidroliza dihalogenurilor benzilice vicinale:



• Metode de laborator

– Cea mai simplă metodă de laborator utilizată pe larg la obținerea aldehydelor și cetonelor este oxidarea alcoolilor. Alcoolii primari sunt astfel oxidați în aldehyde, iar cei secundari – în cetone.

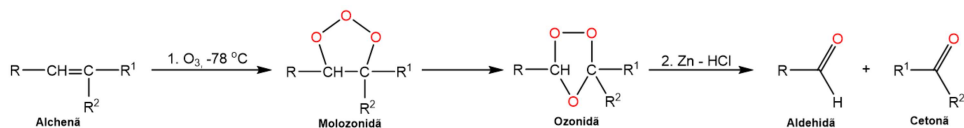


5

Metodele de obținere a aldehydelor și cetonelor (IV)

De regulă este greu de oprit oxidarea până la aldehyde, care ușor se pot oxida până la acizi carboxilici. Pentru a evita acest lucru este necesar de a controla riguros condițiile de reacție și cantitatea de oxidant.

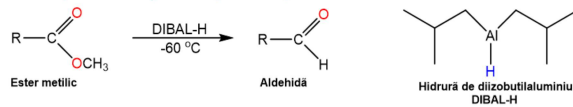
- O metodă distructivă de sinteză a aldehydelor și cetonelor este bazată pe ozonizarea alchenelor. Reacția este eficientă mai ales la temperaturi scăzute ($-78\text{ }^{\circ}\text{C}$), deoarece ozonul la temperaturi mai înalte se descompune ușor. Produșii intermediari reprezintă compuși de adiție a ozonului, numiți ozonide, care la reducere cu reducători moderați conduc la compuși carbonilici:



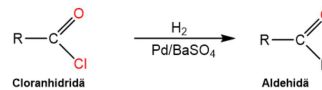
Ozonidele intermediare formate sunt instabile, izolarea lor reprezintă pericol de explozie.

Metodele de obținere a aldehydelor și cetonelor (V)

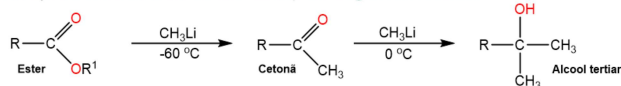
- Aldehydele pot fi obținute la reducerea unor derivați ai acizilor carboxilici. Notabilă este reducerea selectivă a esterilor metilici cu hidrura de diizobutilaluminiu. Reacția se realizează la temperatură joasă ($-60\text{ }^{\circ}\text{C}$):



O metodă sigură de obținere a aldehydelor este reducerea cloranhidridelor cu hidrogen în prezență de catalizator Rosenmund, care reprezintă paladiul pe suport de sulfat de bariu. Acest catalizator, fiind parțial dezactivat asigură reducerea numai a cloranhidridei, fără a afecta alte grupe funcționale din moleculă.



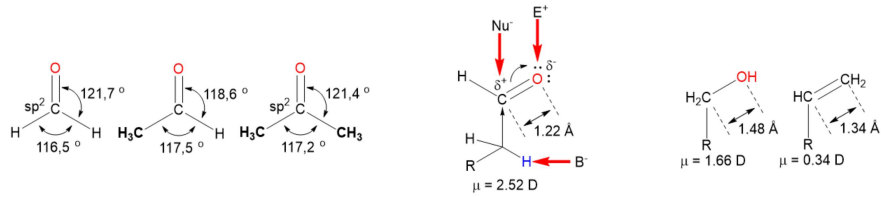
Adiția compușilor organometalici de litiu sau magneziu la esterii permite de a obține cetone. Reacția poate avansa cu adiția ulterioară la cetone a compusului organometalic și formarea de alcooli terțiari. Pentru a evita acest lucru reacția se realizează la temperaturi joase cu cantități strict controlate de compus organometalic:



