

SANDA FĂTU
CORNELIA GRECESCU
VERONICA DAVID

Ministerul Educației
și Cercetării

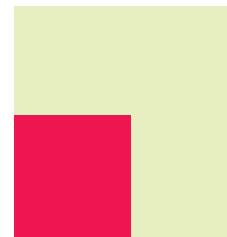
Manual pentru clasa a 11-a



CHIMIE

C3

Editura
ALL



SANDA FĂTU
CORNELIA GRECESCU
VERONICA DAVID

CHIMIE

Manual pentru clasa a 11-a

C3

filiera tehnologică, calificările cu
1 oră/săptămână

Editura
ALL



Această carte în format digital (e-book) intră sub incidența drepturilor de autor și a fost creată exclusiv pentru a fi citită utilizând dispozitivul personal pe care a fost descărcată. Oricare alte metode de utilizare, dintre care fac parte împrumutul sau schimbul, reproducerea integrală sau parțială a textului, punerea acestuia la dispoziția publicului, inclusiv prin intermediul Internetului sau a rețelelor de calculatoare, stocarea permanentă sau temporară pe dispozitive sau sisteme – altele decât cele pe care a fost descărcată – care permit recuperarea informațiilor, revânzarea sau comercializarea sub orice formă a acestui text, precum și alte fapte similare, săvârșite fără acordul scris al persoanei care deține drepturile de autor, sunt o încălcare a legislației referitoare la proprietatea intelectuală și vor fi pedepsite penal și/sau civil în conformitate cu legile în vigoare.

CHIMIE C3
Manual pentru clasa a XI-a
Sanda Fătu, Cornelia Grecescu, Veronica David
Copyright © 2013 ALL EDUCATIONAL

ISBN 978-606-587-230-1

Manualul a fost aprobat prin Ordinul ministrului Educației, Cercetării și Tineretului nr. 4446 din 19.06.2006 în urma evaluării calitative și este realizat în conformitate cu programa analitică aprobată prin Ordin al Ministrului Educației și Cercetării nr. 3252 din 13.02.2006.

Referenți: prof. gr. I Vasile Grigore
prof. gr. I Lia Cojocaru

Coperta colecției: Alexandru Novac

Redactor: ing. Mariana Cărbunar

Tehnoredactare: Florian Bulmez

Editura ALL
Bd. Constructorilor nr. 20A, et. 3,
sector 6, cod 060512, București
Tel.: 021 402 26 00
Fax: 021 402 26 10

Distribuție:
021 402 26 30; 021 402 26 33

Comenzi:
comenzi@all.ro

www.all.ro

„În mare parte viața poate fi înțeleasă dacă se exprimă prin limbajul chimiei. Chimia este o limbă internațională, o limbă pentru toate timpurile, o limbă care explică de unde venim, ce suntem și încotro ne îndreptăm. Limbajul chimiei are o mare frumusețe estetică și face legătura între științele fizice și științele biologice.”

Arthur Kornberg
premiul Nobel pentru medicină, 1959

Cuvânt înainte

Impactul chimiei organice asupra vieții omului modern este enorm, deoarece este adevărat că fără chimie nimic nu funcționează și fără chimie organică cu atât mai puțin.

V-ați putea imagina viața cotidiană fără medicamente, coloranți, detergenți, polimeri, parfumuri sau arome?

Pentru a accentua caracterul unitar al cunoștințelor de chimie organică, manualul începe cu o recapitulare însoțită de probleme de calcul rezolvate și propuse pentru rezolvare, prin care s-a urmărit reactualizarea cunoștințelor însușite în anul anterior și corelarea interdisciplinară a chimiei cu alte științe exacte.

Modul de prezentare a noțiunilor de chimie organică este omogen și se bazează pe relația dintre structura și proprietățile substanțelor.

Pe tot parcursul manualului, cunoștințele teoretice sunt însoțite de activități experimentale ale căror rezolvări sunt puse în evidență prin ilustrații colorate, care urmăresc demonstrarea autenticității fenomenelor chimice.

Exercițiile și problemele, numeroase și variate, însoțesc fiecare temă; la sfârșitul fiecărui capitol se regăsesc exerciții, probleme și teste, care au indicații de rezolvare și punctaj.

Pentru privilegiații care-și vor însuși noțiunile de chimie organică, întreaga lor viziune despre lume va suferi o schimbare radicală.

Gândul și înțelegerea chimică înlocuiesc forța, sălbăticia și violența, și deschid drum important spre cultură.

Autoarele

Cuprins

1. Caracteristici ale compușilor organici

1.1. Clasificarea compușilor organici	5
1.2. Caracterizarea claselor de compuși organici studiați	8

2. Tipuri de reacții în chimia organică

2.1. Reacția de substituție	18
2.2. Reacția de adiție	27
2.3. Reacția de eliminare	38
2.4. Reacția de transpoziție	40
<i>Exerciții și probleme</i>	43

3. Izomerie optică

<i>Exerciții și probleme</i>	52
------------------------------------	----

4. Compuși cu importanță biologică

4.1. Compoziția chimică a materiei vii	54
4.2. Zaharide	58
<i>Exerciții și probleme</i>	71
4.3. Aminoacizi	72
4.4. Proteine	77
4.5. Acizi nucleici	80
<i>Exerciții și probleme</i>	85

1 Caracteristici ale compușilor organici

1.1. Clasificarea compușilor organici

Unul dintre obiectivele majore ale chimiei organice este acela de a stabili o relație între structura moleculelor substanțelor organice și proprietățile lor fizice și chimice.

Substanțele organice se pot clasifica în funcție de natura legăturilor chimice și a grupelor funcționale (atomi sau grupe de atomi care determină o reactivitate chimică specifică).

Atomii de carbon pot fi legați prin legături simple (σ), duble (σ - π) sau triple (σ - π - π). Legăturile simple determină caracterul saturat al compușilor organici, cele duble sau triple, caracterul nesaturat al acestora.

Există clase de compuși care pe lângă atomi de carbon și hidrogen conțin și atomi ai altor elemente organogene (O, N, S, P, X – heteroatomi).

Atomul sau grupele de atomi dintr-o moleculă organică care se manifestă ca un centru al reactivității chimice se numesc *grupe funcționale*. Ele pot fi secvențe structurale ce includ legături π sau grupe care conțin alte elemente organogene.

Un compus organic cu funcțiuni este format dintr-un rest de hidrocarbură și o grupă funcțională.

Restul care se obține prin îndepărtarea unui sau a mai multor atomi de hidrogen din molecula unei hidrocarburi se numește *radical hidrocarbonat* (notat R—, Ar—).

Un compus organic se poate reprezenta, în mod general, prin formula: R—Y, în care: R reprezintă restul de hidrocarbură (radical hidrocarbonat); Y – grupa funcțională; când Y este un atom de hidrogen, compusul este o hidrocarbură: R—H.

În funcție de numărul atomilor de hidrogen care se pot substitui în molecula unei hidrocarburi, grupele funcționale se clasifică în:

– *monovalente*, care se leagă printr-o legătură simplă (σ) de radicalul hidrocarbonat (înlocuiesc un atom de hidrogen); de exemplu, —Cl, —OH;

– *divalente*, care se leagă printr-o legătură dublă de restul hidrocarbonat (înlocuiesc doi atomi de hidrogen); de exemplu, $\text{—C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{smallmatrix}$, $\text{—C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ | \end{smallmatrix}$ = O;

– *trivalente*, care înlocuiesc trei atomi de hidrogen; de exemplu, $\text{—C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$, $\text{—C} \equiv \text{N}$.

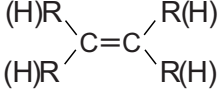
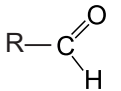
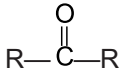
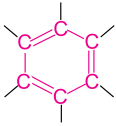
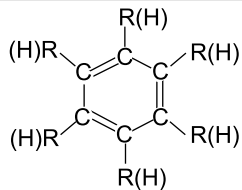
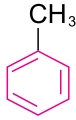
Compușii care conțin aceeași grupă funcțională au proprietăți fizico-chimice asemănătoare.

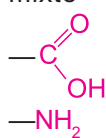
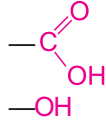
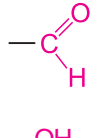
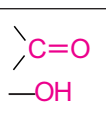
Substanțele organice care conțin în moleculă două sau mai multe grupe funcționale diferite sunt substanțe cu *funcțiuni mixte* și se regăsesc, în general, în compoziția materiei vii, de

exemplu: $\text{R—} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ | \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix} \text{—COOH}$, $\text{R—} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ | \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \text{—COOH}$, $\text{H}_2\text{C—} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ | \end{smallmatrix} \text{—(CHOH)}_n\text{—C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{smallmatrix}$.

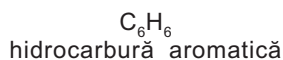
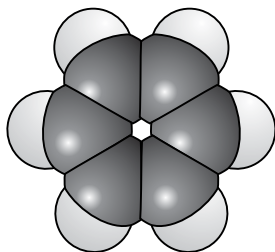
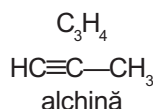
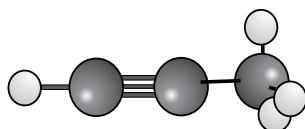
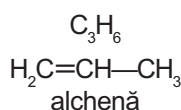
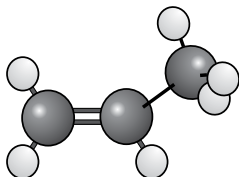
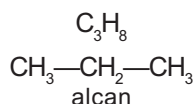
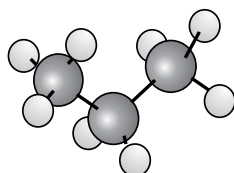
Noțiunea de grupă funcțională a permis sistematizarea a milioane de compuși organici și a simplificat studiul acestora.

În tabelul următor se regăsesc principalele grupe funcționale și clasele de substanțe pe care le formează:

Grupa funcțională	Formula și denumirea clasei de compuși cu grupă funcțională	Exemple	Denumirea și utilizarea compusului dat ca exemplu
—X (F, Cl, Br, I)	Halogen R—X Derivați halogenați	CH ₃ —Cl CH ₂ =CH—Cl	clorură de metil; agent frigorific, solvent clorură de vinil; obținerea polimerilor (policlorură de vinil)
—OH	Oxidril (hidroxil) R—OH Compuși hidroxilici	C ₂ H ₅ —OH C ₆ H ₅ —OH	alcool etilic; industria alimentară, medica- mente, parfumuri fenol; industria colo- ranților, medicamen- telor, rășinilor sintetice
—SH	Sulfhidril R—SH Tioli	CH ₃ —SH	metantioil; odorizarea gazului metan din conduce
—NH ₂	Amino R—NH ₂ Amine	C ₆ H ₅ —NH ₂	anilină; sinteze colo- ranți, medicamente, rășini sintetice
—NO ₂	Nitro R—NO ₂ Nitroderivați	C ₆ H ₅ —NO ₂	nitrobenzen; obține- rea anilinei și a substanțelor odorante
—SO ₃ H	Sulfonică R—SO ₃ H Acizi sulfonici	C ₆ H ₅ —SO ₃ H	acid benzensulfonic; obținerea fenolului
 Legătură dublă	 Alchene	H ₂ C=CH ₂ H ₃ C—HC=CH ₂	etenă; polietenă propenă; polipropenă, mase plastice
 Carbonil	 Aldehyde  Cetone	CH ₃ —C(=O)H CH ₃ —C(=O)—CH ₃	acetaldehidă; obține- rea acidului acetic, a unor rășini sintetice etc. acetona; solvent, intermediar în sinteze organice, plexiglas
—C≡C— Legătură triplă	(H)R—C≡C—R(H) Alchine	HC≡CH	acetilenă; sudură, obținerea de monomeri vinilici
 Nucleu benzenic	 Arene	 ; 	benzen, toluen; sol- venți, obținerea coloranților, medica- mentelor, maselor plastice, detergen- ților etc.

Grupa funcțională	Formula și denumirea clasei de compuși cu grupă funcțională		Exemple	Denumirea și utilizarea compusului dat ca exemplu
 Carboxil	$R-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$	Acizi carboxilici	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$	acid acetic; în industria coloranților și maselor plastice, în alimentație (oțet)
Derivați funcționali ai acizilor carboxilici	$R-\text{C}(=\text{O})\text{X}$	Halogenuri acide	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})\text{Cl}$	clorură de acetil; sinteze organice, agent de acilare
	$R-\text{C}(=\text{O})\text{O}-R'$	Esteri	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$	acetat de etil; solvent
	$\begin{array}{c} R-\text{C}(=\text{O}) \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ R-\text{C}(=\text{O}) \end{array}$	Anhidride acide	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}(=\text{O}) \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{C}(=\text{O}) \end{array}$	anhidridă acetică; fabricarea medicamentelor, a coloranților
	$R-\text{C}\equiv\text{N}$	Nitrili	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$	acrilonitril; cauciucuri
	$R-\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$	Amide	$\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$	uree; îngrășământ, rășini
Grupe funcționale mixte 	$R-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$	Aminoacizi	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$	glicocol (glicină) α -alanină; sinteze proteine
	$R-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$	Hidroxiacizi	$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$	acid lactic; adeziv, polimeri biodegradabili, detergenți
	$\begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ (\text{CHOH})_n \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	Hidroxialdehide (zaharide)	$\begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ (\text{CHOH})_4 \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	glucoză; industria alimentară, medicină
	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ (\text{CHOH})_n \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	Hidroxicetone (zaharide)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ (\text{CHOH})_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	fructoză; industria alimentară

1.2. Caracterizarea claselor de compuși organici studiați



● Chimia organică se ocupă cu studiul hidrocarburilor și al derivaților funcționali ai acestora.

● Moleculele compușilor organici sunt formate prin legături covalente simple, duble sau triple. Chimia organică este predominant chimia legăturilor covalente.

● Compoziția substanțelor organice se determină prin analiză elementală. Pe baza compoziției substanțelor organice se stabilesc formulele acestora, care pot fi: brute și moleculare.

● Geometria moleculelor se stabilește pe baza unor tehnici moderne de măsurare a distanțelor interatomice și a unghiurilor dintre legături.

● Tipul legăturilor chimice din moleculele organice determină caracterul saturat sau nesaturat al acestora.

Tipul legăturii covalente	simplă	dublă	triplă
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

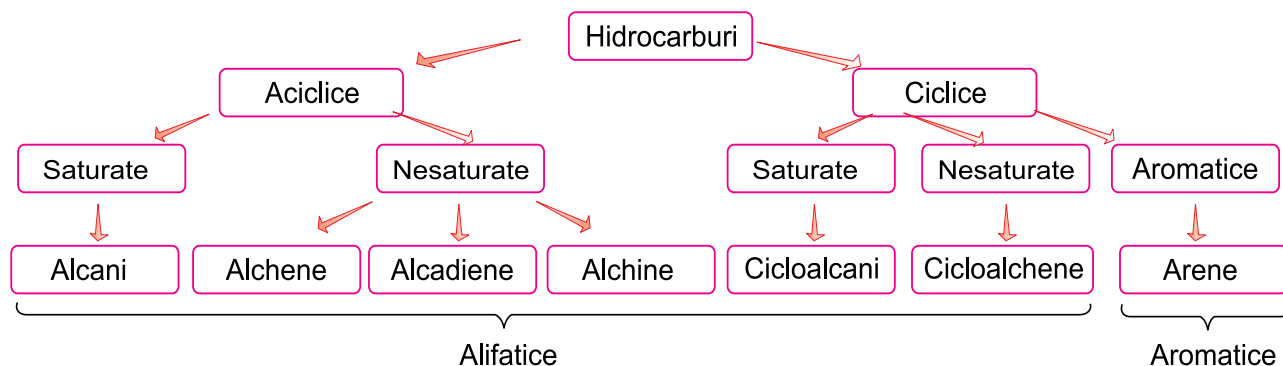
● Între proprietățile substanțelor organice și structura lor există o relație univocă.

● Substanțele cu aceeași formulă moleculară, dar cu formule structurale diferite, se numesc izomeri.

● Ordinea de legare a atomilor în moleculă determină apariția izomeriei de constituție (structură): de catenă, de poziție, de funcțiune.

● Compușii organici alcătuiți din atomi de carbon și hidrogen se numesc hidrocarburi; ele se clasifică astfel:

■ Formule și modele ale unor hidrocarburi.



Formulă brută. Formulă moleculară

Problemă rezolvată

La analiza a 34,25 g substanță organică s-au determinat 44 g CO₂, 20,25 g H₂O și 47 g AgBr. Stabilește:

- formulele brută și moleculară ale substanței analizate, știind că masa moleculară a acesteia este 137;
- formulele structurale posibile.

Rezolvare:

a) Din rezultatele analizei se poate stabili formula empirică a substanței analizate: C_xH_yBr_zO_w.

– Determinarea numărului de atomi gram din fiecare element:

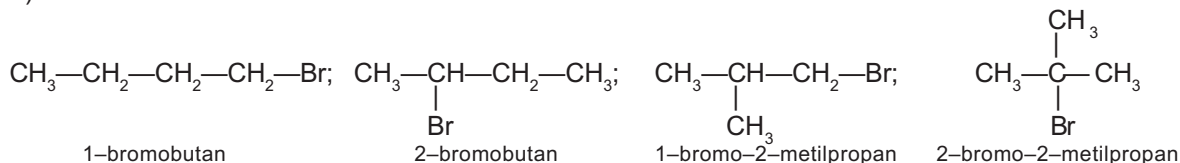
44 g CO₂ → 1 mol CO₂ → 1 atom g C; 20,25 g H₂O → 1,125 moli H₂O → 2,25 atomi g H;

47 g AgBr → 0,25 moli AgBr → 0,25 atomi g Br.

– Determinarea conținutului în oxigen al substanței se face prin diferență: 34,25 g, deci substanța nu conține oxigen; C : H : Br = 1 : 2,25 : 0,25 = 4 : 9 : 1. Formula brută: (C₄H₉Br)_n.

– Determinarea valorii lui n = 137 : (4 · 12 + 9 + 80) = 1. Formula moleculară: C₄H₉Br.

b) Formule structurale:



■ Determină formula moleculară a substanței organice care conține în compoziția sa 40,6 % C, 8,47% H, 23,73% N și are masa moleculară egală cu 59. Stabilește formulele structurale posibile, știind că substanța conține o legătură dublă C=O.

R. C₂H₅NO.

■ Stabilește formulele procentuale și brute ale substanțelor cu următoarele formule moleculare: C₂H₆O, C₂H₄O, C₂H₄O₂. Modelează formulele structurale posibile și indică tipul legăturilor chimice.

■ Prin combustia completă a 0,1 moli aspartam, îndulcitor sintetic, se obțin 16,2 g apă. La determinarea compoziției în procente de masă a aspartamului s-au stabilit următoarele valori: 57,14% C, 9,52% N, 6,12% H. Stabilește:

a) formulele brută și moleculară ale substanței;

b) cantitatea de soluție de Ca(OH)₂ 20 % necesară pentru a reține CO₂ rezultat din arderea a 2 moli de aspartam.

R. b) 10,36 kg soluție Ca(OH)₂ 20%.

Randament

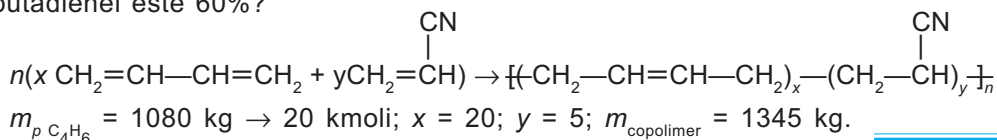
În reacțiile chimice, în general, cantitatea de substanță practic obținută diferă de cantitatea calculată teoretic; aceasta a determinat introducerea noțiunii de *randament*.

Randamentul unei reacții chimice reprezintă raportul dintre cantitatea de substanță (masă, volum) rezultată și cantitatea teoretică din acea substanță, calculată din ecuația chimică a procesului:

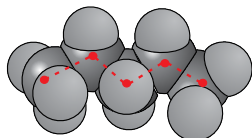
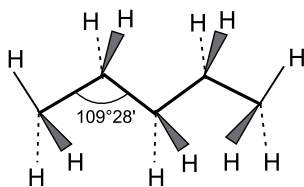
$$\eta = \frac{m_p}{m_t} \cdot 100 \text{ sau } \eta = \frac{V_p}{V_t} \cdot 100.$$

Problemă rezolvată

Ce masă de cauciuc se obține din reacția de copolimerizare a 1,8 t butadienă cu acrilonitril (CH₂=CH—CN), dacă raportul monomerilor în copolimer este 4 : 1, iar randamentul reacției de copolimerizare al butadienei este 60%?



Alcani



■ Formula și modelul *n*-pentanului.

- Alcanii sunt hidrocarburi saturate. Ei se clasifică în:
 - aciclici (*n*-alcani și izoalcani), cu formula generală C_nH_{2n+2} ;
 - ciclici (cicloalcani), cu formula generală C_nH_{2n} .
- Alcanii prezintă izomerie de catenă.
- Legăturile σ din alcani sunt legături puternice, practic nepolare, care permit rotația liberă a atomilor în jurul acestora; se rup greu și generează, prin scindare, particule cu caracter de radical.
- Proprietățile chimice ale alcanilor implică ruperea legăturilor C—C, reacții de izomerizare, cracare și ardere, și a legăturilor C—H, reacții de substituție, dehidrogenare, oxidare.

Problemă rezolvată

Compoziția în procente de volum a unei probe dintr-un gaz de sondă este următoarea: 40 % etan, 35 % propan și 25 % butan. Determină:

- masa moleculară medie și densitatea medie a amestecului în raport cu aerul ($\bar{M}_{\text{aer}} = 28,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$);
- compoziția în procente de masă a amestecului.

Rezolvare:

- Determinarea masei moleculare medii a amestecului:

$$\bar{M} = \frac{40}{100} \cdot 30 + \frac{35}{100} \cdot 44 + \frac{25}{100} \cdot 58 = 41,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

- Determinarea densității amestecului, în raport cu aerul, din relația (procentele de volum sunt egale

cu procentele molare): $\bar{d} = \frac{\bar{M}}{\bar{M}_{\text{aer}}} = 41,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} / 28,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1,45.$

- În 100 L amestec se găsesc 40 L etan, 35 L propan și 25 L butan.

- Determinarea numărului de moli ai fiecărui component din amestec ($n = V/V_m$):

$$n_{C_2H_6} = 1,78 \text{ moli}; n_{C_3H_8} = 1,56 \text{ moli}; n_{C_4H_{10}} = 1,11 \text{ moli}.$$

- Determinarea masei totale a amestecului: $m_t = 184,4 \text{ g}.$

- Determinarea conținutului procentual masic, din relația: $c\% = \frac{m}{m_t} \cdot 100;$

$$c\%_{C_2H_6} = 28,64; c\%_{C_3H_8} = 36,82; c\%_{C_4H_{10}} = 34,53.$$

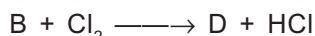
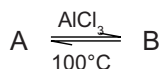
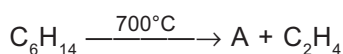


- Scrie formulele structurale ale următorilor compuși: 1-metilbutan; 2-metil-3-etilpropan; 2-izopropilbutan; 2,4-dimetilbutan.

Explică de ce denumirile nu sunt corecte și denumește-le conform IUPAC.

- Stabilește numărul de compuși diclorurați ai propanului, denumirea lor și scrie formulele structurale ale acestora.

- Identifică, din schema de mai jos, substanțele notate cu litere:



- Calculează volumul de acetilenă care se obține teoretic din 840 m³ gaz metan natural, care conține 80% metan (procente de volum), dacă randamentul este 75 %.

$$R. 252 \text{ m}^3 C_2H_2.$$

- Se prepară 417 kg negru de fum din metan cu un randament de 45%. Calculează:

- volumul de metan de puritate 87% necesar;
- volumul de aer (20% oxigen) utilizat în reacție.

$$R. a) 1\,988,25 \text{ m}^3 CH_4; b) 3\,892 \text{ m}^3 \text{ aer}.$$

Alchene

● Alchenele sunt hidrocarburi aciclice nesaturate care conțin în moleculă o singură dublă legătură; formula lor generală este C_nH_{2n} .

● Legătura dublă este formată dintr-o legătură σ și o legătură π .

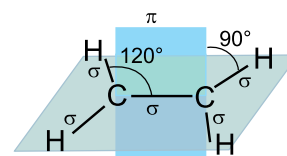
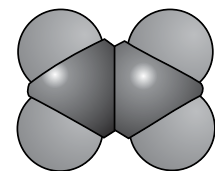
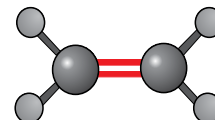
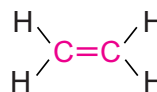
● Fiecare atom de carbon implicat în dubla legătură se leagă de alți trei atomi prin trei legături σ , care se găsesc în același plan și care formează între ele un unghi de 120° și o legătură π . Planul legăturii π este orientat perpendicular pe planul legăturilor σ .

● Alchenele prezintă izomerie de poziție, de catenă, geometrică și de funcțiune.

● Principalele proprietăți chimice ale alchenelor sunt legate de prezența legăturii π (mai bogată în energie decât legătura σ). Prin scindarea legăturii π și adăugarea unor compuși de tipul $A-A$ (H_2 , X_2) sau $A-B$ (HX , $H-OH$) se obțin produși de reacție saturați.

● Alchenele pot participa la reacții de polimerizare.

● Alchenele se oxidează în prezența diferiților agenți oxidanți.



■ Formule și modele ale moleculei de etenă.

Problemă rezolvată

O masă de 0,63 g alchenă A se bromurează cu 24 g soluție 5 % Br_2 în CCl_4 . Prin adăugarea apei la alchenă se formează un singur alcool B, iar prin oxidare energetică, acidul D. Determină:

a) formula moleculară a alchenei A;

b) izomerii geometrici posibili ai substanței A.

Rezolvare:

a) Ecuația reacției de bromurare a alchenei: $C_nH_{2n} + Br_2 \rightarrow C_nH_{2n}Br_2$

– Determinarea cantității de brom consumată: $n_{Br_2} = 7,5 \cdot 10^{-3}$ mol.

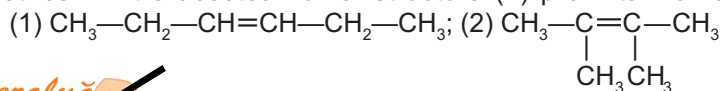
Conform ecuației reacției, un mol Br_2 reacționează cu un mol de alchenă.

– Masa alchenei: $M_A = 84 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

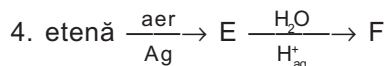
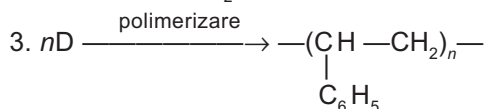
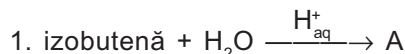
– Stabilirea formulei moleculare a alchenei A (C_nH_{2n}): $M_A = nM_C + 2nM_H = 14n$;

$14n = 84$, $n = 6$, deci alchena A corespunde formulei moleculare C_6H_{12} .

b) Deoarece prin reacția de adăugare se formează un singur alcool, alchena A poate avea două structuri simetrice. Dintre acestea numai structura (1) prezintă izomeri geometrici.



■ Identifică substanțele notate cu litere și scrie ecuațiile reacțiilor:



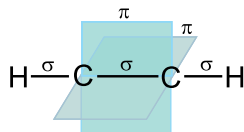
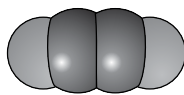
■ Un volum de 672 mL alchenă A, măsurată în condiții normale, reacționează cu Br_2 și formează 6,06 g produs de reacție. Determină:

a) formula moleculară a alchenei A;

b) volumul soluției de $KMnO_4$ 0,2 M care reacționează în mediu acid cu volumul dat de alchenă;

c) volumul de aer (c.n.) necesar arderii a 4 moli alchenă A.

R. a) $A = C_3H_6$; b) 0,1 L sol. $KMnO_4$; c) 2 016 L aer.



■ Formule și modele ale moleculei de acetilenă.

Alchine

● Alchinele sunt hidrocarburi aciclice nesaturate care conțin în moleculă o singură legătură triplă; formula lor generală este $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

● Legătura triplă este formată dintr-o legătură σ și două legături π ; alchinele au o structură liniară.

● Prezența celor două legături π în structura alchinelor (caracter nesaturat mai pronunțat ca al alchenelor) face ca acestea să aibă reacțiile caracteristice alchenelor: adiție, polimerizare, oxidare.

● La alchinele nesimetrice, reactivii polari (HCl , HOH , HCN , CH_3COOH etc.) se adăunează conform regulii lui Markovnikov.

● Legătura carbon-hidrogen ($\equiv\text{C}-\text{H}$), marginală în alchine, este polarizată; hidrogenul poate fi cedat ca proton, ceea ce determină participarea alchinelor la reacții de substituție (caracter acid).

Problemă rezolvată

Prin procedeul arcului electric se obțin $1\,120\text{ m}^3$ de acetilenă, care se folosesc astfel: 25% la sudură autogenă, 336 m^3 la fabricarea policlorurii de vinil, iar restul se conservă. Calculează:

- volumul de metan de puritate 98% necesar fabricării acetilenei, considerând că nu au loc reacții secundare;
- volumul de oxigen consumat în sudură;
- masa de polimer obținută;
- masa de substanță care s-ar obține cu un randament de 60 %, dacă acetilena conservată ar reacționa cu apa, în mediu acid, în prezența ionilor Hg^{2+} .

Rezolvare:

a) $2\text{CH}_4 \xrightarrow{1\,500^\circ\text{C}} \text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2$ Din 2 moli CH_4 se formează 1 mol C_2H_2 .

$V_{\text{CH}_4} = 2\,240\text{ m}^3$; $V_{\text{CH}_4\,98\%} = 2\,285,71\text{ m}^3$.

b) Volumul de C_2H_2 utilizat în sudură este 280 m^3 ; $V_{\text{O}_2} = 280\text{ m}^3 \cdot 2,5 = 700\text{ m}^3$.

c) $\text{HC}\equiv\text{CH} + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHCl}$; $n\text{CH}_2=\text{CHCl} \rightarrow \text{---}(\text{CH}_2\text{---CHCl})_n\text{---}$
 $n_{\text{C}_2\text{H}_2} = 15\text{ kmoli}$; $m_{\text{polimer}} = 15 \cdot 62,5 = 937,5\text{ kg}$.

d) $V_{\text{C}_2\text{H}_2\text{ conservat}} = 504\text{ m}^3 \Rightarrow 22,5\text{ kmoli}$; $\text{HC}\equiv\text{CH} + \text{HOH} \xrightarrow{\text{H}^+/\text{Hg}^{2+}} \text{CH}_3\text{---}\underset{\text{A}}{\text{C}}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{H} \end{matrix}$
 $m_{\text{CH}_3\text{CHO (teoretic)}} = 22,5 \cdot 44 = 990\text{ kg}$; $\eta = m_p/m_t \cdot 100$; $m_p = 594\text{ kg}$ CH_3CHO .

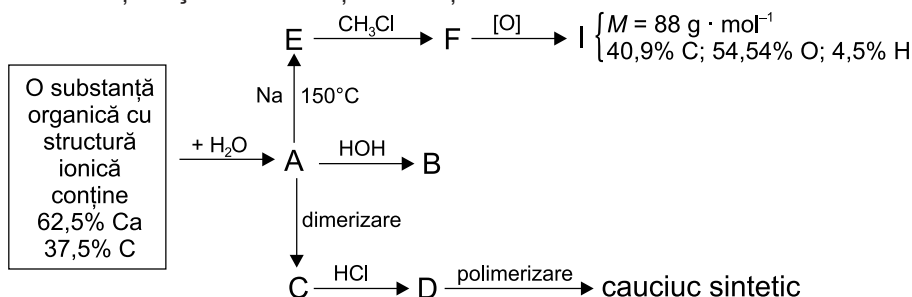


■ Scrie ecuația reacției de obținere a 2-pentinei, pornind de la metan ca unică materie primă organică.

■ Un volum de $51,52\text{ L}$ amestec de etan, propină și 2-butină se trece printr-un vas care conține o soluție amoniacală de cupru, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$. În urma reacției se obține un precipitat cu masa de $51,5\text{ g}$. Amestecul gazos rămas reacționează în mediu acid cu un mol de apă. Stabilește conținutul procentual volumic al amestecului de gaze.

R. 34,78 % C_2H_6 ; 21,74% C_3H_4 ; 43,47 % C_4H_6 .

■ Identifică substanțele și scrie ecuațiile reacțiilor chimice din următoarea schemă:



Arene

● Arenele sunt hidrocarburi care conțin în moleculă unul sau mai multe nuclee benzenice.

● Reprezentantul tipic al hidrocarburilor aromatice este benzenul.

● Benzenul (C_6H_6) conține un sistem ciclic cu 6 electroni π delocalizați, care formează orbitali moleculari extinși asupra întregii molecule, ceea ce îi conferă o mare stabilitate.

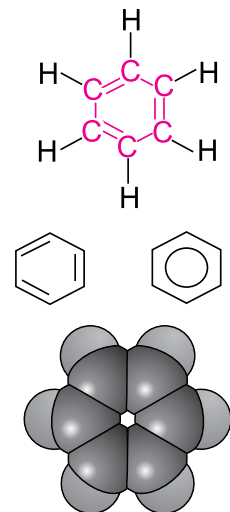
● Benzenul dă, preferențial, reacții de substituție și are un singur izomer monosubstituit. În condiții energice (activate) poate da reacții de adiție și reacții de oxidare.

● Introducerea primului substituent în molecula benzenului poate avea loc în oricare dintre cele șase poziții echivalente.

● Introducerea celui de al doilea substituent în molecula benzenului este determinată de interacțiunile dintre primul substituent și nucleul benzenic.

Substituenții de ordinul I: $-X$, $-NH_2$, $-OH$, $-OR$, alchil ($-R$) orientează substituția preferențial în pozițiile *orto* și *para*.

Substituenții de ordinul II: $-CHO$, $-SO_3H$, $-NO_2$, $-COOH$ orientează substituția în poziția *meta*.



■ Formule și modele ale moleculei de benzen.

Problemă rezolvată

Prin arderea completă a 13,8 g hidrocarbură aromatică mononucleară A se formează 46,2 g CO_2 . Determină:

a) compoziția în procente de masă a hidrocarburi;

b) formulele moleculară și structurală, știind că masa moleculară a lui A este 92;

c) masa de soluție de HNO_3 63%, conținută în amestecul sulfonitric, care în reacție cu proba de hidrocarbură A formează un derivat nitrat B cu masa molară $182 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Rezolvare:

a) Determinarea maselor de carbon și hidrogen din probă: 91,3 % C și 8,7 % H.

b) Formula moleculară: C_7H_8 care corespunde toluenului.

c) Determinarea formulei moleculare a derivatului nitrat B:

$$M_B = 182, \text{ B are formula } C_7H_{8-x}(NO_2)_x; M_{C_7H_{8-x}(NO_2)_x} = 182 \Rightarrow 45x = 90, x = 2;$$

$$C_6H_5-CH_3 + 2HNO_3 \rightarrow C_6H_5CH_3(NO_2)_2 + 2H_2O; m_{HNO_3} = 18,9 \text{ g}; m_{\text{soluție } HNO_3 \text{ 63\%}} = 30 \text{ g}.$$

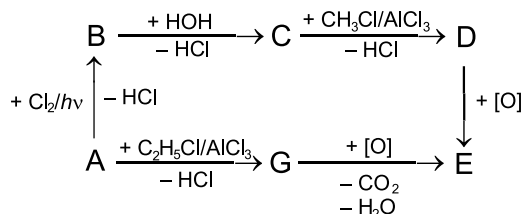


■ O hidrocarbură aromatică A cu formula moleculară C_9H_{10} decolorează soluția de Br_2 în CCl_4 . Hidrogenarea catalitică a lui A conduce la compusul B (C_9H_{12}). Hidrogenarea energetică a compusului A conduce la compusul C (C_9H_{18}). Oxidarea substanței A, în fază de vapori, la $250^\circ C$ și în prezență de V_2O_5 , conduce la compusul D ($C_8H_4O_3$).

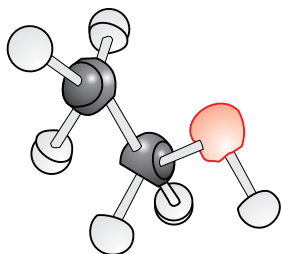
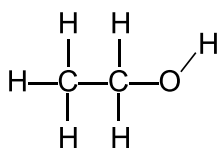
a) Identifică structurile compuşilor notați cu litere.

b) Stabilește produșii rezultați prin oxidarea izomerilor disubstituiți ai substanței A cu soluție de $KMnO_4$, în mediu acid.

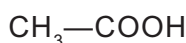
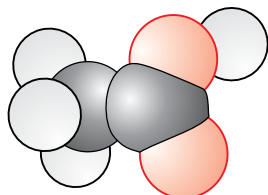
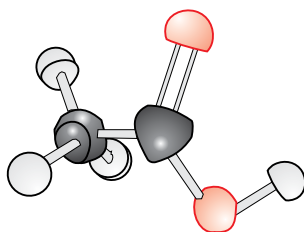
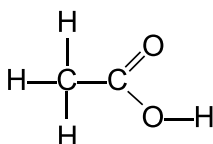
■ Identifică substanțele notate cu litere din schema următoare și scrie ecuațiile reacțiilor chimice corespunzătoare:



Substanța A este o arenă cu compoziția procentuală: 91,3 % C și 8,7 % H.



■ Formule și modele ale moleculei de alcool etilic.



■ Formule și modele ale moleculei de acid acetic.

Compuși organici cu grupe funcționale

- Alcoolii sunt compuși organici care conțin în moleculă una sau mai multe grupe hidroxil, —OH, legate de atomi de carbon saturați.
- Grupa —OH a alcoolilor are două caracteristici importante:

– polarizarea celor două legături $\overset{\delta+}{\text{C}}-\overset{\delta-}{\text{O}}-\overset{\delta+}{\text{H}}$ determinată de

electronegativitatea atomului de oxigen;

– prezența la atomul de oxigen a două dublete de electroni liberi.

- Polarizarea legăturii —O—H din molecula alcoolilor determină un slab caracter acid al acestora, care se manifestă în reacția cu metalele alcaline.



- Acizii carboxilici sunt compuși organici care conțin în moleculă una sau mai multe grupe funcționale carboxil, $-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array}$.

- Acizii carboxilici apar frecvent în procesele biochimice și reprezintă produșii finali ai reacțiilor de oxidare care se desfășoară în organism.

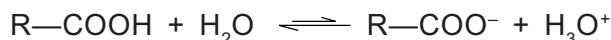
- Grupele funcționale hidroxil (—OH) și carboxil (—COOH) sunt polare, ceea ce determină posibilitatea formării de asociații intermoleculare prin legături de hidrogen atât cu molecule de același tip, cât și cu alte molecule polare.

- Asocierea moleculelor prin legături de hidrogen determină puncte de topire și de fierbere anormal de ridicate, comparativ cu cele ale substanțelor cu mase moleculare apropiate.

- Alcoolii și acizii carboxilici există numai în stare de agregare lichidă și solidă, datorită legăturilor de hidrogen.

- Alcoolii cu mase moleculare mici (până la 4 atomi de carbon) se prepară în cantități mari și sunt solubili în apă în orice proporție. Ei au multiple utilizări în industrie atât ca materii prime pentru obținerea altor substanțe, cât și în viața de toate zilele.

- Compușii carboxilici au caracter acid (pot ceda protonul grupei —COOH). Comparativ cu acizii minerali (HCl, H₂SO₄, HNO₃), acizii carboxilici sunt acizi slabi. În soluție apoasă se stabilește echilibrul:



- Dintre proprietățile generale ale alcoolilor o importanță deosebită o prezintă reacțiile de esterificare (cu acizi organici și anorganici) și reacțiile de oxidare.

