

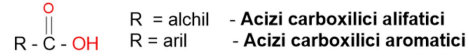


ACIZI CARBOXILICI SATURAȚI, NESATURAȚI ȘI AROMATICI. STRUCTURA ȘI REACTIVITATEA

1. Nomenclatura acizilor carboxilici. Metodele de sinteză.
2. Structura grupei carboxil. Aciditatea O-H a acizilor carboxilici și influența altor grupe funcționale asupra acidității.
3. Reactivitatea grupei carboxil.
4. Acizi dicarboxilici. Obținerea și proprietăți.
5. Acizi carboxilici nesaturați. Obținerea și proprietăți. Analiza spectrală a acizilor carboxilici.

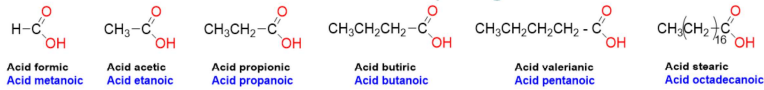
Structura și nomenclatura acizilor carboxilici

- Structura generală include grupa carboxil:

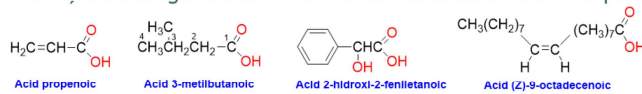


- Nomenclatura se bazează pe catena cea mai lungă care include grupa carboxil.

- Acizii carboxilici cu catenă liniară se utilizează pe larg cu nume triviale.



- Pentru formarea numelui sistematic conform IUPAC se folosește cuvântul "acid", după care se identifică hidrocarbura care corespunde catenei cele mai lungi ce include grupa carboxil și se adaugă sufixul *-oic*. Numerotarea catenei se începe de la grupa carboxil.



- Dacă în moleculă sunt prezente două grupe carboxil, la numele hidrocarbunii care corespunde catenei ce include ambele grupe carboxil se adaugă sufixul *-dioic*.



- În cazuri mai complexe numele începe cu cuvântul „Acid”, urmat de identificarea hidrocarbunii, urmată de sufixul *-carboxilic*.



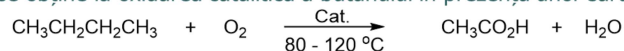
2

Metodele de obținere a acizilor carboxilici

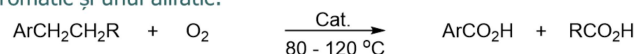
- Metode industriale

- Cele mai vechi metode de obținere a acizilor carboxilici se bazează pe sursele naturale și metode fermentative. În perioada curentă și-a păstrat actualitatea și recapătă popularitate obținerea fermentativă a acidului acetic din diferite surse vegetale (struguri, mere, orez) pentru scopuri alimentare.

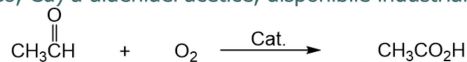
- Obținerea la scară industrială a acizilor carboxilici se bazează pe procese catalitice. Acidul acetic se obține la oxidarea catalitică a butanului în prezența unor săruri de mangan.



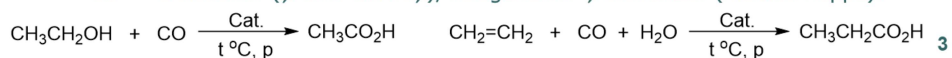
Conform acestei metode se obțin și acizi superiori. La oxidarea alchilarenelor se obține un acid aromatic și unul alifatic:



- O altă metodă industrială de obținere a acidului acetic se bazează pe oxidarea catalitică (acetați de Mn, Co, Cu) a aldehidei acetice, disponibile industrial din etilenă.