7

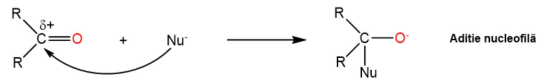
Proprietățile aldehydilor și cetonelor

- Legătura chimică și proprietățile fizice ale aldehydilor și cetonelor:



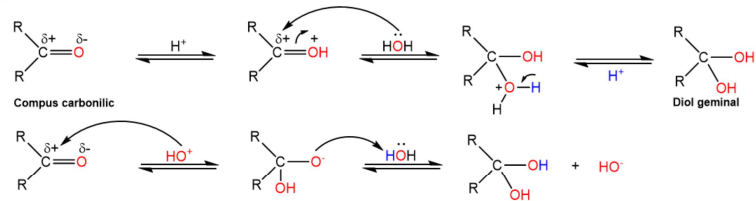
Aldehidele și cetonile inferioare (C1 – C7) sunt lichide, cu excepția aldehidelor formice și acetice, care au puncte de fierbere -21 °C și respectiv 20.2 °C. Legăturile de hidrogen intermoleculare sunt mai slabe ca în alcoolii respectivi, de aceea aldehidele și cetonile au puncte de fierbere mai joase.

- Proprietățile chimice ale aldehydilor și cetonelor.
 - Adiția nucleofilă



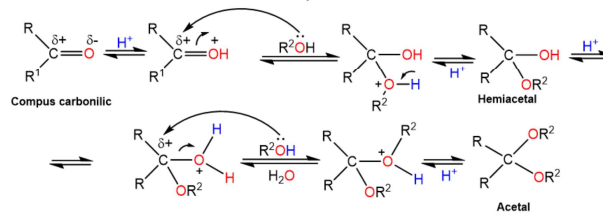
Adiția nucleofilă la aldehide și cetone

- Adiția apei. Este catalizată sau de acizi sau de baze.



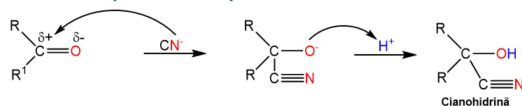
Producele obținute sunt alcooli geminali, care de regulă nu sunt stabili și pierd ușor apa. Excepție face aldehida formică, alcoolul geminal al căreia (hidral) este stabil.

- Adiția alcoolilor. Formarea hemiacetalilor și acetalilor.



Adiția nucleofilă la aldehide și cetone (II)

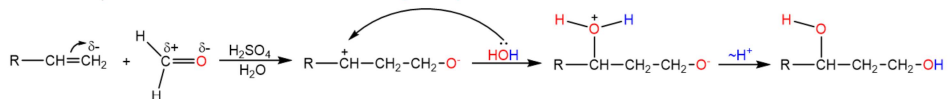
- Adiția acidului cianhidric ($\text{NaCN} + \text{H}^+$). Formarea cianohidrinelor.



- Adiția hidrosulfidului de sodiu (bisulfid de sodiu). Formarea bisulfitilor - combinații ionice cristaline.



- Adiția alchenelor la formaldehidă (Prins).

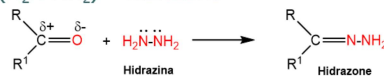


- Adiția derivaților amoniacului
 - a) Hidroxilamina (NH_2OH) – oxime
 - b) Amine primare (R-NH_2) – imine
 - c) Amine secundare (R_2NH) – enamine

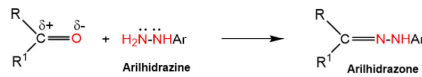
Adiția nucleofilă la aldehyde și cetone (III)

– Adiția derivaților hidrazinei

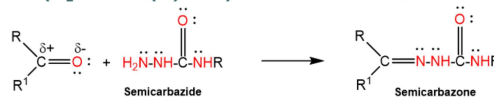
a) Hidrazina ($\text{H}_2\text{N-NH}_2$) – hidrazone



