

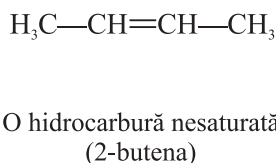
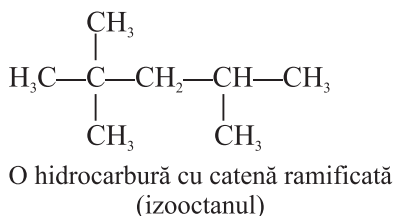
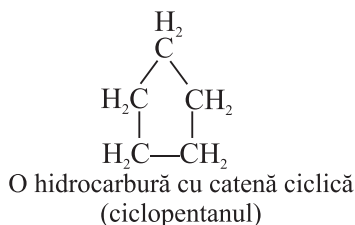
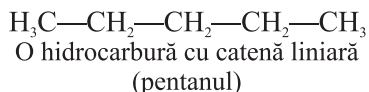
NOȚIUNI FUNDAMENTALE ALE CHIMIEI ORGANICE recapitulare

Pentru a înțelege cele ce urmează, este necesar să ne reîmprospătăm memoria cu câteva noțiuni fundamentale învățate anterior.

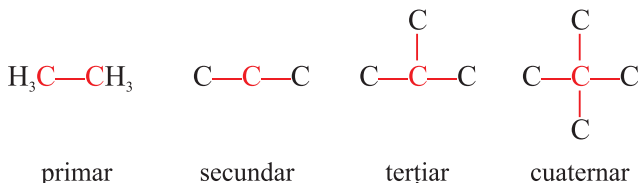
Am definit chimia organică astfel: *Chimia organică este chimia hidrocarburilor și a derivaților acestora.*

Hidrocarburile, C_xH_y , (hidrurile carbonului) există în număr extrem de mare datorită faptului că atomii de carbon se pot lega între ei într-o varietate nesfârșită de forme.

Se cunosc catene de atomi de carbon *liniare*, *ramificate* și *ciclice*, de exemplu:

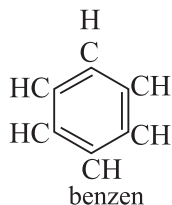
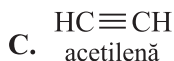
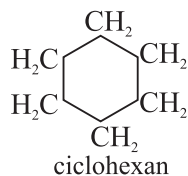
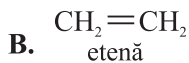
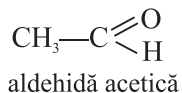
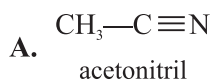


Un atom de carbon legat de un singur alt atom de carbon se numește *primar*; cel legat de doi atomi de carbon se numește *secundar*, cel legat de trei atomi de carbon, *terțiar*, iar cel legat de patru atomi de carbon, *cuaternar*.



Activitate independentă

Precizați natura atomilor de carbon în compușii următori:



Răspuns: A—primari
B—secundari
C—terțieri

Formula moleculară arată tipul și numărul de atomi ce intră în compoziția unei molecule. De exemplu: $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$.

Structura unei molecule arată modul în care sunt legați între ei atomii care compun o moleculă. Pentru formula $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ se pot scrie două structuri.

Doi compuși cu aceeași formulă moleculară dar cu aranjament diferit al atomilor din moleculă se numesc izomeri.

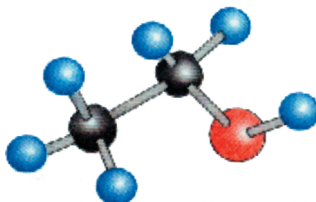
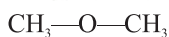
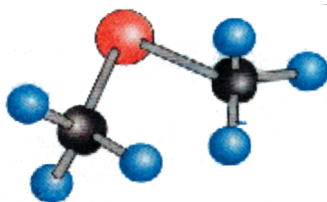


Fig.1.1. Cei doi compuși diferă prin modul de legare al atomilor

Activitate independentă

• Câte formule structurale se pot scrie pentru un compus clorurat cu formula moleculară $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$?

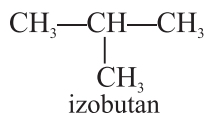
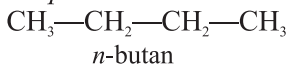
Izomerii se deosebesc prin proprietățile fizice și chimice.

Izomerii de constituție
(diferă prin modul de legare al atomilor)

- de catenă
- de poziție
- de funcțiune

• Care dintre aceste tipuri de izomeri se întâlnesc la hidrocarbura C_4H_{10} ?

Răspuns: izomeri de catenă:



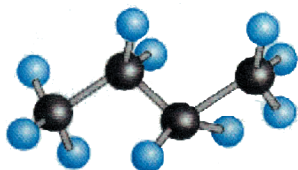


Fig.1.2. Modelul *n*-butanului

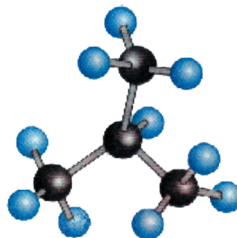
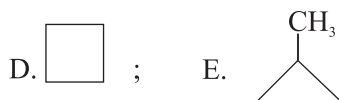
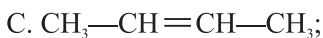
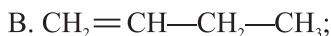
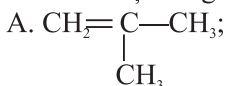


Fig.1.3. Modelul izobutanului

Activitate independentă

• În ce relație se găsesc izomerii:



Răspuns:

A izomer de catenă cu B și C; E izomer de catenă cu D.

B izomer de poziție cu C.

D și E izomeri de funcțiune cu A, B și C.

Izomerii de configurație $\begin{cases} \rightarrow \text{geometrici} \\ \rightarrow \text{optici} \end{cases}$
(au aranjament spațial diferit al atomilor sau grupelor de atomi)

Proprietățile chimice și fizice ale substanțelor sunt determinate de structura moleculelor lor. Majoritatea compușilor organici conțin legături covalente între atomii elementelor organogene (C, H, O, N, X, S, P).

Legăturile covalente din compușii organici pot fi: simple sau multiple (duble și triple).

Legăturile covalente simple σ (sigma) se formează prin punerea în comun a unui electron de către fiecare atom.

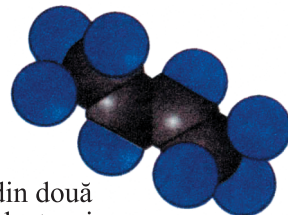
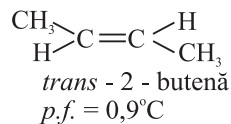
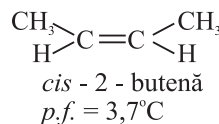
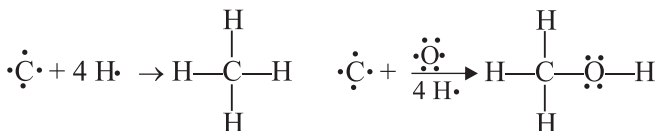
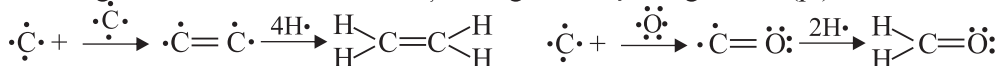


Fig.1.4

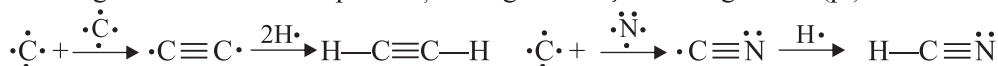


Legătura dublă este formată, conform teoriei electronice, din două perechi de electroni, iar legătura triplă din trei perechi de electroni.

Legăturile covalente duble conțin o legătură σ și o legătură π (pi).



Legăturile covalente triple conțin o legătură σ și două legături π (pi).



• Geometria moleculelor a fost stabilită pe baza unor tehnici moderne de măsurare a distanțelor interatomice și a unghiurilor dintre legături.

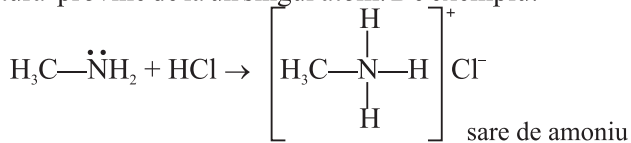
Tabelul 1.1

Tipul legăturii covalente	simplică 	dublă 	triplă
Numărul electronilor puși în comun	2	4	6
Lungimea legăturii	1,54 Å	1,33 Å	1,20 Å
Caracteristici	permite rotația liberă în jurul legăturii	nu permite rotația liberă	nu permite rotația liberă

• În catene, valențele atomilor de carbon sunt orientate în spațiu:
 – în catenele saturate, valențele sunt orientate tetraedric, sub un unghi de 109°28';
 – în catenele care conțin legături duble, valențele sunt orientate trigonal, sub un unghi de 120°;
 – în catenele care conțin legături triple, valențele sunt orientate digonal, sub un unghi de 180°.

• Tipul legăturilor chimice din moleculele compușilor organici determină caracterul saturat sau nesaturat al acestora.

În moleculele unor compuși organici apar și legături covalent-coordinative. Legătura coordinativă este un caz particular al legăturii covalente polare (diferă de legătura covalentă polară numai prin modul de formare); perechea de electroni de legătură provine de la un singur atom. De exemplu:



Valența atomului de azot în sărurile de amoniu este 4.

CLASIFICAREA COMPUȘILOR ORGANICI

Pornind de la definiția potrivit căreia chimia organică este disciplina care se ocupă cu studiul hidrocarburilor și al derivaților acestora, avem o bază simplă și explicită de clasificare a compușilor organici.

Aceștia se clasifică după compoziția chimică în:

Hidrocarburi R—H și compuși organici cu funcțiuni

Tabelul 1.2.

Hidrocarburi (compuși binari care conțin C și H)

SATURATE		NESATURATE		AROMATICE	
Alcani	Cicloalcani	Alchene	Alchine	Mononucleare	Polinucleare
CH ₄ H ₃ C—CH ₃		H ₂ C=CH ₂ H ₂ C=CH—CH ₃	HC≡CH HC≡C—CH ₃		

Atomul sau grupa de atomi dintr-o moleculă organică care manifestă un centru al reactivității chimice se numește *grupă funcțională*.

Toți compușii care conțin aceeași grupă funcțională au proprietăți fizico-chimice asemănătoare.

Noțiunea de grupă funcțională a permis sistematizarea a milioane de compuși organici și a simplificat studiul acestora.

Redăm mai jos clasificarea compușilor organici în funcție de natura grupei funcționale:

• *Compuși cu grupe funcționale monovalente:*

– compuși halogenați, $R-X$

Ex.: CH_3-CH_2-Cl , clorură de etil

$CH_2=CH-Cl$, clorură de vinil

– compuși hidroxicilici, $R-OH$, $Ar-OH$

Ex.: CH_3-OH , metanol

CH_3-CH_2-OH , etanol

C_6H_5-OH , fenol

– nitroderivați, $R-NO_2$, $Ar-NO_2$

Ex.: CH_3-NO_2 , nitrometan

$C_6H_5-NO_2$, nitrobenzen

– amine, $R-NH_2$, $Ar-NH_2$

Ex.: CH_3-NH_2 , metilamina

$C_6H_5-NH_2$, anilina

• *Compuși cu grupe funcționale divalente:*

– compuși carbonilici: $>C=O$

• aldehide, $R-CH=O$

Ex.: $CH_3-CH=O$, etanal (aldehidă acetică)

• cetone, $R-C(=O)-R$,

Ex.: $CH_3-C(=O)-CH_3$, acetona

• *Compuși organici cu grupe funcționale trivalente:*

– acizi carboxilici, $R-C(=O)OH$

Ex.: $CH_3-C(=O)OH$, acid etanoic (acid acetic)

*Derivați funcționali ai acizilor carboxilici:

– esteri, $RCOOR'$

Ex.: $CH_3-COOC_2H_5$, acetat de etil

– cloruri acide, $RCOCl$

Ex.: C_6H_5COCl , clorură de benzoil

– anhidride acide, $(RCO)_2O$

Ex.: $(CH_3CO)_2O$, anhidridă acetică

– amide, $CONH_2$

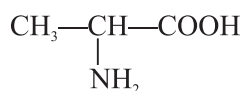
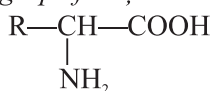
Ex.: CH_3-CONH_2 , acetamidă

– nitrili, RCN

Ex.: CH_3CN , acetonitril

• *Compuși organici cu grupe funcționale mixte*

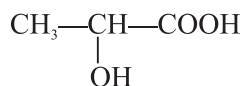
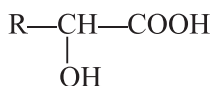
– aminoacizi



acid α -amino propionic

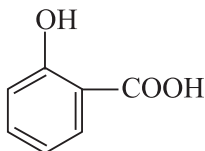
– hidroxiacizi:

• acizi alcooli



acid lactic

• acizi fenoli



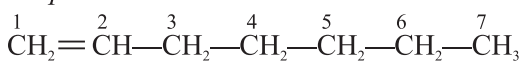
acid salicilic

– zaharide: glucoză, fructoză, zaharoză, amidon, celuloză

Activitate independentă

1. O hidrocarbură aciclică cu formula moleculară C_7H_{14} nu conține decât un singur atom de carbon primar. Care este structura sa? Aceeași întrebare când sunt 2 atomi de carbon primar.

Răspuns:



1-heptenă

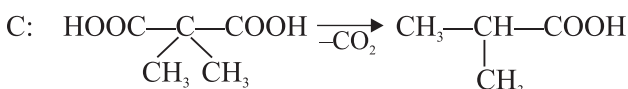
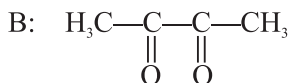
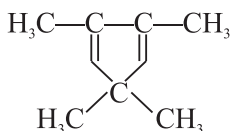


2-heptenă

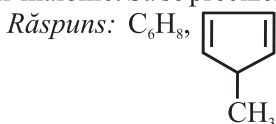
2. O substanță organică (A), cu masa moleculară 122 dă la analiză următoarele rezultate: 0,0225 g substanță, după combustie, conduc la 0,073 g CO_2 și 0,0232 g H_2O . Să se precizeze structura compusului (A) știind că: reacționează cu brom în soluție de CCl_4 în modul următor: 0,244 g substanță reacționează cu 128 g soluție de brom în CCl_4 cu concentrația de 0,5%; prin oxidare cu KMnO_4 în mediu acid formează o dicetonă (B) și un acid (C), care prin decarboxilare formează acid metil-propionic.

Răspuns:

A: C_9H_{14}



3. O substanță (A), cu masa moleculară 80, dă la analiză următoarele rezultate: 0,1212 g substanță conduc la 0,3997 g CO₂ și 0,1089 g H₂O; reacționează cu bromul în soluție de CCl₄ astfel: 0,1120 g substanță decolorează 56 mL soluție de brom *M*/40. Prin oxidare cu KMnO₄ în mediu acid, conduce la un amestec de acid oxalic și acid metil-malonic. Să se precizeze structura substanței.



Opțional

NOȚIUNI DE TEHNOLOGIE CHIMICĂ

Tehnologia chimică studiază procesele chimice industriale și metodele de fabricație cele mai adecvate pentru transformarea materiilor prime din natură în intermediari și bunuri de larg consum. În cadrul dezvoltării generale a industriei chimice, un rol deosebit de important revine industriei chimice organice, care aduce o contribuție esențială la progresul omenirii prin diversitatea și calitățile deosebite ale produselor fabricate: fire și fibre sintetice, coloranți, medicamente, detergenți, materiale plastice, elastomeri etc.

Proces tehnologic

Prin *proces tehnologic* se înțelege procesul de transformare a materiilor prime în produse intermediare sau finite, cu ajutorul operațiilor unitare și a proceselor chimice fundamentale.

Operațiile unitare sunt procese fizice de prelucrare a materiei prime fără schimbarea compoziției sau naturii sale chimice: asemenea procese sunt zdrobirea, sortarea, distilarea, extracția, adsorbția etc.

Procesele chimice fundamentale reprezintă totalitatea reacțiilor cunoscute, cu ajutorul cărora materiile prime sunt transformate în produse cu o altă compoziție, cu o altă structură chimică și deci cu alte proprietăți.

Astfel de procese sunt: halogenarea, nitrarea, sulfonarea, hidrogenarea, oxidarea etc.

Drumul urmat de materia primă de la intrarea ei și până la ieșirea din fabrică sub formă de produs finit, semifabricat sau deșeu, constituie *fluxul tehnologic*.

Dacă din fluxul tehnologic se exclud locurile în care nu au loc procese chimice sau fizice, se obține o schemă a procesului tehnologic, numită schemă tehnologică. Pentru a indica succesiunea de operații din procesul tehnologic, se folosește o schemă de operații.

Conversie. Randament*

În foarte multe procese chimice transformarea materiei prime nu este integrală, sau pe lângă produsul principal se mai formează și alte substanțe – produse secundare. Acestea pot rezulta dintr-o singură reacție, din reacții paralele sau din reacții consecutive.

Pentru a caracteriza, din punct de vedere cantitativ, transformarea materiei prime în diferite alte produse se folosesc trei mărimi adimensionale numite: conversie utilă, conversie totală și randament.

Conversia utilă* (C_u) se calculează pe baza relației:

$$C_u = n_u / n \cdot 100$$

unde n_u este cantitatea în moli de materie primă transformată în produs util și n este cantitatea în moli de materie primă introdusă în reacție.

Conversia totală* (C_t) se calculează pe baza relației:

$$C_t = n_t / n \cdot 100$$

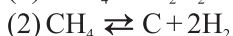
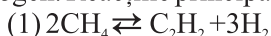
unde n_t este cantitatea totală în moli de materie primă transformată în diferite produse și n este cantitatea în moli de materie primă introdusă în reactor.

Randamentul* unui produs chimic în produs util este egal cu raportul dintre conversia utilă și conversia totală:

$$\eta = C_u / C_t \cdot 100$$

PROBLEME REZOLVATE

1. La fabricarea acetilenei prin descompunerea termică a metanului în anumite condiții din 100 moli de metan se formează 18 moli de acetilenă și 126 moli de hidrogen. Reacțiile principale care au loc sunt:



Să se calculeze conversia utilă, conversia totală și randamentul.

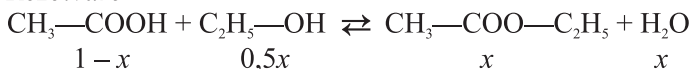
Rezolvare

Conform primei reacții rezultă că cei 18 moli de C_2H_2 provin din 36 moli de metan din care se mai formează $18 \times 3 = 54$ moli de hidrogen. Restul de $126 - 54 = 72$ moli de hidrogen au rezultat conform reacției a doua din 36 moli de CH_4 . În total s-au transformat $36 + 36 = 72$ moli de metan.

$$C_u = \frac{36}{100} \cdot 100 = 36\%; \quad C_t = \frac{72}{100} \cdot 100 = 72\%; \quad \eta = \frac{C_u}{C_t} \cdot 100 = \frac{36}{72} \cdot 100 = 50\%$$

2. La prepararea acetatului de etil se folosește un amestec care inițial conține un mol de acid acetic și 0,5 moli de alcool etilic. Constanta de echilibru fiind 4, să se calculeze conversiile în ester pentru alcoolul etilic.

Rezolvare



$$K_c = 4 = \frac{x^2}{(1-x)(0,5-x)} \text{ prin rezolvarea acestei ecuații rezultă că } x = 0,422.$$

$$\text{Conversia acidului acetic la echilibru este: } C_1 = \frac{0,422}{1} \cdot 100 = 42,2\%$$

$$\text{Conversia alcoolului etilic la echilibru este: } C_2 = \frac{0,422}{0,5} \cdot 100 = 84,4\%$$

TEST DE EVALUARE

1. Clorura de alil se obține prin clorurarea propenei la 500°C . După separarea HCl (prin absorbție în apă) se obține un amestec care conține în procente de masă 70% propenă nereacționată, 25% clorură de alil și 5% dicloropropan. Considerând că nu rămâne clor nereacționat, să se calculeze raportul molar propenă-clor la începutul reacției:

A. 5,5; B. 5,02; C. 2,5; D. 2,27; E. 0,55.

3puncte

2. Să se calculeze procentul molar de propenă nereacționată în condițiile problemei 1.

A. 40; B. 57; C. 60; D. 75; E. 81,7.

2puncte

3. Să se calculeze conversia utilă, conversia totală și randamentul în clorură de alil în cazul problemei 1.

A. 16,04%; 18,04%; 88,9%.

B. 32,08%; 39,08%; 82,05%.

C. 50%; 75%; 66,6%.

D. 60%; 90%; 75%.

E. 64,16%; 78,16%; 82,08%.

2puncte

4. Un volum de $268,8 \text{ dm}^3$ metan se supun clorurării; în masa de reacție se găsesc monoclorometan, diclorometan și metan nereacționat în raport molar de 3:2:1. Care sunt conversia utilă și totală și randamentul.

A. 50%; 70%; 71%.

B. 60%; 83%; 72%.

C. 50%; 83,3%; 60%.

D. 16%; 33%; 99%.

E. 50,1%; 83%; 60,05%.

5. Cantitatea de monoclorometan rezultată în condițiile problemei 4 este:

A. 303 g; B. 150 g; C. 600 g; D. 250 g; E. 300 g.

1punct

6. Volumul de clor consumat în proces în problema 4 este:

A. 150 L; B. 156 L; C. 188 L; D. 215 L; E. 313,6 L.

1punct

Răspunsuri

1. A; 2. E; 3. A; 4. C; 5. A; 6. E.

COMPUȘI ORGANICI CU FUNCȚIUNI SIMPLE

Noțiuni fundamentale

- Nomenclatură
- Clasificare
- Izomerie. Structură
- Proprietăți fizice
- Proprietăți chimice
 - reacții de substituție
 - reacții de eliminare

COMPUȘI HALOGENAȚI

Ne reamintim!

În reacția de clorurare a metanului, atomii de hidrogen sunt substituiți cu atomi de clor, rezultând un amestec de derivați clorurați: CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 .

Arenele reacționează cu clorul sau bromul formând compuși halogenați.

Prin adățiia halogenilor sau a acizilor halogenați la hidrocarburi nesaturate se obțin derivați halogenați.

Compușii organici care conțin în molecula lor unul sau mai mulți atomi de halogen se numesc compuși halogenați.

Formula generală a compușilor halogenați este $\text{R}-\text{X}$ unde X poate fi F, Cl, Br și I iar R radicalul de hidrocarbură.

După natura radicalului de hidrocarbură de care se leagă halogenul, compușii halogenați se clasifică în:

- compuși halogenați saturați
- compuși halogenați nesaturați
- compuși halogenați aromatici.

După natura atomului de carbon de care se leagă halogenul, compușii halogenați sunt: primari, secundari și terțiari.

Nomenclatură

Denumirea compușilor halogenați se face în două moduri:

1. nomenclatura sistematică IUPAC: la numele hidrocarburi de bază se adaugă prefixul halo- (fluoro-, cloro-, bromo-, iodo-) ca substituent precizând și poziția acestuia;
2. nume comune (uzuale): compușii halogenați sunt denumiți ca halogenuri (fluorură, clorură, bromură, iodură) precizând apoi numele radicalului de care se leagă halogenul.

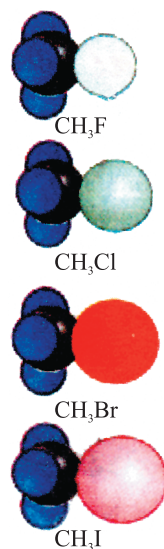
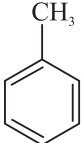
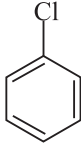
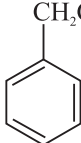
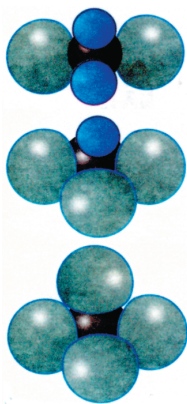


Fig. 2.1. Derivați halogenați ai CH_4

Denumirea derivaților monoclorurați

Tabelul 2.1

Hidrocarbura	Derivat halogenat	Nomenclatură IUPAC	Nomenclatură uzuală
CH ₄ CH ₃ —CH ₃ CH ₃ —CH ₂ —CH ₃	CH ₃ —Cl CH ₃ —CH ₂ —Cl CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —Cl CH ₃ —CH ₂ —CH ₃ Cl	clorometan cloroetan 1-cloropropan 2-cloropropan	clorură de metil clorură de etil clorură de propil clorură de izopropil
CH ₂ =CH ₂ CH ₂ =CH—CH ₃	CH ₂ =CH—Cl CH=CH—CH ₃ Cl CH ₂ =C—CH ₃ Cl	cloroetenă 1-cloropropenă 2-cloropropenă	clorură de vinil
CH ₂ =CH—CH=CH ₂	CH ₂ =CH—CH ₂ —Cl CH ₂ =CH—C=CH ₂ Cl	3-cloropropenă 2-cloro-1,3-butadienă	clorură de alil cloropropen
 	 	clorobenzen clorometilbenzen	 clorură de benzil



Derivații polihalogenati se denumesc cu ajutorul prefixelor di-, tri-, corespunzător numărului atomilor de halogen.

Derivații policlorurați ai metanului (fig. 2.3) sunt solvenți și se denumesc astfel:

CH₂Cl₂ diclorometan (clorură de metilen);

CHCl₃ trichlorometan (cloroform);

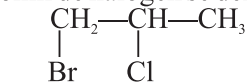
CCl₄ tetrachlorometan (tetrachlorură de carbon).

Rețineți!

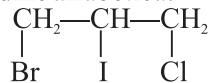
Fig. 2.3. Modele structurale compacte de:

a – diclorometan;
b – trichlorometan;
c – tetrachlorometan

Atomii de halogen se denumesc în ordine alfabetică:



1-bromo-2-cloropropan



1-bromo-3-cloro-2-iodopropan

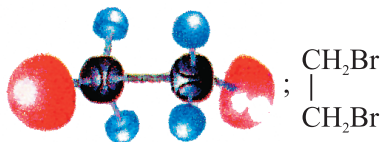


Fig. 2.2. Modelul structural al moleculei de 1,2-dibromoetan

Izomerie

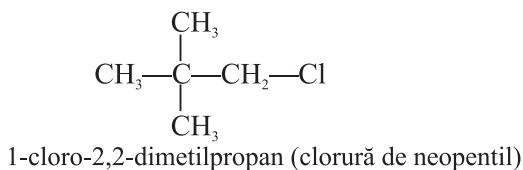
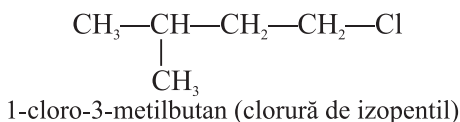
Derivații halogenați prezintă izomerie de poziție determinată de locul ocupat de atomul de halogen în catenă și izomerie determinată de structura radicalului organic (de catenă, geometrică).

Problemă rezolvată

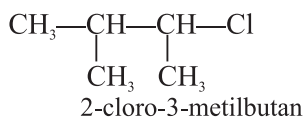
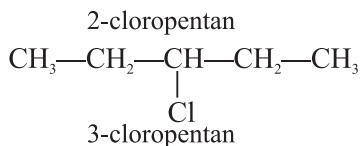
Scrieți formulele structurale ale izomerilor care corespund formulei moleculare $C_5H_{11}Cl$. Precizați: I. care dintre aceștia este derivat halogenat primar, secundar, terțiar; II. care sunt izomerii de poziție.

Rezolvare

I. a. primari: $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-Cl$
1-cloropentan



b. secundari: $CH_3-CH-CH_2-CH_2-CH_3$
 $|$
 Cl



c. terțieri: $\begin{array}{c} Cl \\ | \\ CH_3-C-CH_2-CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array}$
2-cloro-2-metilbutan

II. izomeri de poziție:

1-cloropentan; 2-cloropentan; 3-cloropentan;

1-cloro-3-metilbutan; 1-cloro-2,2-dimetilpropan; 2-cloro-3-metilbutan și 2-cloro-2-metilbutan.

Structură

Legătura C—X se formează prin întrepătrunderea unui orbital p al atomului de halogen cu un orbital de legătură al unui atom de carbon (sp^3 în compuși saturați sau sp^2 în cei nesaturați și aromatici).

Datorită volumului mic al orbitalilor hibridi ai carbonului gradul de întrepătrundere cu orbitalul p al halogenului se micșorează pe măsură ce volumul acestuia se mărește.

În consecință distanțele C—X se măresc, iar energiile de legătură scad pe măsura creșterii numărului de ordine al halogenului.

Legăturile C—X sunt polare; atomul de halogen, electronegativ are polaritate negativă, iar atomul de carbon pozitivă, $R^{\delta+}-X^{\delta-}$.

Rețineți!

Tăria legăturii carbon-halogen crește de la $\begin{array}{c} | \\ -C-I \\ | \end{array}$ la $\begin{array}{c} | \\ -C-F \\ | \end{array}$.

Fluorurile organice au legătura carbon-fluor cea mai scurtă, deci cea mai tare; ele sunt combinații puțin reactive.

Opțional

Știați că...

... numărul atomilor de halogen care pot substitui hidrogenul în molecula unei hidrocarburi poate fi mai mic sau egal cu numărul atomilor de hidrogen conținuți în sistem: prin urmare numărul compușilor halogenați care se pot obține este foarte mare în comparație cu cel al hidrocarburilor?

De exemplu, numai de la metan, CH_4 , cea mai simplă hidrocarbură existentă, se cunosc 62 compuși halogenați.

Vă amintiți din lecțiile anterioare că derivații halogenați se obțin prin:

- reacții de substituție (clorurare, bromurare) cu aplicații la alcani, alchene în poziție alilică și hidrocarburi aromatice la nucleu sau în poziție benzilică;
- adiția halogenilor clor și brom la alchene, diene, alchine și hidrocarburi aromatice;
- adiția hidracizilor (HCl, HBr, HI) la alchene, alchine, diene.

■ Stabiliți o formă concisă de reprezentare pentru metodele de sinteză ale derivaților halogenați, sub forma unui tabel ca cel de mai jos, luând alte exemple.

Tabelul 2.2

Tipul reacției	Exemple	Condiții
• reacții de substituție	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow$ $\rightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3 \\ \\ \text{Cl} \end{array} +$ 1-cloropropan $+ \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH—CH}_3 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$ 2-cloropropan $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow$ $\rightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3 \\ \\ \text{Cl} \end{array} +$ 1-clorobutan $+ \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH—CH}_2\text{—CH}_3 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$ 2-clorobutan	lumină
• reacții de adiție	$\text{CH}=\text{CH—CH}_3 + \text{Br}_2 \rightarrow \begin{array}{c} \text{CH} \quad \text{CH—CH}_3 \\ \quad \\ \text{Br} \quad \text{Br} \end{array}$ $\text{CH}\equiv\text{CH} + 2\text{Br}_2 \rightarrow \text{CHBr}_2\text{—CHBr}_2$ $\text{CH}\equiv\text{CH} + 2\text{HBr} \rightarrow \text{CH}_3\text{—CHBr}_2$	solvent CCl ₄

■ Ce derivați clorurați puteți obține de la propenă printr-o singură etapă?

Rezolvare

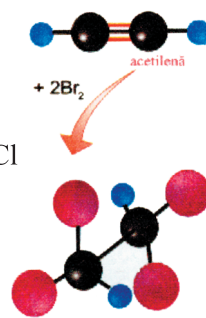
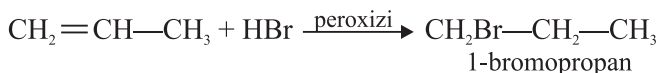
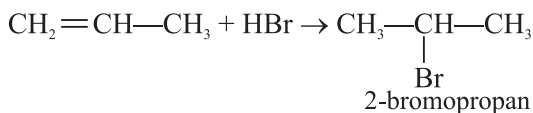
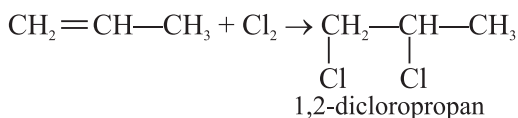
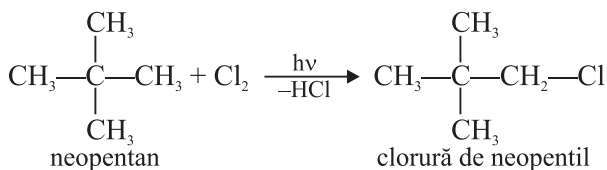


Fig. 2.4.
Modele structurale
ale C₂H₂ și C₂H₂Br₄

■ Care este hidrocarbura cu formula moleculară C_5H_{12} care la clorurare fotochimică formează un singur derivat monoclorurat?

Rezolvare



Proprietăți fizice

Derivații monohalogenati sunt incolori, cei polihalogenati și în special poliiodurați sunt slab colorați. Sunt insolubili în apă, solubili în solvenți organici și buni solvenți pentru o serie de substanțe organice.

Experimentați!

Introduceți în 2 eprubete câte 2 mL de tetraclorură de carbon, CCl_4 . În prima adăugați 2 mL apă și agitați. Ce observați?

În a doua adăugați 2 mL ulei vegetal și agitați. Ce observați?

Au densitatea mai mare decât a apei. În seria derivaților halogenati, densitatea crește de la derivații clorurați la cei iodurați.

Rețineți!

Halogenurile de alchil au gust dulceag și acțiune narcotică dar în același timp și o toxicitate care se manifestă prin aceea că după narcoză sau acțiuni prelungite produc leziuni degenerative în ficat, rinichi, miocard și în sistemul nervos central.

■ Studiați tabelul de mai jos și arătați cum variază punctele de fierbere ale derivaților halogenati.

Tabelul 2.3

Punctele de fierbere ale unor compuși halogenati

Formula chimică a compusului halogenat \ X	p.f. (°C)			
	F	Cl	Br	I
CH_3-X	-78	-24	4	43
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{X}$	-37	13	38	72
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{X}$	3	47	71	102
$(\text{CH}_3)_2-\text{CH}-\text{X}$	-11	5	60	89

Rezolvare

Punctele de fierbere cresc odată cu creșterea masei moleculare.

Pentru compușii halogenati izomeri, punctul de fierbere scade prin ramificarea catenei.

Proprietăți chimice

Documentare

Proprietățile chimice ale derivaților halogenați sunt influențate de natura halogenului și a radicalului de hidrocarbură. Datorită volumului mic al orbitalilor hibridi ai carbonului, gradul de întrepătrundere cu orbitalii p ai halogenului se micșorează pe măsură ce volumul acestora se mărește, distanțele interatomice C—X se măresc iar energia de legătură scade pe măsura creșterii numărului de ordine al halogenului, ceea ce determină o creștere a reactivității de la derivatul clorurat la cel iodurat.

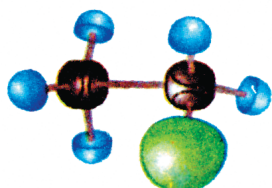


Fig.2.5. Modelul moleculei de cloroetan

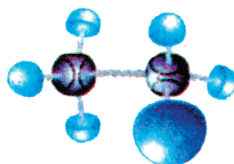


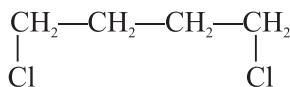
Fig.2.6. Modelul moleculei de iodoetan

După cum se comportă în reacțiile de substituție se constată că pentru același halogen, derivații halogenați pot fi cu reactivitate:

1. normală (derivați halogenați la care halogenul este legat de un atom de carbon cu hibridizare sp^3);



cloroetan



1,4-diclorobutan

2. reactivitate mărită (derivați halogenați la care halogenul este separat printr-un atom de carbon de un carbon hibridizat sp^2);



clorură de alil



clorură de benzil

3. reactivitate micșorată când halogenul este legat de un atom de carbon hibridizat sp^2 .



clorură de vinil



bromobenzen

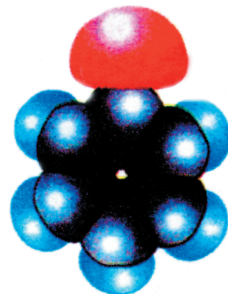


Fig.2.7. Modelul moleculei de bromobenzen

■ Încadrați următorii compuși în clasa corespunzătoare reactivității lor:

a. clorură de terțbutil;

b. 2-cloro-2-butenă;

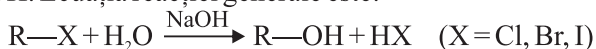
c. clorociclohexan;

d. 1-cloro-1-feniletan.

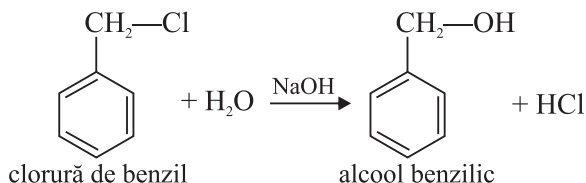
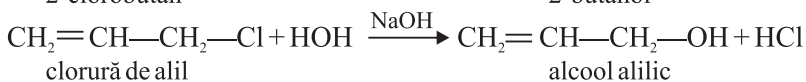
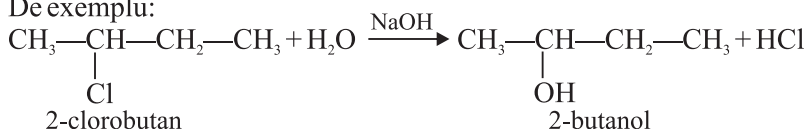
Rețineți!

Reacțiile de substituție sunt reacțiile caracteristice compușilor halogenați, prin care se înlocuiesc atomi de halogen cu alte specii chimice, provenite din reactant.

1. Reacția de hidroliză* a compuşilor halogenați are loc în soluție apoasă de NaOH. Ecuația reacției generale este:

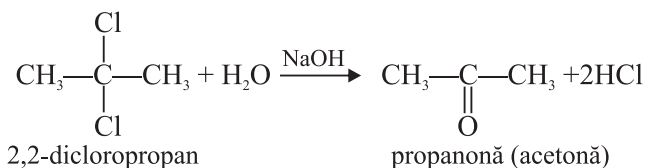
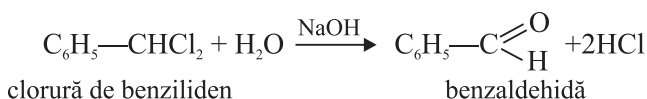


De exemplu:

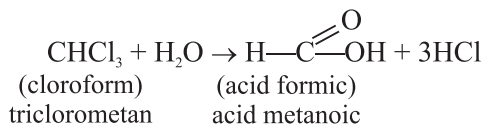


Rețineți!

- Prin hidroliza derivaților monohalogenati se formează alcooli.
- Prin hidroliza derivaților dihalogenati geminali se formează aldehide și cetone.



- Prin hidroliza derivaților trihalogenati geminali se formează acizi carboxilici.



Problemă rezolvată

Un compus halogenat cu formula $C_4H_6Cl_2$ are următoarele proprietăți:

- decolorează soluția de Br_2 în CCl_4 ;
- hidrolizează ușor în soluții diluate bazice formând un diol;
- se oxidează cu $K_2Cr_2O_7/H^+$ cu formare de acid cloroacetic.

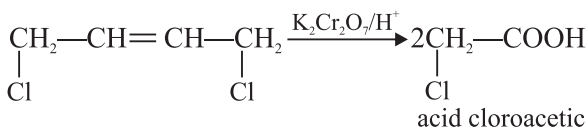
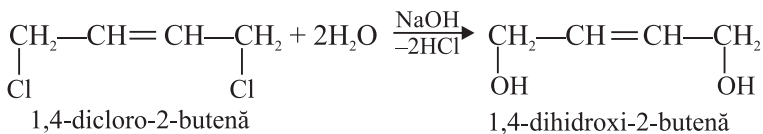
Stabiliți structura acestui compus halogenat și specificați dacă prezintă izomerie geometrică.

Rezolvare

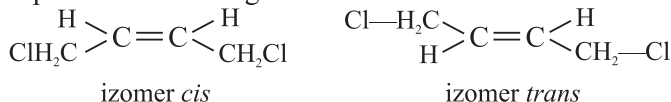
$$NE_{C_4H_6Cl_2} = \frac{2 \times 4 + 2 - 6 - 2}{2} = 1 \begin{cases} \text{alchenă } >C=C< \\ \text{cicloalcan} \end{cases}$$

Compusul este nesaturat (decolorează soluția de brom).

Compusul conține atomii de clor în poziție alilică.

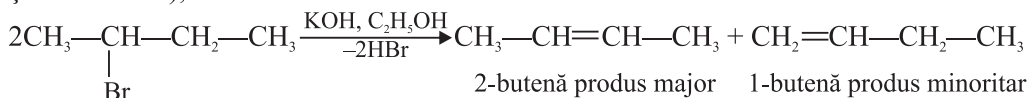


Compusul prezintă izomerie geometrică.



2. Eliminare de hidracid

Derivații monohalogenati, prin eliminare de hidracid (HX) în mediu bazic (KOH și alcool etilic), formează alchene.

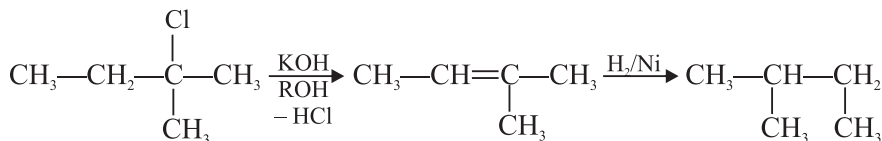


Dacă din reacția de eliminare rezultă două alchene, se formează în proporție mai mare alchena cu dubla legătură mai substituită (regula lui Zaițev).

Activitate independentă

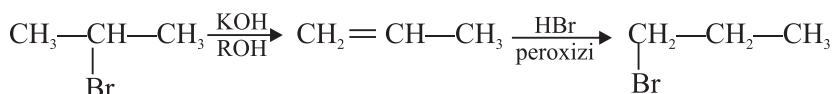
- Transformați 2-cloro-2-metilbutanul în izopentan.

Rezolvare



- Transformați 2-bromopropanul în 1-bromopropan.

Rezolvare



IMPORTANȚA DERIVAȚILOR HALOGENAȚI

CH_3Cl (gaz) este utilizat ca agent frigorific și ca agent de alchilare.

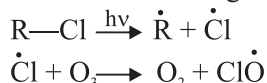
CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 sunt solvenți pentru grăsimi, S, P₄, I₂, Br₂.

CHCl_3 este utilizat ca agent de extracție, are acțiune narcotică, de aceea a fost primul anestezic folosit în chirurgie. Datorită faptului că este toxic și cancerigen s-a renunțat la el.

CCl_4 se utilizează ca anestezic în medicina veterinară și ca lichid de umplere a extincătoarelor la stingerea incendiilor.

Freonul, CF_2Cl_2 , este un gaz în condiții normale; este utilizat ca agent frigorific și în tuburi de spray.

În ultima vreme se utilizează mai puțin deoarece se consideră că distruge stratul de ozon, catalizând descompunerea ozonului în oxigen (gaură de ozon).

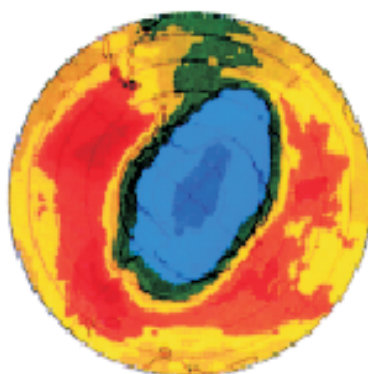


Depleția ozonului în atmosfera planetei și în special deasupra celor doi poli, este un fenomen observat relativ recent (1985); ea are repercursiuni deosebit de grave asupra viețuitoarelor de pe planetă. Ozonul din atmosferă reține o proporție însemnată a radiațiilor UV solare, care dacă ar atinge suprafața pământului, ar produce fenomene nedorite.

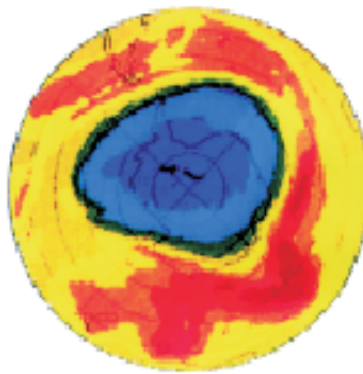
Reamintim printre altele: denaturarea acizilor nucleici datorită acestor radiații, reacțiile de polimerizare ale biocompușilor care conțin legături $>\text{C}=\text{C}<$ etc.

Gaura din stratul de ozon

Ozonul, un gaz din atmosferă, ne protejează de radiațiile dăunătoare ale Soarelui. Dar CFC distrug ozonul.



octombrie 1990



octombrie 1994

Fig.2.8. Gaura din stratul de ozon

Astăzi știm să măsurăm cantitatea de ozon din atmosferă. Aceste imagini redau diminuarea concentrației de ozon (mai mică - albastru-închis) deasupra Polului Sud în perioada octombrie 1990 - octombrie 1994. Aceasta este „gaura din stratul de ozon“.

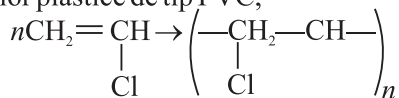
CFC au o durată de viață de mai multe secole. Chiar dacă producerea acestor substanțe ar fi oprită, ele ar continua să acționeze asupra stratului de ozon timp de foarte mulți ani.

Clorura de etil, $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—Cl}$ se utilizează pentru fabricarea tetraetilplumbului, ca agent de etilare, în medicină ca narcotic, cu denumirea de kelen.

Clorura de vinil, $\text{CH}_2=\text{CH}$, este utilizată pentru



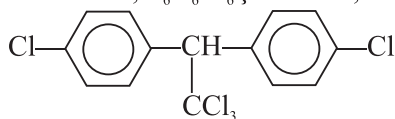
obținerea maselor plastice de tip PVC,



folosite la confecționarea conductelor, înlocuind plumbul.

Tetrafluoroetena, $\text{CF}_2=\text{CF}_2$, prin polimerizare formează teflonul $\text{—}[\text{CF}_2\text{—CF}_2]\text{—}_n$ un material foarte rezistent la acțiunea agenților chimici.

Hexaclorociclohexanul, $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$ și DDT-ul,



au fost folosite ca insecticide, astăzi sunt interzise deoarece se acumulează în organisme vii.

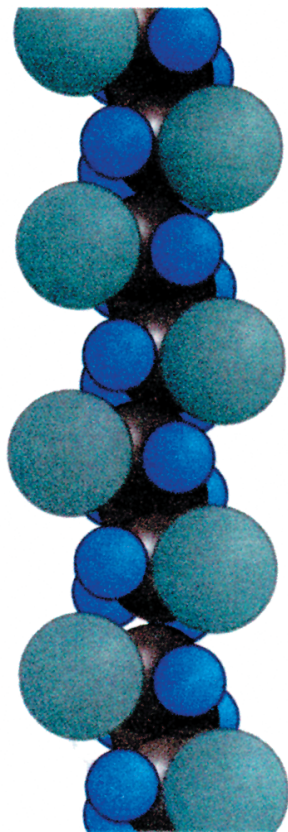


Fig. 2.9. Fragment din modelul unei catene de policlorură de vinil

Concluzii

- Formulă generală: R—X
- Structură: legături polare $\text{—}\underset{\text{Cl}}{\text{C}}\text{—X}$.
- Izomerie $\left\{ \begin{array}{l} \text{de catenă} \\ \text{de poziție} \\ \text{geometrică} \end{array} \right.$
- Derivații halogenați sunt substanțe insolubile în apă, dar solubile în grăsimi, benzen, termenii lichizi fiind ei înșiși foarte buni solvenți.
- Reactivitatea acestor compuși este diferită în funcție de natura halogenului și de natura radicalului.
- Reacții specifice: — de substituție a halogenului $\rightarrow$ funcții organice
— de eliminare $\rightarrow$ compuși nesaturați
- Derivații halogenați sunt utilizați ca solvenți, intermediari în sinteza organică și ca antidăunători.

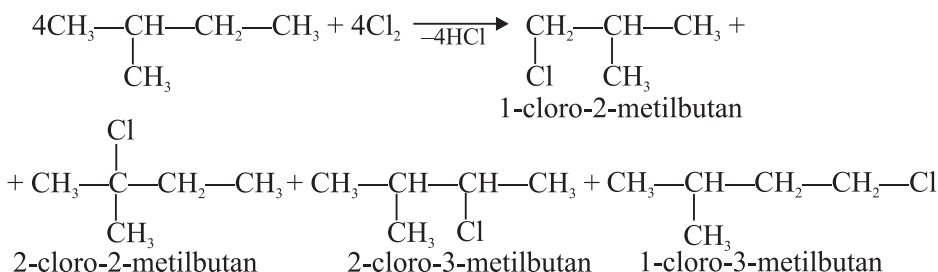
PROBLEME REZOLVATE

1. Se dau compușii: 1-bromo-1-butenă (1), 2-bromo-1-butenă (2); 3-bromo-1-butenă (3); 4-bromo-1-butenă (4); 1-bromo-2-butenă (5); 2-bromo-2-butenă (6). Indicați compușii care prezintă izomerie geometrică.

R: 1, 5, 6.

2. Scrieți toți derivații obținuți la monoclorurarea fotochimică a 2-metilbutanului.

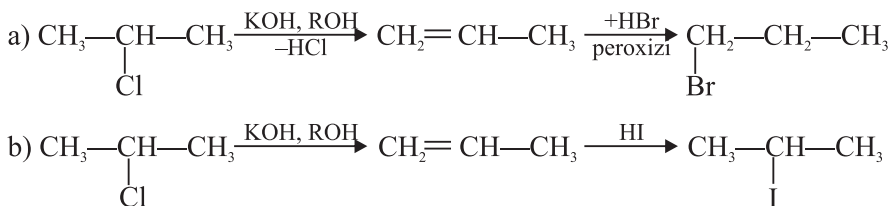
Rezolvare



3. Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice corespunzătoare transformărilor:



Rezolvare



4. Pentru obținerea CH_3Cl din metan și clor se supun clorurării 168 L metan, clorul consumându-se integral. Din reacție rezultă un amestec de CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 și CH_4 nereacționat, în rapoarte molare de: 5:3:2:1,5:1. Determinați:

a. conversia utilă*; b. volumul de clor consumat.

$$\text{Notă*}: C_u = \frac{\text{nr. moli materie primă transformată în produs util}}{\text{nr. moli materie primă folosită în reacție}} \times 100$$

Rezolvare

$$\text{a) } \frac{168}{22,4} = 7,5 \text{ moli } \text{CH}_4 \text{ intrați în reacție}$$

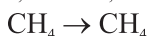
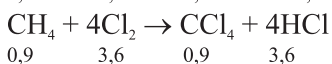
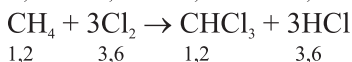
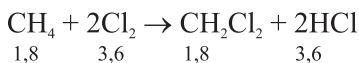
Masa de reacție conține:

$$5 + 3 + 2 + 1,5 + 1 = 12,5 \text{ moli}$$

$$12,5 \text{ moli} \rightarrow 5 \text{ moli } \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow 3 \text{ moli } \text{CH}_2\text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{ moli } \text{CHCl}_3 \rightarrow 1,5 \text{ moli } \text{CCl}_4 \rightarrow 1 \text{ mol } \text{CH}_4$$

$$7,5 \dots\dots\dots x \dots\dots\dots y \dots\dots\dots z \dots\dots\dots v \dots\dots\dots w$$

$$x = 3; y = 1,8; z = 1,2; v = 0,9; w = 0,6$$



$$C_u = \frac{\text{nr. moli } \overset{0,6}{\text{CH}_4} \text{ transformat în } \overset{0,6}{\text{CH}_3\text{Cl}}}{\text{nr. moli } \text{CH}_4 \text{ intrat}} \times 100$$

$$C_u = \frac{3}{7,5} \cdot 100 = 40\%$$

b) Numărul de moli de clor consumat = $3 + 3,6 \times 3 = 13,8$

$$N_{\text{Cl}_2} = 13,8 \cdot 22,4 = 309,12 \text{ L}$$

5.* La substituirea atomului de hidrogen dintr-un alcan cu un atom de clor, viteza relativă de clorurare depinde de felul carbonului (primar, secundar, terțiar) în raport 1 : 3,25 : 4,4. Calculați compoziția procentuală a amestecului de derivați obținuți prin halogenarea *n*-butanului.

Rezolvare

Proporția în care se formează derivații halogenați ai unei hidrocarburi se poate prevedea pe baza unei reguli empirice potrivit căreia, vitezele de substituție ale atomului de hidrogen cresc în ordinea: primar < secundar < terțiar în raportul dat.

În cazul unei molecule ca *n*-butanul, C_4H_{10} , care conține șase atomi de hidrogen legați la doi atomi de carbon primari și patru atomi de hidrogen legați la doi atomi de carbon secundari, randamentul probabilistic care reflectă probabilitatea maximă de a forma unul sau celălalt derivat este de:

– pentru 1-clorobutan, $\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$:

$$p_1\% = \frac{6,1}{6,1 + 4 \cdot 3,25} \cdot 100 = 31,58\%$$

– pentru 2-clorobutan, $\text{CH}_3\text{—CH—CH}_2\text{—CH}_3$:

$$p_2\% = \frac{4 \cdot 3,25}{6,1 + 4 \cdot 3,25} \cdot 100 = 68,42\%$$

Opțional

6. Clorurarea izopentanului la 300°C , conduce la un amestec de izomeri monoclorurați cu următoarea compoziție:

- (A) 1-cloro-2-metilbutan 30%;
- (B) 1-cloro-3-metilbutan 15%;
- (C) 2-cloro-3-metilbutan 33%;
- (D) 2-cloro-2-metilbutan 22%;

ținând cont de această compoziție, calculați reactivitatea relativă a reacției de clorurare la un atom de carbon primar, secundar și terțiar.

* problemă pentru concurs

Rezolvare

În izopentan, $\overset{1}{\text{CH}_3}-\overset{2}{\underset{\underset{\text{CH}_3}{|}}{\text{CH}}}-\overset{3}{\text{CH}_2}-\overset{4}{\text{CH}_3}$, avem: 6H primari echivalenți (la C₁ și C₅);

3H primari echivalenți (la C₄); 2H secundari echivalenți (la C₃); 1H terțiar (C₂). De aceea, la monoclorurare se obțin patru derivați monoclorurați:

pentru A: $\frac{30}{6} = 5$; pentru B: $\frac{15}{3} = 5$; pentru C: $\frac{33}{2} = 16,5$; pentru D: $\frac{22}{1} = 22$

A : B : C : D = 5 : 5 : 16,5 : 22 = 1 : 1 : 3,3 : 4,4

Deci, reactivitatea chimică crește de la C primar < C secundar < C terțiar.

PROBLEME PROPUSE

1. Se clorurează catalitic 10 kmoli benzen. Se obține o masă de reacție organică cu 70% (proporție de masă) mono- și diclorobenzen restul fiind benzen. Știind că acidul clorhidric rezultat se poate neutraliza cu 946,66 kg NaOH 30%, calculați:

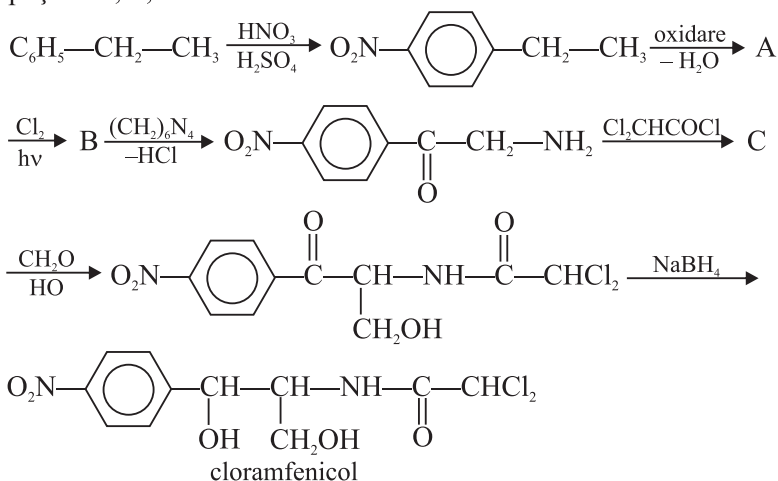
a. raportul molar inițial Cl₂ / C₆H₆; b. C_u; c. C_i; d. η; e. procentul molar de benzen netransformat; f. procentul de masă al diclorobenzenului în amestecul organic; g. procentul de masă al monoclorobenzenului în amestecul organic obținut.

2. Un amestec de clorură de benzil și clorură de benziliden conține 34,3% clor. Determinați raportul molar C₆H₅CH₂Cl / C₆H₅CHCl₂ în amestec.

3. a. Câți derivați monohalogenati se obțin la clorurarea catalitică a xilenilor?

b. Câți compuși halogenati cu formula C₂H_xCl_y în care x + y = 6 și 2x + y/2 = 6 se pot obține din C₂H₂?

4.* Cloramfenicolul, descoperit în anul 1947, este un antibiotic folosit în tratamentul infecțiilor la ochi sau ureche. Dacă este administrat oral sau injectabil este rapid distribuit în întreg corpul și penetrează creierul cu ușurință, fiind astfel eficace în tratamentul meningitei. Este prescris, de asemenea, și în cazul febrei tifoide sau în infecții grave. Preparați acest antibiotic pe baza schemei de reacții și indicați structura compușilor A, B, C din schemă.



TEST DE EVALUARE

Alegeți răspunsul corect!

1. Cantitățile de clorură de vinil și acetat de vinil necesare pentru a obține 100 kg copolimer, știind că cei doi monomeri se află în raport molar de 1 : 0,038, sunt: A. 50 kg și 50 kg; B. 80 kg și 20 kg; C. 75 kg și 25 kg; D. 95 kg și 5 kg; E. 15 kg și 85 kg.

3puncte

2. Prin clorurarea fotochimică a benzenului se obține hexaclorociclohexan. Cantitatea de benzen introdusă pentru a obține o masă de reacție cu 20% hexaclorociclohexan este: A. 20 kg; B. 80,5 kg; C. 5,4 kg; D. 85,4 kg; E. 120 kg.

3. Hidrocarbura aromatică cu formula C_8H_{10} , care la monoclorurare catalitică și fotochimică formează doi derivați clorurați este:

A. *o*-xilen; B. etilbenzen; C. *m*-xilen; D. *p*-xilen; E. toate răspunsurile sunt corecte.

4. Bromurarea catalitică a C_6H_6 conduce la un amestec de reacție ce conține monobromobenzen, dibromobenzen și tribromobenzen în raport molar 6:2:1 și C_6H_6 nereacționat. Numărul de kmoli de monobromobenzen ce se obțin din 1950 L benzen ($\rho = 0,8 \text{ g/cm}^3$) la o $C_r = 90\%$ este egal cu:

A. 3; B. 6; C. 10; D. 12; E. 20.

3puncte

5. Produsul unic al monobromurării unei arene are masa 9,95 g și dă la mineralizare și tratare cu $AgNO_3$ 9,4 g precipitat. Arena este:

A. benzen; B. *p*-xilen; C. *p*-divinilbenzen; D. *p*-dietilbenzen;

E. 1,3,5-trimetilbenzen.

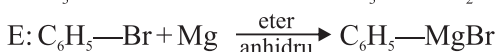
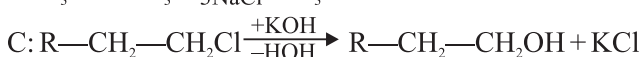
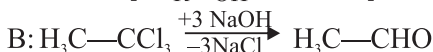
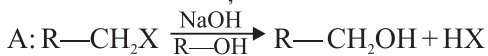
3puncte

6. Acidul clorhidric format la clorurarea catalitică a toluenului se neutralizează cu 5 L soluție NaOH de concentrație 0,9 M. Cantitatea de toluen ce s-a clorurat este:

A. 41,4 g; B. 82,8 g; C. 368 g; D. 414 g; E. 386,4 g.

3puncte

7. Este corectă reacția:



3puncte

8. În reacția clorobenzenului cu clorură de benzil catalizată de $AlCl_3$ se formează:

A. difenilmetan; B. *orto* și *para*-clorometildifenilmetan; C. *orto* și *para*-clorobenzofenonă; D. *orto* și *para*-clorodifenilmetan; E. reacția nu are loc.

3puncte

9. Se clorurează metanul cu obținerea unui amestec gazos $CH_3Cl : CH_2Cl_2 : Cl_2 = 1 : 2 : 5$ (rapoarte molare). Numărul de moli de clor necesar pentru obținerea a 5 moli de clorometan este de:

A. 10; B. 50; C. 80; D. 100; E. 150.

3puncte

10. Câți dibromociclopentani (fără a considera stereoizomerii) pot exista?

A. 2; B. 3; C. 4; D. 5; E. 3.

3puncte

Total: 30 puncte

ALCOOLI

Nomenclatură, clasificare, izomerie

Nereamintim!

La hidroliza bazică a derivaților monohalogenati, rezultă alcooli.

Vinul a fost cunoscut și folosit de oameni din cele mai vechi timpuri. Frescele din piramide dovedesc faptul că vechii egipteni obțineau vin din struguri cu sute de ani înainte de Cristos.

Alcooli sunt compuși organici care conțin în moleculă grupa funcțională hidroxil (—OH) legată de un atom de carbon saturat.



$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$
1-propanol



$\text{CH}_3\text{—CH—CH}_3$
|
 OH
2-propanol

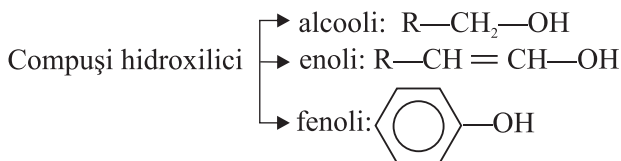


$\text{CH}_2\text{—OH}$
|
 $\text{CH}_2\text{—OH}$
1,2-etandiol (glicol)

Fig. 2.10. Modele compacte de alcooli

Fig. 2.11. Model compact de diol

COMPUȘI HIDROXILICI

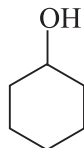


Generalități

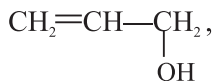
Compușii organici care conțin grupa funcțională hidroxil (—OH) se împart în:

• **Alcooli** R—OH , în care grupa funcțională hidroxil se leagă de un atom de carbon saturat, hibridizat sp^3 .

Exemplu: $\text{CH}_3\text{—OH}$,
metanol



ciclohexanol



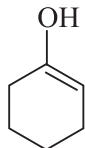
alcool alilic



alcool benzilic

• **Enoli**, în care grupa hidroxil (—OH), se leagă de un atom de carbon nesaturat, hibridizat sp^2 .

Exemplu: $\text{CH}_2=\text{CH—OH}$
|
 OH
alcool vinilic



cicloenol

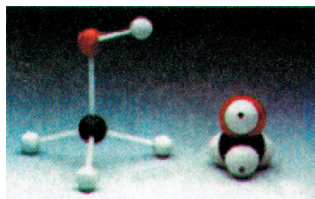


Fig. 2.12. Model deschis și compact al metanolului

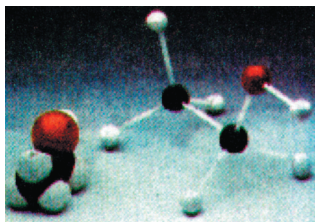


Fig. 2.13. Model deschis și compact al etanolului

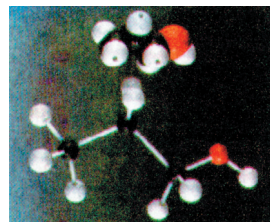
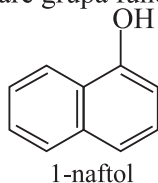
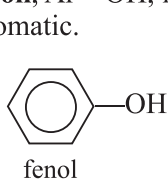


Fig. 2.14. Model deschis și compact al 1-propanolului

• **Fenoli**, $\text{Ar}-\text{OH}$, în care grupa funcțională hidroxil ($-\text{OH}$) este grefată pe un nucleu aromatic.



Noțiuni fundamentale

- formulă generală;
- nomenclatură și clasificare;
- proprietăți fizice;
- proprietăți chimice;
- reprezentanți.

Pentru a stabili regulile de denumire ale alcoolilor, răspundeți sarcinilor de lucru din următoarea activitate independentă.

Activitate independentă

a) Analizați numele alcoolilor din tabelul 2.4. Precizați concluziile ce se desprind în legătură cu denumirea acestora.

b) Indicați natura atomilor de carbon de care este legată grupa $-\text{OH}$. Găsiți o analogie cu derivații halogenați? La ce concluzie se poate ajunge?

c) Puteți clasifica alcoolii și în funcție de numărul grupelor $-\text{OH}$?

d) Identificați printre formulele date, alcoolii cu grupa $-\text{OH}$ în poziție alilică sau benilică.