- Un ester anorganic cu largi utilizări practice este trinitratul de glicerină, numit impropriu nitroglicerină.

Reacțiile de oxidare ale alcoolilor se folosesc:

- pentru obținerea unor produși cu un conținut mai mare în oxigen;
- pentru obținerea unor cantități de căldură.

- Proprietățile chimice ale acizilor carboxilici sunt:
 - comune tuturor acizilor:
 - reacția cu indicatorii;
 - reacția cu oxizii metalici;
 - reacția cu sărurile acizilor mai slabi (H_2CO_3 , HCN etc.);
 - specifice grupei funcționale carboxil:
 - reacția cu alcoolii $\rightarrow$ esteri.
 - reacția cu metalele active;
 - reacția cu bazele (neutralizare);

Probleme rezolvate

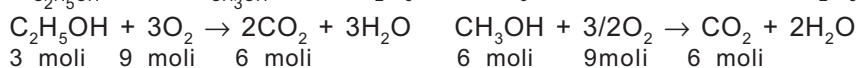
1. O masă de 330 g amestec etanol și metanol care se găsesc în raport molar 1 : 2 este supusă arderii. Determină:

a) Volumul de CO_2 (c.n.) care se degajă la arderea amestecului, dacă randamentul fiecărei reacții este 75%.

b) Volumul de aer (20% O_2) consumat la ardere, dacă se lucrează cu un exces de 20%.

Rezolvare:

$M_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 46$; $M_{\text{CH}_3\text{OH}} = 32$; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{CH}_3\text{OH} = 1 : 2 \rightarrow 3 \text{ moli } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \text{ și } 6 \text{ moli } \text{CH}_3\text{OH}$;



a) $n_{\text{t CO}_2} = 12 \text{ moli}$, $\eta = \frac{n_p}{n_t} \cdot 100$; $n_p = 9 \text{ moli } \text{CO}_2 \rightarrow V = 201,6 \text{ L}$;

b) $n_{\text{t O}_2} = 18 \text{ moli}$; $n_{\text{O}_2 \text{ exces}} = 3,6 \text{ moli}$; $n_{\text{consumat}} = 21,6 \text{ moli}$; $V_{\text{aer}} = 21,6 \cdot 5 \cdot 22,4 = 2,43 \text{ m}^3$.

2. Un volum de 15 mL soluție apoasă a unui acid monocarboxilic saturat se neutralizează cu 40 mL soluție KOH 0,75M.

a) Care este concentrația molară a soluției acide?

b) Determină formulele moleculară și structurală ale acidului, știind că la analiza cantității de acid luată în lucru s-au obținut 2,64 g CO_2 și 1,08 g H_2O .

Rezolvare:

a) $\text{RCOOH} + \text{KOH} \rightarrow \text{RCOOK} + \text{H}_2\text{O}$; $M = n_{\text{KOH}}/V_L$; $n_{\text{KOH}} = 0,03 \text{ moli}$;

$M_{\text{sol RCOOH}} = 0,03/0,015 = 2 \text{ mol/L}$.

b) $2,64 \text{ g } \text{CO}_2 \rightarrow 0,06 \text{ moli } \text{CO}_2 \rightarrow 0,06 \text{ at} \cdot \text{g C}$.

$1,08 \text{ g } \text{H}_2\text{O} \rightarrow 0,06 \text{ moli } \text{H}_2\text{O} \rightarrow 0,12 \text{ at} \cdot \text{g H}$.

$0,03 \text{ moli RCOOH} \rightarrow 0,06 \text{ at} \cdot \text{g C} \rightarrow \text{acidul conține 2 atomi de carbon} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$.

3. Sarea unui acid monocarboxilic saturat A care conține 14,92% calciu reacționează cu 400 cm³ soluție HCOOH 0,5M și eliberează acidul B. Determină:

a) formulele moleculare ale compușilor A și B;

b) masa de compus B rezultat.

Acidul formic și acidul B pot reacționa cu magneziu metallic cu degajare de hidrogen; apreciază pe baza acestei reacții tăria celor doi acizi.

Rezolvare:

a) Formula sării de calciu $A \rightarrow (\text{R}-\text{COO})_2\text{Ca}$; $M_{(\text{R}-\text{COO})_2\text{Ca}^{2+}} = 268$; $M_{2(\text{RCOO})^-} = 228$;

$M_B = 114 + 2 = 116$.

Formula generală a compusului B este: $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2 \rightarrow n = 6$.

Formula acidului B: $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$, acid hexanoic (acid capronic).

b) $M = \frac{n}{V(L)}$; $n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,2 \text{ moli}$; $n_B = 0,2 \text{ moli} \rightarrow 23,2 \text{ g}$.



- Masa glicerinei care se esterifică total cu 600 cm³ soluție HNO₃ 0,5M este:
a) 9,2 g; b) 0,92 g; c) 2,76 g; d) 27,6 g.
- Cât acid acetic intră în reacție și ce volum de hidrogen se degajă prin acțiunea acidului acetic asupra 0,1 moli Fe metalic?

a) 24 g; 22,4 L; b) 12 g; 2,24 L; c) 12 g; 22,4 L; d) 36 g; 2,24 L.

- Volumul soluției de NaOH 0,4M necesar pentru a neutraliza 60 cm³ soluție de acid acetic 0,2M este:
a) 30 cm³; b) 20 cm³; c) 60 cm³; d) 15 cm³.

- Un vin care conține 90 mL etanol la litru se transformă în oțet. Care este concentrația molară a oțetului format, știind că densitatea alcoolului este 0,795 g/cm³?

R. 1,55 mol · L⁻¹.

- În gazul de sinteză, raportul molar CO : H₂ este 1 : 3. Ce volum de metanol se obține din 358,4 m³ gaz de sinteză (c.n.), dacă densitatea metanolului este 0,7915 g/cm³? Ce volum de gaz rămâne nereacționat?

R. 160 L CH₃OH; 89,6 L H₂.

- Etanolul se folosește la prepararea băuturilor alcoolice. Ce concentrație molară are o soluție de etanol, dacă din 2 L soluție de alcool etilic s-au preparat 5 L băutură alcoolică de concentrație 12,5% în volume (ρ_{C₂H₅OH} = 0,7893 g/cm³)?

R. 5,36 mol · L⁻¹.

- Densitatea în raport cu aerul a vaporilor unui alcool monohidroxilic saturat este 2,56. Identifică alcoolul, scrie formula brută, stabilește structura acestuia, dacă are *p.f.* cel mai scăzut, și denumește izomerii corespunzători formulei moleculare.

R. M = 74 g/mol, C₄H₁₀O.

Test 1

- I. Subliniază răspunsul din paranteză care face ca afirmația să fie corectă.

1. Hidrocarbura saturată care conține 16,66 % H are (trei/cinci atomi C).
2. Alchena care formează prin oxidare energetică 2 kmoli acid acetic este (propena/2-butena).
3. Prin adiția apei la acetilenă se formează (alcool etilic/acetaldehidă).
4. Volumul de etenă necesar obținerii a 2 kmoli stiren, cu randament de 80%, este (35,84 m³/56 m³).
4×0,5 p = 2 p

- II. La următoarele afirmații răspunde cu A (adevărat) sau cu F (fals):

1. Poziția dublei legături într-o alchenă se stabilește prin oxidare energetică.
2. Cauciucul natural este polimerul poliizoprenic forma *trans*.
3. Alcoolul etilic reacționează cu acetatul de sodiu cu formare de acid acetic și etoxid de sodiu.
4. Un mol de toluen reacționează fotochimic cu 2 moli de clor cu formarea unui mol de diclorofenilmetan.
4×0,5 p = 2 p

- III. Scrie ecuațiile reacțiilor prin care se realizează următoarele transformări:

1. 1-butenă → 2-butenă; 3. metan → nitrotoluen;
2. 2-butenă → 1-butenă; 4. etenă → acid acetic.

4×0,5 p = 2 p

- IV. Rezolvă.

1. Alchina A cu densitatea față de aer 0,9 participă la următoarele transformări:



Scrie ecuațiile reacțiilor chimice și stabilește denumirea substanțelor obținute.

0,5 p

2. Determină volumul soluției apoase de KMnO_4 0,5M necesar pentru a reacționa cu 3 moli substanță A. 2 p
3. Calculează volumul de aer consumat la arderea a 5 moli substanță A. 0,5 p
- 9 p + 1 p din oficiu = 10 p

Test 2

- I.** Subliniază răspunsul din paranteză care face ca afirmația să fie corectă.
- În reacția de izomerizare se desfac legăturile ($\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{H}$).
 - Reacționează 1 mol de sodiu cu 1 mol de (1,3-butadienă/propină).
 - La obținerea a 3,68 kg alcool etilic, prin fermentație, volumul de CO_2 degajat este (1792 L/896 L).
 - Volumul soluției de var 0,2M care reacționează cu 3 moli CH_3COOH este (0,75 L/7,5 L). 4×0,5 p = 2 p
- II.** La următoarele afirmații răspunde cu A (adevărat) sau cu F (fals):
- Hidrocarburile aromatice conțin un nucleu format din 6 atomi de carbon și 3 duble legături.
 - Glicerina este un triol cu acțiune emolientă asupra pielii.
 - Reacțiile de adiție la butadiene se petrec numai în pozițiile 1, 4.
 - Acidul acetic și etanolul au caracter acid și colorează soluția de turnesol în roșu. 4×0,5 p = 2 p
- III.** Scrie ecuațiile reacțiilor prin care se realizează următoarele transformări:
- propenă → propină;
 - metan → 1,1-dibromoetan;
 - acetilenă → etanol;
 - etenă → acetat de etil 4×0,5 p = 2 p
- IV.** Rezolvă.
- Hidrocarbura aromatică A cu raportul de masă C : H = 9,6 : 5 și masa moleculară 106 formează prin oxidare un acid monocarboxilic.
Determină formula moleculară și izomerii hidrocarburii. 1 p
 - Selectează dintre următoarele substanțe: Cl_2 , HBr, CH_3Cl , HOH și H_2SO_4 pe acelea care reacționează cu substanța A, scrie ecuațiile reacțiilor chimice și indică denumirile substanțelor rezultate. 1,5 p
 - Calculează masa soluției de HNO_3 de concentrație 60% necesară pentru nitrarea a 530 g substanță A în prezență de H_2SO_4 concentrat. 0,5 p
- 9 p + 1 p din oficiu = 10 p

Activități de tip proiect

Alege una dintre următoarele teme propuse și întocmește un *referat*:

- Petrolul și cărbunii – surse de materii prime organice.
- Linii de chimizare ale metanului.
- Efectele alcoolului și drogurilor asupra organismului uman.
- Valoarea nutritivă și terapeutică a vitaminelor.

Prezintă referatul în fața clasei, organizează o dezbatere pe baza temei alese și motivează alegerea făcută.

Bibliografie: Manualele de chimie – clasa a X-a.

Nenițescu C.D. *Chimie organică* – vol. I și II. E.D.P., București, 1980.

Pentru documentare poți accesa site-urile:

http://portal.edu.ro/var/uploads/pachete_lectii.html

www.vitamine_info.nl

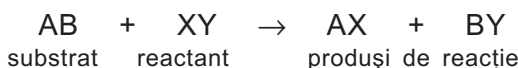
2 Tipuri de reacții în chimia organică

„Indicând, pe de o parte, grupările atomice care rămân neschimbate în cursul anumitor reacții și, pe de altă parte, cele care joacă un rol în transformări care se repetă des, astfel de formule structurale oferă un tablou al naturii chimice a substanței...”

Kekulé von Stradonitz (1829–1896)

Compușii organici prezintă o varietate remarcabilă de structuri și proprietăți. Aceștia sunt formați din molecule în care atomii sunt legați prin legături covalente stabile.

Reacțiile substanțelor organice sunt procese complexe în cursul cărora se desfac legăturile covalente din moleculele reactanților și se refac covalențe în moleculele produșilor de reacție. În forma generală, o reacție chimică poate fi reprezentată astfel:



Substratul este substanța asupra căreia acționează *reactantul*.

Aceste reacții se desfășoară în solvenți organici în care compușii covalenți sunt solubili. Ele sunt în general reacții lente, reversibile și sensibile la condițiile de reacție: concentrație, temperatură, natura solventului etc.

Compușii organici și transformările lor constituie fundamentul biologiei moderne și de aceea stau la baza vieții.

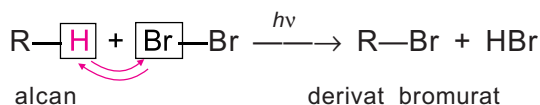
Reacțiile compușilor organici se clasifică în: substituție, aditie, eliminare și transpoziție (rearanjare).

2.1. Reacția de substituție

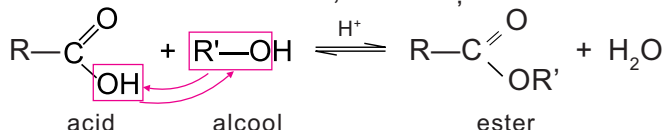
În reacțiile de substituție un atom sau o grupă de atomi dintr-o moleculă este înlocuită cu un alt atom sau o altă grupă de atomi.

De exemplu:

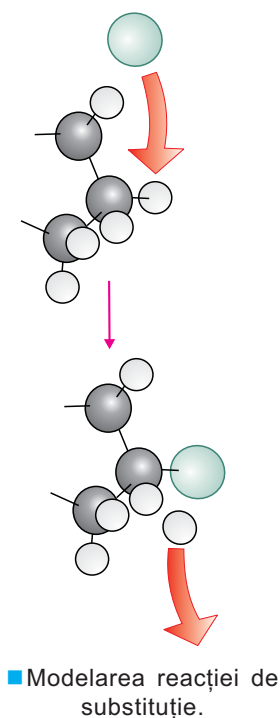
● Înlocuirea unui atom de hidrogen din molecula unei hidrocarburi cu un atom de brom:



● Înlocuirea grupei oxidril din molecula unui acid cu o grupă —O—R' din molecula unui alcool, în reacția de esterificare:



Reacțiile de substituție se pot clasifica în funcție de procesele chimice fundamentale pe baza cărora se desfășoară acestea.



În tabelul următor sunt enumerate câteva tipuri de reacții de substituție, incluse în programa de liceu

Grupă substituită	Substrat	Reactant	Prođuși	Tip de reacție
Atom de hidrogen	R—H	X ₂ (Cl ₂ , Br ₂)	R—X	halogenare
	CH ₂ =CH—CH ₃	X ₂ (Cl ₂ , Br ₂)	CH ₂ =CH—CH ₂ X	halogenare alilică
	Ar—H	X ₂ (Cl ₂ , Br ₂)	Ar—X	halogenare la nucleu
	Ar—CH ₃	X ₂ (Cl ₂ , Br ₂)	Ar—CH ₂ —X	halogenare la catena laterală
	Ar—H	HONO ₂	Ar—NO ₂	nitrare arene
	Ar—H	HOSO ₃ H	Ar—SO ₃ H	sulfonare arene
	Ar—H	R—X	Ar—R	alchilare arene
	Ar—H	R—CH=CH ₂	Ar—CH—R CH ₃	alchilare arene
	Ar—H	R—COCl	Ar—CO—R	acilare arene
Grupă de atomi	R—Cl	Ar—NH ₂	Ar—NH—R	alchilare amine
	R—COCl (R—CO) ₂ O	Ar—NH ₂	Ar—NH—CO—R	acilare amine
	R—COO—R'	H—OH (H ⁺ , HO ⁻)	R—COOH R'—OH	hidroliză acidă sau bazică
	R—CH ₂ —X	H—OH	R—CH ₂ —OH	} hidroliza derivaților halogenați esterificare
	R—CHX ₂	H—OH	R—CHO	
	R—CX ₃	H—OH	R—COOH	
	R—COOH	R'—OH	R—COOR'	

După cum se observă din tabel, reacțiile de substituție sunt caracteristice atât sistemelor alifactice, cât și celor aromatice.

În cele ce urmează se vor exemplifica câteva tipuri de reacții de substituție cu importanță practică.

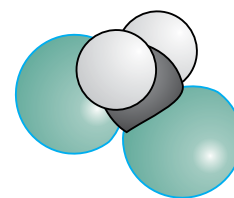
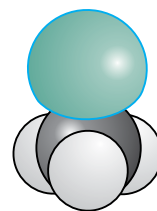
Substituirea unui atom de hidrogen dintr-o hidrocarbură

Reacția de halogenare reprezintă procesul chimic de introducere a unui sau mai multor atomi de halogen în molecula unui compus organic. În urma reacției de halogenare se formează legături carbon-halogen și rezultă compuși halogenați.



■ Scrie ecuațiile reacțiilor și denumește produșii rezultați la clorurarea metanului. Precizează condițiile de reacție.

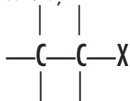
■ Scrie ecuațiile reacțiilor de substituție cu brom la propan. De ce reacția de substituție a hidrogenului din alcani nu se poate efectua cu fluor?



■ Modelele moleculelor de clorometan și diclorometan.

■ Derivați halogenați uzuali și denumirile lor:

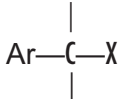
– saturați:



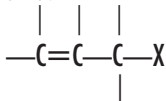
– aromatici:



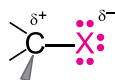
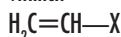
– benzilici:



– alilici:



– vinilici:



■ Legătura carbon-halogen este polară.

Compușii halogenați

Compușii halogenați sunt substanțele organice care conțin în moleculă cel puțin o legătură carbon-halogen, $-C-X$.

Compușii halogenați derivă teoretic de la hidrocarburi prin înlocuirea unuia sau mai multor atomi de hidrogen, cu atomi de halogeni (clor, brom, iod, mult mai rar, fluor). De aceea, ei sunt denumiți, frecvent, *derivați halogenați*. $R-X$

Numărul și diversitatea derivaților halogenați este foarte mare, deoarece atomii de hidrogen din molecula unei hidrocarburi pot fi înlocuiți pe rând cu atomi de halogeni.

Comportarea chimică a derivaților halogenați este determinată de polarizarea care se produce în structura electronică a moleculei unei hidrocarburi saturate, prin introducerea unui atom de halogen.

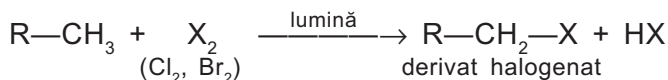
Atomul de halogen are o electronegativitate considerabilă comparativ cu atomul de carbon de care se leagă; legătura carbon-halogen este polară (atomul de halogen atrage mai puternic perechea de electroni pusă în comun).

Derivații halogenați participă la două tipuri principale de reacții: de substituție și de eliminare.

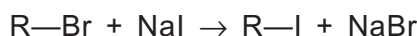
Halogenarea prin reacții de substituție

Compușii halogenați se obțin din hidrocarburi prin halogenare directă sau din compuși cu grupe funcționale prin înlocuirea acestora cu atomi de halogen.

Reacția de halogenare prin substituție este declanșată fotochimic, termic sau catalitic și se realizează cu clor sau brom. Iodul nu substituie atomi de hidrogen prin acest tip de reacție, iar fluorul reacționează foarte violent, până la substituția totală a atomilor de hidrogen.

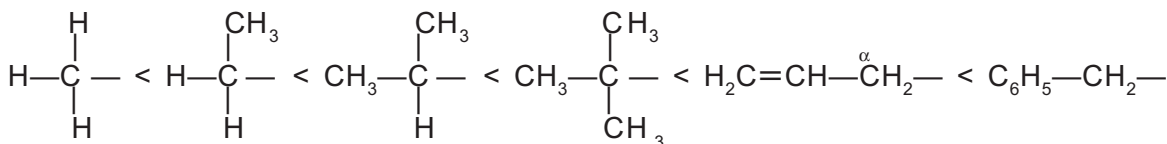


Compușii fluorurați și iodurați se obțin ușor prin substituția atomilor de clor sau brom din derivații halogenați corespunzători, prin încălzire cu un exces de iodură sau fluorură de sodiu, în mediu de acetonă.



Clorurarea alcanilor superiori a demonstrat că reactivitatea legăturii $C-H$ în catenă este diferită și selectivă. Aceasta crește în ordinea:

nular < primar < secundar < terțiar < alil < benzil.



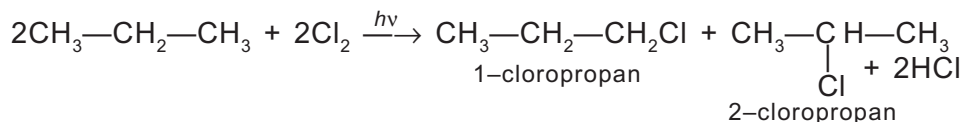
Reține!

■ Reactivitatea relativă a atomului de halogen, X, în reacția de înlocuire a atomului de hidrogen variază în ordinea:

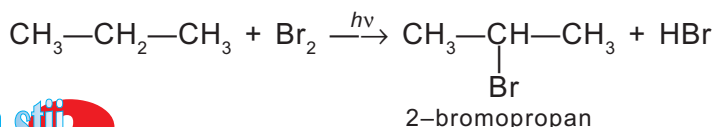


Monohalogenarea propanului

La clorurarea propanului se obține un amestec de 1-cloropropan și 2-cloropropan în proporții aproximativ egale, deoarece clorul cu reactivitate mai mare reacționează cu toți atomii de hidrogen.



Prin bromurarea propanului se obține în proporție mare numai 2-bromopropan, deoarece bromul mai puțin reactiv substituie atomi de hidrogen mai reactivi.

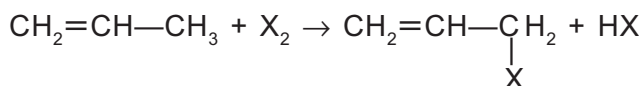


**Vrei să știi
mai mult?**

Alchenele pot da și ele reacții de substituție (substituție alilică).

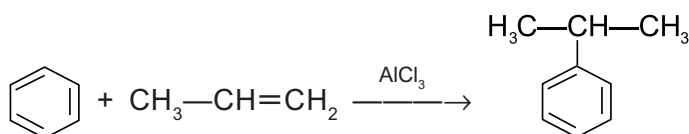
La temperatură ridicată este posibilă reacția de substituție la atomul de carbon saturat din poziția vecină dublei legături (α , alilică). Reacția de substituție este mai rapidă și devine reacție principală.

La tratarea propenei cu clor sau cu brom la temperaturi ridicate (500–600°C) se formează halogenură de alil:

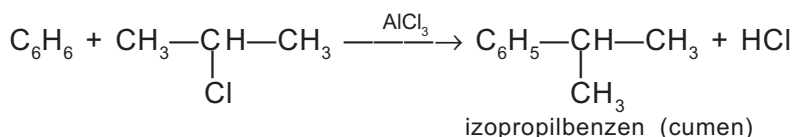
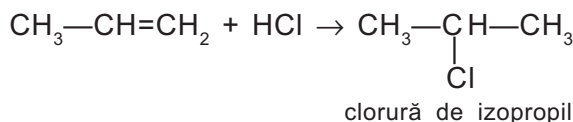
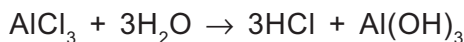


Reacția se folosește în industrie pentru sinteza clorurii de alil ($\text{CH}_2=\text{CH—CH}_2\text{Cl}$).

Alchilarea benzenului cu propenă

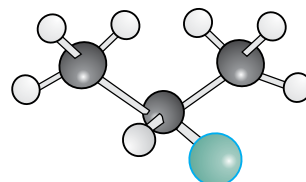


În reacția de alchilare Friedel-Crafts a benzenului cu propenă, agentul de alchilare este clorura de izopropil care se formează în mediul de reacție sub influența catalizatorului:



Cumenul este folosit în industrie la fabricarea fenolului și acetonei, precum și la obținerea α -metilstirenului (monomer utilizat la fabricarea cauciucului sintetic).

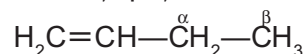
Reacțiile de alchilare se pot utiliza la obținerea omologilor superiori ai benzenului și la alchilarea amoniacului.



■ Modelul
2-bromopropanului.

Reține!

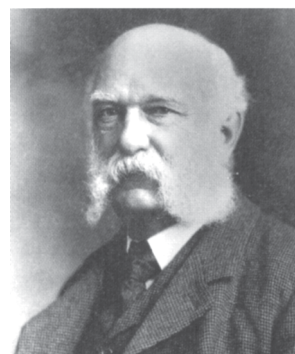
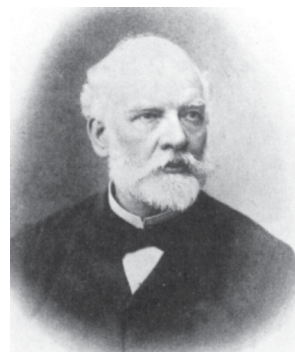
■ Poziția vecină unei duble legături se numește poziție alilică (α).



Aminteste-ți!

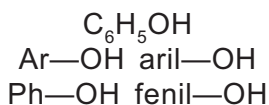
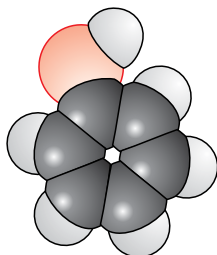
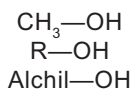
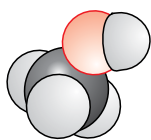
■ Alchilarea benzenului

În reacția de alchilare Friedel-Crafts un atom de hidrogen din molecula benzenului se înlocuiește cu o grupă alchil. Ca agenți de alchilare se folosesc derivați halogenați și alchene.



■ Chimistul american J. M. Crafts alături de profesorul Charles Friedel au descoperit metoda de obținere a alchil- și arilbenzenului.

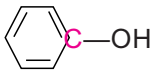
Compuși hidroxicilici



Compușii hidroxicilici sunt substanțele organice care conțin în moleculă una sau mai multe grupe hidroxil, —OH.

Teoretic, compușii hidroxicilici pot fi considerați ca derivați ai hidrocarburilor, rezultați prin înlocuirea unuia sau a mai multor atomi de hidrogen cu *grupe hidroxil*.

Compușii hidroxicilici se pot clasifica în funcție de natura radicalului hidrocarbonat de care se leagă grupa funcțională în *alcooli* și *fenoli*.

Compuși hidroxicilici	Natura radicalului hidrocarbonat	Atomul de carbon de care se leagă grupa —OH	Exemple	Denumire
alcooli	alchil, cicloalchil	atom de carbon saturat	CH ₃ —OH	metanol
fenoli	aril	atomul de carbon aparține unui ciclu aromatic	 —OH	fenol

Fenolii sunt compuși organici în care grupa funcțională —OH este legată de un atom de carbon care aparține unui ciclu aromatic.

Fenolii participă la reacții de substituție caracteristice atât grupei —OH, cât și nucleului aromatic.

Nitrarea fenolului

Reacția de nitrare este o reacție de substituție prin care se introduc în molecula organică grupe —NO₂ (nitro). Nitrarea fenolului este o reacție importantă atât pe plan teoretic, cât și practic.

În cazul fenolilor, ciclul benzenic prezintă ansamblul proprietăților chimice ale arenelor.

Prezența grupei funcționale hidroxil, —OH, substituent de ordinul I favorizează reacțiile de substituție în etapa următoare și orientează noul substituent în pozițiile *orto* și *para*.



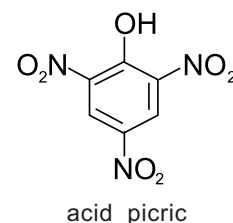
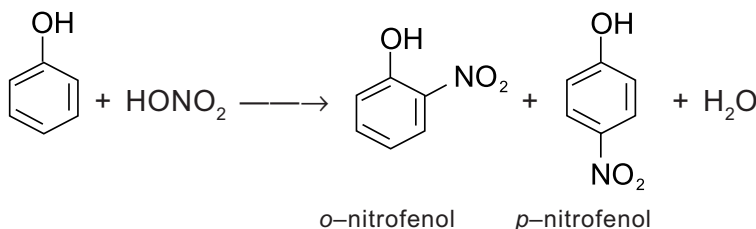
■ Scrie ecuația reacției de bromurare a fenolului în trepte succesive până la obținerea derivatului trihalogenat, care se obține cu $\eta = 100\%$.

■ Scrie ecuațiile reacțiilor de alchilare ale fenolului cu clorura de metil (Friedel-Crafts).

■ Producții de sulfonare ai fenolului se folosesc în industria coloranților. Scrie ecuația reacției de sulfonare a fenolului.

■ Producții de clorurare ai fenolului sunt substanțe toxice folosite ca ierbicide și insecticide. Scrie ecuațiile reacțiilor de obținere a triclorofenolului.

Nitrarea fenolului cu acid azotic diluat are loc la 20°C și se obține un amestec de *orto*- și *para*-nitrofenol.



Prin nitrare cu acid azotic concentrat se obține destul de ușor 2,4,6-trinitrofenolul, cunoscut și sub numele de *acid picric*, substanță cu caracter exploziv.

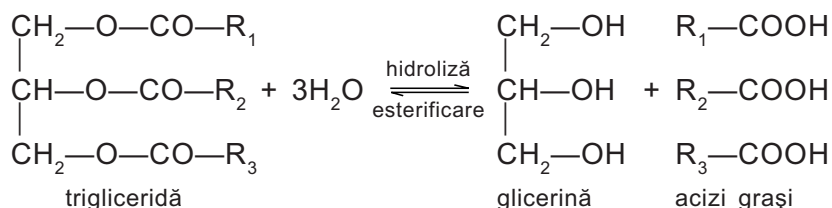
Substituirea unei grupe de atomi

Hidroliza enzimatică a grăsimilor. Reacția de hidroliză este procesul chimic prin care o grupă funcțională este înlocuită cu grupa hidroxil, în exces mare de apă, în mediu acid, bazic sau enzimatic.

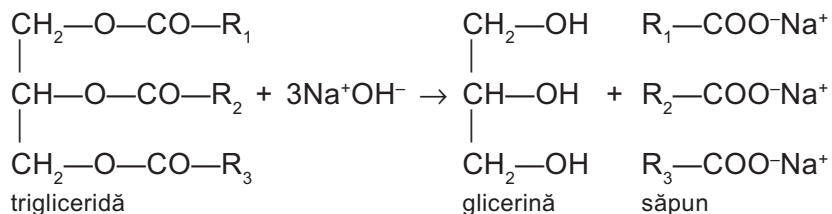
Grăsimile din țesutul adipos al animalelor, omului și din unele țesuturi de depozitare ale plantelor sunt formate din gliceride (esteri ai glicerinei cu acizii grași), proteine, vitamine, acizi grași liberi etc.

Grăsimile sunt un aliment esențial. Ele reprezintă pentru animale și om o sursă bogată în calorii. Dintre alimente, lipidele au cea mai ridicată valoare energetică (38,87 kJ/g față de numai 17,14 kJ/g cât au glucidele și proteinele). Organismul animal poate face depozite de grăsimi, cu rol de rezervă.

În urma digestiei, organismul animal hidrolizează grăsimile cu ajutorul enzimelor din salivă, suc gastric, ficat, până la acizii grași. Acizii grași din grăsimi străbat peretele intestinului și se recombina cu glicerina, resintetizând grăsimi.



Hidroliza în mediu bazic (saponificare). Saponificarea este reacția de hidroliză a grăsimilor sub acțiunea hidroxidului de sodiu sau de potasiu (hidroliză bazică).



Prođușii de reacție sunt glicerina și un amestec de săruri ale acizilor grași, cunoscut sub numele de săpun.

La început, reacția este lentă, datorită insolubilității grăsimii în soluția de hidroxid de sodiu. După formarea primelor cantități de săpun, procesul se accelerează, deoarece acesta ajută la dispersarea grăsimii.



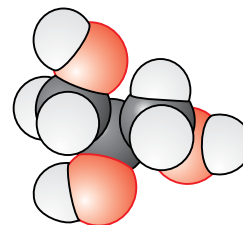
■ Scrie ecuația reacției de hidroliză în mediu bazic (KOH) a următorilor esteri: dioleobutirină și palmitooleostearină.

Un mare număr de compuși organici pot fi hidrolizați în scopuri preparative: derivați halogenați, derivați funcționali ai acizilor carboxilici, produși ai reacțiilor de condensare sau policondensare.

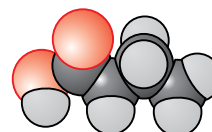
Un rol deosebit îl au reacțiile de hidroliză ale biopolimerilor (proteine, amidon, glicogen) care se desfășoară în celulele vii.

Aminteste-ți!

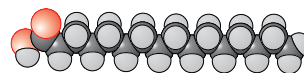
- Grăsimile sunt amestecuri naturale cu compoziție completă alcătuite în principal din trigliceride.
- Trigliceridele sunt esteri ai glicerinei cu acizii grași.



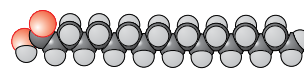
■ Modelul glicerinei.



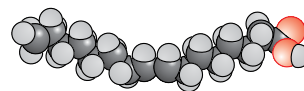
Modelul acidului butiric.



Modelul acidului palmitic.



Modelul acidului stearic.

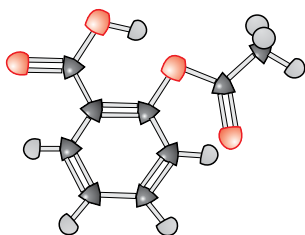


Modelul acidului oleic.

- Modele de acizi grași.



- Scrie formulele acizilor grași modelați mai sus și enumără proprietățile lor.



■ Modelul moleculei de aspirină.

Reține!

- Substanțele care se obțin prin reacția de eliminare a unei molecule de apă între două molecule de alcooli se numesc „eteri” și au formula generală $R-O-R$.

Esterificarea acidului salicilic

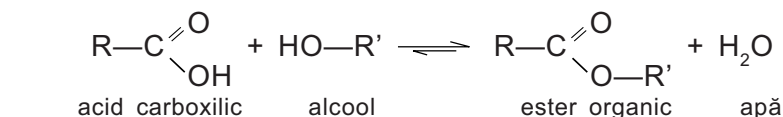
Anul 1997 corespunde împlinirii centenarului sintezei esterului acetic al acidului o-hidroxibenzoic (acidul salicilic), cunoscut mai ales sub numele de *aspirină*.

Acidul salicilic s-a numit inițial „acid spiric”, de unde și numele de aspirină. Aspirina este primul medicament care a fost testat chimic înainte de a fi comercializat (începând cu anul 1900). Mai mult de 100 de miliarde de comprimate de aspirină sunt consumate în întreaga lume anual pentru a combate durerea de cap, reumatismul, ca vasodilatator în tratamentul gutei sau artritei.

Acidul salicilic este o substanță cu grupe funcționale mixte care face parte din clasa *hidroxiacizilor*.

Aminteste-ți!

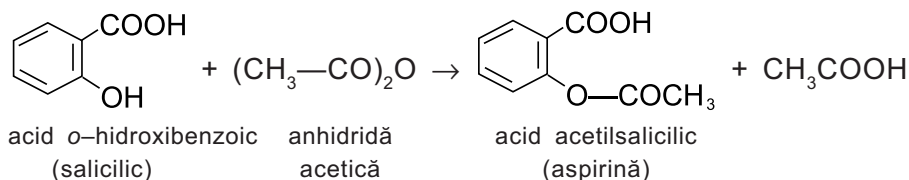
■ Reacția de esterificare este o reacție de substituție ce decurge conform schemei generale și este o reacție cu stabilirea echilibrului chimic:



Esterii sunt derivați funcționali ai acizilor carboxilici.

■ Anhidridele acide sunt derivați funcționali ai acizilor carboxilici.

Reacția de esterificare a acidului salicilic se realizează cu anhidridă acetică.

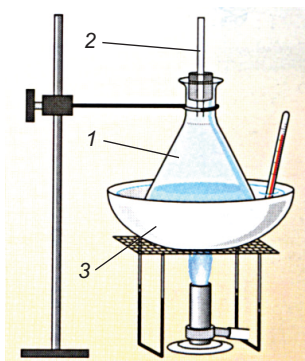


Grupele funcționale carboxil din molecula aspirinei se poate esterifica cu alcool metilic. Esterul obținut se numește esență de Wintergreen.

- Aspirina este medicamentul cel mai vândut în lume, aproximativ 20 000 000 kg/an.



- Scrie ecuația reacției de esterificare a aspirinei cu alcool metilic și stabilește denumirea IUPAC a compusului obținut.



- Instalație utilizată pentru obținerea aspirinei.



Obținerea aspirinei

Într-un pahar Erlenmeyer 1 de 250 mL bine uscat introdu 5 g acid salicilic, 7 mL anhidridă acetică și câteva picături de acid sulfuric concentrat.

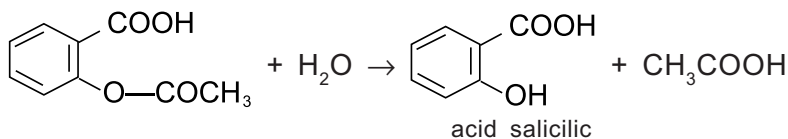
Agită amestecul; adaptează la paharul Erlenmeyer un dop cu refrigerent de aer 2, introdu paharul într-o baie de apă 3 și încălzește până la fierbere. Lasă amestecul să reacționeze 20 de minute, agitând din timp în timp. După întreruperea fierberii, scoate refrigerentul și adaugă cu multă grijă 10 mL apă rece, apoi răcește cu gheață, agitând continuu.

Când vasul este rece, introdu puțin câte puțin 70 mL apă rece; vei observa cristalizarea aspirinei.

Așteaptă câteva minute până când precipitarea este completă și apoi filtrează. Pentru a obține aspirina pură, precipitatul se recrystalizează.

Hidroliza acidului acetilsalicilic

Aspirina este o substanță solidă, albă, fără miros și stabilă în mediu uscat. Aspirina, fiind un ester, *hidrolizează* ușor cu formare de acid salicilic și acid acetic.



Identificarea acidului salicilic rezultat în urma reacției de hidroliză se poate realiza prin reacția grupei —OH fenolice existentă în moleculă.



Dizolvă o pastilă de aspirină în 20 mL apă distilată. Din soluția astfel preparată introdu 5 mL într-o eprubetă și adaugă 1–2 picături soluție FeCl_3 proaspăt preparată. Vei observa apariția unei colorații violet.

La soluția probei adaugă 4-5 picături NaNO_2 10%, 4-5 picături CH_3COOH 50% și o picătură CuSO_4 10%. Încălzește 45 de minute pe baia de apă. La răcire, soluția se colorează în roșu. Se identifică 0,003-0,01 mg acid salicilic.

Consumată în cantități mari, fără recomandarea medicului, aspirina poate avea efecte secundare (ulcer gastric, sângerări etc.).

Dacă o pastilă de aspirină miroase ușor a acid acetic, este degradată și nu mai poate fi utilizată ca medicament.

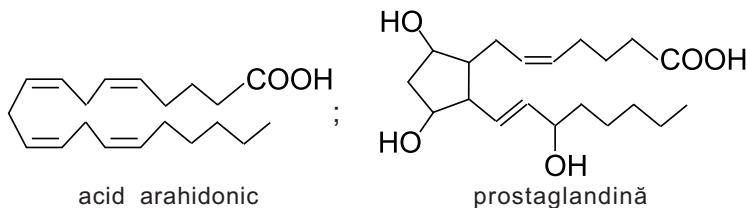
Prin hidroliza aspirinei în organismul uman se eliberează grupa acetil, care poate acila apoi anumite molecule organice responsabile de dezvoltarea infecțiilor și a durerilor.

Atomul de oxigen al grupei $-\ddot{\text{O}}\text{H}$ are două dublete de electroni libere. Influența reciprocă dintre nucleul benzenic și grupa funcțională determină atât creșterea acidității grupei $-\text{OH}$ (comparativ cu alcoolii), cât și creșterea reactivității ciclului benzenic (comparativ cu benzenul nesubstituit).