- O metodă industrială relevantă se bazează pe carbonilarea catalitică ($\text{Co}(\text{CO})_4$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$) cu CO a alcoolilor (și unor derivați), halogenurilor și alchenelor (metoda Reppe):

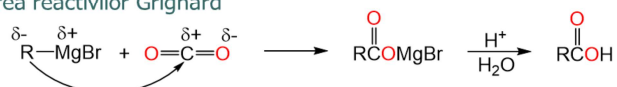


Metodele de obținere a acizilor carboxilici (II)

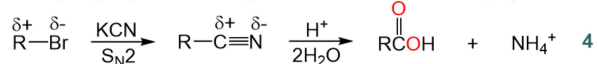
- Metode de laborator oxidative
 - Scrieți ecuațiile reacțiilor prezentate mai jos (15 min)
 - Scindarea oxidativă a alchenelor (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{SO}_4$) sau ozonizarea oxidativă (O_3 , urmat de H_2O_2).
 - Oxidarea alchilarenelor (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{SO}_4$).
 - Oxidarea alcoolilor primari cu compuși ai cromului hexavalent (PCC, Jones).
 - Oxidarea aldehydelor cu diverși oxidanți (Ag_2O , NaClO_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{SO}_4$).
 - Oxidarea haloformă ($\text{KOH-Cl}_2/\text{Br}_2/\text{I}_2$) a metilcetonelor.

- Metode de laborator cu creșterea catenei

- Utilizarea reactivilor Grignard

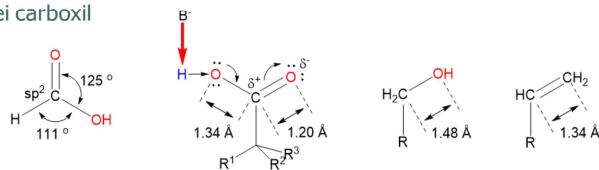


- Hidroliza nitrililor. Nitrilii pot fi obținuți ușor din halogenuri de alchil sau compuși carbonilici (cianohidrine).

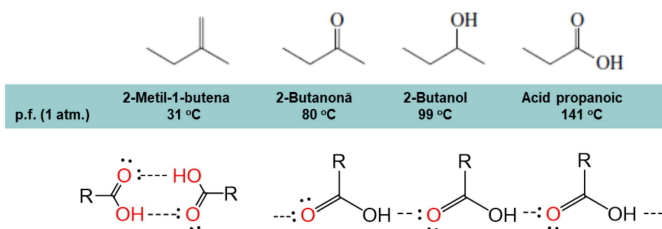


Proprietățile fizice ale acizilor carboxilici

- Structura grupei carboxil



– Legăturile de hidrogen intermoleculare în acizii carboxilici și proprietățile fizice.

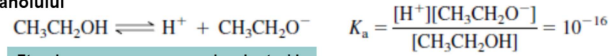


Proprietățile chimice ale acizilor carboxilici

Aciditatea grupei carboxil

- Aciditatea Bronsted a acizilor carboxilici

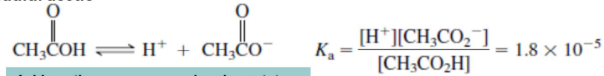
Disocierea etanolului



Etanol

Ion de etoxid

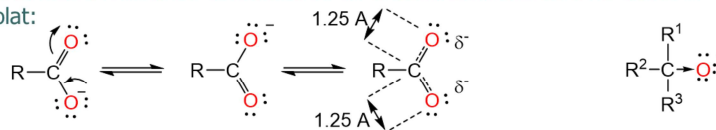
Disocierea acidului acetic



Acid acetic

Ion de acetat

- Cauza diferenței mari în constantele de disociere a etanolului și acidului acetic este stabilizarea puternică a ionului de carboxilat de un efect mezoeric care nu există în ionul de alcoolat:

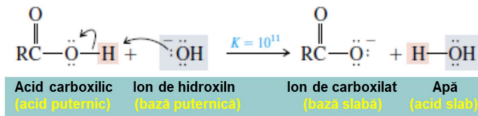


- Substituenții electronoacceptori în catenă măresc aciditatea acizilor carboxilici:

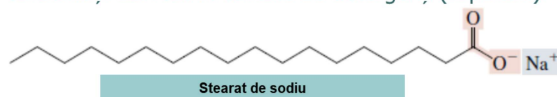
pKa	HCO ₂ H	CH ₃ CO ₂ H	CH ₃ CO ₂ H	CH ₂ CO ₂ H	CCl ₃ CO ₂ H	C ₆ H ₅ CO ₂ H	p-MeOC ₆ H ₄ CO ₂ H	p-NO ₂ C ₆ H ₄ CO ₂ H
	3.75	4.74	2.85	2.65	0.77	4.20	4.45	3.45

Reacții acido-bazice ale grupei carboxil

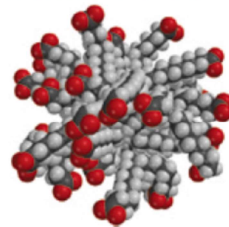
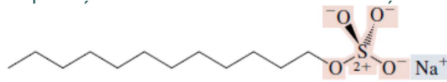
- Acizii carboxilici sunt neutralizați rapid de bazele puternice (organice și anorganice):



- Carboxilații metalelor derivați din acizi carboxilici cu masă atomică medie sunt solubili în apă. La acidularea soluției, acidul carboxilic liber poate fi extras în solvenți organici imiscibili cu apa. Catena lipofilă conduce în soluții apoase la formarea micelilor în care grupele carboxil sunt orientate în exterior (mediu hidrofil). Datorită acestui fenomen, carboxilații servesc în calitate de detergenți (săpunuri).



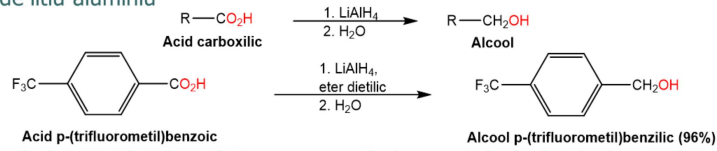
Arhitectura moleculară a multor detergenți și agenți activi de suprafață mimează structura carboxilaților acizilor superiori:



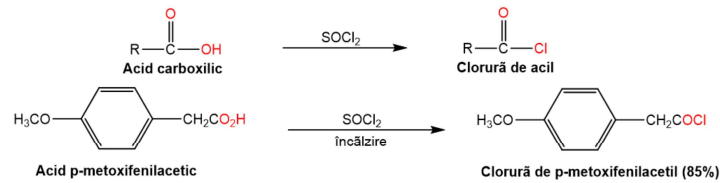
Modelul micellei de stearat de sodiu în apă

Proprietățile chimice ale acizilor carboxilici. Reacții de reducere și oxidare

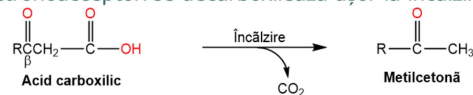
- Acizii carboxilici se reduc cu o serie de agenți reducători, dintre care cel mai relevant este hidrura de litiu aluminiu



- Formarea halogenurilor de acil. La tratare cu halogenuri de fosfor (PCl_5 , PBr_3) sau clorură de tionil, acizii carboxilici formează cloranhidride (halogenuri de acil)



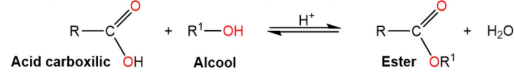
- Reacțiile de decarboxilare. Acizii carboxilici care în poziția β - față de grupa carboxil au substituenți electronoacceptori se decarboxilează ușor la încălzire



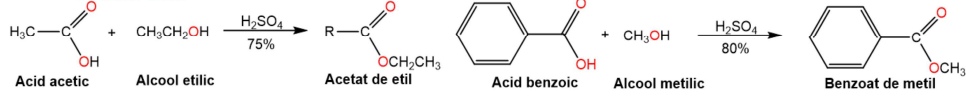
8

Proprietățile chimice ale acizilor carboxilici. Reacții de esterificare

– Acizii carboxilici interacționează cu alcoolii în prezență de acizi minerali formând esteri.