Rezolvare

a) Alcoolii se denumesc prin adăugarea sufixului *-ol* la numele hidrocarburii de bază.

b) Analizând natura atomilor de carbon de care se leagă grupa $-\text{OH}$, alcoolii se pot clasifica, la fel ca și compușii halogenați, în:

– alcoolii primari: $\text{R}-\text{CH}_2-\text{OH}$;

– alcoolii secundari: $\text{R}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{R}$

– alcoolii terțiari: $\text{R}-\underset{\text{OH}}{\overset{\text{R}}{\text{C}}}-\text{R}$

c) În funcție de numărul grupelor —OH, alcoolii sunt:

– monohidroxicili;

– polihidroxicili (polioli, vezi tabelul 2.5).

d) Alcoolii pot fi clasificați și în funcție de natura radicalului hidrocarbonat (tabel 2.4):

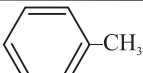
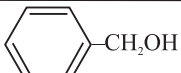
– saturați;

– nesaturați;

– aromatici.

Tabelul 2.4

Denumirea alcoolilor monohidroxicili

	Hidrocarbura de bază	Forma alcoolului	Denumirea alcoolului IUPAC uzuală	
Alcoolii saturați	CH ₄ metan CH ₃ –CH ₃ etan H ₃ C–CH ₂ –CH ₃ propan	CH ₃ –OH CH ₃ –CH ₂ –OH CH ₃ –CH ₂ –CH ₂ –OH CH ₃ –CH–OH CH ₃	metanol etanol 1-propanol 2-propanol	alcool metilic alcool etilic alcool propilic alcool izopropilic
	CH ₃ –CH ₂ –CH ₂ –CH ₃ <i>n</i> -butan	CH ₃ –CH ₂ –CH ₂ –CH ₂ –OH CH ₃ –CH ₂ –CH–OH CH ₃	1-butanol 2-butanol	alcool butilic alcool <i>sec</i> -butilic
	CH ₃ –CH–CH ₃ CH ₃ izobutan	CH ₃ –CH–CH ₂ –OH CH ₃ OH CH ₃ –C–CH ₃ CH ₃	2-metil-1-propanol 2-metil-2-propanol	alcool izobutilic alcool <i>terț</i> -butilic
Alcool nesaturat	CH ₂ =CH–CH ₃ propenă	CH ₂ = ² CH– ¹ CH ₂ –OH	1-propenol	alcool alilic
Alcool aromatic	 toluen		fenilmetanol	alcool benzilic

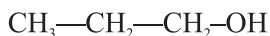
Tabelul 2.5

Denumirea polioliilor

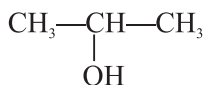
Alcoolii dihidroxilici (dioli)	Alcoolii trihidroxilici (trioli)
CH ₂ –CH ₂ 1,2-etandiol OH OH glicol	—
CH ₂ –CH–CH ₃ 1,2-propandiol OH OH	CH ₂ –CH–CH ₂ 1,2,3-propantriol OH OH OH glicerină
CH ₂ –CH ₂ –CH ₂ 1,3-propandiol OH OH	

Izomerie

Alcooli monohidroxilici cu cel puțin trei atomi de carbon în moleculă prezintă *izomeri de poziție*. Pentru formula moleculară C_3H_8O sunt posibili doi alcooli izomeri.



1-propanol (alcool propilic)



2-propanol (alcool izopropilic)

Pe lângă izomeria de catenă, de poziție a grupei $-OH$, alcoolii sunt izomeri de funcțiune cu eterii CH_3-CH_2-OH și CH_3-O-CH_3 .

etandiol

dimetileter

Activitate independentă

Scrieți și denumiți compușii izomeri cu formula moleculară $C_4H_{10}O$.

Rezolvare

a) alcooli:



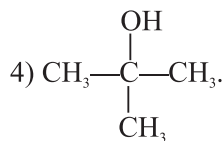
1-butanol



2-metil-1-propanol



sec-butanol



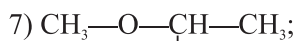
terț-butanol



dietil eter



metil-propileter



izopropil-metileter

1 și 2 alcooli primari;

3 – alcool secundar;

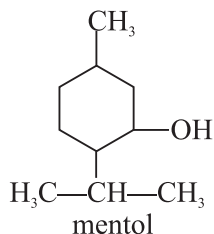
4 – alcool terțiar;

5, 6, 7 – eteri

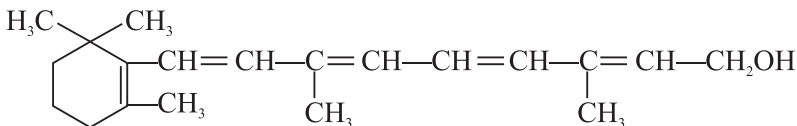
Obținerea alcoolilor

Știați că...

... mentolul se găsește în uleiul de mentă?



Vitamina A este un alcool nesaturat cu structura:



...etanolul se obține prin fermentarea fructelor dulci ce conțin glucoză?

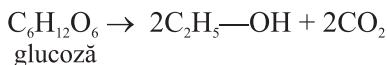
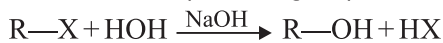


Fig. 2.15. Instalație de distilare
(obținerea etanolului)

Ne reamintim!

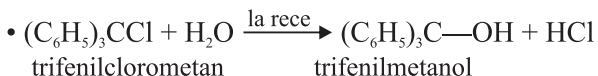
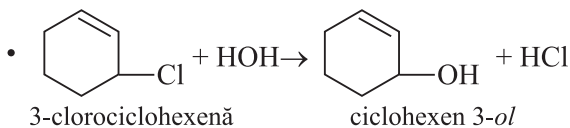
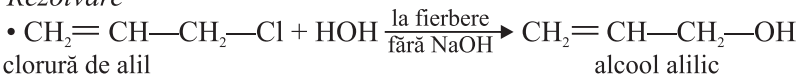
Obținerea alcoolilor prin:

1. Hidroliza derivatilor halogenati în solutie bazică:

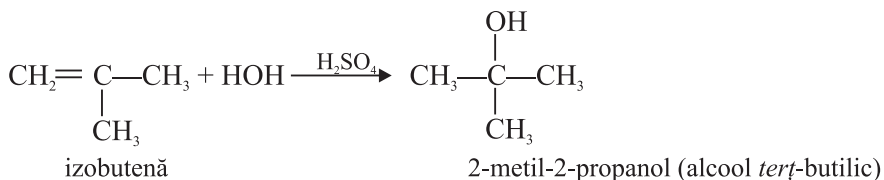


Aplicati această metodă pentru obținerea alcoolilor alilici și benzilici.

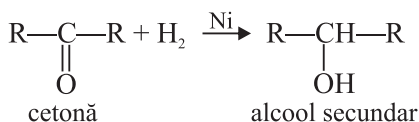
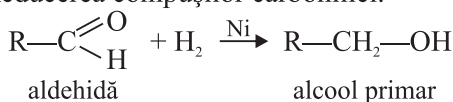
Rezolvare



2. Hidratarea alchenelor, în prezența acidului sulfuric. De exemplu:



3. Reducerea compușilor carbonilici.



Proprietăți fizice

Alcoolii monohidroxilici inferiori sunt lichide incolore cu gust arzător, în timp ce polialcoolii au gust dulce.

Comparați valorile punctelor de fierbere prezentate în tabelul de mai jos. Cum explicați diferențele ce apar între alcooli și tioli, $\text{R}-\text{SH}$?

Tabelul 2.6

Sistemul chimic	P.f.(°C)	Sistemul chimic	P.f.(°C)
$\text{H}-\text{OH}$	100	$\text{H}-\text{SH}$	-61
CH_3-OH	64,7	CH_3-SH	5,8
$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{OH}$	78,3	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{SH}$	37

Rezolvare

Diferențele dintre punctele de fierbere se explică prin capacitatea sistemelor de tipul $\text{R}-\text{OH}$ de a forma legături de hidrogen, capacitate ce scade treptat pe măsura creșterii masei moleculare a radicalului hidrocarbonat din sistem.



Rețineți!

Pentru alcoolii izomeri, punctul de fierbere descrește în ordinea:
primar > secundar > terțiar

De exemplu: 1-propanolul are $\text{pf} = +97^\circ\text{C}$

2-propanolul are $\text{pf} = +82^\circ\text{C}$.

Punctul de fierbere crește odată cu creșterea numărului de grupe $-\text{OH}$.

De exemplu: 1,2-etandiolul are $\text{pf} = +195^\circ\text{C}$

1,2,3-propantriolul are $\text{pf} = +290^\circ\text{C}$.

În stare de vapori legăturile de hidrogen se desfac.

Alcoolii inferiori: metilic, etilic și propilic se amestecă cu apa în orice proporție, în timp ce solubilitatea în apă a termenilor superiori ai seriei scade din ce în ce mai mult. Propuneți o explicație a acestei comportări.

Rezolvare

Solubilitatea specifică a sistemelor chimice formate din două părți distincte:

A	B
sistem nepolar	sistem polar
• prezintă afinitate pentru solvenți cu molecule nepolare	• prezintă afinitate pentru solvenți cu molecule polare

Observație

Substanțele chimice se dizolvă în solvenți asemănători lor ca structură.

Prezența grupei hidroxil face ca alcoolii să fie compuși polari, solubili în apă.

Alcoolii inferiori sunt solvenți pentru molecule polare, iar cei superiori pentru moleculele nepolare.

Experimentați!

Solubilitatea alcoolilor în apă

1. Umpleți o eprubetă cu apă până la jumătate. Adăugați etanol până ce eprubeta se umple complet. Astupați gura acesteia cu degetul mare și răsturnați-o. Ce observați?

Etanolul se dizolvă în apă; dizolvarea are loc cu contracție de volum, iar eprubeta se prinde ca o ventuză de deget.

2. Repetați experimentul, utilizând glicerină în locul etanolului.

Observație

Dizolvarea alcoolilor în apă are loc cu contracție de volum și este un proces exoterm. Aceste fenomene se pot explica prin formarea legăturilor de hidrogen între moleculele de alcooli și apă. Glicerina având trei grupe —OH, formează legături de hidrogen mai numeroase, iar punctul său de fierbere este mult mai ridicat comparativ cu cel al alcoolilor monohidroxilici.

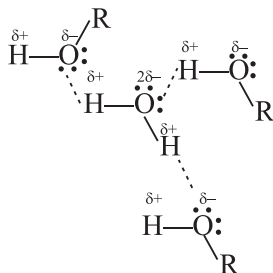


Fig. 2.16. Formarea legăturilor de hidrogen între moleculele de apă și moleculele de alcool

Proprietăți chimice

1.* *Caracterul acid al alcoolilor. Reacția cu metalele*

Experimentați!

În două cristalizoare, unul cu apă și celălalt cu etanol, puneți fenolftaleină (2-3 picături).

Adăugați câte o bucățiță de Na uscată în prealabil pe hârtie de filtru. Sodiul se păstrează în petrol.

Observații

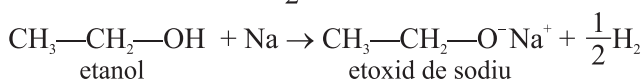
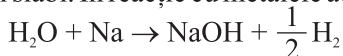
a. Sodiul reacționează violent cu apa cu degajare de hidrogen. Soluția apoasă capătă o culoare roșu-carmin.

b. Sodiul reacționează energic cu etanolul, cu degajare de hidrogen.

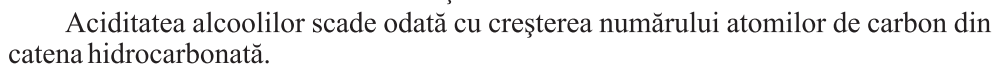
Scrieți ecuațiile celor două reacții chimice ale sodiului.

Rezolvare

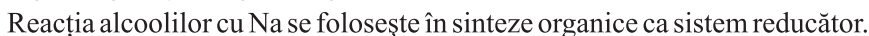
Datorită polarității legăturii oxigen – hidrogen, O—H, alcoolii se comportă ca acizi slabi. În reacție cu metalele active (Li, Na, K) se formează alcoxizi.



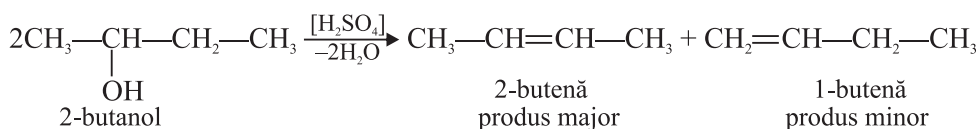
După modul în care se desfășoară cele două reacții, rezultă că alcoolii sunt acizi mai slabi decât apa.


$$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-\text{Na}^+ + \text{HOH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{Na}^+\text{HO}^-$$

Reacția alcoxizilor cu apa este posibilă deoarece anionul RO^- este o bază mai tare decât HO^- ($\text{RO}^- > \text{HO}^-$).



Prin eliminare de apă (intramolecular), în prezența acidului sulfuric, alcoolii se transformă în alchene.



Oxidarea alcoolilor cu $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}^+$

... reacția dintre etanol și $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}^+$ este utilizată în testul alcoolemiei?

Prin încălzirea unui amestec de etanol cu dicromat de potasiu și acid sulfuric se observă o modificare a culorii de la portocaliu (culoarea ionului de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) la verde (culoarea ionului Cr^{3+})

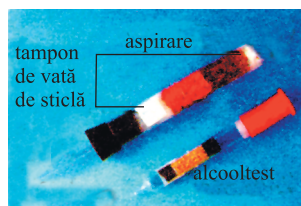
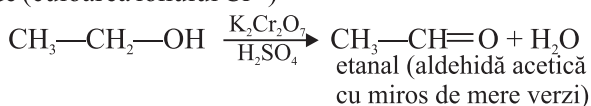
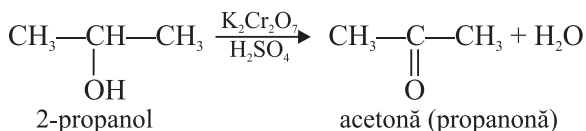


Fig. 2.17. Principiul funcționării alcooltestului

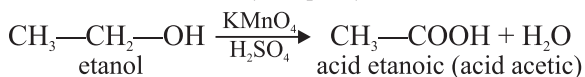
Extindere

Alcoolii secundari formează cetone.



Alcoolii terțiari sunt rezistenți la oxidare. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ și H_2SO_4 nu oxidează alcoolii terțiari.

2. Oxidare cu KMnO_4 și H_2SO_4

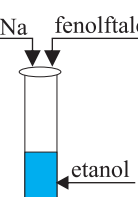
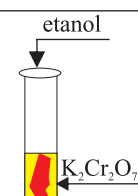
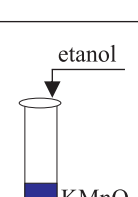
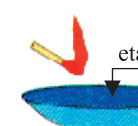


Rețineți!

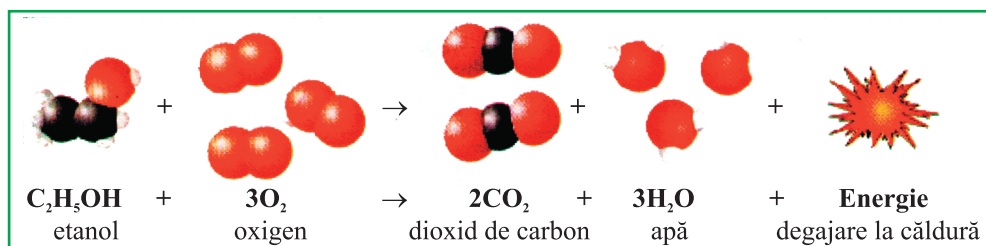
Alcoolii secundari și terțiari formează mai mulți acizi prin ruperea catenei.

Efectuați experimentele din fișa de lucru și notați observațiile.

Tabelul 2.7

Nr.	Experiment	Mod de lucru	Observații
1	Reacția cu sodiul (Na)  sodiul este caustic		$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \xrightarrow{+\text{Na}} \text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} + 1/2 \text{H}_2$ Se degajă
2	Oxidarea cu dicromat de potasiu ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)		$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH} \xrightarrow{[\text{O}]} \text{CH}_3-\text{CH}=\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ Se simte miros de Culoarea a dicromatului de potasiu devine
3	Oxidarea cu permanganat de potasiu (KMnO_4) în mediu acid		$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH} \xrightarrow{+[\text{O}]} \text{CH}_3-\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$ Soluția violet de permanganat de potasiu se
4	Arderea  etanolul este inflamabil		$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \xrightarrow{+3\text{O}_2} 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ Alcoolul arde cu o flacără

Modelați reacția de ardere a alcoolului etilic.



Întrebări

Etanolul obținut prin fermentația fructelor dulci este utilizat la prepararea băuturilor alcoolice. Consumat în cantități mici, sub forma băuturilor alcoolice, este un excitant al sistemului nervos. Consumat în cantități mari este toxic și conduce la afecțiuni hepatice, renale, neurologice și cardiovasculare.

Este folosit la obținerea spirtului medicinal, tincturilor și a parfumurilor.

Alcoolul etilic tehnic este utilizat ca solvent în industria de lacuri și vopsele.

Concluzii

Alcoolii sunt compuși organici care conțin grupa —OH.

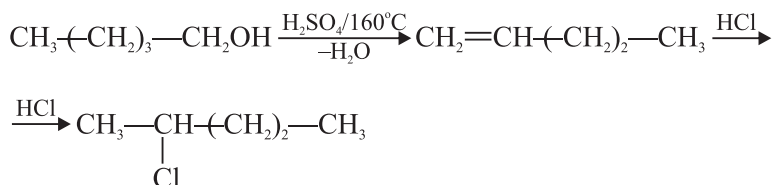
Alcoolii inferiori se amestecă în orice proporție cu apa.

Consumul excesiv de alcool dăunează grav sănătății, deoarece produșii săi de metabolizare au acțiune toxică asupra organismului.

PROBLEME REZOLVATE

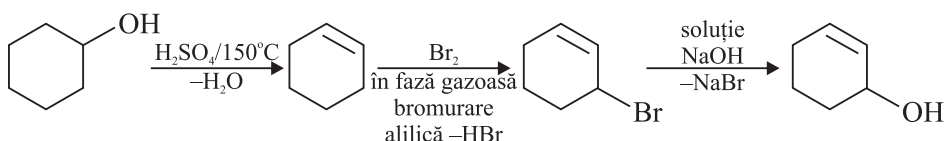
1. Indicați o metodă posibilă de preparare a 2-cloropentanolului din 1-pentanol.

Rezolvare



2. Preparați ciclohexen 3-ol din ciclohexanol.

Rezolvare



3.* Compusul A, $C_5H_{12}O$, degajă un gaz prin reacția cu sodiu metalic.

Tratarea lui A cu acid sulfuric concentrat fierbinte duce la formarea compusului B, C_5H_{10} . B prin ozonoliză formează compusul C, C_2H_4O , și compusul D, C_3H_6O . În reacția cu reactivul Lucas (soluție de $HCl + ZnCl_2$), A dă o reacție pozitivă după 5–10 minute.

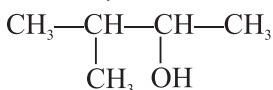
Determinați structura compusului A.

Rezolvare

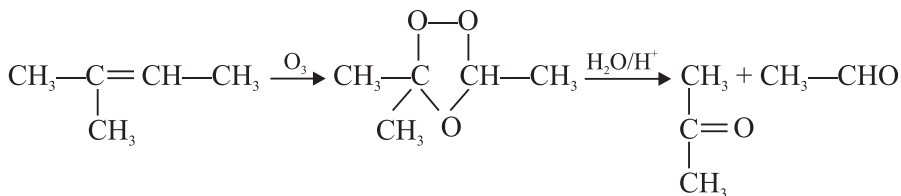
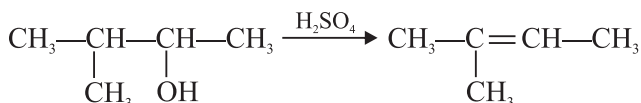
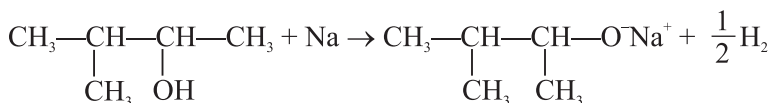
$$NE_{C_5H_{12}O} = \frac{2 \cdot 5 + 2 - 12}{2} = 0. \text{ Rezultă că A este un compus saturat.}$$

A este un alcool deoarece reacționează cu Na și se deshidratează la alchenă.

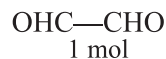
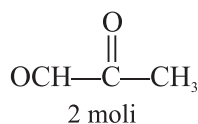
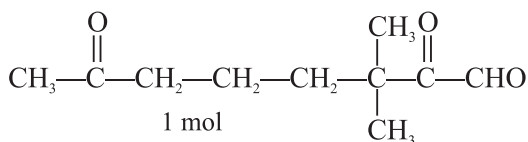
Din reacția Lucas rezultă că este un alcool secundar.



Reacții:

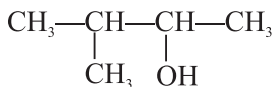
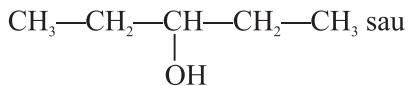
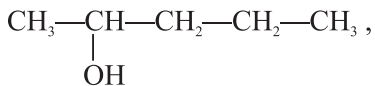


4.* Vitamina A este un alcool nesaturat, $C_{20}H_{30}O$. Adăunează hidrogen în prezența unui catalizator formând un alcool nesaturat, $C_{20}H_{40}O$. La ozonoliza vitaminei A rezultă următorii produși.

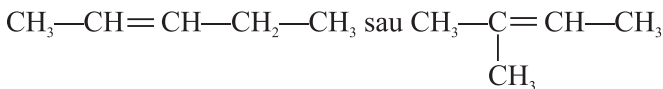


Propuneți o structură posibilă pentru vitamina A.

I.1. Compusul A poate fi:

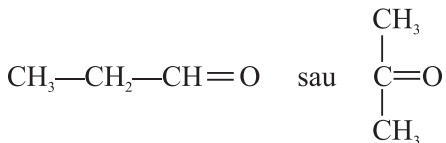


Compusul B poate fi:

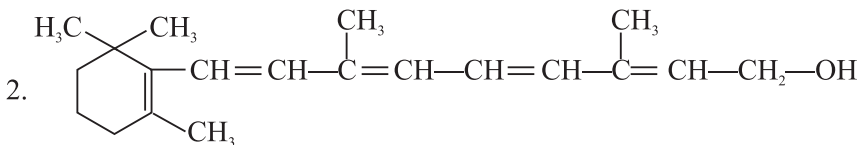


Compusul C este: $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{O}$

Compusul D poate fi:



Reacții:



TEST DE EVALUARE

1. Pentru a obține 13,2 g acetaldehidă prin oxidarea etanolului cu un randament de 60% este necesar un volum de $K_2Cr_2O_7$ 0,3 M de:

A: 1,5 L; B. 1 L; C. 0,75 L; D. 0,5 L; E. 0,25 L.

1 punct

2. 39 kg amestec echimolecular de metanol și etanol se oxidează cu amestec de permanganat de potasiu și acid sulfuric concentrat. Ce volum de soluție de permanganat de potasiu 0,4 M s-a consumat pentru a oxida metanolul din amestec?

A. 1,5 L; B. 1,5 m³; C. 1 L; D. 1 m³; E. 2 L.

1 punct

3. Volumul de soluție de $K_2Cr_2O_7$ 0,33 M care se consumă la oxidarea a 35,2 g amestec echimolecular de alcooli terțiari și secundari cu formula moleculară $C_5H_{12}O$ este egal cu:

A. 200 cm³; B. 0,25 L; C. 300 mL; D. 0,4 L; E. 500 mL.

1 punct

4. Diferența dintre volumul de soluție de $KMnO_4(H_2SO_4)$ 0, 2 M și volumul de soluție de $K_2Cr_2O_7(H_2SO_4)$ 0,33 M care oxidează câte 1 g de monoalcool primar saturat este 50 mL. Alcoolul este:

A. metanol; B. etanol; C. propanol; D. butanol; E. pentanol.

1 punct

5. Din 150 kg glucoză pură s-au obținut prin fermentație alcoolică 320 kg soluție de alcool de concentrație 15%. Randamentul reacției de fermentație este:

A. 62,61%; B. 75,66%; C. 85,12%; D. 93,9%; E. 95%.

1 punct

6. 690 g dintr-un triol (a), având raportul de masă C / H / O = 9 / 2 / 12 se încălzește în prezența H_2SO_4 concentrat dând produsul b. Două treimi din cantitatea de b rezultată reacționează cu hidrogen în prezența nichelului dând x grame de compus c. x este:

A. 300 g; B. 290 g; C. 145 g; D. 30 g; E. 21,7 g.

1 punct

7. Alegeți ordinea crescătoare a temperaturilor de fierbere a următorilor alcooli:

A. glicerină; B. 1-butanol; C. 1,2-propandiol; D. 2-propanol; E. etandiol.

a) $A < B < C < D < E$; b) $E < D < C < B < A$;

c) $E < D < B < C < A$; d) $E < C < D < B < A$;

e) $E < B < C < D < A$.

1 punct

8. Un alcool cu formula moleculară $C_6H_{14}O$ formează prin deshidratare cu acid sulfuric o alchenă care la oxidare cu dicromat de potasiu și acid sulfuric formează două molecule de acetonă. Denumirea alcoolului este:

A. 1-hexanol; B. 2-hexanol; C. 2-metil-2-pentanol;

D. 2,3-dimetil-2-butanol; E. 3,3-dimetil-2-butanol.

1 punct

9. Cu care dintre următorii reactanți nu reacționează etanolul [C_2H_5OH]?

1) PCl_5 ; 2) $HCl / ZnCl_2$; 3) $NH_3, 300^\circ C / Al_2O_3$;

4) CH_3-CHO ; 5) $NaOH$; 6) $KMnO_4 / HO^-$?

A. 2 și 3; B. 2, 3, 4; C. 5 și 6; D. 3, 5, 6; E. 2, 3, 5, 6.

1 punct

Din oficiu 1 punct

FENOLI

Noțiuni fundamentale

- izomerie
- caracter acid
- reacții ale grupei —OH
- reacții ale nucleului aromatic

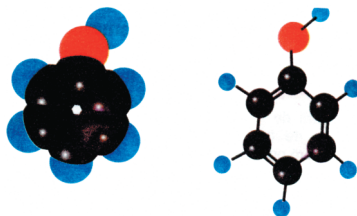


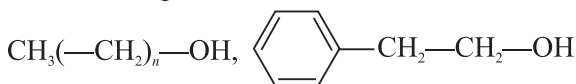
Fig. 2.18. C_6H_5OH

Ne reamintim!

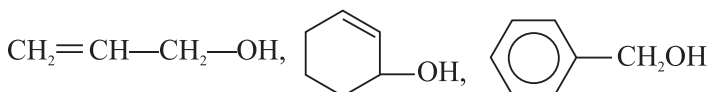
Compușii hidroxicili care au grupa funcțională —OH legată la un atom de carbon saturat formează clasa alcoolilor.

Ce diferențe structurale există între următorii alcooli?

I. Alcoolii simpli



II. Alcoolii alilici și benzilici



Alcoolii simpli au o reactivitate normală, în timp ce în raport cu aceștia, alcoolii alilici și benzilici au o reactivitate mărită.

**Fenolii sunt compuși hidroxicili în care grupa hidroxil este grefată pe un nucleu aromatic.*

Formulă generală $Ar-OH$

Nomenclatură, clasificare*

Denumirea fenolilor se formează prin adăugarea sufixului *ol* la numele arenei corespunzătoare.

*După numărul grupelor hidroxil fenolii se clasifică în:

- fenoli monohidroxilici

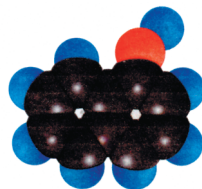
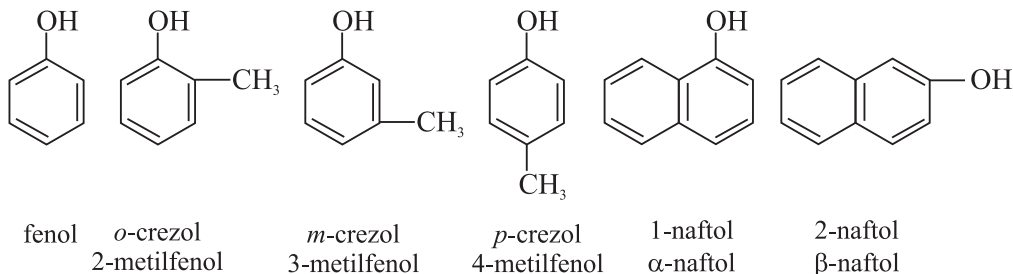
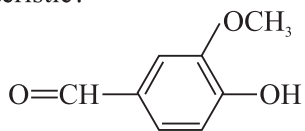


Fig. 2.19. 1-naftol;
 $C_{10}H_7OH$

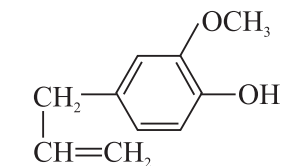


Știați că...

... în natură, în numeroase plante există fenoli care au un miros puternic caracteristic?

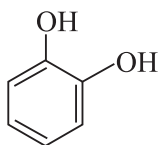


vanilina
(principiul parfumat al vaniliei)

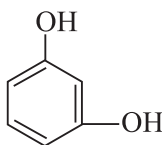


eugenol (ulei de cuișoare)
prezent în scorțișoară

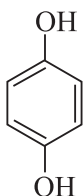
• fenoli polihidroxilici



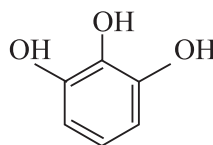
1,2-benzenediol
pirocatechină



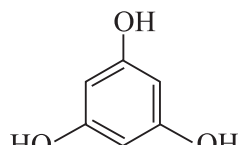
1,3-benzenediol
rezorcină



1,4-benzenediol
hidrochinonă



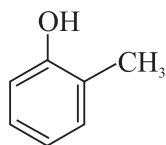
1,2,3-benzenetriol
pirogalol



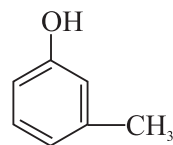
1,3,5-benzenetriol
fluoroglucină

Izomerie

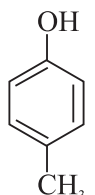
Fenolii prezintă izomerie de poziție determinată de locul pe care îl ocupă grupa $-OH$ pe nucleu și izomerie de funcțiune cu alcoolii aromatici și eterii micști. De exemplu, pentru formula moleculară C_7H_8O se pot scrie structurile:



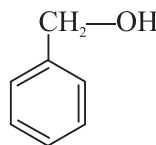
o-crezol



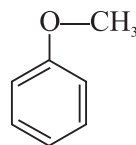
m-crezol



p-crezol



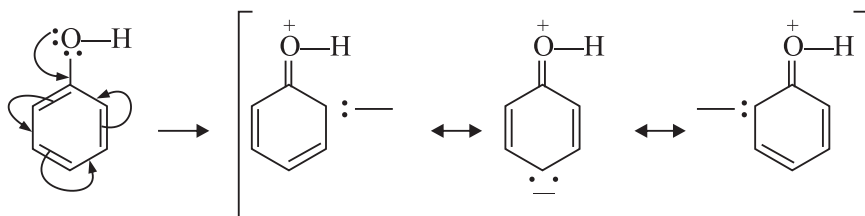
alcool benzilic



fenil metil eter; anisol
folosit în parfumerie

Structură

Între electronii neparticipanți ai oxigenului și electronii π ai benzenului are loc o conjugare în urma căreia atomul de oxigen se pozitivează, iar nucleul se îmbogățește în electroni.



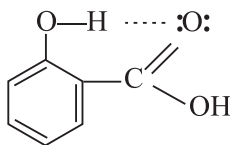
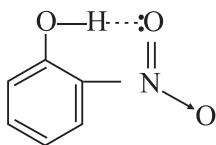
Datorită conjugării de electroni $p-\pi$, fenolii au caracter acid mai pronunțat decât alcoolii.

Substituenții de ordinul II : $-\text{NO}_2$, $-\text{CHO}$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$... îi măresc aciditatea.

Substituțiile au loc în pozițiile *orto* și *para* cu viteză mai mare ca la benzen.

Legătura $\text{C}=\text{O}$ parțial dublă nu se schimbă ca la alcooli.

Formează legături de hidrogen intermoleculare, iar în *orto* sunt și legături de hidrogen intramoleculare.



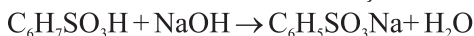
Știați că...

... unii fenoli și mai ales polihidroxicili se găsesc în natură, în plante, de obicei sub formă de eteri?

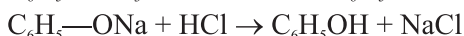
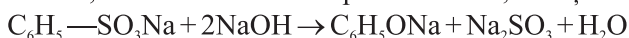
... uleiurile eterice se extrag din plante prin antrenare cu vapori de apă; ele au un miros plăcut și se utilizează în parfumerie?

Metode de sinteză (pentru cercul de chimie)

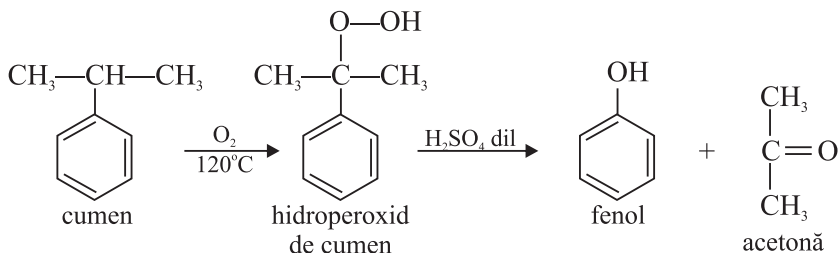
1. Din acizi sulfonici aromatici și hidroxizi alcalini



Sărurile de sodiu ale acizilor sulfonici prin topire alcalină cu NaOH la $250-300^\circ\text{C}$, dau fenoxizi din care prin acidulare, se obțin fenoli.

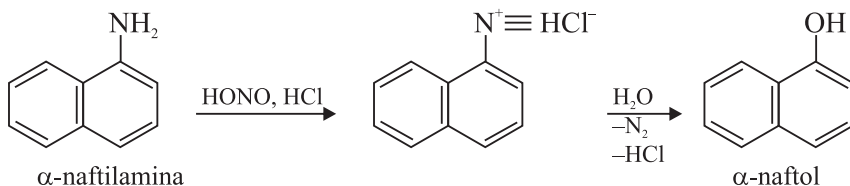


2. Din izopropilbenzen (cumen)



Opțional

Din amine primare aromatice



Proprietăți fizice

Fenolii sunt substanțe solide, cristalizate, cu miros pătrunzător caracteristic.

Fenolul se prezintă sub formă de cristale incolore, higroscopice, care în aer se colorează în roșu datorită unui proces de oxidare.

Rețineți!

Fenolul produce arsuri grave foarte dureroase în contact cu pielea; de aceea manipularea lui în laborator se face cu mare atenție folosind o spatulă metalică (nu se atinge cu mâna).

Fenolii sunt substanțe toxice; fenolii și crezoli se folosesc în medicină ca substanțe antiseptice; mulți dintre microbii patogeni sunt distruși chiar de soluțiile de fenol care au o concentrație de 0,5%.

Știați că...?

... creolina este antiseptic; un amestec de crezoli în soluție apoasă de săpun?

... creozotul este un amestec de fenoli și crezoli folosit la impregnarea lemnului pentru a nu putrezi?

Experimentați!

Introduceți în trei eprubete câte 1 g fenol. Adăugați apoi în prima eprubetă 2 mL apă, în a doua 2 mL etanol și în eprubeta a 3-a 2 mL eter etilic. Notați observațiile într-un tabel.

Fenolii monohidroxilici se dizolvă greu în apă; solubilitatea este mai mare la polifenoli.

Fenolii sunt ușor solubili în solvenți organici (alcooli, eteri).

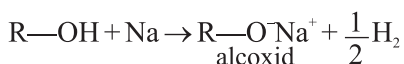
Proprietăți chimice

Proprietățile chimice ale fenolilor sunt determinate atât de prezența grupei —OH (comună cu a alcoolilor), cât și de prezența nucleului aromatic, cele două componente structurale se influențează reciproc și de aceea fenolii au și proprietăți specifice.

I. Reacții ale grupei —OH

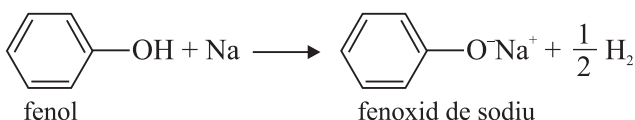
Ne reamintim!

Alcoolii reacționează cu sodiul deoarece au caracter slab acid.



Caracterul acid*

Fenolul reacționează cu sodiul, în mod asemănător alcoolilor.



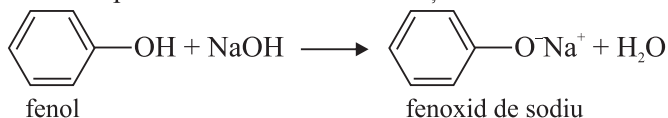
Experimentați!

Introduceți într-o eprubetă aproximativ 1 g fenol. Adăugați 2 mL soluție NaOH 40% și apă.

Ce observați? Adăugați apoi 3 mL acid acetic și agitați din nou. Notați observațiile.

Observație

Fenolul spre deosebire de etanol reacționează cu NaOH.



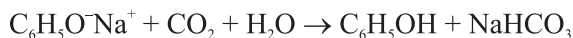
Fenoxidul de sodiu este un compus ionic, solubil în apă.

Rețineți!

Alcoolii sunt acizi mai slabi decât apa, de aceea apa descompune alcoxizii, punând în libertate alcoolul.

Fenolii au caracter acid mai pronunțat decât apa, de aceea fenoxizii sunt stabili în soluție apoasă.

La adăugarea soluției de acid acetic sau acid carbonic sistemul devine eterogen prin apariția unor picături uleioase de fenol în faza apoasă.



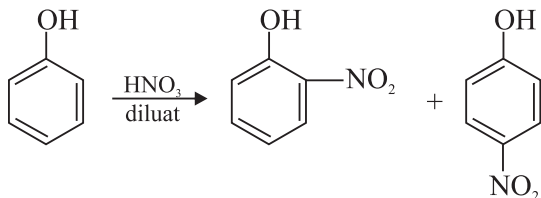
II. Reacții ale nucleului aromatic

Ne reamintim!

Grupa —OH este substituent de ordinul I (orientează în poziția *orto* și *para*) și activează nucleul aromatic; de aceea reacțiile de substituție ale fenolului decurg mai ușor decât cele ale benzenului.

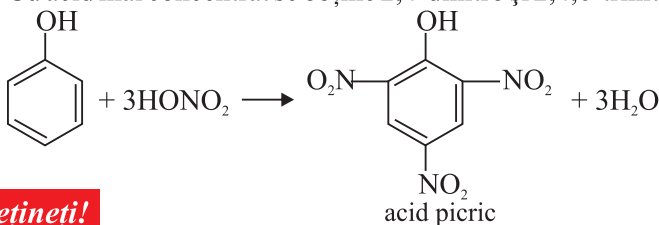
Reactivitatea mai mare a inelului fenolic în comparație cu inelul benzoic se datorează activării inelului prin conjugarea electronilor oxigenului cu electronii inelului benzenic (vezi structură fenoli).

1. Nitrarea



Fenolul reacționează cu acidul azotic diluat, la temperatura camerei și formează un amestec de *orto* și *para*-nitrofenol.

Cu acid mai concentrat se obține 2,4-dinitro și 2,4,6-trinitrofenol sau acid picric.



Rețineți!

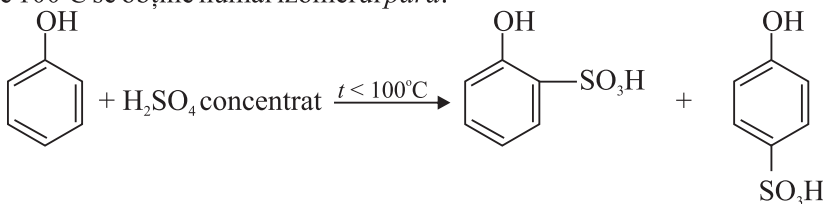
Grupele nitro măresc aciditatea fenolului.

Acidul picric se prezintă sub formă de cristale galbene care explodează asemănător cu tritolul.

Sărurile lui (picrații) se folosesc în industria coloranților.

2. Sulfonarea

Prin tratarea fenolului cu acid sulfuric concentrat sub 100°C se obține un amestec de acid *orto* și *para*-fenol sulfonic în care predomină izomerul *orto*. Prin încălzire peste 100°C se obține numai izomerul *para*.



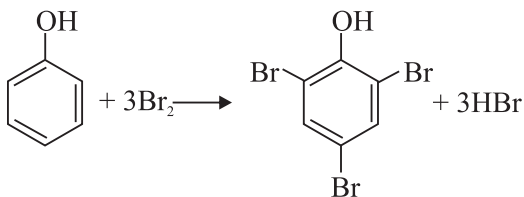
Reacția de sulfonare este reversibilă. Izomerul *orto*-fenolsulfonic se formează mai repede (control cinetic); la temperatură mai ridicată se formează acidul mai stabil termodinamic, acidul *para*-fenol sulfonic.

3. Bromurarea fenolului*

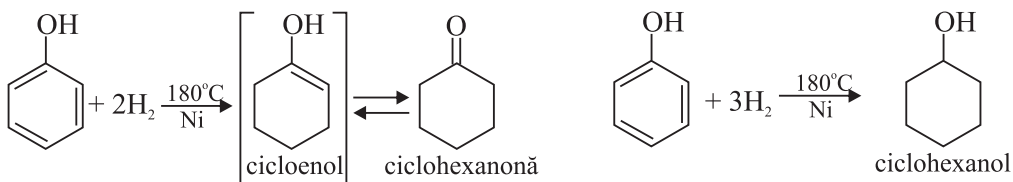
Experimentați!

Introduceți într-o eprubetă 1 g fenol și 2 – 3 mL soluție NaOH 10%. Adăugați 1 mL apă de brom. Notați observațiile.

Prin reacția fenolului cu bromul se formează 2,4,6-tribromofenol, sub forma unui precipitat alb. Reacția servește la dozarea cantitativă a fenolului.



4. Hidrogenarea catalitică



Referat

- Comparație alcooli fenoli!

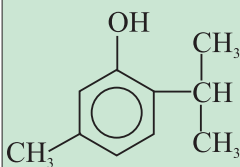
Întocmiți un referat care să ilustreze asemănările și deosebirile dintre alcooli și fenoli după următorul plan:

- obținere;
- structură,
- stare de agregare, solubilitate în apă, acțiune fiziologică a alcoolilor și fenolilor;
- aciditate alcooli și fenoli;
- oxidare alcooli;
- reacțiile fenolilor determinate de nucleu.

Utilizări ale fenolilor

- în sinteze de: mase plastice (fenoplaste);
- fire și fibre sintetice (relon);
- în industria medicamentelor (aspirină);
- ierbicide (acidul 2,4-diclorofenoxiacetic);
- în industria coloranților și a parfumurilor;
- revelatori fotografici (hidrochinonă);
- dozarea oxigenului în amestecuri de gaze (pirogalolul).

Concluzii



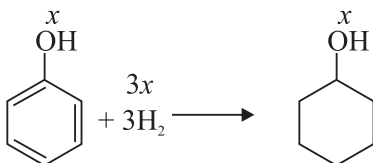
- Fenolii sunt compuși cristalizați, puțin solubili în apă, dar solubili în alcooli și eteri.
- Au caracter acid mai pronunțat decât alcoolii, dar mai slab decât al acizilor anorganici și carboxilici.
- Fenolii dau mai ușor reacții de substituție decât benzenul, deoarece grupa —OH activează nucleul aromatic.
- Au acțiune antiseptică, iar unii dintre ei se găsesc în diferite plante (timolul se găsește în uleiul de cimbru).

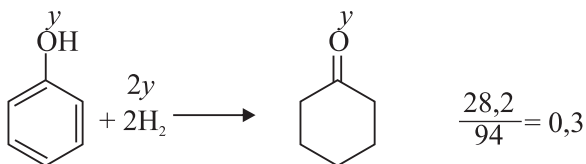
PROBLEME REZOLVATE

1. Într-o proces de hidrogenare a 28,2 kg fenol s-au consumat 0,8 kmoli de hidrogen. Care este raportul molar ciclohexanol: ciclohexanonă în masa de reacție dacă tot fenolul s-a consumat?

Rezolvare

Notăm x = număr moli de ciclohexanol; y = număr moli de ciclohexanonă



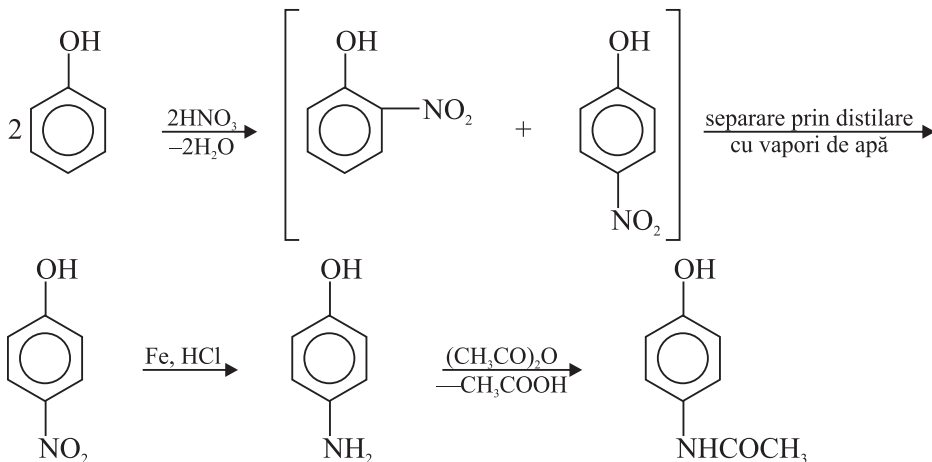


$$\begin{array}{l} x + y = 0,3 \\ 3x + 2y = 0,8 \end{array} \quad \begin{array}{l} -2 \\ - \end{array} \quad \begin{array}{l} x = 0,2; y = 0,1; \\ \frac{x}{y} = \frac{0,2}{0,1} = 2 \end{array}$$

2. Deși a fost descoperit încă din anii 1900, paracetamolul a fost utilizat ca analgezic abia după 1950. El face parte din clasa analgezicelor nenarctice și se găsește în mod curent în farmacia casei. De asemenea, el este și un agent antitermic. Unul dintre avantajele sale, în comparație cu aspirina este acela că nu provoacă dureri de stomac.

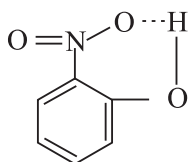
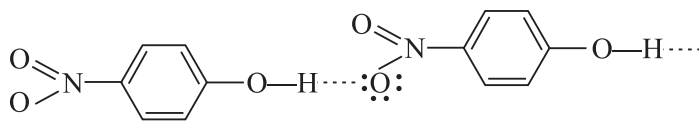
Preparați paracetamolul, $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCOCH}_3$ din materii prime convenabile.

Rezolvare



Observație

Separarea izomerilor *orto* și *para* prin antrenare cu vapori de apă este posibilă deoarece izomerul *para* formează legături de hidrogen intermoleculare.

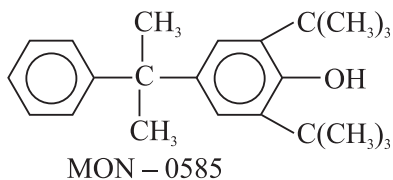


în timp ce izomerul *orto* formează legături de hidrogen intramoleculare.

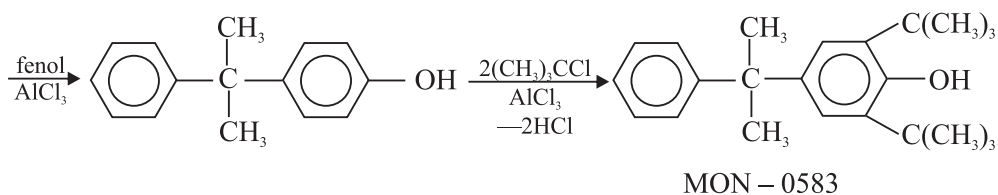
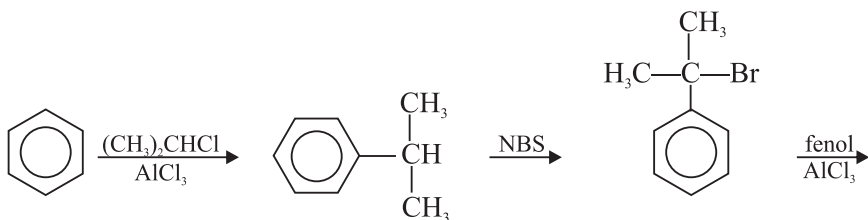
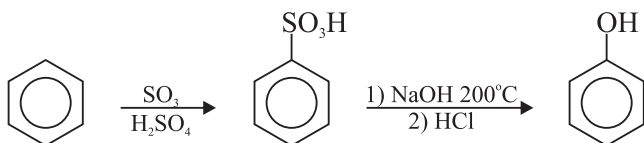
Din această cauză izomerul *para* are punct de fierbere mai ridicat și nu poate fi antrenat de vapori de apă.

3.* Compusul MON – 0585 este un larvicide netoxic, biodegradabil, foarte eficient împotriva larvelor de muscă.

Cum puteți sintetiza această substanță pornind de la benzen?

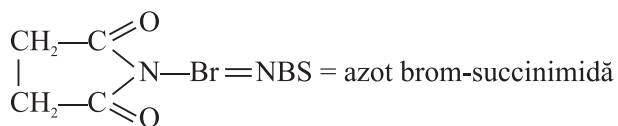


Rezolvare



Notă

Cu NBS se fac substituții cu brom la temperatura camerei.

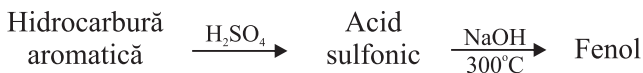


TEST DE EVALUARE

Alegeți răspunsul corect

1. Care dintre următorii fenoli:

a) fenol; b) *p*-crezol; c) α -naftol; d) β -naftol; e) pirogalol, se pot obține prin schema de reacții:



A. a, b; B. a, b, c; C. a, b, c, d; D. a și c; E. e.

1 punct

2. Cu care dintre următorii reactanți fenolul reacționează la gruparea funcțională?

1) NaOH; 2) CH_3COCl ; 3) FeCl_3 ; 4) NaHCO_3 ; 5) HCl.

A. 1, 2, 3; B. 2 și 4; C. 1 și 5; D. 4 și 5; E. 5.

1 punct

3. Cu care din următorii reactanți fenolul nu reacționează:

1) NaOH; 2) NaHCO_3 ; 3) HCl; 4) NaCN; 5) $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$?

A. 1, 2; B. 2, 3; C. 4; D. 5; E. 1, 4, 5.

1 punct

4. Cu care din următorii reactanți fenolul se substituie la nucleu:

1) NaOH; 2) HNO_3 ; 3) HNO_2 ; 4) H_2SO_4 ; 5) CH_3OH ?

A. 2, 3, 4; B. 1, 5; C. 2, 5; D. 5; E. 3, 5.

1 punct

5. Care fenoli sunt utilizați ca reducători?

A. α -naftol; B. hidrochinonă; C. β -naftol; D. pirogalol; E. fenol.

1 punct

6. Care dintre compușii următori se pot prepara din fenol:

A. alcool *o*-hidroxibenzilic; B. anhidridă ftalică; C. alcool *p*-hidroxibenzilic;
D. alcool benzilic; E. anisol.

1 punct

7. Dau colorații albastre cu reactivi potriviți:

A. *o*-crezol; B. glicerină; C. hidrochinonă; D. β -naftol; E. paracetamol.

1 punct

8. Se obține fenolul pornind de la $448 \text{ cm}^3 \text{ C}_3\text{H}_6$. Care este volumul substanței obținute prin reducerea produsului secundar rezultat la fabricarea fenolului, știind că are $\rho = 0,85 \text{ g/cm}^3$ și randamentul global al reacțiilor este 85%.

A. 448 cm^3 ; B. 380 cm^3 ; C. $152,9 \text{ m}^3$; D. $1,2 \text{ m}^3$; E. 4 m^3 .

1 punct

9. La 225 g fenol se adaugă 500 g soluție NaOH de concentrație 80%. Volumul soluției de HCl 2,5 M care trebuie adăugat pentru ca soluția să fie neutră este:

A. 0,5 L; B. 1 L; C. 2 L; D. 3 L; E. 4 L.

1 punct

Din oficiu: 1 punct

AMINE*

Noțiuni fundamentale

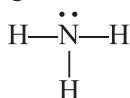
- Nomenclatură și clasificare
- Izomerie
- Bazicitate, alchilare, acilare
- Diazotare și cuplare, coloranți azoici

Ne reamintim!

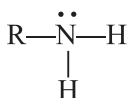
Nitroderivații se pot reduce la amine fie cu H_2 , în prezența unui catalizator de Ni, fie în soluție, folosind reacția dintre metale și acizi (de exemplu $Fe + HCl$).

Aminele sunt compuși organici care conțin grupa funcțională amino $-NH_2$ sau amino substituită $-NHR$, $-NR_2$.

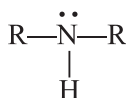
Aminele sunt considerate compuși organici derivați de la amoniac, NH_3 , prin înlocuirea atomilor de hidrogen cu radicali organici alchil sau aril.



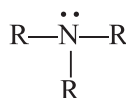
amoniac



amină primară



amină secundară



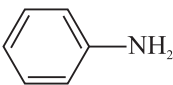
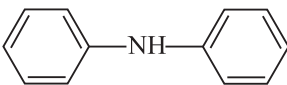
amină terțiară

Nomenclatură și clasificare

Aminele se denumesc prin adăugarea sufixului *-amină* la numele radicalului organic sau la cel al hidrocarburii de bază.

Tabelul 2.8

Denumirea aminelor

Amine primare	Amine secundare	Amine terțiare
CH_3-NH_2 metilamină metanamină  anilină fenilamină $\begin{array}{c} CH_2-NH_2 \\ \\ CH_2-NH_2 \end{array}$ etilendiamină $\begin{array}{c} CH_2-CH_2-NH_2 \\ / \quad \backslash \\ CH_2-CH_2-CH_2-NH_2 \end{array}$ hexametilen-diamină	$CH_3-NH-CH_3$ dimetilamină  difenilamină	CH_3-N-CH_3  trimetilamină $C_6H_5-N \begin{array}{l} \swarrow CH_3 \\ \searrow CH_3 \end{array}$ N, N-dimetil anilină

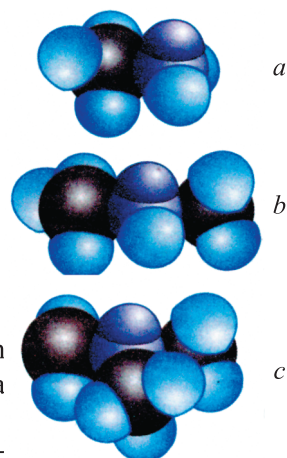


Fig. 2.20. Modele compacte pentru:

- metilamină;
- dimetilamină;
- trimetilamină

Rețineți!

Expresiile primar, secundar, terțiar în cazul aminelor se referă la gradul de substituție al atomului de azot din amoniac.

La alcoolii, derivați halogenați și nitroderivați, termenii vizează atomul de carbon de care este legată grupa funcțională.

Știați că...?

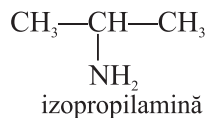
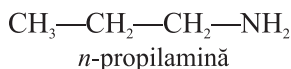
...aminele sunt substanțe des întâlnite în compuși naturali de origine vegetală și animală și joacă un rol important în mecanismele fundamentale ale vieții? (De exemplu: bazele azotate purinice și pirimidinice.)

Problemă rezolvată

Scrieți formulele de structură ale aminelor izomere primare, secundare și terțiare care corespund formulei moleculare C_3H_9N .

Rezolvare:

– amine primare:

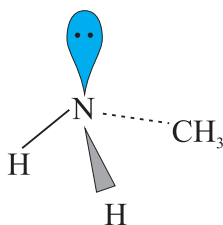


– amine secundare: $\text{CH}_3\text{—NH—CH}_2\text{—CH}_3$
etilmetilamină

– amine terțiare:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—}\ddot{\text{N}}\text{—CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

trimetilamină

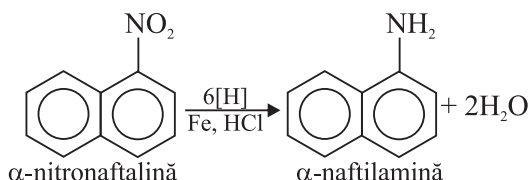
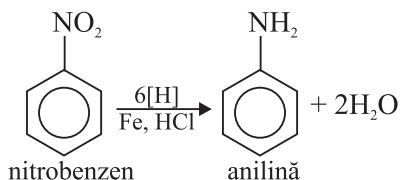


Structură

Aminele, ca și amoniacul, au geometrie piramidală, atomul de azot fiind hibridizat sp^3 . Cei trei substituenți ocupă trei colțuri ale tetraedrului, iar perechea de electroni neparticipanți cel de al patrulea colț.

Metode de obținere

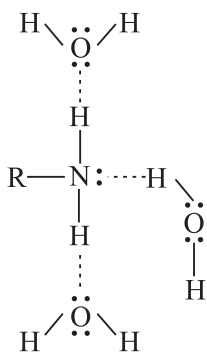
• Reducere nitroderivați*



Proprietăți fizice

Aminele inferioare sunt substanțe gazoase cu miros asemănător amoniacului, cele intermediare sunt lichide și au miros neplăcut de pește alterat. Cele superioare sunt solide. Termenii inferiori sunt solubili în apă deoarece formează legături de hidrogen cu apa.

Tabelul 2.9



Amine	Formulă	<i>p.t.</i> (°C)	<i>p.f.</i> (°C)	Solubilitate în apă (g/100mL, 25°C)
<i>Amine primare</i>				
metilamină	CH ₃ NH ₂	−94	−6	f. solubilă
etilamină	C ₂ H ₅ NH ₂	−81	17	f. solubilă
propilamină	CH ₃ CH ₂ CH ₂ NH ₂	−83	49	f. solubilă
anilină	C ₆ H ₅ —NH ₂	−6	184	f. puțin solubilă (3,7)
<i>p</i> -nitroanilină	<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ NH ₂	−148	332	insolubilă
<i>Amine secundare</i>				
dimetilamină	(CH ₃) ₂ NH	−92	7	f. solubilă
<i>Amine terțiare</i>				
trimetilamină	(CH ₃) ₃ N	−117	2,9	f. solubilă

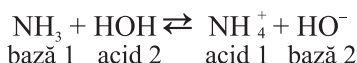
Modelați formarea legăturilor de hidrogen la dizolvarea în apă a aminelor secundare și terțiare.

Proprietăți chimice

1. * Bazicitatea aminelor

Nereamintim!

În reacția dintre amoniac și apă, amoniacul acceptă un proton, H⁺, pe care îl leagă coordinativ, prin dubletul de electroni neparticipanți la azot; amoniacul este o bază. Ecuația reacției este:



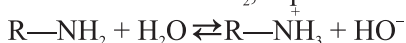
Aplicând acestui sistem la echilibru legea acțiunii maselor se poate scrie expresia constantei de echilibru, în funcție de concentrație:

$$k_c = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{HO}^-]}{[\text{NH}_3][\text{H}_2\text{O}]}$$

În soluție apoasă considerăm [H₂O] constantă, iar produsul $k_c[\text{H}_2\text{O}] = k_b$, numită constantă de bazicitate.

$$k_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{HO}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

Similar pentru o amină cu formula R—NH₂, se poate scrie reacția de ionizare astfel:



Constanta de bazicitate are expresia:

$$k_b = \frac{[\text{R—NH}_3^+][\text{HO}^-]}{[\text{R—NH}_2]}$$

Din valorile k_b , rezultă că aminele alifatice sunt baze mai tari decât amoniacul. Cauza o constituie radicalul alchil respingător de electroni σ (efect $+I_s$), care mărește densitatea de electroni la atomul de azot.

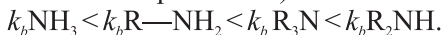
Tabelul 2.10

Valorile constantelor de bazicitate, k_b , pentru NH_3 și amine

Formula compusului	k_b (mol/L) $t = 25^\circ C$
NH_3	$2 \cdot 10^{-5}$
CH_3-NH_2	$44 \cdot 10^{-5}$
$(CH_3)_2NH$	$51 \cdot 10^{-5}$
$(CH_3)_3N$	$5,9 \cdot 10^{-5}$
$(C_2H_5)_2NH$	$9,6 \cdot 10^{-4}$
$C_6H_5NH_2$	$3,8 \cdot 10^{-16}$
$(C_6H_5)_2NH$	$7,6 \cdot 10^{-14}$
$C_2H_5-NH_2$	$34 \cdot 10^{-5}$

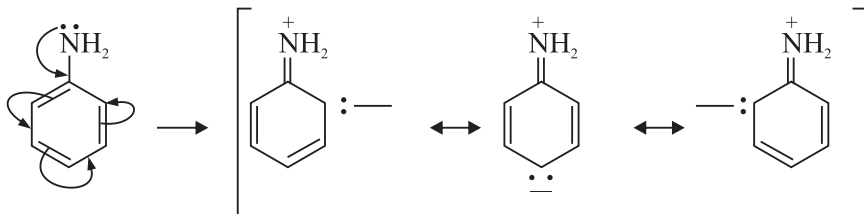
Rețineți!

În seria alifatică caracterul bazic crește de la amine primare la secundare și scade la terțiare din motive sterice (o aglomerare a substituenților la atomul de azot împiedică accesul protonului).

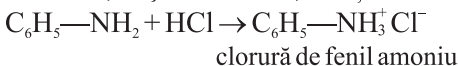


Excepție $k_b NH_3 < k_b (CH_3)_3N < k_b CH_3-NH_2 < k_b (CH_3)_2NH$.

Aminele aromatice sunt baze mult mai slabe decât amoniacul, deoarece electronii neparticipanți ai atomului de azot sunt conjugați cu electronii π ai nucleului aromatic; prin conjugare $p-\pi$ densitatea de electroni scade la atomul de azot și crește pe nucleu în pozițiile *orto* și *para*.



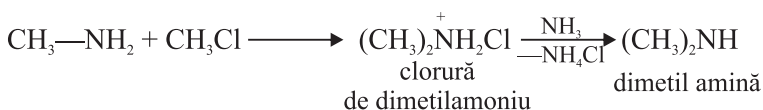
Aminele, ca și amoniacul, reacționează cu acizii, formând săruri:

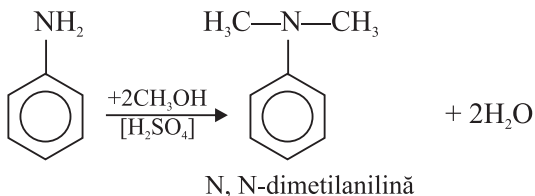
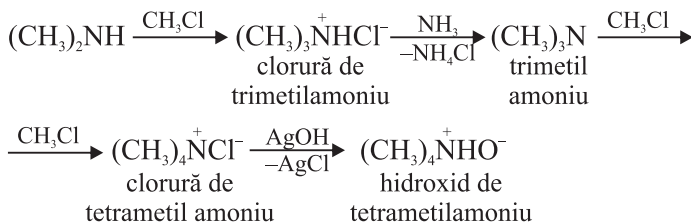


Rețineți!

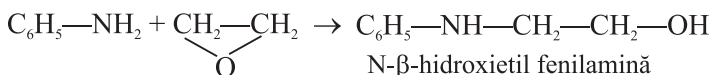
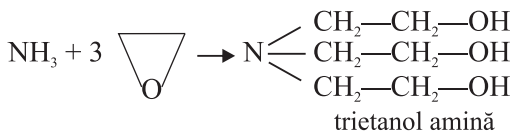
Aminele înroșesc soluția alcoolică de fenolftaleină la fel ca și amoniacul.

2. Reacția de alchilare





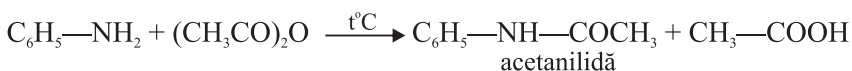
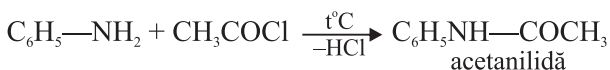
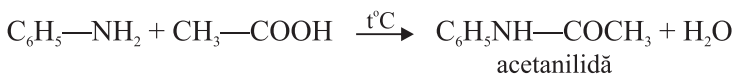
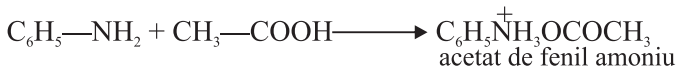
Alchilare cu oxid de etenă



3. Reacția de acilare

Opțional

Pentru acilare se folosesc cloruri acide și anhidride acide.