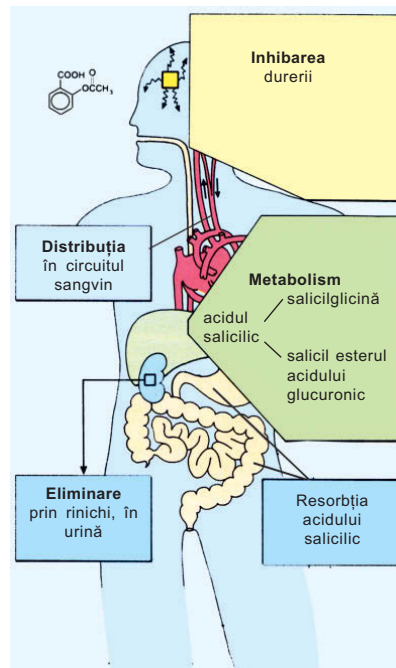
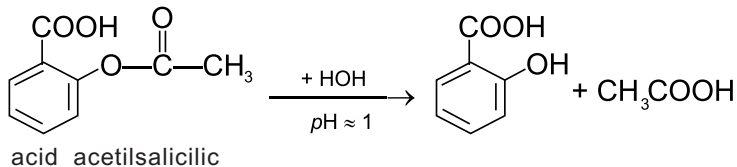
Studiu de caz

Acțiunea aspirinei în organism

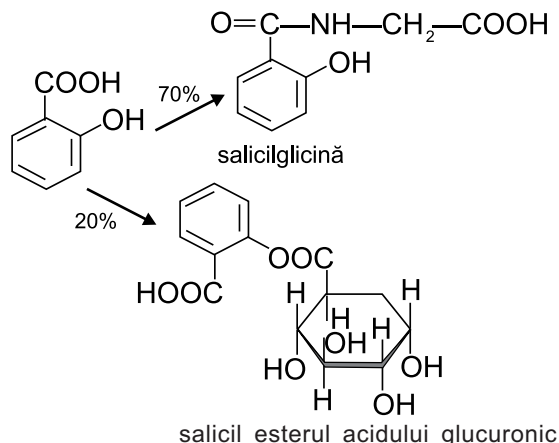
Studiu de caz Acțiunea antiinflamatorie a aspirinei ca și cea de analgezic se explică prin capacitatea ei de a bloca transformarea acidului arahidonic în prostaglandină (responsabilă de diferite dureri – provoacă inflamații articulare, este implicată în procesul nașterii și în avort).



Când avem o durere luăm o pastilă de aspirină (500 mg acid acetilsalicilic). Aceasta ajunge în stomac și intestin unde are loc un fenomen de resorbție. Acidul acetilsalicilic hidrolizează în aproximativ 15 minute.



Acidul salicilic format este distribuit în organism prin circuitul sangvin și intervine în metabolism, producând o *inhibare a durerii*. În ficat se metabolizează.



În două ore compușii rezultați din aspirină sunt eliminați prin urină.

Aspirina trebuie administrată cu atenție, deoarece prin reacția de hidroliză pH -ul scade (crește aciditatea) și în timp, prin folosire repetată, pot apărea ulcerații.

În cazul apariției unor astfel de simptome pacientul se internează și este supus unei diureze alcaline forțate. Apariția acestor fenomene se explică pe baza reacției de hidroliză a aspirinei care se produce în organism. Acidul acetic eliberat produce un dezechilibru acido-bazic, care este remediat medical prin reacție de neutralizare. Este indicat să se utilizeze aspirină tamponată care este un amestec de acid acetilsalicilic și gluconat de calciu. Gluconatul de calciu, ușor solubil, neutralizează excesul de acid clorhidric din stomac, astfel că acidul acetic rezultat la hidroliza aspirinei nu mai mărește aciditatea.



- Presupunând că ai la dispoziție numai fenol și metan, ca unice surse de substanțe organice, propune o metodă de sinteză a aspirinei.
- Calculează volumul de CH_4 (c.n.) consumat pentru obținerea a 5 moli de aspirină, dacă randamentul global este de 60%.

■ Scrie ecuațiile reacțiilor chimice care se petrec în stomac în cazul administrării aspirinei tamponate.

Lectură

Sânge artificial

O descoperire interesantă făcută între anii 1960–1970 a permis salvarea unor vieți umane.

Cu toate că pare neverosimil, s-a constatat că animalele cărora li s-a înlocuit o parte din sânge cu o emulsie de hidrocarburi, eteri sau amine, în care atomii de hidrogen au fost înlocuiți cu atomi de fluor, pot trăi. Compușii de tip perfluoruri pot dizolva până la 60% O_2 în volume, în timp ce sângele dizolvă doar aproximativ 20% volume de O_2 , iar plasma sangvină în jur de 3%.

Șobolanii scufundați în compuși de tip perfluoruri, saturați în oxigen, respiră încă un timp îndelungat. Acești compuși lichizi nu sunt miscibili cu apa, dar prin adăugarea unor substanțe care pot modifica tensiunea superficială se transformă în picături fine care rămân în suspensie în soluție cu formarea unei emulsii. Un exemplu de sânge artificial este cel care conține: 11–13 mL perfluorotributilamină ($CH_3-CF_2-CF_2-CF_2$)₃N; 2,3–2,7 g polimer emulsionat „Pluronic F-68”; 2,5–3,2 g „Hidroxietyl-amidon”; 54 mg NaCl; 32 mg KCl; 7 mg $MgCl_2$; 10 mg $CaCl_2$; 9,6 mg Na_2HPO_4 cu suficient Na_2CO_3 pentru ca pH -ul să ajungă la valoarea 7,44 și apă până la 100 mL. În ultimul timp se folosește cu succes $C_{10}F_{18}$, perfluorodecalina, pentru obținerea sângelui artificial.

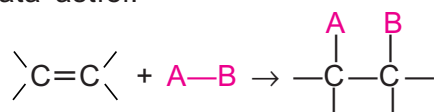
2.2. Reacția de adiție

Reacțiile de adiție, specifice sistemelor nesaturate, sunt reacții care au loc cu scindarea unei legături π și fixarea fragmentelor de reactant la atomii care au fost implicați în legătura π .

În reacțiile de adiție se conservă scheletul moleculei.

Reacțiile de adiție pot avea loc la sisteme nesaturate omogene, care conțin legături >C=C< sau $\text{—C}\equiv\text{C—}$, și respectiv, eterogene, care conțin legături >C=O , $\text{—C}\equiv\text{N}$ etc.

Schema generală după care decurge o reacție de adiție poate fi reprezentată astfel:

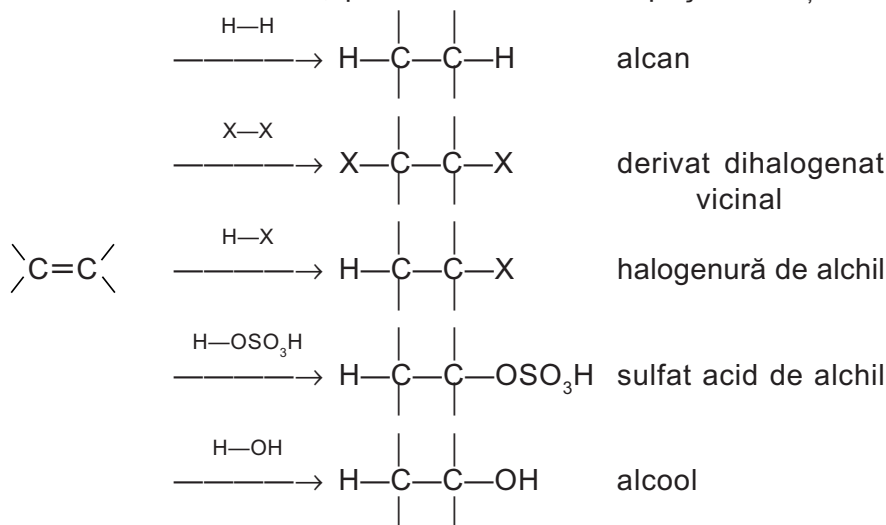


unde AB poate fi: H_2 , X_2 (Cl_2 , Br_2), HX , H—OH , $\text{H—OSO}_3\text{H}$ etc.

Produsul unei reacții de adiție depinde atât de natura hidrocarburii (substrat), cât și de natura reactantului.

Adiția la hidrocarburile nesaturate simetrice conduce la formarea unui singur produs, indiferent de natura reactantului.

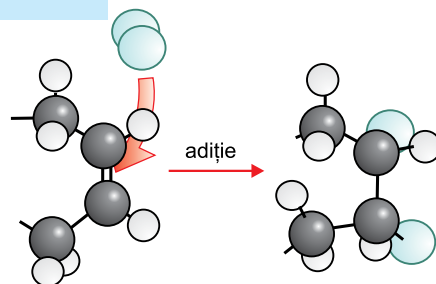
În schema de mai jos se regăsesc cele mai importante reacții de adiție întâlnite la o alchenă, prin care rezultă compuși saturați.



■ Scrie ecuațiile reacțiilor de adiție, folosind ca substrat 2-butena și ca reactanți H_2 , Br_2 , HCl , HOH și H_2SO_4 .

La alchenele simetrice adiția este neorientată, indiferent de natura reactantului.

Reacția de adiție la alchenele nesimetrice este neorientată, dacă reactantul este simetric (nepolar). De exemplu:

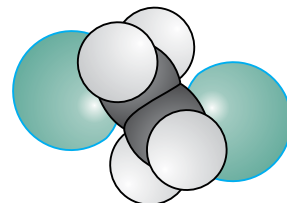


■ Modelarea reacției de adiție.

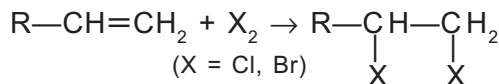
Aminteste-ți!

■ Legăturile multiple de tip

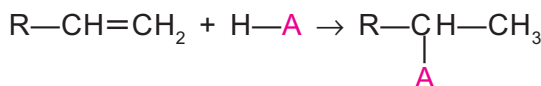
>C=C< și $\text{—C}\equiv\text{C—}$ sunt grupe funcționale deoarece reprezintă centre ale reactivității realizate prin polarizarea legăturilor π .



■ Modelul derivatului dihalogenat vicinal al etenei, 1,2-dicloroetan.

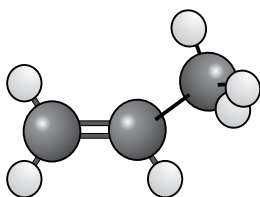


Dacă reactantul este polar (HX, HOH, HCN, CH₃COOH etc.), adiția la sistemele nesaturate asimetrice este orientată și decurge conform regulii lui Markovnikov.

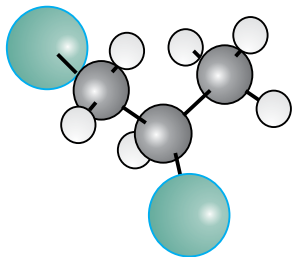


Aminteste-ți!

- La adiția unui compus de tip HA (+δ -δ (H—A)) la sistemele nesaturate asimetrice fragmentul A se leagă la atomul de carbon cel mai sărac în hidrogen al dublei sau triplei legături — regula lui Markovnikov.



Modelul propenei.



Modelul 1,2-dibromopropanului.

Reacțiile de adiție la tripla legătură decurg în două etape:

- în prima etapă se rupe o legătură π și se formează o alchenă sau derivat al alchenei;
- în a doua etapă se scindează legătura π din molecula alchenei sau derivatului și se formează compusul saturat cu același număr de atomi de carbon.

Ca și la alchene, reacțiile de adiție la alchine depind atât de natura substratului, cât și de natura reactantului.

Adiția reactanților polari (HX, HOH, HCN, CH₃COOH) la alchine simetrice este neorientată în prima etapă (la ruperea unei legături π), iar în a doua etapă (la ruperea celei de a doua legături π) decurge conform regulii lui Markovnikov.

Halogenarea prin reacții de adiție

Derivații halogenați se pot obține prin reacții de adiție a halogenilor sau hidracizilor la dubla sau la tripla legătură.

Adiția halogenilor (Cl₂, Br₂) la alchene și alchine conduce la formarea compușilor dihalogenați cu atomii de halogen legați la atomi de carbon vecini (vicinali).

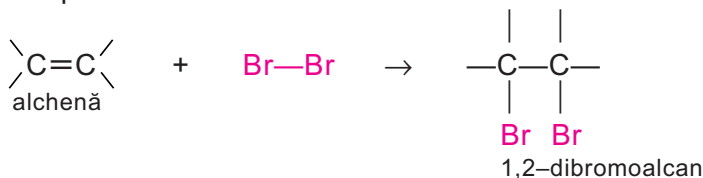


- Scrie ecuația reacției de halogenare a 3,4-dimetil-3-hexenei.

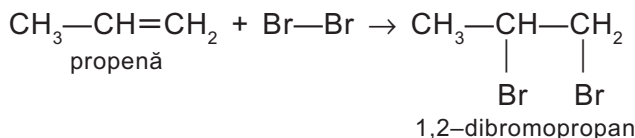
- Propune câte o metodă de obținere a următorilor compuși: iodură de sec-butil, bromură de benzil, 2,2-dibromopropanul.

Aminteste-ți!

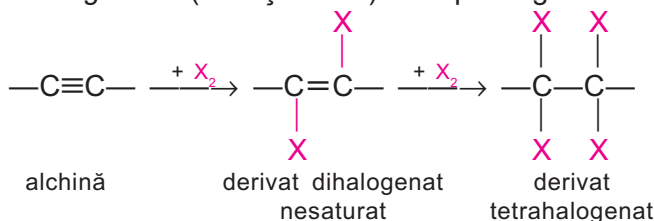
■ **Adiția halogenilor la dubla legătură.** Dintre halogeni, numai clorul și bromul se adăunează direct la etenă, chiar la temperatura camerei, cu formarea unui derivat dihalogenat vicinal (doi atomi de carbon vecini). Fluorul este un oxidant puternic și produce distrugerea moleculei, în timp ce iodul are o reactivitate chimică scăzută.



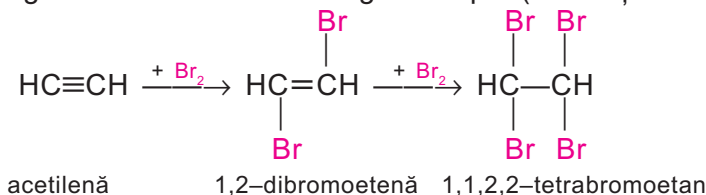
Exemplu:



■ **Adiția halogenilor (clor și brom) la tripla legătură:**

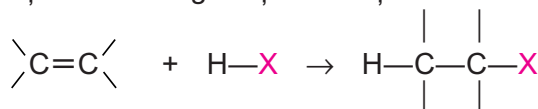


Adiția halogenilor la acetilenă decurge în trepte (în soluție de CCl_4):



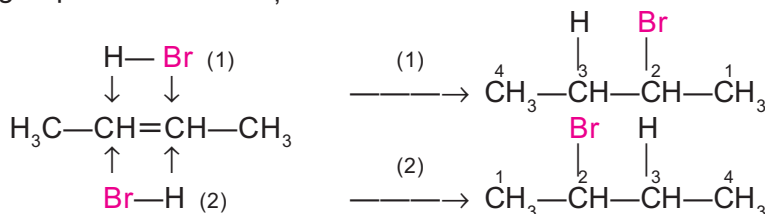
■ **Adiția hidracizilor la alchene și alchine** depinde de structura hidrocarburii la care se face reacția de halogenare.

Acidul clorhidric și bromhidric se adaugă direct la dubla legătură, generând derivați monohalogați saturați.



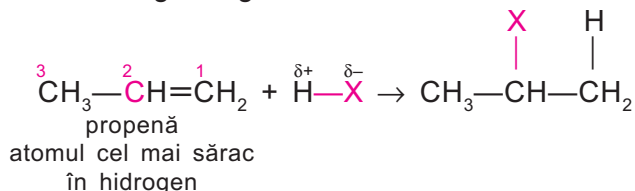
unde X este clor, brom sau iod. În această reacție, reactivitatea hidracizilor crește în ordinea $\text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$.

La alchenele simetrice (egal substituite la atomii de carbon ai dublei legături), adiția hidracizilor este neorientată și conduce la un singur produs de reacție:



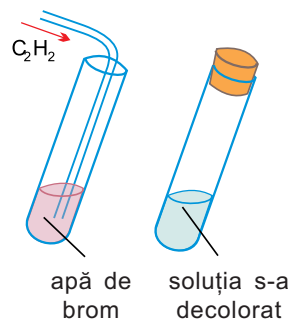
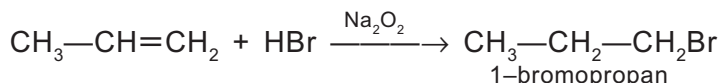
În ambele cazuri din 2-butenă rezultă același produs: 2-bromobutan.

Adiția hidracizilor la alchenele nesimetrice se desfășoară conform regulii lui Markovnikov, conducând la compuși halogați care conțin atomul de halogen legat la atomul de carbon cel mai substituit.

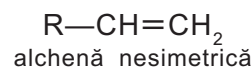
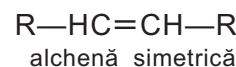


De exemplu, prin adiția HBr la propenă se obține 2-bromopropan, $\text{CH}_3\text{—CHBr—CH}_3$.

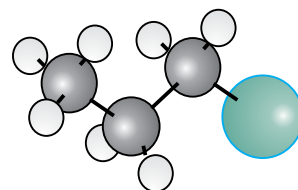
În condiții specifice (lumină și peroxizi), adiția HBr decurge contrar regulii lui Markovnikov.



■ **Adiția halogenilor la acetilenă.**

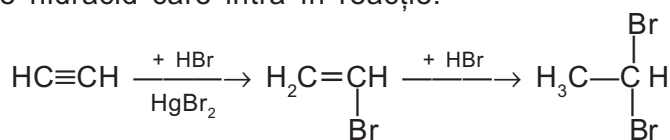


■ **Vladimir Vasilievici Markovnikov (1837–1904)** a studiat reacțiile de adiție a reactanților de tipul H—X (H—Cl , H—OH , HOCl) la alchenele nesimetrice; a stabilit regula care îi poartă numele.



■ **Modelul 1-bromopropanului.**

■ **Adiția hidracizilor** la acetilenă poate fi dirijată în scopul obținerii compușilor halogenați nesaturați sau saturați, în funcție de numărul de moli de hidracid care intră în reacție.



Reține!

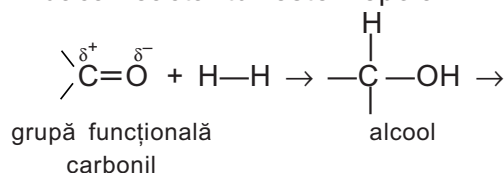
■ **Hydrogenarea dublei legături**

>C=O se realizează catalitic la fel

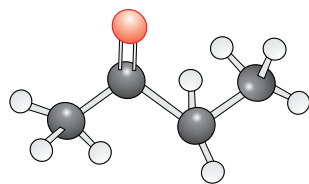
ca și a legăturii >C=C< . Unul dintre catalizatorii frecvent utilizați este Ni-Raney.

Vrei să știi mai mult?

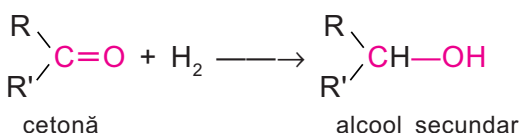
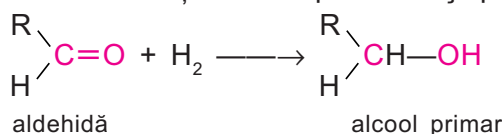
■ **Reacția de adiție la sistemele nesaturate eterogene** de tipul >C=O , $\text{—C}\equiv\text{N}$ este neorientată, dacă reactantul este nepolar:



Adiția hidrogenului la dubla legătură are loc în prezență de catalizatori, în anumite condiții de temperatură și presiune.

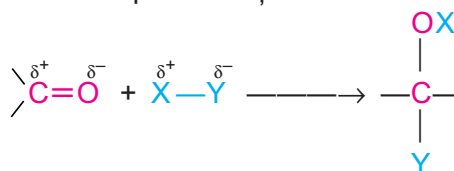


2-Butanonă.

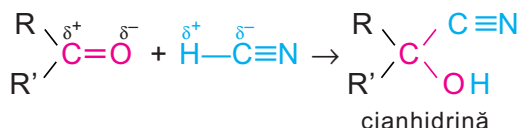


Reacția de adiție a hidrogenului la legăturile multiple eterogene este cunoscută sub numele de **reacție de reducere**.

În cazul unui reactant polar adiția este orientată:

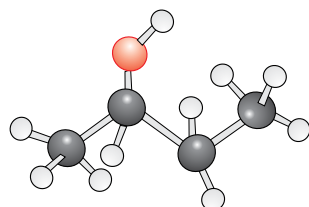


După această schemă se adăunează HCl, HCN, RMgBr etc. De exemplu, prin adiția acidului cianhidric la cetone (sau aldehide) rezultă produși de reacție, numiți cianhidrine:

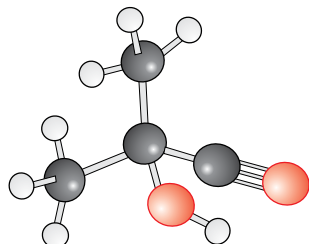


Cianhidrinele sunt compuși cu funcțiuni mixte; posedă două funcțiuni (alcool și nitril) foarte reactive, ceea ce determină folosirea lor ca intermediari pentru obținerea altor produși.

În categoria reacțiilor de adiție pot fi încadrate și **reacțiile de condensare ale compușilor carbonilici** între ei – aldolică, cetolică – și cu alți compuși: fenoli, amine, reducerea nitroderivaților etc.

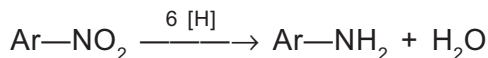


2-Butanol.



Cianhidrină.

Reacția de *reducere a nitroderivaților* are o importanță deosebită în obținerea aminelor aromatice.

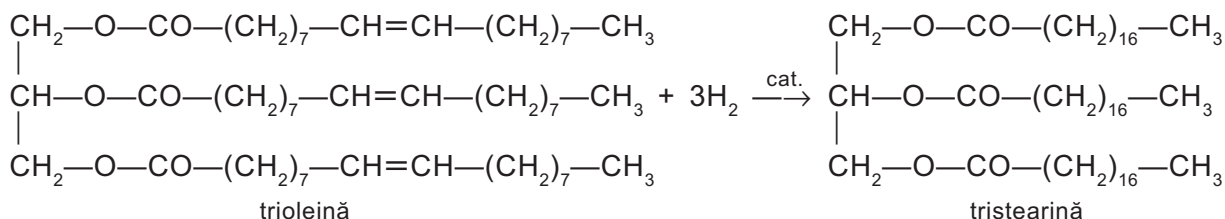


Hidrogenul necesar reducerii nitroderivaților se obține din reacția acizilor cu metalele (Zn + HCl sau Fe + HCl).

Hidrogenarea grăsimilor lichide

Reacțiile de adiție se utilizează pentru obținerea unor produși cu un grad de nesaturare mai scăzut sau pentru obținerea unor compuși saturați.

O reacție de adiție cu o importanță practică deosebită este hidrogenarea grăsimilor nesaturate.



Prin hidrogenarea uleiurilor se obțin grăsimi solide, ca urmare a transformării radicalilor acizilor nesaturați în radicali acizi saturați. Hidrogenarea se realizează la 150–200°C și 2–15 atm, în prezență de catalizatori (Ni, Pt, Pd).

Margarina se obține prin hidrogenarea parțială a uleiurilor vegetale și emulsionarea grăsimii rezultate din lapte; produsul se aromatizează.

Lectură

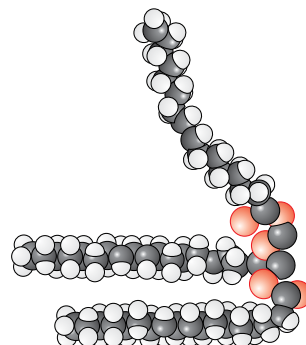
Rolul biologic al grăsimilor

Mai mult de 90% din dublele legături prezente în acizii grași saturați au configurație *cis*. Studiile întreprinse pe plan mondial în ultimii 50 de ani au arătat că în procesul de hidrogenare a uleiurilor în vederea obținerii margarinei, o parte a dublelor legături prezente în lanțul hidrocarbonat rămân nehidrogenate, dar sub acțiunea catalizatorilor folosiți suferă un proces de izomerizare trecând din izomerul *cis* în izomerul *trans*. De exemplu, un bloc de margarină conține 35% acizi grași saturați (AGS) și 12% acizi grași *trans* (AGT). În comparație cu margarina, untul natural conține 15% AGS și doar 5% AGT.

Consecințele acestui fapt asupra sănătății omului sunt parțial elucidate – prezența AGT în alimente alterează metabolismul lipidelor și duce la creșterea fracțiunii „rele” de colesterol – cea cu densitate scăzută (LDL), în detrimentul colesterolului „bun” (HDL) – cel cu densitate ridicată. AGT duc la o creștere a riscului bolilor coronariene și apariția cancerului.

OMS (Organizația Mondială a Sănătății) arată că pentru a avea o sănătate satisfăcătoare consumul de grăsimi nu trebuie să depășească 30% din aportul caloric total.

În tabelul următor (pag. 32) sunt prezentate principalele tipuri de reacții de adiție la sisteme nesaturate, clasificate în funcție de natura substratului și reactantului.



■ Modelul compact al dipalmitooleinei.

Substrat		Reactant		Produs de reacție	Tipul adiției
simetric	nesimetric	nepolar	polar		
R—HC=CH—R alchenă	—	H ₂	—	R—CH ₂ —CH ₂ —R alcan	adiție neorientată
	—	X ₂	—	R—CHX—CHX—R derivat dihalogenat vicinal	adiție neorientată
	—	—	HX	R—CH ₂ —CHX—R derivat monohalogenat	adiție neorientată
	—	—	H—OH	R—CH ₂ —CHOH—R alcool	adiție neorientată
	R—CH=CH ₂	H ₂	—	R—CH ₂ —CH ₃ alcan	adiție neorientată
		X ₂	—	R—CHX—CH ₂ X derivat dihalogenat vicinal	adiție neorientată
			HX	RCHX—CH ₃ derivat monohalogenat	adiție orientată
			H—OH HO—SO ₃ H	RCHOH—CH ₃ R—CH—CH ₃ OSO ₃ H	adiție orientată
R—C≡C—R	—	H ₂	—	R—CH ₂ —CH ₂ —R	adiție neorientată
		X ₂	—	R—CX ₂ —CX ₂ —R	adiție neorientată
			HX	R—CH=CX—R R—CH ₂ —CX ₂ —R	adiție neorientată adiție orientată
			HOH	R—CH ₂ —CO—R	adiție neorientată
	R—C≡CH	H ₂	—	R—CH ₂ —CH ₃	adiție neorientată
		X ₂	—	R—CX ₂ —CHX ₂	adiție neorientată
			HX (HOH, HCN, CH ₃ COOH)	R—CX ₂ —CH ₃	adiție orientată
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{R} \\ \backslash \\ \text{C}=\text{O} \\ / \\ \text{R}' \end{array}$	H ₂	—	R—CH ₂ OH	adiție neorientată
		H ₂	—	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \backslash \\ \text{CH}-\text{OH} \\ / \\ \text{R}' \end{array}$	adiție neorientată
			HX	R—CHX—OH (R) ₂ CX—OH	adiție orientată
	R—C≡N	H ₂	—	R—CH ₂ —NH ₂	adiție neorientată
			HOH	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{NH}_2 \end{array}$	adiție orientată
	R—NO ₂	H ₂	—	R—NH ₂	adiție neorientată

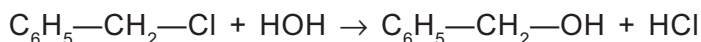
Importanța derivaților halogenați

Compușii halogenați se obțin atât prin reacții de substituție, cât și prin reacții de aditie.

Marea reactivitate chimică a derivaților halogenați determină utilizarea lor într-o serie de sinteze industriale: medicamente, cauciucuri, mase plastice, solvenți. Cei mai utilizați, datorită proprietăților lor și a costului scăzut sunt compușii clorurați.

Derivații halogenați sunt folosiți în scopuri preparative prin reacții de substituție a grupei funcționale halogen cu alte grupe funcționale ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NO}_2$, $-\text{C}\equiv\text{N}$ etc.).

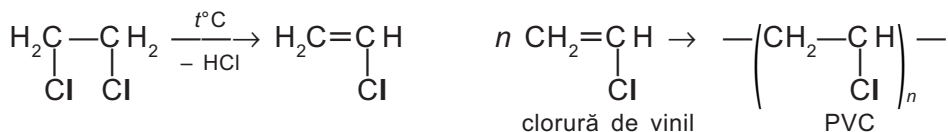
De exemplu, alcoolul benzilic, folosit pe scară largă în industria parfumurilor, se obține prin hidroliza la rece a clorurii de benzil:



Substituirea grupei funcționale halogen cu o grupă cian este o reacție prin care se obține lungirea catenei cu un atom de carbon:



Derivații halogenați se utilizează pentru obținerea compușilor nesaturați prin reacții de eliminare. Un procedeu economic de obținere a clorurii de vinil este dehidroclorurarea termică (la $470-480^\circ\text{C}$) a 1,2-dicloroetanului (reacție de eliminare), urmată de polimerizare.



Clorura de vinil se folosește în cantități mari pentru obținerea policlorurii de vinil (PVC), polimer cu largi utilizări practice.

Derivații clorurați lichizi sunt buni solvenți: tetraclorura de carbon (CCl_4) se utilizează în industria cauciucului, a grăsimilor, a rășinilor și în curățătoarele chimice; deoarece este o substanță necombustibilă, se folosește la umplerea stingătoarelor de incendiu.

Derivații policlorurați se folosesc ca insecticide: hexaclorobutadiena ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}-\text{CCl}=\text{CCl}_2$) se utilizează pentru combaterea paraziților viței de vie; un izomer al hexaclorociclohexanului (HCH), insecticid puternic, este cunoscut sub numele de „lindan”.

Cloroformul (CHCl_3) este solvent pentru grăsimi, rășini și sulf. A fost primul compus organic utilizat ca narcotic (1848). Sub influența luminii și a umezelii se oxidează cu formarea fosgenului (COCl_2), gaz foarte toxic. Clorura de etil ($\text{C}_2\text{H}_5-\text{Cl}$), cunoscută sub numele de kelen, se folosește ca anestezic.

Până nu demult toate țările utilizau pe scară extinsă insecticidul D.D.T. (*p,p'*-dicloro-difeniltricloroetan, $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}(\text{CCl}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$). La ora actuală, folosirea lui la fel ca și a altor insecticide organoclorice este limitată; datorită marii lor stabilități nu sunt biodegradabile. Insecticidele cu clor utilizate imprudent pot fi dăunătoare pentru insecte utile, animale și oameni.

Dintre **derivații bromurați**, bromometanul, CH_3Br , se utilizează ca insecticid fumigen, pentru a împiedica dezvoltarea unor insecte în sol și pentru a proteja culturile de tomate și cartofi.

Folosirea CH_3Br trebuie făcută cu precauție, deoarece este toxic pentru om (limita tolerată de CH_3Br în aer este de 0,002%).

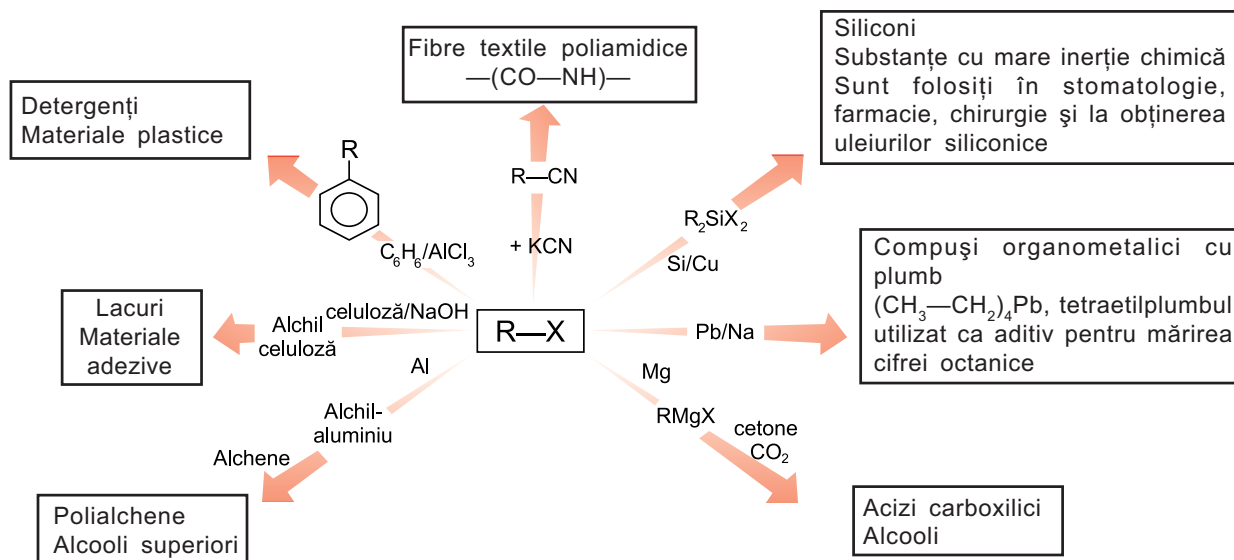
Derivații fluorurați se deosebesc de ceilalți derivați halogenați atât prin metodele lor de obținere, cât și prin proprietățile lor.

Tetrafluoroetena este un gaz incolor, utilizat pentru obținerea unor polimeri prin reacții de polimerizare. Structura macromoleculei este filiformă, de tipul $-(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_n-$, cu rezistență și stabilitate termică ridicate și cunoscută sub numele de *teflon*. Se folosește la obținerea vaselor de laborator, la acoperirea vaselor metalice menajere, a garniturilor robineților industriali.

Teflonul se descompune la temperaturi ridicate (peste 450°C) și la acțiunea unor agenți chimici, chiar până la fluor elementar.

Compușii halogenați sunt utilizați în domenii variate ale vieții, în industrie, în agricultură și în medicină.

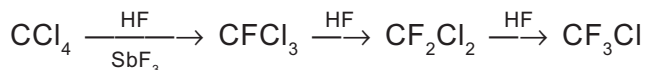
Câteva utilizări ale derivaților halogenați sunt redată de schema următoare:



Freonul - un gaz nociv atmosferei

Sub denumirea de freoni sunt cuprinși produșii fluoroclorurați ai alcanilor inferiori, în special ai metanului și etanului.

Se obțin prin acțiunea acidului fluorhidric asupra derivaților clorurați respectivi:



Sunt substanțe gazoase, foarte stabile, netoxice și corosive.

Folosite la prepararea aerosolilor ca spray și ca agenți frigorifici de valoare ridicată s-a constatat pe baza studiilor din ultimii 30 de ani că freonii au o influență negativă asupra stratului de ozon (deteriorare).

În straturile superioare ale atmosferei, ozonul se găsește în cantități foarte mici, dar are un rol fundamental pentru viața pe Pământ. Dacă tot ozonul din atmosferă ar fi comprimat la presiunea de la suprafața Pământului, stratul ar fi de numai 3 mm grosime. Ozonul se formează în stratosferă prin descompunerea moleculelor de oxigen sub acțiunea radiațiilor ultraviolete emise de Soare. Atomii de oxigen liberi reacționează cu oxigenul molecular și se formează molecule de ozon (O_3).

Radiațiile ultraviolete, provenite de la Soare, sunt periculoase pentru celulele organismelor vii. Stratul de ozon absoarbe aceste radiații, protejându-le, funcționând ca un filtru natural.

Substanțele de tipul freonilor (CFC) ajunse în atmosferă sunt transportate de curenții de aer și se descompun sub acțiunea ozonului, cu formarea unor atomi liberi (Cl). Fiecare moleculă de ozon consumată produce un atom liber de clor, care poate distruge altă moleculă de ozon cu producerea unor reacții în lanț:



Un alt aspect dăunător legat de prezența CFC în atmosferă este efectul de seră.

Solul primește de la Soare o *cantitate de energie* pe care o trimite la rândul său în spațiu sub formă de radiații din domeniul infraroșu. Aceste radiații sunt absorbite de CO_2 , CH_4 , O_3 , CFC (cca 24%) și contribuie la apariția efectului de seră.

Experții au calculat că încălzirea planetei va fi de $0,5^\circ\text{C}$ pe deceniu, ceea ce va face ca la sfârșitul secolului nostru ea să fie mai mare de 3°C .

Consecințele unui fapt, în aparență minor, sunt considerabile pentru viitorul planetei și asistăm deja la ele:

- creșterea nivelului mărilor;
- modificarea salinității oceanului planetar;
- topirea ghețarilor;
- mari perturbări climatice etc.

Lectură

Toxicitatea compușilor clorurați ai fenolului

În zilele noastre se prepară și se folosesc peste 15000 de compuși organici halogenați, dintre care cei clorurați dețin supremația, având multiple utilizări.

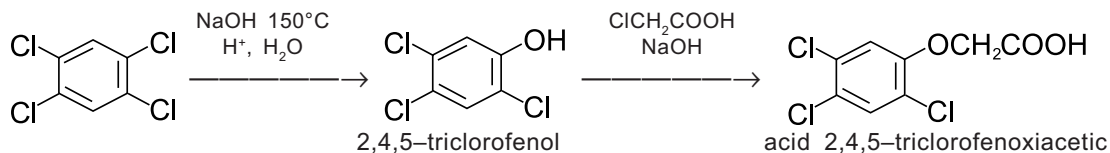
Un inconvenient major al preparării și folosirii derivaților halogenați este acțiunea lor puternic poluantă pentru mediu și viețuitoare.

Insecticide cum este DDT-ul și lindanul (hexaclorociclohexan) produc grave dereglări ale sistemului endocrin la om și animale.

Problema depoluării și a decontaminării aerului, apelor și solului este una dintre preocupările majore ale oamenilor de știință.

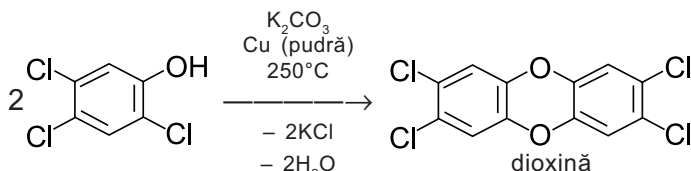
În categoria substanțelor cu o toxicitate ridicată se înscriu și *clorofenolii*.

2,4,5–triclorofenolul este materia primă din care se obține acidul 2,4,5–triclorofenoxiacetic:



Folosit ca un eficient ierbicid, în timp, s-a constatat că acesta este un produs iritant și toxic.

În anumite condiții se poate transforma într-o substanță cunoscută sub numele de *dioxină*, substanță de 500 de ori mai toxică decât stricnina și de 100000 de ori decât cianura de sodiu.



Dioxina provoacă malformații ale fătului (embrion) și este cancerigenă pentru om. În concentrații mici provoacă grave erupții cutanate (cloroacnee).

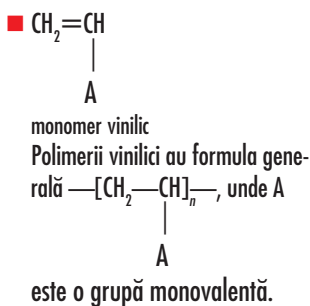
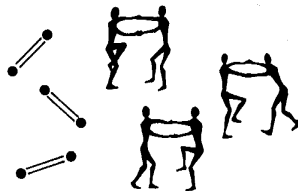
Ca și la alți fenoli clorurați, se cunoaște acțiunea toxică a 2,3,4,5,6–pentaclorofenolului, un fungicid. Hexaclorofenul – folosit ca germicid (împotriva germenilor) – era încorporat în săpun și produse cosmetice.

În prezent fabricarea și folosirea acestor compuși este limitată sau chiar interzisă.

Reține!

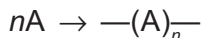
Reacția de polimerizare

- Un polimer este o macromoleculă rezultată prin repetarea unei unități structurale numită monomer.

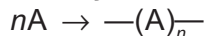


- Polimerii care au proprietăți elastice, sunt *elastomerii*. Elasticitatea este proprietatea unei substanțe de a suferi alungiri sub acțiunea unor forțe relativ slabe și de a reveni la dimensiunile inițiale la încetarea aplicării forței.