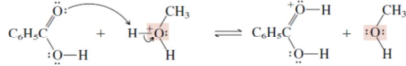


Reacția poate fi realizată cu alcoolii și acizii care nu au alte grupe funcționale labile în mediu acid

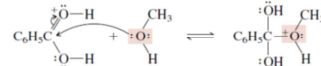


– Mecanismul reacției de esterificare a acizilor carboxilici cu alcoolii reprezintă un proces de adiție-eliminare.

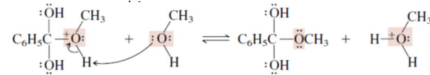
Etapa 1. Protonarea acidului carboxilic



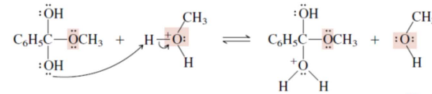
Etapa 2. Formarea intermediarului tetraedric protonat



Etapa 3. Formarea intermediarului tetraedric



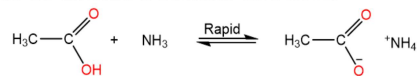
Etapa 4. Protonarea grupeii hidroxil în intermediar



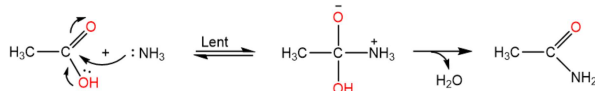
Etapa 5. Eliminarea apei. Etapa 6. Deprotonarea grupeii carbonil. Scrieți ecuațiile reacțiilor.

Reacții de amidare a acizilor carboxilici

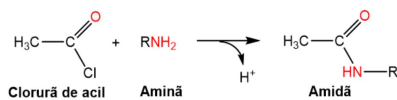
- Transformarea directă a acizilor carboxilici în amide prin reacția cu amoniac sau amine este un proces dificil. Prin reacția cu amoniac, inițial se protonează molecula de amoniac și se obține sarea de amoniu a acidului carboxilic.



Atacul nucleofil al azotului la carbonul carboxilic este un proces mai lent:

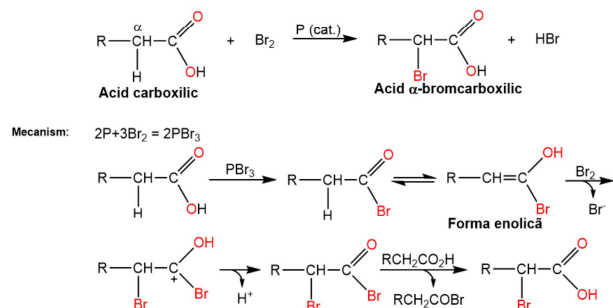


- Călea mai sigură de amidare a acizilor include activarea grupei carboxil prin transformare în diferiți derivați. Una din metodele mai accesibile se bazează pe obținerea halogenurilor de acil, care interacționează eficient cu amoniacul și aminele. Pentru neutralizarea acidului mineral format în mediul reactant se introduc baze slabe (organice sau anorganice)



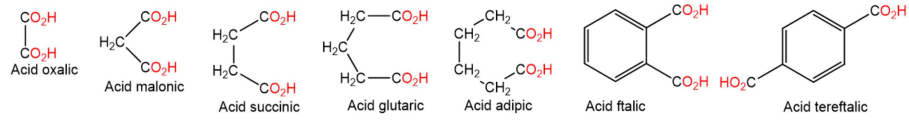
Proprietățile chimice ale acizilor carboxilici. Reacții la carbonul α-