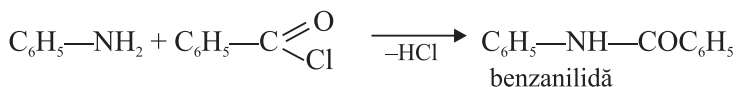
Activitate experimentală

Obținerea acetanilidei. Într-o eprubetă puneți 2 mL anilină, peste care picurați 3 mL acid acetic glacial. Încălziți amestecul atent cinci minute pe o baie de apă fierbinte. Turnați amestecul de reacție într-un pahar Berzelius ce conține 25 mL apă rece și amestecați cu o baghetă de sticlă.

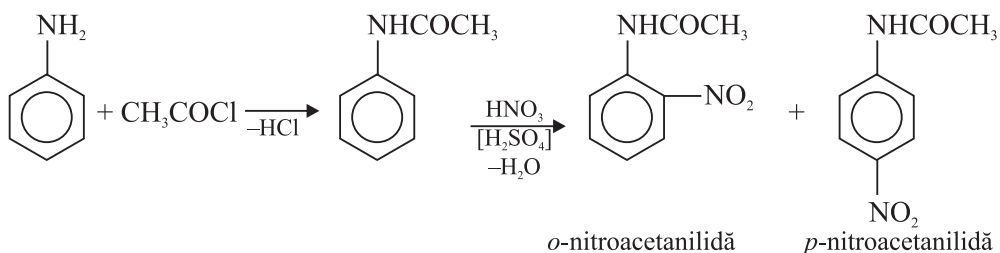
Observație

Acetanilida precipită sub forma unor foițe. Pentru purificare se recrystalizează acetanilida din apă; adăugăm cărbune animal.

Pentru benzoilare se folosește clorura de benzoil.

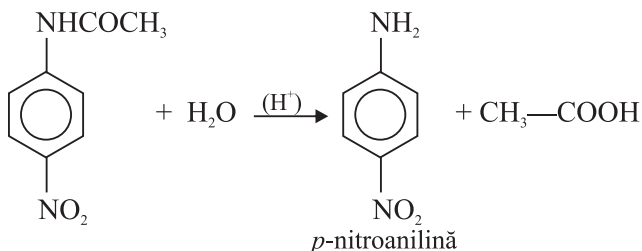


Prin acilarea aminelor la atomul de azot se obțin substanțe din clasa amidelor. Prin acilare aminele își pierd bazicitatea. Aminele acilate sunt neutre. Reacția de acilare servește la protejarea grupei amino de acțiunea unor reactivi chimici (HNO_3). Deoarece HNO_3 oxidează anilina, nitrarea anilinei se face indirect. De exemplu:



Rețineți!

Cei doi compuși se pot separa (unul este greu solubil în apă). Prin hidroliza grupării amidice se obține amina liberă.

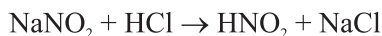


Activitate independentă

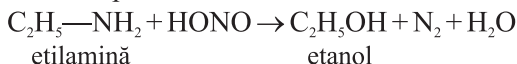
Obțineți acidul *p*-aminobenzoic (vitamina H) folosind ca materie primă organică toluenul și orice substanță anorganică.

3. Reacția cu acidul azotos

Acidul azotos este o substanță instabilă (nu există în laborator), se obține prin reacția la rece a azotitului de sodiu cu un acid mineral.



Aminele primare alifatică tratate cu acid azotos formează alcooli:

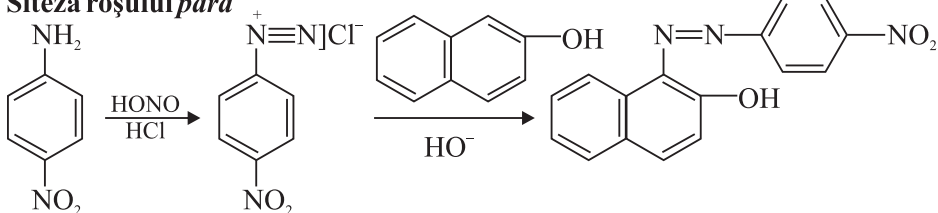


Aminele primare aromatice, la temperatură scăzută, formează săruri de diazoniu.

*Reacția de diazotare reprezintă procesul de obținere a unei sări de diazoniu dintr-o amină.



Siteza roşului *para*



Într-un pahar Berzelius de 250 mL, se dizolvă 3,5 g *p*-nitroanilină într-o soluție de 8 mL acid clorhidric concentrat și 8 mL apă. Dacă este necesar se încălzește ușor. Se răcește pe o baie de gheață la 0–5 °C. Se diazotează picurând o soluție de 2 g azotit de sodiu în 10 mL apă, agitând continuu. Sfârșitul diazotării se controlează cu hârtie iodoamidonată care se colorează în albastru.

Preparați o soluție de amidon diluată de 4 – 5 ori cu apă fierbinte. În 100 mL, soluție obținută, după răcire, adăugați 0,2 g iodură de potasiu. Impregnați hârtia de filtru cu amestecul obținut.

B. Cuplarea sării de diazoniu, prepararea roșului *para**

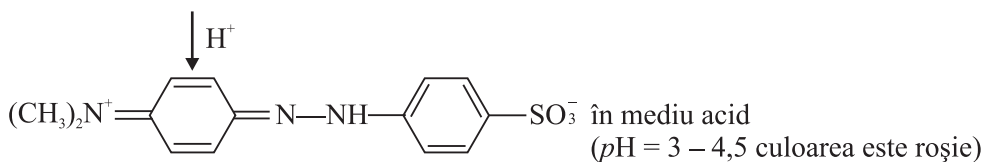
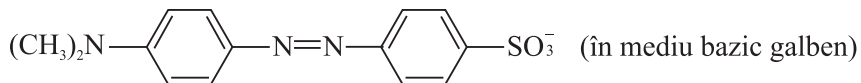
Turnați soluția sării de diazoniu încet, sub agitare continuă, cu o baghetă de sticlă, peste o soluție rece, alcalină, obținută din 3,6 g β -naftol, dizolvat în 50 mL hidroxid de sodiu de concentrație 5%.

Se formează un precipitat roșu, voluminos. Precipitatul se lasă să stea în baia de gheață 15 minute, după care se filtrează la vid.

Se obțin circa 6 g colorant.

Știați că...?

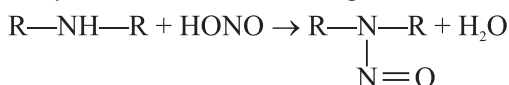
... metiloranjul este un colorant azoic folosit ca indicator acido-bazic?



Schimbarea de culoare (virajul) se datorează modificării structurii.

Dacă vrei să știi mai mult!

Aminele secundare reacționează cu acidul azotos, formând nitrozoamine, combinații în care se formează o legătură azot – azot.



Nitrozoaminele sunt substanțe cancerigene pentru animale. Ele se formează în organism, prin nitrozarea unor componente ale alimentației.

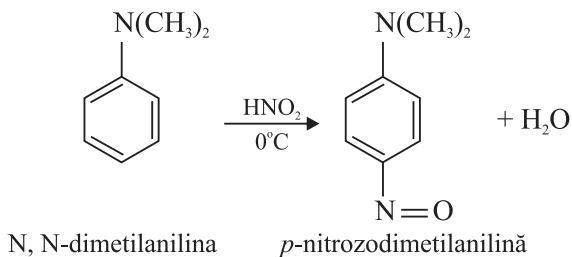
Acidul azotos rezultă prin reducerea enzimatică a azotaților conținuți în vegetale, ca spanacul și sfecla.

Observație!

Azotitul de sodiu este utilizat în calitate de conservant alimentar.

S-a dovedit însă, că datorită acidității din stomac, acesta este transformat în acid azotos care nitrozează aminele secundare.

Aminele terțiare care conțin un rest aromatic se nitrozează la nucleu în prezența acidului azotos. De exemplu:

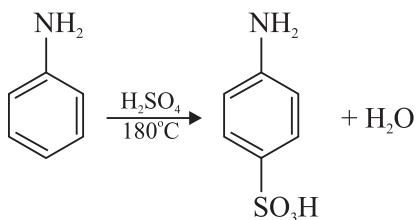


Substituenți la nucleul aromatic

Ne reamintim!

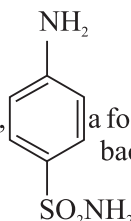
În molecula anilinei, nucleul aromatic este foarte reactiv (grupa $-\text{NH}_2$, substituent de ordinul I activează nucleul aromatic).

Prin sulfonare la 180°C, anilina dă acid sulfanilic, utilizat în industria de coloranți.



Știați că...?

... sulfamida albă, amida acidului sulfanilic, sulfamidelor utilizat în tratamentul infecțiilor



a fost primul compus din clasa bacteriene?

Utilizări

Metilamina, $\text{CH}_3\text{—NH}_2$, se găsește în multe plante și în spirtul de lemn obținut la distilarea uscată a lemnului.

Este utilizată la fabricarea adrenalinei (medicament cu rol în reglarea tensiunii arteriale).

Dietilamina, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ este folosită la fabricarea novocainei (anestezic local).

Anilina, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, se utilizează la fabricarea coloranților azoici și în industria de medicamente.

Acțiune biologică

În natură, aminele se găsesc în anumite plante. Datorită bazicității lor, acești produși naturali se numesc alcaloizi. (De exemplu: nicotina, chinina.)

Alte amine au rol fiziologic important la om și la animale.

Siteza dopaminei în cantitate insuficientă de către creier determină tulburări motorii (boala Parkinson).

Concluzii

- Aminele se clasifică în funcție de numărul atomilor de hidrogen înlocuiți cu radicali R— în molecula amoniacului în: primare, secundare și terțiare.
- Aminele inferioare sunt solubile în apă și au miros de amoniac.
- Aminele au caracter bazic; aminele alifactice sunt baze mai tari decât amoniacul.
- Aminele aromatice sunt baze mai slabe decât amoniacul.
- Aminele primare, secundare și terțiare se alchilează cu derivați halogenați.
- Aminele primare și secundare se pot acila cu acizi carboxilici, cloruri acide și anhidride acide.
- Prin acilare, aminele își pierd bazicitatea.
- Aminele acilate sunt amide substituie la atomul de azot.
- Aminele aromatice se diazotează cu acid azotos.
- Sărurile de diazoniu se cuplează cu amine aromatice și fenoli.
- Aminele sunt în general toxice.

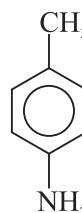
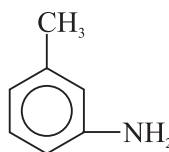
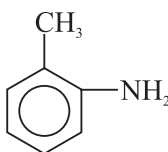
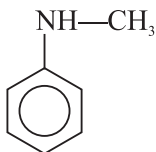
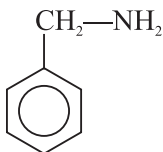
Alcătuiești un referat cu tema: Asemănări și deosebiri între: $\text{C}_2\text{H}_5\text{—NH}_2$ și $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH}_2$.

PROBLEME REZOLVATE

1. Câți moli de clorură de metil sunt necesari pentru alchilarea totală a 2,5 moli amestec echimolecular de amine cu formula moleculară C_7H_9N ?

Rezolvare

$$NE_{C_7H_9N} = \frac{2 \cdot 7 + 2 - 9 + 1}{2} = 4$$



5 amine izomere $\Rightarrow 5x = 2,5$; $x = 0,5$ moli

4 amine primare $\Rightarrow 2$ moli amine primare

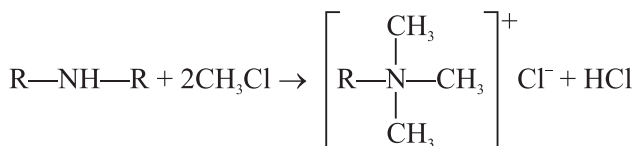


1 mol amină primară consumă 3 moli CH_3Cl

2 moli x

$x = 6$ moli CH_3Cl

1 amină secundară $\Rightarrow 0,5$ moli amină secundară



1 mol amină secundară 2 moli CH_3Cl

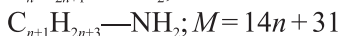
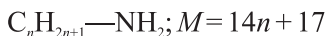
0,5 moli y

$z = 1$ mol CH_3Cl

n total $CH_3Cl = 6 + 1 = 7$ moli

2. Un amestec echimolecular de două amine primare alifatică cu catenă saturată, omoloage, cu procentul de azot de 26,92% este supus acilării cu CH_3COCl și rezultă 94 g amestec acilat. Determinați omologul inferior și procentul de masă în care se află în amestecul final acilat.

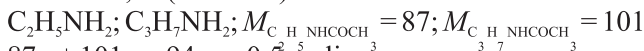
Rezolvare



100 g amestec 26,92 g N

$28n + 48$ 28

$$2800 = 26,92(28n + 48) \rightarrow n = 2$$

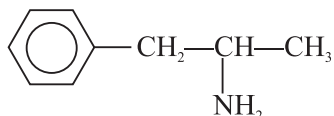


$87x + 101x = 94$; $x = 0,5$ moli

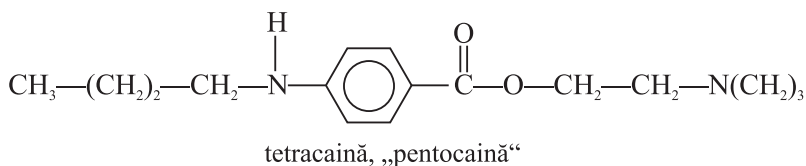
94 g amestec 43,5 g $C_2H_5NHCOCH_3$

100 $p = 46,28\%$

3. β -fenilizopropilamina (amfetamina sau benzedrina) și 4-(N-butil)-amino-benzoatul de β -N, N-dimetilaminoetil (tetracaină sau pentocaină) sunt amândouă insolubile în apă, dar sunt solubile în HCl 5%. Totuși, după reacția cu anhidridă acetică, numai unul din acești compuși rămâne solubil în HCl 5%. Explicați de ce.

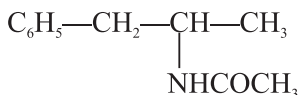


amfetamină, „benzedrină“

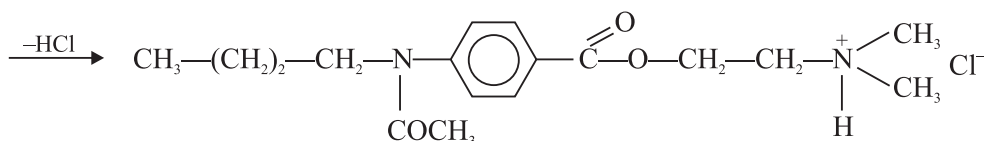
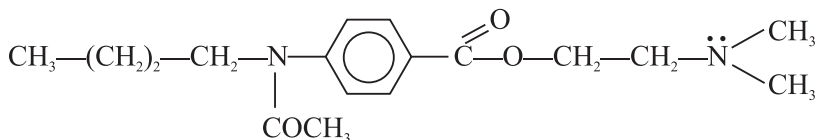


Rezolvare

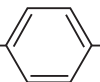
Amfetamina formează o amidă neutră, insolubilă în HCl:



Tetracaina conține o grupare amină terțiară, care nu formează o amidă, dar rămâne bazică.



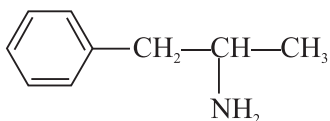
PROBLEME PROPUSE

1. *Para*-aminofenolul este folosit ca revelator fotografic și la colorarea blănurilor; formula plană este: HO——NH₂

Scrieți ecuațiile reacțiilor de obținere a *p*-aminofenolului pornind de la benzen.

Precizați ordinul fiecărui substituent grefat pe nucleul benzenic.

2. Amfetamina are efect stimulator psihomotor. Formula plană a amfetaminei este:

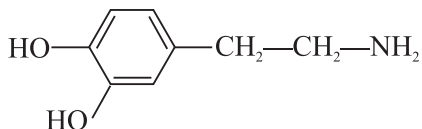


Notați denumirea rațională a amfetaminei.

Scrieți ecuațiile reacțiilor amfetaminei cu:

a) $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$; b) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$; c) oxid de etenă.

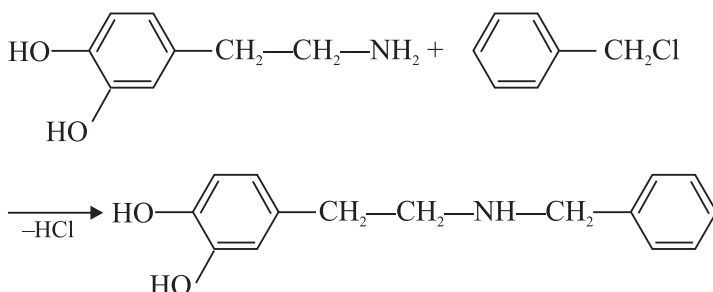
3. Dopamina, care produce stimularea inimii și vasodilatație, are formula plană:



Notați denumirile grupelor funcționale pe care le recunoașteți în formula dopaminei.

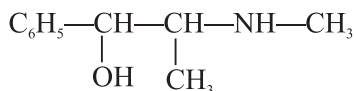
Scrieți pentru fiecare grupă funcțională ecuația câte unei reacții chimice.

Ecuația reacției dintre dopamină și clorura de benzil este:



Calculați masa (g) de produs de reacție care se obține din 2, 5 moli clorură de benzil, randamentul reacției fiind de 80%.

4. Efedrina este un bun vasodilatator și excitant al SNC. Aceasta are formula:



Identificați grupele funcționale din efedrină.

Scrieți reacția efedrinei cu clorură de metil în prezența AlCl_3 și în absența AlCl_3 .

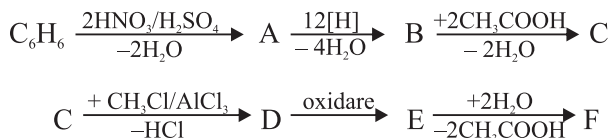
Scrieți o reacție prin care să se evidențieze caracterul bazic al efedrinei.

TEST DE EVALUARE

Alegeți răspunsul corect!

1. O monoamină conține 19,178% N și 15,068% H. Care este formula moleculară și câte amine izomere corespund acestei formule?

2. Se dă schema:



Scrieți structurile compuşilor A, B, C, D, E și F din schema de reacție.

3. Se alchilează amoniacul cu clorură de benzil obținându-se 1092 g amestec de amine primare, secundare și terțiare în raport molar 3 / 1 / 2. Raportul molar amoniac / clorură de benzil înainte de reacție a fost:

A. 1 / 2; B. 2 / 3; C. 3 / 2; D. 6 / 11; E. 11 / 7.

4. Nu pot fi obținute prin reacții de alchilare a amoniacului:

- A. alilamina;
- B. ciclohexilamina;
- C. trietanolamina;
- D. difenilamina;
- E. fenilamina.

5. Compuși care prin reducere formează aceeași amină sunt:

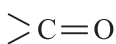
- A. N-benzoil-acetamida;
- B. N-benzoil-etil-amina;
- C. produsul de condensare (cu eliminare de apă) a benzilaminei cu acetaldehida;
- D. benzanilida.

COMPUȘI CARBONILICI*

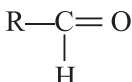
Noțiuni fundamentale

- nomenclatură și clasificare
- izomerie, structură
- reacții de adiție
- reacții de condensare
- reacții de oxidare

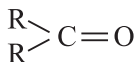
Aldehidele și cetonale sunt compuși organici care conțin în moleculă una sau mai multe grupe carbonil ($>C=O$).



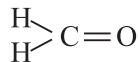
grupă carbonil



aldehidă

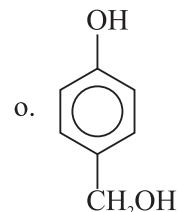
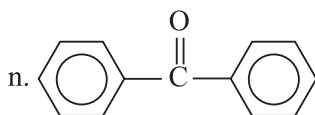
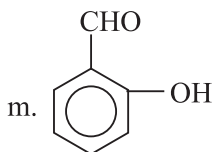
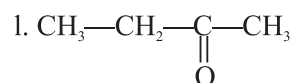
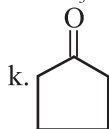
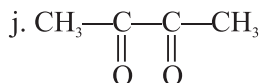
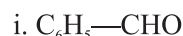
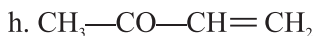
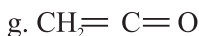
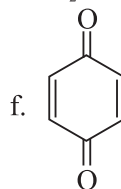
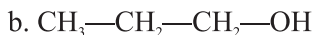
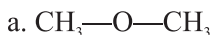


cetonă



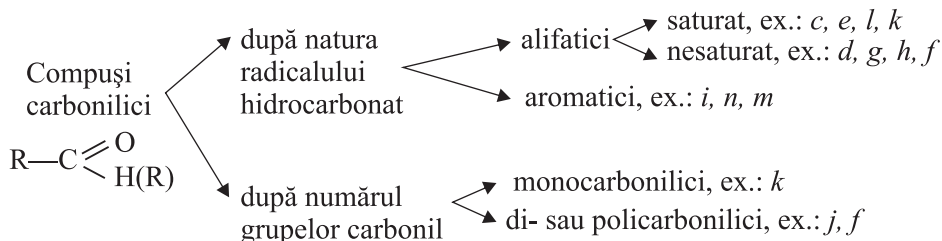
aldehidă formică

- Analizați structura compușilor organici de mai jos și identificați aldehidele și cetonale:



Clasificare

Proprietățile compușilor carbonilici sunt determinate de grupa carbonil și de natura radicalilor hidrocarbonați care se leagă de aceasta.



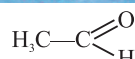
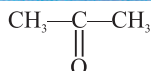
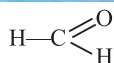
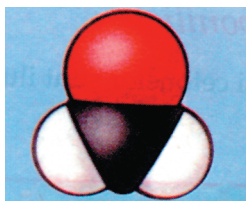
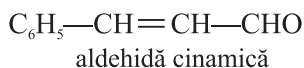
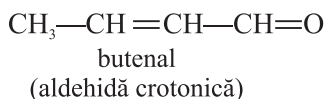
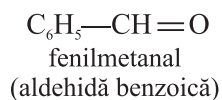
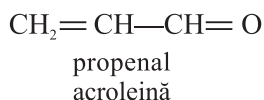
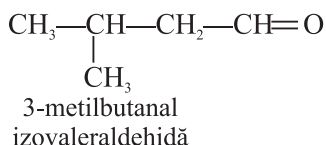
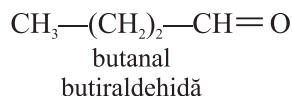
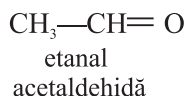
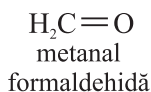


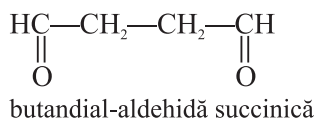
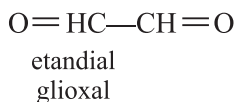
Fig. 2.21. Modele compacte: aldehydă formică, acetonă, acetaldehidă

Nomenclatură

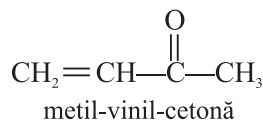
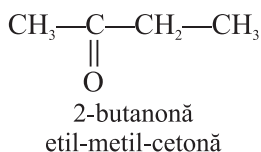
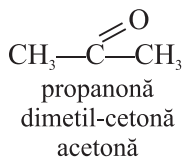
Numele alidelor se formează fie prin adăugarea sufixului *-al* la numele hidrocarburi de la care provine, fie prin adăugarea sufixului aldehydă la rădăcina acidului corespunzător.

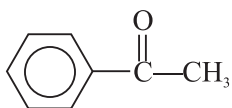


Dialdehidele se denumesc prin adăugarea sufixului *-dial* la numele hidrocarburi corespunzătoare:

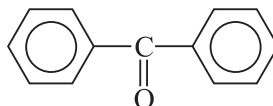


Numele cetonelor se formează din numele hidrocarburi de la care provin la care se adaugă sufixul *-onă* sau se denumesc cei doi radicali ai moleculei și se adaugă cuvântul cetonă.





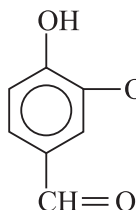
fenil-metil-cetonă
acetofenonă



difenil-cetonă
benzofenonă

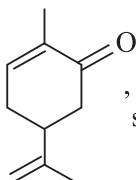
Știați că...?

... unii compuși naturali cum sunt:



vanilina, principiul parfumat

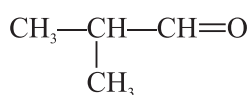
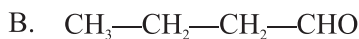
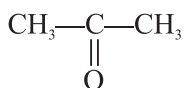
al vaniliei, carvona,
iasomie) conțin în



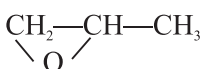
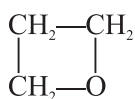
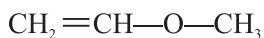
, din uleiul de chimen și mărar, jasmona (din uleiul de
structura lor grupa carbonil?

Izomerie

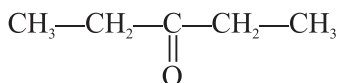
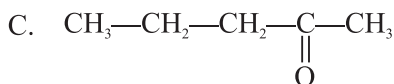
Analizați fiecare secvență din exemplele indicate mai jos și completați spațiile
libere după modelul dat.



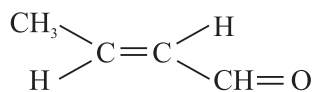
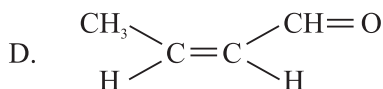
izomeri ...



izomeri de funcțiune



izomeri ...



izomeri ...

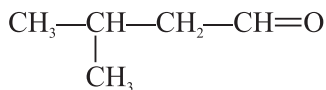
Rețineți!

Aldehidele și cetonile saturate sunt izomeri de funcțiune cu alcoolii ciclici, alcoolii nesaturați, eterii ciclici și eterii nesaturați.

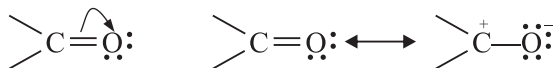
Structura grupei carbonil



Fig. 2.22



Grupa funcțională carbonil conține o legătură dublă între atomul de carbon și atomul de oxigen.



Datorită electronegativității mai mari a oxigenului, perechea de electroni π este deplasată spre acesta. Din această cauză, moleculele aldehydelor și cetonelor sunt polare și între ele se exercită forțe van der Waals de dispersie și dipol-dipol.

Compușii carbonilici au caracter nesaturat și dau preferențial reacții de adiție la grupa carbonil.

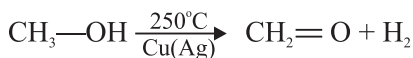
Opțional

Metode de preparare

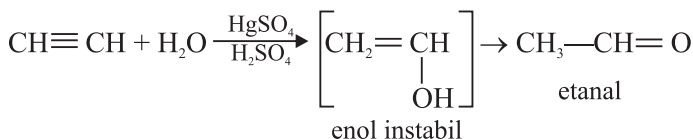
Nereamintim!

Aldehydele și cetonile se formează prin:

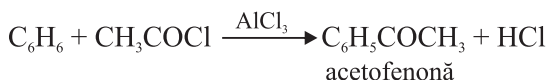
– oxidarea hidrocarburilor și a alcoolilor:



– adiția apei la alchine (reacția Kucero):



– acilarea benzenului cu cloruri sau anhidride acide:



– prin hidroliza bazică a derivaților dihalogenați geminali:



Activitate independentă

Scrieți structura alchenelor care la oxidare cu $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ și H_2SO_4 sau ozon formează:

- 1 mol acetonă și 1 mol acid acetic;
- 2 moli de 2-butanonă;
- 2, 7-octandionă.

Proprietăți fizice

Principalele proprietăți ale aldehydelor și cetonelor sunt ilustrate în tabelul următor:

Tabelul 2.11

Compuși carbonilici Proprietăți	Aldehyde	Cetone
Stare de agregare	CH ₂ O este gaz; termenii mijlocii sunt lichizi, ceilalți sunt solizi	Acetona este lichid volatil Termenii următori sunt lichizi și solizi
Solubilitate	CH ₂ O, CH ₃ —CHO sunt miscibili cu apa în orice proporție. Soluția apoasă de aldehydă formică 30-40% este cunoscută sub numele de formol folosit la conservarea preparatelor anatomice. C ₆ H ₅ CHO este puțin solubilă în apă. Toate aldehydele sunt solubile în alcoolii și eteri.	Acetona este miscibilă cu apa în orice proporție. Cetonele sunt solubile în alcoolii și eteri. Acetona este un foarte bun solvent în industria de lacuri și vopsele.
Miros	Aldehyda formică are miros puternic și sufocant. Acetaldehyda are miros de mere verzi. Benzaldehyda are miros de migdale amare. Aldehyda cinamică are miros de scorțișoară.	Acetona are un miros aromat. Acetofenona și benzofenona sunt lacrimogene.
Temperatura de fierbere	Aldehydele și cetonele au puncte de fierbere inferioare alcoolilor din care provin.	

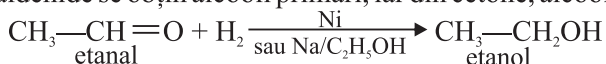
Proprietăți chimice

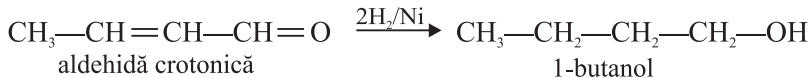
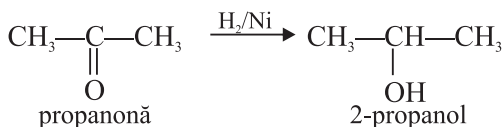
Grupa carbonil are o mare reactivitate chimică, ceea ce face ca aldehidele și cetonile să fie utilizate în numeroase sinteze organice. Reacțiile compușilor carbonilici pot fi grupate astfel:

- reacții comune aldehydelor și cetonelor:
 - reacții de adiție
 - reacții de condensare
- reacții specifice aldehydelor
 - reacții de oxidare
- reacții de recunoaștere

Reactii comune aldehydelor și cetonelor

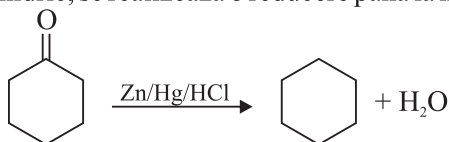
*Adiția hidrogenului la compușii carbonilici duce la formare de alcooli. Astfel, din aldehide se obțin alcooli primari, iar din cetone, alcooli secundari.





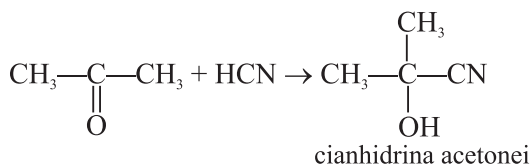
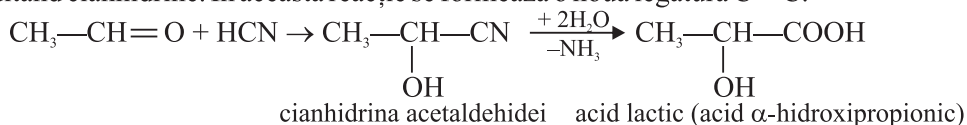
În procedeele moderne, grupa carbonil se reduce cu hidrură de litiu-aluminiu (LiAlH_4 , alanat de litiu) în eter, sau borohidruă de sodiu (NaBH_4) în alcool etilic.

Prin reducere Clemensen cu hidrogen obținut din amalgam de zinc și acid clorhidric, se realizează o reducere până la hidrocarbura saturată.



Opțional

Adiția hidracizilor Acidul cianhidric, HCN , se adăunează la grupa carbonil, rezultând cianhidrine. În această reacție se formează o nouă legătură $\text{C}-\text{C}$.

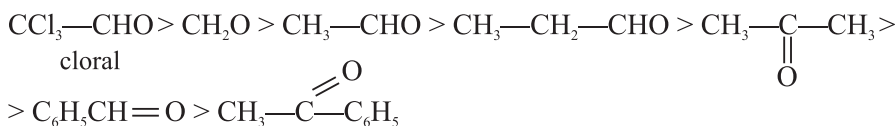


Știați că...?

... acidul lactic se găsește în produsele de fermentație: lapte acru, iaurt, murături, varză acră?

Rețineți!

Reactivitatea grupei carbonil în reacția de adiție scade în ordinea:



Condensarea compușilor carbonilici

Aldehidele și cetonele se pot condensa între ele sau cu alți compuși organici.

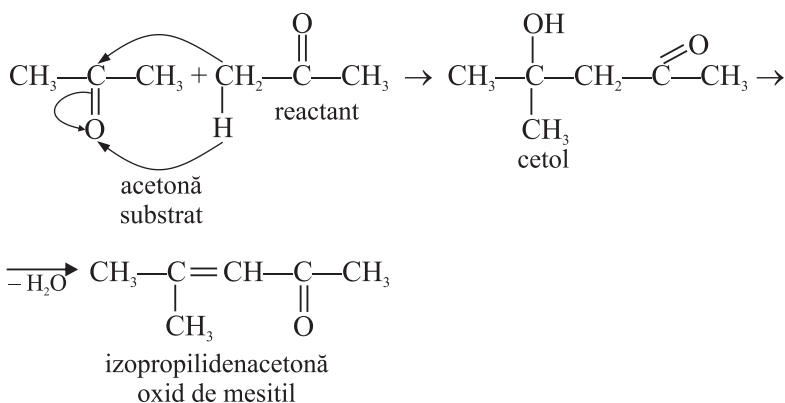
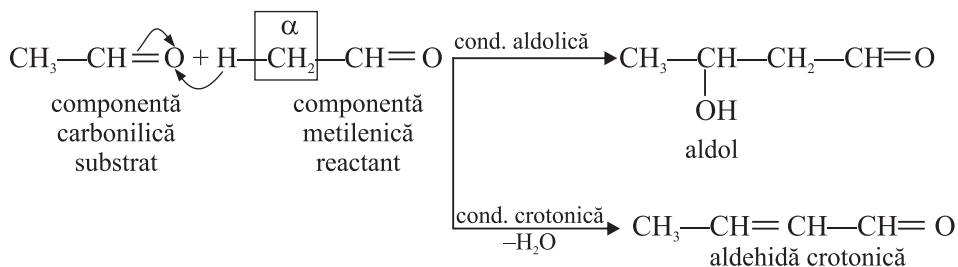
a. Condensarea compușilor carbonilici între ei*

Aldehidele și cetonele participă la două tipuri de reacții de condensare, denumite după natura produsului obținut:

– condensarea aldolică, reacție de adiție în urma căreia se obține un aldol (β -hidroxialdehidă) sau un cetol (β -hidroxocetonă);

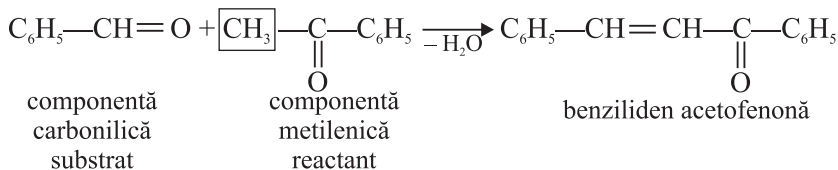
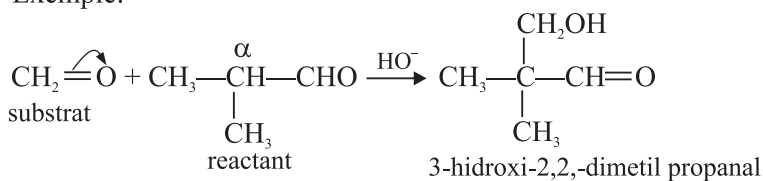
– condensare crotonică, reacție de eliminare de apă din molecula unui aldol sau cetol, obținându-se un compus α - β -nesaturat.

În prezența catalizatorilor acizi sau bazici, acetaldehida dă următoarele reacții:



Unii compuși carbonilici, ca de exemplu formaldehida și benzaldehida, pot fi numai componente carbonilice, deoarece nu au grupări CH, CH₂, CH₃, active, vecine grupei carbonil.

Exemple:

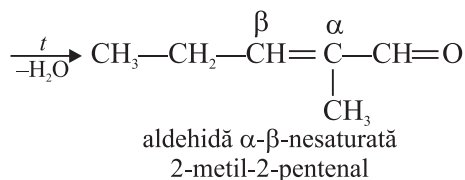
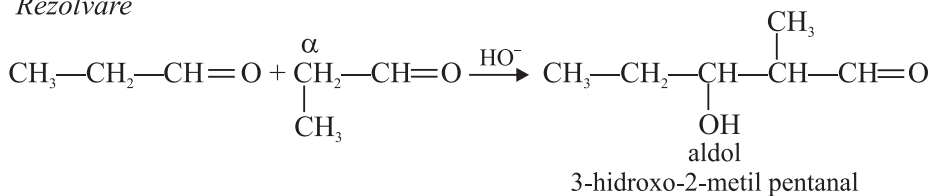


Activitate independentă

Scrieți produșii condensării aldolice și crotonice între:

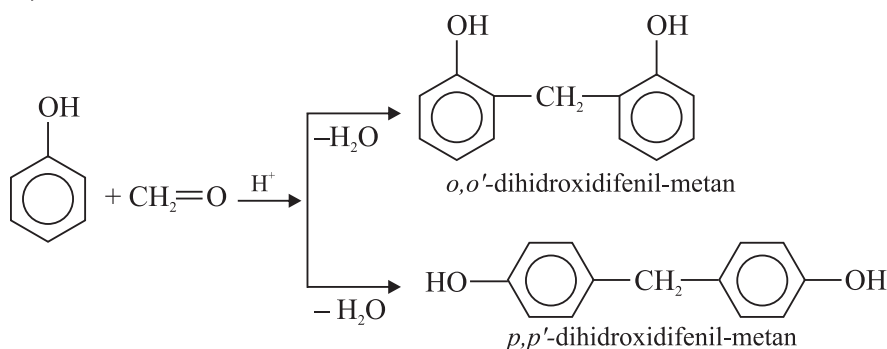


Rezolvare



b. Condensarea compușilor carbonilici cu fenol*

În mediu acid, condensarea fenolului cu aldehida formică conduce mai întâi, la derivați hidroxicilici ai difenil metanului.

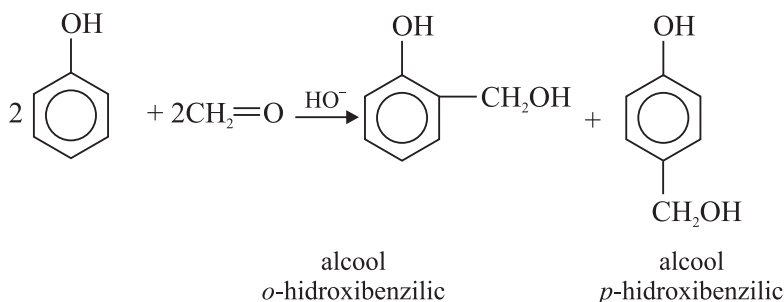


Acești intermediari, în continuare se condensează între ei în pozițiile *orto* și *para* ale nucleului benzenic, formând un produs macromolecular cu structură filiformă, numit **novolac**.

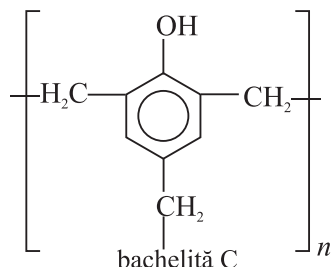
Acesta este o substanță solidă, termoplastică cu punct de înmuiere 90 – 120°C, solubilă în alcool.

Soluția alcoolică de novolac este folosită ca vopsea anticorosivă, ca lac electroizolant și de impregnare.

În mediu bazic, la rece, în soluția apoasă, condensarea fenolului cu aldehida formică conduce la alcooli hidroxibenzilici.



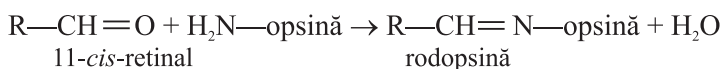
Prin încălzire până la temperatura de 150°C, se obține un produs numit **rezită** sau **bachelită C**. Bachelita C are structură tridimensională, este termorigidă și insolubilă în solvenți. Producții rezultați prin procesul de policondensare a fenolului cu aldehida formică sunt numiți fenoplaste. Din fenoplaste se fabrică, prin presare la cald, numeroase obiecte folosite în electrotehnică ca materiale izolante.



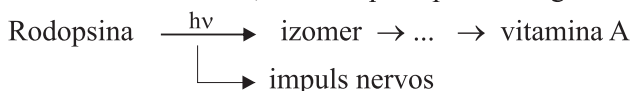
Rășinile bachelitice pot fi prelucrate și prin turnare în forme în stare topită.

Știați că...?

...în procesul vederii are loc condensarea dintr-o aldehydă (11-*cis*-retinal) și grupa amino a unei proteine (opsina).



Rodopsina absoarbe lumina din domeniul vizibil și se izomerizează. Această modificare a geometriei moleculei de rodopsină este însoțită de transmiterea unui impuls electric către creier, care este perceput cu imagine vizuală.



Regenerarea rodopsinei din vitamina A se realizează enzimatic, în ficat.

Formaldehida, formată în organism prin metabolizarea metanolului, reacționează mai ușor cu grupa amino din opsină sau enzime (proteine), de aceea, apare orbirea. În cantitate mai mare formaldehida provoacă moartea, prin distrugerea funcțiilor vitale ale enzimelor.

Întrebuințări

Formaldehida este un gaz cu miros înțepător; se utilizează sub formă de soluție apoasă de concentrație 35–40% (formol) la conservarea preparatelor anatomice.

Principala ei utilizare este fabricarea rășinilor fenol-formaldehidice, a unor coloranți, medicamente și rășinilor ureo-formaldehidice.

Acetona este un lichid incolor, volatil, cu miros plăcut, solubil în apă. Se folosește ca dizolvant pentru acetilenă, lacuri, vopsele și materie primă la fabricarea unor produse farmaceutice și a sticlei organice (plexi).

Concluzii

- Compușii carbonilici conțin în moleculă grupa carbonil $>\text{C}=\text{O}$.
- Denumirea aldehydelor se face prin adăugarea sufixului *-al* la numele hidrocarbunii cu același număr de atomi de carbon ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{O}$).
propanal
- Denumirea cetonelor se face prin adăugarea sufixului *-onă* la numele hidrocarbunii cu același număr de atomi de carbon ($\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_3$).
butanonă

- Datorită diferenței de electronegativitate dintre atomii de carbon și de oxigen, grupa carbonil este polară; astfel între moleculele compușilor carbonilici se exercită legături dipol-dipol.

- Termenii inferiori sunt solubili în apă.

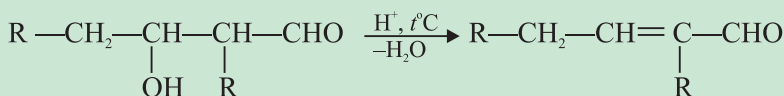
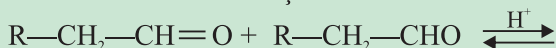
- Compușii carbonilici nu formează legături de hidrogen, deoarece nu conțin un atom de hidrogen legat de atomul de oxigen, așa cum am văzut la alcooli.

- Principalele reacții chimice ale compușilor carbonilici sunt:

- adiția hidrogenului



- condensarea aldolică și crotonică

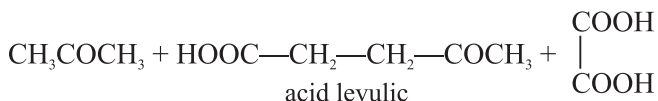
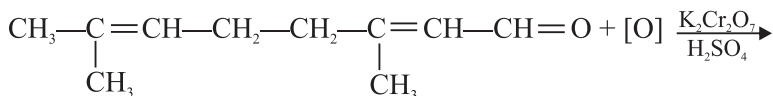


- policondensarea formalhidei cu fenol → bachelită și novolac

PROBLEME REZOLVATE

1. Citralul, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$, o aldehydă aciclică ramificată, izolat din uleiul de lămâie adăunează brom și formează $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Br}_4\text{O}$. Prin oxidare cu $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ și H_2SO_4 a unui mol de citral se obține câte un mol de acetona, CH_3COCH_3 acid levulic, $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COCH}_3$ și acid oxalic, $\text{HOOC}-\text{COOH}$. Care este structura citralului?

Rezolvare

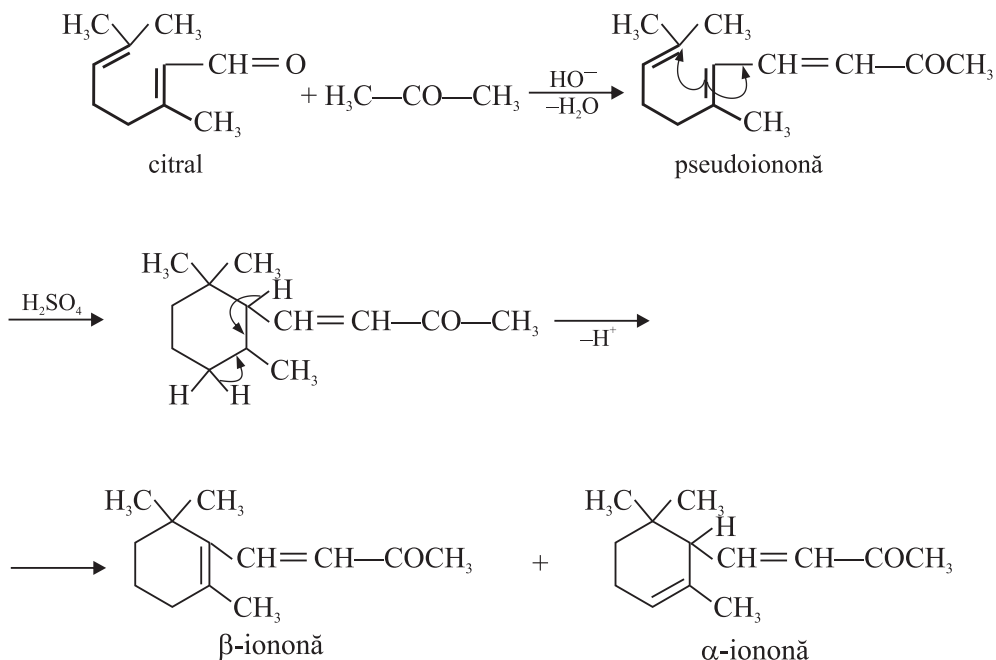


2.* Citralul formează cu acetona, în mediu slab alcalin ($\text{Ba}(\text{OH})_2$), un produs de condensare, pseudoionona, care este o cetonă. Prin încălzirea acesteia cu acid sulfuric se produce o ciclizare și rezultă α și β -iononă.

α -ionona și β -ionona au un miros de toporași și se întrebuințează la fabricarea parfumului.

Scrieți ecuațiile reacțiilor descrise în textul problemei.

Rezolvare



3. Se consideră compușii:

- A. CH3-CH3;
- B. CH3-CH2OH;
- C. CH3-CH=O;
- D. CH3-COOH.

Alegeți varianta corectă pentru fiecare dintre afirmațiile de mai jos:

a. Punctele de fierbere cresc în ordinea:

- A. $A < B < C < D$;
- B. $A < C < B < D$;
- C. $C < D < B < A$.

b. Sunt solubile în apă substanțele:

- A. B, C și D;
- B. A și C;
- C. B și D.

c. Au moleculele asociate prin punți de hidrogen:

- A. B și D;
- B. A, B, C;
- C. B.

d. Au moleculele asociate prin forțe van der Waals de dispersie:

- A. A și C;
- B. A;
- C. A și C.

Răspuns: a. B; b. A; c. A; d. B

TEST DE EVALUARE

Alegeți răspunsul corect!

1. Care dintre următorii compuși carbonilici nu poate fi componentă metilenică într-o reacție de condensare aldolică:

- A. benzaldehida; B. aldehida neopentilică (2,2-dimetil propanalul);
C. formaldehida; D. glioxalul $\begin{array}{c} \text{CHO} \\ | \\ \text{CHO} \end{array}$; E. toate răspunsurile sunt corecte.

1 punct

2. Care din următorii compuși se obțin printr-o condensare crotonică:

- A. $\text{CH}_3\text{—CH=CH—C}_6\text{H}_4\text{—CHO}$; B. $\text{CH}_3\text{—CH=CH—CH}_2\text{—CHO}$;
C. $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH=CH—CHO}$; D. $\text{C}_2\text{H}_5\text{—CH=CH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CHO}$;
E. $\text{CH}_2=\text{CH—CH}_2\text{—CHO}$.

1 punct

3. Hidrocarbura care prin ozonoliză formează benzaldehidă și glioxal în raport molar 2:1, prin oxidare în soluție acidă de permanganat de potasiu în exces formează:

- A. acid benzoic și acid oxalic; B. acetofenonă și acid oxalic;
C. acid benzoic, dioxid de carbon și apă;
D. benzofenonă și acid formic; E. acid benzoic și acetonă.

1 punct

4. Numărul de compuși carbonilici obținuți prin condensarea aldolică a unui amestec de propanonă și butanal (se consideră și stereozomerii) este:

- A. 7; B. 8; C. 9; D. 4; E. 2.

1 punct

5. Pentru reducerea a 14,6 g amestec etanal și propanonă se consumă 6,72 L H_2 (c.n.). Procentul de etanal din amestec este:

- A. 60,27%; B. 59,13%; C. 60,38%; D. 58,15%; E. 40%.

1 punct

6. La oxidarea unui mol de alchenă prin care se formează acetofenonă și benzofenonă se consumă un volum de soluție acidă de permanganat de potasiu 2 M de:

- A. 0,2 L; B. 0,8 L; C. 0,4 L; D. 0,6 L; E. 1 L.

1 punct

7. Numărul izomerilor cu formula $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO—C}_4\text{H}_9$ care se obțin în urma unei reacții Friedel-Crafts dintre benzen și o clorură acidă (se consideră și stereoizomerii) este:

- A. 3; B. 4; C. 5; D. 6; E. 8.

1 punct

8. Cantitatea de etanal obținută din 448 m³ acetilenă (c. n) de puritate 80% la un randament de 75% este:

- A. 540 kg; B. 582 kg; C. 528 kg; D. 563 kg; E. 536 kg.

1 punct

9. Aldehida cinamică se obține prin condensarea benzaldehidei cu:

- A. etanal; B. metanal; C. propanal; D. propanonă; E. propenal.

1 punct

1 punct din oficiu

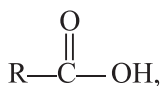
ACIZI CARBOXILICI

Generalități

Acizii carboxilici sunt substanțe organice care conțin în molecula lor

grupa funcțională carboxil $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—OH}$,
legată de un radical de hidrocarbură.

Formulă generală



sau $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ pentru acizii saturați.

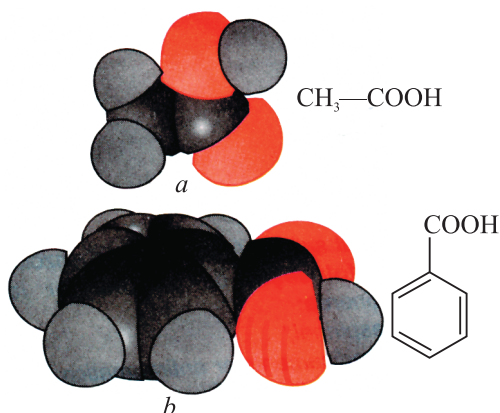


Fig. 2.23. Modele compacte ale moleculelor de:
a. acid acetic; b. acid benzoic

Nomenclatură

Numele acizilor carboxilici se formează prin adăugarea sufixului *-oic* (vezi tabel) la numele hidrocarburii corespunzătoare. Adesea se folosesc și alte denumiri legate de substanțele naturale din care au fost extrași. De exemplu:

Tabelul 2.12

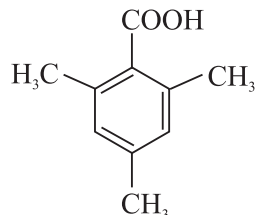
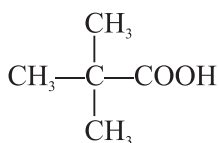
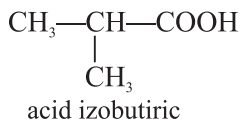
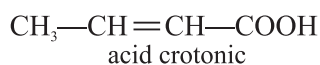
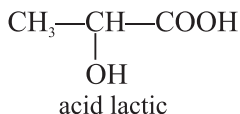
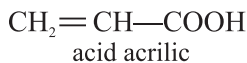
Denumirea unor acizi carboxilici

Formula și denumirea hidrocarburii	Formula acidului monocarboxilic	Denumirea IUPAC	Denumirea uzuală
CH_4 , metan	$\text{H—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—OH}$	acid metanoic	acid formic
$\text{CH}_3\text{—CH}_3$, etan	$\text{CH}_3\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—OH}$	acid etanoic	acid acetic
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_3$, propan	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—OH}$	acid propanoic	acid propionic
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$, butan	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—OH}$	acid butanoic	acid butiric
$\text{CH}_3\text{—}(\text{CH}_2)_{14}\text{—CH}_3$, hexadecan	$\text{CH}_3\text{—}(\text{CH}_2)_{14}\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—OH}$	acid hexadecanoic	acid palmitic
$\text{CH}_3\text{—}(\text{CH}_2)_{16}\text{—CH}_3$, octadecan	$\text{CH}_3\text{—}(\text{CH}_2)_{16}\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—OH}$	acid octadecanoic	acid stearic
$\begin{array}{l} \text{CH=CH—}(\text{CH}_2)_7\text{—CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_2)_7\text{—CH}_3 \\ \text{9-octadecenă} \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{CH=CH—}(\text{CH}_2)_7\text{—CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_2)_7\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—OH} \end{array}$	acid 9 – octadecenoic	acid oleic

Clasificare

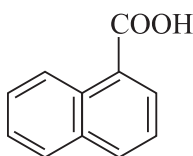
După numărul grupelor carboxil acizii sunt:

• monocarboxilici:

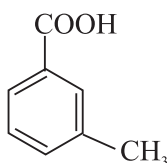


acid mesitoic

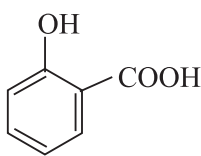
acid trimetilacetic (acid pivalic)



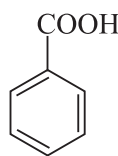
acid α -naftoic



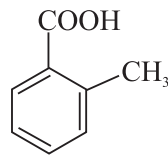
acid *m*-toluic



acid salicilic

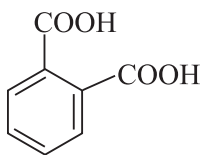
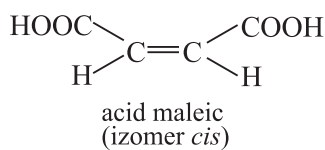
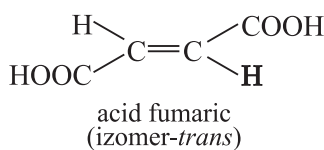
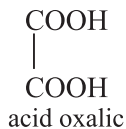
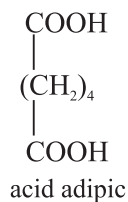
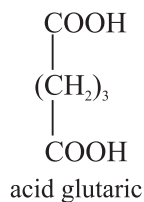
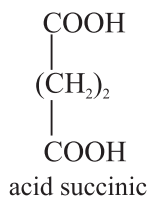
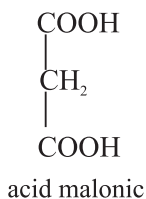
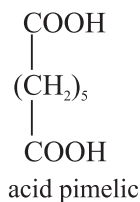


acid benzoic

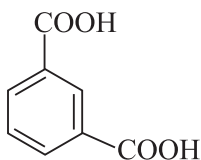


acid *o*-toluic

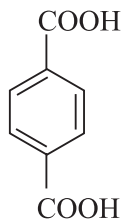
• policarboxilici



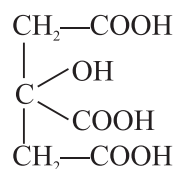
acid italic



acid izoiftalic



acid tereftalic

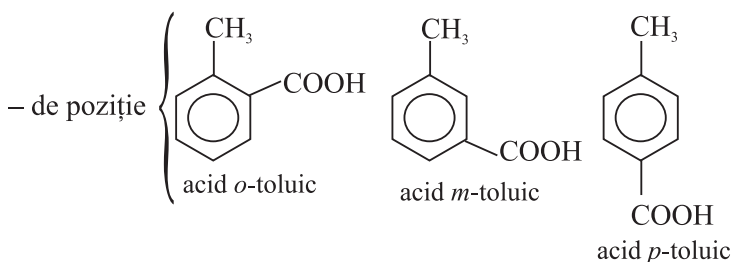
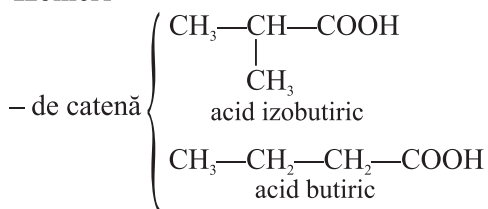


acid citric

Răspundeți!

- Cum se pot clasifica acizii carboxilici după natura radicalului de hidrocarbură?

Izomeri



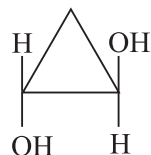
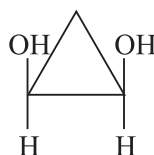
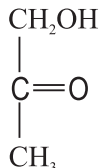
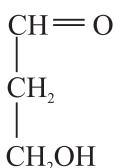
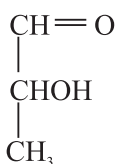
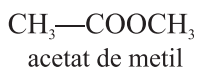
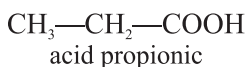
– izomeri de funcțiune:

Acizii carboxilici sunt izomeri de funcțiune cu esterii, hidroxialdehidele, hidroxiketonele, cu diolii ciclici saturați și diolii nesaturați.

Activitate independentă

- Câte substanțe izomere se pot scrie pentru formula moleculară $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$?

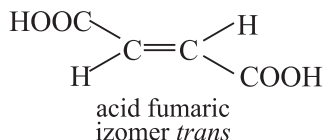
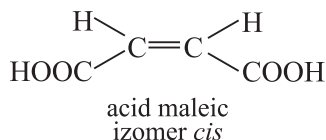
Rezolvare



2-hidroxiopropanal 3-hidroxiopropanal 1-hidroxiopropanonă

1,2-propandiol *cis* și *trans*

– izomeri geometrici



Proprietăți fizice

Acizii monocarboxilici inferiori sunt lichizi; termenii superiori, acizii aromatici și acizii dicarboxilici sunt solizi. Acizii monocarboxilici saturați prezintă o alternanță a punctelor de topire (vezi reprezentarea grafică); acizii cu număr par de atomi de carbon au puncte de topire mai ridicate decât vecinii lor cu număr impar de atomi de carbon.

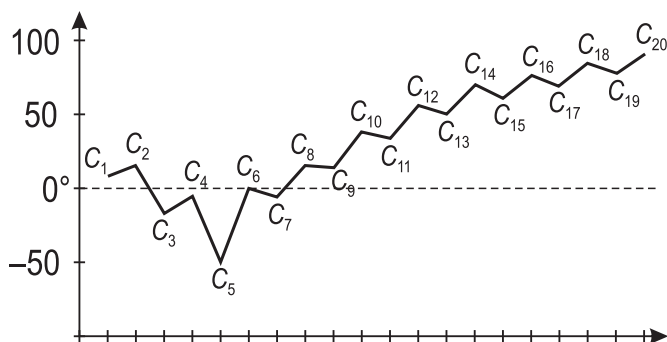


Fig. 2.24. Variația p.t. ale unor acizi monocarboxilici saturați

Acizii carboxilici au puncte de fierbere ridicate datorită asocierii moleculelor sub formă de dimeri prin punți de hidrogen.



Punctele de fierbere cresc odată cu creșterea numărului de atomi de carbon în moleculă; acizii cu catenă ramificată au puncte de fierbere mai scăzute decât izomerii lor cu catenă normală. Izomerii *cis* au puncte de fierbere mai mari decât izomerii *trans*.

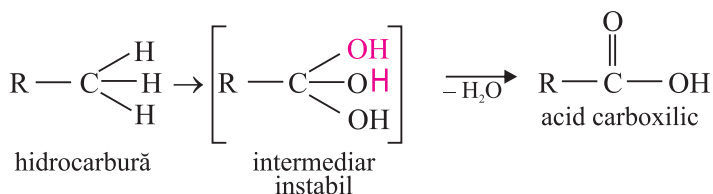
Termenii inferiori sunt solubili în apă, dar solubilitatea în apă scade cu creșterea masei moleculare. Acizii superiori sunt solubili în solvenți organici (eter, benzen, compuși halogenați).

Acizii aromatici sublimază fără descompunere.

Proprietăți chimice

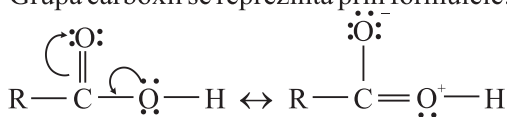
**Structură, ionizare, tărie*

Un acid carboxilic poate fi considerat ca produsul de înlocuire a celor trei atomi de hidrogen dintr-un radical —CH_3 al unei hidrocarburi, cu trei grupe —OH ; deoarece compusul obținut este foarte instabil, el pierde imediat o moleculă de apă și trece într-un acid carboxilic:



Din acest punct de vedere grupa carboxil este o grupă funcțională compusă, trivalentă.

Grupa carboxil se reprezintă prin formulele:

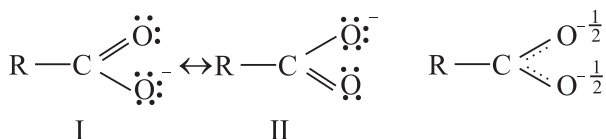


În gruparea carboxil nu există o grupă carbonil independentă și o grupă hidroxil.

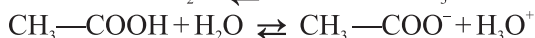
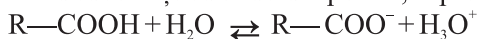
În gruparea carboxil există o conjugare internă între electronii π ai grupei $\text{C}=\text{O}$ și electronii p ai oxigenului grupei $-\text{OH}$. Ca urmare, densitatea de electroni la atomul de oxigen al grupei $-\text{OH}$ scade și protonul se desprinde ușor în comparație cu cel din alcooli.

Prin cedarea protonului rezultă ionul carboxilat cu două structuri limită.

Nici una din ele nu arată repartiția corectă a electronilor în moleculă, starea reală fiind intermediară:



Fiind substanțe cu structură polară, în prezența apei ionizează.



Echilibrul este cu atât mai deplasat spre dreapta cu cât soluția este mai diluată.

Aplicând legea acțiunii maselor în cazul acestei reacții avem:

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{R}-\text{COO}^-]}{[\text{R}-\text{COOH}][\text{H}_2\text{O}]}$$

Cum această lege este valabilă pentru soluții diluate, concentrația apei rămâne constantă și poate fi scrisă alături de constanta K .

$$K_a = K [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{R}-\text{COO}^-]}{[\text{R}-\text{COOH}]}$$

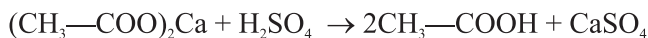
Constanta de aciditate, K_a , este independentă de concentrația soluției, dar este dependentă de temperatură. De obicei, se măsoară la 25°C .

Constanta de aciditate este o măsură a tăriei acizilor. Cu cât K_a are o valoare numerică mai mare acidul va fi mai tare.

Dacă se ține seama că $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{R}-\text{COO}^-]$ și $[\text{R}-\text{COOH}] = C_{\text{acid}}$ în cazul unei soluții concentrate:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_{\text{acid}}}; \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a C_{\text{acid}}}$$

Conform definiției, $pH = -\log[H_3O^+]$, ceea ce înseamnă că: $pH = -\log \sqrt{K_a C_{acid}}$
 Acizii carboxilici sunt acizi slabi în comparație cu H_2SO_4 , HNO_3 , $HCl(HX)$.
 De aceea, sunt puși în libertate de acești acizi.



Dacă vrei să știi mai mult!

Un sol prea bazic provoacă cloroză la măr.

Ridichile preferă un sol bazic.

Gustul acru al sucului de lămâie se datorează acidului citric din compoziția sa.

Reacții comune acizilor minerali

Experimentați!

- *Reacția cu indicatorii.*

Într-o eprubetă cu soluție de acid acetic adăugați câteva picături de soluție 1% metiloranj. Se constată că indicatorul își schimbă culoarea din portocaliu în roșu. Gustul acru se datorează ionilor hidroniu din soluția oricărui acid.