- Reacția de polimerizare este reacția la care participă un singur tip de monomer.



Reacția de polimerizare reprezintă un proces de adădire repetată (poliadădire) a moleculelor aceluiasi compus nesaturat:



unde: A este monomer; $-(A)_n-$ – polimer; n – grad de polimerizare.

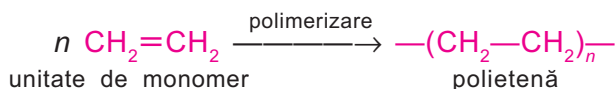
În funcție de valoarea gradului de polimerizare se disting:

- polimeri inferiori, în care n are valori mici, 2, 3, 4 (dimeri, trimeri, tetrameri);
- polimeri înalți, în care n are valori foarte mari (câteva sute sau chiar mii).

Polimerii înalți sunt formați din molecule uriașe, numite macromolecule (de exemplu, cauciucul).

Polimerii care rezultă printr-o reacție de adădire repetată se numesc și *polimeri de adădire*.

Cel mai simplu polimer cunoscut este polietena, care se formează prin adădire repetată a mai multor molecule de etenă.



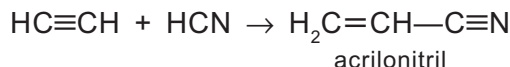
Etena joacă un rol fundamental în industria polimerilor. Producția mondială de polietenă depășește 15 mil. t/an. Principala sursă de etenă o reprezintă prelucrarea petrolului (reacția de piroliză și cracare a alcanilor).



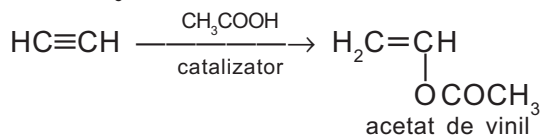
- Prepară etena prin reacțiile de descompunere termică ale butanului și pentanului.

Majoritatea monomerilor vinilici se prepară din acetilenă ($\text{HC}\equiv\text{CH}$), prin reacții de adădire.

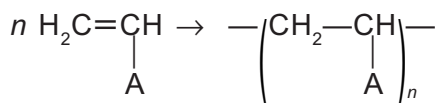
De exemplu, prin reacția acetilenei cu HCN se obține acrilonitrilul:



Prin reacția cu CH_3COOH se obține acetatul de vinil:



Cei mai utilizați monomeri sunt cei care conțin în moleculă un radical vinil: $\text{CH}_2=\text{CH}-$. Aceștia sunt cunoscuți sub denumirea de monomeri vinilici:

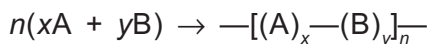


Prođușii de polimerizare sunt, în general, solizi. Unii sunt termoplastici, alții termorezistenți. Reacția de polimerizare a monomerilor vinilici se realizează prin intermediari de tip radicalic și are loc o reacție înlănțuită. Se formează dimeri, trimeri, oligomeri și în final polimeri. Obținerea policlorurii de vinil urmează acest tip de reacție cu precizarea că aceasta este regioselectivă.

Numele monomerului	Formula monomerului	Polimer	Numele polimerului
etenă	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$	polietenă (polietilenă)
propenă	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	$-(\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3)_n-$	polipropenă
clorură de vinil	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$	$-(\text{CH}_2-\text{CH}-\text{Cl})_n-$	policlorură de vinil
acetat de vinil	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OCOCH}_3$	$-(\text{CH}_2-\text{CH}-\text{OCOCH}_3)_n-$	poliacetat de vinil
stiren	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	$-(\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5)_n-$	polistiren
acrilonitril	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$	$-(\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CN})_n-$	poliacrilonitril (PNA)
tetrafluoroetenă	$\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$	$-(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_n-$	teflon
izobutenă	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	$-(\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2)_n-$	poliizobutenă (elastol)
2-metilpropanoat de metil (metacrilat de metil)	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_3$	$-(\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3))_n-$	polimetacrilat de metil (plexiglas)

**Vrei să știi
mai mult?**

Dacă în procesul de polimerizare participă monomeri diferiți, procesul se numește *copolimerizare*. Reacția de copolimerizare poate fi reprezentată astfel:

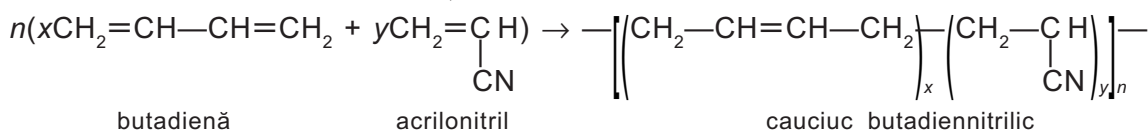


unde A și B sunt monomeri, iar x și y reprezintă numărul de unități din fiecare monomer.

Reacția de copolimerizare are largi aplicații în industria cauciucului.

De exemplu, butadiena se copolimerizează cu monomerii vinilici:

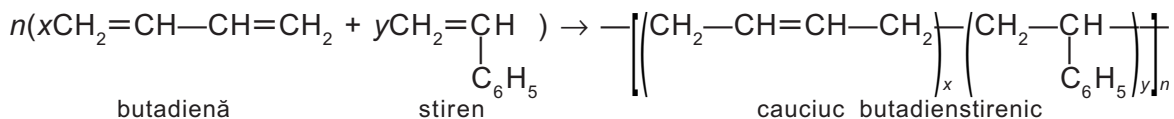
acrilonitril ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CN}$), stiren ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$) etc., reacție în urma căreia se formează copolimeri vinilici cunoscuți sub numele de cauciucuri sintetice.



Reține!

■ Reacția de copolimerizare este reacția la care participă două sau mai multe tipuri de monomeri în aceeași proporție sau în proporții diferite.





Alternarea resturilor de monomeri în polimer este întâmplătoare.

Importanța polimerilor

Polițetena, substanță albă, transparentă, flexibilă, rezistentă la agenți chimici, cu rezistență mecanică și electrică mare, se utilizează sub formă de folii sau saci. De asemenea, se utilizează la obținerea vaselor de laborator, a jucăriilor și în practica farmaceutică.

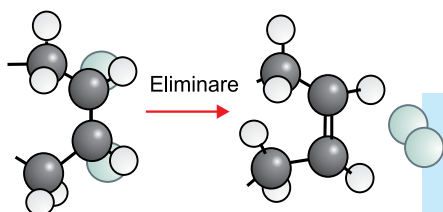
Polipropilena, pe lângă utilizările asemănătoare cu ale polietilenei, poate fi filată (se trage în fire). Se mai folosește pentru obținerea de seringi, cutii pentru ambalaje, flacoane.

Policlorura de vinil (PVC) are duritate mare, proprietate ce o face utilizabilă pentru producerea de țevi, tuburi și tâmplărie termopan. Se utilizează și în marochinărie pentru obținerea imitațiilor de piele și a izolatoarelor electrice.

Poliacrilonitrilul prezintă stabilitate termică ridicată și rezistență mare la lumină. Se utilizează sub formă de fibre care înlocuiesc mai ales lână. Lâna sintetică românească (melana) este un copolimer al acrilonitrilului cu acetatul de vinil.

Poliacetatul de vinil este un polimer incolor, transparent care se îmbibă cu apă și este atacat de acizi și baze. Deoarece are o temperatură de înmuiere scăzută, polimerul nu se folosește ca masă plastică, ci în industria de lacuri și vopsele, la zugrăveli (vinarom).

Polimetacrilatul de metil, fiind un polimer cu o temperatură de topire ridicată, transparent, rezistent, se folosește sub denumirea de sticlă plexi (sticlă organică).

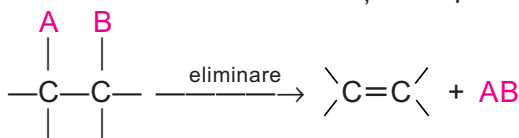


■ Modelarea reacției de eliminare.

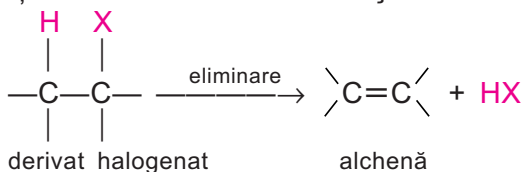
2.3. Reacția de eliminare

Reacția chimică care decurge cu formarea unei legături multiple, prin eliminarea intramoleculară din pozițiile vecine a două fragmente (A și B) se numește reacție de eliminare.

O astfel de reacție se poate reprezenta prin schema:

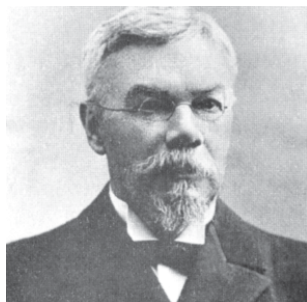
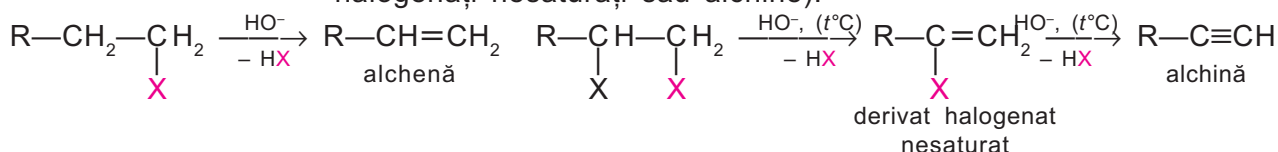


Dacă A este un atom de hidrogen și B un atom de halogen, reacția de eliminare se numește *dehidrohalogenare*.



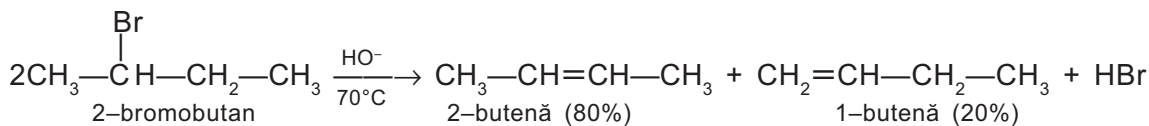
Dehidrohalogenarea 2-bromobutanului

Derivații halogenați dau ușor reacții de eliminare în mediu bazic, în urma cărora rezultă compuși cu legături multiple (alchene, derivați halogenați nesaturați sau alchine).

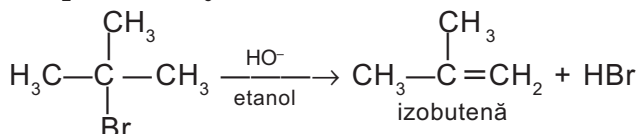


■ A. Zaitsev (1841–1920), profesor la Universitatea din Kiev. A stabilit regula care îi poartă numele legată de modul în care decurge reacția de eliminare (se formează alchena cea mai substituată).

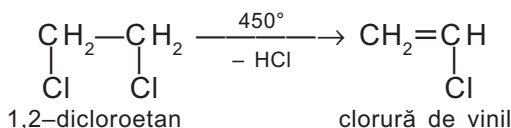
Eliminarea este *regioselectivă*: hidracidul eliminat este format din atomul de halogen și un atom de hidrogen de la atomul de carbon învecinat cel mai substituit – *regula lui Zaițev*.



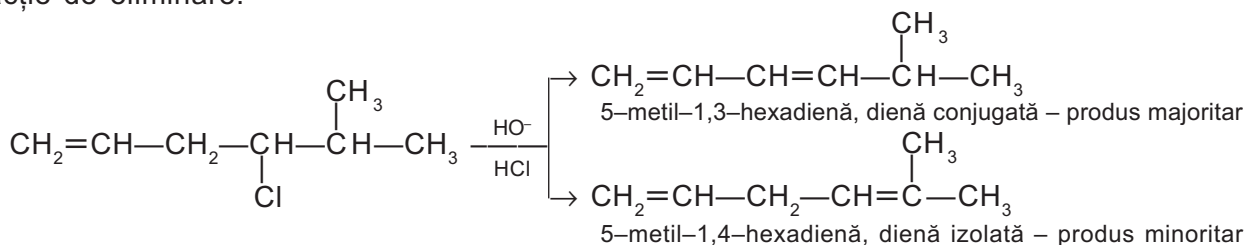
Cu cât derivatul halogenat este mai substituit la atomul de carbon ce poartă atomul de halogen cu atât reacția de eliminare se produce mai ușor:



Prin eliminarea unui mol de hidracid dintr-un derivat dihalogenat vicinal se obțin derivați halogenați nesaturați. Metoda este utilizată pentru obținerea clorurii de vinil, monomer folosit în industria maselor plastice.

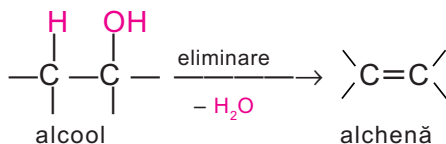


Uneori regula lui Zaițev nu se respectă, de exemplu, în următoarea reacție de eliminare:



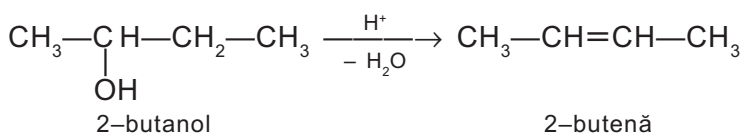
Deshidratarea 2-butanolului

Eliminarea apei din alcooli se numește *deshidratare* și are loc în prezența H_2SO_4 concentrat.



Reacția este folosită ca metodă de obținere a alchenelor.

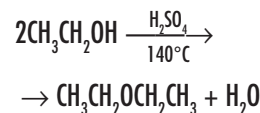
Eliminarea apei din alcooli respectă regula lui Zaițev; se efectuează prin încălzire cu un acid tare (H_2SO_4 , H_3PO_4). De exemplu:



La reacția de eliminare pot participa alcooli primari, secundari sau terțiari. Alcoolii terțiari se deshidratează cel mai ușor, după care urmează cei secundari; alcoolii primari sunt cei mai stabili.

Reține!

- Reacțiile de eliminare pot fi considerate ca reacții inverse ale unor reacții de adiție.
 - Reacția de deshidratare este o reacție de eliminare intramoleculară.
- În funcție de temperatură, poate decurge și ca o reacție de eliminare intermoleculară (eterificare).



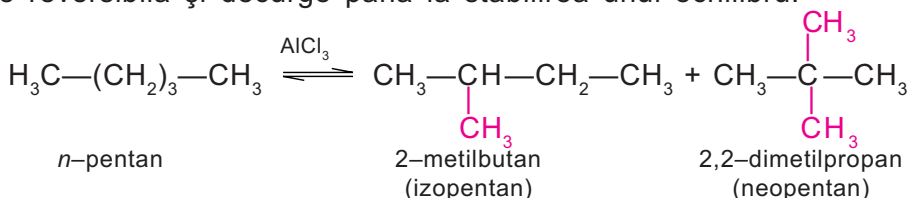
2.4. Reacția de traspoziție

Reacțiile de traspoziție sunt reacții care se desfășoară prin schimbarea poziției unor atomi sau a unei grupe de atomi într-o moleculă.

Reacțiile de izomerizare ale alcanilor sau alchenelor, când sunt încălzite în prezență de catalizatori, sunt reacții de traspoziție. Transpozițiile pot avea loc în sisteme saturate, nesaturate sau aromatice.

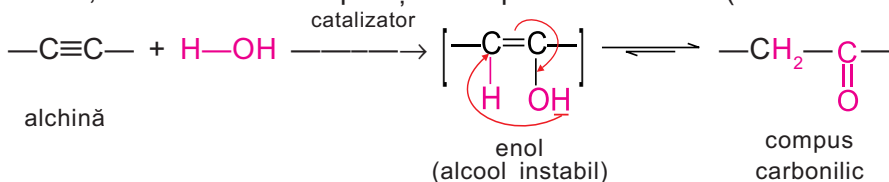
Izomerizarea *n*-pentanului

Clorura și bromura de aluminiu, la temperatura de 50–100°C provoacă o reacție de izomerizare a hidrocarburilor saturate. Reacția este reversibilă și decurge până la stabilirea unui echilibru.

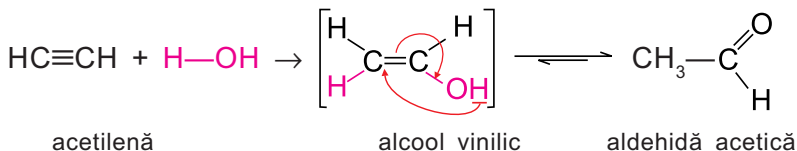


La echilibru amestecul de reacție conține: *n*-pentan, izopentan și neopentan.

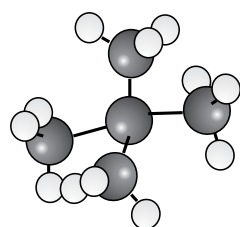
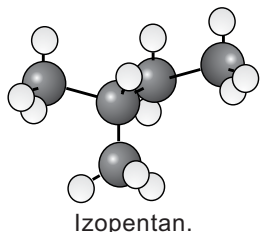
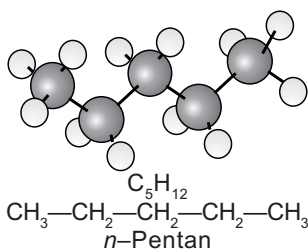
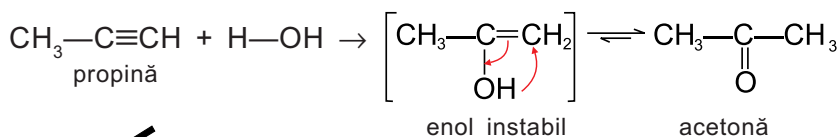
Adiția apei la alchine conduce la formarea unui enol în prima etapă. Acesta este instabil și se transformă spontan într-un compus carbonilic, deci este o traspoziție de tip enol-aldehidă (sau cetonă):



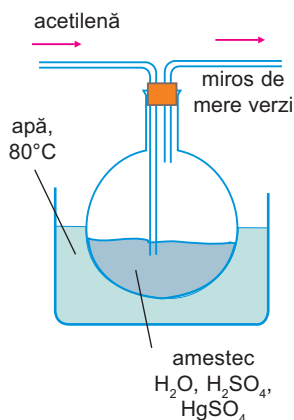
La trecerea acetilenei printr-o soluție diluată de acid sulfuric, care conține ioni Hg^{2+} , aceasta adăunează o moleculă de apă (reacția *Kucarov*); într-o primă etapă se obține alcoolul vinilic, care este instabil și se transformă în acetaldehidă (compus carbonilic), prin migrarea unui atom de hidrogen de la grupa —OH. Acest fenomen de traspoziție este cunoscut sub numele de *tautomerie*.



Adiția apei la omologii superiori ai acetilenei are loc conform regulii lui Markovnikov și conduce la formarea de cetone.

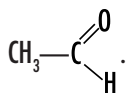


■ Modele ale izomerilor pentanului.



■ Prin reacția de adiție a apei la acetilenă se obține acetaldehidă. Acetaldehidă este un produs important al industriei chimice; se folosește la obținerea coloranților, a medicamentelor, a produselor sintetice.

■ Toți termenii seriei alchinelor formează în reacție cu apa cetone, în afară de acetilenă, care formează aldehidă acetică,



■ Scrie produșii de izomerizare ai *n*-hexanului.

■ Scrie ecuațiile reacțiilor de adiție ale apei la izomerii de poziție ai butinei.

Alcanii – carburanți

Carburanții sunt produse petroliere lichide utilizate pentru ardere în sisteme închise, denumite motoare cu ardere internă, cu scopul de a obține *energie mecanică* sub cele mai diferite forme.

Prin reacția de transpoziție se obțin carburanți lichizi de calitate superioară.

Motoarele cu explozie folosesc drept combustibil benzinele (amestecuri de hidrocarburi) ale căror vapori se amestecă cu aerul în carburator. Amestecul se introduce în cilindru, unde este comprimat de 6-12 ori. Raportul dintre volumul amestecului înainte de comprimare, V , și după comprimare, v , se numește *raport de compresie*. Cu cât acest raport este mai mare (compresare puternică) cu atât temperatura obținută după explozie este mai mare; puterea motorului va fi mai mare și va lucra mai economic.

La raporturi mai mari de compresie, amestecul se poate autoaprinde în toată masa, înainte ca pistonul să ajungă la capătul cursei; are loc o detonație. În acest caz, pistonul este împins de unda de șoc înainte de vreme și va acționa în sens invers asupra arborelui motor (motorul „bate”).

Raporturi mari de compresie se pot realiza în cazul în care benzinele folosite se autoaprind greu. Proprietatea de a suporta compresii mari, fără autoaprindere, o au hidrocarburile ramificate; izooctanul este un exemplu tipic. Hidrocarburile normale detonează ușor; un exemplu în acest sens îl constituie *n*-heptanul.

Pentru a preciza puterea de detonație a unei benzine s-a introdus un indice numeric numit *cifra octanică* (C.O.).

Cifra octanică exprimă procente volumetrice de izooctan (2,2,4-trimetilpentan) dintr-un amestec de izooctan și normal heptan, care are aceeași comportare cu benzina studiată.

Determinarea practică a cifrei octanice a unui carburant oarecare (benzină) se face în motoare standard, prin compararea arderii lui cu a unui amestec de izooctan (C.O. = 100) și normal heptan (C.O. = 0).

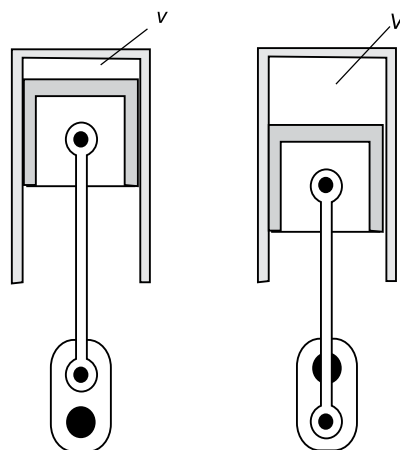
O cifră octanică ridicată indică existența unei proporții mai mari de izoalcani în carburant și o ardere mai omogenă a amestecului de vapori și aer.

Pentru o bună funcționare, motoarele trebuie să fie alimentate cu benzină de C.O. corespunzătoare raportului lor de compresie.

Carburanții obișnuiți au C.O. cuprinsă între 70 și 100; supercarburanții ajung la cifre octanice mai mari.

C.O. se poate mări prin:

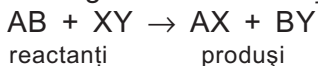
- îmbogățirea benzinei în hidrocarburi ramificate;
- adaos de „antidetonați”: tetraetilplumb ($C_2H_5)_4Pb$ (se adaugă în cantități foarte mici, fiind foarte toxic).



$$R = \frac{V}{v}$$

$R = \frac{V}{v}$	C.O.	Denumirea benzinei
6,5	75	Normal
7 - 7,5	90	Regular
8 - 8,5	98	Premium

- Reacțiile chimice ale substanțelor organice se desfășoară conform schemei generale:



În reacțiile chimice se desfac legăturile din moleculele reactanților și se refac alte legături în moleculele produșilor de reacție.

- Reacțiile la care participă compușii organici sunt în general reversibile, lente și dependente de condițiile de reacție (concentrație, temperatură, solvenți etc.)
- Majoritatea acestor reacții se desfășoară în mai multe etape și în general sunt catalizate.
- Reacțiile în chimia organică se clasifică în: substituție, aditie, eliminare și transpoziție.
- Reacția de substituție este reacția în care un atom sau o grupă de atomi dintr-o moleculă se înlocuiesc cu alt atom sau altă grupă de atomi dintr-o altă moleculă.
- Reacțiile de substituție sunt caracteristice atât sistemelor alifactice, cât și celor aromatice.
- În funcție de natura reactanților, reacțiile de substituție pot fi de: halogenare, nitrare, sulfonare, alchilare.
- Substanțele cu funcțiuni participă la reacții de substituție prin care sunt înlocuite:
 - grupa funcțională (de exemplu, hidroliza derivaților halogenați);
 - o parte a grupei funcționale (de exemplu, reacția de esterificare);
 - unul sau mai mulți atomi de hidrogen din vecinătatea grupei funcționale (de exemplu, substituția alilică).
- Reacția de aditie este reacția în care fragmentele unei molecule (reactant) se fixează la doi atomi învecinați care au aparținut, de obicei, unei legături multiple. Pot avea loc la sisteme nesaturate omogene (>C=C< , $\text{—C}\equiv\text{C—}$) sau etereogene (>C=O , $\text{—C}\equiv\text{N}$).
- Legăturile chimice pot fi scindate parțial sau total în reacții de aditie (aditia la tripla legătură $\text{—C}\equiv\text{C—}$).
- Reacția de aditie depinde atât de polaritatea reactantului, cât și de simetria substanței la care se produce aditia.
- La sistemele nesaturate asimetrice, aditia unui reactant polar este orientată și se desfășoară conform regulii lui Markovnikov; este regioselectivă.
- Reacția de polimerizare este o aditie repetată (poliaditie) în urma căreia se obțin compuși cu masă moleculară mare numiți polimeri de aditie.
- Reacția de copolimerizare este reacția la care participă monomeri diferiți și în care raportul de copolimerizare poate avea diferite valori.
- Reacția de eliminare este reacția de îndepărtare a două fragmente de la atomi de carbon învecinați dintr-o moleculă, cu formarea unei legături multiple (poate fi considerată inversa reacției de aditie).
- Eliminarea, ca și aditia, este regioselectivă și se desfășoară conform regulii lui Zaitsev.
- Fragmentele eliminate dintr-o moleculă pot fi de același fel (eliminare de halogeni) sau diferite (dehidrohalogenare, deshidratare).
- Reacția de transpoziție este reacția în urma căreia unii atomi sau grupe de atomi își schimbă poziția în cadrul aceleiași molecule.
- Transpoziția poate fi considerată ca o rearanjare a catenei de atomi de carbon dintr-o moleculă (reacția de izomerizare).

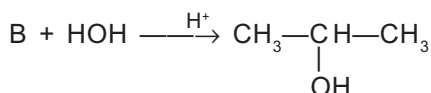
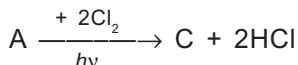
I. Completează spațiile libere din următoarele enunțuri:

1. Reacțiile prin care se scindează legăturile C—H din molecula unui alcan se numesc
2. Reacția de dehidrogenare este o reacție de
3. Prin eliminare de HBr din 2 metil-2-bromobutan rezultă majoritar
4. Adiția apei la izobutenă are loc în prezență de cu formare de
5. Obținerea etilbenzenului prin reacție Friedel-Crafts se face din și în prezența catalizatorului, prin reacție de

II. La următoarele afirmații răspunde cu A (adevărat) sau cu F (fals):

1. Reacția de alchilare a benzenului este o reacție de adiție regioselectivă.
2. Cumenul se obține prin alchilarea benzenului cu propenă sau clorură de izopropil.
3. Reacția de saponificare este reacția de substituție în urma căreia se obțin săpunuri și glicerină.
4. Prin adiția H_2SO_4 la propenă se obține acid izopropilsulfonic.
5. Hidrogenarea parțială a uleiurilor vegetale este o reacție de adiție care se folosește la obținerea margarinei.

III. Alege răspunsul corect.

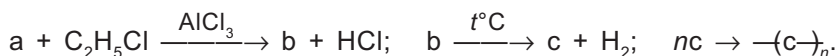


Substanța B din schemă este: a) etenă; b) propenă; c) izobutenă; d) butenă.

2. Hidrocarbura saturată cu masa $M = 86$, care prin monobromurare fotochimică formează patru izomeri, este:
a) *n*-hexan; b) 2,2-dimetilbutan; c) 2-metilpentan; d) 3-metilpentan.
3. Volumul de etenă care se obține din 40 g etanol de concentrație 92%, la un randament de 70% este:
a) 22,4 L; b) 12,5 L; c) 11,2 L; d) 25 L.
4. Prin reacția de polimerizare a etenei se obțin 5 t polimer cu masa 44 800. Știind că randamentul reacției de polimerizare este 60%, masa etenei utilizată și gradul de polimerizare sunt:
a) 8,33 t; $n = 1000$; b) 5,5 t; $n = 1600$; c) 8,33 t; $n = 1600$; d) 7 t; $n = 1200$.
5. Reacția toluenului cu etena în prezența $AlCl_3$ este o reacție de:
a) eliminare; b) adiție; c) substituție la nucleu; d) substituție la catena laterală.

IV. Rezolvă.

1. Se dă schema de reacții:



- a) Identifică substanțele a, b și c din schemă, știind că substanța b este o hidrocarbură care conține 90,56% carbon și are $M = 106$.
- b) Scrie ecuațiile reacțiilor chimice și indică tipul acestora.
- c) Calculează masa de cloroetan necesară pentru a obține 1,2 t compus b, dacă se lucrează cu un randament de 75%.

R. c) $m_{C_2H_5Cl} = 973,58 \text{ kg}$.

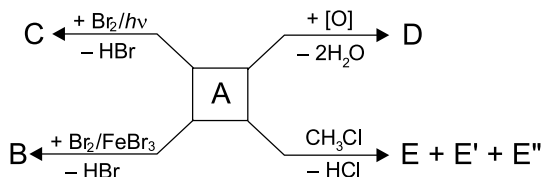
2. Analiza elementală a unui polimer conduce la următorul rezultat: 56,8% clor, 38,4% carbon și restul hidrogen. Identifică unitatea structurală din lanțul polimeric. Indică două metode de obținere a polimerului, folosind ca materii prime etena și acetilena. Stabilește tipurile de reacții utilizate.
3. Alchena A are densitatea față de azot 1,5. Stabilește formulele moleculară și structurală ale acesteia și scrie ecuațiile următoarelor reacții chimice:
a) reacțiile de bromurare în prezența unui reactant polar și nepolar;
b) reacțiile prin care alchena A se transformă în alchina cu același număr de atomi de carbon.

4. În 30 mL soluție KMnO_4 2M acidulată cu H_2SO_4 se introduc 3,5 g alchenă A cu masa moleculară, $M = 70$.

Stabilește structura alchenei A.

Selectează dintre următorii reactanți: H_2 , NH_3 , HCl , H_2O , CH_4 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_3$ pe aceia care reacționează cu alchena A. Scrie și indică tipul reacțiilor care pot avea loc.

5. Substanțele pe care le vei identifica în schema de mai jos au multiple utilizări. Determină aceste substanțe, știind că A este o hidrocarbură aromatică cu un conținut de 8,9% H și are densitatea vaporilor față de aer 3,183, iar C și B se prezintă sub forma a doi izomeri.



Indică utilizările substanțelor A, B, D, E.

Test I

- I. La următoarele afirmații răspunde cu A (adevărat) sau cu F (fals):

1. Reacția de alchilare a benzenului cu propena este o reacție de adiție.
2. Gliceridele sunt esteri ai glicerinei cu acizii grași obținute printr-o reacție de substituție.
3. Reacția propinei cu HCN este o reacție de lungire a catenei, în care se obține un compus cu structură liniară.
4. Copolimerul butadienstirenice care conține 8,65% H are raportul molar de combinare a monomerilor 0,753.

4 × 0,25 p = 1 punct

- II. Alege răspunsul corect.

1. Reacțiile prin care grăsimile se hidrolizează în organism sub influența enzimelor și reacțiile de sinteză ale grăsimilor din acizii grași și glicerină sunt reacții de:
 - a) transpoziție; b) substituție; c) alchilare; d) acilare.
2. Masa de iod care se fixează la 100 g substanță grasă caracterizează gradul de nesaturare a unei grăsimi și se numește indice de iod. Dacă 20 g grăsime reacționează cu 36 g iod de puritate 80%, indicele de iod și tipul reacției prin care se determină acestea sunt:
 - a) 360, eliminare; b) 144, adiție; c) 288, halogenare; d) 144, transpoziție.
3. Prin încălzirea hexanului în prezența AlCl_3 se obține un amestec format din (trei/cinci) izomeri prin reacția de:
 - a) transpoziție; b) descompunere termică; c) alchilare; d) dehidrogenare.
4. Polimerii vinilici se obțin în general din:
 - a) clorură de vinil; b) 1,1-dicloroetan; c) monomeri vinilici; d) acetilenă și sunt (saturați/nesaturați).

4 × 0,5 p = 2 p

- III. Scrie ecuațiile reacțiilor care corespund următoarelor transformări și indică tipul reacțiilor. (Poți folosi orice reactiv anorganic.)

1. C_6H_6 și $\text{CH}_4 \rightarrow \text{TNT}$
2. $\text{A} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{B} \xrightarrow[\text{HO}^-]{- 2\text{HBr}} \text{C} \xrightarrow{+ \text{HCN}} \text{D} \rightarrow \text{poliacrilonitril}$
3. $\text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{glicerină}$.
4. $\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{acetat de etil}$.

4 × 1 p = 4 p

- IV. Rezolvă.

Un autoturism consumă 12 L pe oră benzină cu C.O. 80 și merge opt ore pe zi. Determină:

- a) relația structurală între componentele benzinei;
- b) masa medie a componențelor benzinei în stare gazoasă;

c) volumul de gaze (c.n.) care se degajă în atmosferă, într-o zi de lucru, dacă densitatea benzinei este $0,82 \text{ g/cm}^3$.

$$9 p + 1 p \text{ din oficiu} = 10 p$$

Test 2

I. La următoarele afirmații răspunde cu A (adevărat) sau cu F (fals):

1. Clorurarea catalitică a acidului benzoic se desfășoară la nucleu în pozițiile *orto* și *para*.
2. Saponificarea este reacția de hidroliză în care substratul este o grăsime, iar reactantul KOH.
3. Iodura de *terț*-butil se obține în reacția dintre izobutenă și HI, în urma unei reacții orientate.
4. Prin încălzirea a 2 moli alcool etilic în prezență de H_2SO_4 conc. se obține 1 mol dietileter, printr-o reacție de eliminare intermoleculară.

$$4 \times 0,25 \text{ p} = 1 \text{ p}$$

II. Alege răspunsul corect.

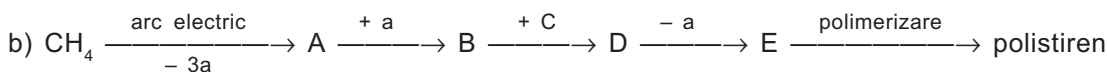
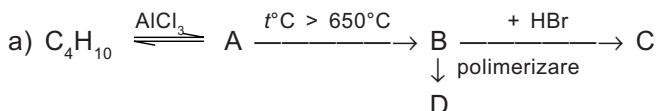
1. Ordinea reacțiilor prin care se obține acetaldehidă din acetilenă și apă este:
a) adiție, eliminare; b) alchilare, dehidrogenare; c) hidroliză, oxidare; d) adiție, transpoziție.
2. Hidrocarbura aromatică mononucleară din care 46,8 g reacționează cu 108 g amestec sulfonitric cu un conținut de 65% H_2SO_4 și formează un derivat monosubstituit este:
a) toluenul; b) benzenul; c) xilenul; d) naftalina.
3. Adiția HCl la propină este orientată:
a) în prima etapă; b) la atomul de carbon saturat; c) în ambele etape;
d) în prima etapă orientată și în a doua neorientată.

$$4 \times 0,25 \text{ p} = 2 \text{ p}$$

4. Din amestecul format din alcool *terț*-butilic, alcool *sec*-butilic și alcool *n*-butilic cel mai ușor se dehidrogenează:
a) alcoolul *sec*-butilic; b) alcoolul *terț*-butilic; c) alcoolul *n*-butilic; d) niciunul.

$$4 \times 0,5 p = 2 p$$

III. Scrie ecuațiile reacțiilor care corespund următoarelor transformări și indică tipul reacțiilor. (Poți folosi orice reactiv anorganic.)


$$2 \times 1 p = 2 p$$

IV. Rezolvă.

Hidrocarbura saturată A care prin monoclorurare formează un singur izomer monosubstituit are raportul de masă C : H = 5 : 1.

- a) Determină formula moleculară a hidrocarburii.
b) Scrie ecuația reacției de izomerizare a hidrocarburii A și stabilește denumirile izomerilor posibili.
c) Care dintre izomeri pot participa la reacții de eliminare și care sunt produși de reacție?
d) Calculează volumul de clor (c.n.) necesar obținerii compusului diclorurat în condiții fotochimice, dacă se folosesc 28 g compus A.

$$9 p + 1 p \text{ din oficiu} = 10 p$$

Test 3

I. La următoarele afirmații răspunde cu A (adevărat) sau cu F (fals):

1. Prin clorurarea catalitică a toluenului în raport molar 1 : 3 are loc substituirea a trei atomi de hidrogen la catena laterală.
2. Nitrarea acidului benzoic se realizează în poziția *meta*, deoarece grupa —COOH este un substituent de ordinul II.
3. Aditia HBr la 2-butenă se produce conform regulii lui Markovnikov cu conservarea scheletului moleculei.
4. Radicalii monovalenți ai izoalcanilor cu $M = 72$ sunt în număr de 8.

$$4 \times 0,25 \text{ p} = 1 \text{ p}$$

II. Alege răspunsul corect.

1. Una dintre metodele de obținere ale etenei se bazează pe eliminarea apei din etanol și se numește reacție de:
a) deshidratare; b) dehidrogenare; c) oxidare; d) hidroliză.
2. Reacțiile de aditie la nucleul aromatic decurg în condiții:
a) blânde; b) orientate; c) energice; d) în mediu acid.
3. Ordinea reacțiilor prin care se obține acid *o*-nitrobenzoic din benzen este:
a) alchilare-nitrare-oxidare; b) nitrare-alchilare-oxidare;
c) oxidare-alchilare-nitrare; d) alchilare-oxidare-nitrare.
4. Prin polimerizarea stirenului se obțin 2080 kg polistiren. Volumul de C_6H_6 cu $\rho = 0,88 \text{ kg/L}$ și la $\eta = 80\%$ necesar obținerii monomerului este:
a) 2500 L; b) 2415,8 L; c) 2215,9 L; d) 1215,9 L.

$$4 \times 0,5 \text{ p} = 2 \text{ p}$$

III. Hidrocarbura ramificată A cu $M = 68$ și care conține 88,235% C reacționează cu următoarele substanțe: H_2 , HCl, HOH, reactiv Tollens și HCN. Identifică hidrocarbura A, scrie ecuațiile reacțiilor chimice și indică tipul acestora.

$$2 \text{ p}$$

IV. Rezolvă.

- La copolimerizarea a 140 moli amestec stiren cu butadienă aflați în raport molar 2 : 5 la sfârșitul reacției rămân necopolimerizați 10 moli stiren. Dacă raportul de copolimerizare în copolimer este 1 : 3, stabilește:
- a) masa de copolimer obținută;
 - b) volumul de butadienă măsurat în c.n. rămas nereacționat;
 - c) masa de CH_4 de puritate 80%, folosit ca unică sursă de substanță organică, necesară teoretic obținerii cantității de stiren reacționat.

$$4 \text{ p}$$

$$9 \text{ p} + 1 \text{ p din oficiu} = 10 \text{ p}$$

3 Izomerie optică

Substanțele cu aceeași formulă moleculară, dar cu formule structurale diferite, care determină proprietăți fizice și chimice specifice, se numesc izomeri.

Formulele structurale ale izomerilor se deosebesc prin:

- ordinea de legare a atomilor în moleculă;
- natura legăturilor între atomi;
- dispoziția atomilor în spațiu.

În funcție de aceste caracteristici, izomerii se pot clasifica în: *izomeri de constituție (structură)* și *stereoizomeri*.

Izomerii de structură sunt: de catenă, de poziție și de funcțiune.

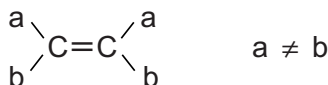
Se cunosc două tipuri de stereoizomeri:

Izomeri de conformație (neseparabili). Prin conformația unei molecule se înțelege dispoziția relativă a atomilor în spațiu. Două conformații rezultă una din cealaltă prin rotirea în jurul legăturii simple carbon—carbon.