- În acizii carboxilici atomii de hidrogen de la carbonii α- nu sunt atât de mobili ca în aldehide sau cetone, iar în reacția cu bazele deprotonarea are loc la grupa carboxil, formându-se ionul de carboxilat, în care aciditatea α-C-H se pierde. Dar halogenurile de acil pot suferi enolizare, urmată de reactivitatea obișnuită a formei enolice. Astfel, acizii carboxilici la tratare cu halogeni, în prezență de cantități catalitice de fosfor, se bromează în poziția alfa în mod similar cetoneilor (Hell-Volhard-Zelinski):

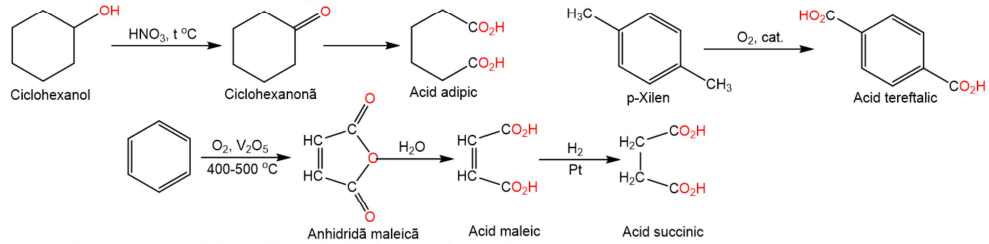


Acizii dicarboxilici

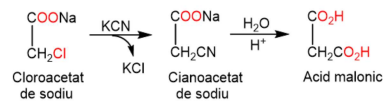
- Reprezentanți relevanți



- Metode de obținere. Degradări oxidative



- Prin intermediul nitrililor din halogenoderivați

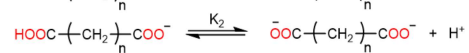
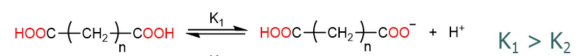


12

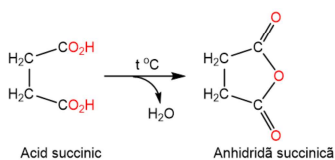
Acizii dicarboxilici. Proprietăți

- Proprietăți

- Aciditatea acizilor dicarboxilici este caracterizată de două constante de deprotonare succesivă.



- Acizii dicarboxilici reacționează în multe reacții în mod similar ca și acizii monocarboxilici: se transformă în săruri, halogenuri de acil, esteri, amide, anhidride. Reacțiile decurg în două etape, cu formare succesivă a mono- și di-derivaților;
- Acizii dicarboxilici superiori la încălzire elimină apă și formează anhidride ciclice cu cicluri din 5 sau 6 membri. Primii doi omologi (acidul oxalic și malonic) la încălzire se decarboxilează.





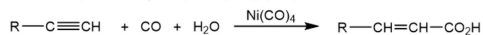
Utilizarea derivaților acidului malonic în sinteză

- Proprietăți ale acidului malonic
 - Esterii acidului malonic pot fi deprotonați cu baze cu formare de enolați stabili
 - Acidul malonic la încălzire se decarboxilează ușor
 - Malonatul de etil (esterul malonic) după deprotonare poate fi alchilat cu diferiți electrofili, iar produșii alchilați după hidroliză se decarboxilează, formând acizi monocarboxilici. În calitate de electrofili pot fi utilizați halogenoderivați, dar și compuși carbonilici.

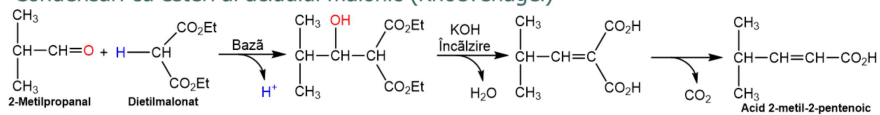


Acizii carboxilici nesaturați. Metode de obținere și proprietăți

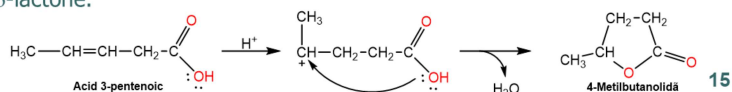
- Metode de obținere
 - Dacă alchidele nesaturate sunt accesibile, acizii respectivi pot fi obținuți prin oxidare în condiții moi (NaClO_2);
 - Hidroliza nitrililor, accesibili din halogenoderivați ($\text{S}_{\text{N}}2$, KCN). Hidroliza cianhidrinelor obținuți din compuși carbonilici (HCN), urmată de deshidratare;
 - Carbonilarea alchinelor în prezența apei (Reppe)