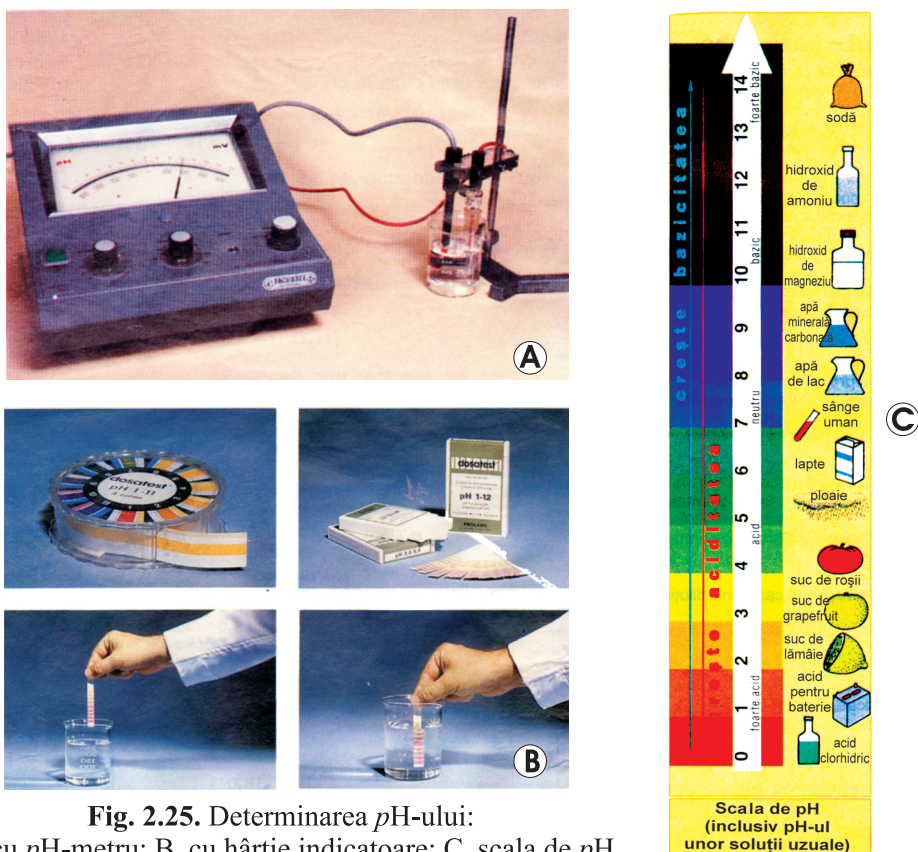
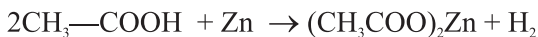


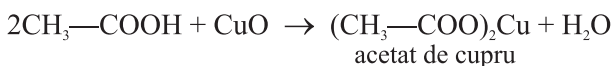
Fig. 2.25. Determinarea pH-ului:

A. cu pH-metru; B. cu hârtie indicatoare; C. scala de pH

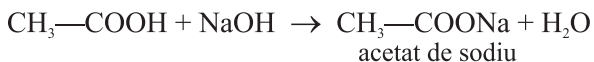
• *Reacția cu metalele**



• *Reacția cu oxizii metalelor**



• *Reacția cu bazele (reacția de neutralizare)*



• *Reacția dintre $\text{CH}_3\text{—COOH}$ și NaOH*

Tabelul 2.13

Volum de NaOH adăugat	0	2	6	10	14	18	19,5	20	20,5	22	26	30
pH	2,8	3,7	4,3	4,7	5,1	5,7	6,3	8,7	11,1	11,7	12,1	12,3

Determinarea concentrației unei soluții de acid acetic prin titrare cu NaOH 0,1 M în prezența fenolftaleinei.

Experimentați!

- Pregătiți biureta pentru titrare cu NaOH 0,1 M și aduceți-o la zero.
- Cu ajutorul cilindrului gradat măsurați 10 mL soluție acid acetic, pe care o turnați în paharul Erlenmeyer.
- Adăugați 2–3 picături de indicator.
- Realizați titrarea până la culoarea slab roz a fenolftaleinei.

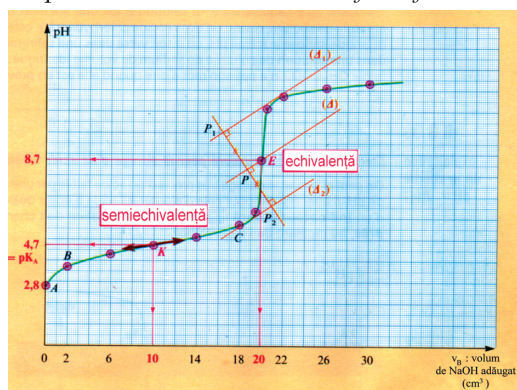


Fig. 2.26

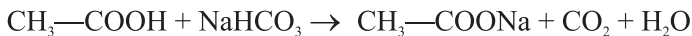
Determinați volumul de soluție de NaOH necesar neutralizării și aplicați relația:

$$C_{\text{MCH}_3\text{—COOH}} \cdot V_{\text{CH}_3\text{—COOH}} = C_{\text{MNaOH}} \cdot V_{\text{NaOHtitrat}}$$

$$C_{\text{MCH}_3\text{—COOH}} \cdot 10 = 0.1 \cdot V_{\text{NaOHtitrat}}$$

Realizați experiența în laborator.

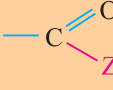
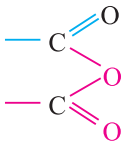
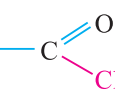
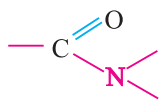
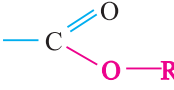
• *Reacția cu sărurile*:*



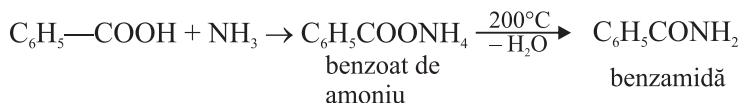
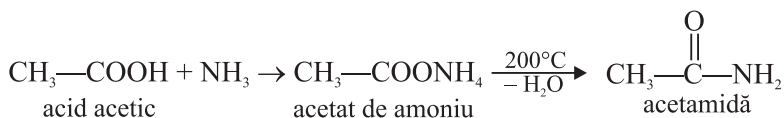
(reacție de recunoaștere a acizilor carboxilici)

• *Reacții specifice:*

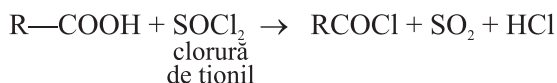
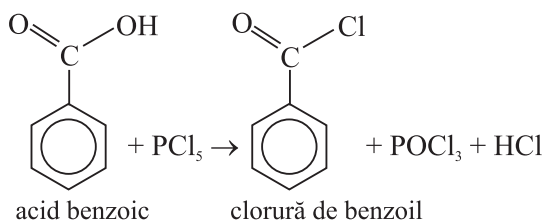
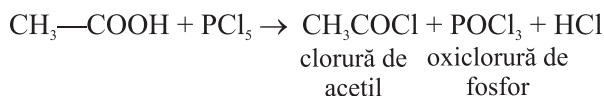
Tabelul 2.14

Grupare caracteristică 				
Numele derivaților	anhidride acide	cloruri acide	amide	esteri

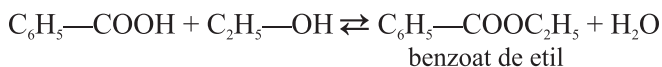
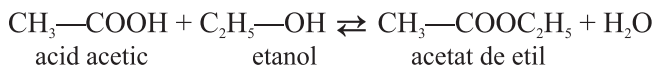
• *Reacții cu formare de amide**



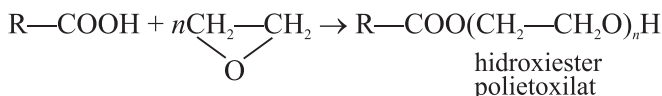
• *Reacții cu formare de cloruri acide*



• *Reacții cu formare de esteri*



• *Etoxilare acizi*



• *Reacții cu formare de anhidride acide*

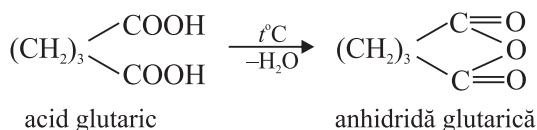
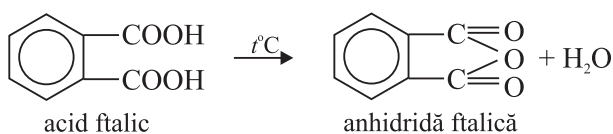
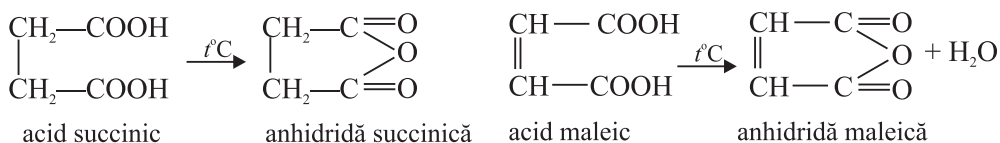
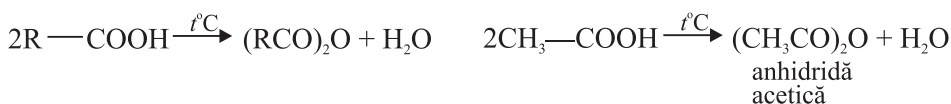


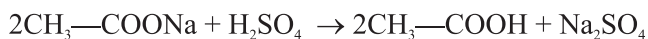
Fig. 2.27. Anhidridă glutarică

Întrebuițări

Acidul acetic se folosește la fabricarea unor coloranți, a unor medicamente (de exemplu aspirina) a fibrelor sintetice, a mătăsii artificiale, a peliculelor fotografice neinflamabile și la obținerea acetatilor.

Acetații de aluminiu și de fier sunt întrebuințați ca mordanți în boiangerie (vopsitorie). Ei au proprietatea de a hidroliza apa, formând hidroxidul de aluminiu sau de fier, care apare sub forma unui gel ce fixează culoarea pe fibre.

Soluția de acetat de aluminiu este cunoscută în medicină sub numele de apă de Burov. Acidul sulfuric atacă acetații și pune în libertate acidul acetic.



Această reacție servește la recunoașterea acetaților, prin mirosul caracteristic al acidului care se degajă. Acetoarsenitul de cupru este insecticid puternic cunoscut sub numele de „verde de Paris”.

Acidul acetic de concentrație 3 – 9%, numit oțet, se folosește în alimentație.

Acidul benzoic este folosit drept conservant, sau adaos în produsele cosmetice și farmaceutice, având un rol de împiedicare a dezvoltării bacteriilor.

Acidul butanoic se găsește în untul proaspăt sub formă de esteri ai glicerinei.

Acidul salicilic a fost extras prima dată din scoarța de salcie. Acidul salicilic este folosit ca medicament antireumatic. (Ceaiul din coajă de salcie tratează insomnia).

Acidul oxalic se găsește în spanac, măcriș și ciuperci de mușgai. Acidul oxalic se folosește în chimia analitică pentru stabilirea factorului soluției de permanganat de potasiu.

Oxalatul de amoniu este folosit pentru identificarea ionilor de calciu, Ca^{2+} .

Rețineți!

Oxalatul de Ca, $(\text{COO})_2\text{Ca}$ este insolubil în apă; el formează calculi biliari și renali.

Acidul lactic, $\text{CH}_3\text{—}\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{—COOH}$, se găsește în murături, lapte acru, varză murată.

Sarea de calciu a acidului lactic (fixează calusul în oase) se folosește în caz de fracturi.



AUXINE

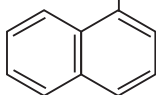
Auxinele sunt compuși naturali, fiziologic polivalenți, care în doze extrem de reduse pot determina dezvoltarea plantelor prin formarea organelor vegetative și germinative.

Prin tratamentele cu auxine este posibilă formarea fructelor fără polenizare, deci fără semințe la tomate, vinete, pepeni și struguri.

În doze mari pot menține în stare latentă mugurii pomilor; o moleculă activă de auxină trebuie să aibă:

- un inel ciclic sub formă de inel naftenic sau benzenic;
- minimum o grupare carboxil laterală;
- minimum un atom de carbon pe catena laterală între sistemul ciclic și gruparea carboxil.

Exemplu: $\text{O—CH}_2\text{—COOH}$

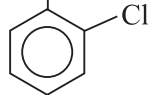


$\text{O—(CH}_2\text{)—COOH}$



auxină

$\text{O—CH}_2\text{—COOH}$



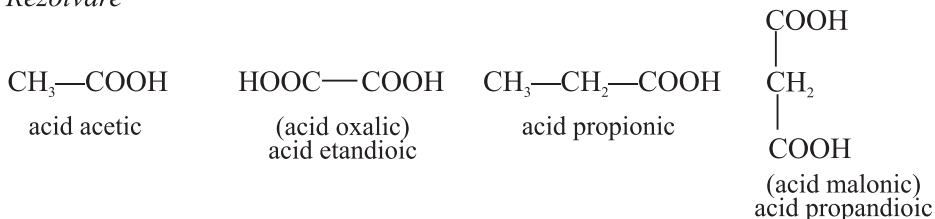
acid 2,4-dicloro
fenoxiacetic

Dacă nucleul benzoic este substituit în pozițiile *o* și *p* cu atomi de clor, compusul organic – acidul 2,4,D este folosit ca erbicid.

PROBLEME REZOLVATE

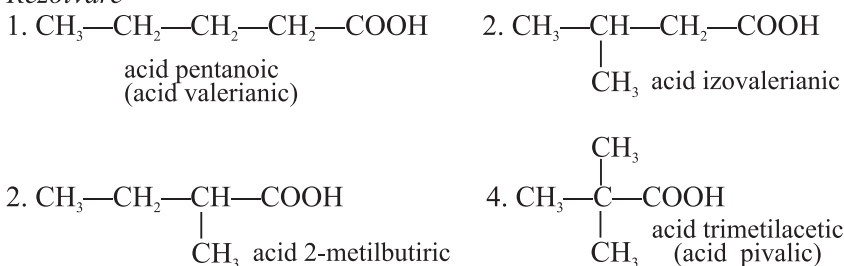
1. Scrieți structurile acizilor saturați cu 2 și 3 atomi de carbon în moleculă.

Rezolvare



2. Scrieți toți acizii izomeri cu formula $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$, în ordinea descrescătoare a K_a .

Rezolvare



3. Un acid monocarboxilic saturat care conține 40% carbon este transformat într-un ester care conține cu 14,54% mai mult carbon decât acidul.

Știind că alcoolul folosit la esterificare este aciclic, saturat, monohidroxilic, rezultă că esterul este:

A. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$; B. $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$; C. $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$.

Rezolvare

Formula generală a unui acid saturat este: $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$.

$14n + 32$ g acid $12n$ g C

100 g acid.....40 g C

$n = 2 \Rightarrow \text{CH}_3\text{—COOH}$

$\text{CH}_3\text{—COOH} + \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{—COOC}_n\text{H}_{2n+1} + \text{H}_2\text{O}$

$14n + 60$ g ester $12n + 24$ g C

100 g ester..... $40 + 14,54$ gC

$560n + 872,4 + 2400 + 203,56n = 1200n + 2400$

$436,44n = 872,4$; $n = 2 \Rightarrow \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$

Esterul este $\text{CH}_3\text{—COOC}_2\text{H}_5$ ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$).

4. O substanță organică aciclică liniară $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$ prezintă următoarele proprietăți:

a. reacționează cu NaHCO_3 cu efervescență;

b. reacționează cu 2 moli H_2 /mol de substanță în prezență de Ni;

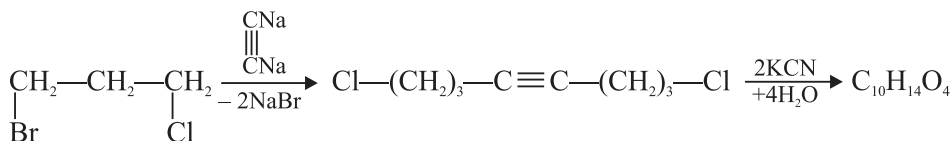
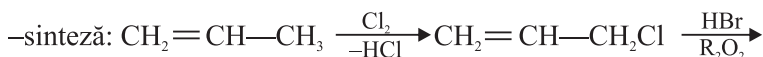
- c. nu reacționează cu NH_2OH ;
d. Prin reacție Kucerov formează un singur produs. Identificați substanța și propuneți o schemă de sinteză a sa pornind de la acetilenă și propenă.

Rezolvare

$$1. \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4; \text{are N.E.} = \frac{2 \cdot 10 + 2 - 14}{2} = 4$$

- are grupă carboxil deoarece reacționează cu NaHCO_3 ;
- are o triplă legătură simetrică deoarece reacționează cu H_2O (reacție Kucerov) și formează o cetonă;

- nu are grupă carbonil, deoarece nu reacționează cu NH_2OH ;
- substanța este un acid dicarboxilic nesaturat;
- formula acidului este: $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_3-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$



(legătura $\text{C}-\text{Br}$ este mai reactivă)

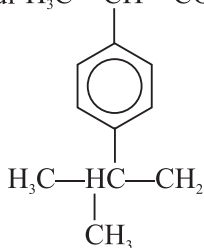
5. Determinați concentrația ionilor $[\text{H}_3\text{O}^+]$ și pH -ul unei soluții de acid acetic 0,1 M cu $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$.

Rezolvare

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a C_a} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1}} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ ioni g/L}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg 1,3 \cdot 10^{-3} = 3 - \lg 1,3 = 2,88$$

6. Brufenul $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{COOH}$, are proprietăți analgezice, antiinflamatorii și antipiretice. Este folosit în migrene, dureri postoperatorii și dureri reumatice.



Subliniați formulele substanțelor care reacționează cu grupa carboxil, $-\text{COOH}$ din brufen: NH_3 , Na, NaOH, NaHCO_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$, NaCN, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

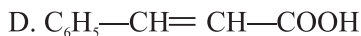
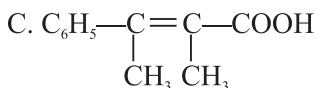
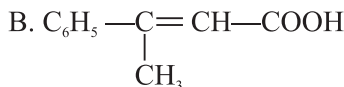
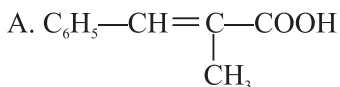
Rezolvare

Toate substanțele indicate reacționează cu grupa carboxil $-\text{COOH}$.

TEST DE EVALUARE

Alegeți răspunsul corect!

1. Dintre următorii acizi cel mai solubil în apă este:
A. acidul propionic; B. acidul acetic; C. acidul malonic;
D. acidul oxalic; E. acidul formic.
2. Acidul acetic nu reacționează cu:
A. amoniacul; B. etanolul; C. carbonatul acid de sodiu;
D. sulfatul de sodiu; E. carbonatul de calciu.
3. Numărul acizilor carboxilici izomeri cu formula $C_8H_8O_2$ este:
A. 1; B. 2; C. 3; D. 4; E. 5.
4. Se dizolvă în apă un amestec echimolecular de acid formic și acetic. Concentrația cea mai mare corespunde speciei chimice:
A. $HCOOH$; B. $HCOO^-$; C. CH_3COO^- ; D. H_3O^+ ; E. CH_3COOH .
5. Un acid monocarboxilic A conține 21,62% O și are nesaturarea echivalentă egală cu 6. Formula moleculară a acidului este:
A. $C_9H_8O_2$; B. $C_9H_{14}O_2$; C. $C_8H_{10}O_2$; D. $C_9H_{12}O_2$; E. $C_9H_{10}O_2$.
6. Știind că acidul A, de la problema 5, se obține prin condensarea crotonică dintre aldehida benzoică și o aldehydă alifatică saturată urmată de oxidare cu reactiv Tollens, formula structurală a acidului A este:



7. Se dă șirul de reacții:



Știind că substanța A are formula $C_3H_8O_3$, substanța G este:

- A. acid izobutiric; B. acid 2-metilbutiric; C. acid acrilic;
D. acid vinilacetic; E. acid butiric.

8. Un amestec de acid formic și acid oxalic se tratează cu 100 g H_2SO_4 95% rezultând 67,2 L gaze cu densitatea 1,464 g/L.

Concentrația finală a soluției de acid sulfuric este:

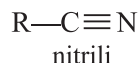
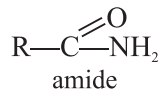
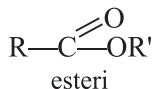
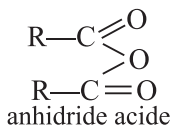
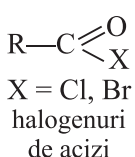
- A. 81,72; B. 69%; C. 78,12%; D. 61,7%; E. 73,2%.

9. Acidul oxalic poate fi deosebit de acidul propanoic prin reacția cu o soluție de:

- A. $KMnO_4/H^+$; B. $NaHCO_3$; C. Na_2S ; D. $CuSO_4$; E. $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$.

DERIVAȚI FUNCȚIONALI AI ACIZILOR CARBOXILICI*

Principalii derivați funcționali ai acizilor carboxilici sunt:

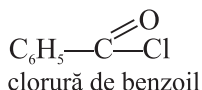
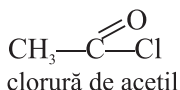


Derivații funcționali ai acizilor carboxilici au proprietatea generală, comună, de a regenera la hidroliză, grupa carboxil.



Nomenclatură

Halogenurile acide se denumesc ca halogenuri de acid.



Metode de sinteză

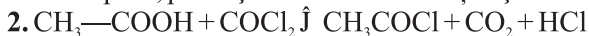
1. Din acizi carboxilici și halogenuri acide anorganice



clorură de tionil



Utilizarea clorurii de tionil prezintă marele avantaj că duce la formarea clorurii acide în stare pură, produșii secundari ai reacției și excesul de reactant fiind volatili.



acid acetic fosgen clorură de acetil



anhidridă acetică

Proprietăți fizice

Halogenurile acizilor inferiori sunt lichide distilabile, cu puncte de fierbere mai scăzute decât acizii din care provin.

Halogenurile inferioare sunt lacrimogene, au miros înțepător și fumegă la aer.

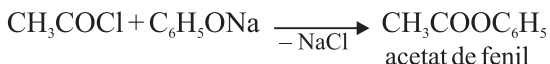
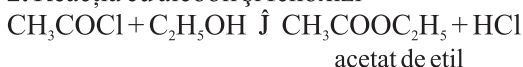
Clorurile acide se dizolvă în solvenți organici nepolari (benzen, hidrocarburi, cloroform).

Proprietăți chimice

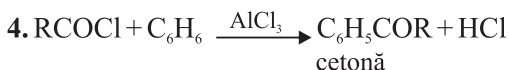
1. Reacția de hidroliză



2. Reacția cu alcooli și fenoxizi



3. Reacția cu NH_3



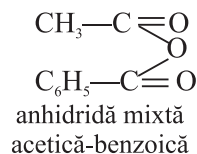
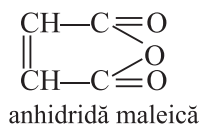
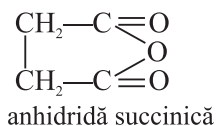
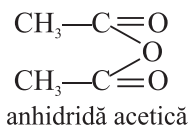
ANHIDRIDE ALE ACIZILOR CARBOXILICI

Anhidridele sunt combinații care rezultă prin eliminarea unei molecule de apă între două grupe carboxil.



Nomenclatură

Anhidridele formate din aceeași acizi se numesc prin adăugarea cuvântului anhidridă la numele acidului, folosit ca adjectiv. La anhidridele formate din acizi diferiți se face precizarea de „anhidridă mixtă”.

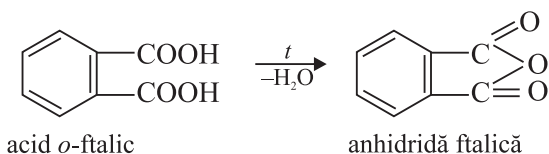
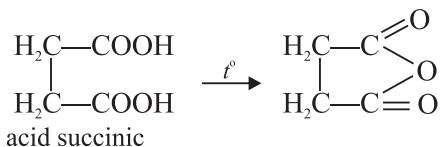


Metode de sinteză

1. Din săruri ale acizilor carboxilici și cloruri acide



2. Deshidratarea acizilor carboxilici



Proprietăți fizice

Anhidridele acizilor inferiori sunt lichide cu miros caracteristic, termenii superiori sunt solizi.

Punctele de fierbere ale anhidridelor sunt mai ridicate decât ale acizilor corespunzători.

Proprietăți chimice

Anhidridele acide sunt agenți de acilare. Ele reacționează cu apa, alcoolii, aminele.



Esterii sunt derivați funcționali ai acizilor carboxilici în care grupa OH din carboxil este înlocuită prin gruparea OR. Ei sunt produși de eliminare de apă dintre o moleculă de acid și un alcool.

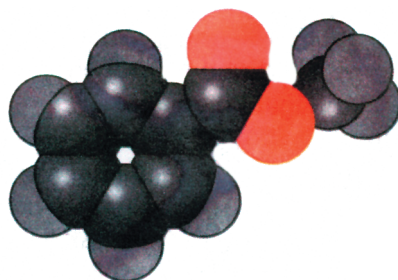


Fig. 2.28. Modelul compact al moleculei de benzoat de metil, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{COOCH}_3$

Nomenclatură



Numele esterilor se formează în mod analog cu numele sărurilor acizilor carboxilici.



Clasificare

După origine pot fi: naturali și sintetici.

Izomerie

Esterii sunt izomeri de funcțiune cu acizii. Exemplu: pentru $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ avem:

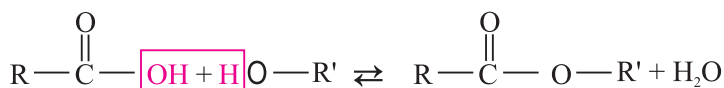
CH_3-COOH , acid acetic și $\text{H}-\text{COOCH}_3$, formiat de metil.

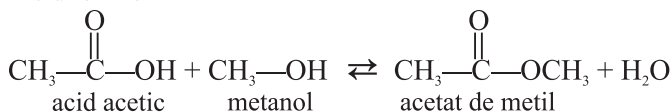
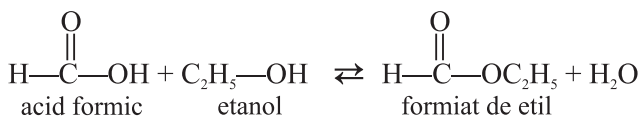
Metode de sinteză

A. Din acizi și alcoolii

Esterificarea directă

- Prepararea formiatului de etil, HCOOC_2H_5





Reacția cea mai importantă pentru sinteze de esteri este reacția de esterificare directă. Ea are loc prin încălzirea acidului cu alcool, în prezență de cantități mici de acid sulfuric, H_2SO_4 cu rol de catalizator. Reacția decurge până la stabilirea unui echilibru între reactanți și produși.

- Obținerea acetatului de etil, $\text{CH}_3-\text{COOC}_2\text{H}_5$

Experimentați!

Introduceți într-o eprubetă 2 mL acid acetic, 2 mL alcool etilic și 1 mL acid sulfuric concentrat.

Agitați eprubeta și încălziți treptat în flacăra unui bec de gaz. După încălzire mirosiți vaporii de ester formați prin ventilație cu mâna.

Observație!

Mirosul plăcut se datorează esterului format.

Reacția de esterificare este o reacție reversibilă.

Reacția inversă esterificării este hidroliza esterului.

În reacția unui mol de acid cu un mol de alcool etilic rezultă acetat de etil și apă.



La temperatura camerei, echilibrul acestei reacții se atinge după 16 ani.

La temperatura de 150°C echilibrul se atinge în câteva zile. Dacă amestecul se încălzește cu cantități mici de H_2SO_4 , echilibrul se atinge în câteva ore.

Constanta de echilibru termodinamic a reacției pentru majoritatea acizilor este:

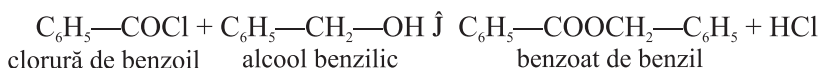
$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3-\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5-\text{OH}]} = 4.$$

Aceasta înseamnă că în condițiile experimentale de mai sus se formează numai 67% acetat de etil și apă și 33% din acid și alcool rămâne nereacționat.

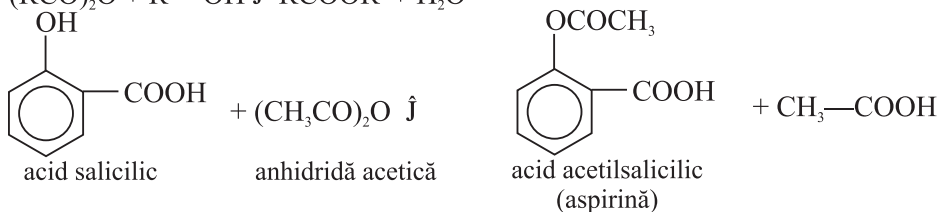
Pentru deplasarea echilibrului în sensul formării esterului (conform principiului lui Le Chatelier) se ia în exces unul dintre reactanți (alcoolul sau acidul), sau se îndepărtează din reacție unul din produși (apa sau esterul) prin distilare.

B. a. Din derivați funcționali ai acizilor și alcool (fenol)

- Din cloruri acide și alcooli:



b. Din anhidride și alcooli, sau fenoli:
 $(\text{RCO})_2\text{O} + \text{R}'\text{—OH} \hat{=} \text{RCOOR}' + \text{H}_2\text{O}$



Proprietăți fizice

Esterii derivați de la acizii monocarboxilici sunt lichide volatile, cu miros plăcut de fructe sau flori. Sunt puțin solubili în apă, în schimb se dizolvă în solvenți organici (alcooli, eteri, benzen). Esterii acizilor organici saturați au temperaturi de fierbere mai joase decât ale acizilor de la care provin.

Proprietăți chimice

A. Hidroliza. Sub acțiunea soluțiilor apoase de acizi minerali sau baze, esterii acizilor organici hidrolizează, regenerând acidul și alcoolul.

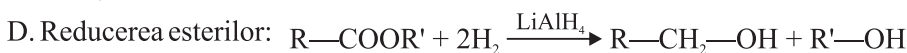
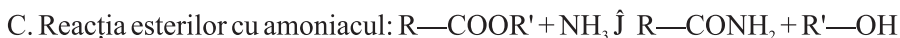


a. În mediu acid, reacția este reversibilă.

b. În mediu bazic, reacția de hidroliză se numește saponificare și este ireversibilă.



Din reacție rezultă sarea acidului și alcoolul.



Întrebuințări

Unii esteri se folosesc în industria parfumurilor și ca esențe de fructe la prepararea lichiorurilor și a bomboanelor, iar alții sunt întrebuințați ca solvenți organici în industria de lacuri și vopsele (acetatul de etil și acetatul de butil).

Dintre esterii mai importanți se menționează: formiatul de etil, lichid cu miros de rom.

O clasă importantă de esteri este aceea a grăsimilor (esteri ai glicerinei cu acizii grași), precum și a cerurilor naturale care sunt amestecuri de esteri ai acizilor grași cu alcooli monohidroxilici, cu număr mare de atomi de carbon, de exemplu: ceara de albine.



Fig. 2.29. Butiratul de etil are miros de ananas



Fig. 2.30. Butiratul de izopentil are miros de pere



Fig. 2.31. Acetatul de pentil are miros de banane

Scrieți reacțiile cuprinse în schemă. (Bibliografie necesară: Margareta Avram, vol. II și C. D. Nenitescu)

[illegible]

IZOMERIE OPTICĂ (enantiomeria)

Ne reamintim!

Fenomenul izomeriei compușilor organici a fost sesizat prima dată în 1823 de către J. von Liebig care a constatat că cianatul de argint și fulminatul de argint au aceeași compoziție moleculară (AgNCO), dar proprietăți diferite. F. Wöhler constată același lucru pentru uree și cianatul de amoniu, NH_4NCO (1826), iar J. J. Berzelius propune denumirea de izomerie pentru acest fenomen și de izomeri pentru substanțele respective (1834).

Se numesc izomeri, două sau mai multe substanțe organice care au aceeași formulă moleculară, dar care prezintă proprietăți fizico-chimice diferite.

Izomerii pot diferi între ei prin aranjamentul (succesiunea) atomilor în moleculă, prin tipul legăturii covalente dintre atomi (simplă, dublă, triplă) sau prin orientarea atomilor față de un plan sau față de un centru al moleculei.

Prin urmare, existența izomerilor are mai multe cauze și în funcție de acestea s-au definit mai multe tipuri de izomeri.

A. Izomeri de constituție
 → de catenă
 → de poziție
 → de funcțiune
 (compuși organici care au aceeași

formulă moleculară, dar diferă între ei prin modul de legare al atomilor în moleculă).

B. Izomeri sterici
– izomerii în care atomii au aceeași conectivități, dar diferă prin orientarea atomilor în spațiu

Izomeri de conformație

– stereoizomeri care pot trece unul în celălalt prin rotirea atomilor în jurul unei legături simple din moleculă

Izomeri de configurație

– stereoizomeri care se disting prin modul diferit de orientare a atomilor față de un element structural rigid (centru sau plan) și a căror interconversie presupune desfacerea și refacerea unor legături

Enantiomeri

– stereoizomeri care se află unul față de celălalt în relația obiect imagine în oglindă și au proprietăți fizico-chimice identice.

Diastereoizomeri

– stereoizomeri în care distanța dintre atomii nelegați direct între ei diferă de la un atom la altul; nu se găsesc unul față de celălalt în relația de obiect – imagine în oglindă; → *Izomeri geometrice*
– stereoizomeri care prezintă aranjamente diferite ale atomilor față de un plan al moleculei.

Activitate independentă

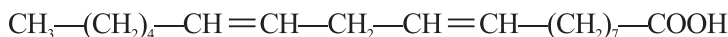
1. Care este numărul total de izomeri (structurali și de configurație) corespunzând unui acid monocarboxilic nesaturat care prin oxidare cu $K_2Cr_2O_7$ și H_2SO_4 dă naștere unui

amestec de $H_2C \begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$, $CH_3-(CH_2)_4-COOH$ și $HOOC-(CH_2)_7-COOH$.

Rezolvare. 8 izomeri;

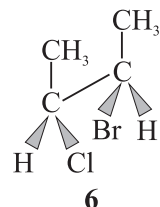
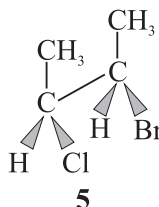
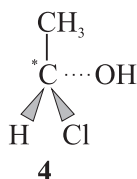
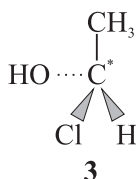
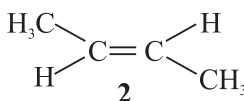
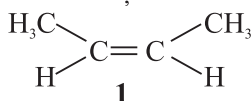


Z, E; Z, E; E, E; E, Z;



Z, Z; Z, E; E, E; E, Z.

2. Analizați structurile și arătați prin ce diferă:



Rezolvare

Izomerii 1 și 2 diferă între ei prin orientarea atomilor față de un plan (planul legăturii π).

Izomerii 3, 4, 5 și 6 diferă între ei prin orientarea atomilor față de un centru (atomii de carbon evidențiați).

IZOMERIA OPTICĂ (enantiomeria)*

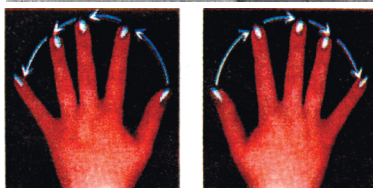
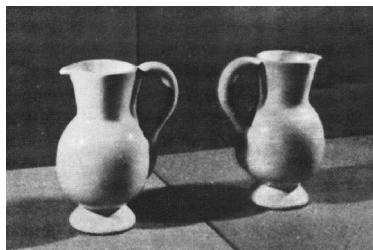


Fig. 3.1. Chiralitate

Acest tip de izomerie este determinat la compușii organici de asimetria lor moleculară. Este considerată *asimetrică* o moleculă a cărei model structural spațial nu se suprapune peste imaginea sa în oglindă (obiectul și imaginea sa în oglindă se găsesc în relația de nesuperpozabilitate). O astfel de structură se numește **chirală**.

O carafă are formă *achirală* (simetrică), deoarece obiectul și imaginea în oglindă sunt identice.

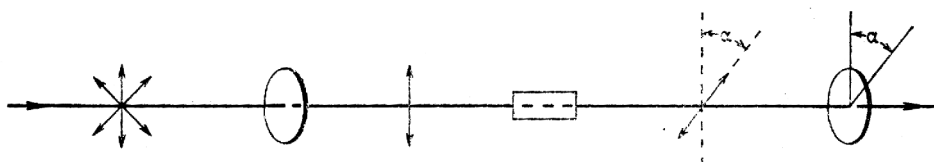
Mâna stângă este imaginea în oglindă a mâinii drepte, cele două mâini sunt nesuperpozabile, deci chirale. Acest lucru se poate observa ușor dacă vrem să punem mânușa stângă

pe mâna dreaptă sau invers. Acestea nu se potrivesc arătând că mâna stângă este diferită de cea dreaptă (sau invers). La fel stau lucrurile cu labele picioarelor, stâng și drept. Dacă cineva nu este convins de acest lucru poate face o experiență simplă încălțând pantoful stâng în piciorul drept și pe cel drept în piciorul stâng; după o bucată de mers pe jos va putea constata că cele două labe ale picioarelor sunt sigur chirale și deci diferite.

Prezența acestei însușiri la un compus organic este pusă în evidență prin studiul comportării sale în lumină polarizată. Substanțele care prezintă asimetrie moleculară rotesc planul luminii polarizate indiferent de starea de agregare în care se găsesc. Ele sunt numite din acest motiv substanțe **optice active**.

Orice substanță care prezintă activitate optică se găsește întotdeauna sub forma unei perechi (cel puțin) de structuri numite **enantiomeri** sau **antipozii optici**.

Deoarece compoziția și proprietățile fizico-chimice sunt riguros identice pentru ambii termeni ai unei perechi de enantiomeri, deosebirea dintre ei se stabilește în raport cu comportarea față de lumina polarizată.



Activitatea optică se măsoară cu ajutorul unor aparate numite polarimetre.

Un polarimetru se compune, din două prisme Nicol (formate dintr-un cristal de calcit, CaCO_3 , spat de Islanda, tăiat sub un anumit unghi și bucățile relipite cu balsam de Canada) între care se află un tub de o anumită lungime care conține proba de analizat. Primul nicol este fix (polarizor); el are rolul de a transforma lumina naturală în lumină plan polarizată. Cel de-al doilea nicol este mobil (analizor); el se poate roti în jurul axei optice cu un unghi măsurabil cu mare precizie.

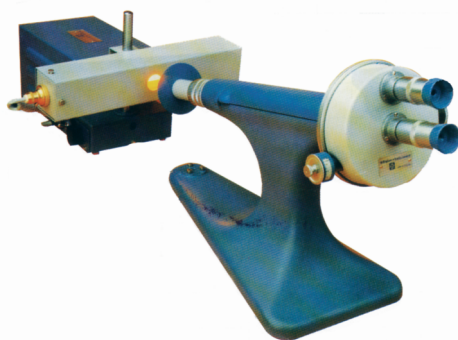


Fig. 3.2. Polarimetru

Drept sursă de lumină se utilizează lumina monocromatică emisă de o lampă de sodiu (linia D, galbenă, cu $\lambda = 589,3 \text{ nm}$), sau, mai nou, una din liniile emise de o lampă de mercur (linia cu $\lambda = 546 \text{ nm}$).

La trecerea luminii polarizate prin tubul care conține substanța optic activă, planul luminii este rotit cu un unghi α , care se citește pe cadranul analizorului.

Activitatea optică fiind o proprietate a moleculelor, fiecare moleculă chirală va roti planul luminii cu o valoare constantă.

În consecință, valoarea unghiului α va depinde de numărul de molecule întâlnite pe raza de lumină, deci de concentrația soluției și grosimea stratului, respectiv de lungimea tubului.

Activitatea optică a unei substanțe se exprimă prin **rotația specifică** $[\alpha]$ care reprezintă unghiul cu care deviază planul luminii polarizate, 1g de substanță dizolvată într-un 1 cm^3 de soluție, pentru o lungime de 1 dm (10 cm) a stratului străbătut de raza de lumină. Enantiomerul care rotește planul luminii polarizate spre dreapta sau în sensul acelor de ceasornic (sens orar) este denumit **dextrogir** și notat cu semnul (+); cel care rotește planul luminii spre stânga sau în sens opus acelor unui ceasornic (sens antiorar) este denumit **levogir** și notat cu semnul (–).

Din valoarea α a unghiului de rotație se calculează pentru substanțele optic active rotația specifică (α).

În cazul soluțiilor $[\alpha] = \frac{100\alpha}{l \cdot c}$, unde l este lumina stratului de substanță străbătut de lumina polarizată și c este concentrația procentuală a soluției.

Cei doi enantiomeri ai unei substanțe optic active au aceeași putere rotatorie (rotesc cu același unghi planul luminii polarizate), însă în sens opus. Din această cauză amestecul echimolecular al celor doi enantiomeri este optic inactiv, rotirea planului luminii polarizate fiind compensată reciproc. Un astfel de amestec este denumit **racemic** și se notează cu semnul ($\pm$).

Activitate independentă

Calculați rotația specifică a următoarelor substanțe optic active, din următoarele valori experimentale:

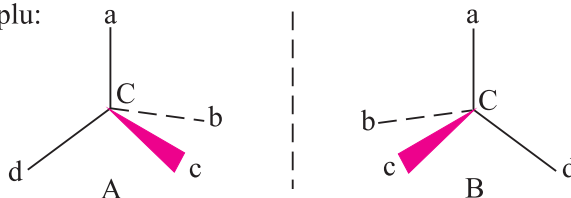
	Soluție	Lungimea tubului polarimetrului	α -observat
2-butanol	3 g/20 mL soluție etanolică	200 mm	+ 4,05°
efedrină	0,5 g/10 mL soluție de HCl diluat	200 mm	– 5,6°

$$\text{Rezolvare: } [\alpha]_{\text{D}}^{25} = \frac{4,05}{\frac{3}{20} \text{ g/mL} \cdot 2 \text{ dm}} = + 13,5^\circ; \quad [\alpha]_{\text{D}}^{25} = \frac{-5,6}{\frac{0,5}{10} \text{ g/mL} \cdot 2 \text{ dm}} = - 50^\circ$$

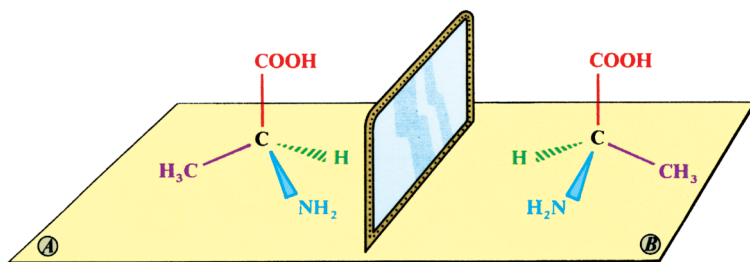
IZOMERIE OPTICĂ CU UNUL SAU MAI MULȚI ATOMI DE CARBON ASIMETRICI

Se numește carbon asimetric, un atom de carbon hibridizat sp^3 , tetragonal, substituit cu patru grupe funcționale diferite. Molecula ce conține unul sau mai mulți atomi de carbon asimetrici se numește **moleculă chirală**.

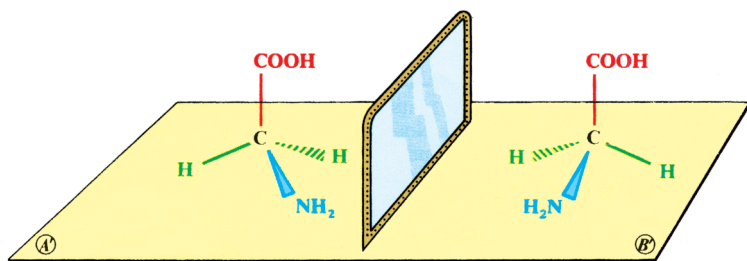
De exemplu:



O asemenea moleculă nu posedă nici un element de simetrie (centru, plan, axă de simetrie).



Acidul 2 - aminopropanoic (α - alanina) posedă un atom de carbon asimetric. Molecula sa există sub forma a doi enantiomeri A și B, obiectul și imaginea sa în oglindă nesuperpozabile.

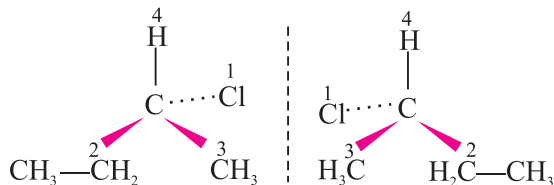


Dacă atomul de carbon poartă doi substituenți identici, imaginile A' și B' în oglindă plană sunt identice. Ele nu sunt chirale.

DENUMIREA ENANTIOMERILOR

Ne propunem acum să vedem cum se pot denumi neechivoc cei doi enantiomeri ai moleculelor chirale.

De exemplu, la compusul 2 - clorobutan există doi enantiomeri cu configurațiile sterice I și II.

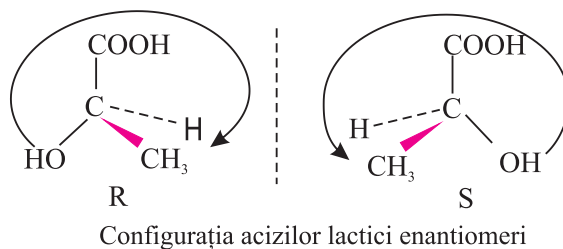


Pentru denumirea celor doi enantiomeri se folosește convenția R - S (CIP – de la inițialele autorilor Cahn – Ingold – Prelog propusă în anul 1956).

Convenția R-S are la bază compararea speciilor chirale pe baza unui standard chiral și anume sensul de rotație al acelor ceasornicului, aplicând unele reguli simple.

În acidul lactic, $\text{H}-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{COOH}}{\text{C}}}-\text{OH}$, ordinea descrescătoare a substituenților este $\text{OH} > \text{COOH} > \text{CH}_3 - > \text{H}$

În enantiomerul dextrogir configurația atomului de C este R (scăderea priorității în sensul rotirii acelor ceasornicului). În enantiomerul levogir configurația atomului de carbon este S.



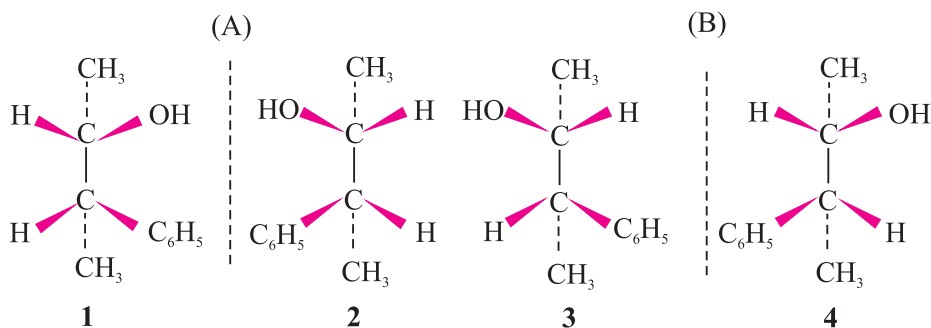
Rețineți!

Semnul (+) sau (–) al enantiomerilor se determină la polarimetru.

Pe hârtie noi stabilim configurația R, S. (De exemplu: un enantiomer (–) poate avea configurație R sau S).

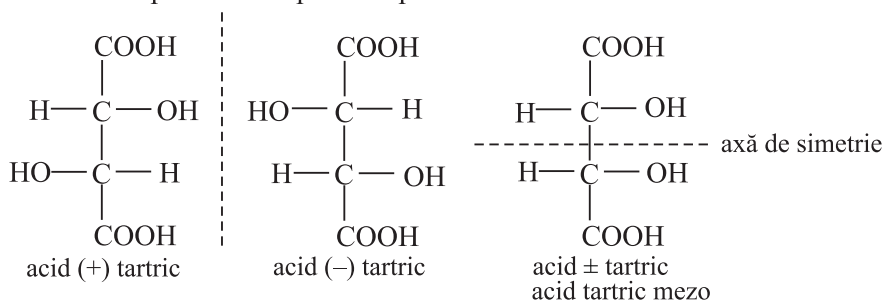
Structurile care conțin două sau mai multe centre asimetrice pot exista în mai mult de două modificații stereoisomere. Mulți produși naturali conțin 2-10 centre asimetrice în moleculă, iar moleculele de tipul amidonului și proteinelor conțin sute de centre asimetrice. *Numărul stereoisomerilor posibili cu aceeași formulă structurală este egal cu 2^n , în care n este numărul de atomi de carbon asimetrici din structura respectivă. Numărul total de perechi de enantiomeri (racemici) este 2^{n-1} pentru o structură cu n atomi de carbon asimetrici.*

De exemplu, 3-fenil 2-butanolul are patru izomeri și doi racemici.



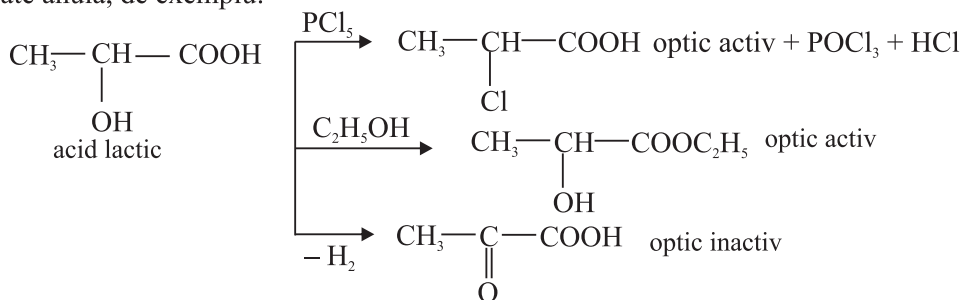
Oricare dintre enantiomerii (A) este izomer cu oricare dintre enantiomerii (B), dar nu sunt imagini în oglindă unii față de alții. Prin urmare între cei patru izomeri sterici există următoarele relații: enantiomeri : 1 cu 2; 3 cu 4; diastereoizomeri: 1 cu 3; 1 cu 4; 2 cu 3; 2 cu 4.

În cazul în care la cei doi atomi de carbon asimetrici se găsesc aceeași substituenți, numărul enantiomerilor se reduce la jumătate. De exemplu, acidul tartric (acidul 2,3 - dihidroxisuccinic) prezintă trei izomeri de configurație: doi enantiomeri și o mezoformă optic inactivă prin compensare intramoleculară.



Compușii simetrici conținând atomi de carbon asimetrici se numesc compuși **mezo**.

În reacții chimice, activitatea optică a unui enantiomer se poate păstra sau se poate anula, de exemplu:

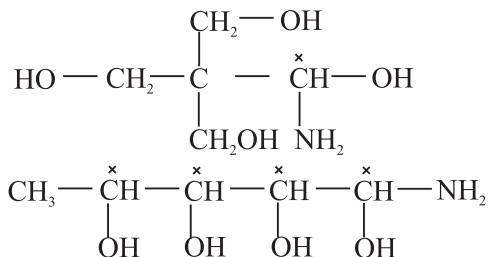
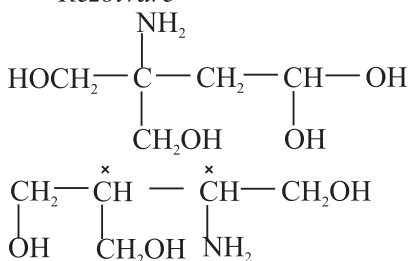


Izomeria optică are o importanță deosebită, în special în domeniul biochimic deoarece multe din procesele biochimice din organismele animale sau vegetale, desfășurându-se sub acțiunea stereospecifică a diverselor enzime, folosesc sau produc molecule asimetrice sub forma unui singur enantiomer, dextrogir sau levogir.

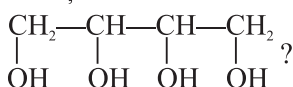
PROBLEME REZOLVATE

1. Se consideră următorul compus aciclic cu formula moleculară: $\text{C}_5\text{H}_7(\text{OH})_4\text{NH}_2$.
 Indicați: – structura izomerului cu cel mai mic număr de atomi de carbon asimetrici;
 – structura izomerului cu cel mai mare număr de atomi de carbon asimetrici.

Rezolvare

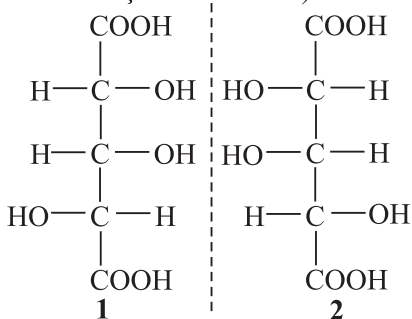


2. Câți izomeri de configurație prezintă acidul 2,3,4-trihidroxisuccinic,

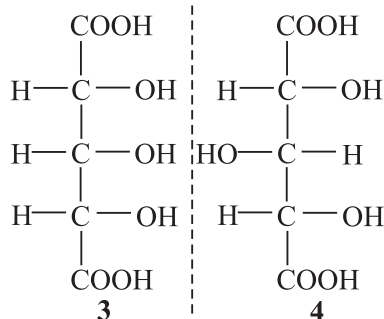


Rezolvare

Acidul 2,3,4 - trihidroxisuccinic prezintă patru izomeri de configurație (2 enantiomeri și 2 mezoforme):

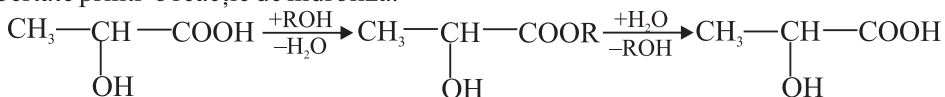


1,2 sunt enantiomeri



3,4 sunt mezoforme optic inactive

3. Acidul lactic, A, este o substanță naturală care se găsește în laptele acru și în murături (cărora le conferă gustul acru caracteristic acizilor). Compusul natural este optic inactiv. Prin reacția cu alcoolii formează esterii din care apoi acidul poate fi repus în libertate printr-o reacție de hidroliză.



a) Câți esterii separabili prin distilare se formează dacă se esterifică acidul lactic cu metanol?

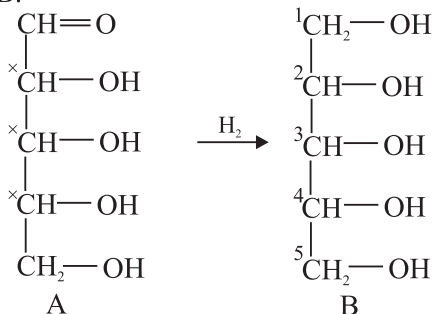
b) Câți esterii separabili prin distilare se formează dacă se esterifică acidul lactic optic inactiv cu 2 - butanol optic activ?

c) Dacă după separarea esterilor de la punctul b se efectuează reacția de hidroliză cum va fi acidul lactic astfel recuperat?

Rezolvare

a) un ester; b) doi esterii diastereoizomeri; c) optic activ.

4. Riboza, A, este o componentă de bază a acizilor nucleici (compuși cu o structură complexă care asigură transmiterea caracterelor ereditare la toate ființele vii). Printr-o reacție de reducere (adiție de hidrogen) riboza poate fi transformată în alcoolul polihidroxilic B.

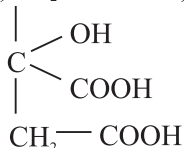


- a) Câți stereoisomeri corespund structurii A și câți dintre aceștia sunt optic activi?
 b) Câți stereoisomeri corespund structurii B și câți dintre aceștia sunt optic activi?

Rezolvare

- a) 8 stereoisomeri (are $3C^* \rightarrow 2^3$ stereoisomeri), toți optic activi.
 b) Compusul B are $2C^*$ (C_2 și C_4), de aceea are 4 stereoisomeri din care doi sunt optic activi.

5. Acidul citric, CH_2-COOH , se găsește în coacăze, zmeură și în proporție mare până la 10%, în zeama de lămâie.



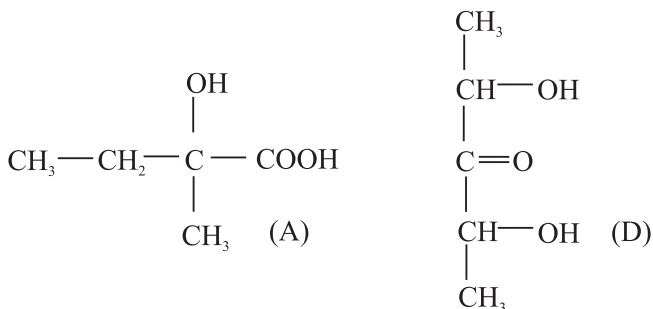
- a) Este de așteptat ca acidul citric să fie o substanță optic activă?
 b) Prin reacția cu etanol se pot forma un mono, di și triester? Câți esteri se pot forma în aceeași reacție? (Indicați numărul de compuși pentru fiecare din tipurile mono, di și triester).
 c) Câte componente diferite se pot separa din amestecul de la punctul b prin distilare?
 d) Care este răspunsul de la punctul c în cazul în care esterificarea se face cu (+) 2 - butanol.

Rezolvare

- a) Nu; b) 7 esteri din care: 3 monoesteri, 3 diesteri, 1 triester; c) 5 componente (2 monoesteri, 2 diesteri și 1 triester); d) 7 componente.

6. Compusul optic activ A, $C_5H_{10}O_3$, reacționează cu HCl conducând la compusul B ($C_5H_9ClO_2$). Compusul A reacționează cu o soluție de carbonat acid de sodiu, dar nu este oxidat de soluția acidă de dicromat de potasiu. Prin deshidratare, A conduce la compusul C, care prezintă izomerie geometrică. Dacă un izomer D al compusului A prezintă forme mezo, care sunt compuşii A și D?

Rezolvare



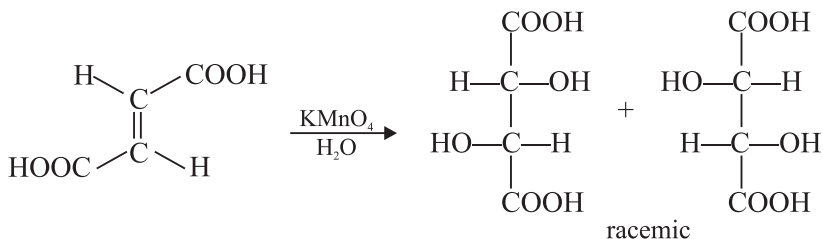
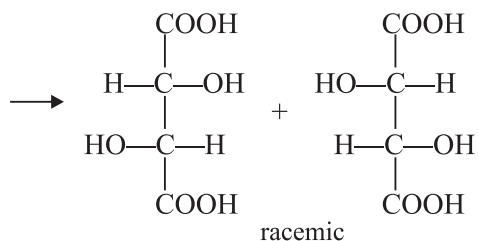
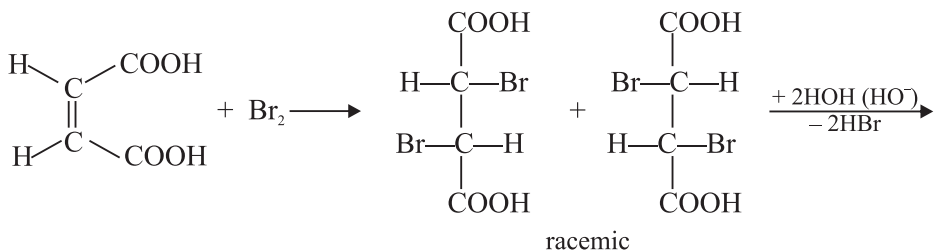
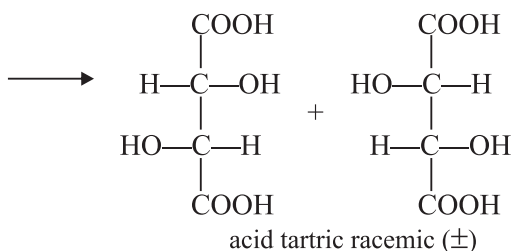
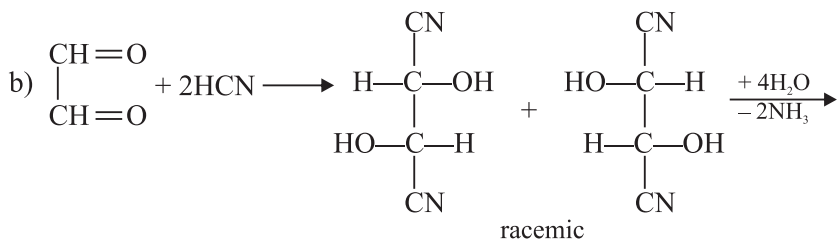
7.* Se prepară același acid tartaric pornind de la trei materii prime diferite: glioxal, acid maleic și acid fumaric.

a) Care este configurația acidului tartaric obținut?

b) Propuneți scheme de reacții corespunzătoare.

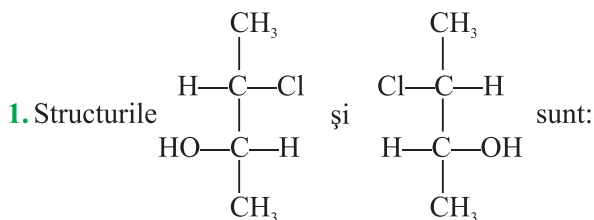
Rezolvare

a) racemic



TEST DE EVALUARE

Alegeți răspunsul corect!



A. mezoforme; B. enantiomeri; C. tautomeri; D. anomeri; E. diastereoizomeri.

1 punct

2. Numărul perechilor de enantiomeri cu formula moleculară $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2$ este:

A. 1; B. 3; C. 4; D. nici una; E. 6.

1 punct

3. Numărul mezoformelor cu formula moleculară $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2$ este:

A. 2; B. nici una; C. 1; D. 2; E. 3.

1 punct

4. Din totalul stereoizomerilor cu formula moleculară $\text{BrCH}_2-(\text{CHBr})_4\text{CH}_2\text{Br}$, mezoforme sunt:

A. 2; B. 3; C. 4; D. 1; E. nici una.

2 puncte

5. Hexitolul (hexahidroxihexanul) liniar prezintă:

A. 10 enantiomeri și 2 mezoforme; B. 4 perechi enantiomeri și 2 mezoforme;

C. o mezoformă; D. 3 perechi de enantiomeri și 2 mezoforme; E. niciunul din cazurile anterioare.

1 punct

6. Un amestec de 1,5 g acid lactic dextrogir și x g de acid lactic levogir se oxidează în condiții blânde, produsul unic obținut fiind supus reducerii. Se formează 3 g de acid lactic dextrogir. Concentrația procentuală a izomerului dextrogir în amestecul inițial a fost de:

A. 20%; B. 25%; C. 33,33%; D. 66,66%; E. 75%.

3 puncte

1 punct din oficiu

TOTAL: 10 puncte

REAȚII ALE COMPUȘILOR ORGANICI

REAȚII DE SUBSTITUȚIE*

Reacțiile de substituție sunt procese chimice în care un atom de hidrogen este înlocuit cu un alt atom al altui element sau cu o grupă de atomi.

Reacțiile de substituție pot fi: nucleofile, electrofile și radicalice.

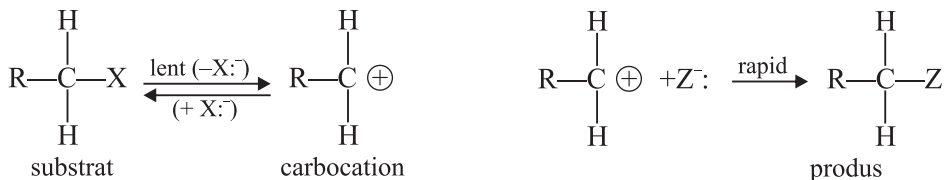
a) *Substituția nucleofilă* este specifică sistemelor alifactice și mai rar celor aromatice; ea constă în înlocuirea unui substituent, care pleacă cu dubletul de electroni de legătură cu un altul ce posedă un surplus de electroni (reactantul nucleofil), cu care se va realiza noua legătură covalentă.

Opțional

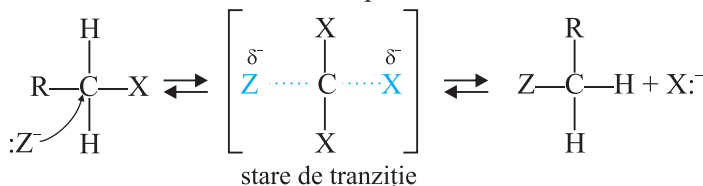
După molecularitatea sa, substituția nucleofilă poate fi monomoleculară, notată cu simbolul SN_1 , sau dimoleculară notată cu SN_2 .

În cazul reacției de tip SN_1 procesul decurge prin intermediul unui carbocation, rezultat în urma heterolizei dintre substrat și substituentul inițial.

Carbocationul format se stabilizează rapid pe seama reactantului nucleofil.