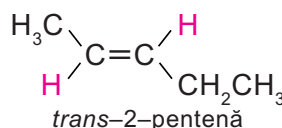
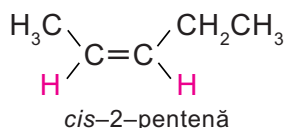
Izomeri de configurație (separabili). Prin configurație se înțelege dispoziția rigidă a atomilor în spațiu și față de planul legăturii π sau al unui ciclu saturat (*izomeri geometrici sau diastereoizomeri*).

Aminteste-ți!

■ Existența izomerilor geometrici este consecința blocării rotației libere a atomilor legați prin legătură dublă $C=C$ sau printr-un ciclu. Condiția apariției izomeriei geometrice este ca substituenții atomilor de carbon legați prin legătură dublă sau ciclu să fie diferiți.

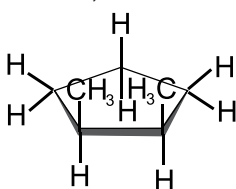


Perechile de substituenți se dispun rigid în spațiu față de planul dublei legături sau față de planul unui ciclu, ceea ce determină apariția izomerilor geometrici *cis-trans*.

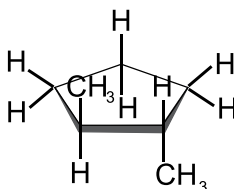


Distanțele interatomice ale atomilor legați de atomi de carbon ai dublei legături sunt diferiți (izomeri de distanță).

1,2-Dimetilciclopentanul prezintă izomerie geometrică *cis-trans* prin blocarea rotației libere față de planul ciclului.



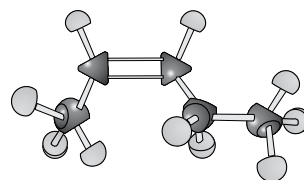
cis-1,2-dimetilciclopentan



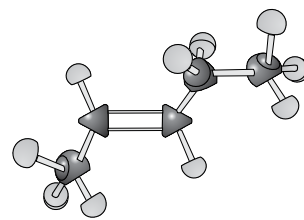
trans-1,2-dimetilciclopentan

Reține!

- Compușii organici cu aceeași formulă moleculară, dar care se deosebesc prin dispoziția atomilor în spațiu sunt stereoizomeri (grec. *stereos* – solid în spațiu).



cis-2-pentenă

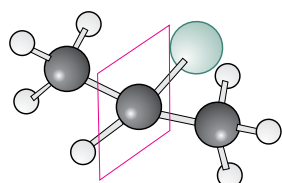


trans-2-pentenă

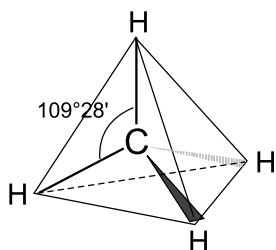
- Modelul izomerilor geometrici ai 2-pentenei.

Rezolvă și învată!

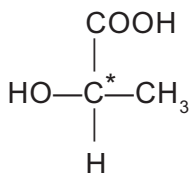
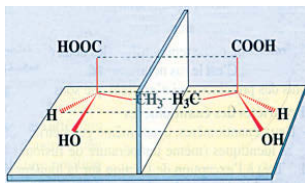
- Precizează care dintre următorii compuși prezintă izomeri geometrici:
- 2-metil-3-heptenă;
 - 3-metil-1-butenă;
 - 1,4-buten-2-diol?



■ Modelul moleculei 2-cloropropanului prezintă un plan de simetrie.



■ Structura tetraedică a moleculei metanului.
Reprezentarea legăturilor în spațiu:
— legături covalente în planul figurii;
▴ legătură orientată în fața planului figurii;
▬ legătură orientată în spatele planului figurii.



■ Acid lactic.

Ați încercat vreodată, privindu-vă în oglindă, să strângeți mâna partenerului din imagine? Dacă ați întins mâna dreaptă, partenerul din imagine v-a întins mâna stângă. Dacă încercați să vă puneți mânușa mâinii stângi pe mâna dreaptă sau să vă inversați pantofii, veți constata că nu este posibil.

Aceste observații duc la concluzia că mâinile unui om, mânușile și pantofii nu sunt interschimbabile sau nu sunt *superpozabile*.

Studiul structurii substanțelor organice a dus la concluzia că numeroase molecule nu se pot suprapune imaginii lor în oglindă, nu sunt superpozabile.

Proprietatea unui obiect de a nu fi superpozabil imaginii sale în oglindă se numește *chiralitate* (grec. *kheir* – mână).

Chiralitatea unei molecule este determinată de absența oricărui element de simetrie (centru, axă, plan).

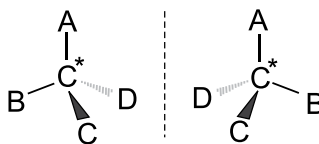
O structură (o moleculă sau un obiect), care se suprapune imaginii sale în oglindă, este *achirală*.

De exemplu, molecula 2-cloropropanului posedă un plan de simetrie, este deci o moleculă achirală.

Atomul de carbon legat de patru atomi sau grupe de atomi diferite este un atom de carbon asimetric; se notează C^* .

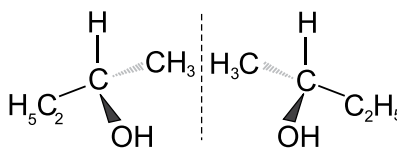
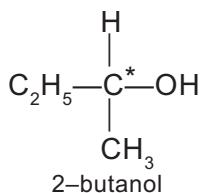
Moleculele care conțin în structura lor cel puțin un atom de carbon asimetric sunt molecule chirale (asimetrice).

Un compus organic care posedă un atom de carbon asimetric poate exista sub două forme: obiect – imagine în oglindă.

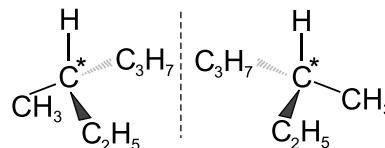
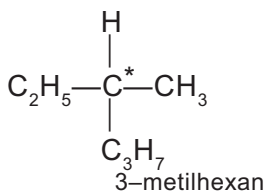


De exemplu:

– în molecula 2-butanului, atomul de carbon la care este legată grupa $-\text{OH}$ este asimetric:



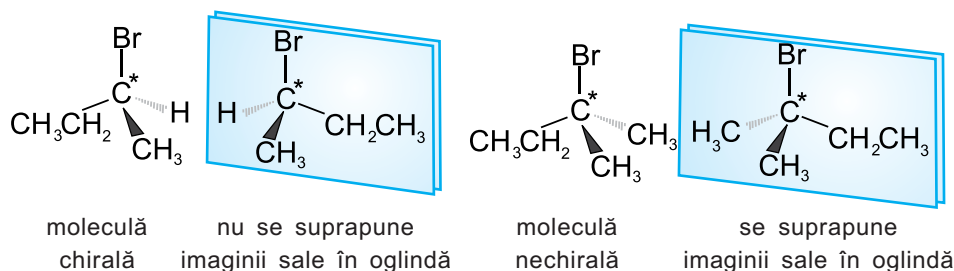
Prima hidrocarbură saturată care conține un atom de carbon asimetric este un izomer al heptanului:



Acidul lactic (substanță care apare și în procesul de fermentație a laptelui) conține un atom de carbon asimetric și are ca imagine în oglindă acidul sarcosolic, responsabil de apariția crampelor musculare.

Moleculele care posedă un atom de carbon asimetric și stabilesc relația de nesuperpozabilitate cu imaginea lor în oglindă se numesc *enantiomeri* (grec. *enantio* – opuse) sau antipodii optici.

Enantiomeria este relația care se stabilește între doi stereoizomeri de configurație și este rezultatul nesuperpozabilității obiect–imagine în oglindă.



Enantiomerii sunt stereoizomeri.

Majoritatea proprietăților fizice și chimice ale enantiomerilor sunt identice, în afară de comportarea lor față de planul luminii polarizate.

Aminteste-ți!

■ Lumina polarizată este un fascicul de unde electromagnetice; vectorii acestuia, electric și magnetic, oscilează fiecare într-un singur plan, perpendicular unul pe altul.

Proprietatea unor substanțe de a roti planul luminii polarizate atunci când sunt străbătute de aceasta se numește *activitate optică*. Substanțele care posedă activitate optică se numesc *substanțe optice active*.

Activitatea optică a unei substanțe se măsoară prin *rotația specifică*, $[\alpha]$, care reprezintă unghiul de rotire a planului luminii polarizate la trecerea prin soluția respectivei substanțe.

$$[\alpha] = \frac{100\alpha}{l \cdot c},$$

unde: α este valoarea unghiului cu care este rotită lumina polarizată;
 l – lungimea stratului de soluție străbătut (dm);
 c – concentrația soluției (g/100 cm³).

Deoarece existența enantiomerilor se pune în evidență prin metode optice, cei doi enantiomeri se numesc *izomeri optici* sau antipodi optici.

Enantiomerul care rotește planul luminii polarizate în sensul acelor de ceasornic, spre dreapta, cu un unghi α , este numit *dextrogir* și se notează cu *D* (lat. *dexter* – drept) sau (+), iar cel care rotește planul luminii polarizate, în sens opus acelor de ceasornic, spre stânga, cu același unghi α , este numit *levogir* și se notează cu *L* (lat. *laevus* – stâng) sau (–).

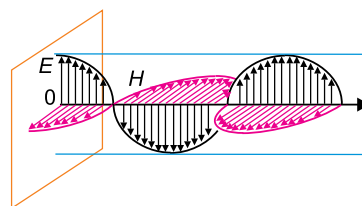
Sensul de rotire al planului luminii polarizate se stabilește, experimental, cu ajutorul unui aparat numit polarimetru.

Amestecul echimolecular a doi enantiomeri, la care rotațiile individuale ale planului luminii polarizate se compensează, se numește *amestec racemic*; el este optic inactiv prin compensare externă, intermoleculară, și se notează cu $\pm$.

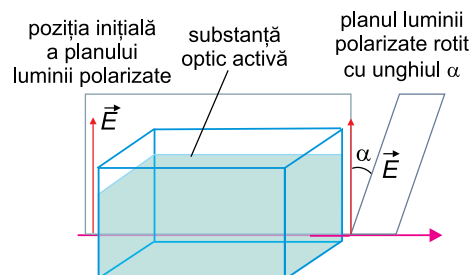
Moleculele care prezintă n atomi de carbon asimetrici (stereocentre



Louis Pasteur (1822–1895), savant de origine franceză, primul care a stabilit relația dintre activitatea optică și chiralitate.



■ Lumină polarizată.

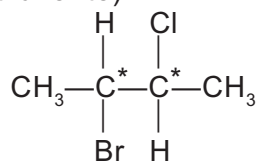


■ Schița de principiu a unui polarimetru.

Reține!

- Doi enantiomeri nu se pot transforma direct unul în celălalt. Ei sunt izolabili.
- Numărul izomerilor optici se stabilește după formula 2^n , unde n reprezintă numărul atomilor de carbon asimetrici, dacă substituenții sunt diferiți.

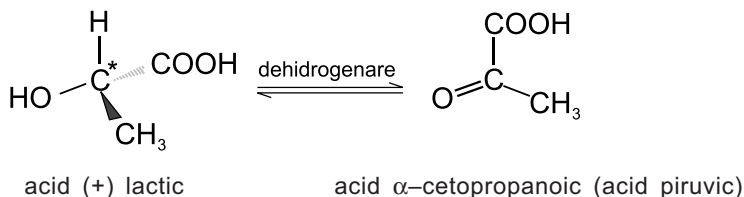
sau centre de chiralitate) au un număr de enantiomeri dat de relația 2^n , unde n este numărul de atomi de carbon asimetrici (cele două centre de asimetrie sunt diferite).



Enantiomerii aceleiași substanțe au proprietăți fizice și chimice identice, dar proprietățile lor biologice și farmacologice pot fi diferite.

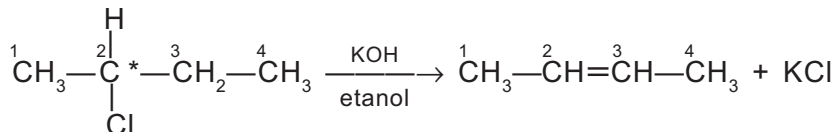
În timp ce unul dintre enantiomeri poate fi un medicament util, antipodul său optic este ineficace. Astfel (–) adrenalina este un bun stimulent cardiac, în timp ce (+) adrenalina nu are nici un efect. Un enantiomer poate fi o toxină puternică. De exemplu: (–) morfina naturală are proprietățile drogului cunoscut, în timp ce (+) morfina nu acționează ca stupefiant; (–) nicotina naturală este mult mai toxică decât (+) nicotina de sinteză.

O substanță optic activă participă la toate transformările chimice specifice clasei de substanțe căreia îi aparține. În timpul transformărilor chimice, substanțele optic active pot deveni optic inactive sau își pot menține activitatea optică. De exemplu, prin dehidrogenarea acidului lactic (optic activ) se obține o substanță optic inactivă:

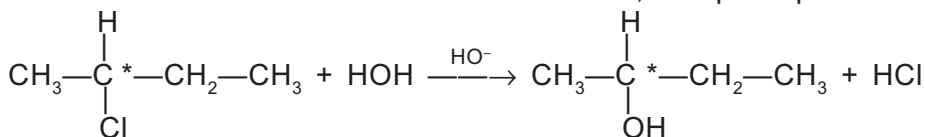


Această reacție catalizată de o enzimă (dehidrogenaza) se petrece în mușchi, este reversibilă și specifică numai acidului dextrolactic.

În reacția de dehidrohalogenare a 2-clorobutanului se formează 2-butenă, compus optic inactiv:

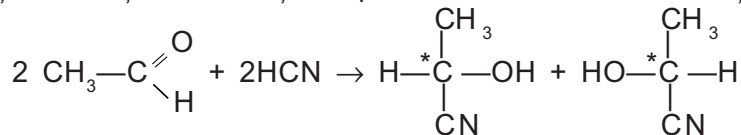


Prin hidroliza 2-clorobutanului se formează 2-butanolul, compus optic activ.



Cele două substanțe optic active se deosebesc prin valoarea unghiului α cu care rotesc planul luminii polarizate și inversarea configurației.

Uneori, prin reacții de adiție substanțele optic inactive devin substanțe optic active.

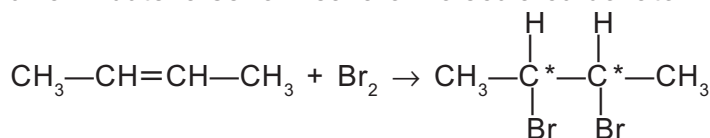


În reacțiile prin care substanțele optic inactive devin substanțe optic active se obțin amestecuri racemice.

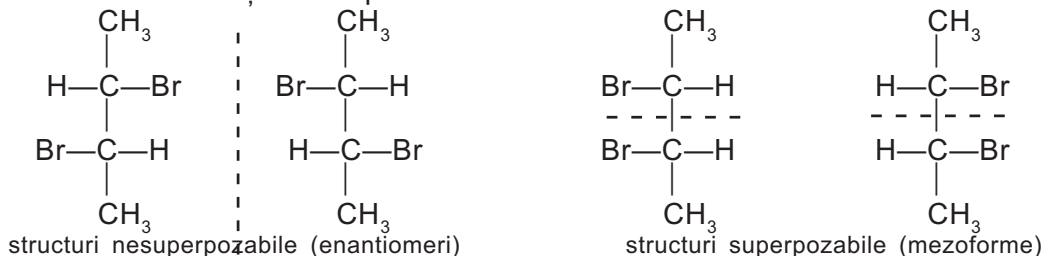
Majoritatea produșilor naturali care conțin atomi de carbon asimetrici: aminoacizi, proteine, hidrați de carbon există în natură, în organismele vii, sub forma unui singur enantiomer. Aceasta se explică prin faptul că ele iau naștere în celulele organismelor vii, în reacții catalizate de enzime, care la rândul lor au molecule chirale. Acțiunea catalitică a enzimelor

În organismele vii este stereospecifică, deoarece în procesul catalizat se formează un singur izomer.

Prin adiția bromului la 2-butenă se formează o moleculă cu doi atomi de carbon asimetrici:



2,3-dibromobutanul obținut se prezintă sub forma următoarelor structuri izomere:



Între structurile reprezentate se identifică o pereche de enantiomeri și o mezoformă, structură achirală care prezintă un plan de simetrie și este optic inactivă.

Activitatea optică se anulează pentru că cei doi atomi de carbon asimetrici rotesc planul luminii polarizate cu același unghi, dar în sens opus.

Mezoforma este rezultatul unei compensații interne și nu e dedublabilă în enantiomeri (spre deosebire de amestecul racemic).

Importanța stereochemiei pentru biologie și farmacie este de necontestat. Mirosul, gustul sau acțiunea terapeutică a unor medicamente depind între altele de geometria moleculelor.



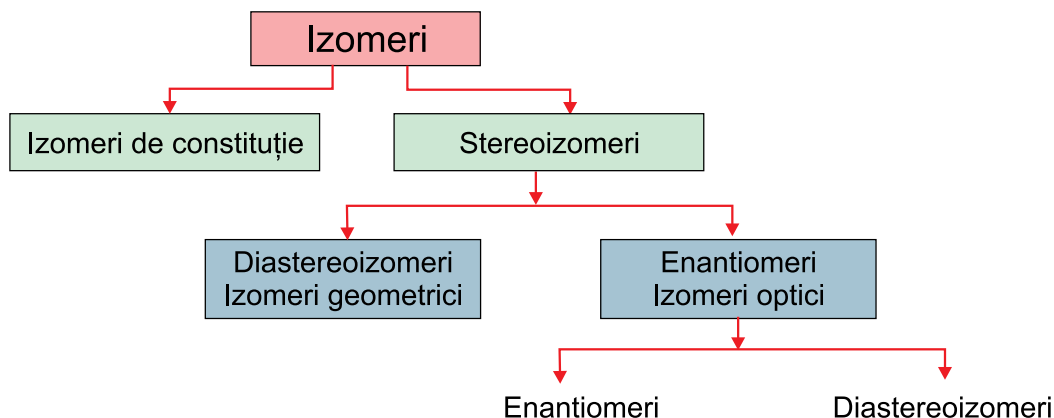
■ Identifică centrele de chiralitate în următorii compuși:

- 2,3-diclorobutan;
- 1-bromo-1-cloroetan;
- 3-metilhexan.

■ Scrie reacția de obținere a 2-butanolului din 2-butanonă. Apreciază prezența activității optice la substanțele ce participă la reacție.

Repetă și învață

- Izomerii sunt substanțele cu aceeași formulă moleculară, dar cu formule structurale diferite.
- Izomerii se deosebesc prin proprietățile lor fizice și uneori chimice.
- Ordinea de legare a atomilor în moleculă, natura legăturilor chimice și dispoziția atomilor în spațiu sunt criteriile care stau la baza clasificării izomerilor.

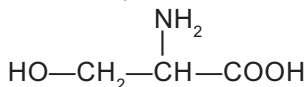


- Izomeria geometrică este rezultatul blocării rotației libere față de planul dublei legături C=C sau față de planul unui ciclu saturat.
- Izomerii geometrici se mai numesc izomeri de distanță sau diastereoizomeri.
- Moleculele care conțin un atom de carbon asimetric sunt optic active.
- Atomul de carbon asimetric este un atom de carbon legat de 4 atomi sau grupe de atomi diferite.
- Doi izomeri de configurație care se află în relație de nesuperpozabilitate față de planul unei oglinzi se numesc enantiomeri sau antipodi optici.
- Într-un compus organic pot exista unul sau mai mulți atomi de carbon asimetrici. Numărul enantiomerilor este dependent de numărul de atomi de carbon asimetrici și este egal cu 2^n (n reprezintă numărul atomilor de carbon asimetrici).
- Proprietatea unui obiect de a nu se suprapune peste imaginea sa în oglindă se numește chiralitate.
- Enantiomerii sunt molecule chirale – izomeri optici.
- Doi stereoizomeri care nu se află în relație de enantiomerie sunt diastereoizomeri.
- Un amestec racemic este optic inactiv prin compensație intermoleculară.
- Mezoformele apar la molecule care conțin doi atomi de carbon asimetrici, fiecare având trei substituenți identici cu al celui alt atom de carbon și un plan de simetrie între atomii de carbon. Mezoformele sunt optic inactive prin compensare intramoleculară.
- În organismele vii se formează, de obicei, un singur enantiomer, deoarece procesele chimice sunt catalizate de enzime care au acțiune stereospecifică.

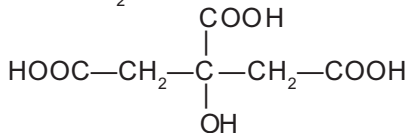


Exerciții și probleme

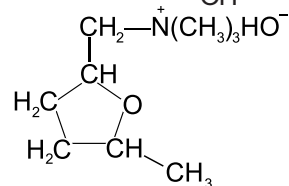
1. Prin deshidratarea 2-butanolului se formează substanțele A, ca produs majoritar, și B, în cantitate mult mai mică. Prin reacțiile substanțelor A și B cu acid bromhidric rezultă un amestec de compuși cu aceeași formulă moleculară. Prin eliminarea unei molecule de apă între două molecule de 2-butanol se formează substanța F.
 - a) Scrie ecuațiile reacțiilor și identifică substanțele notate cu litere.
 - b) Stabilește compușii care prezintă stereoizomeri.
 - c) Alege un izomer optic dintre cei stabiliți și scrie două reacții în urma cărora activitatea optică se conservă și două reacții în care aceasta se pierde.
2. Identifică, dacă este cazul, prezența unui centru de chiralitate în următorii compuși:



serina, aminoacid constituent al proteinelor



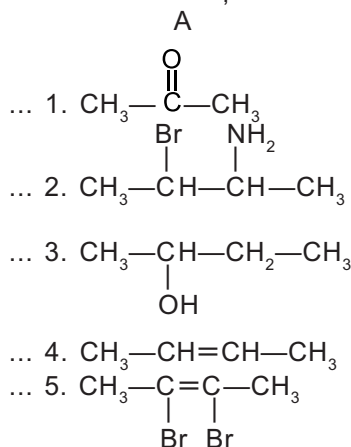
acidul citric, intermediar important în metabolismul glucidelor, prezent în sucul de lămâie



muscarina, substanță toxică prezentă în ciupercile otrăvitoare

3. Substanța organică X, cu următoarea compoziție procentuală: 40,45% C, 7,865% H, 15,7% N, are masa moleculară 89. Stabilește formulele moleculară și structurală ale acesteia, știind că este optic activă. Scrie perechile de enantiomeri.

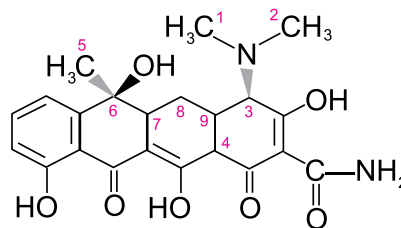
4. Asociază substanțelor din coloana A una dintre caracteristicile indicate în coloana B.



- B
- a. devine optic activ în reacție cu Br_2 în CCl_4
- b. prezintă izomeri geometrici și la tratare cu Br_2 nu se obține un compus optic activ
- c. are 2^3 enantiomeri
- d. conține 2 atomi de carbon asimetrici
- e. își pierde activitatea optică prin reacții de oxidare ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}^+$)
- f. este optic inactiv

5. Tetraciclina este un antibiotic cu un spectru antibacterian foarte larg. Stabilește câți atomi de carbon asimetrici se găsesc în molecula tetracilnei.

R. 5 atomi de C asimetrici.



Lectură

Medicamente chirale

Până nu demult erau comercializate medicamente chirale obținute prin sinteză sub formă de amestecuri racemice.

Motivarea acestui fapt era de ordin practic.

În mod frecvent cei doi enantiomeri prezentau o activitate terapeutică asemănătoare sau unul dintre ei era inactiv din acest punct de vedere.

De aceea, separarea amestecurilor racemice – foarte laborioasă și costisitoare – a fost neglijată.

Numeroase cercetări au arătat că acest lucru poate fi dăunător sau chiar periculos.

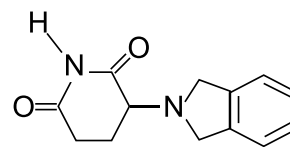
Se cunosc cazuri în care unul dintre enantiomeri blochează centrul receptor biochimic și diminuează activitatea terapeutică a celuilalt enantiomer.

Mai grav, se cunosc cazuri în care unul dintre enantiomeri are acțiune toxică. Este cazul talidomidei, sedativ folosit în anii 1960 sub forma unui amestec racemic.

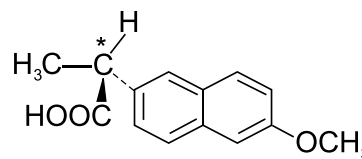
Acest medicament a fost responsabil de nașterea în Europa a unor copii cu malformații – ulterior s-a demonstrat că unul dintre enantiomeri era responsabil de acest lucru.

Din această cauză s-a interzis firmelor farmaceutice să comercializeze medicamente sub forma unui racemic – s-a impus izolarea enantiomerilor. Metoda folosită se numește sinteză „enantioselectivă” și are la bază reacții naturale în cataliză enzimatică.

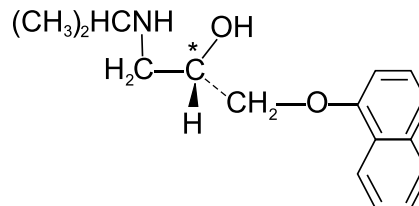
În acest fel s-au preparat naproxenul (antiinflamator) și propanololul (antihipertensiv), medicamente cu o mare puritate enantiomerică.



Talidomidă



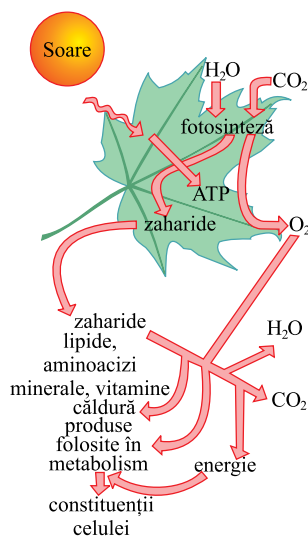
Naproxen



Propanolol

4 Compuși cu importanță biologică

4.1. Compoziția chimică a materiei vii



■ Plantele verzi, care conțin clorofilă, pot transforma „carbonul mineral” din CO_2 în „carbon organic”.

Aminteste-ți!

- Lipidele sunt esteri ai alcoolilor cu acizii grași. Sunt insolubile în apă (solubile în solvenți organici), se găsesc sub formă de emulsii. Uneori sunt depozitate în cantități mari în diferite celule (celule adipose, celulele diferitelor semințe: rapiță, floarea soarelui etc.).
- Din clasa lipidelor fac parte gliceridele (grăsimi) – esteri ai glicerinei cu acizii grași.
- Lipidele sunt o sursă importantă de energie.

Substanța vie din celule se deosebește de restul materiei atât prin compoziție, cât și printr-o serie de proprietăți. Componentele chimice ale celulelor vii sunt: apa, sărurile minerale și substanțele organice.

Apa, substanța indispensabilă vieții, reprezintă aproximativ 60% din masa celulară. Majoritatea reacțiilor chimice are loc în soluție, apa asigurând transportul substanțelor în celule.

Substanțele minerale intră în compoziția celulelor sub formă de ioni (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- etc.).

Substanțele organice cu importanță biologică sunt: lipidele, glucidele (zaharurile), proteinele și acizii nucleici.

Principalele grupe funcționale care se găsesc în biomolecule sunt:

Denumire	Structură	Forme ionizate în soluție apoasă
Hidroxil	>C-OH	
Carbonil	>C=O	
Carboxil	-C(=O)OH	$\rightleftharpoons \text{-C(=O)O}^-$
Imino	>C=NH	
Amino	>C-NH_2	$\rightleftharpoons \text{>C-NH}_3^+$
Tiol	>C-SH	
Fosfat	-O-P(=O)(OH)_2	$\rightleftharpoons \text{-O-P(=O)(O}^-\text{)}_2$

Portofoliu

Documentează-te referitor la „Compuși organici cu importanță biologică” (lipide, proteine, glucide, acizi nucleici) și întocmește câte un referat în viziune interdisciplinară pentru fiecare.

În acest scop consultă: manuale de chimie, biologie, biochimie și Internet (http://portal.edu.ro/var/uploads/pachete_lectii.html).

Efectuează în laborator lucrări practice de identificare ale acestor compuși și întocmește referatele lucrărilor.

Majoritatea substanțelor organice cu importanță biologică fac parte din categoria compușilor cu funcțiuni mixte: aminoacizi, proteine, zaharide, acizi nucleici.

Compușii cu funcțiuni mixte conțin simultan cel puțin două grupe funcționale diferite.

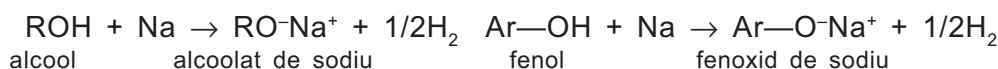
Zaharidele sunt compuși polihidroxycarbonilici, aminoacizii și produșii lor de policondensare, proteinele, conțin grupe funcționale amino și grupe carboxil. Proprietățile chimice ale acestor compuși sunt determinate de prezența celor două grupe funcționale care se manifestă individual și de prezența simultană a celor două grupe funcționale.

Prezentăm câteva caracteristici ale substanțelor organice determinate de aceste grupe funcționale.

Grupa funcțională hidroxil, —OH

Compușii hidroxilici (alcoolii și fenolii) conțin grupa funcțională —OH; este o grupă polară.

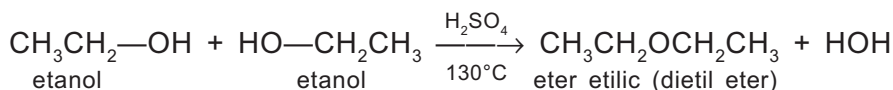
● Alcoolii și fenolii prezintă *caracter acid*; reacționează cu sodiu sau potasiu cu degajare de hidrogen.



În aceste reacții se scindează legătura O—H, fenomen care pune în evidență caracterul acid al compușilor hidroxilici.

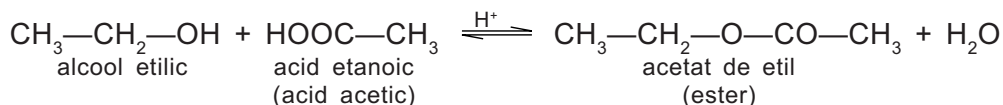
Fenolii reacționează și cu hidroxizii metalelor alcaline, ceea ce demonstrează caracterul acid mai pronunțat al fenolilor decât al alcoolilor.

● Alcoolii pot fi alchilați și acilați, conform reacțiilor:



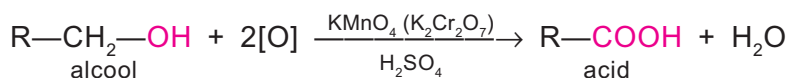
Prin această reacție de alchilare rezultă o substanță de tip R—O—R, numită eter.

Reacția alcoolilor cu acizii este o reacție de acilare și conduce la esteri (R—O—CO—R'):

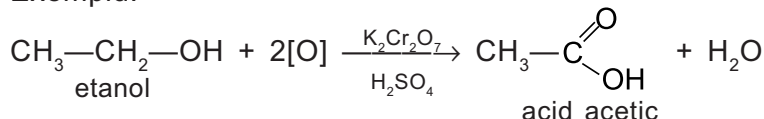


● Compușii hidroxilici sunt sensibili la acțiunea agenților oxidanți. Natura produșilor de oxidare depinde de structura compușilor hidroxilici și de condițiile de reacție.

În prezența agenților oxidanți energici (KMnO₄, K₂Cr₂O₇ în mediu de H₂SO₄), alcoolii primari se oxidează la acizi carboxilici, cu același număr de atomi de carbon.

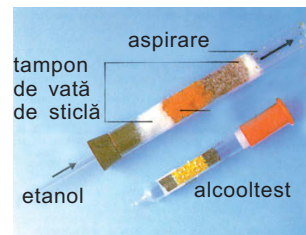


Exemplu:



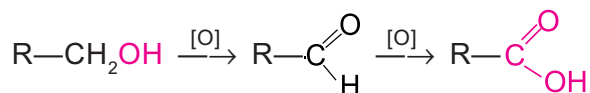
Această reacție stă la baza alcooltestului – testarea alcoolemiei conducătorilor auto.

Bucățele mici de silice (SiO₂) sunt impregnate cu un amestec de K₂Cr₂O₇ și H₂SO₄ concentrat. Culoarea lor este portocalie. Dacă peste această probă trec vapori de alcool etilic, culoarea se schimbă și devine verde (culoarea ionilor Cr³⁺).



■ Principiul funcționării alcooltestului.

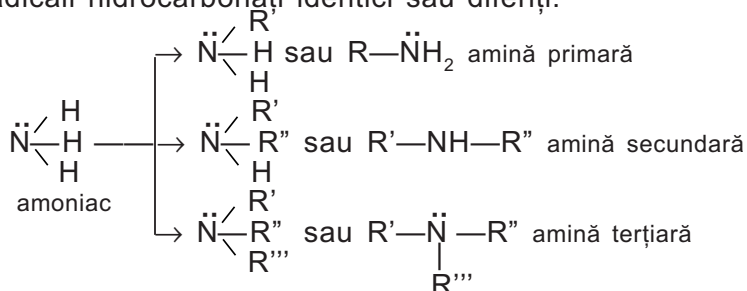
În realitate reacția decurge în două etape. Într-o primă etapă se formează aldehida, produs ușor oxidabil, care în etapa a doua se transformă în acid:



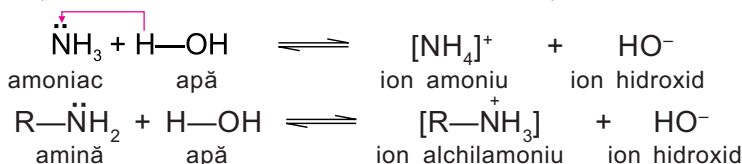
Oxidarea etanolului. Introdu într-o eprubetă 3 cm³ soluție KMnO₄ diluată, 0,5 cm³ alcool etilic, 2 cm³ H₂SO₄ diluat și încălzește 1–2 minute până la fierbere. Vei observa decolorarea soluției violet de permanganat (KMnO₄), cu formare de ion Mn²⁺, incolor.

Grupa funcțională amino, —NH₂

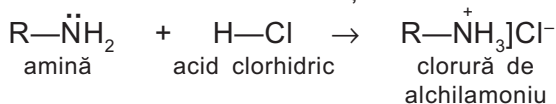
Grupa funcțională amino (—NH₂) este caracteristică *aminelor*. Aminele pot fi considerate derivați ai amoniacului (NH₃), în care unul sau mai mulți atomi de hidrogen sunt înlocuiți cu radicali hidrocarbonați identici sau diferiți.



● Ca și amoniacul, aminele au proprietatea de a fixa un proton (H⁺) la perechea de electroni neparticipanți ai atomului de azot, formând soluții cu caracter bazic.



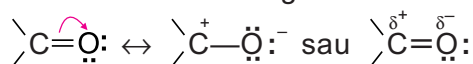
● În reacția aminelor cu acizii minerali se obțin săruri cristalizate stabile:



Grupa funcțională carbonil, >C=O

Grupa funcțională divalentă carbonil >C=O este caracteristică compușilor carbonilici de tip aldehide $\begin{array}{l} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$ și cetone $\begin{array}{l} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array}$.

Reactivitatea compușilor carbonilici, aldehide și cetone, este determinată de existența unei legături π între atomul de carbon și oxigen, precum și de diferența de electronegativitate dintre atomul de carbon și cel de oxigen din grupa funcțională carbonil, ceea ce conduce la polarizarea dublei legături:



Principalele proprietăți chimice determinate de grupa funcțională carbonil >C=O sunt:

- Compușii carbonilici dau *reacții de adiție* neorientată, dacă reactantul este nepolar și orientată, dacă reactantul este polar (v. pag. 30).

- Compușii carbonilici dau *reacții de condensare*.

Reacțiile de condensare sunt reacțiile cu formare de noi legături carbon-carbon, carbon-oxigen sau carbon-azot și eliminarea unor molecule mici (H_2O , HX , NH_3).

Aldehidele și cetonele pot reacționa, prin grupa funcțională carbonil, cu alți compuși organici, care conțin în molecula lor grupe >CH , >CH_2 sau —CH_3 aflate în vecinătatea unor grupe atrăgătoare de electroni (grupe care conțin în structura lor cel puțin o legătură dublă:

>C=O , $\text{—C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$, $\text{—N} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{smallmatrix}$, $\text{—C}\equiv\text{N}$), cu formare de noi legături carbon-carbon.

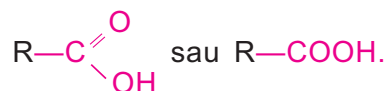
- Aldehidele sunt substanțe foarte sensibile la acțiunea agenților oxidanți. Ele se oxidează atât în prezența agenților oxidanți tari ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4), cât și în prezența unor agenți oxidanți slabi.

Grupa funcțională carboxil, —COOH

Compușii carboxilici sunt substanțele organice care conțin în moleculă una sau mai multe grupe funcționale carboxil, —COOH .

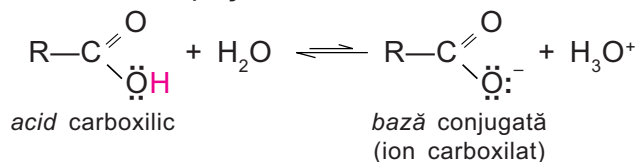
Substanțele care conțin în moleculă grupa funcțională carboxil, $\text{—C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$, au caracter acid și se numesc *acizi carboxilici*.

Formula generală a unui acid carboxilic este:



Proprietățile chimice ale acizilor carboxilici sunt determinate, în general, de prezența grupei carboxil, —COOH .

- Principala proprietate a compușilor carboxilici este *caracterul acid* al acestora



caracterizat de constanta de aciditate: $K_a = \frac{[\text{R—COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{R—COOH}]}$.

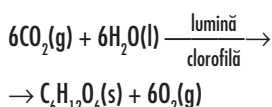
- Acizii organici sunt *acizi slabi*, comparativ cu acizii minerali (HCl , H_2SO_4 , HNO_3), dar sunt mai tari decât H_2CO_3 , HCN și mai tari decât alcoolii și fenolii.

Compușii carboxilici au caracter acid mai pronunțat decât alcoolii cu același număr de atomi de carbon, datorită creșterii polarității legăturii O—H sub influența grupei >C=O .

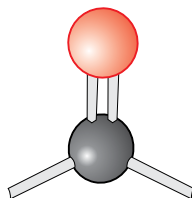
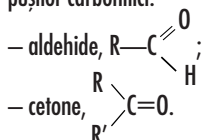
4.2. Zaharide

Aminteste-ți!

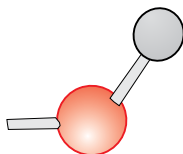
- Glucidele, produși naturali, sunt sintetizate de plantele verzi (conțin clorofilă), cu ajutorul energiei solare:



- Grupa funcțională hidroxil, —OH , este caracteristică alcoolilor; substanțele care conțin mai multe grupe —OH sunt polioli.
- Grupa funcțională carbonil, >C=O , este caracteristică compușilor carbonilici:



■ Modelul grupei funcționale carbonil.



■ Modelul grupei funcționale hidroxil.

În compoziția materiei vii animale și vegetale intră compuși cu funcțiuni mixte – aminoacizi, hidroxiacizi și zaharide.

Zaharidele sunt produși naturali sintetizați de plante cu importanță vitală atât pentru regnul animal, cât și pentru regnul vegetal.