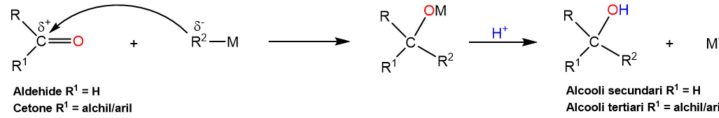
b) Arilhidrazine ($\text{H}_2\text{N-NH-Ar}$) – arilhidrazone



c) Semicarbazide ($\text{H}_2\text{N-NH-C(O)NHR}$) – semicarbazone

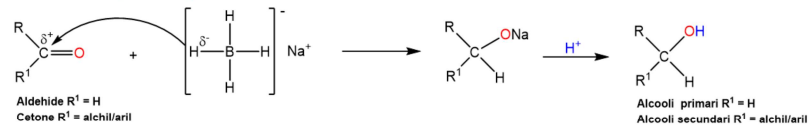


– Adiția compușilor organometalici (Li, Mg)

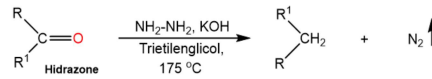


Reducerea aldehydelor și cetonelor

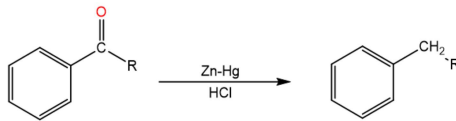
- a) Reducerea până la alcooli. Reducătorul selectiv cel mai des utilizat este borohidruura de sodiu (NaBH_4):



- b) Reacția Kishner – Wolff:



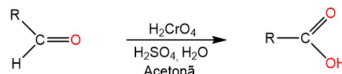
- c) Reducerea Clemensen



Oxidarea aldehydelor și cetonelor

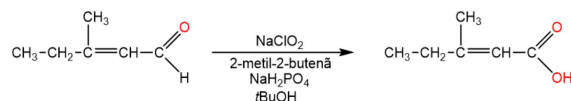
– Oxidarea aldehydelor și cetonelor

Aldehidele se oxidează foarte ușor până la acizii carboxilici corespunzători. În industrie oxidantul preferat este oxigenul. Un oxidant cunoscut este soluția amoniacală a oxidului de argint ($\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$, reactiv Tollens), precum și bis-tartratocupratul (II) de sodiu și potasiu (reactiv Fehling). Majoritatea compușilor cromului (VI) realizează această transformare. Reactivul cel mai activ este acidul cromic (reactiv Jones) în soluție apoasă de acetonă și acid sulfuric. Mechanismul reacției include hidratarea inițială până la alcoolii geminali, urmată de formarea esterilor acidului cromic, care se descompun în acizi carboxilici și derivați ai cromului trivalent.



Datorită impactului negativ asupra mediului al compușilor cromului, reactivul Jones are o utilizare limitată.

Un oxidant mai blând și inofensiv (compușii Cr(VI) sunt cancerigeni) este cloritul de sodiu, care în prezența unui captor al acidului hipocloros ce rezultă în urma reacției (alchene inferioare, sau H_2O_2), oxidează eficient aldehidele până la acizii carboxilici liberi:

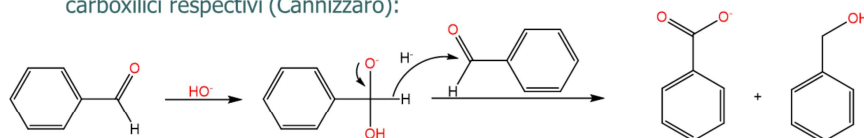


13

Oxidarea aldehydelor și cetonelor (II)

– Oxidarea aldehydelor și cetonelor neenolizabile.

Aldehidele ne-enolizabile (aldehida benzoică) disproporționează în alcoolii și acizii carboxilici respectivi (Cannizzaro):



Cetonele se oxidează în condiții mai dure cu scindarea legăturii C-C.



Lectura suplimentara

1. Chimie organică. Nicanor Barba, Galina Dragalina, Pavel Vlad. Chișinău, Știința, 1997.
2. Organic chemistry. Francis A. Carey. MCGRAW-HILL COMPANY, 1987.