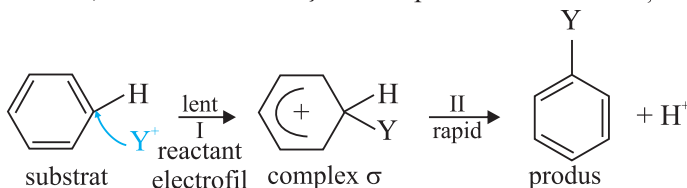
În cazul reacției de tip SN_2 procesul decurge printr-o stare de tranziție de tip complex, reactantul apropiindu-se de substrat la distanța necesară formării legăturii, înainte ca substratul să fi suferit complet heteroliza.



Printre reacțiile SN se pot cita: hidroliza esterilor, a clorurilor acide, a anhidridelor acide, a amidelor, a derivaților halogenați, esterificarea, topirea alcalină, acilarea, reacțiile derivaților halogenați cu cianuri, amoniac, amine, alcoxi, fenoxizi, sulfuri etc.

Opțional

b) *Substituiția electrofilă*, notată cu simbolul SE, este o reacție caracteristică îndeosebi sistemelor aromatice (hidrocarburi sau derivați). Ea se desfășoară în două etape succesive: prima (I) constă din atacul unui reactant electrofil asupra substratului și legarea sa la atomul de carbon atacat; sextetul aromatic se perturbă temporar și se formează o stare de tranziție de tip complex σ , cu rol de acid conjugat. Prin cedarea protonului de la centru de reacție bazei conjugate din mediu, se reface, în a doua etapă a procesului, sextetul aromatic și rezultă produsul de substituție.

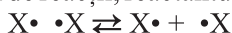


Caracteristic pentru acest tip de reacție este modificarea temporară a stării de hibridizare a atomului de carbon atacat, care odată cu perturbarea sextetului aromatic, trece de la sp^2 la sp^3 pentru a reveni la sp^2 după eliminarea protonului.

Ca exemple de reacție de tip SE se pot cita nitrarea, halogenarea, sulfonarea, alchilarea, acilarea arenelor, diazotarea aminelor, cuplarea sărurilor de diazoniu, hidroliza și carboxilarea compușilor organomagnezieni, decarboxilarea acizilor etc.

Opțional

c) *Substituiția radicalică*, notată cu simbolul SR, este o reacție caracteristică sistemelor alifactice de tip alcani; ea se desfășoară de obicei, la atomul de carbon saturat, cu hibridizare sp^3 , după mecanismul reacțiilor întâlnite în etapa de inițiere a lanțului de reacții, reactantul suferă o homoliză.



Se formează astfel particule cu caracter radicalic care, în etapa de propagare a lanțului de reacție atacă molecula substratului.

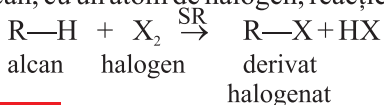


În etapa de întrerupere a lanțului, radicalii identici sau deosebiți își anulează reciproc caracterul radicalic.



Ca exemple de reacții de tip SR se pot aminti: halogenarea, nitrarea, sulfoclorurarea sau oxidarea alcanilor, cicloalcanilor etc.

Halogenarea alcanilor este reacția de substituție a hidrogenului din molecula unui alcan, cu un atom de halogen, reacție în urma căreia se obțin derivați halogenați.



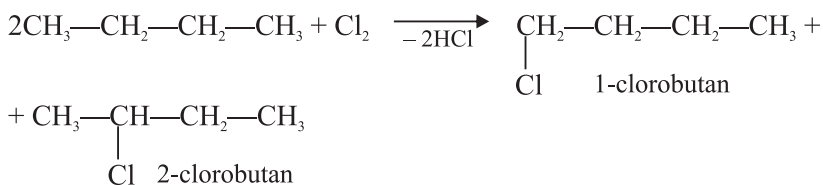
Rețineți!

La substituția atomului de hidrogen dintr-un alcan cu un atom de clor, viteza relativă de clorurare depinde de felul carbonului (primar, secundar, terțiar), în raport: 1:3,25:4,4.

Activitate independentă*

• Calculați compoziția procentuală a amestecului de derivați obținuți prin halogenarea *n*-butanului.

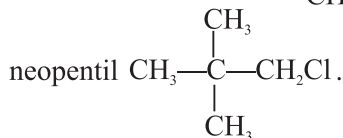
Rezolvare



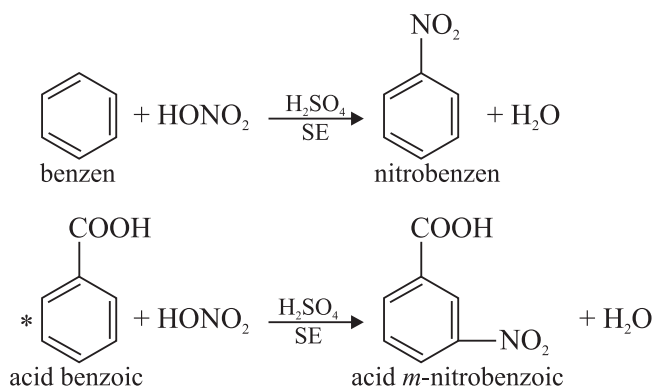
– pentru 1-clorobutan: $p\% = \frac{6 \cdot 1}{6 \cdot 1 + 3,25 \cdot 4} 100 = 31,58\%$

– pentru 2-clorobutan: $p\% = \frac{4 \cdot 3,25}{6 \cdot 1 + 4 \cdot 3,25} 100 = 68,42\%$

Neopentanul, $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3\text{—C—CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ are 12 atomi de hidrogen echivalenți; de aceea, la monoclorurare formează un singur derivat monoclorurat de



Reacția de nitrare, reprezintă procesul chimic prin intermediul căruia se introduc una sau mai multe grupări nitro, —NO_2 într-o moleculă organică (cel mai adesea o hidrocarbură).

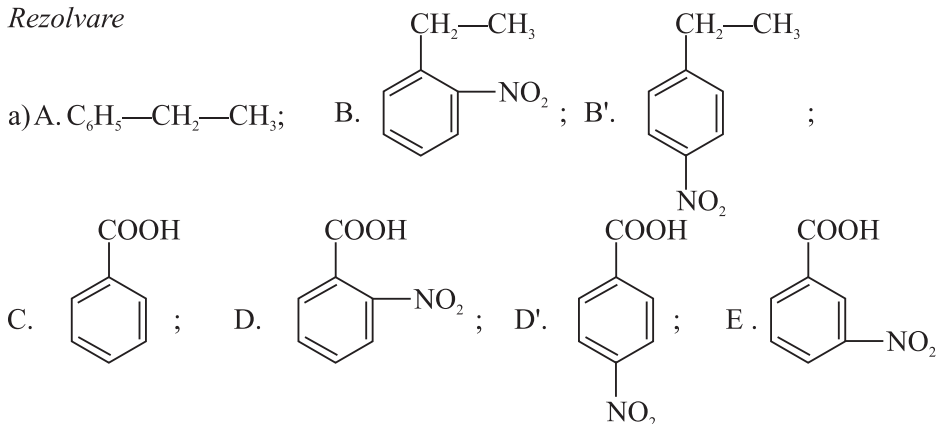


Activitate independentă

• Un compus A cu formula moleculară C_8H_{10} , prin nitrare cu amestec nitrant, conduce la doi izomeri B și B' cu formula $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$. Prin oxidarea lui A se obține compusul C cu formula $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$. Prin oxidarea izomerilor B și B' se obțin compușii D și D' izomeri cu E, produsul de nitrare directă a compusului C. Se cere:

- Să se identifice structura compușilor A, B, B', C, D, D' și E.
- Să se stabilească relațiile de izomerie dintre compușii D, D' și E.

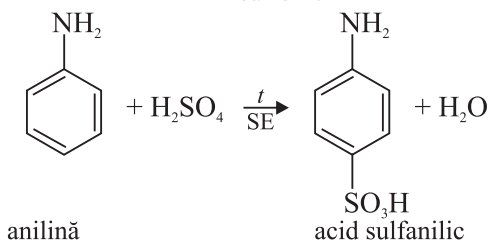
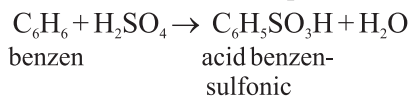
Rezolvare



b) D, D' și E sunt izomeri de poziție.

***Reacția de sulfonare** reprezintă procesul chimic prin care se introduce o grupare sulfonică, $\text{—SO}_3\text{H}$, în molecula unui compus organic.

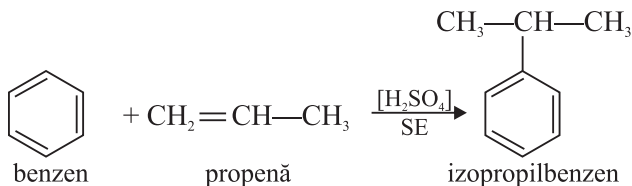
Sulfonarea se realizează, în general, prin acțiunea acidului sulfuric oleum, conținând 5 – 20% SO_3 liber, asupra hidrocarburilor sau a unor derivați ai acestora.



Rețineți!

Acizii sulfonici sunt folosiți în sinteze de medicamente, detergenți și coloranți.

Reacția de alchilare este procesul chimic prin care se înlocuiește unul sau mai mulți atomi de hidrogen, în molecula unui compus organic, cu radicali alchil, R.



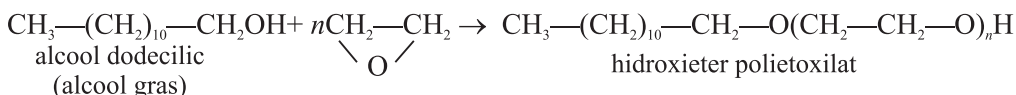
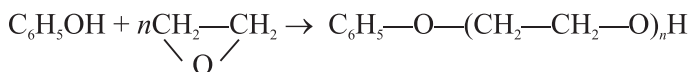
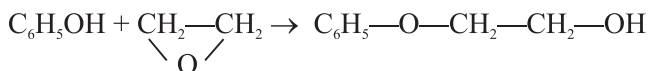
***Alchilări cu oxid de etenă (SN)**

Oxidul de etenă se caracterizează printr-o mare reactivitate chimică.

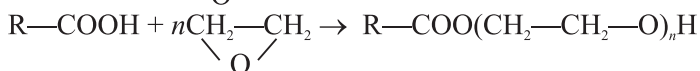
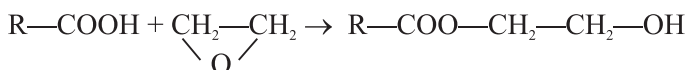
Folosit ca agent de alchilare al unor substanțe care conțin un atom de hidrogen activ, de exemplu: alcooli, fenoli, acizi, amine, el permite formarea unor legături O—C sau N—C .

Întrucât în aceste reacții se introduce gruparea etoxi, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$, într-o altă moleculă, ele se mai numesc și reacții de etoxilare sau etoxilări, iar în cazul introducerii mai multor grupări, polietoxilări.

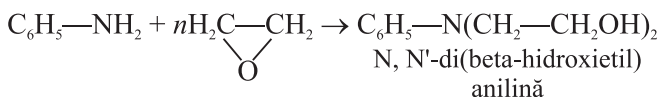
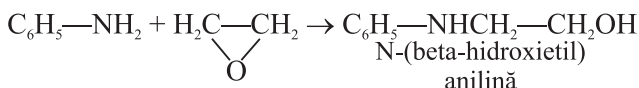
Prin etoxilarea fenolului se obține un hidroxieter sau un hidroxieter polietoxil.



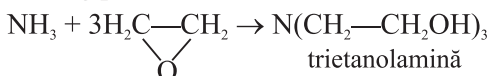
Prin etoxilarea acizilor se formează un hidroxi-ester sau un hidroxi-ester polietoxilat:



Prin etoxilarea aminelor rezultă:



Analog poate fi etoxilat și amoniacul.



Din grupa produselor polietoxilate fac parte agenții activi de suprafață neionici. Aceștia sunt substanțe care modifică proprietățile superficiale ale lichidelor în care sunt dizolvați.

Reacția de hidroliză reprezintă procesul chimic prin care o grupă funcțională (atom sau grup de atomi) este înlocuită cu gruparea hidroxil; caracteristic pentru această reacție este prezența unui mare exces de apă care funcționează ca agent de hidroliză, în mediu acid sau bazic.

Reacția de hidroliză poate fi aplicată unui mare număr de clase de compuși organici ca: derivați halogenați, esteri, grăsimi, amide, proteine, zaharide.

În reacțiile de hidroliză au loc numai scindări heterolitice ale unor legături heterogene de tipul $\text{C}-\text{O}-$; $\text{C}-\text{N}-$; $\text{C}-\text{X}$ etc.

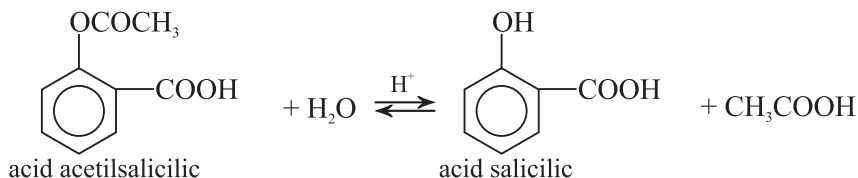
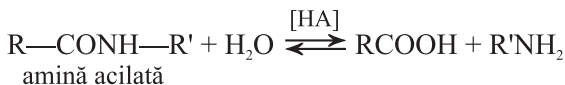
Asemenea scindări heterolitice pot avea loc nu numai în prezența apei (hidroliză) ci și în prezența altor solvenți, ca: etanol, acid acetic etc.; în aceste cazuri procesul este denumit corespunzător: etanoliză, acetoliză etc. și, în general *solvoliză*.

Reacția de hidroliză necatalizată decurge extrem de încet; de aceea la hidroliză se folosesc catalizatori acizi (HCl, HBr, H₂SO₄, H₃PO₄) sau bazici (NaOH, KOH, Na₂CO₃) care măresc viteza de reacție.

Hidroliza esterilor în mediu acid este reversibilă (SN).

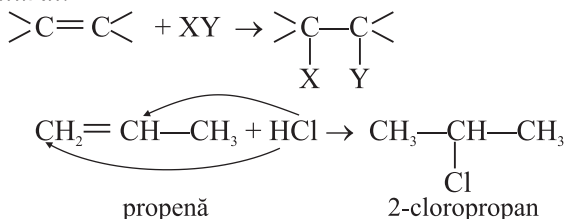


Hidroliza esterilor în mediu bazic este ireversibilă (reacție de saponificare) (SN).



REAȚII DE ADIȚIE*

Reacția de adiție este un proces chimic în care are loc modificarea unei legături covalente de tip π prin înglobarea moleculei unui reactant în molecula unui substrat nesaturat.

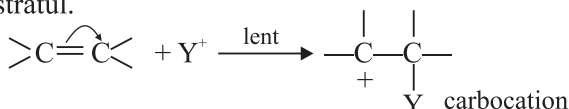


După modul în care decurge modificarea legăturii π , reacțiile de adiție pot fi heterolitice sau homolitice. În cazul reacțiilor heterolitice care pot fi electrophile sau nucleophile, procesele decurg în două etape consecutive, determinate de succesiunea legăturii celor două fragmente de reactant (X^- și Y^+) la cei doi atomi de carbon ai legăturii multiple din substrat.

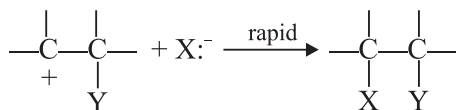
Opțional

a) *Reacțiile de adiție electrophilă*, notate cu simbolul AE, sunt specifice sistemelor nesaturate omogene, adică alchenelor, alchinelor sau derivaților lor. Sub influența mediului de reacție (solvent polar) moleculele reactantului se pot scinda heterolitic: $\text{X}:\text{Y} \rightleftharpoons \text{X}^-\text{Y}^+$.

În prima etapă a procesului, fragmentul electrophil al moleculei de reactant atacă substratul.



În a doua etapă, printr-un atac electrofil, efectuat de carbocationul format asupra celuilalt fragment de reactant, rezultă produsul final de adiție.

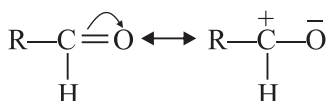


Dintre reacțiile de adiție studiate sunt electrofile adițiile la sistemele nesaturate omogene de: HX , H_2SO_4 , H_2O , $\text{R}-\text{COOH}$, X_2 , RX , HOX , O_3 , precum și adițiile 1–4 la sisteme conjugate, polimerizarea acidă etc.

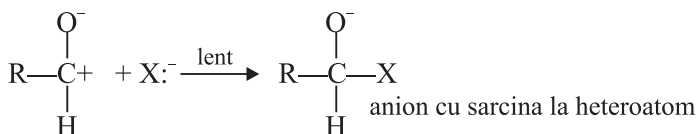
Opțional

b) *Reacțiile de adiție nucleofilă*, notate cu simbolul AN, sunt specifice sistemelor nesaturate heterogene, de tipul $>\text{C}=\text{O}$, $>\text{C}=\text{N}-$; $\text{C}\equiv\text{N}$ etc.

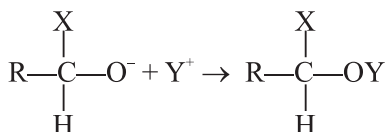
Datorită caracterului eterogen al nesaturării, molecula substratului participă la proces în stare polarizată.



Dintre cele două fragmente rezultate la heteroliza reactantului, cel care atacă, substratul polarizat va fi reactantul nucleofil.



În a doua etapă a procesului prin atac nucleofil al anionului asupra celuilalt fragment de reactant, se realizează produsul final de reacție:



Reacții de tip AN pot fi: adiția de apă, NaHSO_3 , HCN , ROH , RMgX , la compuși carbonilici, condensarea aldolică (cetolică), hidroliza nitrililor.

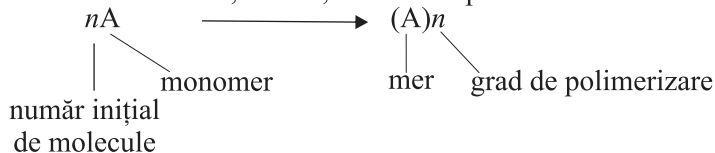
Opțional

c) *Reacțiile de adiție radicalică*, notate cu simbolul AR, sunt specifice sistemelor nesaturate omogene; ele decurg prin intermediul unei homolize a dubletului de electroni π provocată de formarea în sistem a radicalilor sau atomilor liberi.

Succesiunea etapelor unui astfel de proces este cea specifică mecanismului de reacție înlănțuită, procesul trecând prin cele trei faze specifice: inițiere, propagare, întrerupere.

Ca exemplu de asemenea reacții se pot cita: halogenarea fotochimică a alchenelor sau arenelor, adiția peroxidică a hidroxizilor la alchene, polimerizarea vinilică.

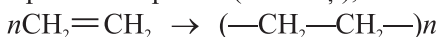
Reacția de polimerizare reprezintă procesul chimic prin care un număr oarecare de molecule mici – numite monomer – se unesc între ele pe calea unei reacții de adiție repetată, pentru a forma dimeri, trimeri, tetrameri... polimeri.



Gradul de polimerizare, n , indică numărul de molecule de monomeri care se unesc pentru a forma macromolecula polimerului.

După valoarea gradului de polimerizare se disting:

- polimeri inferiori, când n ia valori cuprinse între 2 – 10;
- polimeri superiori (sau înalți), când n are valori de ordinul sutelor sau chiar miilor.



$$n = \bar{M}_{\text{polimer}} / M_{\text{monomer}}$$

Știați că...?

... polipropena izotactică (a) obținută din propenă cu catalizator de tip Ziegler - Natta este mai rezistentă decât polietilena?

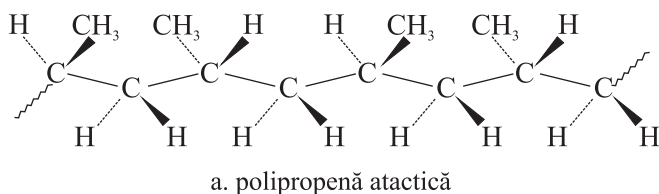
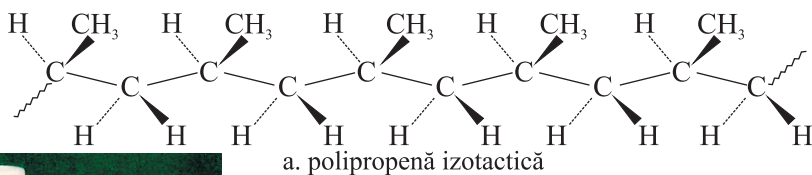


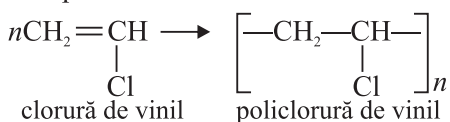
Fig. 4.1. Sticle din polietilenă

tacticism = proprietatea unui polimer de a-și ordona lanțul după un tipar

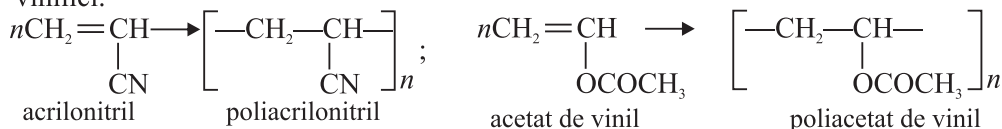
Polimerii cu structură izotactică se leagă între ei după sistemul cap la coadă.

Polimerii cu structură atactică se leagă după sistemul coadă la cap, cap la coadă etc.

Prin polimerizarea clorurii de vinil se obține policlorura de vinil (PVC):

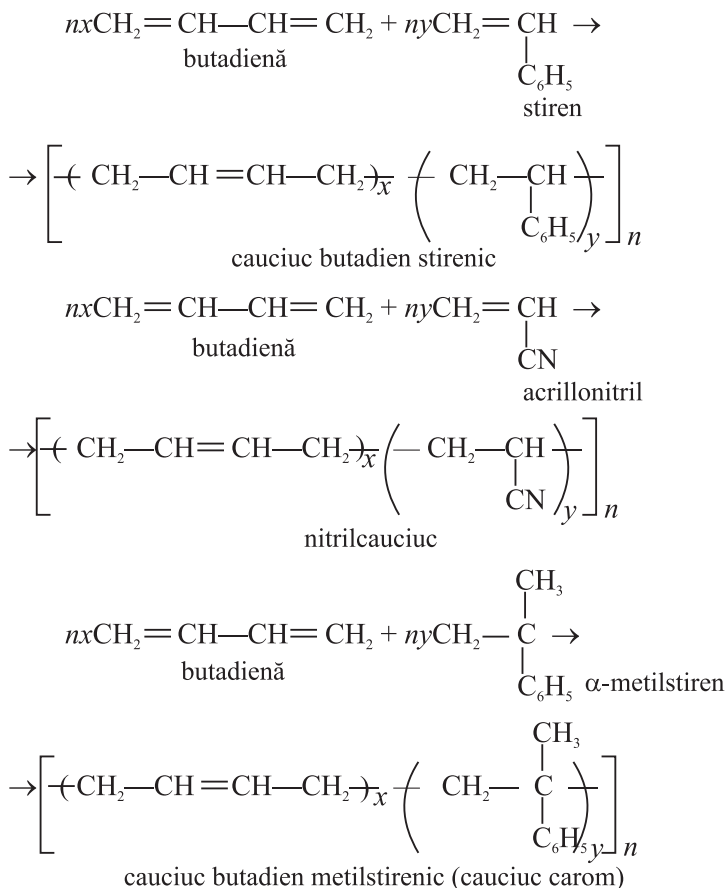


Polimerii care se obțin din etenă sau etenă substituită se numesc generic polimeri vinilici.

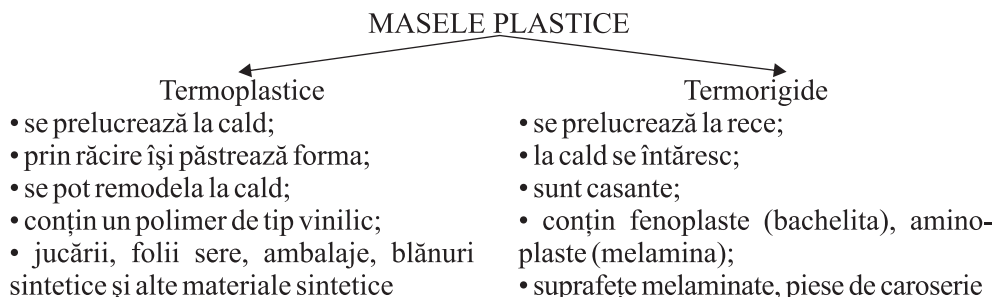


***Rețineți!**

Copolimerizarea este un caz particular al reacției de polimerizare. În acest caz, la reacție participă doi monomeri diferiți. Reacția se aplică la obținerea cauciucului sintetic.



Obiectele din „material plastic” pe care le întâlnim în viața de zi cu zi nu sunt formate dintr-un polimer pur; acestea se obțin prin diferite procedee tehnologice (turnare în forme, tragere în fire sau foi etc.) și conțin: un polimer, un plastifiant, o umplutură inertă și un colorant.



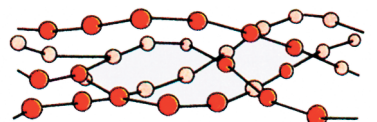
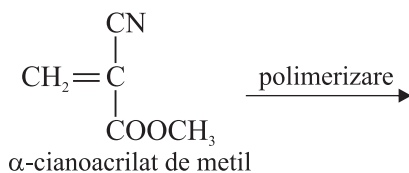
Rețineți!

Elastomerii sunt **polimeri elastici**, se alungesc sub acțiunea unei forțe de întindere și revin la forma inițială după încetarea acțiunii forței.

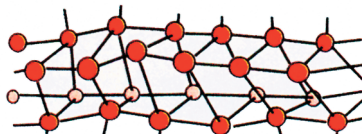
Activitate independentă

1. Care este diferența dintre mase plastice și polimeri?

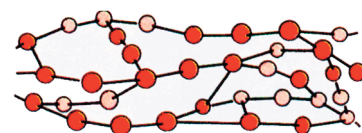
2. Completați ecuația reacției de polimerizare prin care se obține *Super Glue*-ul.



Structura polimerilor termoplastici



Structura polimerilor termorigizi



Structura elastomerilor

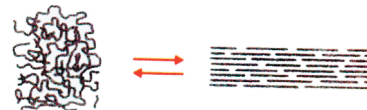


Fig. 4.2. Elasticitatea polimerilor

Reacția de condensare și policondensare. În sens foarte larg, reacția de condensare poate fi definită ca procesul chimic care decurge cu stabilirea unor noi legături chimice între atomi aparținând unor molecule organice diferite.

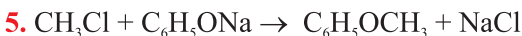
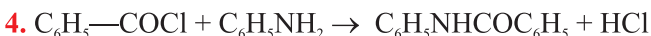
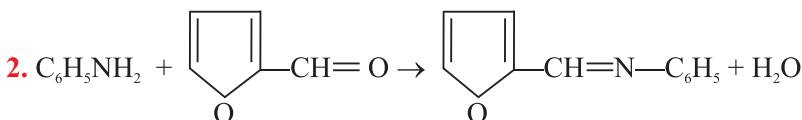
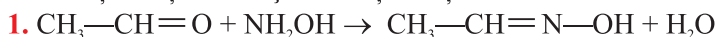
Astfel, reacții chimice ca cea de acilare, de alchilare, de esterificare pot fi considerate ca reacții de condensare.

În sens restrâns termenul de condensare este folosit pentru reacțiile compușilor carbonilici care decurg cu formarea unei legături carbon-carbon între atomi ce aparțin la două molecule diferite; de exemplu condensarea aldolică.

Tot în categoria condensărilor sunt incluse și alte reacții ale compușilor carbonilici, cum sunt cele pe care aceștia le dau cu compuși cu azot. După natura moleculelor ce participă la proces, reacțiile de condensare pot decurge ca substituții sau ca reacții de adiție nucleofilă.

Activitate independentă

Analizați reacțiile date și selectați reacțiile de condensare.



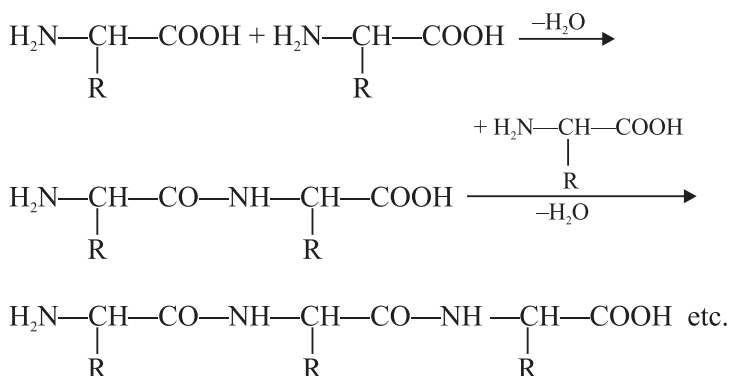
Rezolvare: Sunt condensări reacțiile: 1, 2, 4 și 5.

2. Reacțiile de policondensare constau în repetarea, de un număr mare de ori, a unei reacții de condensare în cadrul aceluiași sistem chimic; produșii formați au întotdeauna caracter macromolecular.

Policondensarea are loc cu condiția ca speciile moleculare ce intră în reacție (de un singur tip sau de mai multe tipuri) să fie cel puțin difuncționale, adică să posede cel puțin două grupări funcționale identice sau diferite, capabile să reacționeze ușor pe calea condensării. Dintre compușii organici care respectă această condiție, mai frecvent întâlniți sunt: aminoacizii, monozaharidele, acizii dicarboxilici, diaminele, diolii, fenolii etc. Produșii rezultați sunt, după caz, compuși macromoleculari de tipul polipeptidelor, polizaharidelor, poliamidelor, poliesterilor, bachelitelor etc.

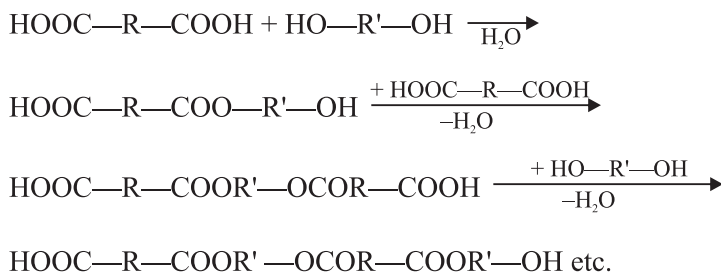
Schema generală a policondensării comportă mai multe aspecte:

a) Pentru cazul în care la policondensare participă o singură specie moleculară difuncțională, de exemplu un aminoacid, se poate constata că, de fapt, este vorba de o acilare a unei grupări aminice, adică de o reacție de substituție nucleofilă repetată de un număr mare de ori, în care aceeași specie moleculară este substrat și reactant.



Se obțin astfel, dimeri, trimeri, tetrameri ... produși macromoleculari de tip policondensat (polipeptide) cu structură filiformă simplă.

b) În cazul în care la reacția de policondensare participă două specii moleculare, ambele difuncționale, de exemplu, un acid carboxilic și un alcool dihidroxilic (diol), se constată că are loc o esterificare, respectiv o reacție de substituție nucleofilă repetată de un număr mare de ori:



Se obțin dimeri, trimeri, tetrameri, produși macromoleculari de tip policondensat (poliesteri), cu structură filiformă alternantă.

În toate cazurile lanțul macromolecular în creștere are la capetele sale grupări funcționale capabile să participe mai departe la reacție, dezvoltând acest lanț într-un singur sens sau în ambele sensuri. În același timp procesul de policondensare este însoțit de eliminarea unor produși secundari, sub forma unor molecule simple: apă, hidracizi etc.

c) Când la reacția de policondensare participă specii moleculare trifuncționale de tipul $X-A-Y$ procesul poate decurge la toate cele trei grupări și rezultă compuși



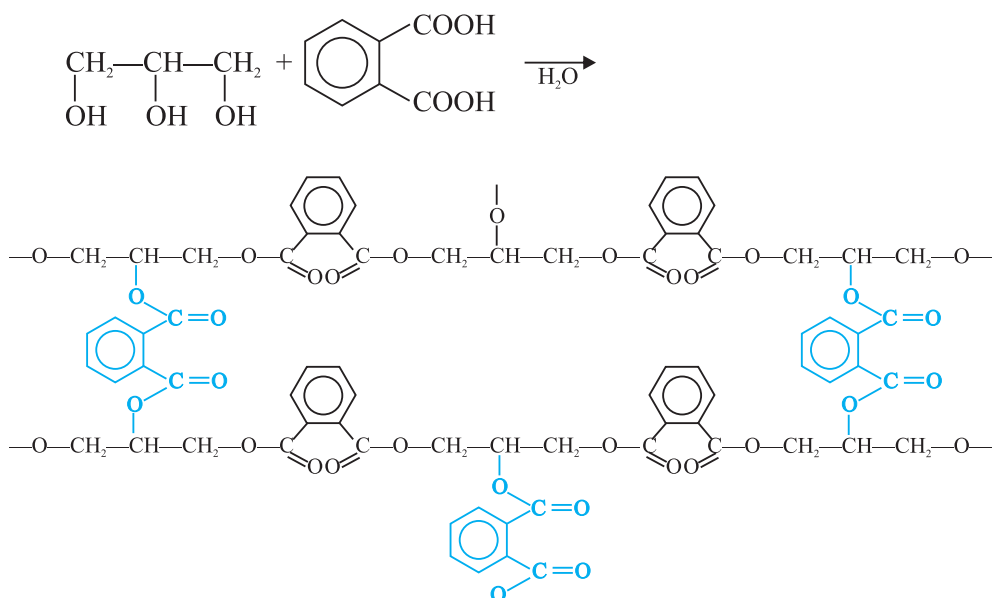
macromoleculari tridimensionali, denumiți în mod curent **rășini**.

Aplicații. Obținerea poliestерilor

Poliesterii se obțin prin condensarea acizilor dicarboxilici, de exemplu acid oxalic, acid adipic, ftalic, tereftalic etc., cu polialcooli, de exemplu, etilenglicol, glicerină etc.

În funcție de numărul de grupări funcționale din acid și din alcool, rezultă produși macromoleculari cu structură liniară sau tridimensională.

Poliesterii obținuți din acid ftalic și glicerină poartă denumirea de gliptali și au următoarea structură:



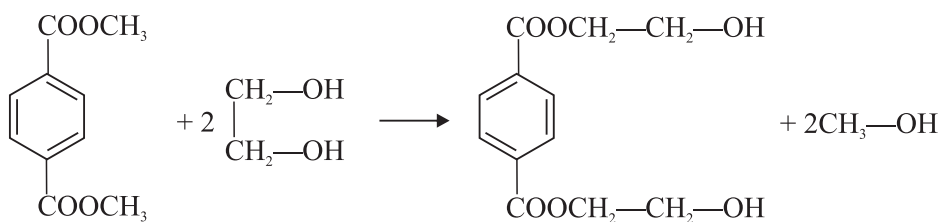
Dacă în procesul de condensare se adaugă uleiuri sicative, se obțin rășini utilizate la fabricarea lacurilor și vopselelor.

Obținerea poliestерilor filabili (din care să se poată fabrica fire sintetice) a însemnat un mare succes al tehnologiei produselor macromoleculare. Sub formă de fibre textile, acești poliesteri au diferite denumiri: terom (la noi în țară), dacron (SUA), diolen (Germania), tergal (Franța) etc.

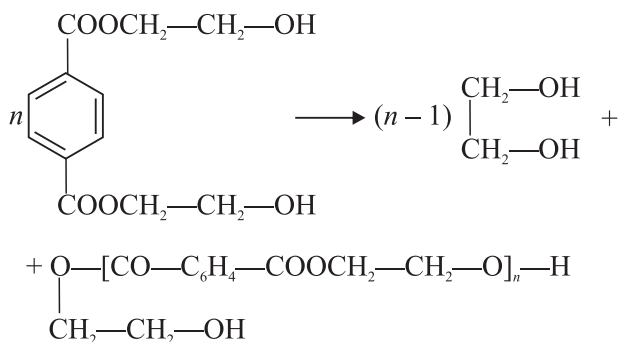
Ca materii prime se folosesc (pentru fabricarea lor) etilenglicolul și acidul tereftalic sau dimetil tereftalatul, care este de preferat pentru că reacționează mai rapid cu etilenglicolul.

Sinteza poliesterului numit polietilentereftalat are loc în două faze:

– *transesterificarea*:



– *policondensarea*:



Transesterificarea se realizează la o temperatură de 215-235°C, iar policondensarea la 280°C, sub vid, deoarece prezența oxigenului favorizează procesele de degradare.

Catalizatorii folosiți (metale, oxizi de metale sau săruri - acetati) acționează în ambele faze.

Pentru obținerea polietilentereftalatului s-au pus la punct procedee tehnologice discontinue sau continue, ultimele fiind aplicate pe scară mai largă.

Fibrele obținute au o foarte bună rezistență mecanică și după modul de prelucrare ele au fie aspectul lânii, fie pe cel al bumbacului.

Fibre poliamidice

Prin încălzirea acidului adipic cu 1,6-hexandiamina se formează macromolecule cu catene lungi (macromolecule filiforme). Are loc o reacție de policondensare.

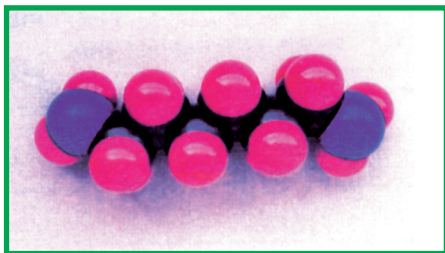


Fig. 4.3. Acid adipic

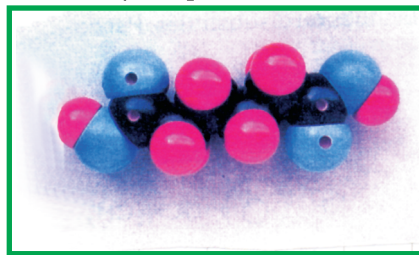


Fig. 4.4. 1,6-hexandiamină

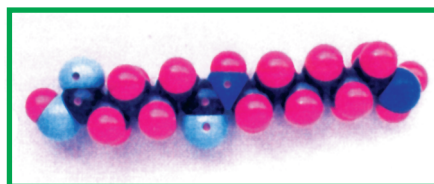
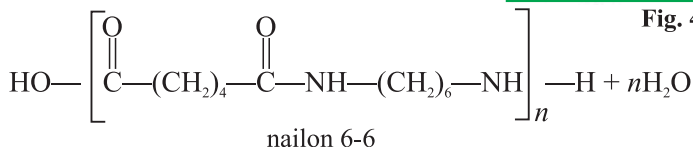
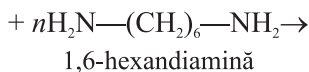
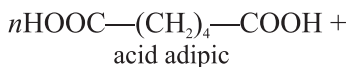
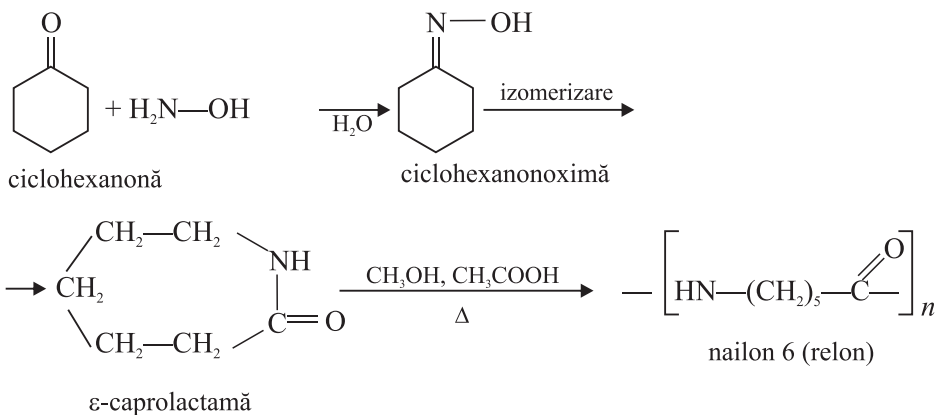


Fig. 4.5. Nilon 6-6

Fibră nilon 6 sau relon (capron sau perlon L) se fabrică din ciclohexanonă, care se transformă în oxima ei. Aceasta suferă, sub acțiunea catalitică a acidului sulfuric, o izomerizare, obținându-se un compus numit caprolactamă:



Încălzită în prezența unor donori de protoni (CH_3OH , CH_3-COOH), caprolactama se transformă într-un compus macromolecular.

Fibra relon se fabrică la Săvinești. Fibrele poliamidice (nilon și relon) sunt deosebit de rezistente la solicitări mecanice, nu însă la căldură (de exemplu, la călcare cu un fier de călcat încins), materialul fiind fuzibil.

Aceste macromolecule nu formează sisteme compacte, ci lanțuri lungi liniare. De-a lungul acestor lanțuri revin cu regularitate aceleași grupări de atomi. Grupările de atomi conferă caracteristici proprii fiecărei macromolecule.

PROBLEME REZOLVATE

1. Se iau în analiză 0,7919 g poliamidă de tip nilon 6-6, cu formula generală $\text{HO}-[\text{OC}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}]_n-\text{H}$ și se dozează grupările terminale carboxilice, consumându-se 0,02 g hidroxid de sodiu. Se cere:

- masa moleculară medie a poliamidei;
- gradul său de polimerizare;
- masa de acid adipic necesară pentru a obține un mol de poliamidă.

Rezolvare

$$M_{[]} = 226$$

$$a) 0,02 \text{ g NaOH} \dots\dots\dots 0,7919 \text{ g amidă}$$

$$40 \text{ g NaOH} \dots\dots\dots M$$

$$M = 15838$$

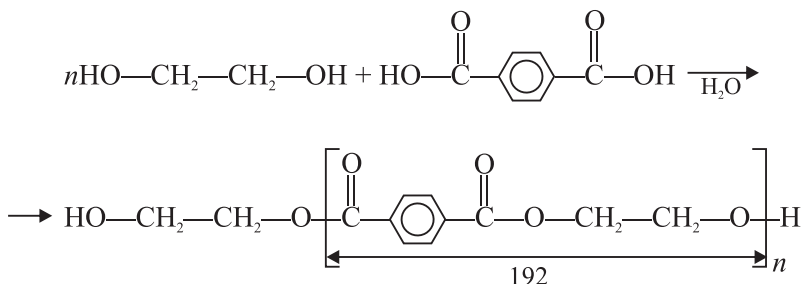
$$\overline{M}_{[]} = 15838 - 18 = 15820$$

$$b) \overline{n} = \frac{\overline{M}}{226} = \frac{15820}{226} = 70$$

$$c) m_{\text{acid adipic}} = 70 \cdot 146 = 10\,220 \text{ g.}$$

2. Efectuându-se analiza elementală pe o probă dintr-o șarjă de poliester de tip terom, rezultă un conținut în carbon de 62,3907%. Să se determine gradul de polimerizare și masa moleculară a poliesterului.

Rezolvare



$$192 \text{ g mer} \dots\dots\dots 120 \text{ g C}$$

$$100 \text{ g} \dots\dots\dots a = 62,5\%$$

Notăm cu x gradul de polimerizare și cu y masa moleculară a polimerului.

$$1. \frac{120x + 24}{y} = \frac{62,3907}{100}$$

$$2. \frac{120x}{y - 62} = \frac{62,5}{100}$$

Din rezolvarea sistemului rezultă:

$$x = 70; y = 13\,502$$

3. De ce o jurubiță de bumbac, aruncată pe suprafața apei dintr-un vas, plutește fără a se uda?

Rezolvare

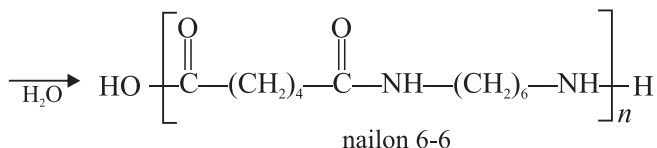
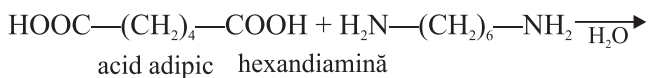
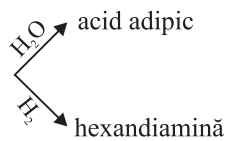
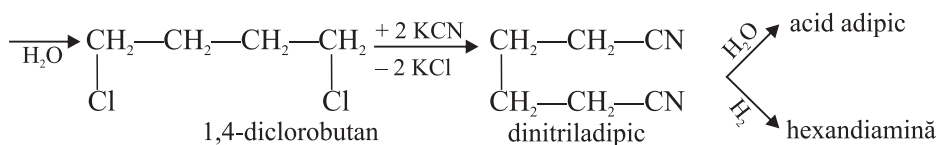
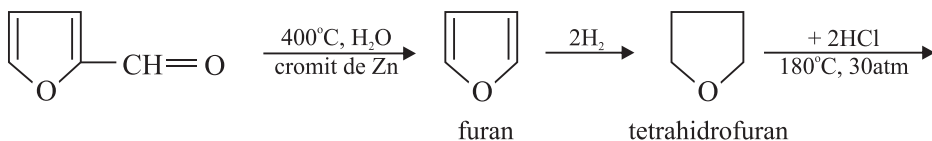
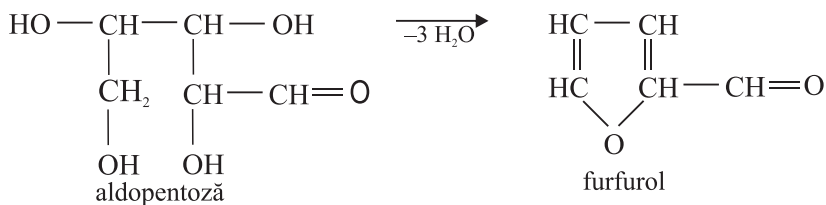
Firele de bumbac sunt acoperite cu un strat foarte subțire de grăsime, de aceea sunt hidrofobe. Pe suprafața unei soluții de săpun, bumbacul se udă însă și se scufundă.

Opțional

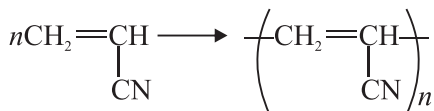
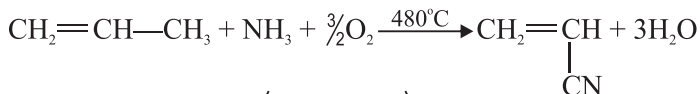
4. Știți să obțineți nailon din coceni de porumb? Indicați etapele acestor transformări.

Rezolvare

Prin tratarea cocenilor de porumb cu vapori de apă și un acid diluat, polizaharidele numite pentozani care se găsesc în coceni, trec în furfurool, un lichid incolor cu miros asemănător aldehidei benzoice:



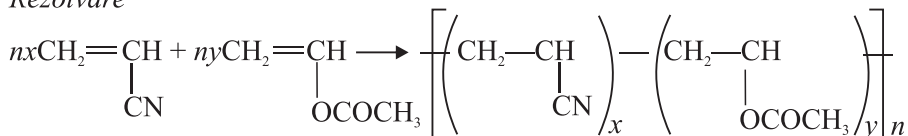
5. Monomerul acrilonitril se obține prin adiția acidului cianhidric la acetilenă. În ultimii ani a fost pus la punct un procedeu de fabricare a acrilonitrilului într-o singură treaptă din propenă și amoniac în prezență de oxigen la 480°C:



Poliacrilonitrilul prezintă stabilitate termică ridicată și o mare rezistență față de lumină. Poliacrilonitrilul se utilizează sub formă de fibre care înlocuiesc mai ales lăna și care se numesc *melană*, iar în alte țări orlon etc. Melana românească, obținută la ICECHIM, este un copolimer al acrilonitrilului cu acetatul de vinil.

Scrieți structura acestui copolimer.

Rezolvare



6. Alcătuiți un eseu cu tema „Reacția de sulfonare și aplicațiile ei în sinteze de medicamente, coloranți și detergenți“.

TEST DE EVALUARE

1. Polimerizarea acetatului de vinil are loc cu un randament de 90%. Se cere:

- Să se determine masa de monomer necesară pentru obținerea a 8600 kg polimeri.
- Știind că gradul de polimerizare este 8000, indicați masa moleculară a polimerului obținut.
- Imaginați o schemă de reacții care să prezinte obținerea polimerului de mai sus considerând ca materie primă CH_4 .

3 puncte

2. Un copolimer format din butadienă și acrilonitril conține 8,695% N. Să se determine raportul molar de copolimerizare butadienă – acrilonitril precum și compoziția în procente de masă a celor doi monomeri. Care va fi masa moleculară a acestui copolimer, dacă gradul de polimerizare este 5000?

2 puncte

3. Pentru obținerea cauciucului se realizează copolimerizarea butadienei cu stirenul. Știind că 316 g polimer se supun arderii, obținându-se 252 g apă, să se determine raportul molar butadienă : stiren.

1 punct

4. Se obține clorură de vinil prin tratarea acetilenei, de puritate 98% (în volume) cu HCl. Prin polimerizarea clorurii de vinil obținute rezultă un polimer cu gradul de polimerizare 1000. Folosind exces de 10% HCl față de C_2H_2 pură, iar randamentul de obținere a clorurii de vinil fiind 90%, se cere:

- masa de polimer obținută după ce s-au folosit 457,142 m³ C_2H_2 în condiții normale, de puritatea de mai sus;
- masa moleculară a polimerului obținut;
- volumul în condiții normale, de HCl gazos folosit.

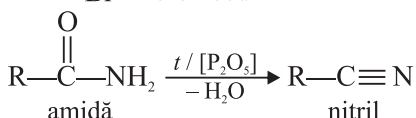
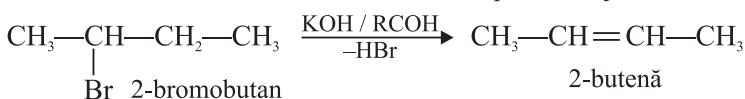
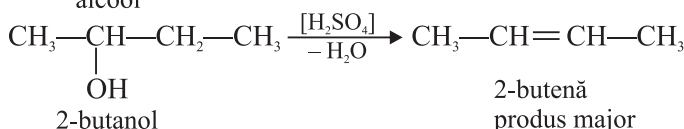
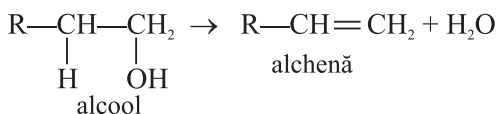
3 puncte

1 punct din oficiu

Total: 10 puncte

REAȚII DE ELIMINARE

Reacțiile de eliminare sunt procesele în care se formează o legătură multiplă omogenă sau eterogenă, prin eliminarea intramoleculară, de obicei din poziții învecinate 1–2 a unei grupări funcționale polare și în general, a unui atom de hidrogen.

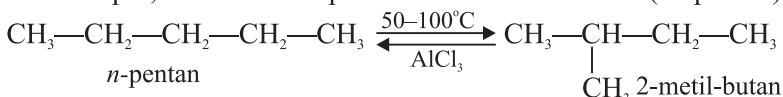


Ca exemple de astfel de reacții se pot cita: deshidratarea alcoolilor, a amidelor, a oximelor, a diolilor, eliminarea de hidracid din derivați halogenați, dehidrogenarea etc.

Reacții de transpoziție

Reacțiile de transpoziție decurg cu schimbarea poziției unor atomi, grupări funcționale sau radicali în molecula substratului.

De exemplu, transformarea pentanului în 2-metil-butan (izopentan).



La astfel de procese pot participa compuși saturați, nesaturați și aromatici.

PROBLEME PROPUSE

1. Prin clorurarea benzenului la lumină se formează compusul cu formula brută (CHCl) în raport molar de 3 : 1 față de benzenul nereacționat, clorul consumându-se integral. În ce raport molar s-au găsit clorul și benzenul la începutul reacției?

2. Se clorurează catalitic benzenul cu 710 g clor. Știind că 80% din clor se transformă în monoclorobenzen, iar restul în diclorobenzen, să se calculeze cantitatea de benzen introdusă în fabricație.

3. La nitrarea toluenului rezultă un amestec de 30% *orto* și 60% *para*-nitrotoluen împreună cu toluenul nereacționat. Pentru nitrare s-a folosit un amestec sulfonitric cu 35% HNO₃, 55% H₂SO₄ și 10% H₂O, știind că s-a obținut 1m³ amestec final cu densitatea 0,9 g/cm³, ce masă de toluen s-a introdus.

4. Se sulfonează benzenul cu un oleum ce conține 20% SO_3 liber. S-au obținut 2 848 kg de amestec de acizi mono și benzendisulfonici în raport molar 3 : 1. Să se determine masa de benzen folosită.

5. La alchilarea benzenului cu un amestec gazos de 40% C_2H_4 și 60% C_2H_6 concentrația etanului a crescut la 90%. Calculați randamentul de transformare a etenei.

6. Trecând 1000 L amestec de propenă și hidrogen peste un catalizator de hidrogenare, rezultă 700 L gaz, care conține două componente; determinați compoziția procentuală în volume a amestecului inițial.

7. În urma sulfonării benzenului s-au obținut 1580 kg acid benzensulfonic. Știind că acidul sulfuric de concentrație 98% se ia în exces și numai 50% din el s-a transformat, cât oleum cu 20% SO_3 este necesar pentru a face acidul sulfuric rezidual reutilizabil în condițiile reacției date?

8. Un amestec de propenă și 2-butenă în raport molar de 1 : 3 este oxidat cu KMnO_4 în H_2SO_4 . Substanța organică formată se dizolvă în 470 g H_2O , formând o soluție de concentrație 6%. Calculați masa de propenă din amestec.

9. Volumul de soluție 0,1 M în CCl_4 ($\rho = 1,6 \text{ g/cm}^3$) decolorat de 224 cm^3 amestec echimolecular de etenă și izobutenă este:

a) 48 cm^3 ; b) $62,5 \text{ cm}^3$; c) 100 cm^3 ; d) 125 cm^3 .

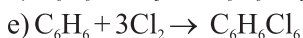
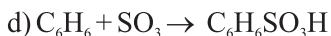
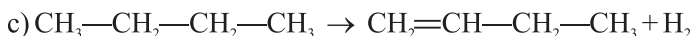
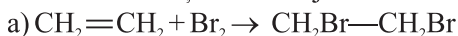
10. Pentru obținerea unui mol de clorură de vinil prin adiția HCl la acetilenă în prezență de HgCl_2 / cărbune se lucrează activ cu un raport molar acetilenă: $\text{HCl} = 1 : 1,5$. Considerând că randamentul reacției este de 50%, calculați cantitatea în grame de HCl nereacționat.

TEST DE EVALUARE

1. Se consideră transformarea: 1-cloropropan $\rightleftharpoons$ 2-cloropropan

Precizați reacții necesari, ecuațiile chimice corespunzătoare, tipul reacțiilor care au loc. 3 puncte

2. Care din reacțiile de mai jos sunt substituții, adiții, eliminări sau transpoziții:



3 puncte

3. Se consideră substanțele notate mai jos cu 1, 2, 3, 4 ca substraturi ale unei reacții chimice și cele notate cu a, b, c, d ca reactanți posibili. 1 = pentenă; 2 = 1,2-dicloroetan; 3 = alcool benzilic; 4 = aldehydă benzoică și respectiv: a = NaOH ; b = KCN ; c = H_2SO_4 ; d = HBr .

Să se indice reacțiile chimice posibile, tipul fiecărei reacții chimice și natura produșilor rezultați. 3 puncte

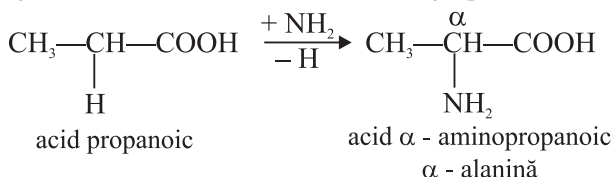
COMPUȘI CU IMPORTANȚĂ BIOLOGICĂ. NOȚIUNI DE BIOCHIMIE

AMINOACIZI

Aminoacizii sunt substanțe organice ce conțin în moleculă două tipuri de grupe funcționale: carboxil (—COOH) și amino (—NH_2), legate de un radical hidrocarbonat oarecare.

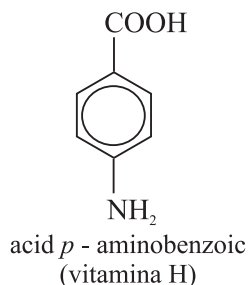
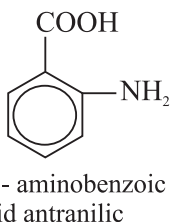
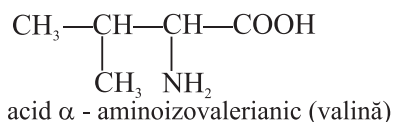


Pot fi considerați ca derivând de la acizi carboxilici prin înlocuirea unui atom de hidrogen din radicalul hidrocarbonat cu o grupă amino.



Nomenclatură

Denumirea aminoacizilor se realizează adăugând prefixul – *amino* la numele acidului carboxilic de la care provin, precizând acolo unde este cazul poziția grupei amino față de grupa carboxil. De exemplu:



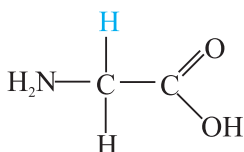
Aminoacizii au și denumiri specifice, care țin seama uneori de proprietățile lor. De exemplu, glicocolul sau glicina poartă acest nume datorită faptului că este dulce.

Aminoacizi naturali. În organismele vii, aminoacizii intră în compoziția protidelor. Prin hidroliza proteinelor se obțin 20 de aminoacizi în proporții diferite, după natura proteinei.

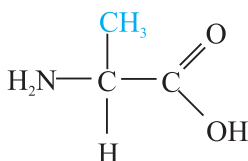
Clasificare după structura chimică

R – grupare nepolară

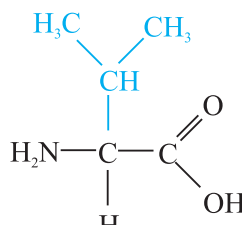
1. aminoacizi monocarboxilici



(Gly)* glicină



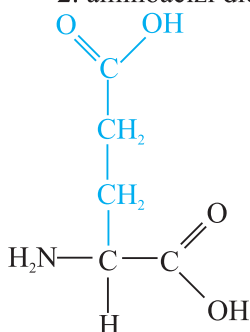
(Ala)* α-alanină



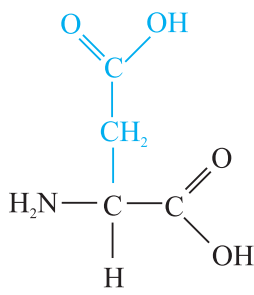
(Val) valină

R – gruparea polară

2. aminoacizi dicarboxilici

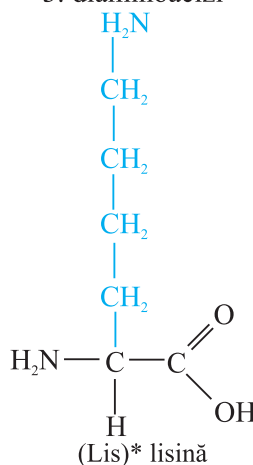


(Glu) acid glutamic



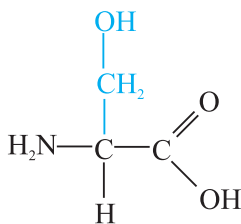
(Asp)* acid aspartic

3. diaminoacizi



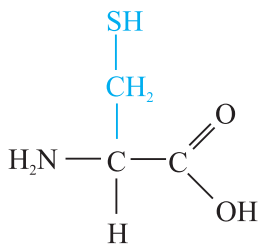
(Lis)* lisină

4. hidroxiaminoacizi



(Ser)* serină

5. tioaminoacizi

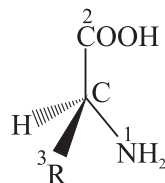


(Cis)* cisteină

Aminoacizii care nu pot fi sintetizați de organismele animale se introduc în organism prin hrană (care conține proteine vegetale sau alte proteine animale) sunt indispensabili vieții și se numesc *aminoacizi esențiali* (valina, fenilalanina, cisteina, lisina etc.)

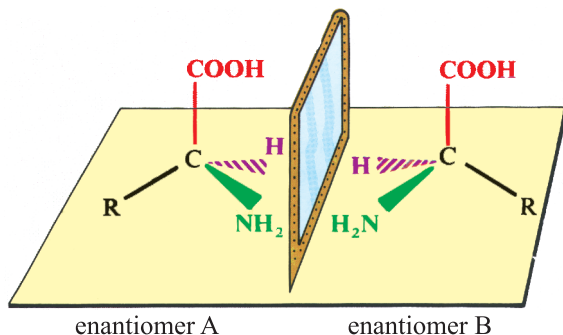
Proprietăți fizice

Aminoacizii sunt substanțe solide, cristaline, cu puncte de topire ridicate, ușor solubili în apă, insolubili în solvenți organici. Toți α -aminoacizii naturali sunt optic activi, cu excepția glicocolului și fac parte din seria L. Sensul rotației optice este redat pentru câțiva aminoacizi mai jos.



Tabelul 5.1

Nume	p.t. °C
glicocol	292
L (+) alanină	297
L (+) valină	315
L (-) fenil - alanină	278
L (-) serină	257



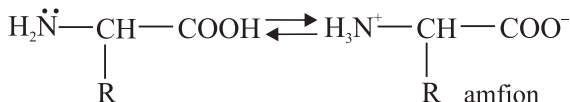
Rețineți!

Aminoacizii, proteinele și glucidele apar în natură sub forma unui singur izomer steric (+) sau (-).

Proprietăți chimice

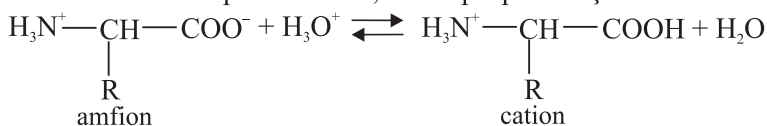
Caracter amfoter. Soluții tampon

Aminoacizii au în moleculă o funcțiune acidă, grupa carboxil, —COOH , și o funcțiune bazică, grupa amino —NH_2 . Cele două grupe se neutralizează reciproc intramolecular.

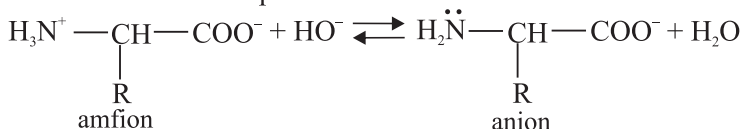


Datorită structurii de ioni dipolari, aminoacizii au caracter **amfoter**.

În mediu acid se comportă ca baze, ei acceptă protoni și trec în cationi.



În mediu bazic se comportă ca acizi neutralizând ioni hidroxil.



Când se adaugă în soluția unui aminoacid cantități limitate de acid sau de bază, ce nu depășesc concentrația aminoacidului, aciditatea sau bazicitatea acestei soluții practic nu se schimbă; acidul sau baza adăugate sunt consumate în reacții de neutralizare de tipul celor descrise mai sus.

Soluțiile care posedă această proprietate se numesc *soluții tampon*.

O soluție tampon se poate prepara și amestecând cantități aproximativ egale dintr-un acid slab cu sarea sa de sodiu ($\text{CH}_3 - \text{COOH} + \text{CH}_3 - \text{COONa}$) sau baza slabă cu acidul său conjugat ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$). Dacă la ambele amestecuri tampon se adaugă cantități limitate de acid sau bază pH-ul rămâne neschimbat, deoarece acidul și baza adăugate se consumă în reacții de neutralizare.

Opțional

Calculul pH-ului soluției tampon

$\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$. Notăm: $[\text{HA}] = C_{\text{acid}}$; $[\text{A}^-] = C_{\text{sare}}$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{H}^+] C_{\text{sare}}}{C_{\text{acid}}}; [\text{H}^+] = K_a \frac{C_{\text{sare}}}{C_{\text{acid}}}.$$

Capacitatea de tamponare maximă se realizează când $C_{\text{acid}} = C_{\text{sare}}$ atunci $[\text{H}^+] = K_a$.

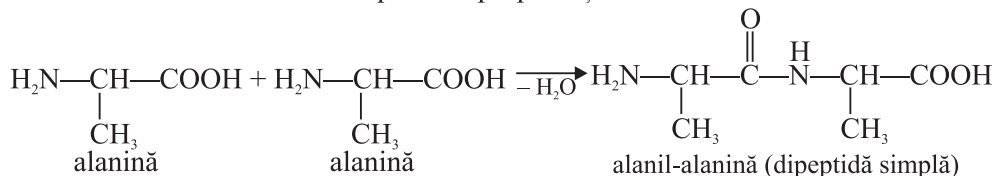
$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log K_a$$

$$\text{p}K_a = -\log K_a; \text{pH} = \text{p}K_a$$

• **Condensarea α - aminoacizilor.** Prin eliminarea unei molecule de apă între grupa amino a unui aminoacid și grupa carboxil a altui aminoacid, se realizează o

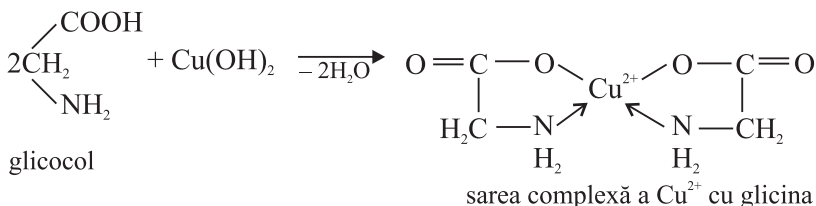
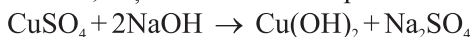
legătură chimică de tip special, numită legătură peptidică, $-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$.