Substanțele care aparțin acestei clase sunt cunoscute sub trei denumiri distincte:

– *glucide*, denumire recomandată de IUPAC, care provine de la glucoză (grec. *glykys* – dulce), unul dintre reprezentanții cei mai importanți ai clasei;

– *hidrați de carbon*, nume impropriu, care derivă din faptul că principalii reprezentanți ai clasei au formula generală $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_m$;

dacă: $n = 5$; $m = 5 \rightarrow \text{C}_5(\text{H}_2\text{O})_5 \rightarrow \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$, pentoză;

$n = 6$; $m = 6 \rightarrow \text{C}_6(\text{H}_2\text{O})_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, hexoză;

$n = 12$; $m = 11 \rightarrow \text{C}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{11} \rightarrow \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, zaharoză;

$n = 6$; $m = 5 \rightarrow \text{—C}_6(\text{H}_2\text{O})_5\text{—}$, $\text{—C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5\text{—}$, unitate structurală a polizaharidelor;

– *zaharide* (zaharuri), nume care provine de la unul dintre reprezentanții importanți ai clasei – zaharoza.

După comportarea lor în reacția cu apa (hidroliză), zaharidele se clasifică în:

– *monozaharide*, nu hidrolizează: glucoză, fructoză;

– *oligozaharide*, prin hidroliză formează două până la zece molecule de monozaharide: zaharoză, maltoză;

– *polizaharide*, prin hidroliză se descompun în mai mult de zece molecule de monozaharide: amidon, celuloză.

Din punct de vedere structural, zaharidele sunt compuși cu funcțiuni mixte *polihidroxicarbonilici*.

Monozaharide

Monozaharidele sunt compuși organici cu funcțiuni mixte, care conțin în moleculă o grupă funcțională carbonil, >C=O , și grupe hidroxil, —OH .

Monozaharidele, ozele sau zaharurile simple sunt hidrați de carbon care nu pot fi hidrolizați în compuși mai simpli.

Clasificare

Monozaharidele se clasifică în funcție de:

– *natura grupei funcționale carbonil*, în:

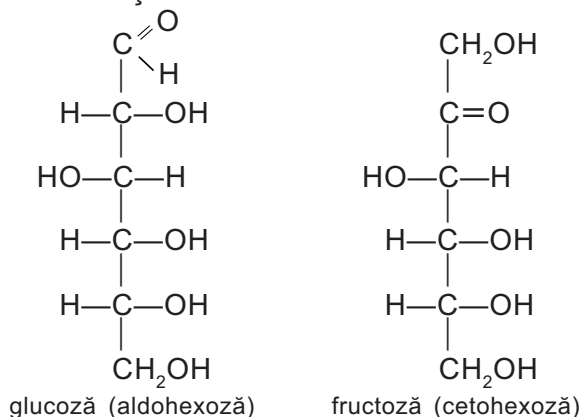
• aldoze, glucide care conțin o grupă carbonil aldehydică, $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{—}$;

• cetoze, glucide care conțin o grupă carbonil cetonică, $\text{—}\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{—}$;

– *numărul atomilor de carbon din molecula lor*, în: trioze, tetroze, pentoze, hexoze etc.

În natură cele mai răspândite monozaharide sunt pentozele și

hexozele. Glucoza și fructoza sunt hexoze izomere.

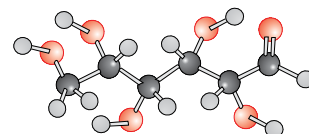


Glucoza, cunoscută în egală măsură sub numele de zahăr sangvin sau zahăr de fructe, este pentahidroxihexanal. Se găsește în natură în numeroase legume și fructe; în sângele uman, concentrația glucozei (glicemie) variază în limite normale între 80 și 120 mg/dL.

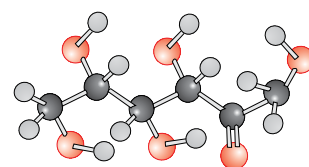
Fructoza, cetohehexoza izomeră corespunzătoare glucozei, este îndulcitorul natural cel mai puternic care se găsește în numeroase fructe și în mierea de albine.

Structură

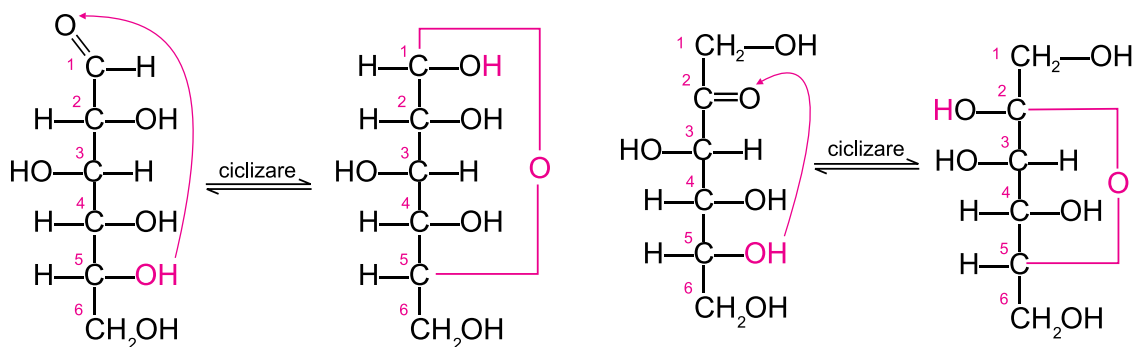
Datorită legăturilor simple carbon-carbon pe care le conțin moleculele hexozelor, acestea adoptă o formă încolăcită (în zigzag), astfel că se poate forma o legătură intramoleculară prin adăugarea unui atom de hidrogen de la una din grupele hidroxil la grupa carbonil. Oxigenul grupei carbonil și hidrogenul grupei hidroxil formează o grupă —OH, numită *hidroxil glicozidic*. Teoretic, la glucoză, oricare dintre cele 5 grupe —OH poate să se adăuneze la grupa carbonil aldehydică. Practic, s-a constatat că se formează, preferențial, cicluri de 6 sau de 5 atomi, care sunt mai stabile din punct de vedere energetic.



■ Modelul moleculei de glucoză.



■ Modelul moleculei de fructoză.



Formulele ciclice reprezentate nu redau forma reală a moleculelor, deoarece legăturile C—O prin care se închid ciclurile ar trebui să fie anormal de lungi.

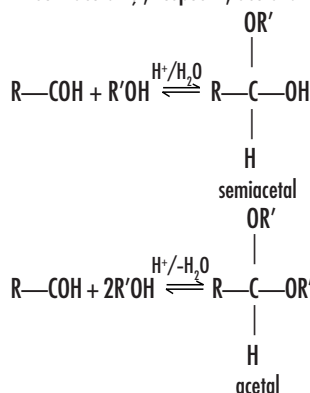
Din această cauză formele ciclice se reprezintă sub forma unui hexagon sau pentagon – *formule de perspectivă*.

În soluția apoasă a unei monozaharide, forma aciclică este în echilibru cu forma ciclică.

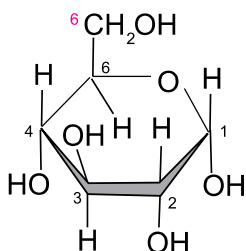
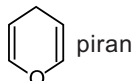
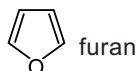
În stare solidă, echilibrul este total deplasat în sensul formei ciclice.

Vrei să știi mai mult?

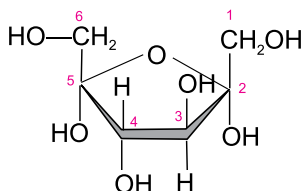
- Aldehidele și cetonile reacționează cu alcoolii în mediu acid și formează semiacetali și, respectiv, acetali.



Heterocicluri cu oxigen:



- Formula de perspectivă a α -glucozei (glucopiranoză).

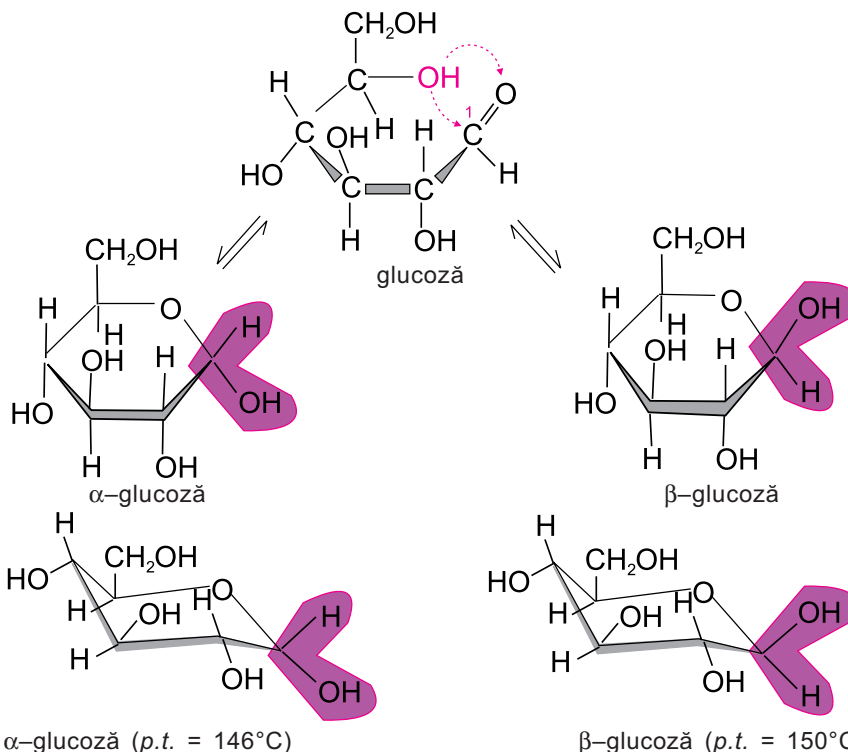


- Formula de perspectivă a α -fructozei (fructofuranoză).

Reține!

- Echilibrul care se stabilește în soluția de glucoză, între forma ciclică și aciclică se deplasează rapid spre forma aciclică la adăugarea unui reactiv cu care reacționează grupa carbonil.

În formulele de perspectivă, liniile de valență îngroșate sunt îndreptate spre cititor.



Ciclizarea glucozei conduce la două structuri diferite notate cu α și β . Forma în care grupa —OH, glicozidic și grupa —OH din poziția 4 se găsesc în același plan reprezintă izomerul α . Când cele două grupe —OH se găsesc în planuri diferite reprezintă izomerul β . Glucoza obișnuită cristalizată este cea care corespunde formei α . Structurile α și β sunt caracteristice numai formelor ciclice și se numesc *anomere*. Anomerii sunt stereoizomeri. În soluție, între cele două forme se stabilește un echilibru ($\alpha \rightleftharpoons \beta$), prin intermediul formei aciclice. Interconversia anomerilor până la stabilirea echilibrului se numește *mutarotație*.

Formula perspectivă nu redă nici ea corect structura ciclică hexagonală, formată din 5 atomi de carbon și 1 atom de oxigen. Molecula ar trebui să fie plană și unghiul dintre laturile hexagonului regulat de 120°.

În cazul glucozei, prin analize fizico-chimice s-a stabilit că unghiul dintre valențele atomului de carbon este de 109°28' și unghiul de valență al oxigenului este foarte apropiat de această valoare. Ținând seama de aceste observații, s-a stabilit că *molecula nu poate fi plană*. *Formulele conformaționale* sunt cele care redau forma moleculei cel mai aproape de realitate. Conform acestora, ciclul glucozei este asemănător cu forma scaun a ciclohexanului.



- Modelează procesul de ciclizare a fructozei, știind că se formează o legătură intermoleculară între:

- grupa carbonil și grupa hidroxil de la carbonul 6;
- grupa carbonil și grupa hidroxil de la carbonul 5.

Proprietăți fizice

Glucoza și fructoza sunt substanțe cristalizate, incolore, solubile în apă, practic insolubile în solvenți organici (eter, cloroform). Solubilitatea hexozelor se explică prin formarea legăturilor de hidrogen atât între grupele —OH ale monozaharidelor, cât și între acestea și moleculele apei. Monozaharidele au gust dulce.

Proprietăți chimice

Proprietățile chimice ale monozaharidelor sunt determinate de prezența grupei funcționale carbonil, >C=O , și a grupelor funcționale, hidroxil, —OH.

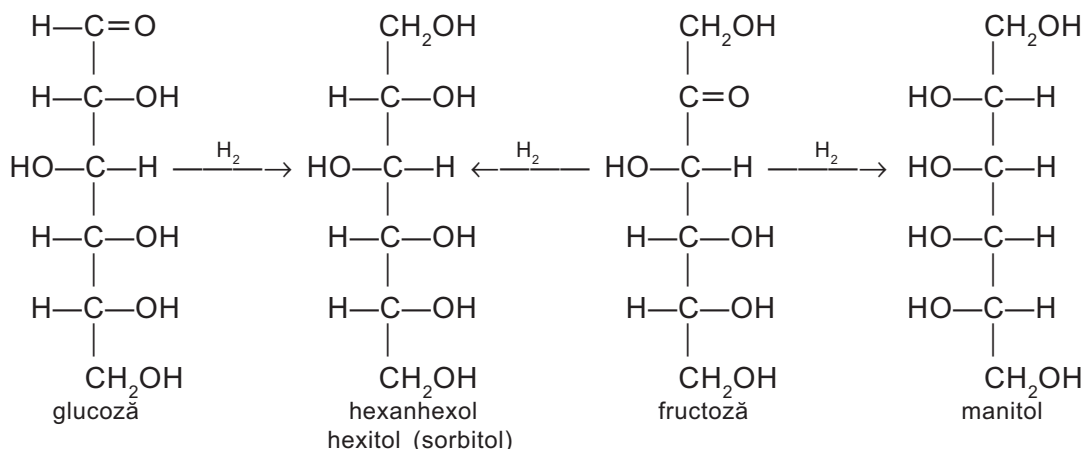
Monozaharidele dau reacții de adiție caracteristice grupei funcționale carbonil.

Reacția de reducere

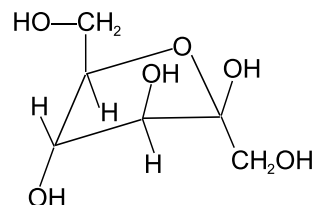
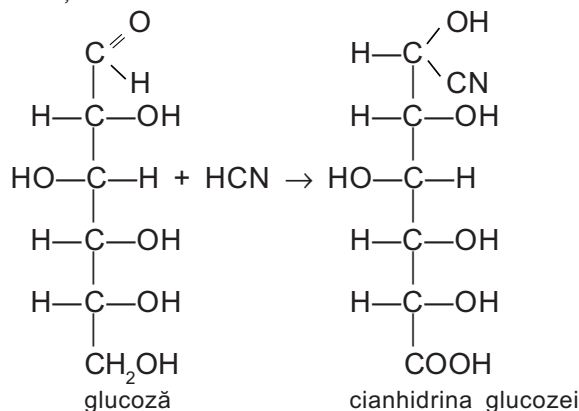
Adiția hidrogenului, în prezența catalizatorilor, la dubla legătură din gruparea carbonil, legătură eterogenă se numește reacție de reducere.

Reacția se poate realiza și în prezența amalgamului de sodiu sau LiAlH_4 și din reacție rezultă alcool polihidroxilic.

Prin reducerea monozaharidelor cu hidrogen molecular, în prezența catalizatorilor de nichel sau a amalgamului de sodiu, în mediu acid, se obțin alcooli polihidroxilici.



Adiția acidului cianhidric



■ Formula de conformație a β-fructozei.

Utilizări

Glucoza se comercializează sub formă de sirop, de concentrație 32-40% sau cristalizată.

Este folosită, în locul zahărului, în unele produse de cofetărie și lichioruri.

Datorită proprietăților reducătoare, se utilizează la fabricarea oglinzilor.

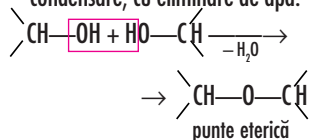
Fructoza este folosită în industria alimentară, ca îndulcitor.



■ Scrie ecuația reacției de hidroliză a cianhidrinei glucozei și precizează cărei categorii de substanțe aparține produsul rezultat.

Aminteste-ți!

- Dizaharidele sunt dimeri, care provin din două molecule de monozaharidă printr-o reacție de condensare, cu eliminare de apă.

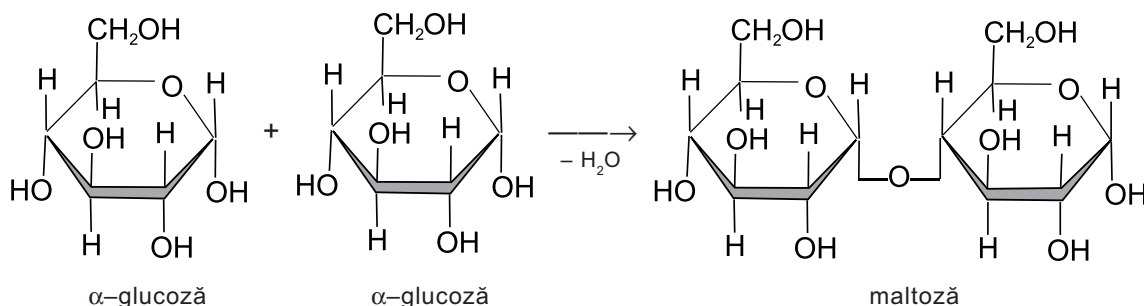


Reacții de condensare

Prin condensarea a două sau mai multe molecule de monozaharide se formează oligomeri sau polimeri cu structuri eterice. Legăturile între resturile de monozaharide se formează prin participarea grupelor hidroxil-glicozidice (condensări intermoleculare).

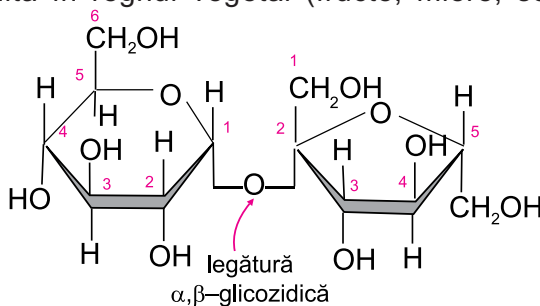
Eliminarea moleculei de apă se realizează între o grupă hidroxil-glicozidică a unei molecule și o grupă hidroxil a altei molecule de monozaharidă (care poate fi glicozidică sau din altă poziție). Dacă legătura eterică formată între două molecule de monozaharide provine dintr-o grupă hidroxil-glicozidică și o grupă hidroxil-neglicozidică, dizaharida are proprietăți reducătoare (condensare 1-4).

Prin condensarea a două molecule de monozaharidă, de exemplu α -glucoză, rezultă o dizaharidă numită maltoză:



În situația în care legătura eterică se formează din grupele hidroxil-glicozidice, dizaharida nu are caracter reducător. Legătura formată se numește *legătură dicarbonilică*.

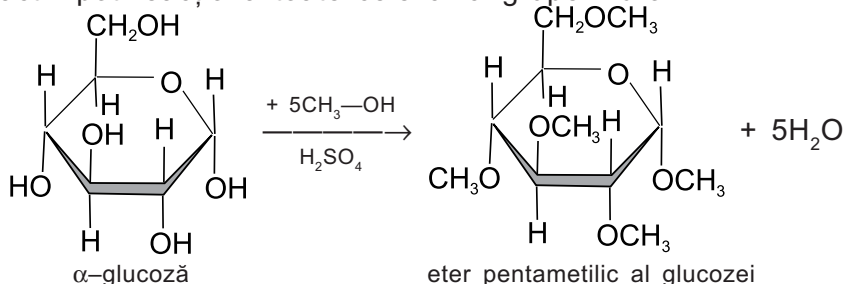
Cea mai importantă dizaharidă nereducătoare este zaharoza (zahăr) foarte răspândită în regnul vegetal (fructe, miere, semințe etc.).



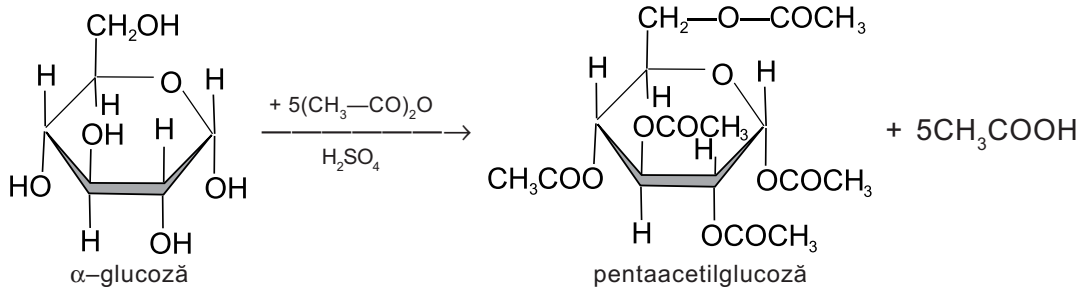
- Formula perspectivică a zaharozei.

Vrei să știi
mai mult?

- Monozaharidele sunt compuși polihidroxi-carbonilici. Grupele hidroxil —OH pot fi eterificate și esterificate. Cel mai ușor reacționează grupa hidroxil-glicozidică. În etape succesive și în exces de reactiv pot reacționa toate cele cinci grupe hidroxil:



- Investigarea creierului uman cu glucoză marcată cu ^{18}F : 1 – creier sănătos; 2 – creier atins de boala Alzheimer; 3 – glucoza nu mai este metabolizată prin agravarea bolii.



Lectură

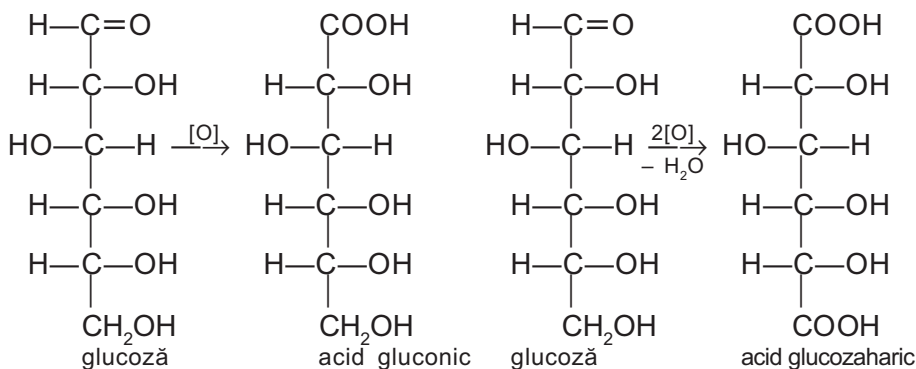
Înlocuitori ai zahărului derivați din zaharide

Cu tot succesul comercial al îndulcitorilor de tip zaharină și aspartam, aceste substanțe nu pot înlocui în totalitate zahărul din produsele de cofetărie, mai ales pentru ciocolată, datorită faptului că proprietățile lor fizice sunt foarte diferite de ale zaharozei (zahărul obișnuit).

Toate aceste produse trebuie să conțină o serie de substanțe dulci cu proprietăți organoleptice acceptate de consumatori. În mod frecvent este folosit *sorbitolul*, care este mult mai puțin dulce decât zaharoza și este folosit la prepararea bomboanelor și a chewing-gum. Veți fi surprinși să aflați că nu este un îndulcitor fără calorii. Aportul său caloric este comparabil cu al zaharozei, dar el este totuși folosit ca un înlocuitor al zahărului datorită protecției pe care o asigură dinților (bacteriile responsabile cu formarea cariilor nu-l pot consuma) și în plus nu se transformă în glucoză în procesul metabolic (este folosit de diabetici).

Reacția de oxidare

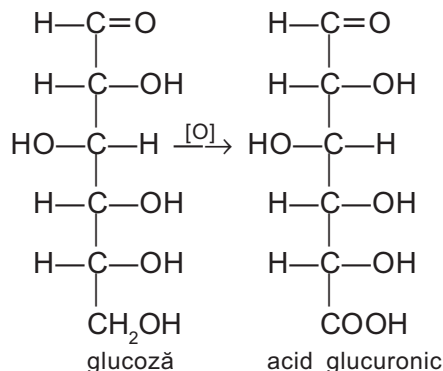
Grupa carbonil a glucozei poate fi oxidată cu apă de clor sau apă de brom (oxidare blândă) la acid gluconic (acid aldonic) sau cu acid azotic concentrat (oxidare energetică), când se oxidează și grupa de alcool primar cu formare de acid zaharic (acid dicarboxilic).



Aminteste-ți!

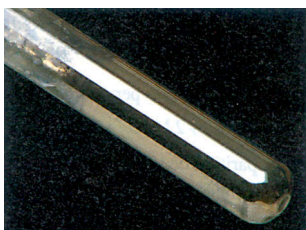
■ Aldehidele se oxidează la acizi carboxilici în prezența ionilor metalelor grele. Această reacție servește la identificarea aldehydelor.

În anumite condiții, prin protejarea grupei carbonilice se oxidează numai grupa alcool primar, formându-se *acizi uronici*.

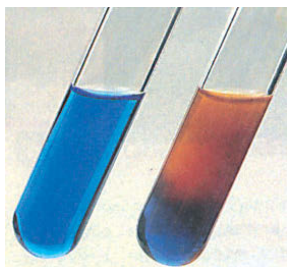


Reține!

- În reacțiile de oxidare, monozaharidele se comportă ca agenți reducători.



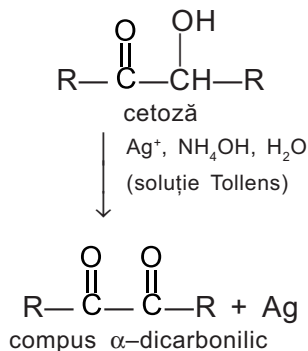
■ Oglinda de argint.



■ Reacția glucozei cu reactivul Fehling.

Vrei să știi mai mult?

- Reactivii Fehling și Tollens oxidează aldozele la acizi aldonic și cetozele la compuși α -dicarbonilici.



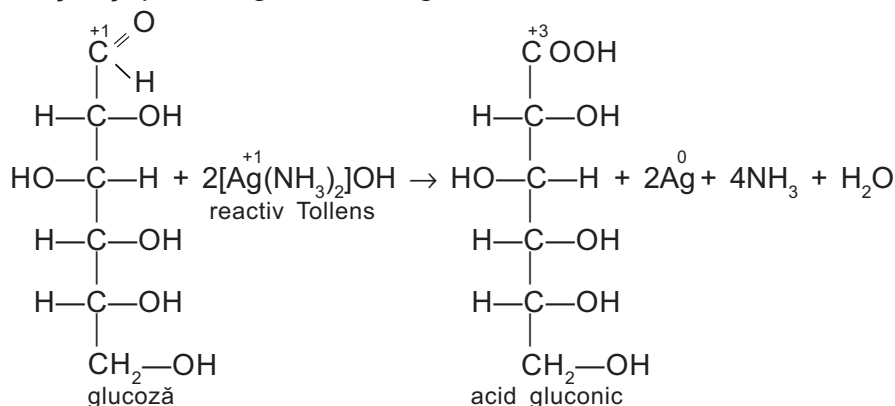
Acizii uronici au un rol biologic foarte important, deoarece se combină cu o serie de substanțe toxice din organism, permițând eliminarea lor ușoară și rapidă.



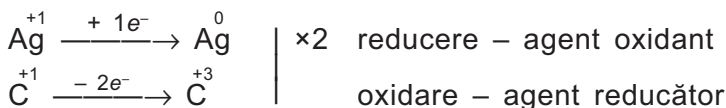
Experimentează

1. Într-o eprubetă curată introdu 2 mL soluție AgNO_3 0,1 M; adaugă câteva picături de hidroxid de sodiu, până la formarea unui precipitat, apoi adaugă soluție de NH_4OH 2M, până la dizolvarea completă a precipitatului format. În soluția limpede astfel obținută (reactiv Tollens) introdu 2-3 mL soluție glucoză 2% și ține eprubeta, fără să o agiți, într-o baie de apă, la fierbere. În scurt timp, vei observa pe pereții eprubetei apariția unei oglinzi strălucitoare de argint metalic.

Reacția de recunoaștere a glucozei cu reactiv Tollens se mai numește și *proba oglinzii de argint*.



Bilanț redox:

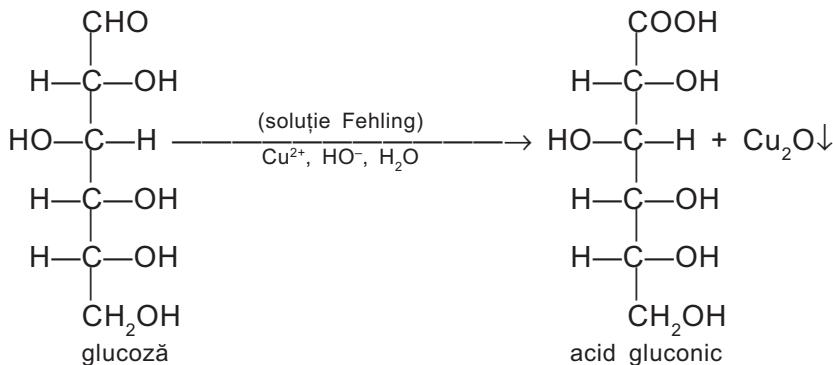


2. În două pahare Berzelius prepară două soluții:

soluția A: sulfat de cupru în soluție apoasă (7 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ în 100 mL apă);

soluția B: tartrat de sodiu și potasiu în soluție alcalină (35 g sare Seignette și 12 g hidroxid de sodiu în 100 mL apă).

Într-o eprubetă introdu 1 mL de soluție A și 1 mL de soluție B. Încălzește lichidul până la fierbere și adaugă, în picătură, soluție apoasă de glucoză 2 % (continuând fierberea), până la dispariția colorației albastre a amestecului și separarea completă a unui precipitat roșu de oxid cupros.



Lectură

Transformări biochimice ale monozaharidelor

În organismele vii au loc numeroase și variate reacții chimice însoțite de schimburi energetice. O sursă importantă de energie o constituie transformările biochimice ale monozaharidelor, în special ale glucozei.

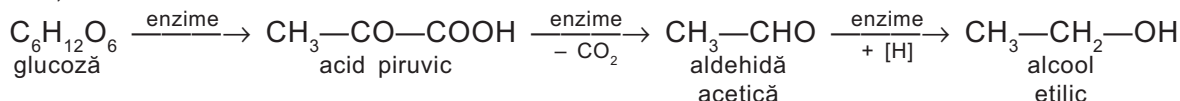
Glucoza se găsește în sânge, în concentrație de 0,1 %. Excesul de glucoză se depozitează în ficat, sub formă de glicogen, care se poate transforma din nou în glucoză.

Concentrația de glucoză din sânge se numește *glicemie*. Scăderea concentrației de glucoză sub valoarea normală determină sindromul de *hipoglicemie*, iar creșterea ei peste limitele normale, *hiperglicemia*. În acest caz, apare boala numită diabet zaharat.

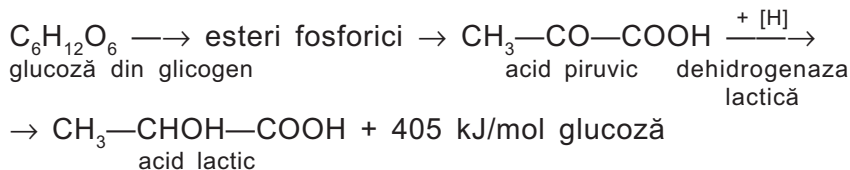
În organismele vii, glucoza poate suferi atât transformări anae-robe, cât și aerobe.

Transformări anaerobe

1. În organismele inferioare poate avea loc *fermentația alcoolică*, sub acțiunea unor enzime.



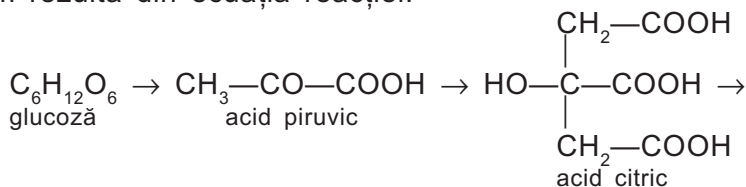
2. În organismele superioare are loc transformarea glucozei în acid lactic (glicoliză), cu degajare de energie. O astfel de transformare se produce în timpul efortului muscular.



Transformări aerobe

Sunt caracteristice organismelor vii superioare și furnizează acestora cea mai mare cantitate de energie.

În acest caz, acidul piruvic se transformă în acid citric, iar procesul de oxidare este complet, conducând la dioxid de carbon și apă, așa cum rezultă din ecuația reacției:



→ produși intermediari → $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 1922,8 \text{ kJ/mol}$ glucoză

Întrucât acești produși nu se mai pot oxida, rezultă că s-a obținut cantitatea maximă de energie.

Relațiile trofice între ființele vii ale unui ecosistem asigură un transfer de materie și energie de la producători la consumatori. Aceste transformări sunt ilustrate în schema de la pagina 66.

Organismele clorofilienae au rolul de a transforma o parte a energiei luminoase (solare) în energie chimică. Stocarea energiei chimice se

Retire!

■ Glicogenul ($C_6H_{10}O_5$)_n este o polizaharidă naturală specifică organismului animal. Are o structură ramificată; constituie rezerva de zaharidă a acestuia. În organism se realizează echilibrul:

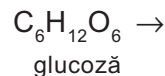


glucoză

Acest echilibru este reglat de doi hormoni: adrenalina și insulina. Adrenalina favorizează formarea glucozei, în timp ce insulina determină formarea glicogenului. Glicogenul se mai numește amidon animal.

Aminteste-ți!

- Prin fermentația glucozei, sub acțiunea unor enzime, se obține alcoolul etilic.

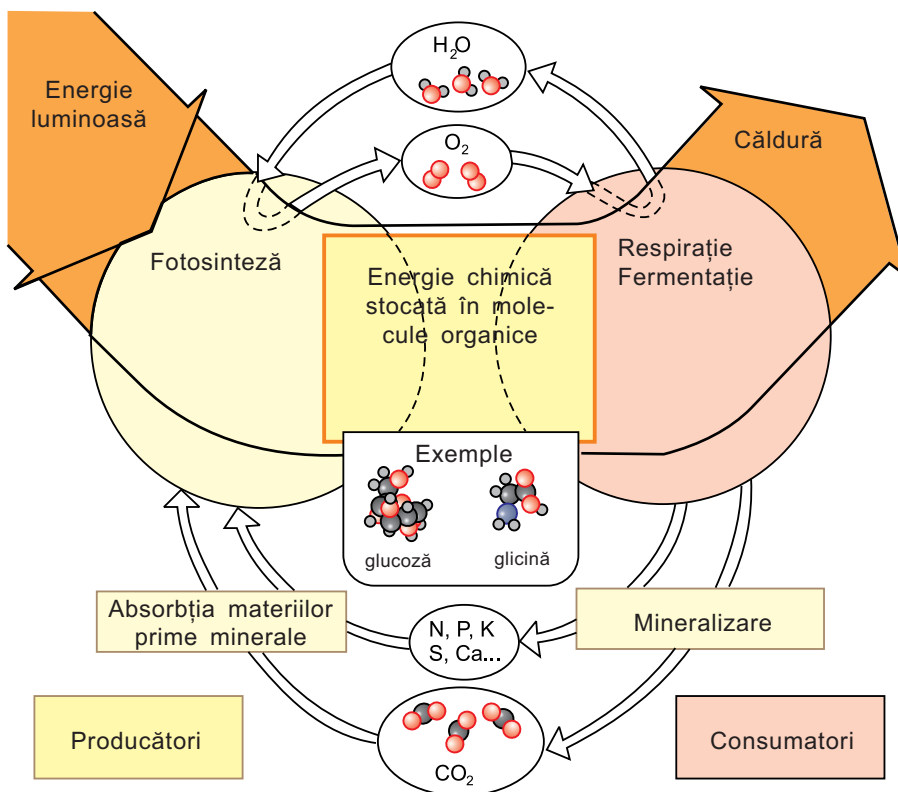

$$\rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{CO}_2$$

alcool etilic

Această proprietate a glucozei explică fermentarea sucurilor dulci din diferite fructe și obținerea băuturilor alcoolice naturale.

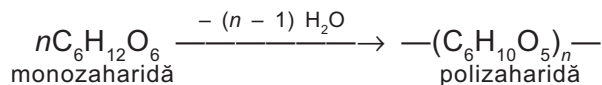
În cadrul unui ecosistem în echilibru, fluxul de energie întreține ciclurile de transformare ale materiei și, în particular, cel al carbonului. Toate aceste transformări se supun strict legii conservării materiei și energiei.

Pe de o parte se consumă CO_2 și H_2O pentru a transforma energia solară în energie chimică și O_2 , iar pe de altă parte, organismele produc energie prin transformarea glucidelor în CO_2 și H_2O , consumând aceeași cantitate de O_2 .



- Interpretează relațiile trofice între ființele vii ale unui ecosistem, pe baza schemei de mai sus.

Polizaharidele sunt glucidele cu structură macromoleculară rezultată prin policondensarea monozaharidelor (pentoze, hexoze).



Polizaharidele sunt substanțe foarte răspândite în natură; ele pot fi clasificate în funcție de rolul pe care îl îndeplinesc. În:

- polizaharide de susținere (de schelet): celuloza, care conferă soliditate mecanică plantelor.
- În structura macromoleculară a polizaharidelor, resturile de monozaharide se leagă prin punți eterice.

Între grupele hidroxil, —OH , se formează legături de hidrogen.

Cea mai mare parte a polizaharidelor formează prin hidroliză totală o singură monozaharidă.

Amidonul, $(C_6H_{10}O_5)_n$

Amidonul este polizaharida naturală rezultată prin policondensarea α -glucozei, răspândită în regnul vegetal, unde constituie rezervă de hrană.

Amidonul este o pulbere albă, amorfă, insolubilă în apă rece. În apa caldă ($90^\circ C$), granulele de amidon se umflă datorită îmbibării și se sparg, formând o soluție lipicioasă și vâscoasă, care la răcire se transformă într-un gel, numit cocă.

Amidonul se recunoaște cu o soluție de iod, cu care formează o culoare albastră.

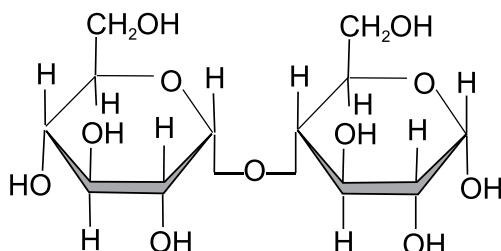
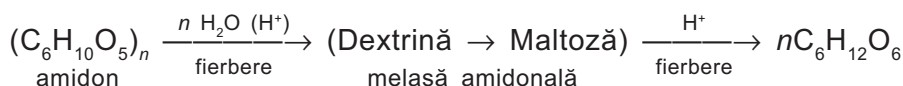
Amidonul se găsește în fructe, semințe, tuberculi și reprezintă o sursă potențială de glucoză care se obține prin hidroliză.



Hidroliza amidonului

Prepară o soluție de amidon (1 g amidon și 40–50 mL apă). Introdu soluția obținută într-un balon în care adaugă 5 mL soluție HCl 0,5 M și fierbe 5–10 minute. Lasă soluția să fiarbă în continuare și la fiecare două minute ia câte o probă de 2 mL lichid cald pe care o răcești. În proba astfel obținută introdu câteva picături de iod în iodură de potasiu.

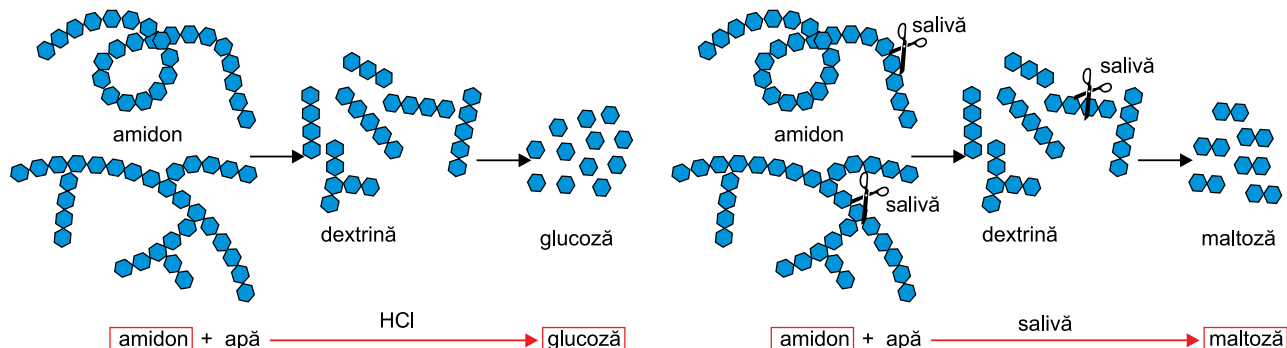
Observă variația culorii soluției la patru probe obținute succesiv. Modificarea culorii va fi rezultatul hidrolizei amidonului și a formării dextrinelor (produși naturali cu compoziție neunitară, solubili în apă, cu proprietăți adezive). Verifică, în final, hidroliza amidonului până la glucoză cu o soluție Fehling sau $Cu(OH)_2$.