- Condensări cu esteri ai acidului malonic (Knoevenagel)

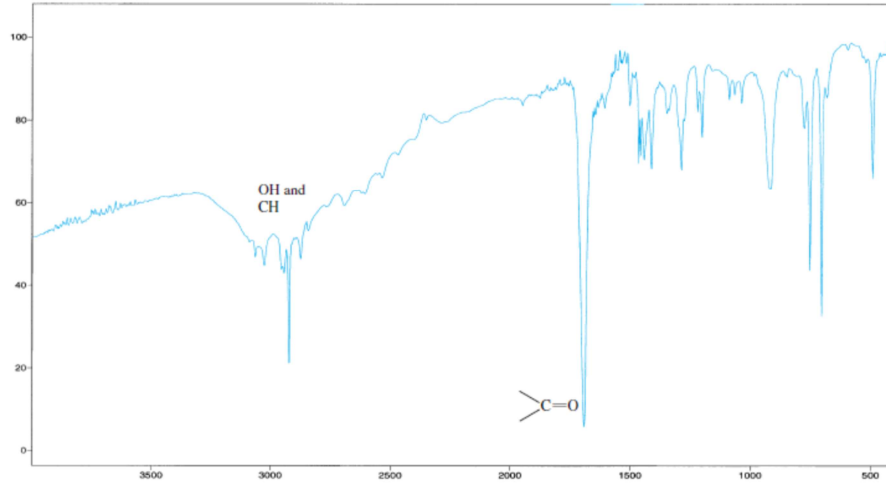


- Proprietăți
 - Aciditatea acizilor α,β -nesaturați este mai ridicată decât la cei similari cu catena saturată;
 - Acizii α,β -nesaturați adăunează hidracizii minerali contrar regulii lui Markovnicov;
 - Acizii β,γ - și γ,δ -nesaturați la tratare cu acizi minerali în cantități catalitice se ciclizează formând γ - și δ -lactone.



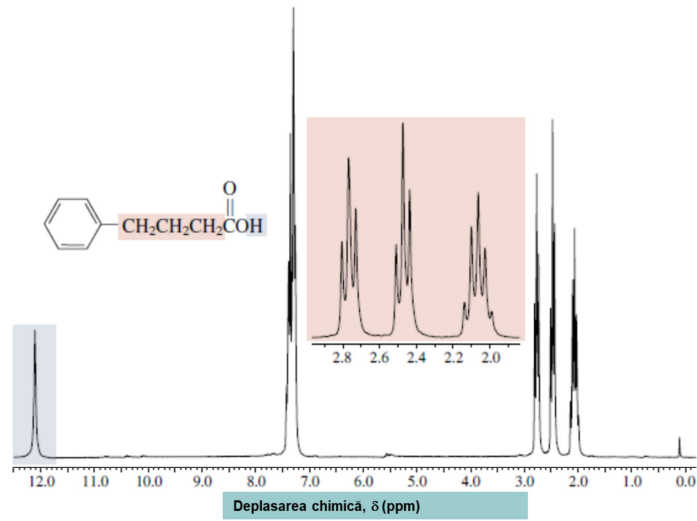
15

Identificarea spectrală a acizilor carboxilici.
Spectre IR



16

Identificarea spectrală a acizilor carboxilici.
Spectre $^1\text{H-RMN}$



17



Lectura suplimentara

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