Această reacție stă la baza formării peptidelor, polipeptidelor și a proteinelor și constituie una dintre cele mai importante proprietăți ale aminoacizilor.



Reacții de culoare (reacții de recunoaștere)*

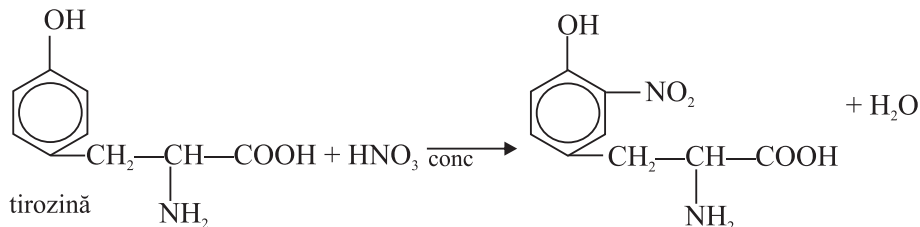
• **Reacția biuretelui** este reacția unei soluții de aminoacid cu sulfat de cupru în mediu bazic, obținându-se un complex chelat de culoare albastru-violet.



Această reacție se execută practic astfel: peste 3 mL soluție glicocol 2% se adaugă 3mL soluție hidroxid de sodiu, NaOH și 1mL soluție sulfat de cupru, CuSO_4 .

Apare colorația violet. Culoarea se datorează combinației complexe dintre aminoacid și ionii Cu^{2+} .

• *Reacția xantoproteică**. Aminoacizii aromatici dau cu HNO_3 concentrat o culoare galbenă.



* Efectuează aceste experimente în laboratorul școlii.

Dacă vrei să știi mai mult!

PEPTIDE

• *Peptidele sunt substanțe formate din două sau mai multe molecule de*

aminoacizi, unite între ele prin legături peptidice: $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—NH—}$

Legătura peptidică se realizează prin eliminarea unei molecule de apă între gruparea amino (—NH_2) a unui aminoacid și grupa carboxil (—COOH) a celui alt aminoacid.

Clasificarea peptidelor

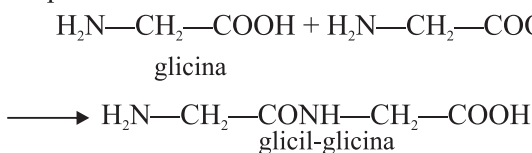
Se face în funcție de numărul aminoacizilor care intră în constituția moleculei, în:

- oligopeptide, formate din 2 -10 molecule de aminoacizi;
- polipeptide, formate din 10-100 molecule de aminoacizi.

Peptidele se formează în organismul viu din aminoacizi. Ele pot să apară și în produsele alimentare, ca urmare a hidrolizei proteinelor.

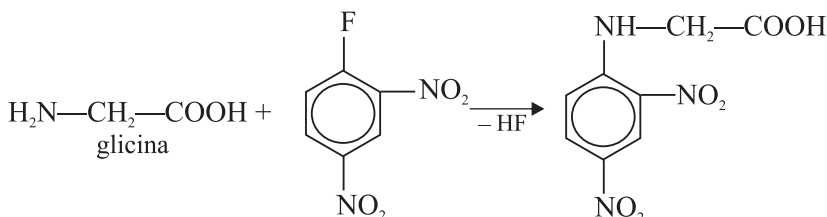
Metode de obținere

1. Peptidele se obțin printr-o reacție de condensare intermoleculară cu eliminare de apă între două sau mai multe molecule de α - aminoacizi. De exemplu:

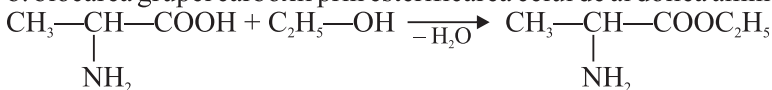


2. Sinteza peptidelor din aminoacizi diferiți are loc în etape:

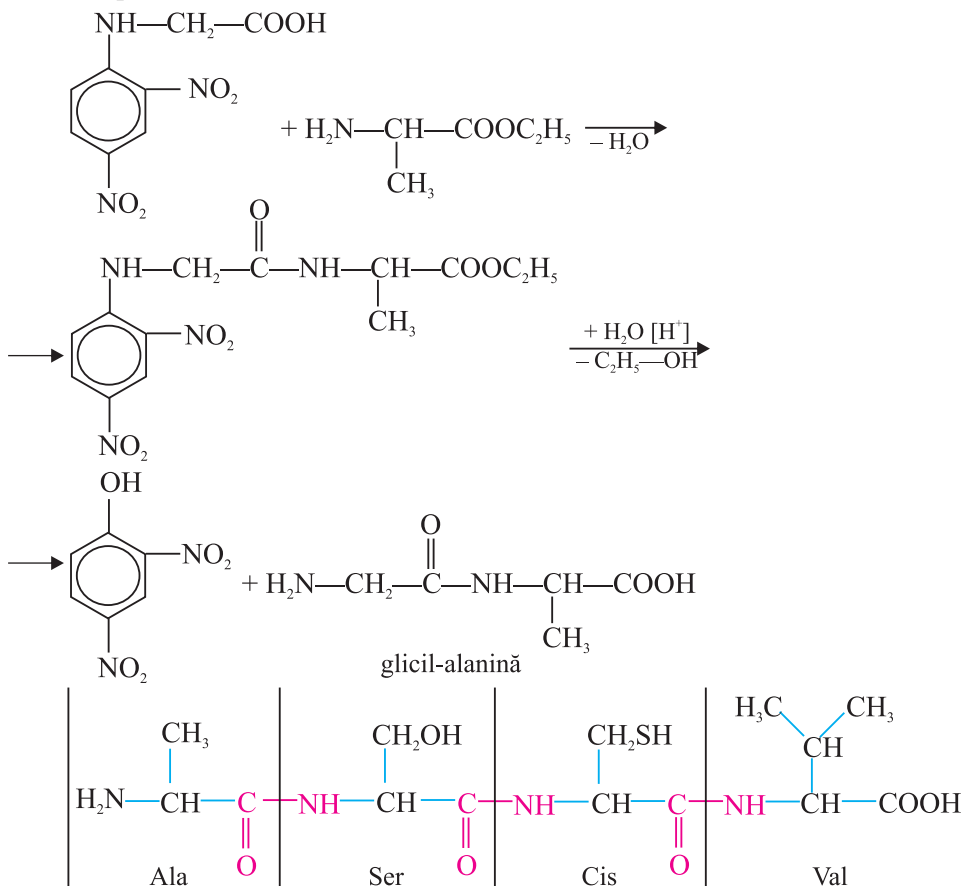
a. blocarea grupei amino de la primul aminoacid:



b. blocarea grupei carboxil prin esterificarea celui de al doilea aminoacid.



c. Reacția de condensare a aminoacidului C – blocat cu aminoacidul N – blocat și hidroliza produsului acilat în mediul acid.



Numărul de permutări posibile dintr-un lot de patru aminoacizi este egal cu 4!

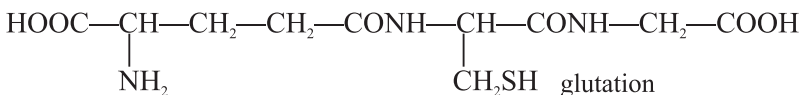
$$n = 4 \times 3 \times 2 \times 1 = 24$$

Se pot construi deci 24 de peptide diferite.

Proprietăți

Majoritatea peptidelor sunt substanțe cristalizate, incolore, solubile în apă, insolubile în alcool și solvenți organici. Prin încălzire coagulează.

Prin hidroliză pun în libertate aminoacizii respectivi. Prima tripeptidă naturală, glutatiónul, izolată din drojdia de bere, cuprinde un rest de acid glutamic, un rest de cisteină și un rest de glicocol.

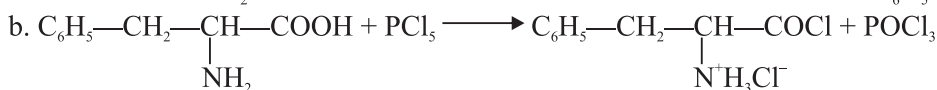
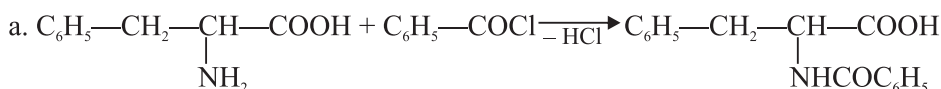


PROBLEME REZOLVATE

1. Scrieți reacțiile fenilalaninei cu următorii reactivi:

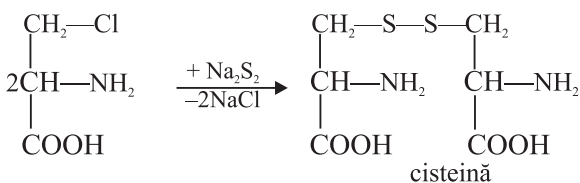
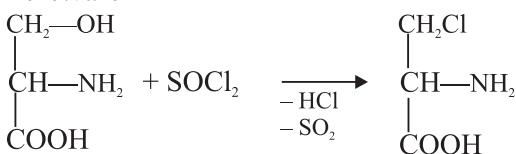
a. C_6H_5COCl ; b. PCl_5 ; c. C_2H_5OH , HCl (gazos).

Rezolvare



2. Cum se poate transforma serina în cisteină?

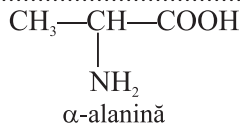
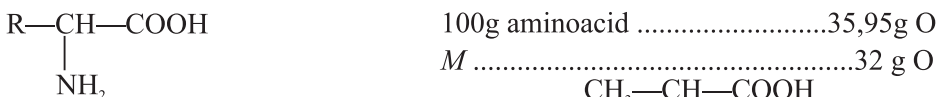
Rezolvare



3. Care este denumirea aminoacidului monocarboxilic alifatic care conține 35,95% O?

Rezolvare

Scriem formula generală pentru aminoacid și calculăm masa moleculară:



4. Patru specii de produse naturale au următoarele formule moleculare: $C_2H_5NO_2$ (A); $C_3H_7NO_2$ (B); $C_3H_7NO_2$ (C); $C_9H_{11}NO_2$ (D).

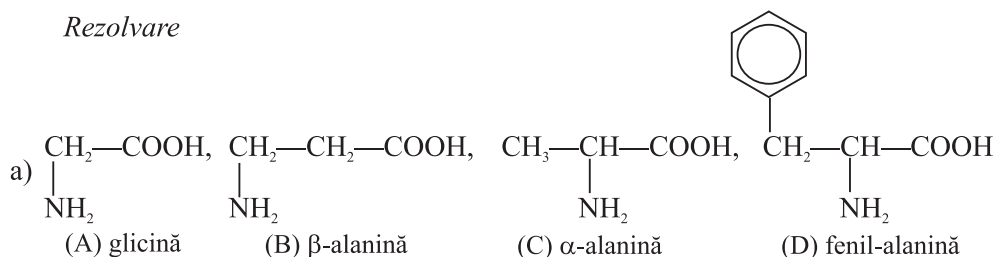
În timp ce în soluții neutre și acide formează săruri la azot, în mediu bazic formează săruri alcaline.

a) Să se scrie formulele structurale ale compușilor de la (A) la (D).

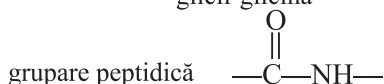
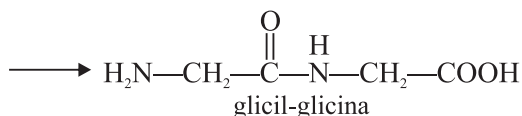
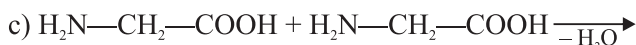
b) Care dintre substanțele A, B, C și D pot fi optic active?

c) În urma reacției a două molecule de A rezultă un produs ce conține o grupare tipică structurală întâlnită într-o clasă de produse naturale. Să se scrie și să se denumească această grupare.

Rezolvare



b) Optic activi sunt compuși C și D, deoarece au moleculele asimetrice. Optic inactivi sunt compușii A și B.



5. O tripeptidă ce se obține prin condensarea a trei aminoacizi are următoarea compoziție procentuală: 48,38 % C, 7,75 % H, 26,2 % O, 17,14 % N și $M = 245$. Cunoscând că unul din aminoacizi formează o dipeptidă cu $M = 216$ și că raportul masic C:H:O:N = 30:5:12:7, să se afle formula tripeptidelor izomere.

Rezolvare

a) Determinăm formula tripeptidei

100 g.....48,38 g C.....7,75 g H.....26,2 g O.....17,14 g N

245 g.....x.....y.....z.....w

$x = 118,53 \text{ g C}; y = 19 \text{ g H}; z = 64 \text{ g O}; w = 42 \text{ g N}.$

$\frac{118,53}{12} = 10 \text{ C}; \frac{19}{1} = 19 \text{ H}; \frac{64}{16} = 4 \text{ O}; \frac{42}{14} = 3 \text{ N};$

Formula tripeptidei: $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}_3.$

b) Determinăm formula dipeptidei:

$30 + 5 + 12 + 7 = 54$

54 g dipeptidă.....30 g C.....5 g H.....12 g O.....7 g N

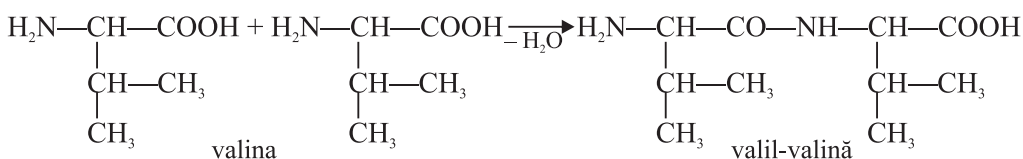
216 g.....a.....b.....c.....d

$a = 120 \text{ g C}; b = 20 \text{ g H}; c = 48 \text{ g O}; d = 28 \text{ g N}.$

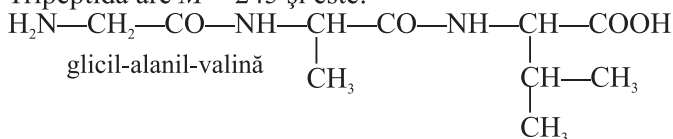
$\frac{120}{12} = 10 \text{ C}; \frac{20}{1} = 20 \text{ H}; \frac{48}{16} = 3 \text{ O}; \frac{28}{14} = 2 \text{ N}$

Formula dipeptidei: $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{N}_2$

Rezultă că aminoacidul este: $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$



Tripeptida are $M = 245$ și este:



Sunt posibile 6 tripeptide izomere: 1. AGV; 2. GAV; 3. AVG; 4. VAG; 5. VGA; 6. GVA.

TEST DE EVALUARE

Alegeți răspunsul corect!

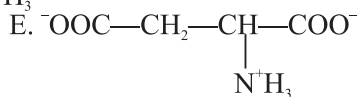
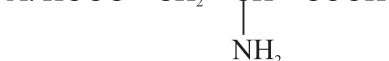
1. Caracterul acid al unui aminoacid poate fi anulat printr-o reacție de:

A. alchilare; B. acilare; C. oxidare; D. halogenare; E. esterificare.

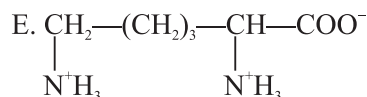
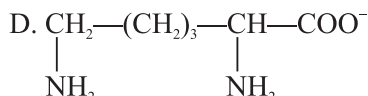
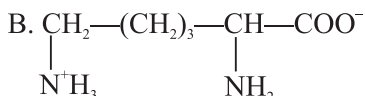
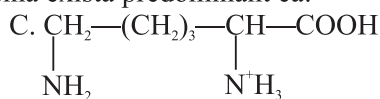
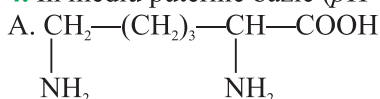
2. Care din următorii aminoacizi are cel mai mare conținut în azot?

A. glicina; B. alanina; C. valina; D. serina; E. lisina.

3. În soluție apoasă acidă ($pH = 1$) acidul asparagic există sub forma:



4. În mediu puternic bazic ($pH = 12$) lisina există predominant ca:



5. Referitor la aminoacizii monoamino-monocarboxilici este incorectă afirmația:

A. în soluție apoasă există predominant ca amfiion;

B. în soluție acidă există sub formă de cationi;

C. au moment de dipol mare; D. au puncte de topire ridicate;

E. migrează în soluție apoasă sub acțiunea câmpului electric spre catod.

6. Prin tratarea a 0,292 g aminoacid cu acid azotos rezultă $89,6 \text{ cm}^3$ (c.n.) azot.

Aminoacidul supus analizei este:

A. lisină; B. valină; C. α -alanină; D. glicină; E. β -alanină.

7. Pentru tetrapeptida alanil-seril-glicil-lisină numărul de peptide ce pot rezulta la hidroliză este: A. 3; B. 4; C. 5; D. 6; E. 2.

8. Un mol din tripeptida alanil-seril-valină poate reacționa complet cu un număr de moli de anhidridă acetică de: A. 1; B. 2; C. 3; D. 4; E. 5.

9. Pentru dipeptidele provenite de la 2 aminoacizi diferiți cu un atom de carbon asimetric, suma numărului de stereozomeri este: A. 4; B. 8; C. 12; D. 16; E. 20.

ACIZI ALCOOLI (hidroxiacizi alifatici)

ACIZI FENOLI (hidroxiacizi aromatici)

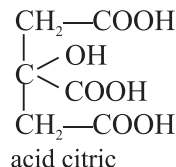
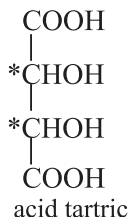
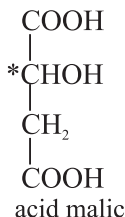
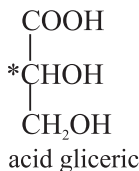
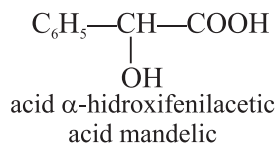
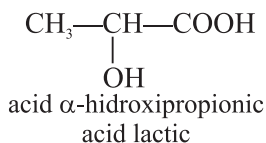
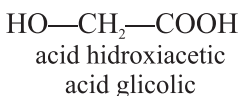
Acizii carboxilici care conțin în molecula lor grupe hidroxil se numesc **hidroxiacizi**. În funcție de natura radicalului hidrocarbonat de care sunt legate cele două grupe funcționale se disting *hidroxizi alifatici* (acizi alcooli), cu grupele —OH și —COOH legate de atomi de carbon sp^3 din catene saturate, și *hidroxiacizi aromatici* sau *acizi fenolici* (cu grupele —OH și —COOH legate direct de un nucleu aromatic).

HIDROXIACIZI ALIFATICI (ACIZI ALCOOLI)

Clasificare și nomenclatură

Hidroxiacizii alifatici (acizi-alcooli) pot fi: mono sau polihidroxicarboxilici sau hidroximono sau policarboxilici. Hidroxiacizii își formează numele din numele acidului carboxilic saturat prin adăugarea ca prefix, a particulei *hidroxi*.

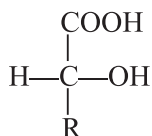
Majoritatea hidroxiacizilor naturali au denumiri comune, intrate în uz.



Structură. Proprietăți caracteristice

Cu excepția acidului glicolic și acidului citric, hidroxiacizii alifatici au un atom de carbon chiral. Prin sinteze se obțin forme racemice.

În natură se găsesc fie forme optic active, fie racemici, în funcție de proveniență.



Hidroxiacizii sunt substanțe lichide sau solide, în general sunt solubile în apă.

Hidroxiacizii formează derivați funcționali normali atât la grupa carboxil (esteri, amide), cât și la grupa hidroxil (acetilderivați, eteri).

Rețineți!

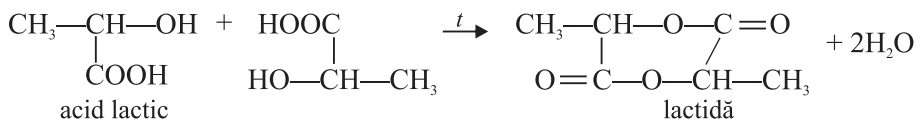
Pentru a se obține clorurile acide se blochează întâi grupa hidroxil prin acetilare.



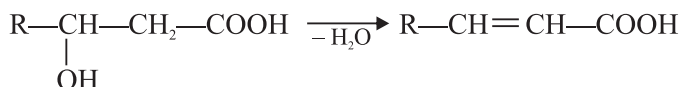
Dacă vrei să știi mai mult!

Eliminarea de apă

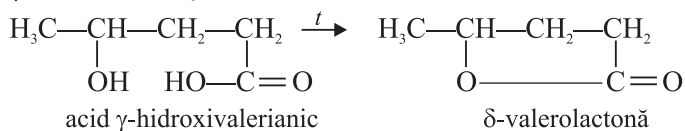
• Hidroxiacizii elimină apă în mod caracteristic în funcție de poziția grupei hidroxil față de grupa carboxil.



β -hidroxiacizii elimină apă la încălzire sau la tratare cu acid sulfuric, dând acizi α , β -nesaturați.

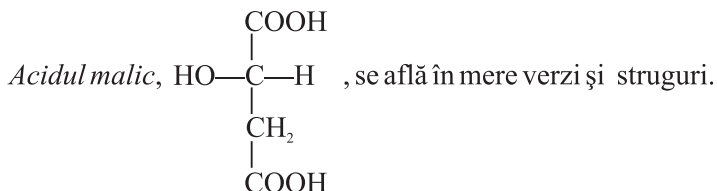


γ -hidroxiacizii și δ -hidroxiacizii dau lactone.



HIDROXIACIZI NATURALI MAI IMPORTANȚI

În plante și în animale, se găsesc numeroși acizi-alcooli, proveniți din transformările chimice ale substanțelor conținute sau introduse ca hrană în aceste organisme vii (proces numit metabolism).



$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{COOH}$, *Acidul lactic*, se formează în mușchii animalelor după un efort muscular intens, în absența aerului. Acidul lactic din mușchi provine din glucoză, printr-o reacție chimică catalizată de o enzimă (reacție enzimatică). Se găsește în iaurt și lapte acru, provenind din lactoza care se găsește în lapte. În murături și în zeama lor, ia naștere din zaharidele conținute în legume (varză, castraveți) sub influența unor enzime produse de niște microorganisme mult răspândite în natură (bacterii lactice) procesul se numește *fermentație lactică*.

Degradările cu finalitate energetică au loc în organismele superioare atât în condiții aerobe cât și în condiții anaerobe. Ansamblul reacțiilor și compușilor de degradare, formați în condiții anaerobe până la acid lactic, constituie procesul numit glicoliză.

Acidul lactic și sarea sa de calciu se folosesc în medicină. Sarea de calciu ajută la fixarea calciului în oase în caz de fracturi.

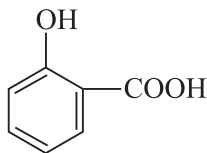
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{CHOH} \\ | \\ \text{CHOH} \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$
Acidul tartric, se găsește în mustul de struguri sub formă de tartrat acid de potasiu. Cum acesta este greu solubil în alcool diluat, după fermentația mustului, tartratul acid de potasiu, se depune cristalizat (denumit tartru) pe doagele butoaielor de vin sau în drojdie. Din tartru, acidul tartric se poate pune în libertate cu un acid tare (de obicei, acid sulfuric diluat).

Tartratul de Na și K se numește sare Seignette, intră în compoziția soluției Fehling, folosită în analize medicale pentru identificarea glucozei în sânge. Tartratul de Sb și K se numește emetic și este folosit ca vomitiv.

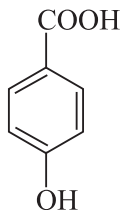
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—COOH} \\ | \\ \text{C—OH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{—COOH} \end{array}$
Acidul citric se află în zeama de lămâie, ananas, portocale. Apare ca intermediar la degradarea oxidativă a zaharurilor, care are loc în toate celulele vii. La formarea și degradarea sa, se eliberează o cantitate însemnată de energie folosită de organisme pentru mișcările lor sau pentru reacțiile chimice care necesită energie (reacții endoterme).

HIDROXIACIZIAROMATICI (ACIZI FENOLI)

Acizii fenoli sunt substanțe organice cu funcțiuni mixte, care conțin grupa —COOH și una sau mai multe grupe —OH legate de un nucleu aromatic.



acid *o*-hidroxibenzoic
acid salicilic



acid *p*-hidroxibenzoic

În antichitate, frunzele și scoarța salciei albe erau cunoscute pentru acțiunea lor împotriva febrei și a durerilor (proprietăți antipiretice și analgezice). Principiul activ din această plantă este acidul salicilic.

Știați că...?

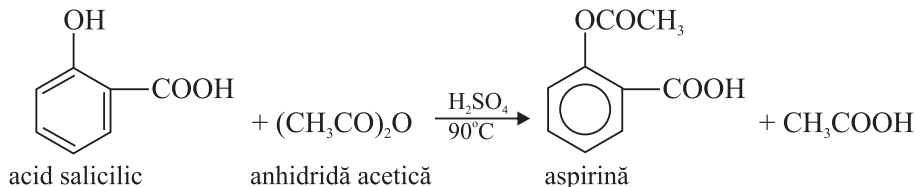
... acidul salicilic se găsește în stare liberă și în florile de mușețel?

Acidul salicilic formează cristale incolor, solubile în apă.

Acidul salicilic este folosit ca materie primă la obținerea aspirinei.

Aspirina este acidul acetilsalicilic cu formula:

Aspirina se obține prin acilarea grupei —OH fenolice din acidul salicilic cu anhidridă acetică folosind drept catalizator H_2SO_4 .



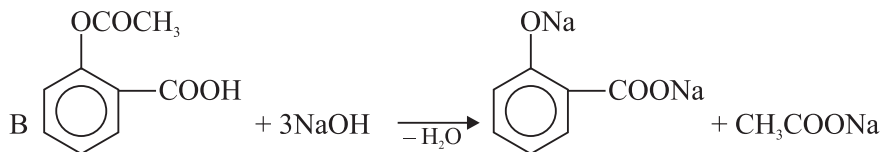
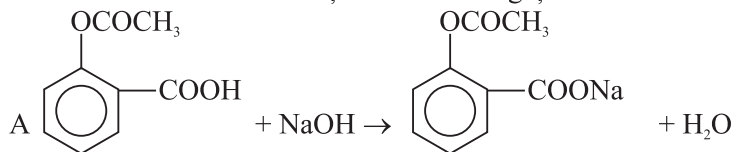
Aspirina are acțiune analgezică, antiinflamatoare și antipiretică.

Se administrează în gripă, nevralgii, cefalee, sciatică, reumatism, dureri ale dinților. Este utilă și în profilaxia bolilor arteriale sau accidente vasculare.

Este contraindicată persoanelor cu insuficiență hepatică și hiperaciditate gastrică.

• Întocmiți un referat de laborator cu tema *Hidroliza acidului acetilsalicilic*.

Pe care dintre cele două reacții chimice o alegeți?



Referatul va cuprinde rubricile:

Experimentul	Reacții și ustensile	Modul de lucru	Ecuatia reacției și observații
Hidroliza acidului acetilsalicilic			

Ca surse de informare puteți folosi cărți din biblioteca personală și din biblioteca școlii, publicații de specialitate.

GLUCIDE

Generalități

Glucidele reprezintă una din cele mai importante clase de produși naturali, fiind foarte răspândite atât în regnul vegetal cât și în cel animal. Ele alcătuiesc cea mai importantă *sursă de energie* necesară pentru menținerea proceselor vieții.

Numele de „glucide” vine de la cuvântul grecesc *glichis*, care înseamnă dulce. Majoritatea substanțelor care fac parte din această clasă au gust dulce sau formează prin hidroliză substanțe dulci.

Glucidele sunt substanțe organice ternare, care conțin în moleculele lor carbon, hidrogen și oxigen. Majoritatea glucidelor conțin hidrogenul și oxigenul în proporția apei și de aceea au purtat denumirea de hidrați de carbon. Compoziția chimică la majoritatea glucidelor corespunde formulei generale $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_n$. Denumirea de hidrați de carbon este improprie, deoarece nu toate substanțele care conțin hidrogenul și oxigenul în proporția apei sunt glucide: de exemplu, acidul acetic, $\text{CH}_3 - \text{COOH}$; $\text{C}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ sau acidul lactic, $\text{CH}_3 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{COOH}$, $\text{C}_3(\text{H}_2\text{O})_3$.

OH

Clasificarea glucidelor

După comportarea la hidroliză, glucidele se clasifică în: monozaharide, oligozaharide și polizaharide.

Monozaharidele sunt glucide simple care nu pot fi hidrolizate.

Oligozaharidele sunt glucide care hidrolizează, dând naștere la zaharuri mai simple, și în final la monozaharide.

Denumirea glucidelor se face prin adăugarea sufixului *oză* la rădăcina cuvântului, care arată de obicei originea substanței.

De exemplu, glucidul din fructe se numește *fructoză*, cel din lapte *lactoză*.

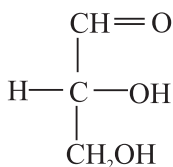
Numărul de atomi de carbon este indicat prin rădăcina de origine greacă: *tri*, *tetra*, *penta*, *hexa*, la care se adaugă sufixul - *oză*, de exemplu *trioză*, *tetroză* etc.

MONOZAHARIDE

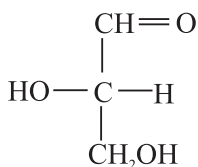
Monozaharidele sunt produși hidroxicarbonilici, ce conțin în molecula lor mai multe grupe hidroxil și o grupă carbonil. Unele monozaharide sunt hidroxialdehide, iar altele, hidroxicetone.

Monozaharidele se clasifică după numărul atomilor de carbon conținuți în moleculă în: trioze, tetroze, pentoze, hexoze. De exemplu:

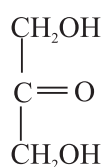
Trioze ($C_3H_6O_3$)



D-glicerinaldehida
aldotrioză



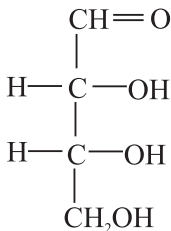
L-glicerinaldehida



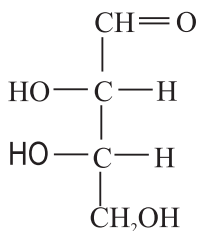
1,3-dihidroxiacetona
cetotrioză

Literele D și L în cazul glicerinaldehidei au semnificația de dextrogir (+), respectiv levogir (–), adică arată sensul rotirii planului de polarizare al luminii.

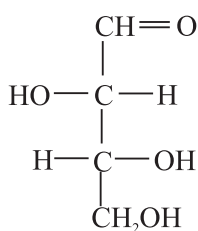
Tetroze ($C_4H_8O_4$)



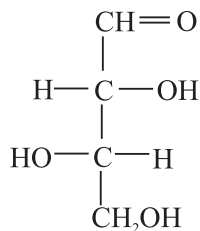
D-aldotetroză
(eritroză)



L-aldotetroză

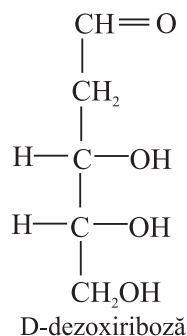
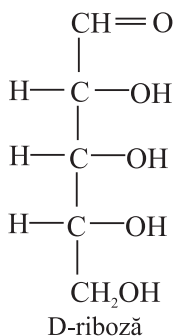
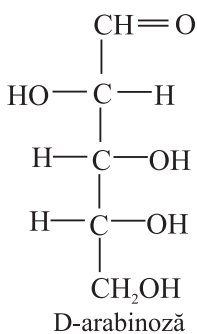


D-aldotetroză
(tetroză)



L-aldotetroză

Pentoze



Riboză este o pentoză de importanță vitală, deoarece intră în structura acidului ribonucleic (ARN).

Dezoxiriboza, intră în compoziția acidului dezoxiribonucleic (ADN).

Hexoze

Monozaharidele care conțin în molecula lor șase atomi de carbon și corespund formulei generale $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ se numesc hexoze. Sunt cele mai răspândite în natură și cele mai studiate din punct de vedere biochimic.

Reprezentanți mai importanți: glucoza și fructoza.

Monozaharidele, cu excepția 1,3-dihidroxiacetonei sunt combinații optic active. Cea mai simplă monozaharidă, glicerinaldehida, are un singur atom de carbon asimetric. Ea există sub forma a doi enantiomeri. Numărul de stereoisomeri corespund la 2^n (n = numărul de atomi de carbon chirali); este de 2 la ald trioze, 4 la aldotetroze, 8 la aldopentoze și 16 la aldohexoze. Cetozele care au un atom de carbon chiral mai puțin decât aldozele izomere, au numărul de izomeri micșorat în mod corespunzător.

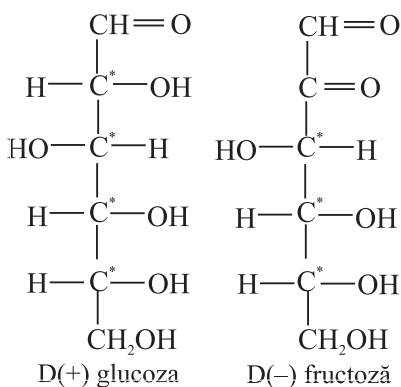
În chimia zaharurilor notarea configurațiilor stereoisomerilor, se face prin tradiție, în raport cu înrudirea cu glicerinaldehida notată cu litera D sau L (echivalentă cu notațiile R și respectiv S).

Monozaharidele care au ultimul —OH al carbonului asimetric pe dreapta, configurație identică cu a D-glicerinaldehidei se încadrează în seria D. Monozaharidele cu configurația ultimului atom de carbon asimetric identică cu cea din L - glicerinaldehidă se încadrează în seria L.

Notațiile L și D nu au nici o legătură cu notațiile optice. Marea majoritate a monozaharidelor naturale fac parte din seria D. De exemplu fructoza aparține seriei D și este levogiră.

Zaharidele apar în natură sub forma unui singur izomer steric. Sistemele enzimatice din celulele vii fac o distincție netă între aceste două forme izomere. Ele metabolizează numai izomeri naturali.

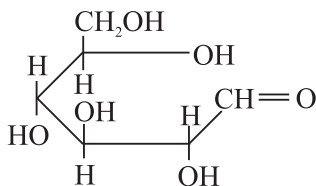
În timp ce D-glucoza pătrunde ușor în celulele organismului și este repede metabolizată, izomerul L - glucoză nu este recunoscut de sistemele enzimatice și nu participă la metabolism.



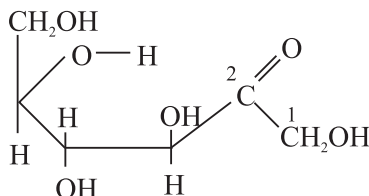
Structură

Stabilirea structurii monozaharidelor a constituit una din problemele de mare interes teoretic din chimia organică și ea continuă și astăzi să preocupe un număr însemnat de cercetători. Glucoza și fructoza sunt izomeri de funcțiune. Glucoza este o aldohexoză, iar fructoza o cetohehexoză. Ele au formula moleculară $C_6H_{12}O_6$.

Formule liniare, carbonilice.



D-glucoza conține $4C^*$
(2^4 enantiomeri)



D-fructoza conține $3C^*$
(2^3 enantiomeri)

Conțin în moleculă 5 grupe OH alcoolice puse în evidență prin reacții de esterificare și eterificare. Se constată însă că una din grupele OH este mai reactivă.

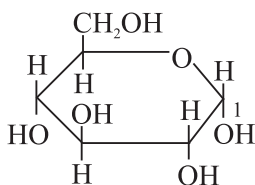
Grupa carbonil a fost pusă în evidență prin reacții de adădire, oxidare, condensare. Ea nu dă însă cele mai sensibile reacții ale alchidelor și anume adădirea de $NaHSO_3$, reacție dată de alchide și cetone simple și nu colorează în roșu-violet soluția Schiff. În plus, în soluția de glucoză rotația specifică variază în timp, fenomen cunoscut sub numele de mutarotație.

Structura liniară nu reflectă suficient proprietatea celor două hexoze.

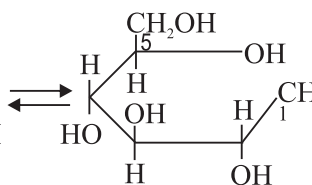
Pentru a rezolva asemenea neconcordanțe între formula de structură și proprietățile celor două substanțe s-a admis că acestea pot adopta o formulă ciclică.

Ea rezultă din interacția grupării carbonil a hexozei cu una din grupările sale hidroxil; în cazul glucozei, la ciclizare pot participa grupele hidroxil din pozițiile 4 sau 5, iar la fructoză grupele din pozițiile 5 sau 6.

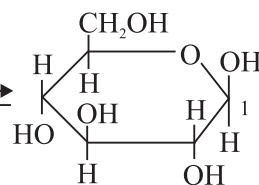
În aceste ciclizări rezultă cicluri de cinci sau șase atomi din care unul de oxigen (heterocicluri cu oxigen), glucozei fiindu-i caracteristic ciclul de șase atomi de C, iar fructozei ciclul de cinci atomi de C.



$5C^*$ (2^5 enantiomeri)
 α -D(+)-glucopiranoză
 $[\alpha]_D^{20} = +112^\circ$

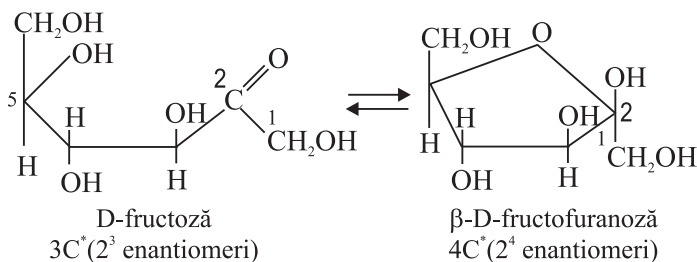


$4C^*$ (2^4 enantiomeri)
 $[\alpha]_D^{20} = +52,7^\circ$



$5C^*$ (2^5 enantiomeri)
 β -D(+)-glucopiranoză
 $[\alpha]_D^{20} = 19^\circ$

Ciclul format din șase atomi dintre care 5 atomi de carbon și un atom de oxigen poartă numele de *piran*, iar ciclul format din cinci atomi din care 4 atomi de carbon și 1 atom de oxigen poartă numele de *furan*.



În formulările ciclice se observă că gruparea carbonil a fost modificată, ceea ce concordă cu absența reacțiilor sale specifice; de asemenea, ca urmare a ciclizării la atomul de carbon carbonilic apare o nouă grupare hidroxil, cu proprietăți privilegiate, numită *hidroxil glicozidic*.

Atomul de carbon care poartă hidroxilul glicozidic (atomul de carbon al fostei grupări carbonil) determină apariția a două forme denumite *anomere* și notate cu α și β . Ele diferă una față de alta prin poziția grupării hidroxil glicozidic; în anomerul α -glucoză hidroxilul glicozidic și cel de la atomul de carbon C_4 se găsesc de aceeași parte a planului ciclului; în anomerul β -glucoză aceleași grupări se găsesc de o parte și de alta a planului ciclului.

În soluții apoase cele două forme anomere se găsesc în echilibru și trec ușor una în alta prin intermediul formei aciclice. Ele au proprietăți diferite și prin policondensare conduc la două polizaharide fundamentale deosebite: α -glucoza formează amidonul, iar β -glucoza - celuloza. Glucoza obișnuită este anomerul α cu punct de topire 146°C , iar cristalizată din acidul acetic diluat este anomerul β cu punct de topire 150°C .

Variația rotației specifice se datorează acestei treceri a unei forme în alta, până la stabilirea unui echilibru.

Proprietăți generale ale monozaharidelor

a. Proprietăți fizice

Monozaharidele (pentozele și hexozele) sunt substanțe cristaline, incolor, cu gust dulce, ușor solubile în apă, greu solubile în alcooli și insolubile în eter, cloroform și hidrocarburi.

Prezența numeroaselor grupări hidroxil creează un mare număr de legături de hidrogen intermoleculare, din cauza cărora la încălzire puternică monozaharidele se descompun.

b. Proprietăți chimice

Proprietățile chimice ale monozaharidelor sunt determinate de grupările funcționale existente în moleculele lor, adică de gruparea carbonilică (aldehidică sau cetonică) și de grupările hidroxilice.

Proprietăți determinate de gruparea carbonil

Dintre reacțiile principale determinate de prezența grupării aldehidice sau cetonice în molecula monozaharidelor fac parte: reducerea, oxidarea, condensarea și altele.

1. Prin reducere*, adică prin fixare de hidrogen la gruparea aldehidică sau cetonică sunt transformate în alcooli corespunzători foarte răspândiți în natură.

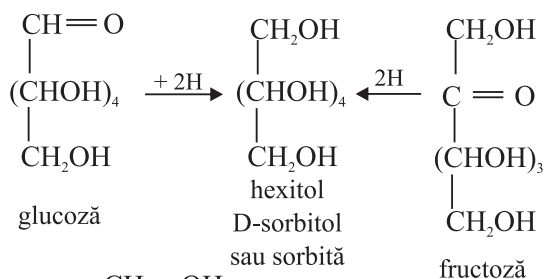


Fig. 5.1. Fructele rozaceelor conțin sorbitol

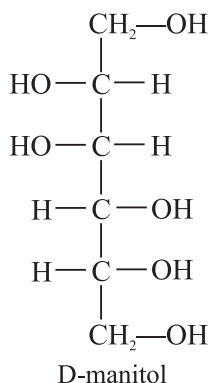
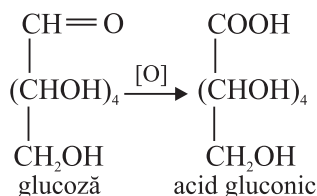


Fig. 5.2. Manitolul se extrage din alge marine



2.Oxidarea blândă a grupării carbonil transformă aldozele, în acizi polihidroxilici sau *acizi aldonici*.

Oxidarea poate fi făcută cu apă de brom sau cu săruri complexe ale unor metale grele, de exemplu soluția Fehling sau reactivul Tollens.

Experimentați!

Oxidarea glucozei cu reactiv Tollens

Într-o eprubetă nouă (sau una foarte curată), adăugați 2 cm³ soluție de AgNO₃, 2-3 picături soluție de NaOH și 2 cm³ de amoniac. Apoi adăugați 2 cm³ soluție apoasă de glucoză 20% și încălziți eprubeta, înclinată în flacără, fără să agiți.

Ce observați? Prin încălzirea glucozei cu reactiv Tollens s-a obținut oglindă de argint. Au avut loc reacțiile:

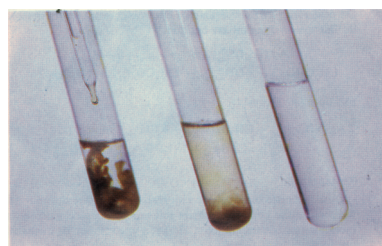
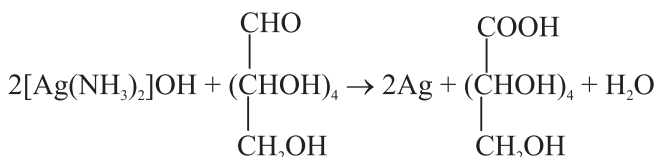
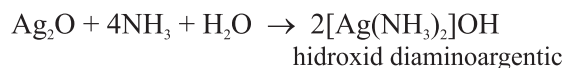
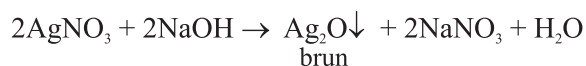


Fig. 5.3. Experiment

Prin urmare, glucoza reduce soluția de azotat de argint amoniacal, reactivul Tollens, la argint metallic.

Oxidarea glucozei cu reactiv Fehling.

Într-o eprubetă curată introduceți 2 cm³ reactiv Fehling și 2 cm³ soluție apoasă de glucoză 20%. Încălziți eprubeta în flacăra unui bec de gaz așa cum se arată în figură până la dispariția culorii albastre și separarea unui precipitat roșu de oxid de cupru (I).

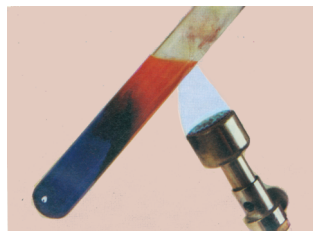
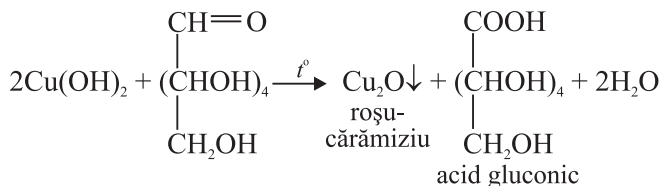
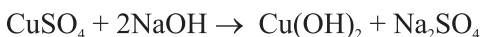


Fig. 5.4

Rețineți!

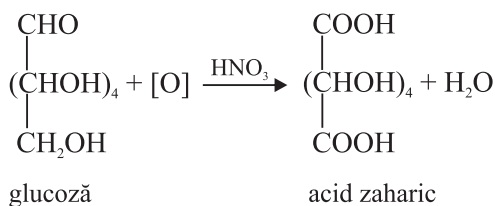
Glucoza reduce reactivul Fehling (CuSO₄, NaOH, sare Seignette).

Reacția este folosită în analiza medicală pentru depistarea glucozei din sânge sau urină.

Oxidarea glucozei cu acid azotic diluat

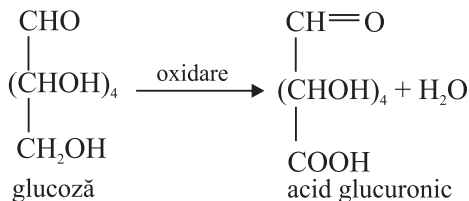
Prin oxidare puternică, glucoza este transformată în acid zaharic.

În aceste condiții de oxidare molecula cetozelor se rupe, formându-se mai ales acid oxalic.



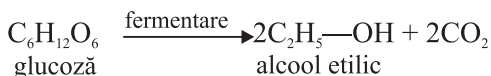
În anumite condiții și anume când se protejează gruparea carbonilică, se oxidează numai gruparea de alcool primar, formându-se *acizi uronici*, care conțin în molecula lor pe lângă grupări hidroxilice și câte o grupare aldehydică și carboxilică sau una cetonă și carboxilică.

Acizii uronici joacă un rol biologic extrem de important prin faptul că se pot combina cu o serie de substanțe toxice în organism, permițând eliminarea lor ușoară și rapidă.



Fermentația alcoolică

Sub acțiunea enzimelor din drojdia de bere, izomerii seriei D pot fi transformați în alcool etilic și dioxid de carbon.



Din timpurile cele mai vechi, dioxidul de carbon face să crească pâinea dospită. Tot el dă gust plăcut apei de izvor a băuturilor răcoritoare.

Dioxidul de carbon este folosit la fabricarea sodei cristalizate, a apei carbogazoase, a zăpezii carbonice etc.

În concentrație mare devine toxic.

Concentrația admisă de CO₂ în aerul atmosferic este de 0,3 mg / m³ aer.

Creșterea concentrației peste 2-3% îl face toxic pentru om, cu efecte mortale la o concentrație mai mare de 10%.

La o concentrație mai mare de 20% moartea survine în câteva secunde prin paralizarea centrilor vitali.

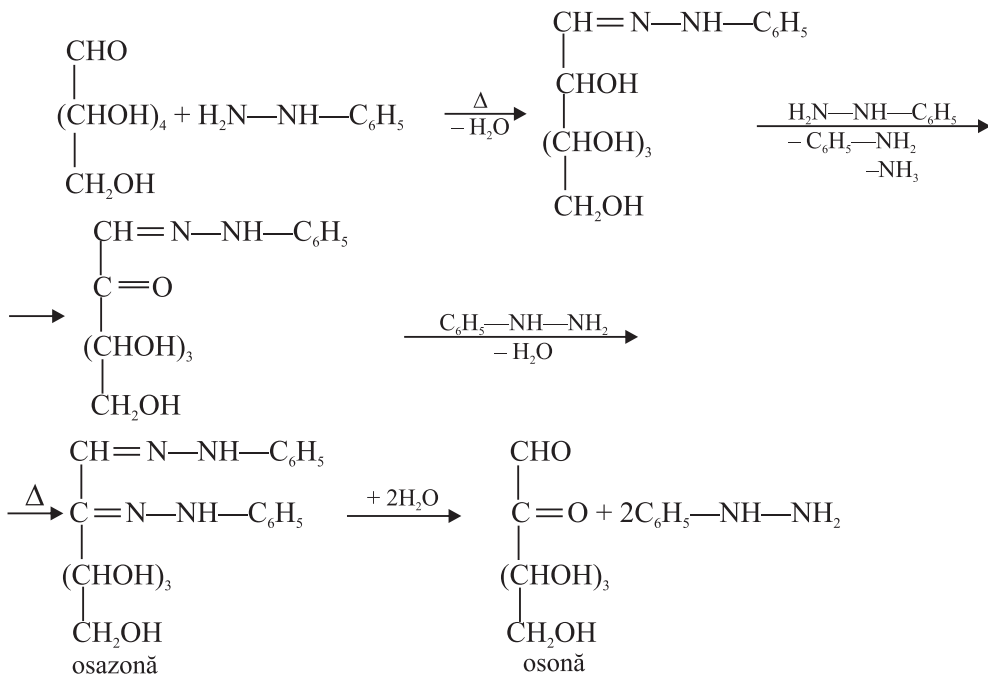
Astfel de accidente tragice s-au întâmplat din nefericire de multe ori, în pivnițe neaerisite în care aveau loc procese de fermentație alcoolică.

Atentie!

Intrarea în cramă, mai ales în timpul fermentării mustului, trebuie făcută cu mare prudență. Proba lumânării aprinse este edificatoare.

3. Reactia de condensare

Condensarea cu fenilhidrazină constituie o reacție de recunoaștere.



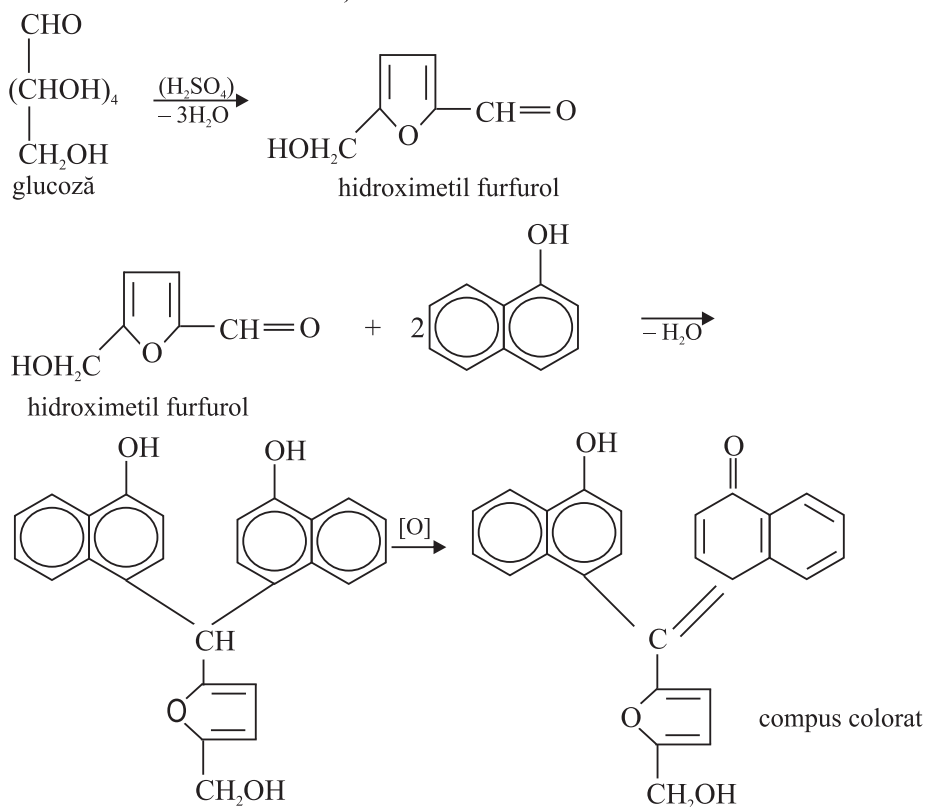
Dacă vrei să știi mai mult!

Reacția Molisch - Udranschi (reacție de culoare dată de hexoze).

Introduceți într-o eprubetă 2-3 mL soluție de glucoză sau fructoză 2% și 2-3 picături reactiv Molisch (soluție 5% de α - naftol în etanol). Apoi turnați cu precauție 2 mL H_2SO_4 concentrat, lăsându-l să curgă pe peretele eprubetei, astfel încât cele două straturi să nu se amestece.

În zona de separare dintre cele două straturi se formează un inel violet care se intensifică în timp.

Au avut loc următoarele reacții:

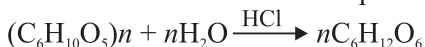


Reprezentanți

Glucoza (zahărul din struguri)

Monozaharidele sunt foarte răspândite în lumea vegetală, unde apar libere sau legate de alți compuși naturali (de exemplu glicoproteide).

Glucoza apare în fructe dulci, în mierea de albine, sânge etc. Industrial se prepară prin hidroliza acidă a amidonului la presiune.



În stare solidă, glucoza se găsește numai sub formă ciclică. Glucoza naturală este dextrogiră; ea are rotația specifică $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +52,5^\circ$.

Întrebuițările glucozei sunt numeroase. În industria alimentară este folosită la fabricarea produselor zaharoase, a siropurilor, ca înlocuitor al zahărului etc. În industria medicamentelor, glucoza se folosește la obținerea vitaminei C, a serului glucozat etc.

Fructoza (zahărul din fructe)

Fructoza se găsește liberă în natură în amestec cu glucoza, în strugurii copti, în mierea de albine și sucul fructelor coapte.

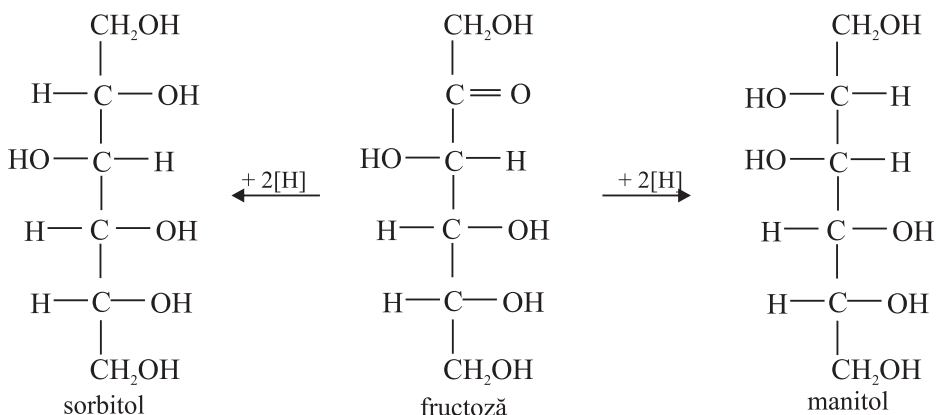
Fructoza este o substanță solidă cristalizată, de culoare albă, solubilă în apă și alcool diluat, puțin solubilă în alcool la rece.

Fructoza naturală este levogiră și are putere rotativă mai mare decât glucoza. Are rotația specifică $[\alpha]_D^{20} = -92^\circ$.

Fructoza este mult mai dulce decât celelalte zaharuri.

Este fermentată de drojdii ca și glucoza. Prin reducerea fructozei, se obține sorbitol, ca și în cazul glucozei.

În prezența unor bacterii din vin, fructoza se transformă într-un polialcool numit manitol, astfel:



METABOLISMUL GLUCIDELOR

Desfășurarea metabolismului glucidic în organism este guvernată de o condiție fiziologică esențială: păstrarea constantă a glicemiei de 1 g glucoză / L plasmă. Această condiție este rezultatul unui echilibru perfect între acțiunile unor hormoni cu efecte antagonice: insulina hipoglicemiantă și adrenalina, cortizonul, hiperglicemianți.

Reglajul hormonal menționat determină ca glucoza din organism să oscileze între mediul celular și lichidele extracelulare.

În aceste lichide ajunge în primul rând glucoza rezultată din alimente. Sub acțiunea hexokinazei, glucoza din lichidele extracelulare reacționează cu ATP-ul și se transformă în glucoză 6-fosfat, care pătrunde în celule. În celule rolul glucozei este dublu:

1. se acumulează sub formă de glicogen, în special în celulele hepatice și musculare. Glicogenul se hidrolizează în glucoză (mai ales în celulele hepatice), care se restituie lichidelor extracelulare la nevoie sau se poate transforma în lipide de rezervă.

2. Se degradează:

- a) în scopuri energetice pe cale anaerobă până la acid lactic sau pe cale aerobă până la CO_2 și apă;

- b) este folosită în scopuri plastice urmând calea pentozelor;

- c) este utilizată în procese de detoxifieri (sub formă de acid glucuronic).

■ Alcătuiți un referat cu tema *Metabolismul anaerob și aerob al glucidelor*.

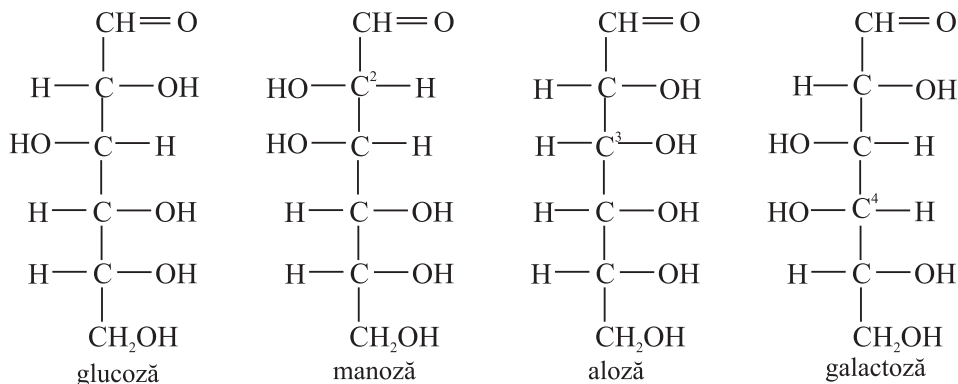
PROBLEME REZOLVATE

1. Se numesc diastereoizomeri, doi izomeri sterici care diferă prin configurația a cel puțin un atom de carbon și au aceeași configurație la cel puțin un atom de carbon. Diastereoizomerii care diferă între ei prin configurația unui singur atom de carbon se numesc epimeri.

Glucoza naturală este epimeră cu manoză (la C_2), cu aloza (la C_3) și cu galactoza (la C_4).

Scrie formulele aciclice ale glucozei, manozei, alozei și galactozei.

Rezolvare

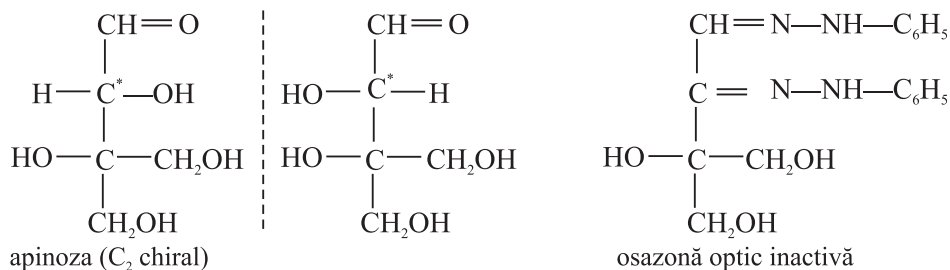


2. O pentoză, apinoza (din pătrunjel), $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$, dă următoarele reacții:

- reacționează cu reactivul Fehling;
- cu anhidrida acetică formează un tetraacetat;
- tratăată cu fenilhidrazină formează o osazonă optic inactivă.

Scrieți structurile apinozei și osazonei.

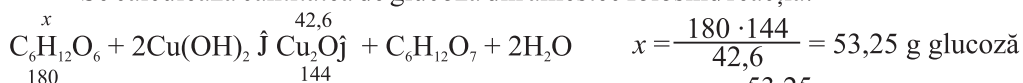
Rezolvare



3. Prin reducerea a 90 g amestec de glucoză și fructoză se obțin 91 g hexitol. Prin tratarea aceleași cantități de amestec cu reactiv Fehling rezultă 42,6 g precipitat Cu_2O . Care este conținutul procentual de glucoză din amestec?

Rezolvare

- Cu reactiv Fehling reacționează numai glucoza.
- Se calculează cantitatea de glucoză din amestec folosind reacția:



- Se determină procentul de glucoză din amestec: $\% \text{ glucoză} = \frac{53,25}{90} \cdot 100 = 59,16\%$

TEST DE EVALUARE

Alegeți răspunsul corect!

1. La încălzirea pe baie de apă a unei soluții de glucoză cu reactiv Tollens, se observă:

- A. formarea unui precipitat brun-cărmiziu;
- B. formarea unui precipitat alb;
- C. depunerea argintului pe pereții eprubetei;
- D. decolorarea soluției;
- E. nu se observă nimic.

2. Masa de glucoză de puritate 95% necesară pentru obținerea a 5L alcool etilic de concentrație 66% și densitate $0,799 \text{ g/cm}^3$ este:

- A. 5,56 kg; B. 5,46 kg; C. 4,95 kg; D. 4,9 kg; E. 5 kg.

3. Produsul de fermentație alcoolică a glucozei conține cel mult:

- A. 50% alcool; B. 18% alcool; C. 100% alcool; D. 30% alcool; E. 95,6% alcool.

4. Prin fermentația alcoolică a glucozei rezultă CO_2 și etanol. Câți moli de O_2 sunt necesari pentru fermentația unui mol de glucoză?

- A. 1 mol; B. 2 moli; C. 3 moli; D. nici unul; E. 6 moli.

5. 36 g amestec glucoză și fructoză este tratat cu reactiv Fehling, rezultând 7,2 g precipitat roșu. Procentul de fructoză din amestec este:

- A. 25%; B. 80%; C. 75%; D. 20%; E. 50%.

6. La oxidarea glucozei cu reactiv Fehling (I), reactiv Tollens (II), apă de brom (III), masa sa moleculară crește mai mult la:

- A. I; B. II; C. III; D. I și II; E. I,II,III.

7. Două molecule de glucopiranoză pot forma un număr de dizaharide care nu reduc reactivul Tollens, de:

- A. nici una; B. 1; C. 2; D. 3; E. 4.

8. Prin esterificare completă cu anhidridă acetică a unei monozaharide masa acesteia crește cu 112%. Monozaharida este:

- A. glicerinaldehida; B. o aldotetroza; C. riboza; D. glucoza; E. fructoza.

9. Se supun fermentației alcoolice 1080 kg glucoză. Determină volumul de soluție de Ca(OH)_2 1M care absoarbe tot dioxidul de carbon rezultat:

- A. 12 m^3 ; B. 5 m^3 ; C. 8 m^3 ; D. 16 m^3 ; E. 20 m^3 .

DIZAHARIDE

Cele mai importante oligozaharide sunt dizaharidele hexozelor rezultate formal prin eliminarea unei molecule de apă între două molecule de monozaharidă.



După modul cum se elimină apa între cele două monozaharide se deosebesc:

- *Dizaharide reducătoare.* În acest caz, eliminarea apei se face între OH glicozidic al primei molecule și un OH alcoolic al C₄ de la cea de-a doua moleculă. La a doua moleculă mai rămâne un OH glicozidic liber, de aceea reduc soluțiile Tollens și Fehling.

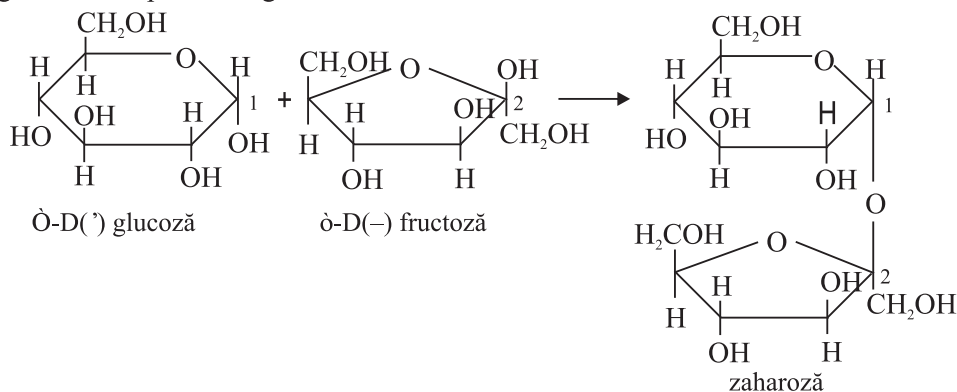
Din clasa dizaharidelor reducătoare fac parte: maltoza, lactoza și celobioza (vezi monozaharide).