■ Maltoza sau zahărul din amidon.

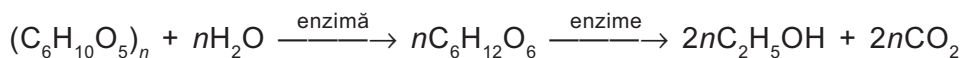
În organismul uman, hidroliza amidonului până la maltoză are loc sub acțiunea enzimei salivare, care se găsește în salivă (amilaza).

În modelarea următoare se prezintă hidroliza amidonului în mediu acid, comparativ cu hidroliza în mediu enzimatic.



Amidonul este hidratul de carbon care reprezintă rezerva energetică a plantelor.

Amidonul din cereale și cartofi este extras prin tratare cu vapori de apă sub presiune, tehnică prin care se obține o cocă. Aceasta este transformată în glucoză și apoi în alcool etilic.



Omul utilizează amidonul în alimentație. Prin hidroliză enzimatică acesta poate trece în sânge, unde suferă o serie de transformări biochimice, care stau la baza metabolismului glucidelor.

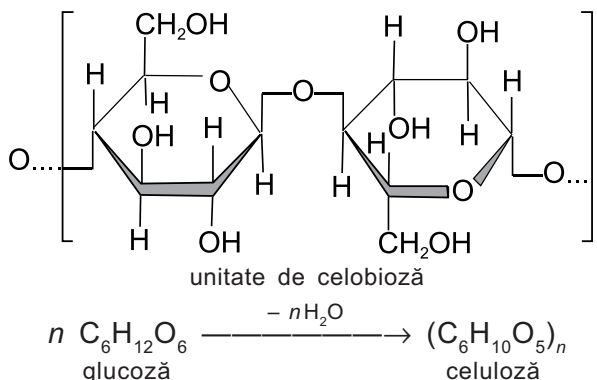
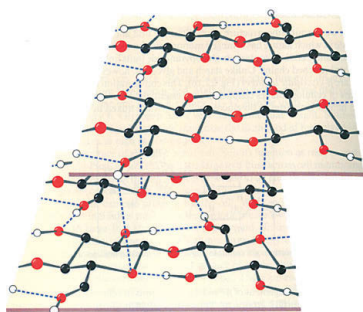
Amidonul este utilizat la obținerea alcoolilor butilic și lactic, prin fermentație, și în industria farmaceutică, ca diluant sau absorbant pentru prepararea unor medicamente.



Celuloza $(C_6H_{10}O_5)_n$

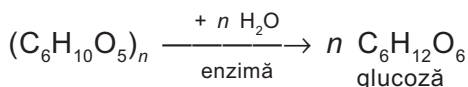
Celuloza este polizaharida cea mai răspândită în natură, cu structură macromoleculară. Ea constituie materialul din care sunt formați pereții celulelor vegetale și are rol de susținere.

Celuloza este un produs de policondensare liniară a glucozei, cu macromolecule filiforme, formate din resturi de β -glucopiranoză, unite prin atomi de oxigen, R—O—R (punți eterice).



Valoarea medie a lui n este 3 000.

În prezența acizilor minerali concentrați (H_2SO_4 , HCl) sau a unor enzime existente în tubul digestiv al animalelor erbivore, celuloza este hidrolizată și de aceea se folosește ca hrană pentru animale.



Prin examinarea structurii celulozei s-a constatat că fiecare unitate structurală conține trei grupe hidroxilice cu reactivitate chimică mărită care dau reacții cu reactivi specifici alcoolilor.

Activitate de tip proiect

Întocmește un *referat* cu tema: „Celuloza – materie primă pentru fabricarea mătăsii artificiale și a hârtiei”.

– Indică proprietăți ale celulozei (materiei prime), care determină utilizarea acesteia.

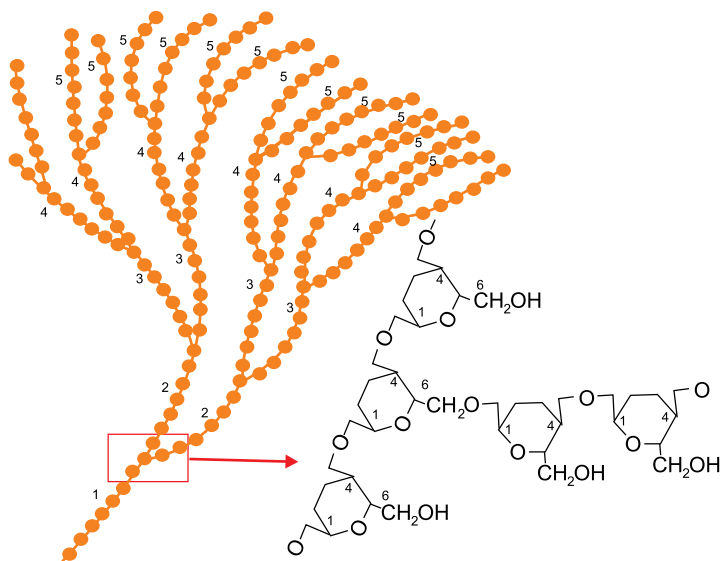
– Descrie etapele care stau la baza obținerii mătăsii artificiale prin procedeul vâscozei.

– Indică etapele importante din procesul de fabricare a hârtiei. Enumeră câteva calități pe care trebuie să le îndeplinească hârtia.

Accesează site-urile: www.csc.matco.ro/hartie1.htm și products.kompass.com/ro/transport.

Glicogenul - sursă de energie a regnului animal

Glicogenul, cunoscut și sub denumirea de „amidon animal”, este polizaharida a cărei structură este foarte asemănătoare cu a amilopectinei, dar frecvența ramificațiilor este mai mare. Prin metilare, urmată de hidroliză s-a determinat că din totalul moleculelor de glucoză 10% sunt legate sub formă de ramificații.



■ Modelul unui fragment din molecula glicogenului.

În structura glicogenului, cu formula moleculară $(C_6H_{10}O_5)_n$, moleculele de α -glucoză se condensează liniar în pozițiile 1-4 și ramificat în pozițiile 1-6.

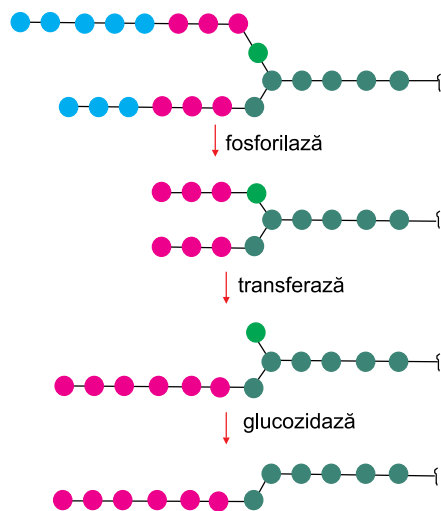
Glicogenul se acumulează selectiv în ficat și în musculatură, în repaus, în cantități importante; nu difuzează prin membranele celulare, se formează din glucoză în fiecare celulă sub acțiunea unor enzime.

Masa moleculară a glicogenului din ficat este 500 000, iar a celui din mușchi poate atinge 100 de milioane. Acest compus are o importanță biologică deosebită, deoarece permite stocarea energiei atât la om, cât și la animale.

În timpul efortului, indiferent de intensitatea acestuia, glicogenul furnizează glucoza necesară menținerii glicemiei la valoare constantă. Felul în care celulele se folosesc de acest depozit de energie este una dintre cele mai interesante probleme ale biochimiei.

Enzima fosforilază disociază în prima etapă glicogenul, cu formarea unui derivat al glucozei: 1-fosfat- α -glucopiranoză. Această transformare are loc la una dintre extremitățile nereducătoare ale glucozei și decurge numai asupra porțiunilor liniare ale moleculei. Datorită numeroaselor ramificații din structura glicogenului, atacul enzimei se poate produce în mai multe puncte astfel că în situația unui consum de energie mai ridicat se eliberează rapid cantitatea de glucoză necesară.

Deoarece fosforilaza nu poate rupe legăturile glicozidice 1-6, când ajunge în punctul de ramificație se oprește și o altă enzimă, transferaza, este aceea care deplasează blocuri formate din trei resturi glicozidice terminale ale unei ramificații către alta. În acest moment o a treia enzimă α -1,6-glicozidaza scindează legăturile 1-6 și determină formarea unui nou lanț liniar. În acest stadiu intervine fosforilaza care provoacă degradarea acesteia.

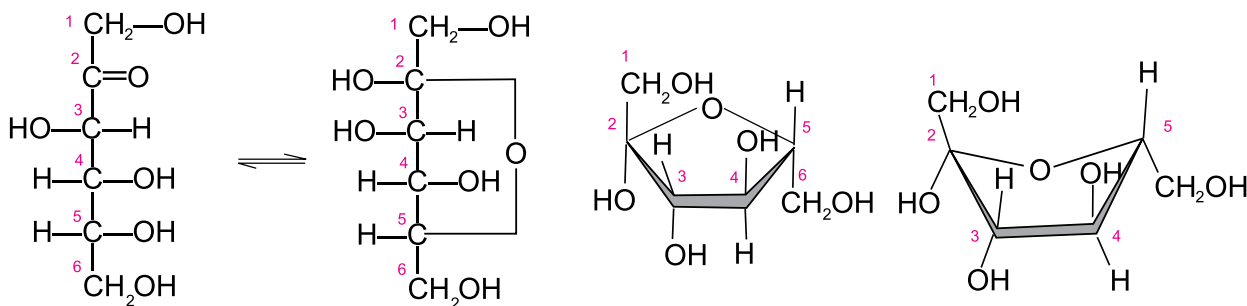


■ Acțiunea enzimelor asupra glicogenului.

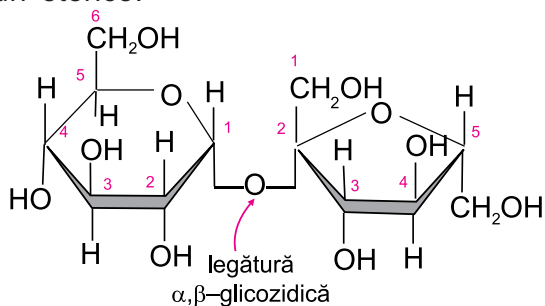
Soluțiile apoase de glicogen, spre deosebire de amidon, dau cu iodul o colorație brun-roșcată care nu dispăre la cald.

Repeti și învață

- Glucidele sunt compuși polihidroxialdehidici sau polihidroxicetonici, clasificați astfel în funcție de substanțele rezultate prin hidroliză.
- În funcție de numărul produșilor obținuți prin reacția de hidroliză, glucidele se clasifică în: monozaharide, oligozaharide și polizaharide.
- Monozaharidele, numite și zaharuri simple, se pot clasifica în funcție de numărul atomilor de carbon (trioze, tetroze, pentoze, hexoze) sau în funcție de natura grupelor carbonilice existente în moleculă (aldoze sau cetoze).
- Structura monozaharidelor poate fi reprezentată prin formule aciclice, ciclice, perspective și conformaționale. De exemplu, fructoza poate fi reprezentată:



- În soluție apoasă se stabilește un echilibru între formele aciclice și ciclice, echilibru care în stare solidă este total deplasat spre forma ciclică.
- Monozaharidele prezintă izomerie de funcțiune, de configurație (anomerie α - β) și izomerie optică.
- Proprietățile monozaharidelor sunt determinate de prezența celor două grupe funcționale: carbonil și hidroxil.
- Prin condensarea a două sau mai multe molecule de monozaharide se formează oligomeri sau polimeri cu structuri eterice.



- Aldozele pot fi identificate în laborator cu reactivii Fehling și Tollens; acestea se oxidează la acizi aldonic.
- Transformările biochimice ale monozaharidelor, în special ale glucozei, constituie o sursă importantă de energie.
- Polizaharidele sunt compuși macromoleculari de policondensare, cu rol de susținere (celuloza) sau de rezervă (amidonul), extrem de răspândite în lumea vegetală, care constituie surse de energie pentru organismele animale și vegetale.
- Hidroliza amidonului în organismul uman conduce în final la glucoză.

- I. Următoarele substanțe (hidroxialdehide) dau reacția de semiacetalizare internă (analog glucozei).
Scrie ecuațiile reacțiilor chimice de ciclizare ale următoarelor substanțe:
a) 4–hidroxibutanal; b) 5–hidroxipentanal; c) 4–hidroxipentanal; d) 4–hidroxiheptanal.

II. Alege răspunsul corect.

1. Monozaharidele sunt: a) hidroxiacizi; b) compuși polihidroxicarbonilici; c) compuși polihidroxicetonici; d) compuși macromoleculari.
2. O masă de 36 g dintr-un amestec de glucoză și fructoză, prin oxidare cu reactiv Fehling, formează 3,6 g precipitat. Procentul de fructoză din amestec este:
a) 55,6%; b) 80%; c) 87,5%; d) 30,5%.

III. Asociază substanțelor din coloana A o caracteristică înscrisă în coloana B.

A	B
... 1. fructoza	a. se deosebesc prin poziția grupei carbonil
... 2. zaharoza	b. nu reacționează cu reactivul Tollens
... 3. glucoză și fructoză	c. formează la hidroliză numai α -glucoză
... 4. maltoză	d. are caracter nereducător
... 5. amidon	e. prezintă legătură monocarbonilică

IV. Rezolvă.

1. O masă de 3,6 g aldoză, cu formula generală $C_nH_{2n}O_n$, formează în reacție cu reactivul Fehling 2,88 g Cu_2O . Stabilește formula moleculară a aldozei.

R. $n = 6$.

2. Prin reducerea cu hidrogen a 10,2 g amestec format din glucoză și aldopentoză se consumă 1,344 L hidrogen (c.n.).
a) Scrie ecuațiile reacțiilor cu hidrogenul ale componentelor amestecului și denumeste compușii obținuți.
b) Calculează raportul molar al componentelor în amestec.
c) Determină masa de precipitat care se depune în reacția unei soluții de reactiv Fehling cu masa de amestec.

R. b) glucoză : pentoză = 2 : 1; c) $m = 8,99$ g Cu_2O .

3. Pentru argintarea unei suprafețe sunt necesare 2,16 g Ag care se depun cu ajutorul unei soluții de glucoză de concentrație 2%. Determină masa soluției de glucoză necesară în procesul de argintare, dacă reacția se desfășoară cu un randament de 75%.

R. 120 g sol. 2%.

4. Prin fermentația alcoolică a 720 g glucoză, s-au obținut 134,4 L CO_2 . Calculează:
a) randamentul reacției de fermentație;
b) volumul de etanol obținut ($\rho_{\text{etanol}} = 0,8$ g/cm³), dacă randamentul este același ca la punctul a).

R. a) 75%; b) $V = 345$ cm³.

5. Polizaharida A care este solubilă în apă caldă și colorează în albastru o soluție de iod formează prin hidroliză enzimatică numai glucoză.

Masa de polizaharidă necesară pentru a obține 2 L soluție 0,2M de glucoză este:

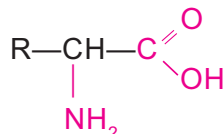
- a) 64,8 g; b) 48,6 g; c) 84,6 g; d) 100 g.

4.3. Aminoacizi

Definiție. Clasificare. Nomenclatură

Aminoacizii sunt substanțe organice cu funcțiuni mixte care conțin în molecula lor grupe amino, —NH_2 , și carboxil, —COOH , legate de un radical hidrocarbonat.

Formula generală a unui aminoacid este:



Aminoacizii sunt componentele de bază ale proteinelor și joacă un rol esențial în desfășurarea a numeroase procese vitale.

Clasificare

Aminoacizii se clasifică în funcție de:

➤ *natura radicalului hidrocarbonat*:

- aminoacizi alifatici, de exemplu, $\text{CH}_2\text{—COOH}$;
 NH_2 acid aminoacetic

- aminoacizi aromatici, de exemplu, $\text{NH}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—COOH}$;
 acid *p*-aminobenzoic

➤ *poziția relativă a grupelor funcționale în moleculă*:

- α -aminoacizi, de exemplu, $\text{CH}_3\text{—}\overset{\alpha}{\text{CH}}\text{—COOH}$;
 acid α -aminopropanoic

- β -aminoacizi, de exemplu, $\overset{\beta}{\text{CH}_2}\text{—}\overset{\alpha}{\text{CH}}\text{—COOH}$;
 acid β -aminopropanoic

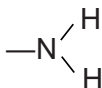
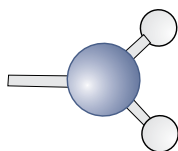
- α, ϵ aminoacizi, $\overset{\epsilon}{\text{CH}_2}\text{—}\overset{\delta}{\text{CH}_2}\text{—}\overset{\gamma}{\text{CH}_2}\text{—}\overset{\beta}{\text{CH}_2}\text{—}\overset{\alpha}{\text{CH}}\text{—COOH}$;
 acid α, ϵ -diaminohexanoic

➤ *numărul grupelor funcționale amino și carboxil prezente simultan în moleculă*:

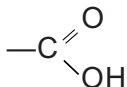
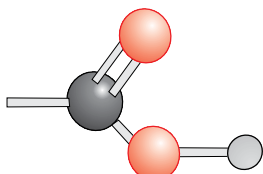
- aminoacizi monoaminomonocarboxilici, de exemplu, $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH—CH—COOH}$;
 acid α -amino- β -metilpentanoic

- aminoacizi monoaminodicarboxilici, de exemplu, $\text{HOOC—CH}_2\text{—CH—COOH}$;
 acid α -aminobutandioic
 (α -aminosuccinic – acid asparagic – Asp)

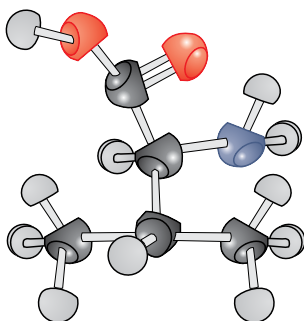
- aminoacizi diaminomonocarboxilici, de exemplu, $\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH—COOH}$.
 acid α, δ -diaminopentanoic (ornitină – Orn)



■ Grupă funcțională amino.



■ Grupă funcțională carboxil.



■ Modelul moleculei acidului α -aminoizopentanoic.

Reține!

■ Aminoacizii se pot clasifica în funcție de: natura, numărul și poziția grupelor funcționale în moleculă.

În structura aminoacizilor pot fi prezente și alte grupe funcționale (—OH, —SH etc.).

De exemplu: $\text{CH}_3\text{—CH—CH—COOH}$

$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$
 acid α -amino- β -hidroxibutanoic (treonină)

Aminoacizii naturali sunt în marea lor majoritate α -aminoacizi; aceștia intră în compoziția proteinelor și sunt sintetizați de organismele vegetale și animale.

Dintre aminoacizii naturali, 20 sunt indispensabili creșterii și menținerii sănătății omului. Organismul uman poate sintetiza 12 dintre cei 20 de aminoacizi. Ceilalți trebuie introduși în organism prin alimentație; aceștia se numesc *aminoacizi esențiali* (în tabel sunt notați cu*).

Nomenclatură

Denumirea aminoacizilor, conform normelor IUPAC, se formează prin identificarea lanțului hidrocarbonat care poartă grupele funcționale, numerotând lanțul astfel încât grupa carboxil să aibă numărul 1; se consideră că grupa amino este un substituent la atomul de carbon n .

De exemplu: leucina are formula $\text{CH}_3\text{—}\overset{5}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{H—}\overset{3}{\text{CH}_2}\text{—}\overset{2}{\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}}\text{H—}\overset{1}{\text{COOH}}$ și se numește, conform

IUPAC, acid 2-amino-4-metilpentanoic.

Aminoacizilor naturali li se atribuie și denumiri uzuale notate, frecvent, prescurtat.

Formula aminoacidului	Denumire	Denumire uzuală	Prescurtare
$\begin{array}{c} \text{H—CH—COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	acid α -aminoetanoic	glicocol (glicină)	Gli
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH—COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	acid α -aminopropanoic	α -alanină	Ala
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH—CH—COOH} \\ \diagup \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	acid α -aminoizopentanoic	valină*	Val
$\begin{array}{c} \overset{\epsilon}{\text{CH}_2}\text{—}(\text{CH}_2)_3\text{—}\overset{\alpha}{\text{CH}}\text{—COOH} \\ \qquad \qquad \\ \text{NH}_2 \qquad \qquad \text{NH}_2 \end{array}$	acid α, ϵ -diaminohexanoic	lisină*	Lis
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—CH—COOH} \\ \quad \\ \text{SH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	acid α -amino- β -tiopropanoic	cisteină*	Cis
$\begin{array}{c} \text{HOOC—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH—COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	acid α -aminopentandioic	acid glutamic	Glu
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—CH—COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	acid α -amino- β -fenilpropanoic	fenilalanină*	Fen
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—CH—COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	acid α -amino- β -hidroxipropanoic	serină	Ser

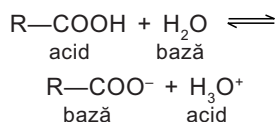
Proprietăți fizice

Aminoacizii sunt substanțe solide (cristalizate), incolore, majoritatea solubile în apă. În general, aminoacizii sunt puțin solubili în alcool și insolubili în solvenți nepolari. Au puncte de topire mai mari decât ale acizilor de proveniență. O serie de aminoacizi au gust dulce.

Proprietăți chimice

Aminteste-ți!

- Legăturile ionice și legăturile de hidrogen intermoleculare care se formează între moleculele aminoacizilor determină creșterea punctelor de topire.
- În teoria protolitică, un acid este substanța capabilă de a ceda un proton unei baze:



- Bazele sunt substanțe capabile de a fixa un proton.

Vrei să știi mai mult?

Valoarea pH-ului unei soluții de aminoacid, la care concentrația în anioni este egală cu concentrația în cationi și în care predomină forma amfionică, se numește *punct izoelectric*.

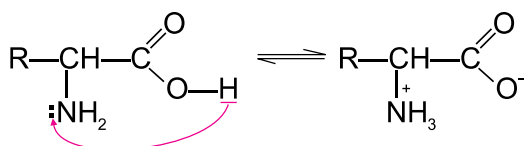
La punctul izoelectric, migrarea ionilor în câmp electric încetează și solubilitatea aminoacizilor este minimă.

Proprietăți acido-bazice

Aminoacizii conțin în molecula lor două grupe funcționale cu caracter acido-bazic diferit:

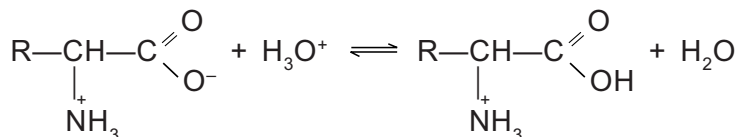
- grupa funcțională carboxil ($-\text{COOH}$), grupă cu caracter acid, este donoare de protoni;
- grupa funcțională amino ($-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$) conține o pereche de electroni neparticipanți la atomul de azot la care se poate fixa un proton, H^+ (caracter bazic).

În soluția apoasă a unui aminoacid se stabilește un echilibru acido-bazic între molecula neutră și un ion dipolar format prin transferul unui proton de la grupa carboxil la grupa amino.

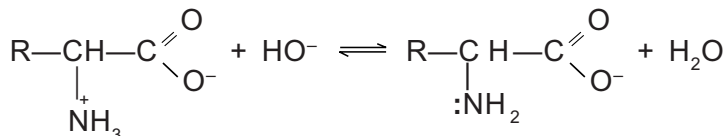


Ionul dipolar format se numește *amfion*. Datorită formării amfionilor, soluțiile apoase ale multor aminoacizi au caracter neutru ($\text{pH} = 6,8$).

Dacă soluția apoasă a unui aminoacid se tratează cu un acid, aminoacidul acceptă un proton; se comportă ca bază:



Prin tratare cu o bază, aminoacidul cedează un proton; se comportă ca acid:

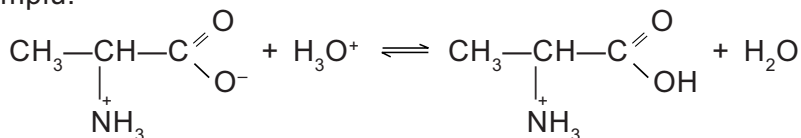


În soluție apoasă, la echilibru, există cei trei ioni ai aminoacidului, dintre care forma amfionică este în exces.

Aminoacid	Punct izoelectric
lisină	9,7
alanină	6
serină	5,7
cisteină	5,1

Specie predominantă		
cation	amfion	anion
$\text{R}-\text{CH}-\text{COOH}$ NH_3^+	$\text{R}-\text{CH}-\text{COO}^-$ NH_3^+	$\text{R}-\text{CH}-\text{COO}^-$:NH_2
mediu acid	~ 7	mediu bazic

În mediu puternic acid, aminoacizii se găsesc sub formă de cationi, de exemplu:



La aplicarea unei diferențe de potențial soluției, aceștia migrează la polul negativ (catod), în timp ce în mediu puternic bazic, aminoacizii există sub formă anionică și migrează la polul pozitiv (anod). Această proprietate se folosește la dozarea aminoacizilor în analizele de laborator. Prin adăugarea unor cantități limitate de acid sau de bază în soluția unui aminoacid, aciditatea sau bazicitatea acestuia, practic, nu se modifică.

Soluțiile substanțelor care au proprietatea de a nu-și modifica pH-ul prin adaos de cantități moderate de acid sau de bază se numesc *soluții tampon*.



■ Scrie ecuațiile reacțiilor prin care se poate pune în evidență rolul de soluții tampon al aminoacizilor: valină și serină.



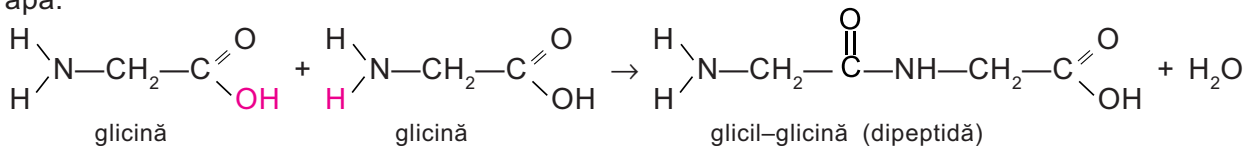
Caracterul amfoter al aminoacizilor

Se folosește o soluție apoasă de aminoacid (alanină).

În două eprubete introdu 4–5 mL soluție aminoacid. Folosește o hârtie indicatoare de pH. Stabilește valoarea pH-ului inițial, umectând hârtia și comparând culoarea obținută cu etalonul de pe capacul cutiei din care ai luat hârtia indicatoare. În prima eprubetă adaugă 1 mL sol. HCl 10% în a 2-a 1 mL sol. NaOH 10%. Compară valoarea pH-ului în acest caz cu cea inițială.

Condensarea aminoacizilor

Două molecule de aminoacid pot participa la o reacție de condensare, între grupa carboxil a unei molecule și grupa amino a celeilalte molecule, cu formarea unei legături amidice și eliminarea unei molecule de apă.



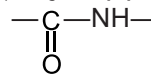
Legătura $-\overset{\text{O}}{\parallel}-\text{NH}-$, de tip amidă, rezultată prin condensarea a două molecule de α -aminoacid, se numește *legătură peptidică*.

Compușii rezultați în reacția de condensare a două sau mai multe molecule de aminoacid, cu formarea unor legături de tip peptidic intermolecular, se numesc *peptide*.

Convențional, se consideră *peptide* produșii care conțin maximum 10 resturi de monomer, *polipeptide*, produșii cu maximum 50 de resturi de monomer și *proteine*, produșii cu peste 50 de resturi de monomer (n poate ajunge până la zeci de mii).

Reține!

■ Molecula formată prin condensarea a două molecule de aminoacizi este o dipeptidă. Legătura formată între atomul de carbon al grupei carboxil al primei molecule și atomul de azot al celei de a doua molecule se numește legătură peptidică:

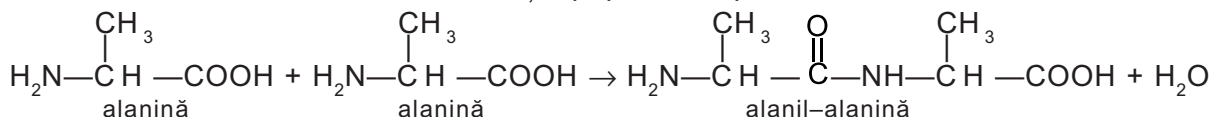


■ Peptidele pot fi considerate amide substituie la atomul de azot, N-substituie.

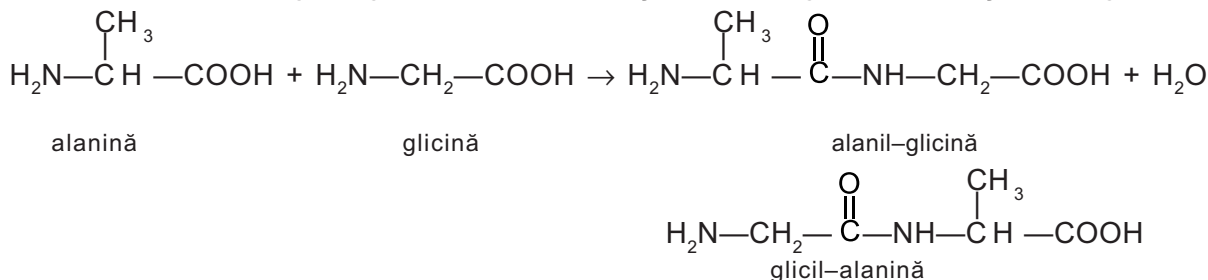
■ Savantul german E.H. Fischer, în perioada 1905–1907, a obținut aminoacizi prin hidroliza proteinelor. El a demonstrat că aceștia prin condensare, alcătuiesc un grup de substanțe numite *peptide*. În 1907 a construit o moleculă proteică alcătuită din 18 unități de aminoacizi.

Prin convenție, legătura peptidică se reprezintă plasând aminoacidul care participă la reacția de condensare prin grupe carboxil la stânga și aminoacidul care participă prin grupe amino la dreapta.

Dacă la reacția de condensare participă molecule ale aceluiași aminoacid se obțin peptide simple:



Dacă la reacția de condensare participă două molecule a doi aminoacizi diferiți se formează patru dipeptide (două simple și două mixte). Astfel, în reacția de condensare a alaninei cu glicina, pe lângă alanil-alanină și glicil-glicină se formează și peptidele glicil-alanină și alanil-glicină:



Pentru a indica tipul de aminoacizi care intră în structura peptidelor, frecvent, se folosesc denumirile prescurtate ale aminoacizilor. De exemplu, alanilglicina, Ala-Gli.

Dacă la reacția de condensare participă trei molecule de aminoacizi, se obțin tripeptide, care pot avea structuri diferite, în funcție de aminoacizii participanți. De exemplu, prin condensarea a trei molecule de aminoacizi diferiți (alanină, glicină, serină) se obțin șase tripeptide: Ala-Gli-Ser; Gli-Ala-Ser; Ser-Ala-Gli; Ala-Ser-Gli; Gli-Ser-Ala; Ser-Gli-Ala. Dacă la reacție participă patru molecule de aminoacizi, se obțin tetrapeptide etc.

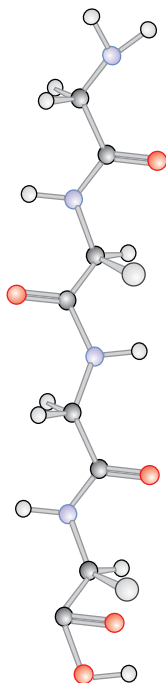
Nomenclatura peptidelor este rezultatul succesiunii secvențelor de resturi de aminoacizi.

În cazul în care la reacția de condensare a aminoacizilor participă un număr mai mare de molecule se formează un *lanț polipeptidic*, în care moleculele de aminoacizi adoptă o succesiune oarecare.

Denumirea polipeptidelor, rezultate prin policondensarea aminoacizilor, diferă după numărul unităților structurale intrate în reacție.

Importanța fiziologică a aminoacizilor

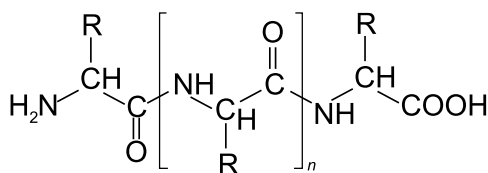
Aminoacizii proveniți din proteinele introduse prin hrană în organism sunt utilizați de acesta pentru a-și sintetiza propriile proteine necesare creșterii, refacerii țesuturilor, sintezei de enzime și hormoni. În afară de rolul lor în formarea proteinelor, anumiți aminoacizi îndeplinesc în organismul animal unele funcții fiziologice specifice sau sunt precursori ai unor compuși cu rol esențial în funcționarea organismului. Resturile organice rezultate prin desaminarea aminoacizilor sunt transformate în hidrați de carbon sau grăsimi, care sunt „principalii” generatori de energie ai organismelor vii.



■ Modelul unei tetrapeptide.

4.4. Proteine

Proteinele sunt compuși macromoleculari naturali rezultați prin policondensarea moleculelor de α -aminoacizi.



aminoacid N-terminal

aminoacid C-terminal

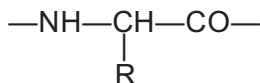
Proteinele conțin în molecula lor legături peptidice. În compoziția proteinelor se găsesc patru elemente chimice de bază: carbon 50–55%, hidrogen 6–7%, oxigen 20–23%, azot 12–19%, la care se adaugă mici cantități de sulf 0,2%, fosfor 0,1% și uneori fier, cupru, zinc, magneziu etc.

Diferența dintre peptide și proteine este greu de stabilit. În mod obișnuit, sunt considerate proteine substanțele a căror masă molară este mai mare de 10 000 g/mol.

Proteinele pot fi incluse în categoria *biopolimerilor*.

O celulă din corpul uman conține mai mult de 5000 de proteine diferite, fiecare îndeplinind o funcție specifică. În structura acestor proteine intră 20 de α -aminoacizi.

În catena principală a macromoleculei de proteină se regăsește întotdeauna aceeași secvență de aminoacid:



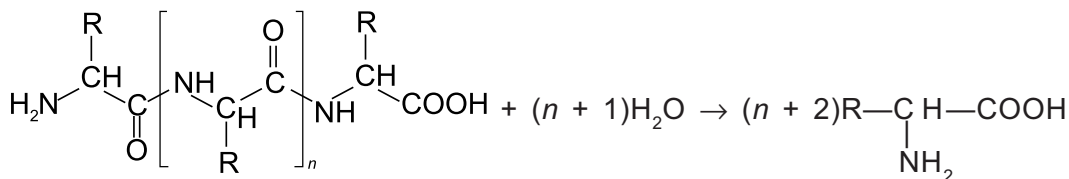
Moleculele proteinelor diferă prin natura radicalilor $R_1, R_2, R_3 \dots$ specifică fiecărui aminoacid, prin ordinea în care se succed și prin numărul radicalilor.

Hidroliza proteinelor

În organismele vii proteinele se pot *hidroliza* sub acțiunea acizilor, bazelor sau a unor *enzime specifice*.

Prin hidroliză se produce ruperea catenei polipeptidice în fragmente mici de peptide, prin hidroliză parțială, sau amestecuri de α -aminoacizi, prin hidroliză totală.

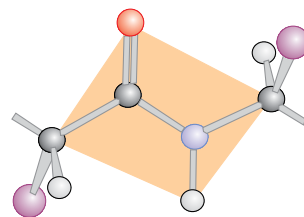
Reacția de hidroliză poate fi modelată astfel:



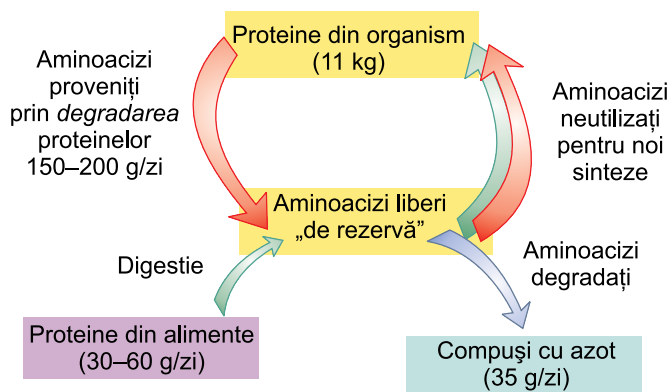
În procesul de digestie al alimentelor proteinele sunt hidrolizate enzimatic. Structura unei proteine se poate stabili cunoscând peptidele și aminoacizii rezultați prin hidroliza ei.

Aminteste-ți!

- Diversitatea proteinelor este foarte mare, datorită aranjamentelor posibile între cei 20 de α -aminoacizi. De exemplu, pentru o polipeptidă formată prin condensarea a 10 aminoacizi diferiți, numărul aranjamentelor posibile este 3 628 800.



- Legătură peptidică într-un lanț proteic.



Conținut procentual în proteine	
soia	36%
făină integrală	
grâu	14%
ciuperci	30%
spanac	25%
porumb	8%
carne bovine	20%
ouă	12%
sânge	20%
lapte	3%

Proteinele din alimentație au valori biologice diferite determinate de prezența sau absența unor aminoacizi din structura lor.

În funcție de *solubilitatea* în apă, proteinele se clasifică în:

– *insolubile*, fibroase sau scleroproteine, keratina (din lână, păr, unghii), collagenul (componentă de bază a pielii), fibrina (din firul de mătase);

– *solubile*, globulare: hemoglobina (din sânge), albuminele (din albușul de ou), gluteinele (din cereale).

În funcție de *producții rezultați din reacția de hidroliză*, proteinele se clasifică în:

– *holoproteine*, care prin hidroliză formează numai aminoacizi;

– *heteroproteinele* sau proteide, care pe lângă lanțul macromolecular conțin și grupe neproteice (grupe prostetice): fosfoproteide (cazeina din lapte), lipoproteide, glicoproteide, metaloproteide, nucleoproteide.

În funcție de *valoarea lor biologică* se clasifică în:

– *proteine complete*, care conțin toți aminoacizii esențiali în proporții care permit sintetizarea proteinelor necesare organismului; acestea se găsesc în lapte, brânză, carne și ouă;

– *proteine parțial complete*, care conțin toți aminoacizii esențiali, dar nu în proporțiile optime pentru sinteza proteinelor.

Vrei să știi
mai mult?

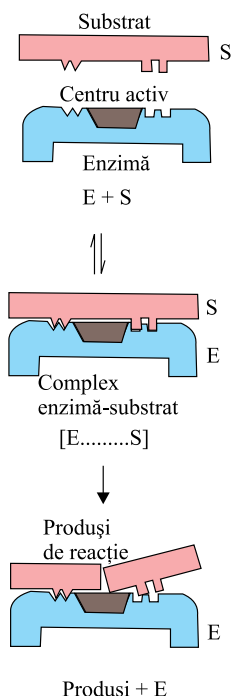
Enzime – biocatalizatori

Catalizatorii reacțiilor chimice din corpul viețuitoarelor sunt cunoscuți sub numele de *enzime* sau *fermenți*.

Enzimele sunt constituite din macromolecule de natură proteică, specific structurate, astfel încât să poată fixa, prin legături slabe (cel mai frecvent punți de hidrogen), moleculele substratului cu care reacționează. Asemenea tuturor catalizatorilor, enzimele nu modifică echilibrul chimic sau proprietățile termodinamice ale sistemului.

O serie de enzime sunt constituite numai din molecule proteice pure, altele mai conțin în molecula lor și o componentă neproteică („proteide”). Partea neproteică se numește *grupare prostetică* sau *coenzimă* și reprezintă gruparea catalitică activă a enzimei care determină natura reacției catalizate de enzimă. Componenta proteică se numește *apoenzimă* și determină specificitatea enzimei. Combinarea acestor două componente formează enzima activă.

Fiecare reacție metabolică este catalizată de o singură enzimă. Specificitatea enzimelor arată că acestea conțin o porțiune superficială, numită *centru activ*, pe care se pot adsorbi slab, într-o poziție favorabilă reacției, moleculele substratului. Între conformația centrului activ al enzimei și conformația aptă pentru a reacționa a moleculelor *substratului* există o corespondență geometrică perfectă, comparabilă cu cea existentă între o „cheie și broasca” la care aceasta se potrivește.



■ Interacțiunea enzimei cu substratul.

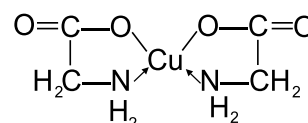
Identificarea aminoacizilor și proteinelor

1. Reacția de identificare a aminoacizilor cu sărurile metalelor grele.

Aminoacizii formează cu sărurile metalelor cupru, nichel, cadmiu, plumb, săruri complexe care sunt colorate și greu solubile.

Soluția de glicocol tratată cu săruri de cupru dă o colorație albastru închis care nu dispare la adăugare de hidroxid de sodiu.

Metalul care intră în structura complexului colorat se leagă de aminoacid prin intermediul oxigenului și prin perechea de electroni neparticipanți ai grupeii amino.



■ Combinație complexă (chelată).



Într-o eprubetă introdu 1 mL soluție de glicocol 1%; adaugă 1 mL soluție NaOH 10%. Picătură cu picătură adaugă soluție de sulfat de cupru 1% până la apariția unei colorații albastre intense.

2. Reacția xantoproteică constă în tratarea unei soluții de proteină cu acid azotic concentrat, când se obține o culoare galbenă, datorită formării unor nitroderivați aromatici. Reacția este caracteristică tuturor aminoacizilor care au în structură nucleul benzenic (fenilalanina).

3. Reacția biuretului este o altă reacție de culoare specifică proteinelor. Prin tratarea unei soluții de proteină puternic alcalinizată cu o soluție de sulfat de cupru se obține o culoare albastru-violet.

Peptidele dau în aceste condiții o colorație roz-pal. Reacția de culoare se datorește legăturilor amidice din moleculă și a primit denumirea de la compusul organic biuret ($\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$) care dă și el această reacție.



Reacția de culoare

Prepararea unei soluții de proteină:

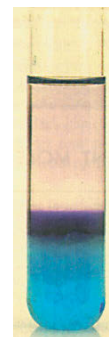
- din ou: separă albușul, adaugă 100 mL apă distilată, agită și apoi filtrează amestecul obținut;
- din carne: în 25 g carne tocată adaugă 50 mL apă distilată, lasă 20 min., amestecă bine și apoi filtrează amestecul;
- din gelatină: peste 1-2 g gelatină toarnă 100 mL apă și încălzește la temperatura de 60–70°C.

1. Într-o eprubetă introdu 1 mL soluție de proteină, în care adaugă câteva picături de acid azotic concentrat. Vei observa o turbureală gălbuie. Încălzește amestecul până la fierbere, când vei constata formarea unui precipitat galben. După răcire, introdu în eprubetă câteva picături de soluție de hidroxid de sodiu. Vei observa o intensificare a culorii, cu formarea unui inel portocaliu.

2. Într-o eprubetă introdu 2-3 mL soluție de proteină pe care o alcalinizezi cu 2-3 mL soluție de hidroxid de sodiu 20-30%. Peste amestecul format introdu în picătură o soluție de sulfat de cupru. Apariția culorii albastru-violet indică prezența proteinei.



■ Reacția xantoproteică (grec. *xantos* – galben).



■ Reacția biuretului.

4.5. Acizi nucleici

Bază organică
care conține azot

Zaharidă
cu 5 atomi de carbon

Grupă
fosfat

■ Reprezentarea schematică a unei nucleotide.

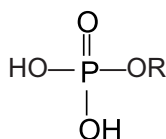
Aminteste-ți!

■ Una dintre reacțiile cele mai importante ale alcoolilor este reacția de esterificare:

— cu acizii organici, când rezultă esteri organici;

— cu acizii anorganici, când rezultă esteri anorganici, de exemplu:

• esteri ai acidului fosforic



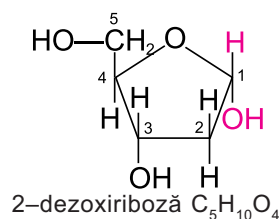
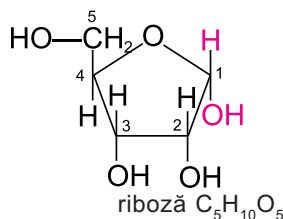
Acizii nucleici sunt macromolecule prezente în orice celulă vie atât în nucleu, cât și în citoplasmă. Ei apar fie sub formă liberă, fie în combinație cu proteine – combinații numite nucleoproteine.

Există două tipuri de acizi nucleici: acizi dezoxiribonucleici (ADN) și acizi ribonucleici (ARN). Masele moleculare ale moleculelor izolate de ADN pot fi cuprinse între 6 000 000 și 120 000 000. Moleculele de ARN pot avea mase moleculare cuprinse între 20 000 și 2 000 000 sau chiar mai mult.

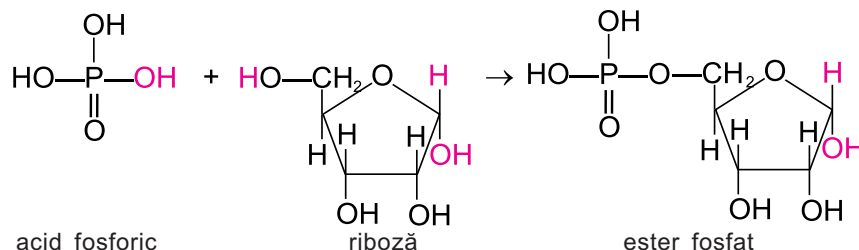
Unitățile structurale (monomeri) ale ambilor polimeri, ADN și ARN, sunt denumite *nucleotide*.

Fiecare nucleotidă este formată din: o zaharidă cu 5 atomi de carbon, o grupă fosfat și o bază organică care conține azot.

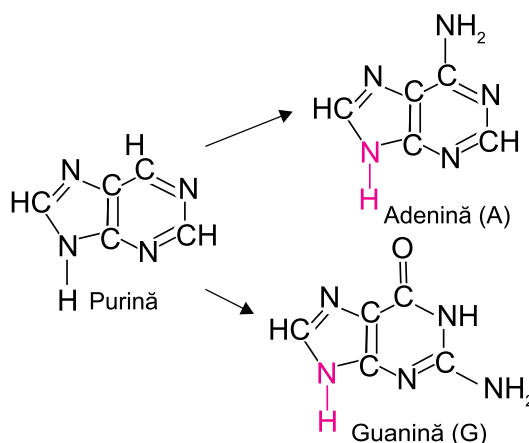
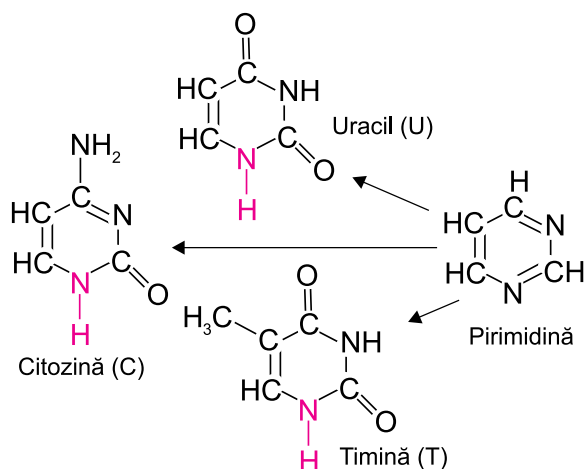
Zaharidele din structura nucleotidelor sunt două pentoze. Riboza intră în structura acidului ribonucleic (ARN) și 2-dezoxiriboza face parte din structura ADN-ului.



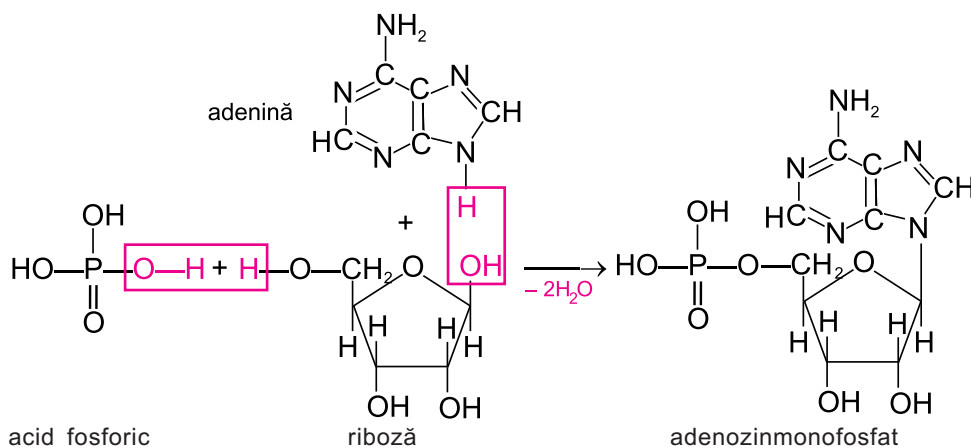
Grupa fosfat din nucleotidă se leagă de carbonul 5 al pentozei. Se formează un ester fosfat prin eliminarea unei molecule de apă (atomul de H de la grupa OH al C-5 cu un OH al acidului fosforic).



Bazele cu azot din structura acizilor nucleici sunt de două tipuri: pirimidinice (derivate de la pirimidină) și purinice (derivate de la purină).



Formarea unei nucleotide, cea mai mică unitate a acizilor nucleici, se realizează prin eliminarea a două molecule de apă între o moleculă de H_3PO_4 , o zaharidă și o bază cu azot.



Nucleotidele din structura acizilor nucleici au componenți diferiți.

Există mai multe tipuri de molecule de ARN, deosebirile dintre ele datorându-se mai ales ordinii sau secvenței în care sunt aranjate cele patru baze cu azot de-a lungul lanțului polimeric.

Astfel o moleculă de ARN constă dintr-un lanț de nucleotide și arată ca o scară tăiată în două în lungime și răsucită.

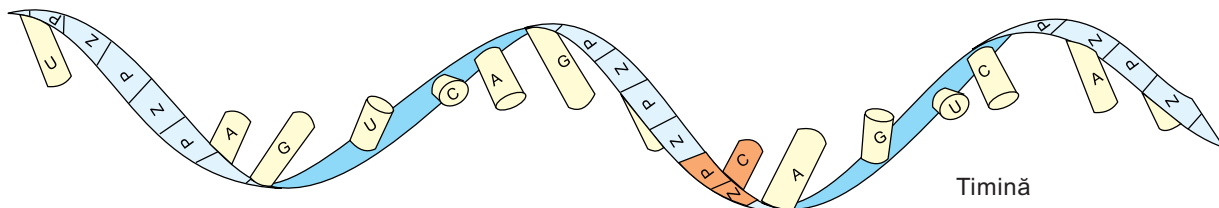
Aminteste-ți!

■ Legăturile de hidrogen sunt interacții care se stabilesc între moleculele care conțin atomi de hidrogen legați de un element puternic electronegativ, cu volum mic (F, O, N).

Baze pereche dintre ADN și ARN

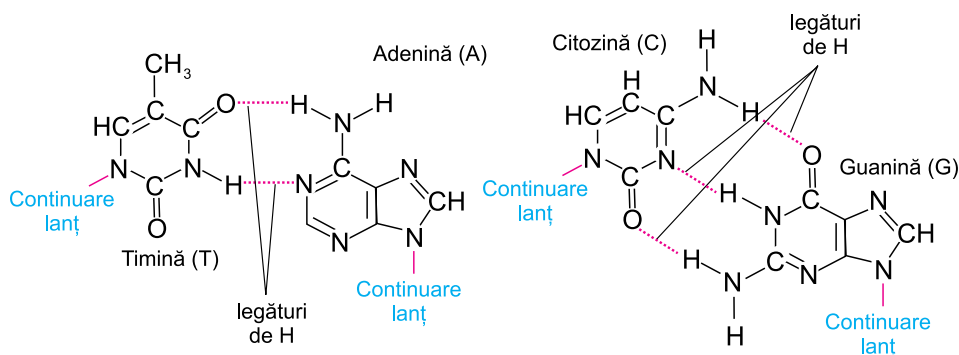
ADN		ARN
Adenină (A)	↔	Uracil (U)
Timină (T)	↔	Adenină (A)
Citozină (C)	↔	Guanină (G)
Guanină (G)	↔	Citozină (C)

	Componenți	
	ADN	ARN
Baze purinice	Adenină Guanină	Adenină Guanină
Baze pirimidinice	Citozină Timină	Citozină Uracil
Pentoze	Dezoxiriboză	Riboză
Acid anorganic	Acid fosforic	Acid fosforic

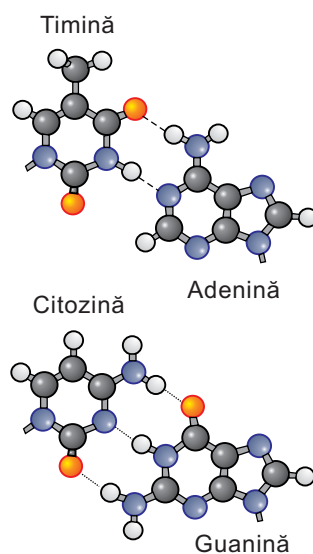


■ Modelul structurii ARN: A, G, U, C – baze cu azot; Z – pentoză; P – grupă fosfat.

Între perechile de baze cu azot există o relație de complementaritate. Aceasta este determinată de prezența legăturilor de hidrogen.

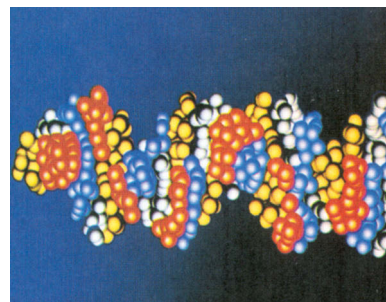
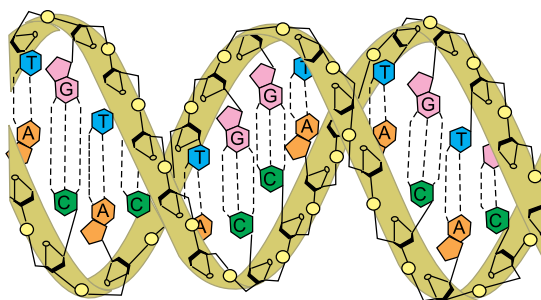


■ Legături de hidrogen între bazele cu azot.



■ Modelarea legăturilor de hidrogen dintre bazele azotate.

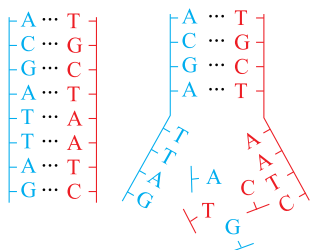
Datorită legăturilor de hidrogen dintre bazele cu azot, molecula de ADN constă din două lanțuri de nucleotide răsucite una în jurul celeilalte, formând un lanț elicoidal dublu (și nu o scară răsucită).



■ Modelarea unei molecule de ADN.

James D. Watson (n. 1928) și Francis Crick (n. 1916) au stabilit modelul dublu elicoidal al ADN în 1953, obținând Premiul Nobel în 1968.

„Modelul acidului dezoxiribonucleic de care ne folosim acum constă în fapt dintr-o pereche de șabloane, fiecare dintre șabloane fiind complementar celuilalt. Ne imaginăm că înainte de duplicare, legăturile de hidrogen se rup și că cele două fire se desfac și se separă. Fiecare fir acționează apoi ca un fel de șablon pentru formarea în jurul său a unui nou fir complementar, astfel încât în cele din urmă vom avea două perechi de fire în locul uneia singure.”



■ Reprezentarea schematică a duplicării unei secvențe de ADN.



- Care sunt asemănările și deosebirile între ARN și ADN?
- Baza cu azot din ARN, uracilul, este pereche cu adenina din ADN. Modelează grafic legăturile de hidrogen dintre acestea.
- Un segment din ADN are următoarea secvență de bază: A-G-C-T-C-T-A-T-C. Care este secvența corespunzătoare din elicea dublă?

Acizii nucleici – cheia vieții

Moleculele de ADN sunt purtătoarele „codului chimic” necesar sintezei proteinelor care stau la baza vieții celulei și conțin informația ereditară a organismelor. Au capacitatea de a se „despica” în două părți și de a face apoi copii mereu identice ale acestor părți, conducând astfel la reproducerea celulei (de a se duplica).

Moleculele de ADN sunt moleculele vieții: definesc procesele vitale din celulă și în același timp se reproduc pe ele mereu în aceeași formă; generează mereu aceleași enzime în mod continuu.

Capacitatea ADN-ului de a produce copii exacte ale sale, în mod continuu, rezidă în însăși structura sa. Fiecare moleculă de ADN are formă elicoidală compusă din lanțuri de polinucleotide. Cele două lanțuri sunt ținute la un loc prin legăturile de hidrogen care se stabilesc între bazele cu azot. Fiecare unitate de adenină dintr-un lanț este unită printr-o legătură de hidrogen de o unitate de timină din celălalt lanț și fiecare unitate de citozină dintr-un lanț este legată de o unitate de guanină din celălalt.

Atunci când sunt gata de replicare, cele două lanțuri se desfac și se separă. Fiecare lanț își reclădește partenerul care acum lipsește din nucleotidele prezente în nucleul celulei. În cursul procesului de reclădire, cele patru baze cu azot se aliniază în ordinea complementară cu cea descrisă pentru ARN.

Când procesul de reclădire este completat, în locul unei singure molecule de ADN au apărut două, identice.

Cu ocazia diviziunii celulei, una dintre acestea rămâne în fiecare celulă „fiică”, pentru a trece mai departe informația genetică.

O moleculă de ADN poate conține mai multe gene (mai multe secvențe codificate), fiecare capabilă să sintetizeze o altă moleculă de ARN. Într-un organism complex, cum este omul, întreaga informație genetică (ADN) necesară pentru a dezvolta embrionul dintr-un adult este concentrată în oul uman fecundat.

În etapa actuală problema care se pune este „de ce într-un organism complex, celulele sunt atât de diferite, în timp ce ele conțin același ADN”.

Codul genetic

În procesul complex al biosintezei proteinelor iau parte numeroase enzime (proteine sau proteide), dar rolul esențial îl au acizii nucleici. Biosinteza proteinelor are două etape: o etapă care are loc în nucleeele celulelor, iar a doua, în plasma celulară (citoplasmă). Nucleeele celulelor conțin ADN. Anumite segmente ale elicei duble de ADN, numite „gene”, conțin informații care trebuie transmise în citoplasmă pentru a dirija sinteza unei anumite proteine sau peptide de către acizii nucleici ARN, care participă direct la procesul de sinteză. Aceste informații, cunoscute sub numele de *cod genetic*, asigură transmiterea caracterelor ereditare.

Se disting două etape și anume:

- prima etapă are loc în nucleeele celulelor și constă în transcrierea codului genetic de pe segmentele ADN din gene pe o catenă de ARN numită „ARN mesager (ARN_m)”;
- a doua etapă în care ARN mesager trece în citoplasmă unde servește ca tipar pentru sinteza proteinei respective.

La această sinteză iau parte mai multe feluri de ARN, care diferă prin: compoziție, greutate moleculară, structură etc. și care se numesc după funcțiile pe care le îndeplinesc în cursul sintezei (ARN ribozomal, ARN_r, și ARN de transfer, ARN_t).

ARN mesager (ARN_m) are rolul de a copia informația genetică a unei catene din macromolecula de ADN și astfel realizează ceea ce se numește *fenomen de transcripție*, o etapă în procesul de decodificare a informației genetice și de sinteză proteică.

ARN de transfer (ARN_t) are rolul de a transfera aminoacizii la locul sintezei proteice.

ARN ribozomal (ARN_r) intră în alcătuirea ribozomilor și are rol important în sinteza celulară a proteinelor. În molecula sa sunt numeroase plieri neuniforme datorită legăturilor dintre nucleotidele complementare U–A sau G–C.

ARN vital constituie materialul genetic al unor ribovirusuri cum sunt: virusul mozaicului tutunului, virusul poliomielitei, virusul gripal etc.

În materialul genetic reprezentat de ADN se găsește înregistrată, sub formă codificată biochimic, informația genetică necesară sintezei proteinelor. Deci, macromoleculele de ADN conțin programul sintezei proteinelor, informația genetică ce determină ordinea de succesiune a aminoacizilor. Legătura dintre secvența nucleotidelor în ADN și succesiunea aminoacizilor în molecula proteică se realizează cu ajutorul *codului genetic*.

Unitățile de codificare a informației genetice sunt reprezentate de *codoni*. Codonul este alcătuit dintr-o secvență de trei nucleotide din macromolecula de ADN, el având capacitatea de a determina includerea unui anumit aminoacid în molecula proteică. Pentru codificarea celor 20 de aminoacizi care intră în alcătuirea proteinelor, există 64 de codoni, fiecare fiind format dintr-o secvență de trei nucleotide.

Informația genetică din molecula de ADN este mai întâi transferată într-o macromoleculă de ARN mesager, prin fenomenul de „transcripție”, după care este decodificată și transformată într-o secvență de aminoacizi prin „translație”.

Codul genetic este alcătuit din 64 de codoni, cifra reprezentând totalitatea combinațiilor posibile ale celor 4 tipuri de nucleotide luate câte 3, adică 4³.

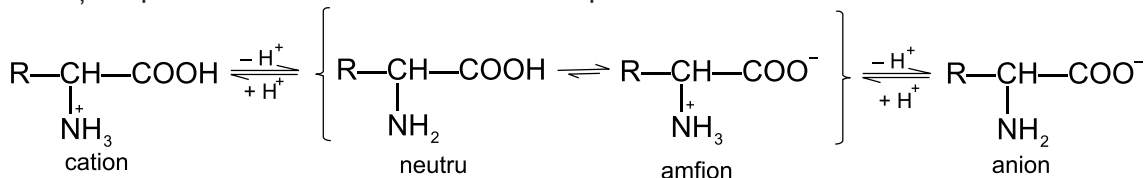
Ținând seama de faptul că există mai mulți codoni decât aminoacizi, s-a dovedit experimental că mai mulți codoni pot codifica același aminoacid. Deci, codul genetic este degenerat.

Din totalul de 64 de codoni ai codului genetic, un număr de 61 codifică cei 20 de aminoacizi, iar 3 (UAA, UAG și UGA) nu codifică aminoacizi, ci numai marchează sfârșitul unui mesaj genetic (STOP).

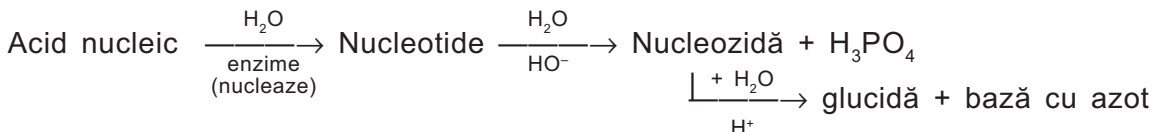
Codul genetic este universal la toate organismele vii, de la cele mai simple virusuri la cele mai evolute mamifere, aceleași triplete codificând același aminoacid.

Codul genetic a fost descifrat de Marshall Nirenberg (USA 1961) care a primit Premiul Nobel, în anul 1968.

- Aminoacizii sunt substanțe organice, naturale sau de sinteză, care conțin în molecula lor grupele amino ($-\text{NH}_2$), carboxil ($-\text{COOH}$) și uneori alte grupe funcționale.
- În molecula unui aminoacid natural grupa funcțională $-\text{NH}_2$ se găsește în poziția α față de grupa funcțională $-\text{COOH}$.
- Izomerii aminoacizilor sunt:
 - de structură:
 - izomeri de poziție;
 - izomeri de funcțiune;
 - de configurație:
 - izomeri optici.
- Aminoacizii intră în structura peptidelor și a proteinelor.
- În soluția apoasă a unui aminoacid există patru forme în echilibru:



- Soluțiile apoase de aminoacid îndeplinesc și rolul de soluții tampon, mențin pH -ul soluției aproximativ constant.
- În mediu puternic bazic un aminoacid migrează în câmp electric la anod, deoarece se găsește în soluție sub forma unui anion.
- Prin reacția de condensare, la care participă două până la zece molecule de aminoacizi, se obțin peptide.
- Polipeptidele, produșii de policondensare ai aminoacizilor, au structură macromoleculară și se numesc proteine.
- În moleculele peptidelor se formează legături C—N prin reacții de condensare.
- Proteinele au structură macromoleculară amfionică și contribuie la reglarea pH -ul la nivelul celular.
- În moleculele proteinelor gradul de policondensare poate ajunge la câteva zeci de mii.
- În reacția de hidroliză a holoproteinelor se formează numai α -aminoacizi.
- Zaharidele care se găsesc în structura nucleotidelor sunt pentoze.
- În procesul de digestie, proteinele suferă o reacție de hidroliză cu formare de peptide și aminoacizi.
- Structura și denumirea peptidelor depinde de succesiunea secvențelor de aminoacizi.
- Proteinele sunt produși naturali macromoleculari care se încadrează în clasa biopolimerilor.
- Acizii nucleici, purtători ai informației genetice, sunt macromolecule formate din unități de nucleotide legate unele de altele. Nucleotidele sunt esteri ai acidului fosforic cu nucleozidele.



- Proprietatea specifică acizilor nucleici constă în duplicarea lor.
- Se cunosc două tipuri de acizi nucleici: ADN și ARN.
- Moleculele de ADN sunt purtătoarele codului genetic care stau la baza vieții.

Exerciții și probleme

- I. Scrie ecuațiile reacțiilor prin care se pot realiza următoarele transformări:
a) metan $\rightarrow$ glicocol; b) etan $\rightarrow$ lizină; c) acetaldehidă $\rightarrow$ α -alanină;
d) acetilenă $\rightarrow$ acid asparagic.
- II. Alege răspunsul corect.
- La trecerea curentului electric prin soluția unui aminoacid, în mediu puternic acid, se va observa:
a) migrarea ionilor spre anod; b) migrarea ionilor spre catod;
c) soluția nu conduce curentul; d) ionii nu vor migra, având caracter amfoter.
 - Între două molecule de aminoacid se elimină apă (intermolecular), cu formarea unei legături:
a) eterice; b) peptidice; c) esterice; d) duble.
 - Între bazele azotoase: adenină A, timină T, guanină G, citozină C se formează legăturile:
a) G—C; b) A=T; c) C=G; d) G $\equiv$ C.
 - Tetrapeptidele care conțin aminoacizii: glicină, α -alanină și lizină în raport molar 1 : 2 : 1 sunt în număr de:
a) 24; b) 10; c) 12; d) 18.
 - Pirimidina este o bază cu azot care conține un heterociclu format din:
a) 5 atomi C, 1 atom N; b) 3 atomi C, 3 atomi N; c) 4 atomi C, 2 atomi N; d) 2 atomi C, 4 atomi N.
- III. Rezolvă.
- Calculează procentul de sulf dintr-o tripeptidă formată din alanină, glicocol și cisteină.
R. 12,85% sulf.
 - Un aminoacid care conține în moleculă o singură grupă amino dă la analiza elementală următoarele rezultate: 40,816% C; 9,52% N; 6,122% H.
a) Stabilește formula moleculară și formula structurală a aminoacidului.
b) Stabilește comportarea aminoacidului în mediu neutru, acid și bazic.
c) Scrie tripeptidele pe care acesta le poate forma cu alanina.
R. C₅H₉NO₄.
 - Aminoacidul A diamino (α , δ) monocarboxilic conține 24,24% oxigen. Determină formula moleculară și structura acestuia; stabilește denumirea IUPAC și găsește denumirea uzuală.
 - Valina este un aminoacid esențial care în organism se eliberează prin hidroliza proteinelor și peptidelor. Câte dipeptide se formează la hidroliza tetrapeptidei: Val-Ala-Gli-Ser?
 - Propune structura hexapeptidei care prin hidroliză formează următoarele dipeptide: Gli-Val; Val-Ser; Ser-Ala; Ala-Ser; Lis-Glu.
 - Proteina globulară, hemoglobina, conține un ion-gram Fe²⁺/mol care fixează 1 mol O₂. Care este conținutul procentual al fierului în hemoglobină, dacă fiecare moleculă transportă 4 molecule de O₂ și are masa moleculară 68 000?
R. 0,33%.

Test 1

- I. Subliniază răspunsul din paranteză care face ca afirmația să fie corectă.
- Glicocolul se poate obține tratând cu amoniac în exces (acidul cloroacetic/acidul 2-cloropropionic).
 - Timina este o bază cu azot (purinică/pirimidinică).
 - Substanța cu formula
$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ | \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad \backslash \\ \text{CHOH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$$
 este o (cetotrioză/aldotrioză).
 - Un α -aminoacid monocarboxilic saturat conține 42,66% oxigen. Aminoacidul este (glicocolul/alanina).
 - Prin hidroliza enzimatică a amidonului se formează (α -fructoză/ α -glucoză).

$$5 \times 0,5 \text{ p} = 2,5 \text{ p}$$

II. La următoarele afirmații răspunde cu A (adevărat) sau cu F (fals):

1. La încălzirea pe baie de apă a unei soluții de glucoză cu reactiv Tollens se observă decolorarea soluției.
2. Moleculele bazelor cu azot se leagă prin legături de hidrogen.
3. Din punct de vedere chimic celuloza este o poli- β -glucopiranozid.
4. Zaharoza este o dizaharidă reducătoare formată din două molecule de fructoză.
5. În structura ADN-ului se găsesc patru baze cu azot: adenina, timina, guanina și citozina.

5 $\times$ 0,25 p = 1,25 p

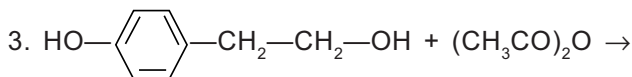
III. Scrie ecuațiile reacțiilor prin care se realizează următoarele transformări:

1. $\text{CH}_4 \rightarrow \alpha\text{-alanină}$; 2. $\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{acid } para\text{-aminobenzoic}$; 3. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

3 $\times$ 0,5 p = 1,5 p

IV. Stabiliți produșii de reacție în care reactanții indicați sunt:

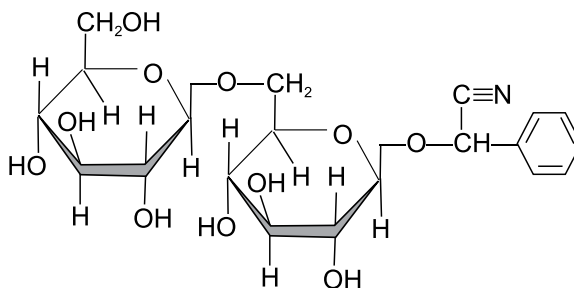
1. $\alpha\text{-alanină} + \text{CH}_3\text{—COCl} \rightarrow$; 2. aldohetoză + reactiv Fehling $\rightarrow$;



3 $\times$ 0,25 p = 0,75 p

V. Rezolvă.

1. Amigdalina (substanță prezentă în migdale) are formula:



Scrie ecuația reacției de hidroliză totală a amigdalinei și denumește produșii de reacție.

1 p

2. Pentru a determina conținutul în amidon al unei paste de făină de grâu se supune analizei o probă de 12 g. Glucoza separată prin fierbere cu o soluție de HCl se dozează cu reactiv Fehling. În urma reacției se depun 5,76 g precipitat roșu-cărămiziu.

a) Indică succesiunea reacțiilor chimice de separare ale glucozei din făină și scrie ecuațiile reacțiilor chimice corespunzătoare.

b) Calculează masa de glucoză obținută.

c) Determină conținutul în amidon al probei, dacă s-a lucrat cu un randament de 82%.

2p

9 p + 1 p din oficiu = 10 p

Test 2

I. Subliniază răspunsul din paranteză care face ca afirmația să fie corectă.

1. Dizolvantul celulozei este $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}/[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$.
2. O substanță organică A cu un singur atom de N în moleculă conține 40,45% C; 7,86% H; 35,96% O. Substanța A este (alanina/propionamida).
3. Un mol din tripeptida alanil-seril-glicină reacționează complet cu un număr de moli anhidridă acetică (4/2).
4. Afirmația incorectă referitoare la proteine este (se hidrolizează numai în mediu bazic și enzimatic/are o structură poliamidică).
5. Aminoacidul care formează o dipeptidă cu $M = 216$ și raport masic C : H : O : N = 30 : 5,5 : 16 : 7 are formula moleculară ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}/\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}_3$).

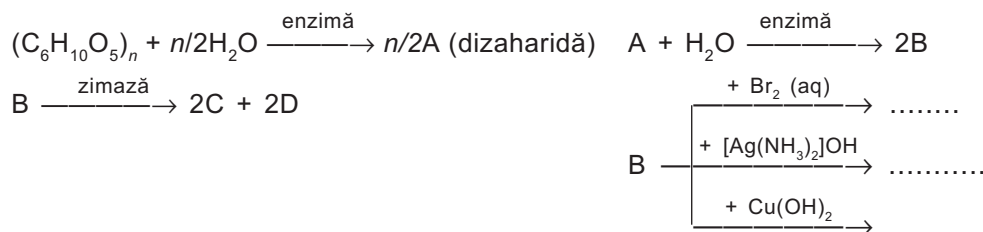
5 $\times$ 0,3 p = 1,5 p

II. La următoarele afirmații răspunde cu A (adevărat) sau cu F (fals):

1. Toate informațiile legate de ereditate se găsesc „înscrise” în acizii dezoxiribonucleici.
2. Glucoza numită și dextroză (zahărul din sânge) este din punct de vedere chimic pentahidroxihexanal.
3. Amidonul este o polizaharidă formată dintr-un singur component numit amilopectină.
4. Heteroproteinele la hidroliză generează aminoacizi și substanțe neproteice numite substanțe prostetice.
5. Acizii nucleici sunt compuși macromoleculari prezenți numai în citoplasma celulelor.

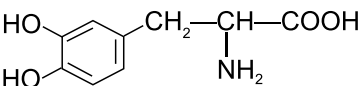
5 × 0,25 = 1,25 p

III. Identifică substanțele notate cu litere și scrie ecuațiile reacțiilor din schema de mai jos:



1,25 p

IV. Rezolvă.

1. Substanța A cu formula structurală  se numește DOPA și este

responsabilă de sinteza dopaminei în organism, compus a cărui absență în sistemul nervos central provoacă maladia lui Parkinson.

- a) Identifică natura grupelor funcționale din substanța A.
- b) Scrie ecuația reacției compusului A cu soluție de NaOH și determină raportul molar A : NaOH.
- c) Selectează dintre următoarele substanțe pe cele care reacționează cu substanța A și scrie ecuațiile reacțiilor chimice corespunzătoare: HCl, P₂O₅, CH₃Cl, C₆H₆, HCN, C₂H₅OH.

1,5 p

2. Se consideră schema de transformări:



- a) Scrie ecuațiile reacțiilor chimice din schemă.
- b) Calculează cantitatea de glucoză care se obține din 20,25 kg amidon cu 20% impurități.
- c) Calculează volumul în litri de etanol ($\rho = 0,8 \text{ g/cm}^3$), care se obține din cantitatea de glucoză rezultată la punctul b).

1,5 p

3. Prin hidroliza unei peptide se formează acid glutamic, glicocol și cisteină, în raport molar de 1 : 2 : 1.

- a) Scrie structura peptidei și stabilește denumirea acesteia.
- b) Calculează conținutul procentual în azot al peptidei.
- c) Glutathionul este o peptidă prezentă în aproximativ toate celulele animale și vegetale. Scrie formula glutathionului, știind că denumirea chimică a acestuia este γ -glutamil-cisteinil-glicină și indică raportul molar al aminoacizilor constituenți; compară structura sa cu cea a peptidei.
- d) Ce caracter acido-bazic are soluția de glutathion?

2 p

9 p + 1 p din oficiu = 10 p

Răspunsuri și indicații de rezolvare pentru teste

Capitolul 1

Test 1 I. 1. $n = 5$; 2. 2-butenă; 3. acetaldehidă; 4. 56 m^3 .

II. 1. A; 2. F; 3. F; 4. A.

IV. 1. $A \rightarrow \text{HC}\equiv\text{CH}$; $X \rightarrow \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; $Y \rightarrow \text{CH}_3\text{—CHO}$; 3. $V_{\text{sol. KMnO}_4 0,5M} = 16 \text{ L}$.

Test 2 I. 1. C—C; 2. propină; 3. $V_{\text{CO}_2} = 1792 \text{ L}$; 4. $V_{\text{sol}} = 7,5 \text{ L}$.

II. 1. F; 2. A; 3. F; 4. F.

IV. 1. $\text{C}_6\text{H}_5\text{—C}_2\text{H}_5$; 4. izomeri; 2. Cl_2 , CH_3Cl , H_2SO_4 ; 3. $m_{\text{sol}} = 525 \text{ g}$.

Capitolul 2

Test 1 I. 1. F; 2. A; 3. F; 4. A.

II. 1. b); 2. b); 3. cinci; a); 4. c).

IV. b) $\bar{M} = 111,2$; c) $V_{\text{gaze}} = 123,2 \text{ m}^3$.

Test 2 I. 1. F; 2. A; 3. A; 4. A.

II. 1. d); 2. b); 3. c); 4. b).

IV. a) C_5H_{12} ; d) $V_{\text{Cl}_2} = 17,024 \text{ L}$.

Test 3 I. 1. F; 2. A; 3. F; 4. A.

II. 1. a); 2. c); 3. a); 4. c).

III. A: C_5H_8 .

IV. a) $7,89 \text{ kg}$ copolimer; $V_{\text{C}_4\text{H}_6 \text{ (nereacționat)}} = 224 \text{ L}$; $m_{\text{CH}_4 80\%} = 4,8 \text{ kg}$.

Capitolul 4

Test 1 I. 1. acidul cloroacetic; 2. enzimă; 3. aldotrioză; 4. glicocolul; 5. celuloza este mai acidă și formează cu NaOH alcaliceluloza.

II. 1. F; 2. A; 3. A; 4. F; 5. A.

V. 2. a) făină $\rightarrow$ amidon $\rightarrow$ glucoză; b) $5,76 \text{ g Cu}_2\text{O}$ ($0,04 \text{ moli}$); $m_{\text{glucoză}} = 0,04 \cdot 180 = 7,2 \text{ g}$;

c) $m_{\text{amidon transformat}} = 0,04 \cdot 162 = 6,48 \text{ g}$; $m_{\text{amidon în făină}} = \frac{6,48 \cdot 100}{82} = 7,9 \text{ g}$;

$C\%_{\text{amidon în proba de făină}} = \frac{7,9 \cdot 100}{12} = 65,8\%$.

Test 2. I. 1. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$; 2. alanină; 3. 2; 4. se hidrolizează numai în mediu bazic și enzimatic; 5. $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$.

II. 1. A; 2. A; 3. F; 4. A; 5. F.

IV. 1. b) $1 \text{ mol DOPA} : 3 \text{ moli NaOH}$; c) HCl , CH_3Cl , $\text{C}_2\text{H}_5\text{—OH}$;

2. b) $m_{\text{glucoză}} = 20,25 \cdot 0,8 = 16,2 \text{ kg}$ ($0,1 \text{ kmoli}$); $m_{\text{glucoză}} = 0,1 \cdot 180 = 18 \text{ kg}$;

c) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ($0,2 \text{ kmoli C}_2\text{H}_5\text{—OH}$; $9,2 \text{ kg C}_2\text{H}_5\text{—OH}$); $V = \frac{m}{\rho} = \frac{9200}{0,8} = 11,5 \text{ L C}_2\text{H}_5\text{OH}$.