- *Dizaharide nereducătoare.* Reprezentant mai important al clasei este zaharoza (zahărul obișnuit).

Zaharoza (zahărul), C₁₂H₂₂O₁₁

Zaharoza, numită și zahăr de trestie sau zahăr de sfeclă, este cea mai importantă dizaharidă nereducătoare și foarte răspândită în regnul vegetal; se găsește în tulpina trestiei de zahăr, rădăcina sfeclei de zahăr, morcovi, pepeni gabenii, zmeură, caise etc.

Ea este alcătuită dintr-o moleculă de α-D(+) glucoză și α-D(-) fructoză, care sunt legate între ele printr-o legătură eterică dicarbonilică.



În țările tropicale se fabrică din trestie de zahăr zaharoza. În țările cu climă temperată se fabrică din sfeclă zahăr.

Obținerea zahărului din sfeclă

Etapele mai importante ale procesului tehnologic de obținerea zahărului din sfecla de zahăr sunt:

- obținerea soluției brute de zahăr;
- purificarea soluției;
- obținerea zahărului cristalizat;
- rafinarea zahărului.

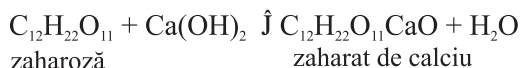
Obținerea soluției de zahăr brut

Sfecla spălată se taie sub formă de tăieței. Tăiețele se introduc în rezervoare numite difuzoare, prin care circulă apă caldă, la 70°C. Zahărul trece din celulele sfeclei de zahăr în soluție, pe baza principiului de difuziune, obținându-se un suc zaharat brut, care conține 11 - 15% zahăr. Tăiețele săraci în zahăr și storși se numesc borhot și se folosesc ca furaj.

Purificarea soluției cuprinde două operații:

- *Defecarea* constă în tratarea soluției cu hidroxid de calciu, Ca(OH)_2 .

Zahărul se transformă în zaharat de calciu solubil, iar acizii liberi (acidul fosforic, acidul oxalic, acidul citric) și proteinele precipită ca săruri de calciu.



Soluția de zaharat de calciu se separă de impuritățile precipitate prin filtrare.

- *Carbonatarea* constă în trecerea unui curent de CO_2 prin soluția de zaharat de calciu, când are loc reacția:



Îndepărtarea CaCO_3 se face prin filtrare. Soluția de zahăr se decolorează cu SO_2 .

Cristalizarea zahărului brut. Soluția decolorată se concentrează în vid.

La o concentrație de 80% începe cristalizarea. Zahărul cristalizat se separă de soluția mamă prin centrifugare. Soluția rămasă, numită melasă, are o culoare brună. Melasa fiind bogată în zahăr (40-50% zahăr) se folosește la obținerea alcoolului etilic, prin fermentarea acesteia.

Rafinarea zahărului. Rafinarea zahărului se face prin dizolvarea zahărului brut, decolorarea cu cărbune activ, filtrare, evaporare, cristalizare și centrifugare.

La noi în țară se fabrică zahăr din sfeclă la: Urziceni, Roman, Giurgiu etc.

Proprietăți

Zaharoza este o substanță solidă, cristalizată, solubilă în apă, insolubilă în alcool și eter. Zaharoza naturală este dextrogiră.

- *Carbonizarea zahărului.*

Prin încălzire la temperatură ridicată, zaharoza se caramelizează și apoi se carbonizează.

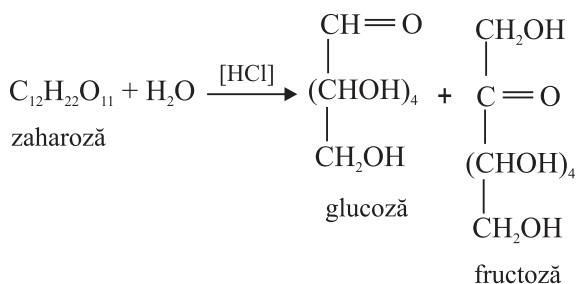


- *Carbonizarea zahărului cu H_2SO_4 concentrat*

În această reacție, acidul sulfuric este deshidratant. La început se obține o culoare galben-brună, apoi culoarea se închide, obținându-se în final o pulbere neagră, amorfă, care este cărbunele de zahăr.

Soluția de zahăr nu reduce azotatul de argint amoniacal.

Hidroliza zaharozei se face în prezența enzimei, invertaza, din drojdia de bere sau în mediu acid.



Amestecul obținut după hidroliză conține glucoză și fructoză în cantități egale; el se numește *zahăr invertit*. Zahărul invertit spre deosebire de soluția apoasă de zahăr, reduce azotatul de argint amoniacal (reacția se folosește la argintare).

Din cauza celor 8 grupe —OH libere cu reactivitate normală, existente în moleculă, zahărul poate da reacții specifice acestora (esterificare, eterificare).

Întrebuințări

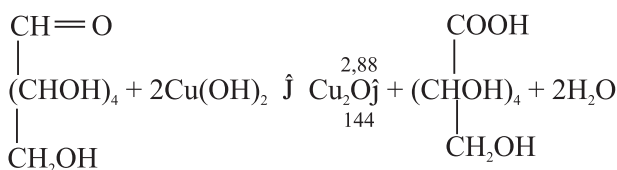
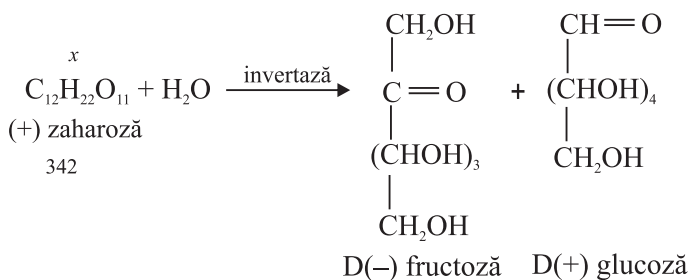
Zahărul se întrebuințează în alimentație (din 1 g zahăr asimilat se obțin 4,2 kcal), în fabricile de produse zaharoase, ca materie primă, în industria textilă, ca apret, la argintarea globurilor.

PROBLEME REZOLVATE

1. 20 g dintr-o soluție de zahăr invertit se tratează cu reactiv Fehling obținându-se 2,88 g precipitat roșu. Cantitatea de substanță organică din care se pot obține 100 g dintr-o astfel de soluție este:

A. 34,2 g; B. 3,42 g; C. 342 g; D. 243 g; E. 423 g.

Rezolvare



$$\frac{x}{342} = \frac{2,88}{144};$$

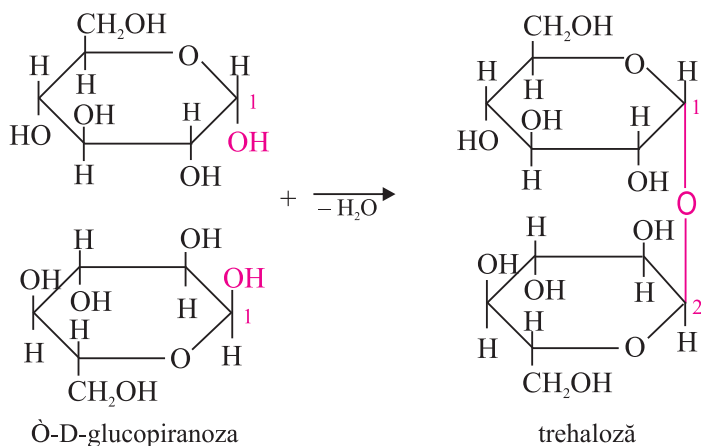
$$x = 6,84 \text{ g zahăr}$$

$$20 \text{ g soluție} \dots\dots\dots 6,84 \text{ g}$$

$$100 \text{ g soluție} \dots\dots\dots y = 34,2 \text{ g (A)}$$

2. Trehaloza, 1-Ò D - glucopiranozil - Ò- D - glucopiranoză, este un dizaharid nereducător, ce se găsește în ciuperci, în lipidele bacilului tuberculozei și în sângele insectelor. Scrieți structura acestui dizaharid.

Rezolvare



TEST DE EVALUARE

Alegeți răspunsul corect!

1. Zaharoza se obține din Ò - glucoză și ò - fructoză printr-o reacție de:
A. substituție; B. aditie; C. eliminare; D. transpoziție; E. polimerizare.

2. Se tratează zaharoza cu un exces de CH_3I . Numărul de grupări de tip eteri din compusul rezultat este de:
A. 4; B. 6; C 8; D. 11; E. 12.

3. Eliminarea de apă între glucopiranoză și fructopiranoză cu formare de dizaharide, nu are loc între grupările hidroxil de la atomii de carbon.
A. $\text{C}_1 - \text{C}_4$; B. $\text{C}_5 - \text{C}_6$; C. $\text{C}_2 - \text{C}_3$; D. $\text{C}_4 - \text{C}_1$; E. $\text{C}_4 - \text{C}_3$.

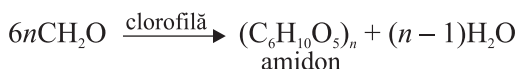
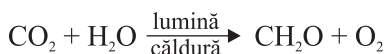
4. Dar între glucofuranoză și fructofuranoză?
A. $\text{C}_4 - \text{C}_5$; B. $\text{C}_3 - \text{C}_1$; C. $\text{C}_2 - \text{C}_6$; D. $\text{C}_5 - \text{C}_6$; E. $\text{C}_1 - \text{C}_6$.

POLIZAHARIDE ($C_6H_{10}O_5$)_n

Polizaharidele sunt constituite dintr-un număr mare de monozaharide legate glicozidic între ele. Ele joacă un rol important ca substanțe de rezervă în plante (amidon) și animale (glicogen) și ca substanțe de susținere (celuloză). Polizaharidele se formează în plantele verzi prin fenomenul de fotosinteză.

Amidonul

Este unul din cele mai răspândite polizaharide din natură, fiind totodată cea mai importantă sursă de glucide pentru om și animale. Se găsește în frunze, rădăcini, semințe, tuberculi. În frunzele verzi ale plantelor, se obține prin procesul de fotosinteză, din CO_2 și apă în prezența luminii, căldurii și clorofilei. Clorofila este un sensibilizator fotochimic, ea transformă energia solară în energie chimică necesară reacției:

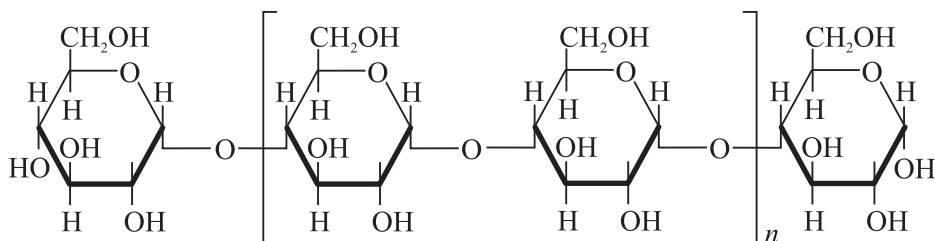


În părțile verzi cu clorofilă, amidonul apare sub formă de granule primare, ce nu migrează în rădăcini, tuberculi, semințe datorită dimensiunilor mari pe care le au, fiind scindat de către enzimele hidrolitice în glucoză.

Glucoza este transportată la anumite organe ale plantei, unde are loc procesul de resinteză a amidonului, sub formă de granule secundare. Granulele de amidon diferă de la o plantă la alta prin mărime, formă și structură. Pentru obținerea amidonului se folosesc ca materii prime cartofii, porumbul, grâul, orezul, orzul, ovăzul. Din aceste produse, amidonul se extrage cu apă. Urmează apoi operația de purificare și uscare.

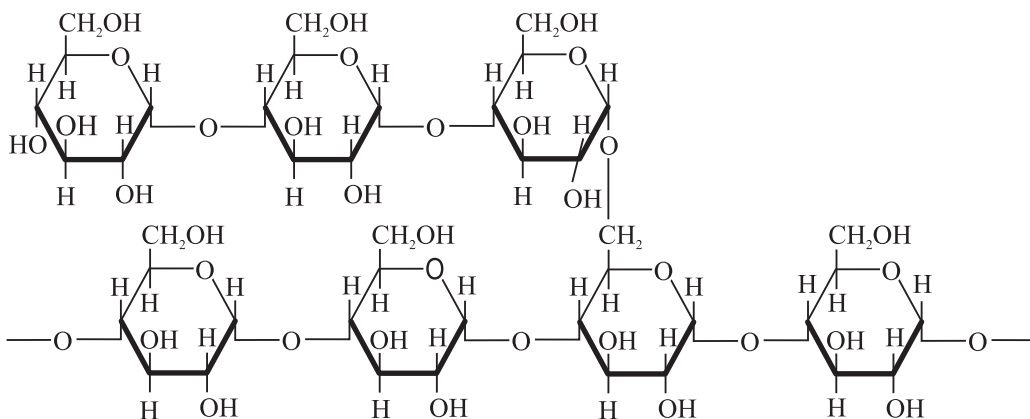
Compoziția chimică și structura amidonului

Din punct de vedere al compoziției chimice, amidonul este un amestec de două polizaharide: *amiloză* și *amilopectină*. Cele două polizaharide diferă între ele prin structură, solubilitate în apă, comportare față de iod și enzime.



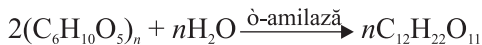
amiloză

Amiloza are structură liniară și este solubilă în apă. Cu iodul dă o culoare albastră.



amilopectina

Amilopectina are structură ramificată, este partea insolubilă din amidon, care formează coca. Cu iodul dă o culoare roz spre violaceu, iar prin hidroliză în prezența enzimei α -amilaza din malț formează maltoza, proces numit zaharificare.



Proprietăți

Aparent, amidonul este o pulbere amorfă; în realitate el are o structură microcristalină. Amidonul nativ nu este solubil în apă rece, cel din comerț este un produs obținut prin degradarea parțială a amidonului nativ. Prin încălzirea amidonului în contact cu apa, granulele se umflă, se sparg și formează soluții vâscoase, care prin răcire se transformă într-un gel omogen, numit cocă de amidon.

Experimentați!

Identificarea amidonului în reacție cu iodul

Preparați soluție de amidon și pregătiți și o felie de cartof crud.

Preparați soluția de iod în iodură de potasiu.

Într-o eprubetă, luați o probă din soluția de amidon, cu ajutorul unei pipete. Adăugați o picătură de soluție de iod în iodură de potasiu.

Se observă apariția colorației albastru intens care este persistentă la rece și dispare la cald, dar la rece re apare.

Puneți o picătură de soluție de iod în iodură de potasiu și pe felia de cartof. Ce observați?

Această reacție servește la recunoașterea amidonului și a iodului în chimia analitică.

Prin încălzire nu se topește, se carbonizează direct.

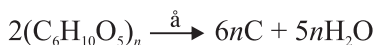
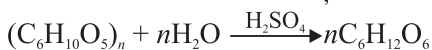


Fig. 5.5. Identificarea amidonului cu iod

- Prin hidroliză acidă se obține în industrie glucoza.

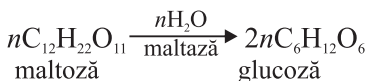
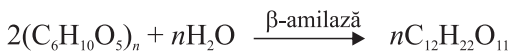


H_2SO_4 se neutralizează cu $CaCO_3$, iar $CaSO_4$ se separă de soluția de glucoză prin filtrare.



- În prezența enzimei α -amilaza, prin hidroliză, formează dextrine, folosite în hrana bolnavilor de diabet.

- În prezența enzimei β -amilaza formează maltoză, proces numit zaharificare.



Întrebuințări

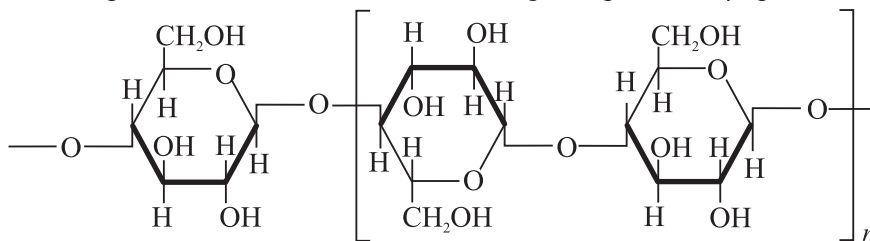
Amidonul se folosește ca apret în industria textilă, la fabricarea glucozei, a dextrinelor, a alcoolului etilic și a cleiului, în patiserie, la zugrăveală ca material liant.

Celuloza

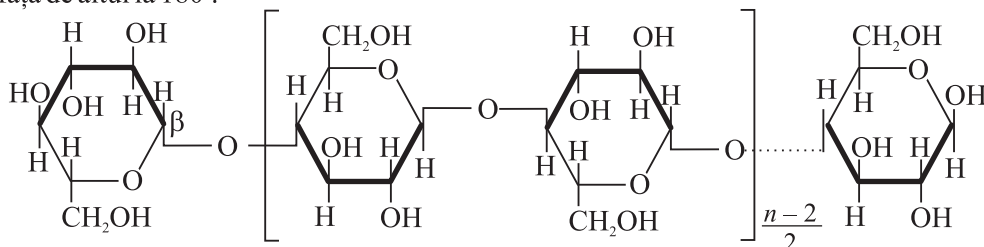
Celuloza este cea mai răspândită substanță organică din natură. Ca substanță de susținere formează componenta principală a pereților celulari la plante, reprezentând aproximativ 50% din masa lemnoasă. Sub forma cea mai pură apare în fibrele plantelor textile (bumbac, in, cânepă).

Structură

Macromolecula ei filiformă este alcătuită din 8 000 - 12 000 molecule de β -D- glucopiranoză, legate între ele ca în molecula celulozei prin legături 1 - 4 β - glicozidice.



Celuloza este o macromoleculă formată din resturi de D-glucopiranoză, unite între ele prin legături β -glicozidice, în pozițiile 1,4, prin atomi de oxigen și rotite unul față de altul la 180° .



Macromoleculele de celuloză conțin $3n$ grupe OH alcoolice, puse în evidență prin reacții de eterificare și esterificare.

Deci, formula celulozei se poate scrie $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$.

Împreună cu lignina și cu alte substanțe, ea *formează pereții celulelor vegetale și conferă plantei rezistență mecanică și elasticitate*. Formarea celulozei în plante are loc în procesul de fotosinteză.

Se găsește în bumbac, in, cânepă, lemn, stuf, paie.

Celuloza se obține industrial din bumbac, din lemn și din stuf.

Din bumbac, celuloza se extrage prin tratarea firelor cu o soluție diluată de hidroxid de potasiu și neutralizarea hidroxidului cu acid clorhidric diluat; firele se spală apoi cu apă, alcool și eter.

O celuloză mai puțin pură se obține din lemn. În lemn, celuloza este amestecată cu lignină. Pentru separarea celulozei de lignină, așchiile de lemn se tratează cu soluție fierbinte de bisulfit de calciu $Ca(HSO_3)_2$ (leșie bisulfitică), care distruge lignina.

Pasta de celuloză obținută se decolorează cu clor, se spală cu apă și se trimite la prelucrare, în vederea obținerii hârtiei.

Proprietăți fizice

Celuloza este o substanță amorfă, de culoare albă. Este formată din macromolecule filiforme. Celuloza este insolubilă în apă, alcool, eter, este solubilă în hidroxid tetraaminocupric $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ (reactiv Schweitzer). Dacă se introduce celuloză (vata de bumbac) în acest reactiv și se încălzește, ea se dizolvă. Turnând acid clorhidric peste această soluție, celuloza precipită sub formă de fulgi.

Dacă vrei să știi mai mult!

Proprietăți chimice

Grupările hidroxil din celuloză au reactivitate normală și participă la reacții specifice lor: formarea de eteri, de esteri, de alcoolați etc. După numărul grupărilor hidroxil dintr-un rest glucozic, care participă la asemenea reacții, se obțin produși cu diferite grade de transformare.

• *Tratată cu amestec de acid acetic și anhidridă acetică, celuloza poate forma mono-, di- sau triacetatul de celuloză.

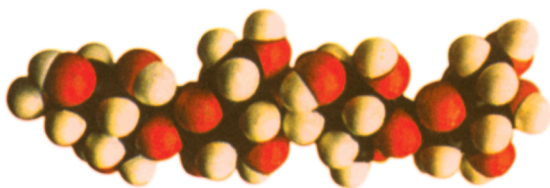
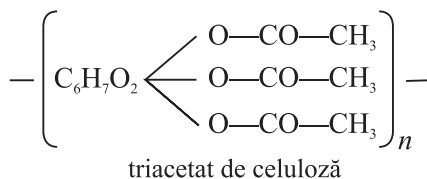
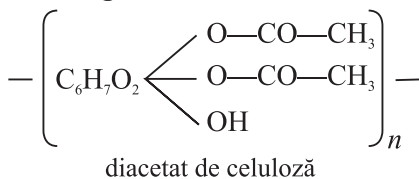
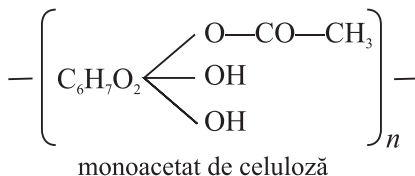
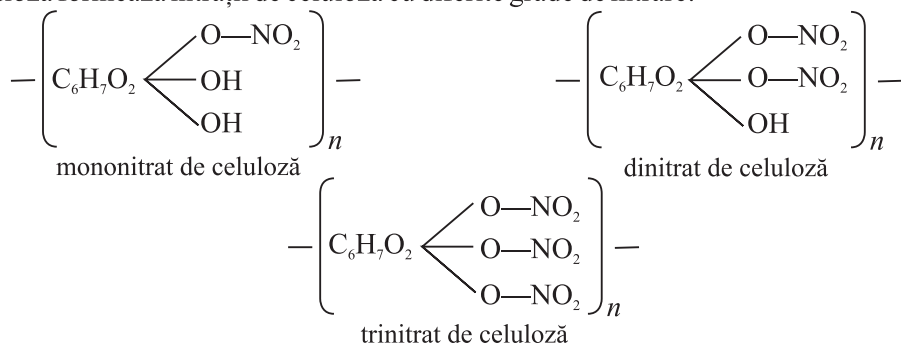


Fig. 5.6. Macromolecula de celuloză



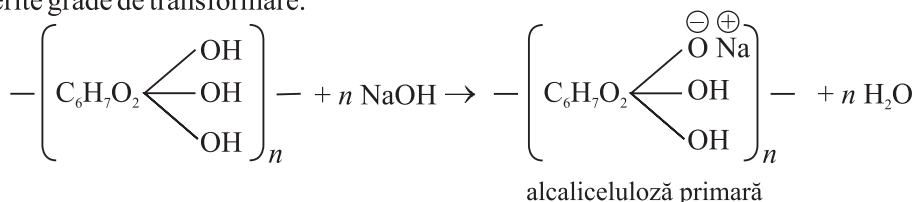
Acetații de celuloză sunt folosiți la fabricarea unor mase plastice și fibre artificiale.

• *Prin tratare cu acid azotic în prezența acidului sulfuric (amestec nitrant) celuloza formează nitrații de celuloză cu diferite grade de nitrare:



Nitrații de celuloză sunt folosiți în fabricarea substanțelor de tipul pulberii fără fum și a nitrolacurilor și nitroemailurilor (lacuri de acoperire cu uscare rapidă și luciu puternic).

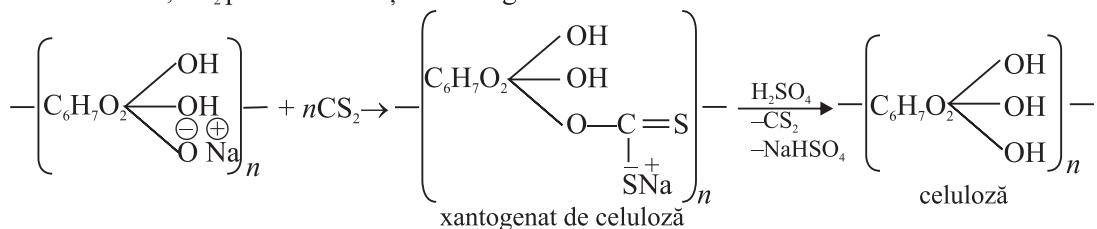
• Prin tratare cu soluții concentrate de hidroxid de sodiu, celuloza formează un produs de tip alcoolat (alcoxid), denumit alcaliceluloză, ce poate avea, de asemenea, diferite grade de transformare.



Asemenea produși sunt obținuți și folosiți direct la fabricarea fibrelor artificiale.

Fibrele de celuloză din bumbac au lungimi de 20 - 30 mm și de aceea pot fi toarse în fire care apoi se țes. Fibrele celulozei din lemn sunt foarte scurte, 3-5 mm și încercarea de a le toarge nu a condus la nici un rezultat. Prin prelucrarea fizico-chimică a acestora s-au realizat fibre artificiale, denumite curent *mătase artificială* (au luciu asemănător cu cel al mătăsii naturale). Se cunosc astăzi mai multe procedee de fabricat mătase artificială.

Procedeul viscoză se bazează pe reacția ce are loc între alcaliceluloză și sulfura de carbon, CS_2 prin care se obține xantogenatul de celuloză:



Aceasta este solubilă în soluție de hidroxid de sodiu, formând o soluție coloidală, vâscoasă, numită *viscoză* (de unde și numele procedului). Trecută prin orificii foarte fine într-o baie de acid sulfuric diluat (filare umedă) soluția de viscoză se neutralizează, iar xantogenatul se descompune în celuloză și sulfură de carbon. Pe această cale celuloza se reorganizează sub forma unui fir continuu, deși provine din fibre foarte scurte de celuloză din lemn. Mătasea viscoză este întrebuințată la fabricarea diferitelor țesături (denumite mătase milaneză), precum și a cordului pentru anvelope.

Dacă soluția de viscoză este filată, printr-o fantă fină în baie de acid sulfuric diluat și glicerină, se obțin folii dintr-un produs larg folosit – *celofanul*.

Procedeul acetat realizează mătasea cu același nume, folosind acetatul de celuloză. Soluția acestuia este supusă filării la cald (filare uscată). Solventul se evaporă și este recuperat, iar firul de acetat de celuloză coagulează și se întărește. Țesăturile de mătase acetat sunt mai rezistente dar mai puțin higroscopice decât cele din mătase viscoză.

Activitate independentă

Care sunt principalele direcții de prelucrare a pastei de celuloză?

Rezolvare



Concluzii

- Zaharidele (glucidele) sunt substanțe organice naturale sintetizate de organismele vegetale în procesul de asimilație clorofiliană.

- Polizaharidele sunt mult răspândite în natură, mai ales în vegetale. Numai celuloza singură reprezintă aproximativ jumătate din combinațiile organice ale carbonului de pe pământ.

- Glucidele joacă un rol multiplu și esențial în organismele vii. Ele alcătuiesc cea mai importantă sursă de energie, necesară pentru menținerea proceselor vieții. Glucidele formează totodată principalele substanțe de rezervă în plante (amidon) și la animale (glicogen).

- Celuloza este componenta principală a protoplasmei celulare din plante. Împreună cu lignina și cu unele substanțe dă plantei rezistență mecanică și elasticitate.

- Glucidele sunt substanțe solide albe, cristalizate sau amorfe, majoritatea fiind dulci și solubile în apă.

- Amidonul se recunoaște cu iodul, obținându-se o culoare albastră, ce dispare la cald și re apare la rece.

- Celuloza este insolubilă în apă și în alți dizolvanți; ea se dizolvă numai în reactiv Schweitzer $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$.

- Glucoza se folosește în industria alimentară la prepararea alcoolului etilic, la obținerea vitaminei C, în medicină.

- Zaharoza se folosește în alimentație, la obținerea băuturilor alcoolice, a preparatelor de patiserie, ca apret.

- Amidonul se folosește la fabricarea glucozei, a alcoolului etilic, în industria textilă ca apret, în zugrăveli.

- Celuloza se folosește la fabricarea hârtiei, a mătăsii artificiale și la fabricarea trinitratului de celuloză (exploziv minier).

GRĂSIMI (lipide)

Materiile grase sunt substanțe de rezervă adunate în celulele animale și vegetale. La animale, se găsesc de obicei sub piele sau în jurul anumitor organe: ficat, rinichi, inimă etc.

În plante se găsesc în semințe sau fructe.

Ele constituie unul din alimentele esențiale necesare organismului fiind o sursă pentru producerea de energie.

Componentele lipidelor

Din punct de vedere chimic, lipidele sunt esteri naturali ai acizilor grași cu diferiți alcooli.

Gliceridele sunt esteri ai glicerinei cu acizi grași. În compoziția lipidelor intră acizi grași cu un număr par de atomi de carbon.

Acizii care apar frecvent în grăsimi sunt acizi monocarboxilici cu catenă liniară, saturați și nesaturați. De exemplu:

- acidul butiric, $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_2 - \text{COOH}$;
- acidul palmitic, $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{14} - \text{COOH}$;
- acidul stearic, $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{16} - \text{COOH}$;
- acidul oleic, $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{COOH}$;
- acidul arahidonic, $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{18} - \text{COOH}$.

Grăsimile în care predomină acizii saturați sunt solide la temperatura camerei, de exemplu seul de vită, bogat în acid stearic și palmitic, și untura de porc, care conține alături de cei doi acizi, un procent mare de acid oleic.

În grăsimile vegetale, numite uleiuri, predomină acizii nesaturați.

Structura gliceridelor din grăsimi este foarte variată ținând seama de varietatea acizilor care intervin la formarea lor. Foarte rar se întâlnesc gliceride simple, la care esterificarea s-a făcut cu un singur acid. De cele mai multe ori se întâlnesc gliceride mixte, rezultate prin esterificarea glicerinei cu doi sau trei acizi diferiți.

Formula generală a unei trigliceride este:

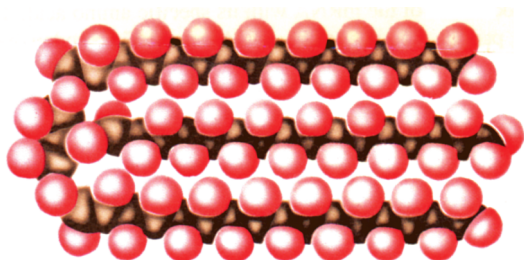
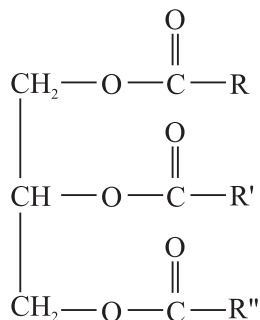
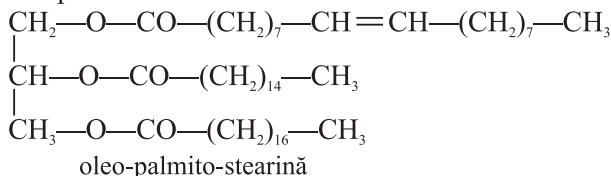


Fig. 5.7. Structura unei trigliceride



Exemplu:



Schematic, lipidele se pot clasifica astfel:

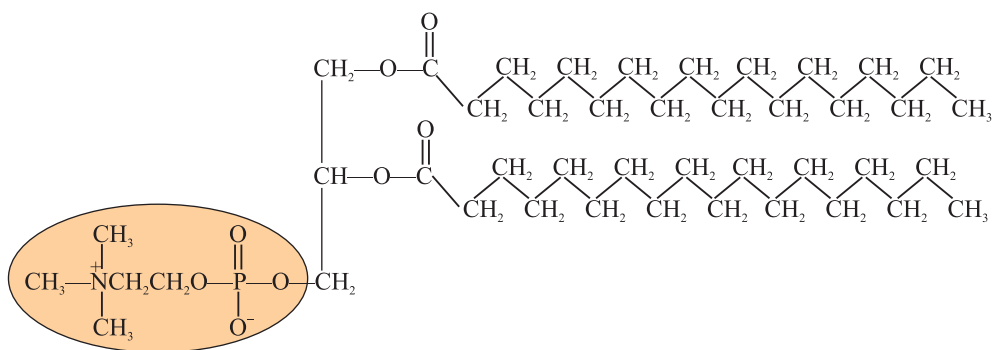
- după origine: – vegetale
– animale
- după consistență: – solide
– semisolide
– lichide
- după rolul fiziologic, lipidele din organism sunt: – de constituție
– de rezervă (de depozit)

Lipidele de constituție se află în aproape toate celulele. Din punct de vedere chimic sunt lipide complexe (mai ales fosfolipide). Constituția lor chimică este specifică tipului de celule și speciei.

Lipidele de rezervă se află în țesuturile subcutanate adipoase și în țesuturile adipoase previscerale.

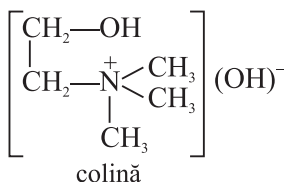
Constituția lor chimică și cantitatea depusă sunt în raport cu tipul alimentației.

Lipidele se sintetizează în organism și nu trebuie să fie procurate în mod obligatoriu din rația alimentară. Excepție fac numai acizii nesaturați indispensabili: acidul linoleic, linolenic, acidul arahidonic, vitamina F, pe care organismul nu-i poate sintetiza și care trebuie să fie incluși în rația alimentară. Lipidele sunt în cea mai mare parte trigliceride și în mai mică măsură steride și fosfatide. Fosfatidele sunt lipide ce dau la hidroliză glicerină, acizi grași, H_3PO_4 și un aminoalcool (colină, colamină și serină).



Știați că...?

... lecitinele sunt larg răspândite în regnul vegetal și animal și se găsesc într-o cantitate mai mare în gălbenușul de ou și lapte? Sunt substanțe optic active și se prezintă ca o masă albă, moale și amorfă, solubilă în solvenți organici. Sub acțiunea unor enzime specifice ele se descompun în componentele lor: acizi grași, glicerină, acid fosforic și colină.



Metode de obținere

Grăsimile animale se obțin prin topirea țesuturilor.

Uleiurile vegetale comestibile se obțin prin presarea semințelor prăjite. Uleiurile necomestibile (de în, cânepă) se obțin prin extracție cu solvenți.

Fabrici de ulei comestibil se găsesc la București, Constanța, Craiova, Slobozia, Buzău, Oradea.

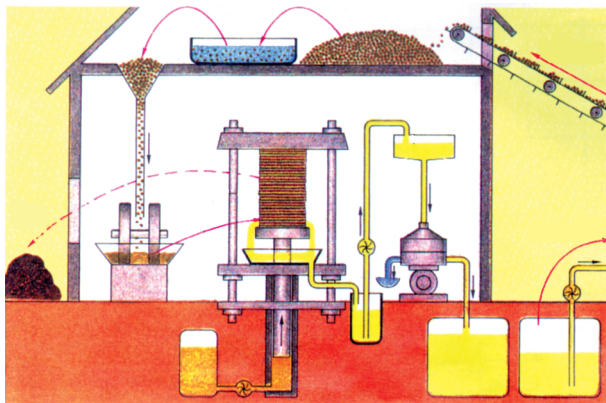


Fig. 5.8. Obținerea uleiurilor prin presare

Proprietăți fizice

Grăsimile sunt substanțe solide, lichide sau semisolid, insolubile în apă. Cu apa formează emulsii. O emulsie naturală de grăsime, stabilizată de proteine, este laptele.

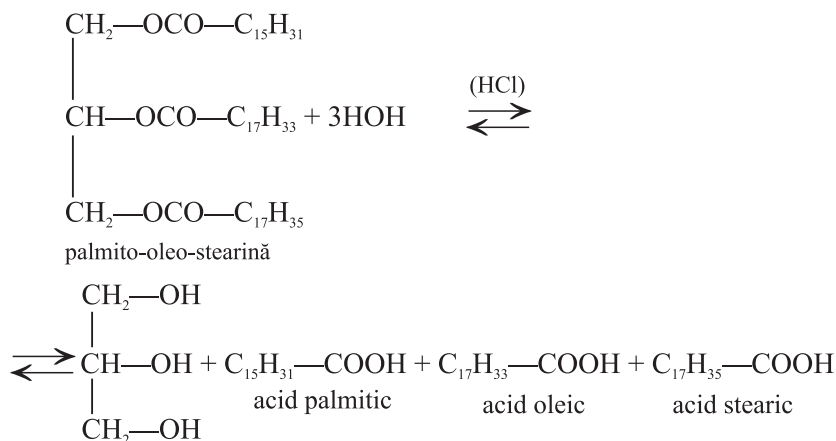
Sunt solubile în solvenți organici: eter etilic, $(C_2H_5)_2O$, sulfură de carbon, CS_2 , tetraclorură de carbon, CCl_4 , benzen, C_6H_6 , cloroform, $CHCl_3$, benzină.

Nu au punct de topire fix, fiind un amestec de gliceride. Gliceridele simple prezintă fenomenul topirii duble.

Tristearina pură se topește la $71^\circ C$. Dacă însă o probă de tristearină a fost topită și apoi solidificată prin răcire bruscă, la o nouă încălzire se topește întâi la $55^\circ C$, apoi se solidifică și se topește din nou la $71^\circ C$.

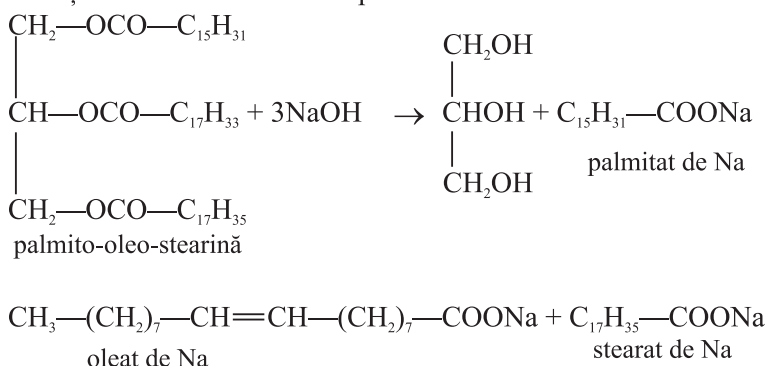
Proprietăți chimice

Cea mai importantă proprietate chimică a grăsimilor este hidroliza, fenomen în urma căruia se formează glicerina și acizii grași din care a provenit grăsimea.



Dacă hidroliza are loc la cald, în mediu alcalin, pe lângă glicerină se obțin și sărurile alcaline ale acizilor grași, adică săpunurile. De aceea, hidroliza bazică a grăsimilor se numește *saponificare*.

Reacția de hidroliză sau de saponificare în mediu bazic este ireversibilă.



Digestia lipidelor

În gură, lipidele nu suferă nicio transformare. Hidroliza lor începe în stomac sub acțiunea lipazei gastrice. Sub acțiunea acestei enzime hidroliza are loc în măsură mică pentru că pe de o parte lipaza gastrică este inhibată de aciditatea gastrică, iar pe de altă parte fiindcă în acest organ nu are loc emulsionarea grăsimilor. O hidroliză mai avansată a lipidelor se petrece în stomac numai când grăsimile sunt în parte emulsionate (ca în lapte, în gălbenușul de ou) și când aciditatea gastrică este redusă.

Trecând în intestinul subțire, lipidele sunt hidrolizate de lipaza pancreatică activată de sărurile acizilor biliari care emulsionează grăsimile.

Produsele de hidroliză ale lipidelor (glicerină, colesterol și acizi grași) se resintetizează în cursul traversării mucoasei intestinale. După resinteză, lipidele sunt încorporate în chilomicroni. Acestea sunt lipoproteine ce cuprind 83% trigliceride, 7% fosfolipide, 6% steride, 2% colesterol și 2% proteine.

Lipidele absorbite la nivelul intestinului trec în cea mai mare parte pe cale limfatică în circulația generală și în măsură mai mică, sunt duse prin sistemul port la ficat. Catabolismul gliceridelor cuprinde oxidarea glicerinei și a acizilor grași, eliberându-se o cantitate însemnată de energie.

Mobilizarea lipidelor din depozite și stocarea lor se află sub reglaj hormonal. Astfel adrenalina, tiroxina, activează degradarea lipidelor ceea ce se traduce prin creșterea conținutului plasmatic în acizi grași liberi.

Alți hormoni, în special insulina, favorizează biosinteza și stocarea acizilor grași sub formă de trigliceride.

Bolile metabolismului lipidelor se datoresc lipsei unor enzime ce catalizează într-un anumit stadiu degradarea lipidelor.

Printre simptomele chimice frecvente se numără tulburări neurologice, demență, pierderea vederii.

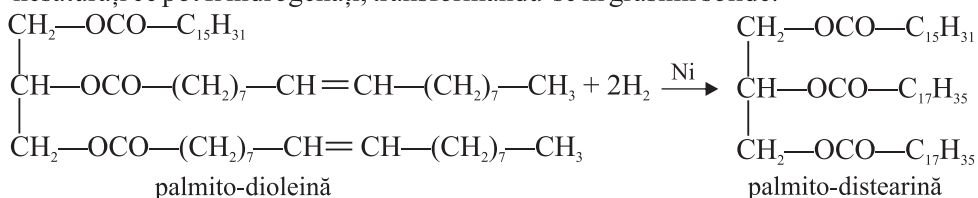
Creșterea colesterolului în sânge și depunerea de grăsimi în piele predispune la arteroscleroză. În organism, grăsimile furnizează cantități apreciabile de energie.

Prin oxidarea a 1 g grăsime rezultă 9,3 calorii. Grăsimile servesc ca solvenți vehiculanți pentru vitaminele liposolubile.

Îndeplinesc un rol de izolator la variațiile de căldură și feresc organismul împotriva loviturilor mecanice.

Hidrogenarea grăsimilor

Grăsimile lichide (uleiurile) conțin în molecula lor resturi de acizi grași nesaturați ce pot fi hidrogenați, transformându-se în grăsimi solide.



Hidrogenarea se realizează la temperatură și presiune, în prezența unui catalizator (Ni, Pt, Pd), care se separă la sfârșitul reacției prin filtrare.

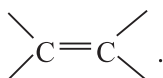
Margarina se obține prin hidrogenarea uleiurilor vegetale comestibile într-o emulsie de lapte.

Opțional

Gradul de nesaturare al unei grăsimi se apreciază prin *cifra de iod*, și reprezintă cantitatea în grame de iod ce reacționează cu 100 g materie grasă.

Experimentați!

Măsurati într-o eprubetă 2 mL ulei și adăugați 1 mL soluție de brom în tetraclorură de carbon. Ce observați? Soluția de brom s-a decolorat, datorită adărierii bromului la



Sicativarea grăsimilor

Uleiurile de in și cânepă, suferă în atmosferă un proces complex de oxidare și polimerizare, numit sicativare, prin care se transformă într-o peliculă solidă, rezistentă la umiditate și la acțiunea altor factori externi. Așa de exemplu, uleiul de in fiert în amestec cu pigmenți minerali (oxizi, săruri) formează vopsele pe bază de ulei folosite pentru acoperirea obiectelor din lemn sau metal în scopul protejării lor.

Concluzii

- Grăsimile sunt larg răspândite în animale, plante și microorganisme îndeplinind numeroase funcții în organismele acestora.

- Ele reprezintă înainte de toate, o sursă de energie deosebit de importantă pentru toate organismele vii, fiind combinațiile organice cu cel mai ridicat conținut caloric.

Astfel, în timp ce 1 g de glucide sau de proteine formează prin oxidarea lor 4,1 kcal, 1 g grăsime eliberează în aceste condiții 9,3 kcal.

- În regnul animal ele sunt vehicul și loc de depozitare pentru vitaminele liposolubile (vitaminele A, D, E, K).

- Grăsimile sunt mai ușoare decât apa, insolubile în apă, dar ușor solubile în cloroform, eter, sulfură de carbon, tetraclorură de carbon.

- Grăsimile solide se topesc într-un interval de temperatură.

- Grăsimile sunt substanțe neutre. În prezența aerului și a luminii râncezesc; capătă miros și gust neplăcut. Râncezirea este rezultatul unor procese complexe de descompunere, în urma cărora se formează compuși ce imprimă grăsimii mirosul și gustul specific de rânced.

- Prin saponificarea grăsimilor cu o soluție de NaOH 30% se obține săpunul.
- Prin hidrogenarea uleiurilor vegetale comestibile într-o emulsie de lapte se obține margarina ($t = 50^\circ\text{C}$, $p = 6-7 \text{ atm}$ și catalizator de Ni).
- Din uleiurile de in și cânepă în amestec cu pigmenți minerali se obțin vopsele, pentru acoperirea suprafețelor metalice sau de lemn, contra coroziunii.
- Grăsimile se utilizează în alimentație, la fabricarea glicerinei și a acizilor grași, a săpunului, a margarinei, în industria lacurilor și vopselelor, în cosmetică și în medicină.

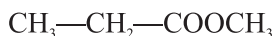
PROBLEME REZOLVATE

1. Scrieți toți esterii izomeri cu formula moleculară $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$.

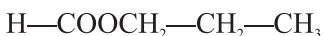
Rezolvare



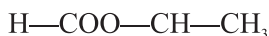
acetat de etil



propionat de metil



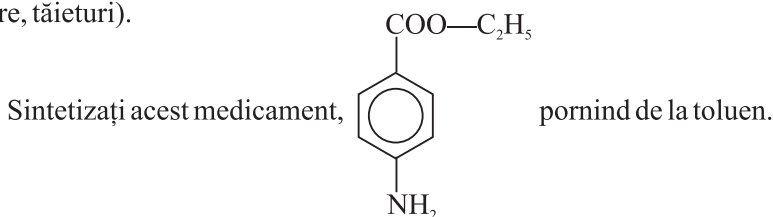
formiat de propil



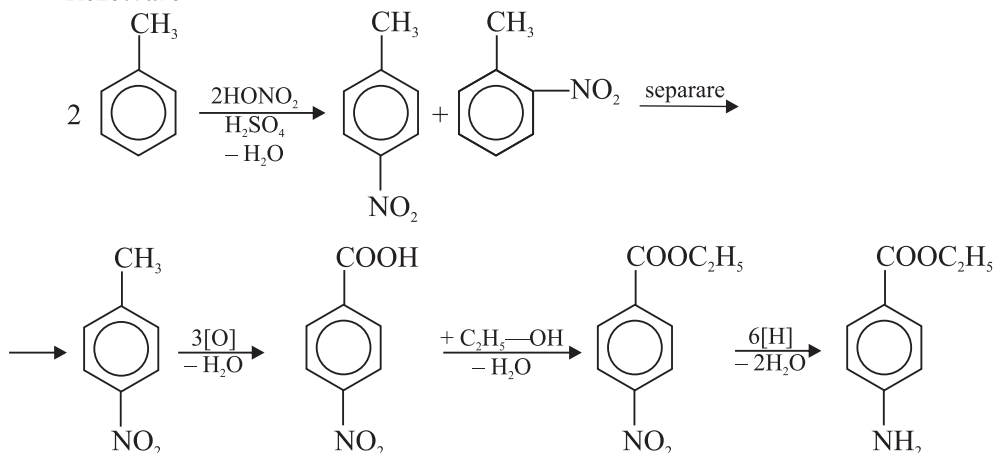
formiat de izopropil

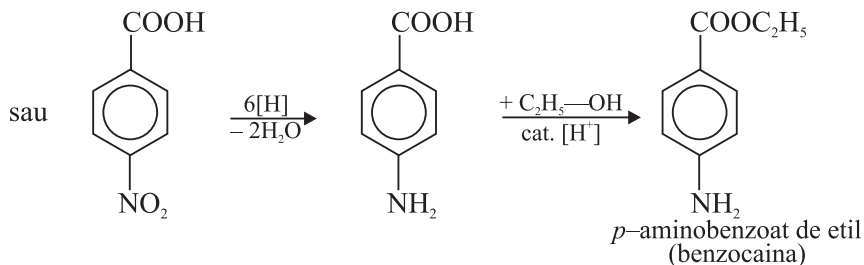
2. Benzocaina este un anestezic local de tip „ester” ce prezintă o mică toxicitate sistemică. De multe ori este folosit în asociere cu alte medicamente analgezice, antiseptice, agenți bactericizi și antifungici.

A mai fost utilizat pentru înlăturarea durerilor în cazul leziunilor cutanate (arsuri solare, tăieturi).



Rezolvare

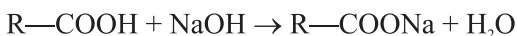




3. 3,7 acid monocarboxilic saturat se dizolvă în apă formând 250 mL soluție ($\rho = 0,8 \text{ g/mL}$). O probă de 10 mL soluție de acid se neutralizează cu 10 mL soluție hidroxid de sodiu 0,2 M. Determină valoarea constantei de echilibru K_e , dacă la esterificarea unui litru din soluția inițială de acid cu 1 L de soluție de alcool etilic 92% ($\rho = 0,8 \text{ g/mL}$), la echilibru se mai găsesc 0,1 moli acid.

A. 2,5; B. 2; C. 2,75; D. 3,5; E. 3,67.

Rezolvare



$$C_{\text{acid}} \cdot V_{\text{acid}} = C_{\text{bază}} \cdot V_{\text{bază}}; \quad C_{\text{acid}} \cdot 10 = 0,2 \cdot 10; \quad C_{\text{acid}} = 0,2$$

• Determinăm masa moleculară a acidului, folosind formula:

$$C_{\text{acid}} = \frac{m_d \cdot 1000}{V_{\text{sol}} \cdot M} \quad 0,2 = \frac{3,7 \cdot 1000}{250 M}; \quad M_{\text{acid}} = 74.$$

• Acizii carboxilici saturați au formula $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$.

$$14n + 32 = 74; \quad 14n = 42; \quad n = 3; \quad \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2.$$



• Calculăm masa de apă aflată în 1 000 g soluție acid:

250 mL soluție 3,7 g acid

1 000 mL soluție x

$$x = 14,8 \text{ g acid} \quad m_{\text{sol}} = V_{\text{sol}} \times \rho = 1\,000 \times 1 = 1\,000 \text{ g.}$$

$$1\,000 - 14,8 = 985,2 \text{ g apă;}$$

$$\frac{985,2}{18} = 54,73 \text{ moli.}$$

• Calculăm masa de apă aflată în 1 000 mL etanol: $m_{\text{soluției de etanol}} = 1\,000 \cdot 0,8 = 800 \text{ g.}$

$$800 \cdot \frac{92}{100} = 736 \text{ g etanol; } \frac{736}{46} = 16 \text{ moli}$$

$$\text{masa de apă din etanol} = 800 - 736 = 64 \text{ g, } v = \frac{64}{18} = 3,55.$$

Din datele problemei rezultă că amestecul final conține 0,1 moli acid neconsumat. Deci 0,1 moli acid reacționează și formează 0,1 moli ester și 0,1 moli apă.

Inițial

[acid] = 0,2 moli
[etanol] = 16 moli
[apă] = 54,73 + 3,55
[ester] = 0

Echilibru

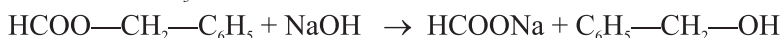
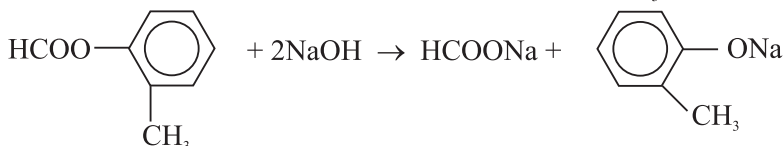
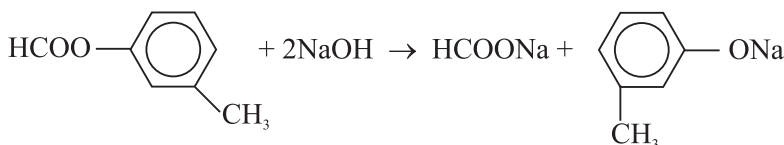
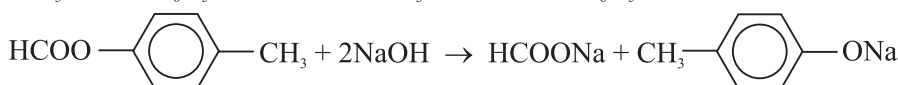
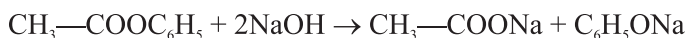
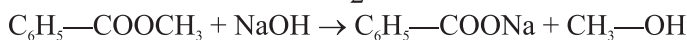
[acid] = 0,1 moli
[etanol] = 15,9
[apă] = 54,73 + 3,55 + 0,1
[ester] = 0,1

$$K_e = \frac{[\text{ester}][\text{apă}]}{[\text{acid}][\text{alcool}]}; \quad K_e = \frac{0,1 \cdot 58,38}{0,1 \cdot 15,9} = 3,67.$$

4. Numărul de moli de NaOH consumați la hidroliza unui amestec echimolecular (câte un mol din fiecare) esteri izomeri cu formula $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ este:

A. 2; B. 4; C. 6; D. 8; E. 10.

Rezolvare $N.E_{\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2} = \frac{2 \cdot 8 + 2 - 8}{2} = 5.$



Se consumă în total 10 moli NaOH.

5. În practică gradul de nesaturare al grăsimilor este caracterizat prin indicele de iod. Acesta reprezintă numărul de grame de iod ce reacționează cu 100 g materie grasă. O probă având masa de 10 g dintr-un ulei a fost tratată cu 19 g de iod, iar excesul de iod a fost titrat cu 500 cm³ soluție $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 M, folosind ca indicator amidonul pe baza reacției: $\text{I}_2 + 2\text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow 2\text{NaI} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$. Determinați indicele de iod al grăsimii.

Rezolvare $M_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 158$

0,1 · 158 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 1 000 cm³ soluție

x 500 cm³ soluție

$$x = 7,9 \text{ g acid } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$$

254 g iod 2 · 158 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

y 7,9 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

y = 6,35 g iod (nu reacționează cu uleiul)

$$19 - 6,35 = 12,65 \text{ g iod}$$

10 g ulei 12,65 g iod

100 g ulei I_{iod}

$$I_{\text{iod}} = 126,5$$

TEST DE EVALUARE

Alegeți răspunsul corect!

1. Un ester provenit de la un acid monocarboxilic saturat și un monoalcool nesaturat aciclic, are formula generală:

A. $C_nH_{2n}O_2$; B. $C_nH_{2n-2}O_2$; C. $C_nH_{2n+2}O_2$; D. $C_nH_{4n}O_2$; E. $C_nH_nO_2$.

2. Numărul esterilor ce conțin nucleu aromatic și corespund la formula $C_8H_8O_2$ este:

A. 1; B. 2; C. 3; D. 4; E. 6.

3. Prin hidrogenarea palmito-stearo-oleinei rezultă:

A. palmito-distearină; B. stearo-dioleină; C. oleo-dipalmitină; D. stearo-dipalmitină; E. palmito-dioleină.

4. Se dau substanțele: acetatul de etil (I); oleo-dipalmitină (II); benzoatul de *p*-hidroxifenil (III); pirogalolul (IV). Pot reacționa cu 3 moli KOH/mol de substanță:

A. II și IV; B. III; C. I și IV; D. II, III și IV; E. toate.

5. Se supune hidrolizei amestecul de esteri care conține 10,77% hidrogen și 24,62% oxigen.

Știind că se obțin alcoolii rezistenți la oxidare, amestecul rezultat va conține:

A. un acid și doi alcoolii; B. doi acizi și trei alcoolii; C. trei acizi și patru alcoolii; D. trei acizi și cinci alcoolii; E. doi acizi și patru alcoolii.

6. Săpunurile sunt:

A. esteri ai acizilor grași cu monoalcooli; B. esteri ai acizilor grași cu glicocolul; C. esteri ai acizilor grași cu glicerina; D. săruri ale acizilor grași cu metalele alcaline; E. săruri ale acizilor grași cu orice metal.

7. 10 g de grăsime se tratează cu 200 g soluție de iod 10%. Excesul de iod consumă la titrare 0,5 L tiosulfat de sodiu 0,2 M. Indicele de iod al grăsimii este:

A. 63,5; B. 127; C. 146; D. 196,5; E. 73.

8. O cantitate de 17,2 g grăsime se supune saponificării cu 200 mL soluție 0,5 M KOH.

Excesul de KOH reacționează cu 20 g HCl 7,3%. Stabilește indicele de saponificare al grăsimii exprimat în miligrame de KOH necesare pentru saponificarea unui gram de grăsime.

A. 195,3 mg KOH/g; B. 385 mg KOH/g; C. 198,7 mg KOH/g; D. 269,7 mg KOH/g; E. 186,6 mg KOH/g.

9. Pentru obținerea acetatului de etil se folosesc CH_3COOH 98% și C_2H_5OH 96%. Dacă reacția de esterificare decurge cu un randament de 80%, să se calculeze cantitățile de alcool și de acid necesare obținerii a 352 g ester.

A. 306,12 g acid și 239,58 g alcool; B. 305 g acid și 239 g alcool; C. 239,5 g acid și 306 g alcool; D. 240 g acid și 306 g alcool; E. 240,5 g acid și 306,5 alcool.

PROTEINE

Proteinele sunt combinații macromoleculare formate din resturi de α -aminoacizi, uniți prin legături amidice —NH—C— . Ele intră în compoziția oricărei celule



vegetale și animale. Elementele chimice care intră în compoziția proteinelor sunt: C, H, O, N, S, adesea P și unele metale (Fe, Mg, Co, Cu).

Clasificare

După comportarea lor la hidroliză se disting:

Holoproteine, proteine care la hidroliză formează numai α -aminoacizi.

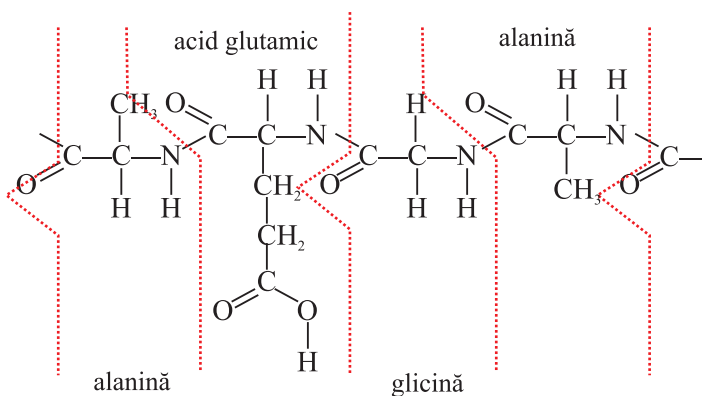
Din această categorie fac parte: albuminele (din albușul de ou), gluteinele (din cereale), globulinele (din plasma sanguină).

Heteroproteine, proteine care la hidroliză formează α -aminoacizi și o grupă neproteică care poate fi:

- un acid nucleic ADN sau ARN;
- un colorant, de exemplu, hemoglobina;
- lipide, de exemplu, lecitina;
- H_3PO_4 , de exemplu, cazeina din lapte;
- un glucid.

Structura proteinelor

*Moleculele proteinelor sunt constituite din α -aminoacizi, uniți prin legături amidice, —NH—C— .

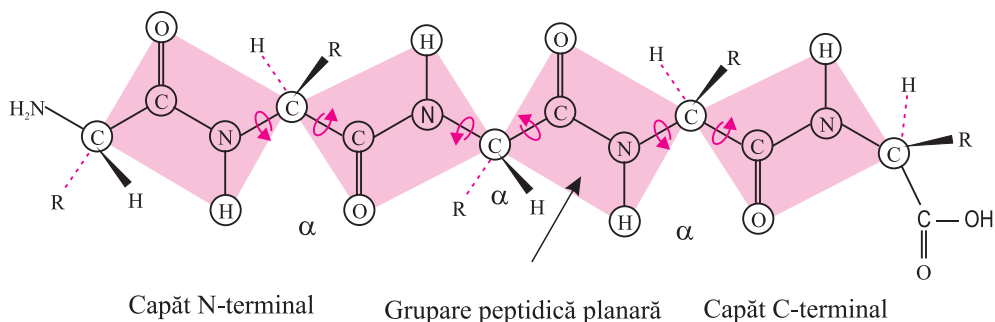


Așezarea moleculelor de α -aminoacizi legați prin legături amidice într-un lanț de proteină

Ele conțin la capetele catenei polipeptidice grupele —NH_2 și —COOH libere.

Structura primară a proteinelor este dată de numărul, natura și succesiunea aminoacizilor în catena polipeptidică.

Structura secundară. Atomii de hidrogen legați de atomul de azot amidic formează legături de hidrogen N—H ... O =C intramoleculare sau intermoleculare, ceea ce se numește structura secundară a unei proteine.



Studiile cu raze X ale unor proteine au scos în evidență macromolecule polipeptidice care nu au formă extinsă, ci una plisată sau spiralată (elice).

Elicea poate fi comparată cu o scară în spirală, în care fiecare treaptă corespunde unui rest de aminoacid.

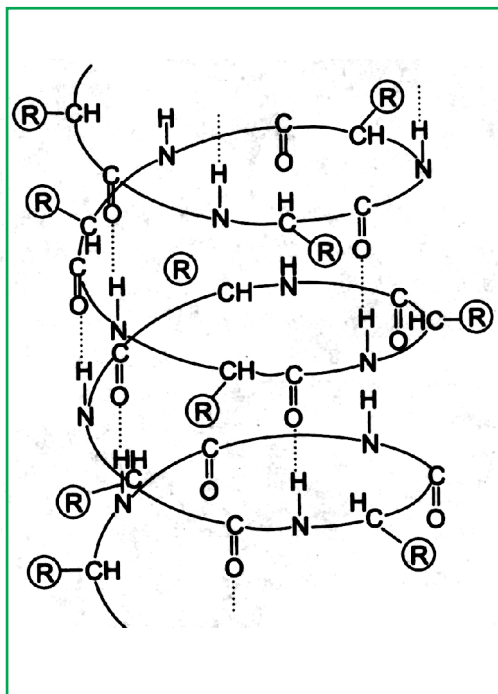
Structura terțiară. Într-o elice cu catenă mai lungă se stabilesc și legături slabe între resturile R ale aminoacizilor. Aceste legături determină structura terțiară a proteinelor, provocând încolăcirii, menținută rigid după o anumită ordine.

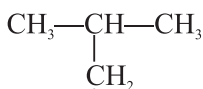
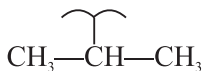
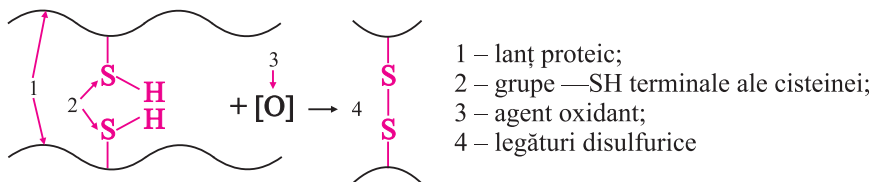
Un exemplu de structură terțiară este aceea a mioglobinei.

Legăturile care determină structura terțiară a proteinelor pot fi: *legături van der Waals* (între resturile alchil, R), *legături de hidrogen* (între grupele —CO și —NH ale aminoacizilor dicarboxilici), *legături covalente S—S* (formate prin unirea oxidativă a două grupe SH din cisteină) și *atracții electrostatice* (electrovalente) între grupe —NH₃⁺ și COO⁻.

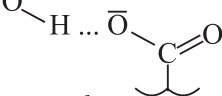
Structura cuaternară. Prin asocierea mai multor structuri terțiare rezultă agregate complexe formate din mai multe tipuri de elice α, uneori combinate și cu alte molecule.

Structura cuaternară reprezintă conformațiile rezultate prin asocierea intermoleculară a mai multor elice α diferite.

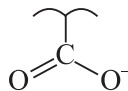




a



b



c



d

Legături posibile între grupele R ale aminoacizilor ce fac parte din elicea α .

De exemplu: *a* – legături van der Waals între un rest de valină și unul de leucină; *b* – legături de hidrogen între grupa fenolică a unui rest de tirozină și carboxilul unui acid dicarboxilic; *c* – electrovalența (legătură salină) între carboxilul unui acid dicarboxilic și grupa aminică a unui diaminoacid; *d* – legătura covalentă disulfurică.

Proprietăți

Proteinele sunt substanțe solide, amorfe, obținute uneori și în stare cristalină (albumina din ou).

Datorită masei lor moleculare foarte mari, ele nu difuzează prin membrane de colodiu, pergament și celofan.

Proteinele fibroase: *keratinele* (din păr, copite, coarne, unghii), *fibroina* (din firul de mătase), *colagenul* (componenta principală a pielii și a părții organice din oase) sunt insolubile în apă.

Formarea soluțiilor tampon

Proteinele, asemănător aminoacizilor, formează soluții tampon. Datorită acestei proprietăți, ele ajută la menținerea unei acidități constante în lichidele din organism.

Denaturarea proteinelor

Se datorează ruperii legăturilor de hidrogen și a legăturilor disulfurice dintre molecule.

Denaturarea ireversibilă constă într-o modificare profundă a structurii proteinelor. În acest caz, proteina nu mai revine la structura inițială. De exemplu, coagularea albuminei din ou la fierbere, distrugerea virusurilor la sterilizarea termică, coagularea cazeinei din laptele dulce în prezența cheagului (enzimă aflată în stomacul animalelor tinere).

Diferite substanțe ca: alcoolul, fenolul, acizii minerali și organici concentrați, sărurile metalelor grele au acțiune coagulantă asupra proteinelor.

Datorită coagulării în prezența sărurilor metalelor grele, proteinele (lapte, albuș de ou, carne) se întrebuițează ca antidot în otrăvirile cu săruri de cupru, mercur, plumb.

Denaturarea reversibilă a proteinelor are loc la temperatură scăzută (așa se explică conservarea cărnii la frig).

Reacții de recunoaștere ale proteinelor

• *Reacția xantoproteică:* proteină + $\text{HNO}_3 \xrightarrow{\text{la cald}}$ precipitat galben

• *Reacția biuretelui.* Soluție bazică de proteine + CuSO_4 soluție → culoare albastru-violet

• *Reacția cu ninhidrină.* Proteinele dau o culoare violet intens prin încălzire cu o soluție alcoolică de ninhidrină.

Experimentați!

Prepararea soluțiilor de proteine

• *Proteine din albușul de ou.* Într-un pahar Berzelius de 250 mL amestecați albușul unui ou de găină cu 150 mL apă distilată și agitați. Filtrați soluția obținută și păstrați-o pentru experiențe.

• *Proteine din lapte.* Într-un pahar Erlenmeyer, adăugați 100 mL lapte proaspăt și 100 mL soluție saturată de sulfat de amoniu. Filtrați suspensia obținută.

Soluția limpede obținută dă toate reacțiile albuminelor.

• *Proteine din făina de grâu.* Într-un pahar Berzelius amestecați 50 g făină de grâu cu 200 mL apă distilată; după 10 minute filtrați amestecul printr-un filtru plisat. Veți obține o soluție clară de proteine.

• *Proteine din tuberculul de cartof.* Curățați de coajă un tubercul mare de cartof și radeți-l. Introduceți răzătura într-un pahar Erlenmeyer peste care adăugați 100 mL apă distilată. Agitați amestecul 5 minute. Prin decantare obțineți o soluție de albumină vegetală.

Sarcină de lucru. Identificați proteinele din cele patru soluții, folosind ca reactivi CuSO_4 , NaOH , HNO_3 concentrat și ninhidrină. Notați observațiile pentru fiecare soluție.

DIGESTIA, ABSORBȚIA ȘI TRANSPORTUL PROTEINELOR

Atât proteinele de origine vegetală (din grâu, orez, cartof etc.), cât și cele de origine animală (carne, lapte, ouă etc.), suferă sub acțiunea enzimelor proteolitice din intestin o degradare treptată, trecând mai întâi în peptide, și în cele din urmă în aminoacizi.

Digestia macromoleculei proteice începe în stomac sub acțiunea *pepsinei*, enzimă elaborată de mucoasa gastrică, care desface aproximativ 10% din legăturile peptidice ale proteinei, transformând-o în peptide. Digestia acestora este apoi continuată în intestinul subțire sub acțiunea proteolitică a *tripsinei* și *chimotripsinei*, elaborate de pancreas.

Fiecare dintre aceste enzime scindează lanțul peptidic, mai mult sau mai puțin specific, numai în anumite locuri. Tripsina preferă, de pildă, legături peptidice la care participă aminoacizii bazici lisina și arginina, chimotripsina, la rândul ei, scindează lanțul polipeptidic de preferință, în acele locuri, unde există aminoacizi aromatici. Fragmentele peptidice rezultate sunt scindate apoi de *peptidaze* pancreatice și intestinale în peptide cu greutatea moleculară din ce în ce mai mici, până în stadiul de dipeptide și aminoacizi. Dintre peptidaze fac parte *carboxipeptidazele*, care scurtează lanțul peptidic începând cu capătul C-terminal, prin scindarea aminoacidului cu gruparea carboxilică liberă, *aminopeptidazele*, care încep cu degradarea catenei peptidice la capătul N-terminal, prin scindarea treptată a câte unui aminoacid cu gruparea aminică liberă și *dipeptidazele* care desfac dipeptidele în aminoacizi.

Principală formă de *absorbție* a proteinelor o constituie aminoacizii. Dar și peptide mai mici pot străbate mucoasa intestinală, fiind însă repede hidrolizate în aminoacizi de peptidazele existente în celulele peretelui intestinal. Se pare însă, în

anumite situații, că pot străbate mucoasa intestinală, chiar și molecule întregi de proteine, ceea ce ar explica trecerea anticorpilor din laptele mamei în sângele sugarilor și apariția alergiilor cutanate după ingerarea anumitor alimente și fructe.

În mod similar sunt degradate și proteinele proprii organismului (proteinele endogene) care ajung în tractul intestinal sub formă de enzime proteolitice, albumine serice (din limfă) și mucoproteine (substanțe mucoide care protejează mucoasele de autodigestie sub acțiunea enzimelor proteolitice). Cantitatea de proteine endogene eliminate zilnic în intestin este considerabilă (până la 36 g) și prezintă aproximativ jumătate din necesarul zilnic în proteine al organismului. Ele reprezintă o sursă foarte importantă de aminoacizi esențiali. Este interesant de amintit și faptul că digestia proteinelor endogene începe abia după ce proteinele exogene, alimentare, au fost în mare măsură digerate, deoarece fiind proteine native, ele sunt mai greu digerabile.

După absorbția lor prin peretele intestinal, aminoacizii sunt vehiculați prin circulația sanguină spre ficat și apoi în toate celelalte organe, formând în totalitatea lor așa-numitul *fond metabolic* sau *depozit metabolic*. Acest depozit conține toți aminoacizii și stă în permanență la dispoziția organismului. Acest depozit nu poate fi însă comparat cu depozitul glucidelor, sub formă de glicogen sau cel al lipidelor, sub formă de țesut adipos, ci formează o cantitate relativ extrem de mică, de numai 0,6 - 3,5 g N. Cu toate acestea, din acest depozit este consumată zilnic, numai pentru biosinteza proteinelor, o cantitate de 25 - 95 g N, ceea ce devine posibil numai datorită unui proces metabolic extrem de ridicat care asigură o continuă completare și reînnoire a materialului consumat.

Concluzii

- Proteinele sunt produși naturali cu structură macromoleculară, care se transformă prin hidroliză în α -aminoacizi.

- Proteinele sunt componente esențiale alături de apă, săruri anorganice, lipide, glucide, acizi nucleici, vitamine, enzime ale materialelor lichide și gelificate din celule, în care se petrec interacțiunile chimice și fizice intense, cuprinse sub denumirea de viață.

- Proteinele se deosebesc de celelalte componente ale celulelor, prin proprietăți unice, neîntâlnite la alte clase de compuși.

- În calitate de biocatalizatori (enzime), participă la absolut toate reacțiile chimice esențiale pentru funcționarea normală a celulelor vii.

- Reprezintă constituenți structurali de bază ai tuturor celulelor și țesuturilor.

- Ele participă la contracția musculară, la diviziunea celulară și la vehicularea de substanțe în organism, ca oxigen, fier, acizi grași, medicamente etc.

- Proteinele joacă un rol important în reacțiile de apărare ale organismelor (proteine de apărare) și în reglarea numeroaselor procese metabolice (proteine, hormoni).

- Datorită caracterului coloidal și amfoter, participă la reglarea presiunii osmotice, a permeabilității membranelor și a echilibrului acido-bazic.

- Proteinele joacă un rol esențial în recepționarea, prelucrarea și acumularea informațiilor.

- Ele pot neutraliza atât acizi cât și baze și au, deci, proprietatea de tampon. Ele contribuie, în această calitate, la menținerea unui pH constant în lichidele din organism.

- Prin denaturare se modifică structura nativă a unei proteine. Denaturarea are loc în soluție, sub acțiunea căldurii, prin modificarea pH-ului sau prin adăugare de săruri, detergenți, uree etc.

- Pentru recunoașterea proteinelor se folosesc reacții de culoare (reacția biuretului, reacția xantoproteică, reacția cu ninhidrină).

TEST DE EVALUARE

Alegeți răspunsul corect!

1. În urma reacției xantoproteice apare o colorație galbenă datorită formării de:
A. xantogenați; B. nitroderivați; C. sulfați; D. diazoderivați; E. acetati.
2. În fosfoproteide acidul fosforic este legat de grupele hidroxil prin legături:
A. eterice; B. ionice; C. carbonilice; D. carboxilice; E. esterice.
3. O hemoproteină pură conține 0,426% fier. Știind că $A_{Fe} = 56$, masa moleculară a proteinei va fi:
A. 26 290; B. 13 145; C. 56 000; D. 39 436; E. 52 582.
4. Dintre heteroproteinele următoare: fosfoproteide (I); lipoproteide (II); glicoproteide (III); metaloproteide (IV); nucleoproteide (V); conțin obligatoriu și resturi de acid fosforic:
A. I și II; B. II și III; C. III și IV; D. IV și V; E. I și V.
5. Proteinele globulare sunt solubile în apă, deoarece grupările polare din radicalii aminoacizilor sunt orientate spre exteriorul moleculei formând legături de hidrogen cu moleculele apei. Care dintre aminoacizii enumerați conțin grupări polare libere prin care să formeze legături de hidrogen cu apa: alanina (I); cisteina (II); acidul glutamic (III); valina (IV); serina (V)?
A. 1, 2, 3; B. 2, 3, 4; C. 2, 3, 5; D. 3, 4, 5; E. 1, 3, 4.
6. Pentru a avea un conținut maxim de azot, o proteină ar trebui să fie constituită numai din aminoacidul:
A. lizină; B. acid glutamic; C. α -alanină; D. glicocol; E. acid asparagic.
7. Denaturarea proteinelor este o reacție de:
A. oxidare; B. reducere; C. modificare ireversibilă a structurii; D. modificare reversibilă a structurii; E. eliminare a grupărilor NH_2 .
8. Prin hidroliza parțială a unui pentapeptid se formează un amestec ce conține: lisil-glicină; seril-valină; valil-lizină; valil-valină. Pentapeptidul este:
A. lisil-valil-glicil-valil-serină; B. seril-valil-valil-lisil-glicină; C. valil-lisil-valil-seril-glicină; D. seril-lisil-lisil-valil-glicină; E. lisil-glicil-valil-valil-serină.
9. Aminoacidul care contribuie prin radicalul său la încărcarea electrică a unei proteine la $pH = 7$ este:
A. valina; B. glicina; C. alanina; D. cisteina; E. lisina.

ACIZI NUCLEICI

Acizii nucleici sunt compuși cu o importanță biologică fundamentală, prezenți în toate celulele animalelor, plantelor și microorganismelor.

Ei reprezintă *macromoleculele informative* ale tuturor organismelor vii și *servește pentru înmagazinarea și transmiterea informațiilor genetice*. Celulele, ca să asigure sinteza marelui număr de proteine specifice cu rol distinct în procesele vitale, cum sunt mai ales enzimele, dar și o serie de hormoni, trebuie să posede un adevărat program, foarte amănunțit, care trebuie să fie păstrat și realizat în timpul vieții fiecărui organism și transmis totodată cu cea mai mare fidelitate generațiilor următoare.

Această funcție biologică complexă se realizează prin acizii nucleici, care reprezintă, în felul acesta, *fundamentul biochimic al eredității*.

Denumirea lor de acizi nucleici se datorează caracterului lor acid și faptului că au fost izolați pentru prima oară din nucleu.

Ei nu se găsesc însă numai în nucleu ci și în restul celulei.

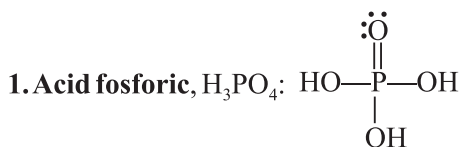
Din punct de vedere energetic, acizii nucleici nu prezintă importanță pentru organismele vii.

Definiție și clasificare

Acizii nucleici sunt substanțe macromoleculare complexe în compoziția cărora intră baze heterociclice azotate, pentoze și acidul fosforic (H_3PO_4).

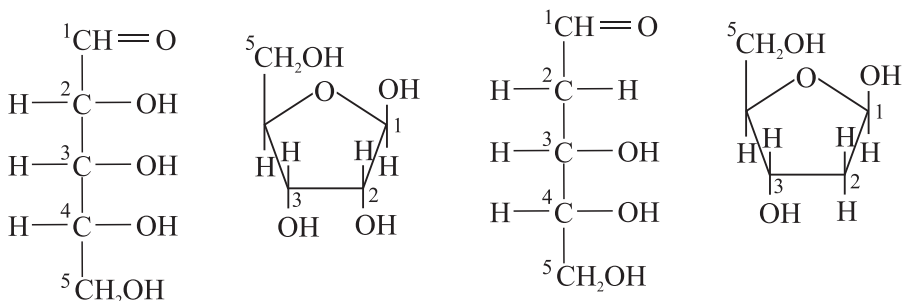
În funcție de pentoza care intră în structura lor și care poate fi riboza sau dezoxiriboza, ei se împart în acizi ribonucleici (prescurtat ARN) și acizi dezoxiribonucleici (prescurtat ADN). Unitatea lor structurală este **mononucleotidul**, un compus format dintr-o bază azotată, o pentoză și o moleculă de acid fosforic, care prin polimerizare dă naștere la substanțe cu un înalt grad de polimerizare, denumite **polinucleotide**. Macromolecula lor filiformă este întotdeauna neramificată, ca și cea a proteinelor, și poate atinge mase moleculare cuprinse între 500 000 și câteva zeci de milioane.

Componentele acizilor nucleici



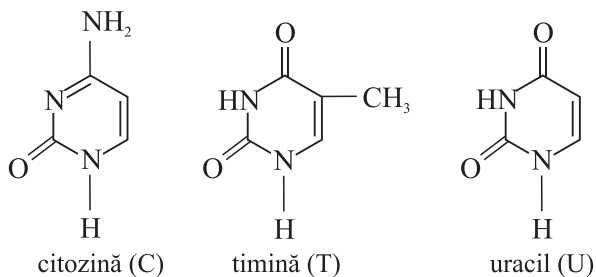
În acizii nucleici, acidul fosforic se găsește dublu esterificat. Una din grupările sale acide este esterificată cu funcția de alcool primar din poziția 5 a unei molecule de pentoză, iar cealaltă cu funcția de alcool secundar din poziția 3' a altei molecule de pentoză. A treia grupare acidă rămâne liberă în molecula sa, H_3PO_4 imprimă acizilor nucleici caracterul lor acid.

2. Componenta glucidică. Singurele glucide care intră în compoziția acizilor nucleici sunt pentozele; D-riboza, prezentă numai în acizii ribonucleici (ARN-m, ARN-t, ARN-r) și 2-dezoxi-D-riboza, prezentă numai în acizii dezoxiribonucleici.

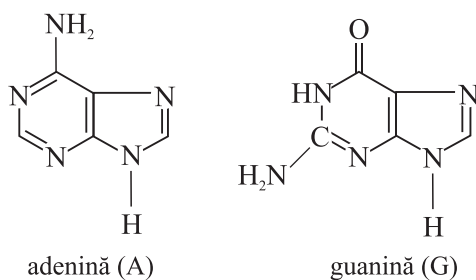


3. Baze azotate ciclice:

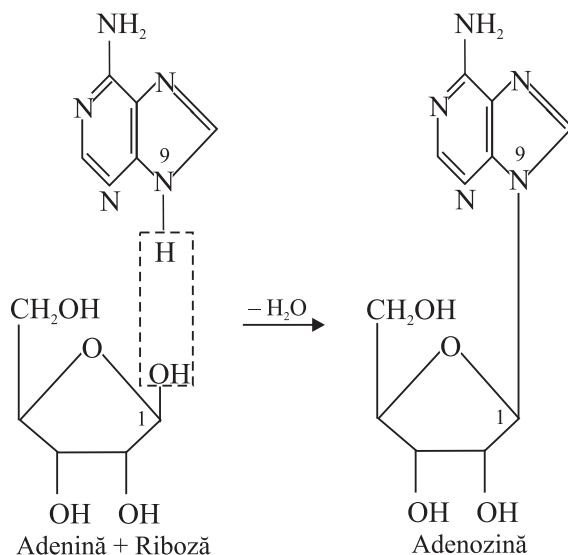
– baze pirimidinice



– baze purinice



4. Nucleozide. Prin reacția grupării hidroxilice de la atomul de carbon din poziția 1 (hidroxil glicozidic) al ribozei, respectiv al dezoxiribozei, cu o grupare —NH— a unei baze azotate situată de regulă în poziția 3 la bazele pirimidinice, iar la cele purinice în poziția 9, rezultă un N – glicozid, denumit ribonucleozid, respectiv dezoxiribonucleozid.

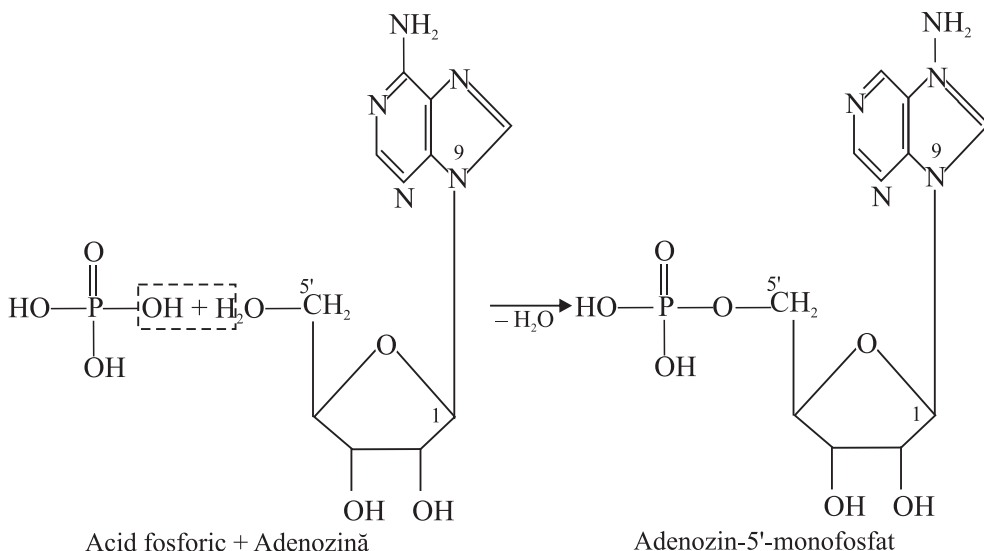


Formarea nucleozidului adenzină din adenină și riboză

5. Mononucleotide. Prin esterificarea uneia din grupările hidroxilice libere ale pentozei dintr-un nucleozid cu acid fosforic, rezultă un mononucleotid. Nucleotidele se împart după componenta glucidică în ribonucleotide și dezoxiribonucleotide, iar la rândul lor se împart în funcție de baza azotată din structura lor în nucleotide purinice și nucleotide pirimidinice.

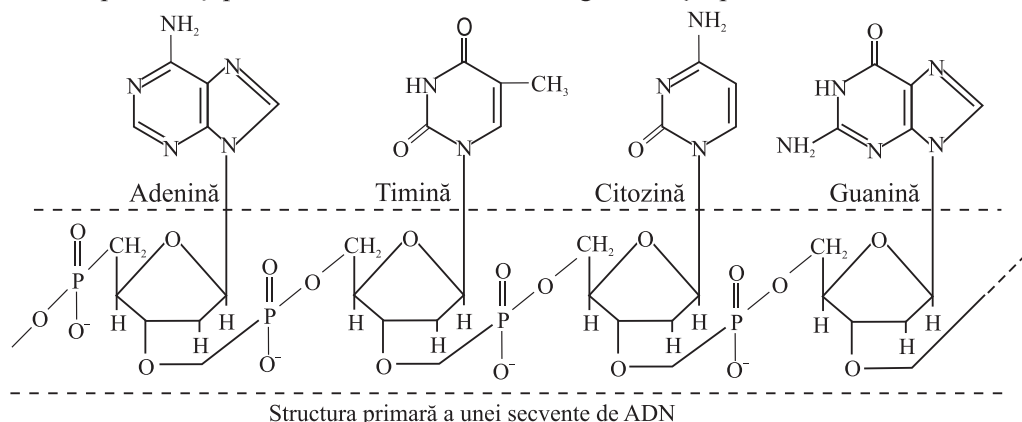
Nucleotidul din ARN care conține radicalul fosfat legat la C_{3'} al ribozei va avea denumirea de adenzin 3-3'-monofosfat.

Nucleotidul din ADN care conține restul fosfat la C_{5'} al dezoxiribozei, se va numi, la rândul său, dezoxiadenzin -5'-monofosfat.



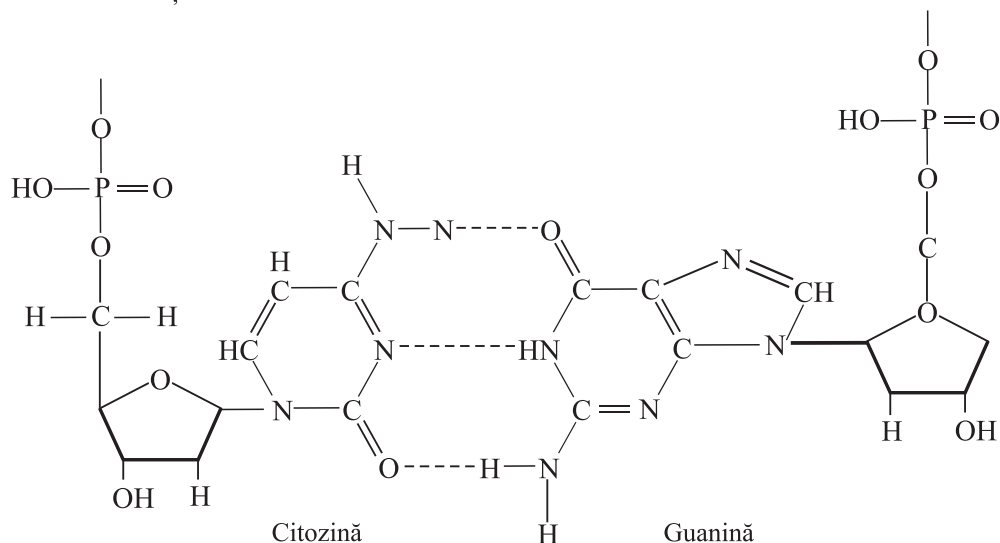
Structura primară a acizilor nucleici.

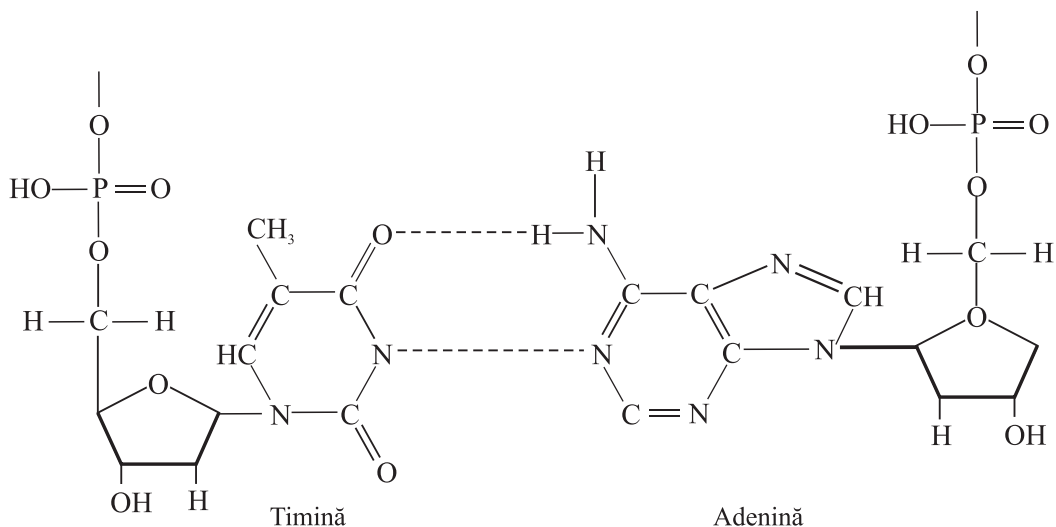
Acizii nucleici sunt formați din mononucleotide legate între ele prin legături 3', 5'-fosfodiesterice. Aceste legături sunt situate între pentozele nucleotidelor și se realizează între hidroxilii de la C₃ al uneia și cel de la C₅ al celeilaltei pentoze din nucleotidul vecin. Bazele purinice și pirimidinice sunt întotdeauna legate de C₁ al pentozei.



În nucleul fiecărei celule se găsește un număr constant de cromozomi. La rândul lor, cromozomii conțin molecule de ADN constituite dintr-o succesiune liniară de nucleotide. Există patru feluri de nucleotide ce diferă între ele prin baza azotată.

Molecula de ADN este formată, de fapt, din două lanțuri polinucleotidice așezate față în față și care se răsucesc unul în jurul celuilalt într-un mod helicoidal, formând o dublă spirală coaxială. În cadrul dublei spirale, bazele azotate sunt întotdeauna astfel orientate, ca în fața unei baze pirimidinice să se găsească o bază purinică din lanțul pereche. Punțile de hidrogen care se formează între aceste baze dau stabilitate structurii tridimensionale a acestor macromolecule. Secvența bazelor în cele două catene helicoidale este astfel constituită, încât ordinea în care se succed într-o catenă este inversă față de cea din cealaltă catenă.





Formarea de punți de hidrogen între citozină și guanină, respectiv între timină și adenină

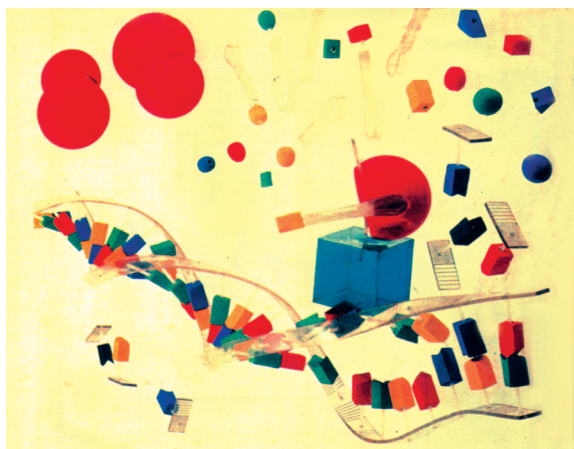
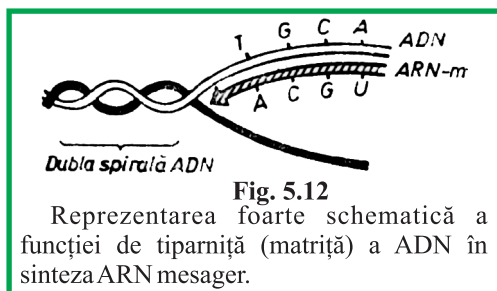
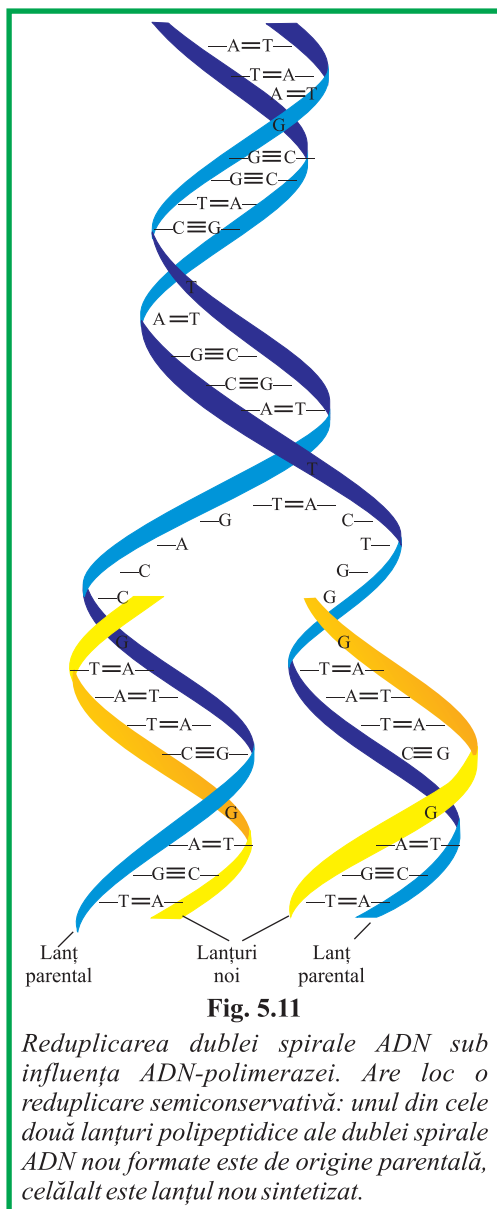


Fig. 5.9. Fragment dintr-o moleculă de ADN văzută la microscopul electronic

Molecula de ADN conține întreaga informație genetică a celulei. De aceea este necesar ca înaintea fiecărei diviziuni celulare ADN-ul să se dubleze, adică să formeze o copie identică, un duplicat al său care va fi transmis celulei fiice ca informație genetică. La diviziunea celulară ce urmează, celula fiică va primi deci un ADN cu o structură identică cu cea din celula mamă. Acest proces este de o importanță fundamentală în transmiterea caracterelor ereditare.

Fig. 5.10. Molecule de ADN





Reduplicarea are loc cu o viteză de aproximativ 10 000 nucleotide pe minut. Drept substanțe de plecare în sinteza ADN servesc mononucleotidele în forma lor de trifosfat: dATP, dGTP, dTTP și dCTP. Procesul de legare al nucleotidelor are loc sub acțiunea unei enzime denumite ADN-polimeraza.

Sinteza de ADN este un proces cu un consum mare de energie. Cu această ocazie cele două resturi excedentare de acid fosforic din derivații fosforici ai nucleotidelor care intră în structura finală a acizilor nucleici sunt eliberate.

Informația genetică codificată pe ADN este transferată pe un ARN mesager (ARN-m) sintetizat pornind de la nucleotidele libere din nucleu și cu ajutorul unei enzime ARN-polimeraza. Sinteza ARN-m are loc după același principiu după care a avut loc și reduplicarea ADN: o moleculă bicatenară de ADN parțial desfăcută servește ca tipar pentru sinteza unei catene de ARN-m, care rezultă ca o catenă complementară. Astfel, unui T din ADN îi va corespunde un A din ARN-m, unui A din ADN, un U în ARN-m. În plus, în molecula ARN-m nou formată va apare în locul lui T (care lipsește în toate tipurile de ARN) întotdeauna U ca bază complementară.

După ce s-a făcut transmiterea informației genetice din ADN în ARN-m (deci după ce s-a format ARN-m) acesta părăsește cromozomii din nucleu și trece în citoplasmă, unde întâlnește ribozomii și la nivelul lor are loc sinteza proteinelor. Ribozomii sunt particule subcelulare alcătuite din ARN și proteine în proporție de 1 : 1,2 : 1.

Ribozomii citesc numele aminoacizilor aduși de ARN-ul de transfer, care conține aceleași baze ca ARN-ul m. Pentru fiecare aminoacid în parte există cel puțin un ARN-t special care „recunoaște” aminoacidul „lui”.

Fiecare ARN-t are la „capul“ moleculei sale, denumit anticodon, o secvență de trei nucleotide denumite triplet de baze azotate, care are o deosebită importanță în biosinteza proteinelor. Prin acest triplet, ARN-t recunoaște din informația codificată de pe ARN-m care anume aminoacid trebuie adus, la un moment dat, la locul de sinteză al proteinelor. În măsura în care sunt aduși, aminoacizii se leagă unul cu celălalt pentru a forma molecule proteice.

Prin urmare, ARN-t are funcția de legare și transport a aminoacizilor la locul de biosinteză a proteinelor.

Rețineți!

ARN-m transmite informația genetică de la ADN la locul de sinteză al proteinelor pe ribozomi.

ENZIME (denumire veche – fermenti)*

Enzimele sunt catalizatorii reacțiilor chimice desfășurate în organism, de aceea li se spune și biocatalizatori.

Particularități. Reacțiile chimice din organism au loc în celule și sunt reacții de echilibru. Cu toate acestea ele se desfășoară într-o singură direcție fiind înlănțuite, în sensul că produsul de reacție este reactant într-o a doua reacție.

Participanții la aceste reacții sunt fie constituenți ai organismului aflați în stare de degradare sau de refacere, fie produși din rațiile alimentare; de aceea, reacțiile din organism se numesc *reacții metabolice*. Enzimele sunt proteine globulare a căror activitate este mai scurtă decât aceea a catalizatorilor anorganici.

Această activitate este deținută de o regiune din molecula proteică numită centru activ.

Există însă multe proteine enzimatică care nu devin active decât dacă se unesc cu anumite molecule de natură neproteică și cu structură specifică favorabilă desfășurării reacțiilor enzimatică. În aceste cazuri proteina inactivă se numește *apoenzimă*.

Moleculele de natură neproteică, care-i conferă activitatea enzimatică, se numesc coenzime, iar rezultatul unirii apoenzimei cu coenzima este holoenzima (enzimă activă). Coenzimele își îndeplinesc funcția catalitică asupra substanței numai în prezența unei enzime. Coenzima are masa moleculară mică și spre deosebire de apoenzima proteică este termostabilă.

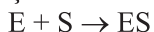
Ea se poate elibera din holoenzimă prin diverse procedee. Participă la reacție, adică suferă o reacție chimică.

Multe coenzime conțin vitamine. Apoenzima are specificitate de substrat în sensul că alege substratul căruia trebuie să-i facă modificarea.

Specificitatea enzimei poate fi:

- absolută - catalizează o singură reacție la o singură substanță; enzima urează produce hidroliza ureei;
- de grup - enzima ce catalizează o anumită reacție, dar care este dată de mai multe substanțe înrudite, de exemplu enzima maltază catalizează toate legăturile 1,4-glicozidice;
- stereochimică - catalizează reacții la care participă sau la care ia naștere un anumit izomer steric.

Mecanismul acțiunii enzimatică. Enzima E formează cu substratul S un produs intermediar foarte reactiv, dar cu viață scurtă ES, în care substratul se află în stare activată. În această formă suferă modificări electronice sub acțiunea centrilor activi ai enzimei rezultând produsul de reacție P și enzima E:



Factori ce influențează activitatea enzimatică.

Temperatura. La creșterea temperaturii crește energia cinetică E_c a moleculelor reactante și activitatea enzimatică. Ridicând temperatura peste 40°C activitatea enzimelor scade brusc, deoarece la această temperatură se rup legăturile chimice caracteristice structurii secundare a proteinei enzimatică și aceasta se denaturează.

Influența pH-ului. Se numește pH optim al unei enzime, pH-ul mediului la care activitatea enzimei este cea mai mare. În general activitatea enzimelor este optimă la un pH cuprins între 5 și 9. Totuși unele enzime au acțiune mare la un pH în afara acestor limite. De exemplu: pepsina are pH optim 1,5.

Influența ionilor. Ionii aflați în mediul de reacție influențează acțiunea enzimelor, deoarece determină fixarea apei în mai mare sau mai mică măsură, pe molecula proteinei enzimatică.

Influența radiațiilor. Enzimele își micșorează activitatea sub acțiunea radiațiilor energice (cu lungimi de undă mici - raze γ sau raze X). Efectul se datorează în parte oxidării unei grupe funcționale din constituenții enzimei de către peroxizii formați sub acțiunea radiațiilor cu energie mare.

Activitatea enzimelor are loc în prezență de:

- ioni metalici: Mg^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} ;
- ioni negativi: Cl^- ;
- coenzime: FAD, FAN, DPN, CoA, NAD.

Inhibiția enzimatică. Inhibitorii sunt substanțe ce micșorează sau anulează activitatea enzimatică după mecanismul:

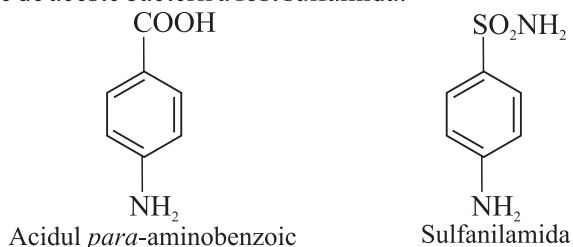
$$\begin{array}{l} \text{E} + \text{I} \rightleftharpoons \text{EI} \quad \text{E} + \text{S} \rightleftharpoons \text{ES} \\ K_n = \frac{[\text{E}][\text{S}]}{[\text{ES}]} \quad K_i = \frac{[\text{E}][\text{I}]}{[\text{EI}]} \quad \frac{K_n}{K_i} = \frac{\text{S}}{\text{I}} = \frac{[\text{EI}]}{[\text{SE}]} \end{array}$$

în care K_n , K_i sunt constante de disociere.

Raportul $\frac{[\text{EI}]}{[\text{ES}]} = \frac{K_n}{K_i}$ este o măsură a gradului de inhibiție. Pentru a se produce

inhibiția trebuie K_i să fie mai mare decât K_n . Cu cât EI este mai mare, cu atât inhibiția este mai mare.

Multe medicamente își exercită acțiunea lor curativă inhibând procese enzimatică vitale în microorganisme patogene și anume reacționând ca un fals substrat. Unele bacterii, cum ar fi *Staphylococcus*, au nevoie în procesul lor de dezvoltare de un aminoacid aromatic, acidul *para*-aminobenzoic. Ele se pot înmulți și pot crește în organismul omului, deoarece în sânge și în țesuturi se găsesc suficiente cantități din această substanță. Primul medicament folosit cu succes pentru tratarea infecțiilor produse de aceste bacterii a fost sulfamida:



Moleculele celor doi compuşii sunt foarte asemănătoare ca mărime, formă şi proprietăţi chimice. Acţiunea sulfamidei se explică prin faptul că formează cu enzima un compus ce blochează centrul activ. Aceştia nu mai sunt astfel disponibili pentru substratul necesar bacteriei, acidul *para*-aminobenzoic.

Clasificarea enzimelor se face după tipul de reacţie la care participă adăugându-se sufixul „ază”. O clasificare simplificată prezintă enzimele astfel:

1) *Hidrolazele*, enzime care desfac substratul prin fixarea elementelor apei. Subclasele acestei grupe apar după natura legăturii asupra căreia acţionează enzima: esteraza, glicozidaza, amidaza, peptidaza, fosfataza.

2) *Trasferazele* conduc la transferul unor grupări de atomi de pe un donor pe un acceptor; de exemplu, transacilazele transferă un radical acil $R-CO$ la un acceptor cu ajutorul coenzimei A.

3) *Oxidoreductazele* sunt enzime care transportă hidrogen sau electroni. Dehidrogenazele pot fi aerobe şi anaerobe. Într-o dehidrogenază există un donor de hidrogen şi un transportor care-l poartă până la acceptorul ce-l fixează. Dehidrogenazele sunt deci transportori enzimatici de hidrogen, în acelaşi timp ele labilizează hidrogenul din substrat. Dacă acceptorul de hidrogen este oxigenul, atunci dehidrogenazele sunt aerobe. Dacă acceptorul de hidrogen este o substanţă organică, atunci vor fi anaerobe.

HORMONI*

1. Importanţa biologică. Referat

Hormonii coordonează şi reglează metabolismul glucidelor, lipidelor şi protidelor, precum şi metabolismul apei şi al substanţei minerale.

Ei intervin în procesele biologice legate de funcţia de reproducere, de dezvoltarea şi menţinerea caracterelor sexuale secundare; intervin, de asemenea, în procesul de adaptare la mediu şi multe altele.

Deficitul şi excesul hormonilor provoacă întotdeauna tulburări funcţionale evidente.

Hormonii nu sunt specio – specifici, adică nu sunt caracteristici speciei care îi produce. Acest lucru prezintă un mare avantaj pentru practică, prin faptul că hormonii extraşi din glandele animalelor pot fi administraţi cu succes şi la om.

2. Definiţie

Hormonii sunt substanţe organice, elaborate de glande endocrine (glande cu secreţie internă) şi vărsate de acestea direct în sânge, care le transportă până la organele şi ţesuturile a căror funcţie o reglează. Denumirea derivă de la cuvântul grecesc „hormar” ceea ce înseamnă „excită”. Hormonii se mai numesc şi drept mesageri chimici, deoarece îşi exercită acţiunea lor caracteristică, de regulă, departe de locul unde au fost elaboraţi.

Dintre glandele endocrine care secretă hormoni fac parte: epifiza, hipofiza, tiroida, paratiroidalele, timusul, glandele suprarenale, insulele lui Langerhans din pancreas, ovarele şi testiculele.

3. Clasificare

Clasificarea hormonilor se poate face după mai multe criterii:

După regn, se împart în *zoohormoni* (regn animal) și *fitohormoni* (regn vegetal).

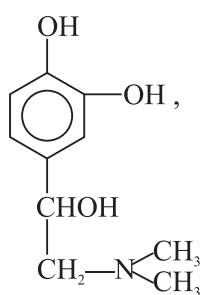
După *rolul biologic*, se împart în hormoni *sexuali*, hormoni *de creștere*, hormoni *glandulotropi* (care stimulează glandele endocrine în sinteza hormonilor) etc.

După glanda endocrină de care sunt elaborați, hormonii se împart în hormoni *tiroidieni*, *hipofizari*, *corticosuprarenali* etc.

După structura lor chimică, hormonii se împart în hormoni *derivați de la aminoacizi*, hormoni de natură *polipeptidică*, hormoni de natură *proteică* și hormoni *cu structură steroidică*.

a. Hormoni derivați de la aminoacizi

Dintre hormonii mai importanți din această clasă, fac parte adrenalina și tiroxina.



Adrenalina sau *epinefrina*, este secretată de medulo-suprarenală.

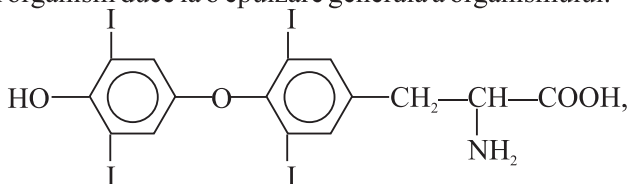
A fost primul hormon identificat chimic și primul care a fost obținut pe cale sintetică. Este un derivat al tirozinei și are o largă întrebuințare în medicină.

Adrenalina se poate acumula în spații intramedulare, de unde poate fi eliminată brusc în sânge, provocând accelerarea bătăilor inimii, intensificarea respirației, dilatarea pupilei, vasoconstricția periferică (paloare) și vasodilatație coronariană.

Astfel de reacții se produc în mod curent în cursul emoțiilor, a stărilor de alarmă și de furie și ori de câte ori organismul este supus unor situații dificile.

Un exces de adrenalină în organism duce la o epuizare generală a organismului.

Tiroxina este elaborată



de glanda tiroidă și este un derivat al tirozinei. Acest hormon, considerat ca un hormon prin excelență al metabolismului, intensifică toate procesele de ardere din organism.

În cazul în care glanda tiroidă secretă cantități exagerat de crescute de tiroxină (hipertiroidism, cunoscut sub denumirea de boala lui Basedow), se produc o serie de tulburări funcționale, dintre care caracteristică este creșterea metabolismului bazal, însoțită de accelerarea bătăilor inimii, tahicardie, scăderea greutateii corporale, nervozitate exagerată, tremurături ale degetelor ș.a.

În această situație se observă, de obicei, și o mărire a glandei tiroide care apare sub formă de gușă, precum și o bulbucare caracteristică a ochilor (exoftalmie).

În cazul unei funcționări deficitare a glandei tiroide (hipotiroidism), metabolismul bazal este anormal scăzut și bolnavul prezintă o scădere a tonusului nervos, care poate merge până la cretinism.

b. Hormoni de natură polipeptidică

Dintre acești hormoni fac parte, între altele, *vasopresina*, *oxitocina*, *insulina*, *glucagonul*, *calcitonina* ș.a.

Vasopresina și *oxitocina* elaborate de hipofiza posterioară sunt hormoni de natură peptidică, alcătuiți din câte 8 aminoacizi, dintre care 6 sunt identici.

Vasopresina are acțiune hipertensivă și reglează eliminarea apei prin rinichi.

În cazurile de insuficiență funcțională a hipofizei posterioare, se produce o eliminare excesivă de apă pe cale renală, dereglare cunoscută sub denumirea de *diabet insipid*.

Oxitocina are acțiune asupra musculaturii uterului în timpul nașterii, provocând contracția sa, favorizând totodată și evacuarea laptelui din alveolele glandei mamare.

Insulina, secretată de pancreas la nivelul așa numitelor insule Langerhans, este un hormon polipeptidic format din două lanțuri polipeptidice (compuse din 21, respectiv 30 aminoacizi, legați între ei prin două punți disulfurice). Insulina are un rol esențial în metabolismul glucidic și reglează nivelul glicemiei (concentrația glucozei în sânge) printr-o acțiune hipoglicemiantă, adică accelerează transformarea glucozei în glicogen care se depune ca substanță de rezervă în ficat și mușchi.

În cazul unui deficit de insulină, crește nivelul glicemiei din sânge (hiperglicemie), ceea ce duce la o continuă eliminare a excesului pe cale renală (glicozurie). Această dereglare cunoscută ca diabet zaharat este destul de frecventă și se tratează cu succes prin administrarea regulată de insulină. Insulina este hipoglicemiantă.

Glucagonul, secretat de pancreasul endocrin, este un polipeptid format din 29 aminoacizi; produce un efect contrar celui al insulinei. Stimulează hidroliza glicogenului cu formare de glucoză, ceea ce duce la creșterea concentrației acesteia în sânge. Glucagonul este hiperglicemiant.

Calcitocina a fost izolată din tiroida de porc. Ea determină scăderea concentrației calciului din sânge și are acțiune antagonistă parathormonului.

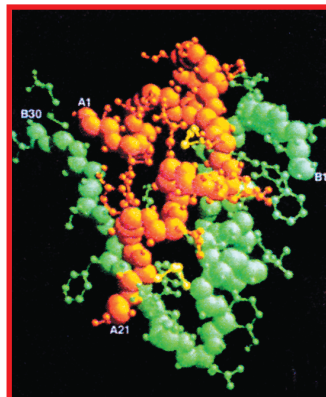


Fig. 5.13. Insulina este un hormon proteic secretat de pancreas

c. Hormonii de natură proteică

Dintre hormonii din această clasă fac parte parathormonul care joacă un rol esențial în menținerea constantă a concentrației calciului din sânge și care este secretat de glandele paratiroide.

Dintre hormonii cu rol în metabolism fac parte somatotropina sau hormonul de creștere care are un rol deosebit în dezvoltarea normală a taliei corporale. La un deficit al acestui hormon, talia corporală rămâne pitică (nanism hipofizar), iar în cazul unui exces, talia crește anormal (gigantism). Când excesul hormonului de creștere apare la adulți are loc o dezvoltare excesivă a extremităților cum sunt, nasul, buzele, limba, maxilarul interior și degetele (acromegalie).

d. Hormoni cu structură steroidică

Din clasa hormonilor steroizi fac parte, hormonii sexuali masculini (androgeni) și feminini (estrogeni) sau foliculari și hormoni corticosuprenali.

Dintre hormonii androgeni face parte testosteronul care este responsabil de formarea caracterelor sexuale masculine secundare.

Acest hormon este secretat de testicule, care pe lângă funcția de organe generatoare de celule reproducătoare o au și pe cea de glande cu secreție internă.

Dintre hormonii sexuali feminini cu structură steroidică fac parte foliculina și progesterona amândouă secretate de ovare.

Foliculina este hormonul feminității, iar progesterona cel al maternității.

TEST DE EVALUARE

Alegeți răspunsul corect!

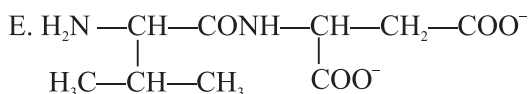
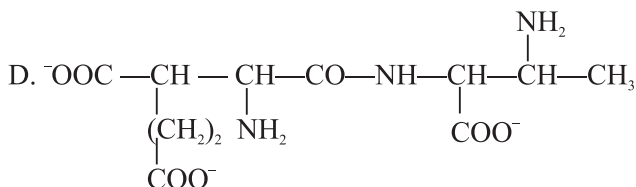
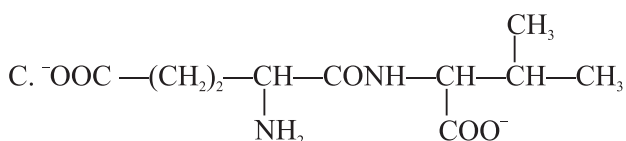
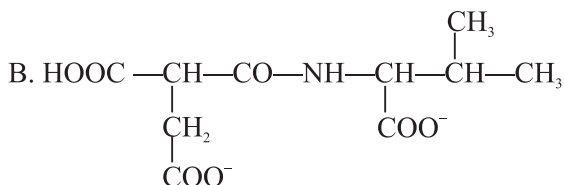
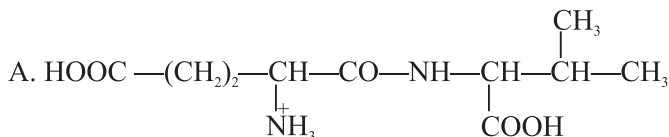
1. O hemoproteină pură conține 0,426 % fier. Știind că masa atomică a fierului este 56, masa moleculară minimă a proteinei va fi:

A. 26 290; B. 13 145; C. 56 000; D. 39 436; E. 52 582.

2. Afirmatia corectă în legătură cu fixarea oxigenului de către hemoglobină este:

- A. oxigenul se fixează simultan în toate subunitățile;
- B. oxigenul se fixează reversibil la ionul Fe^{3+} al hemului;
- C. oxigenul se fixează ireversibil la ionul Fe^{3+} al hemului;
- D. oxigenul se fixează reversibil la ionul Fe^{2+} al hemului;
- E. oxigenul se fixează reversibil la grupa NH_2 a lanțurilor β .

3. Care din structurile de mai jos corespunde dipeptidului glutamil-valină la $\text{pH} = 12$?



4. Proteinele globulare sunt solubile în apă, deoarece grupările polare din radicalii aminoacizilor sunt orientate spre exteriorul moleculei formând legături de hidrogen cu moleculele apei. Care dintre aminoacizii enumerați conțin grupări libere prin care să formeze legături de hidrogen cu apa: alanina (1), cisteină (2), acidul glutamic (3), valina (4), serina (5)?

A. 1, 2, 3; B. 2, 3, 4; C. 2, 3, 5; D. 3, 4, 5; E. 1, 3, 4.

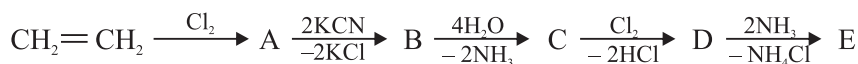
5. Câți izomeri (fără stereoizomeri) cu o legătură —CO—NH— rezultă în urma reacției dintre valină și acidul asparagic?

A. 1; B. 2; C. 3; D. 4; E. nici un răspuns corect.

6. Care dintre următorii aminoacizi are cel mai mare conținut în azot?

A. valina; B. acidul glutamic; C. acidul antranilic;
D. glicina; E. acidul *p*-aminobenzoic.

7. Se dă schema:



E este:

A. acid β -aminobutiric; B. acid α -aminobutiric; C. acid asparagic;
D. acid glutamic; E. acid glutaric.

8. Numărul de structuri posibile ale triptidelor care prin hidroliză formează trei α -aminoacizi monocarboxilici diferiți este:

A. 2; B. 3; C. 6; D. 9; E. 12.

9. Care este reacția biuretelui?

A. reacția dintre glicerină și CuSO_4 ;
B. reacția proteinelor cu CuSO_4 în soluție alcalină;
C. reacția zaharidelor cu CuSO_4 în soluție de KOH ;
D. reacția proteinelor cu reactiv Schweitzer;
E. reacția proteinelor cu HNO_3 .

IMPORTANȚA OXIDĂRII ÎN ORGANISMUL UMAN

NOȚIUNI GENERALE

Obținerea de energie din diferite clase de substanțe organice în organism, se bazează pe o cale metabolică comună. Astfel, producerea de energie în organism are loc prin degradarea de substanțe cu un conținut ridicat în energie potențială la produși finali cu un conținut scăzut în energie. Cu această ocazie se eliberează o parte din energia chimică conținută în diferitele combinații organice din organism. Această energie este necesară pentru desfășurarea normală a proceselor metabolice consumatoare de energie. Aprovizionarea cu produși bogați în energie se face prin hrană.

Organismul are nevoie de energie pentru următoarele procese :

- efectuarea de muncă mecanică (deplasare, respirație, activitate musculară de orice natură);
- menținerea unei anumite temperaturi corporale față de mediul ambiant;
- acoperirea necesarului de energie pentru procesele endergonice din cadrul metabolismului intermediar.

Dintre procesele endergonice fac parte o serie de reacții metabolice esențiale care fără aport de energie nu se pot desfășura precum și așa-numitul „transport activ“.

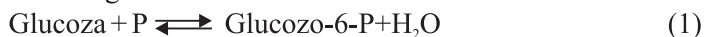
Celula vie este capabilă să păstreze o diferență de concentrație dintre mediul ei intern și cel extern pentru numeroase substanțe; dar și pentru ionii anorganici. Pentru menținerea unor astfel de diferențe sau gradient de concentrație este nevoie de un aport continuu de energie. După moartea celulei, concentrațiile se egalează rapid.

Astfel, se știe că în interiorul celulei concentrația ionilor de K^+ este mai ridicată decât în lichidul din mediul extracelular (lichid interstițial) care înconjoară celula. Concentrația ionilor de Na^+ , în schimb, este mai mare în afara celulei. Cercetări efectuate cu ioni radioactivi de K^+ și Na^+ au arătat că există un schimb permanent între Na^+ și K^+ intracelular și extracelular. Înseamnă deci că ionii de K^+ sunt transportați în mod continuu contra unui gradient de concentrație din mediul exterior în celulă (adică de la un loc cu o concentrație mai joasă la unul cu o concentrație mai ridicată), iar ionii de Na^+ contra unui gradient de concentrație din interiorul celulei în mediul exterior.

Acest gen de transport încetează imediat cu întreruperea proceselor generatoare de energie. Un astfel de proces, în care are loc transportul unei substanțe de la locul de concentrație mai mică la un loc de concentrație mai mare, proces care se realizează cu consum de energie, se numește *transport activ*.

În organism există pe de altă parte și un mare număr de reacții chimice în cadrul metabolismului intermediar care pentru desfășurarea lor au, de asemenea, nevoie de un aport de energie, neputând avea loc în mod spontan (reacții endergonice). Pentru a forța totuși și desfășurarea unor astfel de reacții, organismul recurge la următoarea tactică: cuplează reacțiile endergonice cu reacții producătoare de energie (exergonice) și aceasta într-un mod atât de strâns, încât ambele reacții se contopesc într-o reacție nouă, unitară, care se desfășoară în mod spontan cu formarea produșilor finali respectivi.

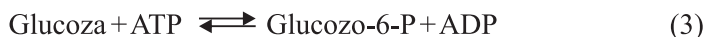
Să exemplificăm cele spuse mai sus. Dacă admitem că glucoza este cea vizată pentru sursă de energie în organism, ea trebuie mai întâi esterificată cu o moleculă de acid fosforic (P). Echilibrul reacției de formare a acestui ester (glucozo-6-fosfat) din glucoză și acid fosforic este însă puternic deplasat spre stânga, adică spre hidroliza esterului cu punerea în libertate a glucozei libere.



Deplasarea echilibrului spre dreapta, adică forțarea reacției de a se desfășura cu formarea esterului glucozo-6-fosfat se face cu consum de energie și se realizează prin cuplarea acestei reacții cu o reacție exergonică de scindare a unui produs bogat în energie (produs macro-ergic). Un astfel de produs este adenozintrifosfatul (ATP), care eliberează o parte din energia acumulată în molecula sa, dacă una din grupările sale de fosfat este scindată, trecând din adenozintrifosfat în adenozindifosfat (ADP).



Drept rezultat al cuplării celor două reacții (1) și (2) rezultă o reacție complet nouă (3), și anume:



Această reacție, în care apa a dispărut ca partener de reacție, se desfășoară spontan, de la stânga la dreapta și este catalizată de o enzimă denumită glucokinază.

FURNIZORII DE ENERGIE AI ORGANISMULUI

Canțitatea principală de energie în organism rezultă din oxidarea combinațiilor chimice cu un conținut bogat în energie care pot proveni atât din hrană, cât și din materia proprie a organismului. Între substanțele conținute în hrană și cele proprii organismului nu există deosebiri chimice fundamentale. Dintre substanțele care intră în compoziția organismului și a hranei nu toate participă însă în egală măsură la obținerea de energie. *Furnizorii principali de energie* sunt *glucidele* și *lipidele* și într-o anumită măsură și *protidele*. Aceste trei clase de substanțe reprezintă totodată și principalele componente ale hranei. Acizii nucleici nu prezintă nici o importanță pentru obținerea de energie.

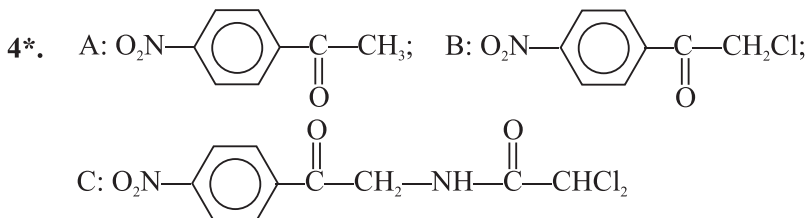
În afara proteinelor care posedă un conținut ridicat și în azot, furnizorii de energie din clasele favorizate ale compușilor organici se compun mai ales din C, H și O. Producții finali de reacție în urma unei oxidări totale (degradare oxidativă) ar trebui deci să fie CO₂ și H₂O, ceea ce într-adevăr se și întâmplă. Oxidarea carbonului cu formare de CO₂ și oxidarea hidrogenului cu formare de H₂O are loc pe căi diferite, care formează „căi principale“ ale metabolismului (ciclul acidului citric și catena de respirație). Putem să reținem, că oxidarea carbonului la CO₂ furnizează doar cantități neînsemnate de energie pentru organism. Cantitățile principale de energie rezultă din oxidarea hidrogenului compușilor organici în H₂O.

RĂSPUNSURI

Compuși halogenați / pag.25

1. a) 0,71; b) 51%; c) 56%; d) 83,6%; e) 39%; f) 14%; g) 56%.

3. a) 6; b) 2 : 4 : 1.



Compuși halogenați / pag.26

1. D; 2. D; 3. B; 4. D; 5. E; 6. D; 7. E; 8. D; 9. B; 10. B

Alcooli / pag.39

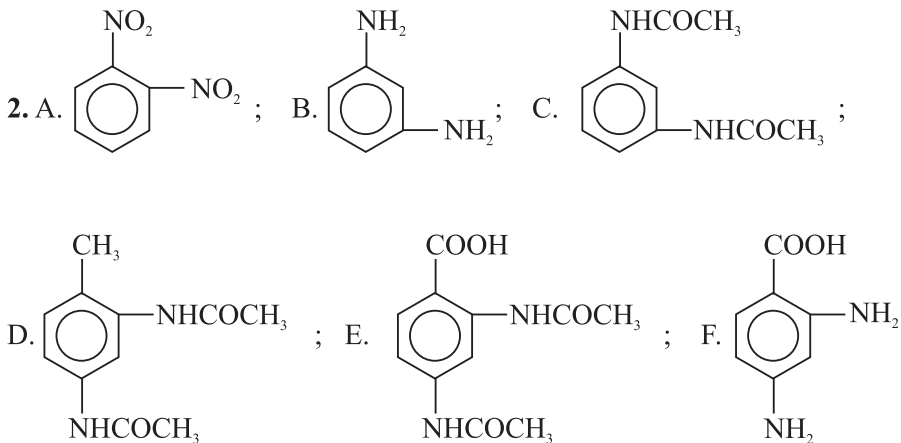
1. D; 2. B; 3. C; 4. C; 5. A; 6. A; 7. C; 8. D; 9. C.

Fenoli / pag.49

1. C; 2. A; 3. B; 4. A; 5. B, D; 6. A, C, E; 7. A, B, C; 8. D; 9. D

Amine / pag.62

1. $C_4H_{11}N$, 4 amine primare, 3 amine secundare, 1 amină terțiară



3. D.; 4. D, E; 5. A, B, C.

Compuși carbonilici / pag. 74

1. E; 2. C; 3. C; 4. C; 5. A; 6. C; 7. C; 8. C; 9. A

Compuși carboxilici / pag. 87

1. E; 2. D; 3. D; 4. E; 5. A; 6. D; 7. A; 8. B; 9. A.

Izomerie optică / pag. 105

1. B; 2. B; 3. C; 4. A; 5. B; 6. B

Reacția de policondensare / pag. 122

1. a) 9555,55 kg monomer;

b) 688 000;

c) $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{—COOH} \rightarrow \text{acetat de vinil} \rightarrow \text{poliacetat de vinil}$

2. raport molar: butadienă: acrilonitril = 2 : 1; 67% butadienă, 33% acrilonitril;
 $M = 805\,000$

3. butadienă : stiren = 1 : 1

4. a) 1 125 kg; b) 62 500; c) 492,8 m³.

pag. 123

1. Cl_2 : $\text{C}_6\text{H}_6 = 9 : 4$; 2. 700 kg C_6H_6 ; 3. 633,9 kg; 4. 1248 kg C_6H_6 ; 5. 83,33%;

6. 25% C_3H_6 și 75% H_2 ; 7. 3015,4 kg oleum; 8. 4,2 C_3H_6 ; 9. C (100 cm³);

10. 73 g HCl.

pag. 124

2. a) AE; b) SN; c) E; d) SE; e) AR; f) AN

Peptide / pag. 133

1. B; 2. E; 3. C; 4. D; 5. E; 6. A; 7. A; 8. B; 9. B.

Zaharide / pag. 148

1. C; 2. C; 3. E; 4. D; 5. C; 6. E; 7. D; 8. C; 9. A.

Dizaharide / pag. 152

1. A; 2. D; 3. B; 4. A.

Grăsimi / pag. 167

1. B; 2. E; 3. A; 4. D; 5. D; 6. D; 7. E; 8. A; 9. A.

Proteine/ pag. 173

1. B; 2. E; 3. B; 4. E; 5. C; 6. D; 7. C; 8. B; 9. E.

Acizi nucleici / pag. 185

1. B; 2. D; 3. C; 4. C; 5. B; 6. D; 7. C; 8. C; 9. B.

Cuprins

Capitolul 1. Noțiuni fundamentale ale chimiei organice – recapitulare	3
Clasificarea compușilor organici	6
Noțiuni de tehnologie chimică	9
Probleme rezolvate	10
Test de evaluare.....	11
Capitolul 2. Compuși organici cu funcțiuni simple	12
Compuși halogenați	12
Probleme rezolvate.....	23
Probleme propuse.....	25
Test de evaluare.....	26
Alcoolii	27
Compuși hidroxicili	27
Probleme rezolvate.....	36
Test de evaluare.....	39
Fenoli.....	40
Probleme rezolvate.....	46
Test de evaluare.....	49
Amine	50
Probleme rezolvate	59
Probleme propuse	60
Test de evaluare.....	62
Compuși carbonilici	63
Probleme rezolvate.....	72
Test de evaluare.....	74
Acizi carboxilici	75
Auxine	84
Probleme rezolvate.....	85
Test de evaluare	87
Derivați funcționali ai acizilor carboxilici.....	88
Halogenuri acide	88
Anhidride acide	89
Esteri	90
Capitolul 3. Izomerie optică.....	94
Probleme rezolvate.....	101
Test de evaluare	105
Capitolul 4. Reacții ale compușilor organici	106
Reacții de substituție	106
Reacții de adiție	111
Probleme rezolvate.....	119

Test de evaluare.....	122
Reacții de eliminare și transpoziție	123
Probleme propuse.....	123
Test de evaluare.....	124
Capitolul 5. Compuși cu importanță biologică. Noțiuni de biochimie....	125
Aminoacizi	125
Peptide	129
Probleme rezolvate	131
Test de evaluare.....	133
Acizi alcoolici. Acizi fenolici.....	134
Glucide	137
Monozaharide.....	138
Probleme rezolvate	147
Test de evaluare	148
Dizaharide	149
Probleme rezolvate.....	151
Test de evaluare.....	152
Polizaharide.....	153
Grăsimi	159
Probleme rezolvate.....	164
Test de evaluare.....	167
Proteine.....	168
Test de evaluare.....	173
Acizii nucleici.....	174
Enzime	180
Hormoni.....	182
Test de evaluare.....	185
Importanța oxidării în organismul uman	187
Răspunsuri	189